

Analyse globale de la conduction ionique dans NaCl

Autor(en): **Nadler, C. / Rossel, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **44 (1971)**

Heft 7

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-114320>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Analyse globale de la conduction ionique dans NaCl

par C. Nadler et J. Rossel

Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel

(7. VI. 71)

Summary. It is shown that the usual method of analyzing the $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ curve in 3 distinct linear regions leads to incorrect results for the activation energies occurring in the ionic conduction mechanism. The results obtained from the measurement of pure and Sr^{++} doped NaCl crystals, submitted to an overall exact theoretical analysis, are compared with published data and the predicted deviations are observed. Additional effects due to SrCl_2 precipitation are suggested by small residual inconsistencies in the lower temperature range.

Introduction

L'analyse des mesures de la conductibilité ionique en fonction de la température fait intervenir les énergies d'activation E_s pour la formation des paires de Schottky, E_m^+ associée à la migration de la lacune cationique et E_a relative à la formation de complexes lacunes cationiques – impuretés divalentes. On tire habituellement leurs valeurs des pentes des trois domaines apparemment linéaires de la courbe $\log(\sigma T) = f(1/T)$.

A notre avis cette méthode d'analyse est sujette à caution: c'est ainsi que l'on trouve dans la littérature des valeurs variant fortement d'un auteur à l'autre et même d'un échantillon à l'autre d'un même halogénure alcalin:

KCl	$1,79 < E_s < 2,16 \text{ eV}$
	$0,68 < E_m^+ < 0,99 \text{ eV}$
NaCl	$2,04 < E_s < 2,50 \text{ eV}$
	$0,66 < E_m^+ < 0,80 \text{ eV}$

Pour essayer de clarifier cette situation peu satisfaisante, il nous a paru intéressant de reconsidérer les approximations faites pour séparer et linéariser les trois domaines en question. Nous montrons qu'elles ne sont pas légitimes et qu'il est nécessaire de tenir compte des impuretés divalentes jusque dans le domaine intrinsèque. En particulier, les pentes apparentes ne dépendent pas uniquement des énergies d'activation, mais aussi de la concentration en impuretés.

Analyse des mesures

Nous nous servons des équations données dans l'article de Beaumont et Jacobs [1] (voir appendice: équations (1) à (6)).

La manière dont on fait habituellement les approximations est décrite par Jain et Dahake [2] (équations (7), (8) et (9) de l'appendice).

Notre méthode d'analyse revient à chercher les solutions physiques des expressions (6) et (6a) pour chaque valeur T_i de la température et de les porter dans l'équation (1) en tenant compte de (2). La valeur de $\sigma_{calc}(T_i)$ ainsi obtenue est comparée à la valeur $\sigma_{mes}(T_i)$ et les paramètres figurant dans l'expression sont variés jusqu'à l'obtention d'un minimum de la fonction:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\sigma_{calc}(T_i) - \sigma_{mes}(T_i)}{\Delta\sigma_{mes}(T_i)} \right)^2.$$

Cette méthode ne fait aucune approximation sauf celle de supposer négligeable une éventuelle précipitation des impuretés. On admet donc que la concentration c des ions divalents est constante, ce qui est très probablement vrai aux faibles concentrations.

Les mesures de σ en fonction de T ont été effectuées par le dispositif expérimental décrit dans [3] après diverses améliorations sur le contrôle de la température et le système de détection.

Sur la figure 1 nous montrons le résultat d'une telle analyse pour un cristal non doté: NaCl 01. La courbe continue est fournie par l'ajustement, et les pentes des droites en traitillés représentent les énergies d'activation obtenues dans les trois domaines respectivement. On voit nettement que sur la base des segments linéaires plus ou moins apparents leurs valeurs auraient été différentes. T_1 est la température au-dessus de laquelle il est possible de négliger les impuretés devant les lacunes de

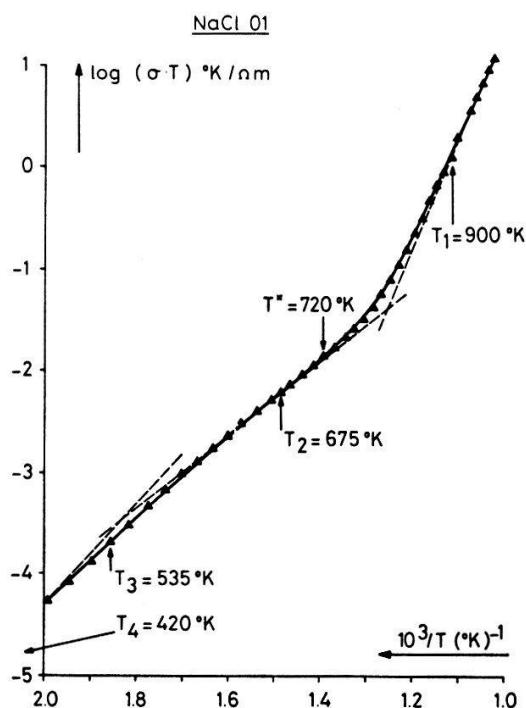


Figure 1
Conductibilité ionique d'un cristal non doté produit à partir de NaCl ultrapur.

— courbe résultant de l'ajustement.
- - - droites dont les pentes représentent les énergies obtenues par l'analyse globale. Pour la signification des points de température indiqués, voir dans le texte.

Schottky et inversement au-dessous de T_2 on peut ne tenir compte que des impuretés. Les valeurs de T_3 et T_4 permettraient de séparer les domaines II et III, ce dernier apparaissant pour $T < T_4$, si les approximations étaient valables. Ces approximations n'ont visiblement pas de sens: 1^o le domaine II serait légèrement convexe (T_3 à T_2), 2^o on ne peut en fait négliger l'influence des complexes qu'au-dessus de T^* . Ceci démontre l'inexistence des domaines linéaires II et III. Les valeurs de ces températures augmentant si c augmente, on s'attend à voir disparaître le domaine I aux concentrations plus élevées comme le montre la figure 2. Celle-ci présente une série de courbes calculées pour différentes valeurs de c , tous les autres paramètres étant fixes. On constate la variation des pentes apparentes avec c . Une vérification de cette prédiction est donnée dans la figure 3 où nous comparons la courbe mesurée pour un

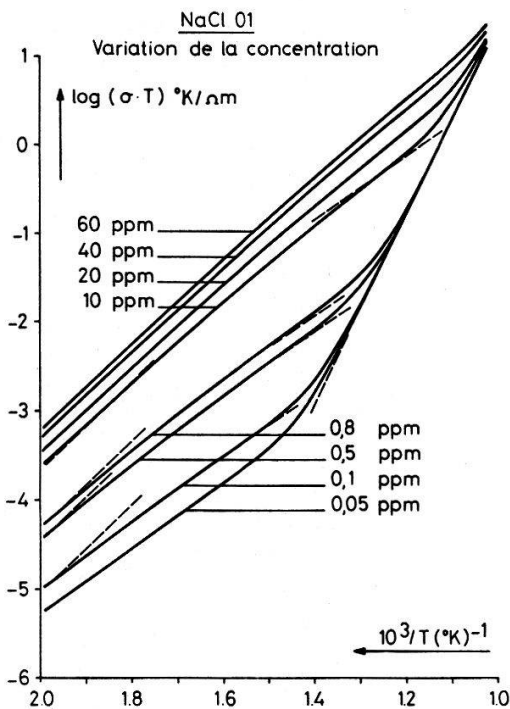


Figure 2
Courbes prédites sur la base des résultats de NaCl 01 et montrant la variation des pentes apparentes avec c .

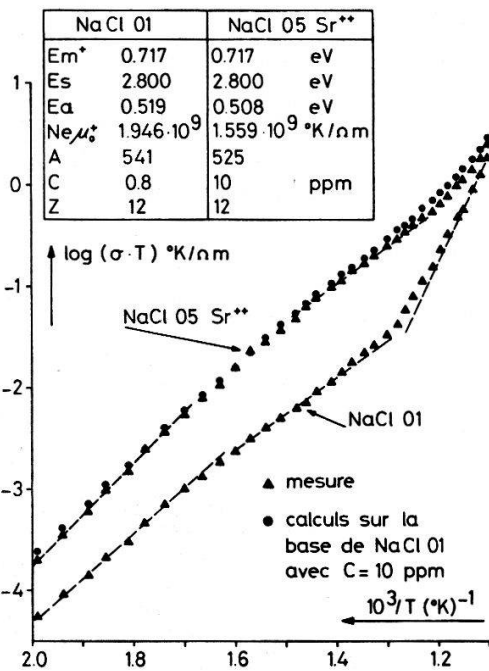


Figure 3
Comparaison de NaCl 01 et NaCl 05.

cristal, NaCl 05, doté de 10 ppm de Sr^{++} , à celle calculée pour 10 ppm également, sur la base de NaCl 01. Effectivement le domaine I est décalé vers des températures plus élevées et, d'une manière générale, la «déformation» de la courbe se produit dans le sens prévu. Il est remarquable que les ajustements par χ^2 fournissent des valeurs presque identiques pour les paramètres, sauf bien entendu c et E_a . Le léger décalage entre la courbe prévue pour NaCl 05 (points) et la courbe mesurée (triangles) peut certainement être mis sur le compte de la différence entre les valeurs de $\text{Ne}\mu_0^+$ qui s'explique par l'incertitude de la détermination des dimensions géométriques de l'échantillon intervenant dans la mesure de σ (voir le tableau accompagnant la figure 3). Une diminution de $\text{Ne}\mu_0^+$ entraîne une translation vers le bas de toute la courbe. La concordance entre la prévision et la mesure peut donc être considérée comme satisfaisante. Dans ce tableau, A est un paramètre associé à la variation d'entropie lors de la création d'une paire de Schottky (voir appendice). La grandeur Z est liée au nombre d'orientations du complexe et à la variation d'entropie qui résulte de sa dissociation. Dans notre calcul Z intervient sous la forme

$$Z = Z' e^{-\Delta S_a/k}$$

où Z' est le nombre de sites voisins entourant l'impureté et sur lesquels la lacune est considérée comme associée. ΔS_a est certainement faible; si l'on adopte le modèle habituel pour l'association, suivant lequel la lacune est dissociée dès qu'elle se trouve plus loin que les 12 proches sites, notre valeur de $Z = 12$ indique que $\Delta S_a = 0$. 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 [4]. Si nous pouvons admettre que les énergies qui leur correspondent sont égales en première approximation, nous pouvons estimer que $\Delta S_a/k = 1,25$. Cette valeur est comparable à celle de Laredo et Dartyge [5], soit 1,10 et celle de Brown et Hoodless [6] qui vaut 1,74.

Dans le dernier tableau nous comparons nos valeurs à celles obtenues par divers auteurs. En ce qui concerne E_s , notre résultat est le plus élevé comme on s'y attend, puisque la «méthode des droites» sous-estime la pente de I; inversement pour E_m^+ , l'interprétation habituelle surestime la pente de II. (Remarquons que Benière et al. [10] obtiennent la plus faible valeur ($E_m^+ = 0,70$ eV) pour des cristaux purs et la plus forte (0,73 eV) pour des cristaux dotés (27 ppm Sr^{++}). Ceci est en accord avec notre prévision selon la figure 2.)

Notre valeur de E_a est la plus faible contrairement à ce que l'on attendait. Remarquons qu'elle est la plus proche de la valeur calculée par Bassani et Fumi pour le

	E_s (eV)	E_m^+ (eV)	E_a (eV)	$\text{Ne}\mu_0$ (° K/ Ωm)	$\Delta S_a/k$
Jain et Dahake [2]	$2,34 \pm 0,01$	$0,75 \pm 0,01$	0,32 (Ni ⁺⁺)		
Laredo et Dartyge [5]	$2,30 \pm 0,01$	$0,75 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,05$	$1,6 \cdot 10^9$	1,10
Brown et Hoodless [6]	$2,30 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,04$	$0,53 \pm 0,01$		1,74
Etzet et Maurer [8]	2,04	0,84		$7,1 \cdot 10^9$	
Dreyfus et Nowick [9]	$2,12 \pm 0,06$	$0,80 \pm 0,03$		$1,7 \cdot 10^9$	
Benière et al. [10]	2,50	0,70 à 0,73 ¹⁾			
ce travail	2,800	0,717	0,508	$1,56 \cdot 10^9$	1,25

¹⁾ Augmente avec le dotage.

système NaCl: Sr^{++} ($E_a = 0,45$ eV) [7]. En outre, pour un cristal doté on constate une précipitation du Sr^{++} sous forme de SrCl_2 [5], ce qui a pour effet d'augmenter la «pente» dans la région de III.

Conclusions

Les résultats théoriques complets que nous avons utilisés pour l'interprétation de la courbe $\log(\sigma T) = f(1/T)$ montrent que les approximations qui suggèrent des domaines linéaires indépendants sont trop grossières et mènent à des valeurs fausses pour les énergies d'activation. Nos résultats expliquent, partiellement du moins, des effets que certains auteurs ont mis sur le compte d'interactions du type de Debye-Hückel. Nous pensons que l'explication des déviations par rapport aux résultats de notre étude que l'on observe aux concentrations élevées, doit être cherchée dans la précipitation de SrCl_2 .

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

Appendice

La conductibilité ionique est donnée par

$$\sigma = Ne (x_+ \mu_+ + x_- \mu_-) \quad (1)$$

où les mobilités sont exprimées par

$$\mu_{\pm} = \frac{e a^2 \nu_0^{\pm}}{k T} e^{\Delta S_{\pm}/k} e^{-E_m^{\pm}/kT} \quad (2)$$

N est la concentration de paires NaCl, e la charge électronique, a le paramètre du réseau et ν_0^{\pm} sont les fréquences de vibration des cations et anions dans la direction des lacunes correspondantes. E_m^{\pm} et ΔS_{\pm} représentent les enthalpies et entropies de la migration des deux types de défauts.

Les fractions molaires x_+ et x_- des vacances cationiques et anioniques sont tirées de la résolution simultanée des trois expressions suivantes:

$$x_+ \cdot x_- = A^2 e^{-E_s/kT} = K_1^{-1} \quad (3)$$

décrivant l'équilibre des paires de Schottky ($A^2 = e^{\Delta S_s/k}$ est lié à la variation d'entropie)

$$x_+(c - x_k) = \frac{x_k}{Z} e^{\Delta S_a/k} e^{-E_a/kT} = x_k K_2^{-1} \quad (4)$$

traduit la réaction quasi-chimique de l'association entre vacance et impureté. c et x_k sont respectivement les fractions molaires d'impuretés et de complexes. Enfin, la neutralité électrique est imposée par la condition:

$$x_+ - x_- = c - x_k \quad (5)$$

on obtient pour x_+ et x_- :

$$x_+^3 + x_+^2 K_2^{-1} - x_+(c K_2^{-1} + K_1^{-1}) - (K_1 \cdot K_2)^{-1} = 0, \quad (6)$$

$$x_- = \frac{1}{K_1 x_+}. \quad (6a)$$

Les approximations usuelles conduisent aux expressions :

$$(\sigma T)_I = N e \mu_0^+ A e^{-(E_s/2 + E_m^+)/kT}, \quad (7)$$

$$(\sigma T)_{II} = N e \mu_0^+ c e^{-E_m^+/kT}, \quad (8)$$

$$(\sigma T)_{III} = N e \mu_0^+ \sqrt{\frac{c}{Z}} e^{-(E_a/2 + E_m^+)/kT}, \quad (9)$$

où

$$\mu_0^+ = \frac{e a^2 v_0^+}{k} e^{\Delta S^+/k}.$$

REFERENCES

- [1] J. H. BEAUMONT et P. W. M. JACOBS, *J. Chem. Phys.* 45, 1496 (1966).
- [2] S. C. JAIN et S. L. DAHAKE, *Indian J. pure appl. Phys.* 2, 71 (1964).
- [3] D. ECKLIN, C. NADLER et J. ROSSEL, *Helv. phys. Acta* 37, 692 (1964).
- [4] F. K. FONG, *Phys. Rev.* 187, 1099 (1969).
- [5] E. LAREDO et E. DARTYGE, *J. Chem. Phys.* 53, 2214 (1970).
- [6] N. BROWN et I. M. HOODLESS, *J. Phys. Chem. Sol.* 28, 2297 (1967).
- [7] F. BASSANI et F. G. FUMI, *Nuovo Cim.* 11, 274 (1954).
- [8] H. W. ETZEL et R. J. MAURER, *J. Chem. Phys.* 18, 1003 (1950).
- [9] R. W. DREYFUS et A. S. NOWICK, *Phys. Rev.* 126, 1367 (1962).
- [10] F. BENIÈRE, M. BENIÈRE et M. CHEMLA, *J. Phys. Chem. Sol.* 31, 1205 (1970).