

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 32 (1959)  
**Heft:** II

**Artikel:** Étude théorique et expérimentale des propriétés électriques de la glace  
**Autor:** Jaccard, C.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-112998>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 17.01.2026

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

## Étude théorique et expérimentale des propriétés électriques de la glace

par C. Jaccard

Institut de Physique, E.P.F. (Zürich)

(5 II 1959)

*Summary.* It has been shown (GRÄNICH<sup>5)</sup>) that the explanation of the electrical properties of ice crystals requires the existence and mobility of ionized states ( $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{OH}^-$ ) and of orientational lattice defects (doubly occupied and vacant bonds). In contrast to previous theoretical treatments, all four types of lattice defects are taken into account simultaneously and the complex electrical conductivity is computed for the cases of classical and for quantum-mechanical proton transfer. The dielectric constant which closely follows a Debye dispersion, the relaxation time and the high frequency conductivity are determined by the majority defects, i.e. the kind of defects of highest specific conductivity. In contrast, the conductivity in static fields is determined by the minority defects. If both kinds of defects are balanced the conductivity and the dielectric constant are frequency-independent. In this case the dielectric constant has its high frequency value  $\epsilon_\infty = 3,2$  (case of pure conduction). This is the explanation for the minima observed on mixed crystals containing hydrofluoric acid. The analysis of these results leads to the conclusion that the majority mechanism in pure ice crystals is caused by orientational defects. Their mobility is measured at high frequency. The theoretical value of the mobility of  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions calculated on the assumption of quantum-mechanical proton transfer is in good agreement with the experimental value of EIGEN and DE MAEYER<sup>19)</sup>.

The methods for the production of pure and doped ice crystals and the high frequency equipment are described.

### Introduction

L'abondance de la glace à la surface du globe terrestre et la multiplicité des phénomènes dans lesquels elle intervient, lui confèrent une importance de premier ordre et nécessite la connaissance de ses propriétés mécaniques, électriques et chimiques comme fondement utiles sinon nécessaires à la météorologie, la glaciologie, la mécanique des sols, etc. D'autre part, le fait d'être un des plus simples cristaux moléculaires construits uniquement avec la valence hydrogène la place pour la recherche à la tête d'une longue série de corps organiques de plus en plus complexes qui possèdent déjà maintenant ou posséderont à l'avenir une importance considérable tant pour la science pure que pour ses applications techniques.

Depuis plus de soixante ans des recherches se font dans divers domaines. La structure a été étudiée sous diverses conditions, introduisant neuf modifications, dont seule la plus commune a été reconnue de façon exhaustive par diffraction de rayons X, électronique et neutronique. Les propriétés thermodynamiques et les défauts de structure ont été également discutés, et nous y reviendrons au chapitre suivant. Les propriétés mécaniques, d'une importance technique évidente, ont donné lieu à de nombreux travaux, ainsi que d'autres propriétés dépendant de la structure, comme la spectroscopie hertzienne allant des fréquences infrarouges à la fréquence nulle. C'est à ce dernier domaine qu'est consacré ce travail, spécialement à la conductivité électrique complexe à basse fréquence. Se limitant à la phase hexagonale et partant de données structurales assurées, une théorie est établie qui permet avec un minimum d'hypothèses ad hoc d'interpréter les résultats livrés par l'expérience.

## 1. Théorie

### 1.1. Réseau cristallin et défauts de structure

L'étude par diffraction de rayons X ne livre que l'emplacement des atomes d'oxygène (BARNES<sup>1</sup>), OWSTON<sup>2) 3)</sup>). La structure probable, confirmée par la diffraction neutronique, est  $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$ . Chaque atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre, dont les quatre atomes voisins sont les sommets à une distance de  $2,76 \text{ \AA}$  ( $= r$ ). Le rapport des axes  $c/a$  est très légèrement plus petit que la valeur correspondant à des tétraèdres réguliers. Toutefois nous admettrons pour simplifier que cette différence est négligeable.

Dans des couches perpendiculaires à l'axe  $c$ , on a un réseau d'hexagones réguliers, ayant chacun 3 atomes au-dessus et 3 atomes au-dessous du

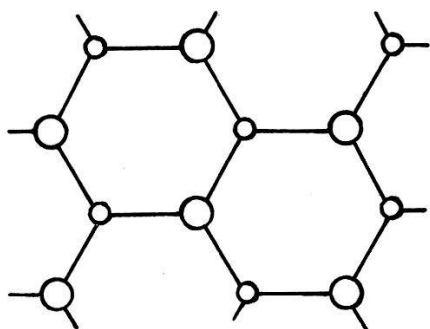


Fig. 1

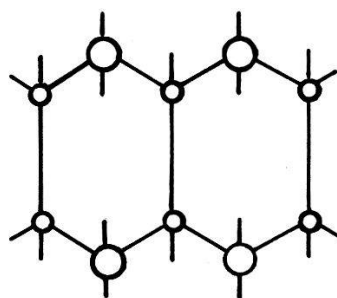
Couche perpendiculaire à l'axe  $c$ 

Fig. 2

Couche parallèle à l'axe  $c$ 

plan médian (Fig. 1). Les hexagones de deux couches différentes sont toujours superposés de sorte qu'ils forment des canaux qui traversent le cristal de part en part. Dans des couches parallèles à l'axe  $c$ , on a des hexagones irréguliers avec deux atomes devant et quatre atomes derrière le plan médian (Fig. 2).

La similitude des spectres de Raman et infra-rouge de la glace et de la vapeur d'eau ont induit BERNAL et FOWLER<sup>4)</sup> à faire les trois hypothèses suivantes, qui rendent compte du fait que les molécules d'eau conservent leur identité dans le cristal:

(1.1.1) Les atomes d'hydrogène sont sur les droites joignant deux atomes d'oxygène voisins.

(1.1.2) Sur chaque liaison se trouve un atome d'hydrogène.

(1.1.3) Chaque atome d'oxygène possède deux atomes d'hydrogène comme plus proches voisins, à une distance de 0,99 Å.

Les relations entre les différentes configurations et les propriétés thermodynamiques ont été discutées par GRÄNICH<sup>5)</sup>. Il en ressort que les différences d'énergie sont minimales, et ne jouent aucun rôle au voisinage du point de fusion, ainsi que l'ont confirmé les études de diffraction neutronique de WOLLAN, DAVIDSON et SHULL<sup>6)</sup> sur la glace D<sub>2</sub>O polycristalline et celles de PETERSON et LÉVY<sup>7)</sup> sur la glace D<sub>2</sub>O monocristalline: dans un domaine macroscopique, sur chaque valence se trouve en moyenne un demi atome d'hydrogène au voisinage de chaque atome d'oxygène. Nous admettons donc:

(1.1.4) Avant le passage d'un courant (électrique ou de diffusion) les différentes configurations sont réparties statistiquement, de sorte que le moment électrique d'un volume groupant un nombre de molécules supérieur à 20 environ est nul.

Un cristal parfait tel que nous venons de le définir n'aurait aucune conductivité électrique, si ce n'est celle produite par la déformation des molécules.

C'est pourquoi nous introduisons deux sortes de défauts, les plus simples, qui proviennent d'une violation des règles de BERNAL et FOWLER (1.1.2) et (1.1.3):

(1.1.5) Il existe des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (et OH<sup>-</sup>) dans lesquels un atome d'oxygène est entouré de trois (d'un) atomes d'hydrogène.

(1.1.6) Il existe des valences O—O vides (*L*) et des valences OH—HO occupées deux fois (*D*).

L'existence des ions se présente naturellement par analogie avec le cas de l'eau. L'existence des défauts d'orientation (ou défauts de valence) a été postulée par BJERRUM<sup>8)</sup>. Nous nous bornons à ne considérer que ces deux sortes de défauts, puisque d'après l'étude de GRÄNICH<sup>5)</sup> ce sont les seuls qui peuvent expliquer le comportement électrique. Dans cette partie théorique, nous ne faisons aucune hypothèse sur la façon dont ils sont produits, mais nous leur imposons les conditions suivantes:

(1.1.7) La répartition des défauts et de leur orientation est statistique (au moins avant le passage d'un courant).

(1.1.8) Leur concentration est à température constante en équilibre thermodynamique. La recombinaison ( $\text{H}_3\text{O}^+$  avec  $\text{OH}^-$ ,  $L$  avec  $D$ ) est compensée par la dissociation. L'équilibre n'est en première approximation pas influencé par les variations de concentration.

(1.1.9) Il n'y a pas de recombinaison et d'association entre les ions et les défauts de valence.

(1.1.10) La concentration des défauts est beaucoup plus petite que celle des valences et molécules régulières, mais assez grande pour assurer la validité des calculs statistiques.

(1.1.11) La variation de la concentration sur une distance de l'ordre de la constante réticulaire est très petite.

Pour le cristal en général, nous faisons les hypothèses suivantes:

(1.1.12) Si d'autres défauts sont présents (p. ex. impuretés chimiques, dislocations, surfaces internes, etc.) leur diffusion et leur mobilité sont nulles.

(1.1.13) La pression et la température sont constantes.

D'autre part, en relation avec les hypothèses de BERNAL et FOWLER, nous admettons que chaque molécule conserve son nuage électronique et en se fondant sur nos résultats expérimentaux<sup>9)</sup>:

(1.1.14) La conductivité électronique au courant continu est nulle.

En introduisant des probabilités de transfert, on peut calculer les déplacements des défauts en tenant compte de l'influence des potentiels de diffusion et électrique et surtout des modifications survenues antérieurement dans le réseau. On obtient ainsi pour les courants une formule, qui donne directement la conductivité électrique ou la constante de diffusion.

## 1.2. Probabilités de transfert par activation thermique classique

De manière générale, les défauts peuvent se mouvoir par les mécanismes élémentaires suivants:

Un des trois protons d'un ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  peut en se déplaçant le long de sa valence, transférer l'état ionique positif sur une molécule voisine; de même lorsqu'un ion  $\text{OH}^-$  reçoit un proton d'une molécule adjacente, l'état ionique négatif est transféré sur celle-ci. De façon analogue, une valence doublement occupée  $D$  peut envoyer, par rotation d'une de ses deux molécules terminales, un proton sur une valence voisine, en y transférant ainsi l'état  $D$ ; par contre l'état  $L$  se déplace par l'apport d'un proton d'une valence régulière voisine. Nous admettons qu'il existe une probabilité de transfert isotrope par unité de temps  $p_0^i$  pour chacun de ces mécanismes. Si un champ électrique  $F$  est appliqué, cette probabilité est modifiée, une direction devenant privilégiée, et on peut l'exprimer par un développement:

$$p = p_0 [1 + F'/F_1 \pm (F'/F_2)^2 + \dots] \quad (1.2.1)$$

où  $F'$  est la composante du champ dans la direction du mouvement. En appliquant un champ suffisamment faible, on peut se borner au terme linéaire. Le coefficient  $F_1$  a la dimension d'un champ, et son signe dépend du genre de défaut.

Pour calculer les probabilités  $p_0^i$  de façon classique, on peut admettre qu'un proton susceptible de se déplacer est dans un potentiel comprenant deux minima, séparés par un seuil de hauteur  $E^i$ . La probabilité de transfert prend alors la forme

$$p_0^i = v_0^i \exp(-E^i/kT). \quad (1.2.2)$$

Pour un ion  $H_3O^+$  on obtient en appliquant un champ parallèle à la valence (Fig. 3)

$$\begin{aligned} p^+ &= v_0^+ \exp [(-E^+ \pm a\mathbf{p}F/2)/kT] \\ &\simeq v_0^+ [1 \pm a\mathbf{p}F/2kT] \exp [-E^+/kT] \end{aligned} \quad (1.2.3)$$

en prenant le zéro de l'énergie électrique au milieu de la valence et en appelant  $\mathbf{p}$  la charge du proton. Le signe «plus» correspond à une translation de haut en bas, et le signe «moins» à une translation de bas en haut. Comme l'énergie  $E^+$  est en réalité l'enthalpie libre (potentiel de Gibbs), le champ  $F$  est le champ électrique macroscopique. La distance  $a$  est de 0,78 Å. Si la translation avait lieu sur une valence oblique (cosinus = 1/3),

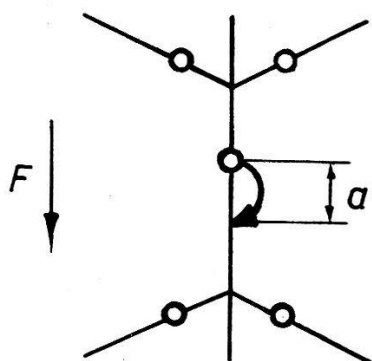


Fig. 3  
Transfert d'un ion positif

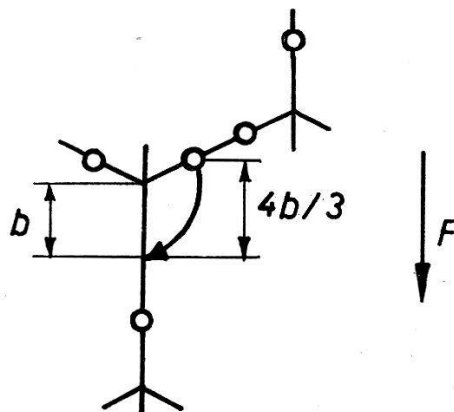


Fig. 4  
Transfert d'une valence doublement occupée

il faudrait remplacer  $a$  par  $a/3$ . La charge  $\mathbf{p}$  n'est pas celle du proton libre, car son déplacement est accompagné de celui des nuages électroniques dans les deux molécules, mais une charge effective<sup>5)</sup>.

Le cas des ions négatifs est analogue.

Pour une valence doublement occupée  $D$  (Fig. 4), on a l'expression

$$\begin{aligned} p^D &= v_0^D \exp [(-E^D \pm 1/2 \cdot 4/3 b\mathbf{q}F)/kT] \\ &\simeq v_0^D [1 \pm 2/3 b\mathbf{q}F/kT] \exp [-E^D/kT] \end{aligned} \quad (1.2.4)$$

et une expression analogue pour les valences libres  $L$ . La distance  $b$  est de 0,99 Å. La charge  $q$  est également une charge effective, pour une même raison. Mais le théorème de l'énergie devant rester valable lors du passage d'un proton transporté successivement par un état  $H_3O^+$  et un état  $D$  entre deux molécules voisines, on doit avoir

$$a p + 2 b q = e r \quad (1.2.5)$$

en plus de la simple relation géométrique

$$a + 2 b = r. \quad (1.2.6)$$

Ainsi les deux charges effectives ne sont pas indépendantes. On peut encore estimer leur rapport. En effet, la présence d'une valence doublement occupée  $D$  déforme le nuage électronique en attirant vers les protons considérés un surplus de charge négative. Lorsque un de ceux-ci saute sur une valence voisine, il prend avec lui cette charge négative, de sorte que la charge totale déplacée est plus petite que celle du proton. Dans un ion  $H_3O^+$ , chaque proton est aussi entouré par une charge négative. Lorsque un des protons se déplace le long d'une valence, sa charge va se répartir entre les deux autres protons de la molécule qu'il a quittée, et il en reçoit une nouvelle des deux protons de la molécule où il arrive (cf. 1.1.14). Ainsi, son mouvement s'accompagne d'un déplacement en sens opposé des nuages électroniques, ce qui accroît sa charge effective. On a donc la double inégalité

$$q < e < p. \quad (1.2.7)$$

Le même résultat peut être obtenu si on considère que la polarisabilité électronique est proportionnelle au champ extérieur (cf. GRÄNICH<sup>5</sup>).

### 1.3. Probabilités de transfert par mécanisme quantique

Si le transfert du proton entre les deux minima du potentiel se fait par *effet tunnel*, on obtient une expression semblable. En effet, d'après BAKER<sup>10</sup>) on peut dans ce cas construire approximativement la fonction d'onde (au niveau énergétique le plus bas  $E_0$ ) pour le potentiel total en ajoutant les fonctions d'onde de chaque minimum de potentiel simple de façon symétrique ou antisymétrique. Le niveau d'énergie primitif, correspondant à un éloignement infini, est ainsi dédoublé en deux niveaux voisins, distants de  $\Delta E_0$ . Cette énergie mesure en quelque sorte l'interaction des deux potentiels et elle est de l'ordre de  $E_0^2/E^i$ . BAKER l'a calculée pour des potentiels de Morse et montré qu'elle varie exponentiellement en fonction de la distance  $r$ . Si  $u_s$  et  $u_a$  sont les deux fonctions d'onde (symétrique et antisymétrique), la fonction totale devient

$$\psi_1 = \exp(-i E_0 t / \hbar) [p_s \exp(+i \Delta E_0 t / 2 \hbar) u_s + p_a \exp(-i \Delta E_0 t / 2 \hbar) u_a] \quad (1.3.1)$$

où  $p_s$  et  $p_a$  sont les probabilités thermodynamiques d'occupation des niveaux (en négligeant les niveaux supérieurs):

$$\begin{aligned} p_s &= \exp (\Delta E_0 / 4 k T) [2 \cosh (\Delta E_0 / 2 k T)]^{-\frac{1}{2}} \\ p_a &= \exp (-\Delta E_0 / 4 k T) [2 \cosh (\Delta E_0 / 2 k T)]^{-\frac{1}{2}} . \end{aligned} \quad (1.3.2)$$

La position moyenne du proton est alors

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int \bar{\psi}_1 x \psi_1 dx = a \cos (\Delta E_0 t / \hbar) [2 \cosh (\Delta E_0 / 2 k T)]^{-1} \\ a / 2 &\simeq \int \bar{u}_s x u_a dx \end{aligned} \quad (1.3.3)$$

c'est-à-dire: le proton oscille autour de la position centrale avec une fréquence  $\Delta E_0 / \hbar$  et une amplitude  $a [2 \cosh (\Delta E_0 / 2 k T)]^{-1}$ .

Si au temps  $t = 0$  on enclenche subitement un champ  $F$ , on a une perturbation de potentiel  $H' = -\mathbf{p} F x$ , et la fonction d'onde (soumise à la condition de continuité pour  $t = 0$ ) devient:

$$\psi_2 = \exp (-i E_0 t / \hbar) [q_s \exp (i \Delta E_0 t / 2 \hbar) v_s + q_a \exp (-i \Delta E_0 t / 2 \hbar) v_a] \quad (1.3.4)$$

avec

$$\begin{aligned} v_s &= u_s + \varphi u_a \quad v_a = u_a - \varphi u_s \quad q_s = p_s + \varphi p_a \quad q_a = p_a - \varphi p_s \\ \varphi &= \mathbf{p} F a / 2 \Delta E_0 \end{aligned} \quad (1.3.5)$$

et la position moyenne du proton est alors

$$\langle x \rangle = a \cos (\Delta E_0 t / \hbar) \left( 2 \cosh \frac{\Delta E_0}{2 k T} \right)^{-1} + \frac{\mathbf{p} a^2 F}{2 \Delta E_0} \cdot \tanh \frac{\Delta E_0}{2 k T} \cdot \left( 1 - \cos \frac{\Delta E_0 t}{\hbar} \right). \quad (1.3.6)$$

On en calcule la polarisabilité moyenne  $\mathbf{p} \langle x \rangle / F$

$$\alpha' = \frac{\mathbf{p}^2 a^2}{2 \Delta E_0} \cdot \tanh \frac{\Delta E_0}{2 k T}. \quad (1.3.7)$$

Dans le cas classique, à partir de (1.2.3) on aurait

$$\alpha = \frac{1}{4} \cdot \frac{\mathbf{p}^2 a^2}{k T}. \quad (1.3.8)$$

Ainsi, les formules restent valables, à condition de remplacer

$$k T \quad \text{par} \quad 1/2 \cdot \Delta E_0 \cdot \coth (\Delta E_0 / 2 k T) \quad (1.3.9)$$

$$v_0^+ \exp (-E^+ / k T) \quad \text{par} \quad \Delta E_0 / \hbar. \quad (1.3.10)$$

On remarque que si  $\Delta E_0 / 2 k T \ll 1$ , l'effet tunnel se ramène à la forme classique.

Si on a une seconde paire de niveaux d'énergie moyenne  $E_1$  et de séparation  $\Delta E_1$ , on a également pour ceux-ci des substitutions analogues à (1.3.9) et (1.3.10).

Pour un ensemble statistique, il faut alors tenir compte des probabilités d'occupation de chaque paire de niveaux, données par

$$P_0 = \exp (-E_0 / k T) [\exp (-E_0 / k T) + \exp (-E_1 / k T)]^{-1} \quad (1.3.11)$$

$$P_1 = \exp (-E_1 / k T) [\exp (-E_0 / k T) + \exp (-E_1 / k T)]^{-1}. \quad (1.3.12)$$

La probabilité de transfert totale se compose alors de la somme des probabilités partielles et prend la forme

$$p^+ = \sum_{i=0}^1 P_i \frac{\Delta E_i}{\hbar} [1 \pm (a \mathbf{p} F / \Delta E_i) \tanh (\Delta E_i / 2 k T)] \quad (1.3.13)$$

qu'on peut facilement généraliser.

#### 1.4. Probabilités réticulaires de transfert

Ce sont les probabilités, pour chaque défaut, de se déplacer dans une direction particulière, en tenant compte de son emplacement, de son orientation et de la configuration des molécules voisines, indépendamment du champ électrique. Nous avons admis une répartition statistique de l'orientation des molécules avant l'application des forces extérieures. Cependant, à mesure que les défauts se déplacent, cette répartition est modifiée et on doit en tenir compte si on veut calculer correctement le développement ultérieur du phénomène. On voit en effet que si un ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  se déplace le long d'une chaîne de molécules, celle-ci ne peut servir pour le passage dans le même sens qu'à un ion  $\text{OH}^-$ , qui remet les protons déplacés dans leur configuration primitive. On arrive à un même résultat en faisant passer le long de la même chaîne, dans le même sens que le ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , un défaut de valence  $D$  (ou un défaut de valence  $L$  en sens inverse) qui rétablit la configuration en faisant tourner les protons autour des molécules. On a ainsi un phénomène de *réactivation réciproque* du réseau entre les différents défauts.

Nous distinguons les deux cas des courants parallèles et perpendiculaires à l'axe  $c$ .

##### a) Transport parallèle à l'axe $c$

Pour les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  par exemple, il y a deux sortes de sites : dans les uns la valence parallèle à  $c$  pointe vers le bas (première ligne du Tableau I), dans les autres elle pointe vers le haut (seconde ligne). Pour chaque site, un ion peut être orienté de 4 façons différentes : avec sa valence libre parallèle à l'axe  $c$ , ou alors dans une des trois directions faisant avec l'axe  $c$  un angle de  $109^\circ$ . Ces 8 possibilités sont représentées schématiquement dans les deux lignes supérieures du Tableau I dans la colonne  $S = 0$ . Les points noirs symbolisent les protons, les atomes d'oxygène n'étant pas représentés. Dans la colonne de droite sont définies les probabilités de transfert de l'état ionique d'une molécule à l'autre, distinguant 4 cas : 2 le long de la valence parallèle à  $c$  et 2 le long des valences obliques.

Au début ( $t = 0$ ) d'après (1.1.7), chacune des 8 orientations possibles est également représentée. La probabilité  $p_1^+$  de transfert d'un ion de la ligne supérieure à la ligne inférieure s'obtient en multipliant la proportion des ions qui ont un proton en position favorable sur la valence verticale (3/4) par la probabilité que ce soit précisément ce proton qui saute (1/3), donnant ainsi  $3/4 \cdot 1/3 = 1/4$ . Les autres probabilités se calculent de façon analogue :

$$p_1^{+'} = p_1^+ = 1/4 ; \quad p_2^{+'} = p_2^+ = 3/4 .$$

Pour tenir compte de la variation de ces probabilités avec le temps, il faut introduire une nouvelle variable  $S$  définie de la façon suivante. Entre le temps  $t = 0$  et le temps  $t > 0$ , supposons qu'un courant de ions  $j(t)$  ait passé de haut en bas.

Le nombre des ions ayant traversé une surface de  $1 \text{ m}^2$  est  $\int_0^t j(t) dt$ . Mais le nombre des valences parallèles à l'axe  $c$  que ces ions doivent forcément utiliser, est limité ; il n'y en a que  $\sqrt{3/4} r^2$  par  $\text{m}^2$  et chaque valence ne peut servir qu'une fois. Ainsi,

Tableau I

Probabilités réticulaires de transfert

		$S=0$	$S=1/2$	
// axe c				$\begin{aligned} p_1^+ &= 1/4 - S/2 \\ p_1^{+'} &= 1/4 + S/6 \\ p_2^+ &= 3/4 - S/6 \\ p_2^{+'} &= 3/4 + S/2 \end{aligned}$
				$\begin{aligned} p_1^- &= 1/4 + S/6 \\ p_1^{-'} &= 1/4 - S/2 \\ p_2^- &= 3/4 + S/2 \\ p_2^{-'} &= 3/4 - S/6 \end{aligned}$
				$\begin{aligned} p_1^L &= 1/6 - S/3 \\ p_1^{L'} &= 1/2 \\ p_2^L &= 1/2 \\ p_2^{L'} &= 1/6 + S/6 \end{aligned}$
				$\begin{aligned} p_1^D &= 1/6 + S/6 \\ p_1^{D'} &= 1/2 \\ p_2^D &= 1/2 \\ p_2^{D'} &= 1/6 - S/3 \end{aligned}$
⊥ axe c				$\begin{aligned} p_1^+ &= 1/4 - S/2 \\ p_1^{+'} &= 1/4 + S/6 \end{aligned}$
				$\begin{aligned} p_1^- &= 1/4 + S/6 \\ p_1^{-'} &= 1/4 - S/2 \end{aligned}$
				$\begin{aligned} p_1^L &= 1/6 - S/3 \\ p_1^{L'} &= 1/6 + S/6 \\ p_2^L &= 1/3 + S/3 \\ p_2^{L'} &= 1/3 + S/3 \\ p_2^{L''} &= 1/3 - S/2/3 \\ p_3^{L'} &= 1/3 - S/6 \end{aligned}$
				$\begin{aligned} p_1^D &= 1/6 + S/6 \\ p_1^{D'} &= 1/6 - S/3 \\ p_2^D &= 1/3 - S/6 \\ p_2^{D'} &= 1/3 - S/2/3 \\ p_2^{D''} &= 1/3 + S/3 \\ p_3^{D'} &= 1/3 + S/3 \end{aligned}$

plus il a passé de ions, moins les possibilités de passage sont nombreuses. En moyenne, elles ont diminué d'un facteur  $S = (4 r^2 / \sqrt{3}) \int_0^t j \cdot dt$ . Comme pour  $t = 0$  la moitié de ces valences parallèles ont leur proton vers le haut (cf. 1.1.4), la valeur extrême de  $S$  est  $1/2$ : tous les protons de ces valences ont sauté vers le bas. Ainsi, des 8 cas qui se présentaient pour  $t = 0$ , il n'en reste qu'un seul pour les ions de la ligne supérieure, et 3 pour ceux de la ligne inférieure. La probabilité de descendre pour un ion de la ligne supérieure est nulle, ce qui permet de poser

$$p_1^+ = 1/4 - S/2.$$

La probabilité de monter pour un ion de la ligne inférieure est  $1/3$  puisque chacun a un de ses trois protons en position favorable, donc

$$p_1^{+'} = 1/4 + S/6.$$

La probabilité de monter le long d'une valence oblique pour un ion supérieur est 1, car tous ont leurs trois protons vers le haut:

$$p_2^{+'} = 3/4 + S/2$$

et la probabilité de descendre le long d'une valence oblique pour un ion inférieur est  $2/3$ , car chacun a deux de ses trois protons vers le bas:

$$p_2^+ = 3/4 - S/6.$$

On a une symétrie complète entre les ions positifs et les ions négatifs, et les probabilités de transfert de ceux-ci se calculent de façon analogue, donnant les expressions où le signe de  $S$  est changé.

On remarque que le changement apporté au réseau est le même par le passage d'un ion  $H_3O^+$  de haut en bas que par celui d'un ion  $OH^-$  de bas en haut. De même si une valence  $D$  suit le déplacement d'un ion positif, elle réoriente les molécules, laissant la configuration inchangée, comme c'est le cas pour une valence vide  $L$  allant en sens contraire au ion  $H_3O^+$ . On peut donc définir le facteur  $S$  de façon générale en y faisant intervenir les quatre défauts

$$S = (4 r^2 / \sqrt{3}) \int_0^t (j^+ - j^- + j^L - j^D) dt \quad (1.4.1)$$

où les  $j$  désignent les courants, c'est-à-dire le nombre de défauts passant par seconde et par  $m^2$ .

Les probabilités pour les défauts  $L$  peuvent s'obtenir de façon identique. On a deux sites différents: les valences parallèles à  $c$  d'où les défauts peuvent se déplacer également dans les deux directions, indépendamment du facteur  $S$

$$p_2^L = p_1^{L'} = 1/2$$

et les valences obliques. Depuis celles-ci, la probabilité de descente dans le cas  $S = 0$  se calcule comme suit: les deux tiers des défauts ont la molécule voisine inférieure orientée favorablement, donc un des quatre protons adjacents est susceptible de sauter dans la bonne direction ce qui donne

$$p_1^L = 2/3 \cdot 1/4 = 1/6 = p_1^{L'}.$$

Cette probabilité doit s'annuler si  $S = 1/2$ , d'où

$$p_1^L = 1/6 - S/3.$$

La probabilité de monter par contre est augmentée de moitié

$$p_2^{L'} = 1/6 + S/6.$$

On obtient des expressions symétriques pour des valences doublement occupées  $D$ .

b) Transport perpendiculaire à l'axe  $c$

Dans les schémas, on ne voit qu'un des angles décrits dans 1.1. Pour les ions, il n'y a qu'une sorte de site avec quatre orientations possibles. Le nombre des valences obliques par  $m^2$  étant  $3/4 \sqrt{2} r^2$ , on peut définir une variable  $S'$  de façon analogue:

$$S' = \left(4 \sqrt{2} r^2 / 3\right) \int_0^t (j^+ - j^- + j^L - j^D) dt \quad (1.4.2)$$

qui a comme limite  $1/2$  et où les  $j$  désignent les courants de défauts allant de haut en bas des schémas. Pour  $S' = 0$  la probabilité de monter ou de descendre est  $1/4$ . Pour  $S' = 1/2$  une des deux doit s'annuler et l'autre vaut  $1/3$  ce qui donne les expressions de la dernière colonne.

Pour les défauts d'orientation, il y a deux sortes de sites: les valences obliques et les valences horizontales avec les six possibilités de transfert qui s'obtiennent facilement.

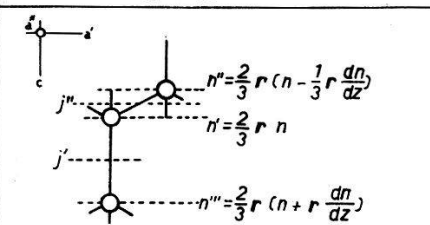
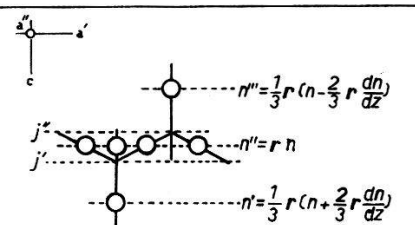
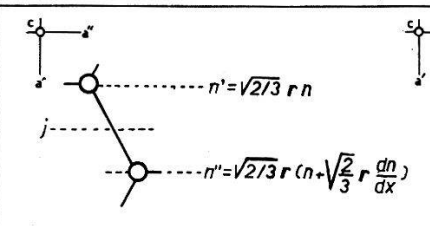
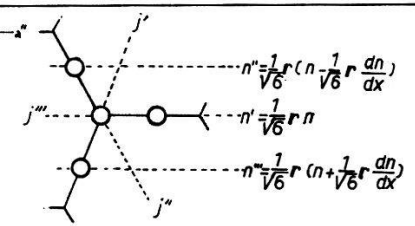
### 1.5. Calcul des courants

#### a) Ions

Nous définissons dans le Tableau II des plans passant par les centres des atomes d'oxygène. Soient  $n'$ ,  $n''$ ,  $n'''$  le nombre par  $m^2$  des ions (positifs ou négatifs) qui s'y trouvent, et  $j'$ ,  $j''$  les courants, c'est-à-dire le nombre

**Tableau II**

Définition des courants et des concentrations

	$\oplus \quad \ominus$	$L \quad D$
$\parallel \text{ axe } c$	 <p><math>\alpha = q\mu F / 2kT</math>      <math>S = (4r^2/\sqrt{3}) \int (j^+ - j^- + j^L - j^D) dt</math></p>	 <p><math>\beta = 2bqF / 3kT</math></p>
$\perp \text{ axe } c$	 <p><math>\alpha' = q\mu F / \sqrt{6} kT</math>      <math>S' = (4\sqrt{2} r^2 / 3) \int (j^+ - j^- + j^L - j^D) dt</math></p>	 <p><math>\beta' = \sqrt{2} bqF / \sqrt{3} kT</math></p>

de ions qui passent par seconde et par  $m^2$  d'un plan dans l'autre. Si la concentration  $n$  était constante dans le cristal, on aurait par  $m^2$  dans

chaque plan perpendiculaire à l'axe  $c$ :  $\frac{1}{2} n \frac{4}{3} \mathbf{r} = \frac{2}{3} \mathbf{r} n$ . Comme nous voulons également considérer les courants de diffusion, il faut corriger ces valeurs en remplaçant  $n$  par  $n + \mathbf{r} \cdot d n / d z$  et  $n - (\mathbf{r} / 3) \cdot d n / d z$ . Les courants s'établissent comme la différence des transferts d'un plan dans le plan voisin. Ceux-ci sont le produit de la concentration par  $m^2$ , de la probabilité thermodynamique de transfert corrigée pour le champ électrique et de la probabilité réticulaire de transfert. Nous obtenons ainsi pour des ions positifs dans le cas classique avec l'abréviation  $\alpha = a p F / 2 k T$

**Tableau III**  
Calcul des courants

a) Parallèlement à l'axe $c$			
$j^{+'} = n^{+'} p_0^{+} (1 + \alpha)$	$p_1^{+} - n^{+'} p_0^{+} (1 - \alpha)$	$p_1^{+'}$	
$j^{+''} = n^{+''} p_0^{+} (1 + \alpha/3)$	$p_2^{+} - n^{+''} p_0^{+} (1 - \alpha/3)$	$p_2^{+'}$	
$j^{-'} = n^{-'} p_0^{-} (1 - \alpha)$	$p_1^{-} - n^{-'} p_0^{-} (1 + \alpha)$	$p_1^{-'}$	
$j^{-''} = n^{-''} p_0^{-} (1 - \alpha/3)$	$p_2^{-} - n^{-''} p_0^{-} (1 + \alpha/3)$	$p_2^{-'}$	
$j^{L'} = n^{L''} p_0^L (1 - \beta)$	$p_1^L - n^{L'} p_0^L (1 + \beta)$	$p_1^{L'}$	
$j^{L''} = n^{L'''} p_0^L (1 - \beta)$	$p_2^L - n^{L''} p_0^L (1 + \beta)$	$p_2^{L'}$	
$j^{D'} = n^{D''} p_0^D (1 + \beta)$	$p_1^D - n^{D'} p_0^D (1 - \beta)$	$p_1^{D'}$	
$j^{D''} = n^{D'''} p_0^D (1 + \beta)$	$p_2^D - n^{D''} p_0^D (1 - \beta)$	$p_2^{D'}$	
b) Perpendiculairement à l'axe $c$			
$j^{+} = n^{+'} p_0^{+} (1 + \alpha')$	$p_1^{+} - n^{+''} p_0^{+} (1 - \alpha')$	$p_1^{+'}$	
$j^{-} = n^{-'} p_0^{-} (1 - \alpha')$	$p_1^{-} - n^{-''} p_0^{-} (1 + \alpha')$	$p_1^{-'}$	
$j^{L'} = n^{L''} p_0^L (1 - \beta'/2)$	$p_2^L - n^{L'} p_0^L (1 + \beta'/2)$	$p_2^{L'}$	
$j^{L''} = n^{L'''} p_0^L (1 - \beta'/2)$	$p_3^L - n^{L''} p_0^L (1 + \beta'/2)$	$p_3^{L'}$	
$j^{L'''} = n^{L''''} p_0^L (1 - \beta')$	$p_1^L - n^{L'''} p_0^L (1 + \beta')$	$p_1^{L'}$	
$j^{D'} = n^{D''} p_0^D (1 + \beta'/2)$	$p_2^D - n^{D'} p_0^D (1 - \beta'/2)$	$p_2^{D'}$	
$j^{D''} = n^{D'''} p_0^D (1 + \beta'/2)$	$p_3^D - n^{D''} p_0^D (1 - \beta'/2)$	$p_3^{D'}$	
$j^{D'''} = n^{D''''} p_0^D (1 + \beta')$	$p_1^D - n^{D'''} p_0^D (1 - \beta')$	$p_1^{D'}$	

les deux premières lignes du Tableau III et en remplaçant et en négligeant tous les termes de deuxième ordre, il reste les expressions du Tableau IV, d'après lesquelles on peut définir une *mobilité*  $\mu$ , un *coefficient de diffusion*  $D$  et un *coefficient d'interaction*  $\Omega$  entre les différents défauts.



On obtient le même résultat perpendiculairement à l'axe  $c$ , et l'expression pour les ions négatifs est naturellement identique, sauf pour les signes.

### b) Défauts de valence

On peut procéder de la même façon, mais on obtient par exemple dans le cas parallèle à  $c$  entre les courants  $j^{L'}$  et  $j^{L''}$  une différence de  $\mathbf{r} p_0^L n^L S/6$ . Ainsi les concentrations  $n^{L'}$  et  $n^{L''}$  ne restent pas constantes, ce qui introduit des termes quadratiques. Toutefois on peut montrer que ces

**Tableau IV**

Valeurs des courants

$j^+ = + n^+ \mu^+ F - D^+ \frac{dn^+}{dz} - \Omega^+ n^+ \int_0^t (j^+ - j^- + j^L - j^D) dt$ $j^- = - n^- \mu^- F - D^- \frac{dn^-}{dz} + \Omega^- n^- \int_0^t (j^+ - j^- + j^L - j^D) dt$ $\mu^\pm = (1/6) \mathbf{r} p_0^\pm a \mathbf{p} / kT$ $D^\pm = (1/6) \mathbf{r}^2 p_0^\pm$ $\Omega^\pm = (16/9 \sqrt{3}) \mathbf{r}^3 p_0^\pm$
$j^L = - n^L \mu^L F - D^L \frac{dn^L}{dz} - \Omega^L n^L \int_0^t (j^+ - j^- + j^L - j^D) dt$ $j^D = + n^D \mu^D F - D^D \frac{dn^D}{dz} + \Omega^D n^D \int_0^t (j^+ - j^- + j^L - j^D) dt$ $\mu^{LD} = (2/9) \mathbf{r} p_0^{LD} b \mathbf{q} / kT$ $D^{LD} = (1/9) \mathbf{r}^2 p_0^{LD}$ $\Omega^{LD} = (1/\sqrt{3}) \mathbf{r}^3 p_0^{LD}$

variations  $\Delta n^{L'}$ ,  $\Delta n^{L''}$  sont négligeables. En effet, on remarque dans les formules (1.4.1) et celles des Tableaux III et IV que  $S$  est de l'ordre de  $\beta$  c'est-à-dire  $S \ll 1$ . Si on écrit exactement la différence des courants on trouve

$$j^{L'} - j^{L''} = - \partial / \partial t (\Delta n^{L''}) = p_0^L (S n^{L''} / 6 + \Delta n^{L''} 4/3) \quad (1.5.1)$$

ce qui montre que

$$| \Delta n^{L''} / n^{L''} | \leq 1/8 | S | \ll 1. \quad (1.5.2)$$

Ainsi la variation des concentrations est négligeable et n'influence les courants que dans les termes du second ordre que nous laissons tomber de toute façon. Le courant qu'il faut prendre, c'est-à-dire celui qui peut se mesurer depuis l'extérieur du cristal, est la moyenne des deux courants

$$j^L = 1/2 (j^{L'} + j^{L''}) . \quad (1.5.3)$$

Perpendiculairement à l'axe  $c$ , il y a trois sortes de courants, dont l'un  $j'''$ , est en parallèle avec les deux autres,  $j''$  et  $j'$ . Comme ceux-ci correspondent à un déplacement inférieur de moitié, le courant résultant devient

$$j^L = j^{L'''} + 1/2 (j^{L'} + j^{L''}) . \quad (1.5.4)$$

En effectuant les calculs, on ne trouve pas non plus d'anisotropie pour les courants  $j^L$  et  $j^D$ , et on les représente également dans le Tableau IV par des expressions où interviennent une mobilité, un coefficient de diffusion et un coefficient d'interaction.

### 1.6. Valeur de la mobilité quantique des ions

En appliquant la formule (1.3.13), on obtient pour la mobilité des ions

$$\mu/\mu_0 = P_0 \tanh (\Delta E_0/2 kT) + P_1 \tanh (\Delta E_1/2 kT) \quad (1.6.1)$$

où

$$\mu_0 = (1/3) \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} / \hbar . \quad (1.6.2)$$

Dans la Figure 5, nous avons la représentation doublement logarithmique de la mobilité en fonction de la température, qui peut se partager en cinq domaines:

Domaine I:  $kT \ll \Delta E_0/2$ .

Seul le niveau inférieur est occupé. La mobilité a la valeur constante  $\mu_0$ .

Domaine II:  $\Delta E_0/2 < kT < E_1^* = E_1 / \ln [2(E_1 - E_0)/\Delta E_0]$ .

Les deux niveaux inférieurs sont occupés. La mobilité décroît comme  $1/T$ .

Domaine III:  $E_1^* < kT < \Delta E_1/2$ .

Le troisième niveau commence à être occupé.

Domaine IV:  $\Delta E_1/2 < kT < E_1 - E_0$ .

La paire supérieure de niveaux est faiblement occupée. Dans ces deux derniers cas, la mobilité varie exponentiellement avec  $1/T$ , abstraction faite d'un facteur  $1/T$  dans le domaine IV.

Domaine V:  $E_1 - E_0 < kT$ .

Tous les niveaux sont également occupés, et la mobilité varie comme  $1/T$ .

Si  $\Delta E_1$  est assez petit, il arrive que le point  $M_1$  disparaisse en se déplaçant vers les basses températures et que le maximum  $M_2$  s'abaisse et disparaisse également. Mais en général on peut admettre que  $\Delta E_1$  est de l'ordre de grandeur de  $E_1 - E_0$  (sinon il faut faire intervenir une troisième paire de niveaux).

Le maximum  $M_2$  est de l'ordre de  $\Delta E_1/E_1$ , et le minimum  $M_0$  de l'ordre de  $\Delta E_0/2 E_1$ .

Si les deux niveaux supérieurs sont déjà au-dessus du seuil de potentiel ( $E_1 > E^\pm$ ), on doit remplacer  $\tanh(\Delta E_1/2 kT)$  par 1, et dans le domaine V, la mobilité reprend une valeur constante  $\mu_0/2$ , le point  $M_1$  se déplaçant vers  $+\infty$ .

On remarque que dans les domaines III et IV on obtient une expression de forme classique, où l'énergie d'activation est la différence d'énergie des paires de niveaux, et le facteur  $\nu$  a la valeur  $\Delta E_1/\hbar$ . Il ne dépend ainsi pas directement de la courbure du potentiel, mais de la proximité et de l'interaction des deux positions stables.

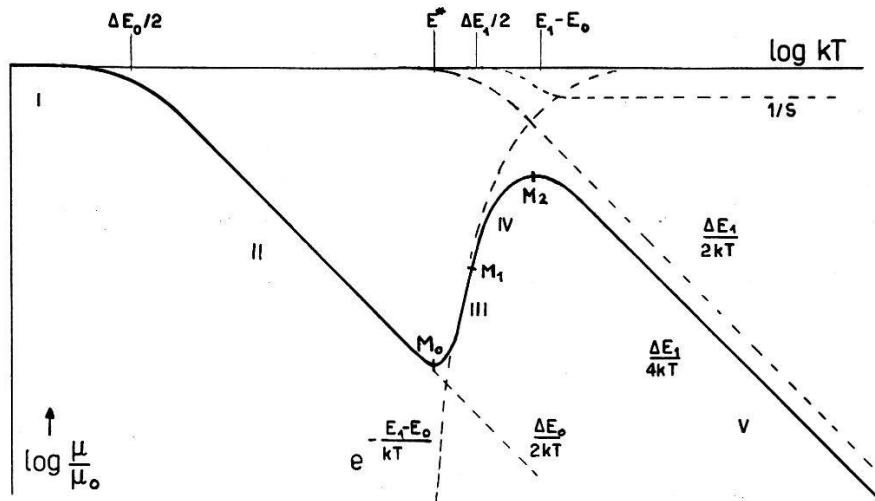


Fig. 5

Variation de la mobilité avec la température

### 1.7. Calcul de la conductivité électrique du cristal homogène

Nous supposons que la concentration des défauts est constante dans tout le cristal et que celui-ci est infiniment grand pour pouvoir négliger l'effet des électrodes. Avec un champ électrique  $F = F_0 \cdot e^{i\omega t}$ , les courants ont la même forme et il reste le système d'équations pour les valeurs effectives

$$\begin{aligned} j^+ &= +n^+ \mu^+ F - \Omega^+ n^+ (j^+ - j^- + j^L - j^D)/i\omega \\ j^- &= -n^- \mu^- F + \Omega^- n^- (j^+ - j^- + j^L - j^D)/i\omega \\ j^L &= -n^L \mu^L F - \Omega^L n^L (j^+ - j^- + j^L - j^D)/i\omega \\ j^D &= +n^D \mu^D F + \Omega^D n^D (j^+ - j^- + j^L - j^D)/i\omega. \end{aligned} \quad (1.7.1)$$

Pour une fréquence infinie, les expressions contenant les  $\Omega$  disparaissent et on a pour les courants électriques

$$j_{el}^{\pm} = \pm \mathbf{p} \frac{a}{r} j^{\pm} = \mathbf{p} \frac{a}{r} n^{\pm} \mu^{\pm} F = \sigma^{\pm} F \quad (1.7.2)$$

$$j_{el}^{LD} = \mp \mathbf{q} \frac{2b}{r} j^{LD} = \mathbf{q} \frac{2b}{r} n^{LD} \mu^{LD} F = \sigma^{LD} F \quad (1.7.3)$$

où 
$$\sigma^{\pm} = \mathbf{p} \frac{a}{r} n^{\pm} \mu^{\pm} \quad \sigma^{LD} = \mathbf{q} \frac{2b}{r} n^{LD} \mu^{LD} \quad (1.7.4)$$

sont les conductivités spécifiques à haute fréquence de chaque défaut. Comme ce sont ces grandeurs qu'on peut mesurer facilement, et non les mobilités ou les concentrations, c'est par elles que nous allons exprimer les propriétés électriques du cristal. Posons:

$$M^{\pm} = n^{\pm} \mu^{\pm} F = \sigma^{\pm} F / \left( \mathbf{p} \frac{a}{r} \right) \quad (1.7.5)$$

$$M^{LD} = n^{LD} \mu^{LD} F = \sigma^{LD} F / \left( \mathbf{q} \frac{2b}{r} \right)$$

$$\Lambda^{\pm} = \Omega^{\pm} n^{\pm} / i\omega = \sigma^{\pm} \Omega^{\pm} / \left( \mu^{\pm} \mathbf{p} \frac{a}{r} i\omega \right)$$

$$\Lambda^{LD} = \Omega^{LD} n^{LD} / i\omega = \sigma^{LD} \Omega^{LD} / \left( \mu^{LD} \mathbf{q} \frac{2b}{r} i\omega \right)$$

et le système devient:

$$\begin{aligned} +j^{+} (1 + \Lambda^{+}) - j^{-} \Lambda^{+} &+ j^L \Lambda^{+} - j^D \Lambda^{+} &= +M^{+} \\ -j^{+} \Lambda^{-} + j^{-} (1 + \Lambda^{-}) - j^L \Lambda^{-} &+ j^D \Lambda^{-} &= -M^{-} \\ +j^{+} \Lambda^L - j^{-} \Lambda^L &+ j^L (1 + \Lambda^L) - j^D \Lambda^L &= -M^L \\ -j^{+} \Lambda^D + j^{-} \Lambda^D &- j^L \Lambda^D + j^D (1 + \Lambda^D) &= +M^D. \end{aligned} \quad (1.7.6)$$

La solution est:

$$\begin{aligned} j^{+} &= +M^{+} + \Lambda^{+} M_0 \\ j^{-} &= -M^{-} - \Lambda^{-} M_0 \\ j^L &= -M^L + \Lambda^L M_0 \\ j^D &= +M^D - \Lambda^D M_0 \end{aligned} \quad M_0 = \frac{M^L + M^D - M^{+} - M^{-}}{1 + \Lambda^{+} + \Lambda^{-} + \Lambda^L + \Lambda^D}. \quad (1.7.7)$$

Le courant total est

$$\begin{aligned} j &= \sigma \cdot F = (j^{+} - j^{-}) \mathbf{p} \frac{a}{r} + (j^D - j^L) \mathbf{q} \frac{2b}{r} \\ &= \mathbf{p} \frac{a}{r} [M^{+} + M^{-} + M_0 (\Lambda^{+} + \Lambda^{-})] + \mathbf{q} \frac{2b}{r} [M^D + M^L - M_0 (\Lambda^L + \Lambda^D)]. \end{aligned} \quad (1.7.8)$$

On peut le décomposer en une partie continue (fréquence nulle) et une partie alternative:

$$j_0 = e [(M^+ + M^-) (A^L + A^D) + (M^L + M^D) (A^+ + A^-)] / (\Sigma A) \quad (1.7.9)$$

$$j_{\sim} = (M^+ + M^- - M^L - M^D) \left[ \mathbf{p} \frac{a}{r} (A^+ + A^-) - \mathbf{q} \frac{2b}{r} (A^L + A^D) \right] / [\Sigma A (1 + \Sigma A)] \quad (1.7.10)$$

et comme

$$j_0 = \sigma_0 F \quad j_{\sim} = (\sigma - \sigma_0) F \quad (1.7.11)$$

on obtient pour la conductivité au courant continu:

$$\frac{1}{\sigma_0} = \frac{1}{\sigma^+ + \sigma^-} \frac{\left(\frac{\mathbf{p}a}{e\mathbf{r}}\right)^2}{1 + \frac{10}{27} \frac{\mathbf{q}b}{e\mathbf{r}}} + \frac{1}{\sigma^L + \sigma^D} \frac{\frac{128}{27} \left(\frac{\mathbf{q}b}{e\mathbf{r}}\right)^2}{1 + \frac{10}{27} \frac{\mathbf{q}b}{e\mathbf{r}}} . \quad (1.7.12)$$

La partie alternative de la conductivité prend la forme:

$$\sigma - \sigma_0 = \frac{\sigma_{\infty} - \sigma_0}{1 + \frac{1}{i\omega\tau}} \quad (1.7.13)$$

avec

$$\sigma_{\infty} = \sigma^+ + \sigma^- + \sigma^L + \sigma^D \quad (1.7.14)$$

$$\sigma_{\infty} - \sigma_0 = \quad (1.7.15)$$

$$= \frac{\left[ (\sigma^+ + \sigma^-) \frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{p}a} - (\sigma^L + \sigma^D) \frac{e\mathbf{r}}{2\mathbf{q}b} \right] \left[ (\sigma^+ + \sigma^-) \frac{32}{3\sqrt{3}} \frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{p}a} - (\sigma^L + \sigma^D) \frac{3\sqrt{3}}{2} \frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{q}b} \right]}{\left[ (\sigma^+ + \sigma^-) \frac{32}{3\sqrt{3}} \left(\frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{p}a}\right)^2 + (\sigma^L + \sigma^D) \frac{3\sqrt{3}}{4} \left(\frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{q}b}\right)^2 \right]}$$

$$\frac{1}{\tau} = \left[ (\sigma^+ + \sigma^-) \frac{32}{3\sqrt{3}} \left(\frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{p}a}\right)^2 + (\sigma^L + \sigma^D) \frac{3\sqrt{3}}{4} \left(\frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{q}b}\right)^2 \right] \frac{\mathbf{r}kT}{e^2} . \quad (1.7.16)$$

Dans le cas de transfert quantique il faut appliquer (1.3.9).

Comme la partie alternative de la conductivité est complexe, on peut l'exprimer par une constante diélectrique d'après la relation

$$i\omega \varepsilon_0 (\varepsilon' - i\varepsilon'') = \sigma' + i\sigma'' - \sigma_0 \quad (1.7.17)$$

ce qui donne\*)

$$\varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s}{1 + i\omega\tau} \quad (1.7.18)$$

$$\varepsilon_s = \frac{e^2}{\varepsilon_0 \mathbf{r} k T} \cdot F \quad (1.7.19)$$

\*)  $\varepsilon_s$  ne comprend que la contribution de DEBYE, sans la composante haute fréquence  $\varepsilon'_{\infty}$ .

$$\Gamma = \frac{\left[ (\sigma^+ + \sigma^-) \frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{p}a} - (\sigma^L + \sigma^D) \frac{e\mathbf{r}}{2\mathbf{q}b} \right] \left[ (\sigma^+ + \sigma^-) \frac{32}{3\sqrt{3}} \frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{p}a} - (\sigma^L + \sigma^D) \frac{3\sqrt{3}}{2} \frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{q}b} \right]}{\left[ (\sigma^+ + \sigma^-) \frac{32}{3\sqrt{3}} \left( \frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{p}a} \right)^2 + (\sigma^L + \sigma^D) \frac{3\sqrt{3}}{4} \left( \frac{e\mathbf{r}}{\mathbf{q}b} \right)^2 \right]^2} \quad (1.7.20)$$

$$\sigma_\infty - \sigma_0 = \varepsilon_0 \varepsilon_s / \tau. \quad (1.7.21)$$

### 1.8. Discussion

#### a) Conductivité à haute fréquence $\sigma_\infty$

C'est le cas le plus simple. Si la fréquence est beaucoup plus haute que la fréquence de relaxation  $1/\tau$ , les défauts se déplacent en phase avec le champ, mais sur une distance extrêmement petite, en moyenne bien inférieure à la distance  $\mathbf{r}$ . Ainsi la répartition des orientations des molécules et des défauts ne change pratiquement pas, ce qui s'exprime par l'annulation des intégrales  $S$  et  $S'$  proportionnelles à  $1/\omega$ . Chaque défaut peut donc se déplacer pour son compte, sans interaction avec les autres, et la conductivité totale est la somme des conductivités partielles (1.7.14). On peut assimiler les quatre mécanismes à quatre résistances en parallèle. Si les conductivités partielles diffèrent largement, la conductivité à haute fréquence est approximativement égale à la plus grande.

#### b) Conductivité au courant continu $\sigma_0$

Abstraction faite des facteurs constants, on voit que la résistivité  $1/\sigma_0$  est égale à la somme des résistivités des deux mécanismes de transfert, à savoir  $1/(\sigma^+ + \sigma^-)$  pour le déplacement des protons par translation le long des valences, et  $1/(\sigma^L + \sigma^D)$  pour le déplacement des défauts d'orientation par rotation des molécules. En effet, pour qu'un courant continu puisse passer, il faut que les protons traversent le cristal de part en part, et ils doivent donc employer alternativement les mécanismes de translation et de rotation. Chacun de ceux-ci transporte la même charge, et ils sont donc assimilables à deux résistances en série. Si une des sortes de défauts est absente, la conductivité au courant continu est nulle. Elle est toujours égale environ à la plus petite des conductivités partielles.

#### c) Fréquence de relaxation $1/\tau$

Elle sépare le domaine des hautes fréquences où les défauts agissent chacun pour soi et où l'interaction ne joue aucun rôle, du domaine des basses fréquences où cette interaction est déterminante et où le cristal se comporte comme à la fréquence nulle (champ quasi-statique). La fréquence de relaxation varie comme  $\sigma_\infty$ : elle se compose de la somme des différentes conductivités. Ainsi elle est déterminée par la plus grande et plus le nombre des défauts est grand, plus elle est élevée.

d) Constante diélectrique  $\epsilon$ 

Elle apparaît comme déphasage entre le champ et le courant, pour la raison suivante. Supposons qu'une sorte de défaut soit *majoritaire*, par exemple  $\sigma^D + \sigma^L \gg \sigma^+ + \sigma^-$ . Lorsqu'on enclenche un champ statique, les défauts de valence  $L$  et  $D$  produisent un courant instantané beaucoup plus grand que celui des ions et par conséquent ils modifient l'orientation des molécules en diminuant pour eux-mêmes les possibilités de passage. Celles-ci n'étant rétablies que par le passage des ions, les  $L$  et les  $D$  doivent attendre ces derniers qui trouvent alors les molécules orientées plus favorablement, ce qui augmente leur débit. Ceci se manifeste par le facteur constant de l'expression (1.7.12); il est plus petit que  $1/2$ , ce qui rend  $\sigma_0 > 2(\sigma^+ + \sigma^-)$ . Les défauts d'orientation, en avançant ainsi, puis en attendant de pouvoir s'écouler, produisent une polarisation électrique de volume, qui disparaît lorsque le champ est déclenché par un déplacement en sens inverse. Avec un champ alternatif, ce phénomène se produit plus ou moins complètement, selon la fréquence, et donne lieu à une relaxation diélectrique de Debye, ainsi qu'on peut le voir d'après la formule (1.7.18);  $\epsilon$  est indépendant des conductivités spécifiques.

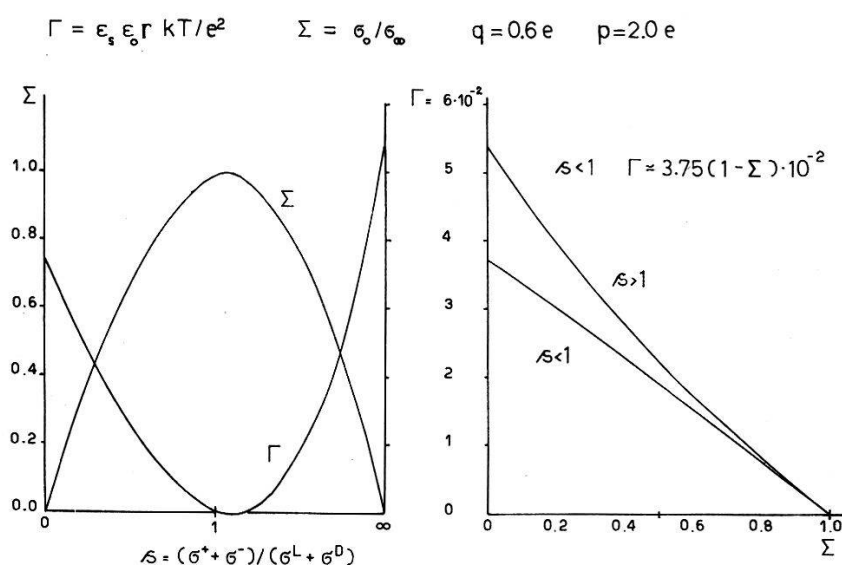


Fig. 6

Propriétés électriques du cristal en fonction du rapport des conductivités spécifiques

Lorsqu'il n'y a plus de caractère majoritaire et que le nombre des protons transportés par chaque mécanisme est le même aux hautes fréquences (annulation de la première parenthèse du numérateur de 1.7.20), les possibilités de passage qu'une sorte de défaut s'enlève en se déplaçant sont automatiquement rétablies par l'autre. La polarisation ne se forme donc pas et la constante diélectrique est nulle à toutes les fréquences; la conductivité est toujours égale à  $\sigma_\infty$ .

Pour une autre valeur du rapport des conductivités spécifiques (annulation de la seconde parenthèse du numérateur de 1.7.20), la constante diélectrique est également nulle. Dans ce cas, le retard des défauts de valence est compensé par l'avance des ions, de sorte que le déphasage résultant est nul.

Pour des valeurs intermédiaires, la constante diélectrique est (faiblement) négative. Ceci s'explique par le fait que chaque sorte de défaut, en se déplaçant, favorise le passage des autres, de telle sorte que tous les débits sont augmentés. La conductivité  $\sigma_0$  est alors plus grande que  $\sigma_\infty$ .

Lorsque les ions sont majoritaires, ce sont eux qui doivent attendre que les défauts de valence se déplacent, et la constante diélectrique est également indépendante des conductivités spécifiques, mais elle a une autre valeur que précédemment (cf. Fig. 6).

A la constante diélectrique, calculée ici, qui provient du mouvement des protons, il faut ajouter la constante diélectrique à haute fréquence  $\varepsilon_\infty$ . Elle est réelle et indépendante de la fréquence dans le domaine considéré et s'ajoute à  $\varepsilon'$ . Ainsi, même si cette dernière devient négative (elle ne peut le devenir que d'une quantité beaucoup plus petite que l'unité), la constante diélectrique mesurée  $\varepsilon + \varepsilon_\infty$  reste positive.

#### e) Analogie électrique du cristal

Comme il y a

une constante diélectrique invariable  $\varepsilon_\infty$   
une conductivité au courant continu  $\sigma_0$   
un mécanisme de relaxation

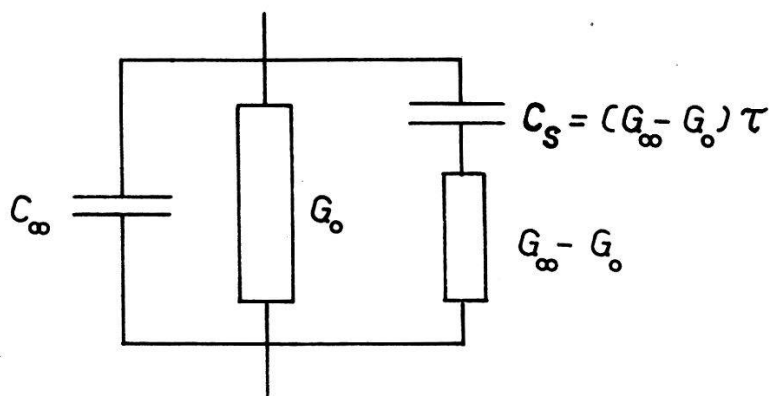


Fig. 7

Analogie électrique

on peut remplacer le cristal par le schéma de la Figure 7 où,  $F$  étant la section du cristal et  $l$  sa longueur,

$$C_\infty = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty F/l$$

$$G_0 = \sigma_0 F/l$$

$$C_s = (\sigma_\infty - \sigma_0) \tau F/l$$

$$G_\infty - G_0 = (\sigma_\infty - \sigma_0) F/l$$

## 1.9. Diffusion

A partir des équations générales pour les courants, on peut également calculer les phénomènes de diffusion. Toutefois, comme les défauts considérés se comportent comme des charges électriques

$$e^{\pm} = \pm \mathbf{p} \cdot \mathbf{a} / \mathbf{r} \quad e^{DL} = \pm \mathbf{q} \cdot 2 \mathbf{b} / \mathbf{r}$$

ils produisent généralement en se déplaçant un champ  $\vec{F}$ :

$$\varepsilon \varepsilon_0 \operatorname{div} \vec{F} = \sum_i n^i e^i$$

qui intervient dans les formules des courants. Celles-ci ne sont donc plus linéaires. De plus, les intégrales d'interaction sont aussi multipliées par les concentrations et comme celles-ci ne sont plus constantes, cela introduit une deuxième source de non-linéarité. La solution du système complet étant ainsi trop compliquée, nous étudions d'abord le cas spécial où il n'y a que des défauts  $L$  qui diffusent dans un cristal où les concentrations sont nulles. Un cas analogue se présente pour tous les cristaux, car la surface est une zone de haute concentration des défauts  $L$  (env.  $3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$ ) et il est intéressant d'en connaître la profondeur de pénétration.

Considérons le cas à une dimension du cristal dont la concentration satisfait aux conditions aux limites

$$\begin{aligned} x = 0: n^L &= n_0^L & (n^+ = n^- = n^D = 0) \\ x = \infty: n^L &= n^{L'} = 0. \end{aligned} \quad (1.9.1)$$

Dans le cas stationnaire, nous avons les équations

$$j^L = -n^L \mu^L F - D^L n^{L'} - \Omega^L n^L \int_0^\infty j^L dt = 0 \quad (1.9.2)$$

$$\varepsilon \varepsilon_0 F' = -n^L e^L \quad (1.9.3)$$

ce qui devient en éliminant le champ  $F$

$$-\left(\frac{n^{L'}}{n^L}\right)' + n^L \left(\frac{\Omega^L}{D^L} + \frac{\mu^L e^L}{D^L \varepsilon \varepsilon_0}\right) = 0 \quad (1.9.4)$$

parce que, d'après l'équation de la continuité,

$$\int_0^\infty j^L(x, t) dt = \int_x^\infty n^L(x, t = \infty) dx. \quad (1.9.5)$$

Posons

$$\frac{\Omega^L}{D^L} \equiv \lambda_\Omega \quad \frac{\mu^L e^L}{D^L \varepsilon \varepsilon_0} \equiv \lambda_\mu \quad \lambda_\Omega + \lambda_\mu = \lambda. \quad (1.9.6)$$

Une évaluation de ces paramètres nous donne

$$\lambda_\Omega = 3\sqrt{3} \mathbf{r} \cong 14 \text{ Å} \quad \lambda_\mu = \left(\frac{2b}{\mathbf{r}} \frac{\mathbf{q}}{e}\right)^2 \frac{e^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k T} \simeq 470 \text{ Å} \quad \left(\frac{\mathbf{q}}{e} = 0,6; \varepsilon = 3,2\right).$$

La solution des équations devient

$$n^L/n_0^L = (1 + x/x_0)^{-2} \quad x_0 = (2/\lambda n_0^L)^{1/2} \quad (1.9.7)$$

$$F/F_0 = (1 + x/x_0)^{-1} \quad F_0 = e^L n_0^L x_0 / \varepsilon \varepsilon_0 \quad (1.9.8)$$

La longueur  $x_0$  peut être interprétée comme profondeur moyenne de la couche des défauts: pour  $x = x_0$ , la concentration tombe au quart de sa valeur initiale. Cherchons la concentration qui rende  $x_0$  comparable avec les dimensions du cristal:

$$x_0 > 10^{-3} \text{ m} \quad \lambda > 10^{-8} \text{ m}$$

$$n_0^L = 2/\lambda x_0 < 2 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$$

ce qui correspond à une concentration relative de  $6 \cdot 10^{-15}$ . A l'exception des très basses températures, les concentrations auxquelles nous avons à faire sont plus grandes de plusieurs puissances de dix, de sorte que nous pouvons négliger l'effet de la surface sur le comportement de volume du cristal.

Lorsque le défaut considéré est majoritaire, comme dans le cas ci-dessus, on doit prendre pour la constante diélectrique  $\epsilon$  dans l'expression de  $\lambda_\mu$  la valeur  $\epsilon_\infty = 3,2$ . Par contre, si on a une faible concentration non homogène de ions dans un cristal où la concentration des défauts de valence est homogène et très élevée, les ions sont minoritaires et la constante diélectrique a pour eux sa valeur statique (environ 100) ce qui rend  $\lambda_\mu$  du même ordre de grandeur que  $\lambda_\Omega$ , mais sans changer de façon appréciable la distance  $x_0$ .

Lorsque deux sortes de défauts diffusent simultanément on peut rendre l'effet du champ électrique négligeable, par exemple avec des paires (+) (L) ou (-) (D) diffusant dans le même sens, (+) (D) ou (-) (L) diffusant en sens opposé. Mais l'intégrale d'interaction ne s'annule pas, de sorte que  $\lambda$  reste de l'ordre de  $\lambda_\Omega$ , et la distance de diffusion  $x_0$  très petite. Il en est de même avec trois sortes de défauts. Par contre si des paires (+) (-) ou (L) (D) diffusent dans le même sens, elles ne produisent pas de champ électrique et n'ont aucune contribution à l'intégrale d'interaction, de sorte que  $\lambda$  peut devenir beaucoup plus petit que  $\lambda_\Omega$  et même s'annuler. L'égalisation des concentrations n'a donc lieu que dans ce dernier cas de façon complète dans tout le cristal ( $x_0 > 10^{-3} \text{ m}$ ).

## 2. Résultats expérimentaux

### 2.1. La constante diélectrique et la conductivité en fonction de la fréquence et de la concentration des impuretés

#### a) Glace pure

Les propriétés diélectriques ont été mesurées souvent depuis 1924, mais les résultats n'ont pas pu être interprétés de façon satisfaisante, soit à cause d'un manque de base théorique, soit parce que les valeurs obtenues n'étaient pas reproductibles. Les mesures de AUTY et COLE<sup>11)</sup> sont les premières par lesquelles une relaxation de Debye est mise clairement en évidence. Indépendamment, HUMBEL, JONA et SCHERRER<sup>12)</sup> les ont effectuées avec des monocristaux et ont de plus découvert une anisotropie d'environ 10% pour la constante diélectrique statique. La présente théorie ne prédit aucune anisotropie, mais comme les calculs sont faits à partir d'un réseau idéalisé et que d'autre part on a négligé ou simplifié les interactions en se contentant des premières approxima-

tions, il est clair que les limites d'erreur théorique contiennent sans autre un effet de cet ordre de grandeur.

Ceci mis à part, on peut relever des données expérimentales les faits suivants:

1° La constante diélectrique (diminuée de la contribution électronique  $\epsilon_\infty$ ) obéit à une loi de relaxation de Debye mise en évidence par la représentation de Cole  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  en demi-cercle, ce qui correspond à la formule (1.7.18).

2° Le temps de relaxation est une fonction de la température selon une loi d'Arrhenius

$$\tau = A \exp [E_\tau / kT]. \quad (2.1.1)$$

L'énergie d'activation  $E_\tau$  est de 0,575 eV et le facteur  $A = 5,3 \cdot 10^{-16}$  sec, ce qui donne un temps de relaxation de  $2 \cdot 10^{-5}$  sec à  $0^\circ \text{C}$ .<sup>(11)(12)</sup>

3° Au voisinage du point de fusion, on observe aux basses fréquences une branche fortement ascendante dans les diagrammes de Cole et une augmentation de l'angle de perte  $\delta = \arctg \epsilon''/\epsilon'$  qui ne correspondent plus à la formule (1.7.18). Ceci provient d'une conductivité au courant continu qu'on peut évaluer par la formule

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \tg \delta = \sigma_0 / \omega \epsilon_0 \epsilon' \quad (2.1.2)$$

à  $1,1 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  à  $-10^\circ \text{C}$ . Comme  $\sigma_0 \neq 0$ , on en déduit à la fois

$$\sigma^+ + \sigma^- \neq 0 \quad \text{et} \quad \sigma^L + \sigma^D \neq 0.$$

4° Partant de  $\tau$  et  $\epsilon_s$  on peut avec la formule (1.7.21) calculer la conductivité à haute fréquence. On obtient:

$$\sigma_\infty = \sigma_0 + \epsilon_0 \epsilon_s / \tau = 1,6 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{ à } -10^\circ \text{C}. \quad (2.1.3)$$

5° Comme  $\sigma_\infty \gg \sigma_0$ , on a une sorte de défaut qui est majoritaire, c'est-à-dire

$$\text{soit } \sigma^+ + \sigma^- \gg \sigma^L + \sigma^D \quad (\text{ions majoritaires})$$

$$\text{soit } \sigma^L + \sigma^D \gg \sigma^+ + \sigma^- \quad (L, D \text{ majoritaires}).$$

Ces défauts majoritaires produisent la constante diélectrique statique élevée, qui est approximativement inversement proportionnelle à la température absolue. D'après les formules (1.7.19) et (1.7.20) ceci n'est possible que si le caractère majoritaire subsiste dans le domaine de température considéré. On ne peut pas dire quelle sorte de défaut est majoritaire, ni quelles sont les mobilités.

## b) Glace dotée d'acide fluorhydrique

Pour répondre aux questions ci-dessus, STEINEMANN *et al.*<sup>13) 15) 16)</sup> ont essayé de doter la glace de différentes impuretés et c'est avec de l'acide fluorhydrique qu'ils ont observé les effets les plus marqués et les mieux reproductibles, consistant essentiellement en une variation avec la concentration de la constante diélectrique statique et de la fréquence de relaxation. En faisant l'hypothèse que les molécules HF prennent dans le réseau la place d'une molécule H<sub>2</sub>O, on a ainsi au voisinage de chaque F une valence où il manque un proton, c'est-à-dire un  $L$ . Si l'énergie nécessaire pour écarter ce  $L$  de la molécule de HF n'est pas trop élevée, et si la température est assez haute, chaque HF livre ainsi un  $L$  qui peut contribuer à la conductivité  $\sigma^L$ . (Si l'énergie est trop grande, ou la température trop basse, la libération se fait selon la loi d'action de masse, et on obtient les mêmes résultats que ci-dessous pour les ions.) En admettant que dans la glace pure on a la loi d'action de masse pour la concentration d'équilibre

$$n^L \cdot n^D = k_1(T) \quad (2.1.4)$$

on peut établir la relation ( $N_F$  = concentration de HF)

$$n^L = n^D + N_F \quad (2.1.5)$$

d'où

$$n^L = \frac{1}{2} N_F \left( 1 + \sqrt{1 + 4 k_1 / N_F^2} \right) \quad (2.1.6)$$

$$n^D = \frac{1}{2} N_F \left( -1 + \sqrt{1 + 4 k_1 / N_F^2} \right).$$

Avec les mobilités  $\mu^L, \mu^D$  et les charges  $e^L = e^D$  (cf. 1.9) on obtient pour la conductivité

$$\sigma^{LD} = e^L (\mu^L n^L + \mu^D n^D). \quad (2.1.7)$$

Pour avoir une vue plus claire des différents cas possibles, il convient d'introduire les variables sans dimension suivantes

$$m = (\mu^L - \mu^D) / (\mu^L + \mu^D) \quad -1 \leq m \leq +1 \quad (2.1.8)$$

$$S^L = (\sigma^L + \sigma^D)_{N_F \neq 0} / (\sigma^L + \sigma^D)_{N_F = 0} \quad (\text{conductivité réduite}) \quad (2.1.9)$$

$$v = \frac{1}{2} N_F / \sqrt{k_1} \quad (\text{concentration réduite}) \quad (2.1.10)$$

on obtient

$$S^L = \sqrt{1 + v^2} + m v. \quad (2.1.11)$$

La fonction  $S^L$  est représentée pour différentes valeurs de  $m$  dans la Figure 8.

Les molécules de HF peuvent également dissocier en ions, comme dans l'eau. Cependant, on le verra plus loin, la constante de dissociation est

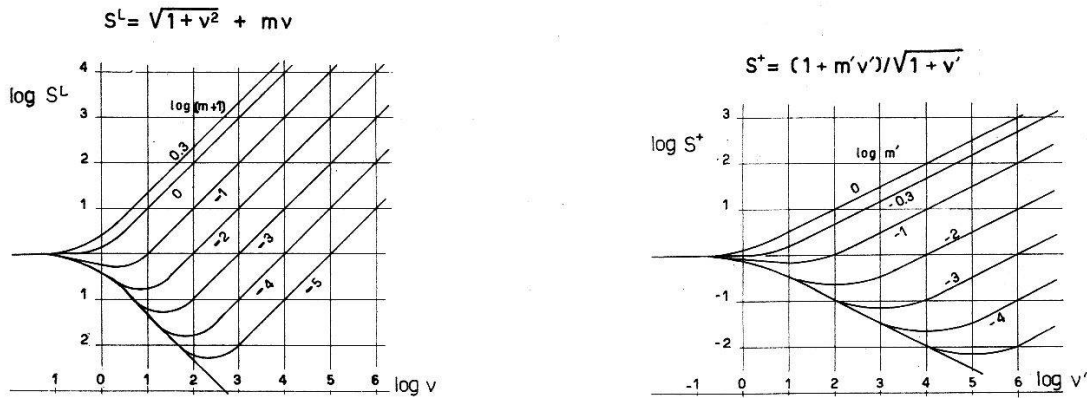


Fig 8.

Conductivités spécifiques en fonction de la concentration (grandeurs réduites)

très petite, et il faut par conséquent appliquer la loi d'action de masse:

$$n^+ N'_F = k_F N_F \quad (2.1.12)$$

où  $N'_F$  est la concentration des molécules dissociées. Comme on a pour la glace pure

$$n^+ n^- = k_0(T) \quad (2.1.13)$$

et la condition de neutralité

$$n^+ = n^- + N'_F \quad (2.1.14)$$

on obtient

$$n^+ = [k_0 (1 + k_F N_F / k_0)]^{1/2} \quad (2.1.15)$$

$$n^- = [k_0 / (1 + k_F N_F / k_0)]^{1/2}.$$

Avec les mobilités  $\mu^+, \mu^-$  et les charges  $e^+ = e^-$  il est également favorable d'introduire les variables sans dimension

$$m' = \mu^+ / (\mu^+ + \mu^-) \quad 0 \leq m' \leq 1 \quad (2.1.16)$$

$$v' = k_F N_F / k_0 \quad (2.1.17)$$

$$S^+ = (\sigma^+ + \sigma^-)_{N_F \neq 0} / (\sigma^+ + \sigma^-)_{N_F = 0} \quad (2.1.18)$$

ce qui donne

$$S^+ = (1 + m' v') (1 + v')^{-1/2}. \quad (2.1.19)$$

La fonction  $S^+$  est également représentée dans la Figure 8.

Pour avoir le comportement électrique du cristal à une certaine température, il faut superposer les deux schémas, avec les abscisses décalées de  $\log 2 k_F \sqrt{k_1}/k_0$  et les ordonnées de  $\log [(\sigma^L + \sigma^D)_{N_F=0} / (\sigma^+ + \sigma^-)_{N_F=0}]$  et choisir les deux courbes correspondant aux valeurs correctes de  $m$  et  $m'$ . Si les deux courbes ne se coupent pas, le caractère majoritaire reste indépendamment de la concentration. Si elles se coupent, il change de côté, et on doit observer deux minima de la constante diélectrique statique. De toute façon, pour les hautes concentrations, les valences libres sont toujours majoritaires, car leur nombre est proportionnel à  $N_F$  tandis que celui des ions positifs n'est proportionnel qu'à  $(N_F)^{\frac{1}{2}}$ . Considérons le résultat des mesures de STEINEMANN (Fig. 17<sup>16</sup>), à  $-3^\circ\text{C}$ ) où  $\varepsilon_s$  a un minimum pouvant descendre à  $1 \pm 2$  (communication privée) pour  $N_{F_1} = 3 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$  et pour  $N_{F_2} = 1,5 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Si l'hypothèse ci-dessus est valable, on peut dire que pour

$$\begin{array}{ll} N_F > N_{F_1} & \text{les défauts de valence sont majoritaires} \\ N_{F_1} > N_F > N_{F_2} & \text{les ions sont majoritaires} \\ N_{F_2} > N_F & \text{les défauts de valence sont majoritaires.} \end{array}$$

Ainsi la *constante diélectrique de la glace pure* est produite par le mouvement des *défauts de valence*. On peut donc appliquer les formules (1.7.19) et (1.7.20) en y faisant  $\sigma^L + \sigma^D \gg \sigma^+ + \sigma^-$ . En introduisant les valeurs mesurées pour  $\varepsilon_s$ ,  $r$ ,  $a$ ,  $b$  et  $T$ , on peut déterminer les charges effectives

$$p = 2,0 e \quad (2.1.20)$$

$$q = 0,6 e$$

où  $e$  est la charge élémentaire.

Dans le domaine moyen  $N_{F_2} < N_F < N_{F_1}$ , on a les conductivités

$$\sigma_0 (= \sigma_F) = 2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{ et } \sigma_\infty - \sigma_0 (= \sigma_D) \leq 6 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}.$$

Ainsi,  $\sigma_\infty$  n'est que légèrement supérieur à  $\sigma_0$ , au maximum d'environ 30%. Le caractère majoritaire des ions n'est donc pas très bien tranché. Ceci se manifeste également par la valeur relativement faible de la constante diélectrique dans ce domaine. Avec les valeurs ci-dessus, et d'après les formules du paragraphe 1.7, elle doit être environ 27, ce qui correspond à la valeur expérimentale. Si on pouvait augmenter la concentration d'un facteur 10 ou plus, les  $L$  redeviendraient nettement majoritaires et la constante diélectrique remonterait à sa valeur de 100 environ (s'il ne se produit pas des effets exclus dans nos hypothèses, par exemple des associations).

Lorsque la température décroît, les deux minima s'écartent (loc. cit. Fig. 13 et 14). Dans la représentation avec  $S^L$  et  $S^+$  cela revient à modifier la position relative des deux courbes, en déplaçant la courbe  $S^+$  vers le haut et vers la gauche. Ceci est en accord avec les énergies d'activation qui seront discutées plus loin.

La fréquence de relaxation augmente aussi avec la concentration. Avant le premier minimum de  $\varepsilon_s$  on a  $\sigma^+ + \sigma^- \ll \sigma^L + \sigma^D$  et  $\sigma^L \simeq \sigma^D$  de sorte que la variation de  $1/\tau$  est faible. Entre les deux minima, les conductivités  $\sigma^+$  et  $\sigma^L$  sont environ égales et comme  $1/\tau$  est proportionnel à  $\sigma^+ + \sigma^L$ , il croît environ comme  $(N_F)^{\frac{1}{2}}$ . En-dessus du deuxième minimum,  $\sigma^L$  devenant majoritaire,  $1/\tau$  croît avec  $N_F$ . Ce domaine n'est pas atteint à  $-3^\circ\text{C}$  car on ne peut pas augmenter la concentration au-delà d'une certaine limite (env.  $10^{25} \text{ m}^{-3}$ ), mais à  $-36^\circ\text{C}$  on observe une augmentation de la pente (loc. cit. Fig. 19). Ce n'est que dans ce domaine qu'on peut interpréter la valeur de l'énergie d'activation  $E_\tau$ , car entre les deux minima, la fréquence de relaxation est formée de la somme de deux fonctions exponentielles en  $1/kT$ .

Si la *mobilité des L* était inférieure à celle des *D*, on aurait  $m < 0$  dans la représentation de  $S^L$  et la courbe aurait un minimum. Comme aux faibles concentrations la fréquence de relaxation est essentiellement proportionnelle à  $\sigma_\infty$ , elle devrait aussi montrer un minimum. Ceci n'étant apparemment pas le cas (et étant confirmé par des mesures directes de  $\sigma_\infty$ ) on peut en déduire que  $m \gtrsim 0$  et que la mobilité des *L* est au moins égale à celle des *D*.

La dispersion des mesures pour  $\varepsilon_s$  et  $1/\tau$ , due à la formation de charges spatiales et à une erreur sur  $N_F$ , ne permettent qu'une interprétation qualitative, mais elles sont maintenant reprises dans de meilleures conditions et nous espérons en augmenter la précision.

## 2.2. Conductivité à très haute et très basse fréquence

### a) Courant continu

La conductivité au courant continu de la glace pure a été mesurée (entre autres) par JOHNSTONE<sup>17)</sup> et par BRADLEY<sup>18)</sup>. Ils trouvent à  $-10^\circ\text{C}$  une valeur de  $1 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  environ, et une dépendance de la température selon une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 0,68 eV respectivement 0,53 eV. Ces mesures ont été faites dans un petit domaine de température ( $3,7 \leq 1000/T \leq 4,0$ ), de sorte que l'erreur sur l'énergie d'activation peut être assez grande. Nous avons répété cette mesure avec des monocristaux cylindriques et des électrodes d'or évaporées sous vide. Après avoir laissé les cristaux court-circuités à  $-10^\circ\text{C}$

pendant quelques jours, les électrodes se comportent normalement sans montrer d'effet redresseur et de variation de courant supérieure à quelques % en une dizaine de minutes. Avec un champ de  $2,5 \cdot 10^4$  V/m nous avons obtenu les valeurs de la Figure 9 entre  $-10$  et  $-46^\circ\text{C}$ . L'énergie d'activation est

$$0,61 \text{ eV.} \quad (2.2.1)$$

EIGEN et DE MAEYER<sup>19)</sup> ont mesuré directement la constante de dissociation des ions en appliquant aux échantillons un champ assez grand pour que tous les ions dissociés soient immédiatement attirés vers les

Conductivité au courant continu

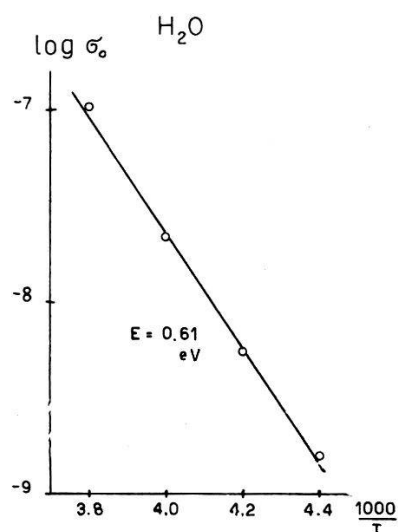


Fig. 9

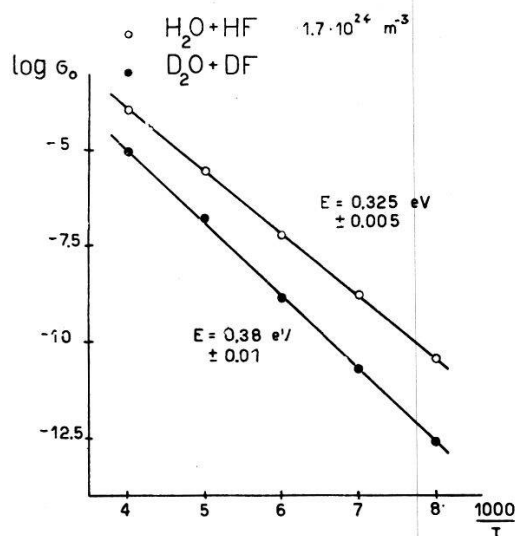


Fig. 10

électrodes avant qu'ils n'aient le temps de se recombiner. En considérant des effets secondaires, ils ont pu évaluer la constante de recombinaison et par conséquent la concentration d'équilibre. (Remarquons que ces mesures peuvent s'appliquer aussi bien aux défauts de valence qu'aux ions, et ne demandent que la majorité d'une sorte de défaut.) Il en ressort que la dissociation est très faible et que la concentration à  $-10^\circ\text{C}$  est très basse ( $3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ ) ce qui donne la grande mobilité ionique de

$$2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs.} \quad (2.2.2)$$

#### b) Glace dotée d'acide fluorhydrique

La conductivité au courant continu  $\sigma_0$  est égale à la conductivité à basse fréquence  $\sigma_F$  de STEINEMANN, et proportionnelle à la racine de la concentration. Nous avons effectué des mesures avec de la glace très impure ( $N_F = 1,7 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ,  $\sigma_0 = 2,1 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  à  $-10^\circ\text{C}$ ) et des électrodes «sandwich» (cf. 3.1), qui nous ont assuré une bonne reproduc-

tibilité et surtout une grande variation de la température, qui en produisant une variation de  $\sigma_0$  de six décades, permet de déterminer l'énergie d'activation avec assez de précision (Fig. 10). Celle-ci est de

$$0,325 \pm 0,005 \text{ eV} \quad (2.2.3)$$

ce qui concorde avec la valeur indiquée par STEINEMANN.

### c) Glace D<sub>2</sub>O dotée de DF

Nous avons mesuré la conductivité de la glace lourde dotée de DF et avec des électrodes sandwich de DF également (Fig. 10). On observe une énergie d'activation de

$$0,38 \pm 0,01 \text{ eV}. \quad (2.2.4)$$

### d) Conductivité à haute fréquence de la glace dotée de HF

Nous avons mesuré à des fréquences entre 10 et 250 kcs la conductivité de la glace dotée de HF en fonction de la température et de la concentration. A  $-54^\circ\text{C}$  on a nettement une relation linéaire entre  $\sigma_\infty$  et la concentration. Comme dans ces conditions les  $L$  sont certainement majoritaires, ceci confirme l'hypothèse proposée pour l'inclusion du HF

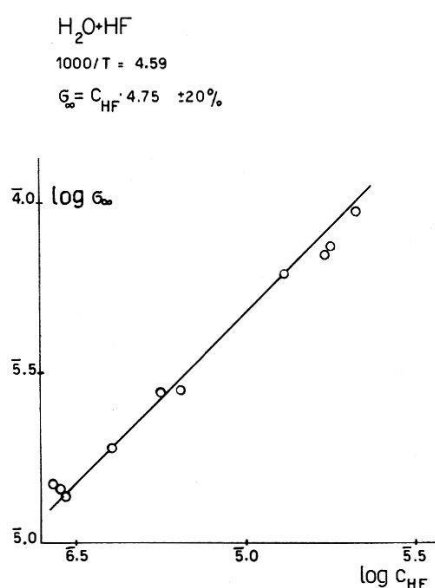


Fig. 11

Conductivité à haute fréquence en fonction de la concentration à  $-55^\circ\text{C}$

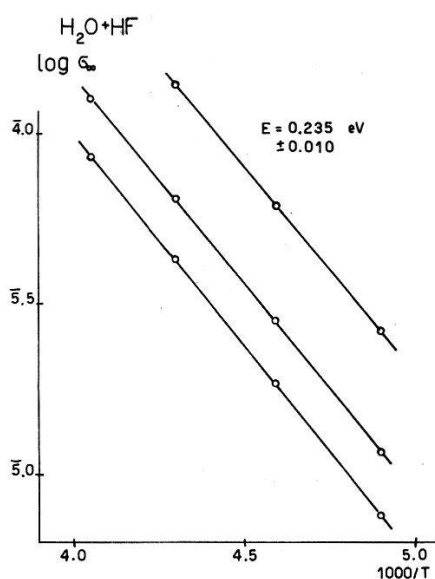


Fig. 12

Conductivité à haute fréquence en fonction de la température ( $c = 4 \cdot 10^{-6}, 6 \cdot 10^{-6}, 1,2 \cdot 10^{-5}$ )

dans le réseau à la place des molécules d'eau. En effet, le nombre des ions (livrés par les molécules HF) ou des valences libres liées à ces molécules avec une certaine énergie plus grande que  $kT$ , ne peut augmenter qu'avec la racine de la concentration de l'acide à cause de la loi d'action de masse.

D'autre part le nombre des  $L$  est égal à celui des molécules de HF et par conséquent indépendant de la température. On peut donc calculer la mobilité, qui est seule responsable de la variation de  $\sigma_\infty$  avec la température. On obtient ainsi à  $-54^\circ\text{C}$  (Fig. 11)

$$\sigma_\infty = N_F \cdot 1,6 \cdot 10^{-28} \quad \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \quad (2.2.5)$$

d'où, avec  $e^L = \mathbf{q} \cdot 2b/\mathbf{r}$

$$\mu^L = (2,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs} \quad (2.2.6)$$

ou bien

$$\mu^L = 5,8 \cdot 10^{-4} \exp E_{\mu L} / kT \quad \text{m}^2/\text{Vs} \quad (2.2.7)$$

$$E_{\mu L} = (0,235 \pm 0,010) \text{ eV}. \quad (2.2.8)$$

### 2.3. Effets de charges spatiales

Lorsque les électrodes sont imperméables aux différentes charges, celles-ci, se déplaçant sous l'action d'un champ électrique, s'accumulent et forment une charge spatiale répartie, qui produit une élévation de la constante diélectrique et un abaissement de la conductivité. Ces variations sont spécialement sensibles aux basses fréquences: la conductivité tombe à zéro, et la constante diélectrique atteint des valeurs qui peuvent dépasser 10000. La théorie de ce phénomène a été développée d'abord par JAFFÉ<sup>20)</sup> (puis par ses collaborateurs) pour le cas statique, et par MACDONALD<sup>21)</sup> pour un champ alternatif. Les premières observations ont été faites par OPLATKA<sup>22)</sup> sur de la glace assez impure (conductivité de l'eau  $0,8 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ , et conductivité de la glace à  $-5^\circ\text{C}$   $0,8 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ). Il a trouvé avec des électrodes massives en or, qu'il se forme une charge spatiale si la glace cristallise en présence de l'air atmosphérique, ou si l'eau contient de l'acide carbonique. Ceci se manifeste par une distorsion du potentiel statique le long de l'échantillon, une forte augmentation de la constante diélectrique apparente, et une chute du courant en fonction du temps. En interprétant ses mesures avec les formules de JAFFÉ il obtient à  $-5^\circ\text{C}$  pour la mobilité, la diffusion et la concentration

$$\begin{aligned} \mu &= 0,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs} & D &= 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} & (2.3.1) \\ D/\mu &= 5 \text{ V} & n &= 1,2 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3} \end{aligned}$$

Malheureusement il s'est borné à montrer que les formules de JAFFÉ s'appliquent pour le déroulement temporel des phénomènes. Il ne l'a pas prouvé pour la dépendance de la longueur de l'échantillon et de la tension appliquée, n'ayant effectué ses mesures que pour une seule valeur de celles-ci. C'est pourquoi on ne peut pas attribuer une bien grande certitude aux valeurs (2.3.1) car il est presque certain que la théorie de JAFFÉ constitue un cas idéalisé qui ne s'applique à la glace qu'avec certaines précautions après élimination des effets secondaires.

STEINEMANN a aussi observé une charge spatiale que suit assez bien la théorie de MACDONALD. L'augmentation de la constante diélectrique  $\Delta\epsilon_s$  (loc. cit. Fig. 13) tend à devenir proportionnelle aux très basses fréquences à  $(\sigma_F)^{\frac{1}{2}}$  c'est-à-dire à  $n^{\frac{1}{2}}$  comme le prévoit la théorie. D'autre part elle est proportionnelle à la longueur du cristal (loc. cit. Fig. 21). On peut en évaluer la concentration des charges mobiles:

$$n = \left( \frac{\Delta\epsilon_s}{e} \right)^2 \frac{32 \pi^2 \epsilon_0 D}{\epsilon e \mu} = 10^{19} \text{ m}^{-3} \quad (2.3.2)$$

ce qui donne avec  $\sigma \sim 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  une mobilité de

$$\mu = 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs}. \quad (2.3.3)$$

Nous avons fait des mesures avec un *champ continu superposé*<sup>14)</sup>. On observe une forte diminution de  $\Delta\epsilon_s$  et  $\sigma_0'$  devient également plus petit, ce qui pourrait s'interpréter par des charges amassées aux électrodes et à mobilité réduite. Cet effet sera utilisé dans des mesures ultérieures destinées à obtenir  $\epsilon_s$  avec plus de précision.

## 2.4. Interprétation

### a) Défauts de valence

En se fondant sur les résultats précédents et en tenant compte de la relation linéaire entre la conductivité à haute fréquence et la concentration de l'acide fluorhydrique, on peut attribuer à la mobilité des  $L$  la valeur

$$\mu^L = 5,8 \cdot 10^{-4} \exp(-E_1^L/kT) \text{ m}^2/\text{Vs} \quad (2.4.1)$$

avec l'énergie d'activation pour le déplacement

$$E_1^L = (0,235 \pm 0,010) \text{ eV}. \quad (2.4.2)$$

D'autre part, comme ni la fréquence de relaxation, ni la conductivité à haute fréquence ne manifestent un minimum en fonction de la concentration, on peut attribuer à la conductivité des  $D$  une valeur voisine ou inférieure à celle des  $L$

$$\mu^D \lesssim \mu^L \quad (2.4.3)$$

$$n^L e^L \mu^L \leq \sigma^L + \sigma^D \leq 2 n^L e^L \mu^L. \quad (2.4.4)$$

Comme

$$\sigma_\infty (\text{pur}) = 1,6 \cdot 10^6 \exp(-0,575 \text{ eV}/kT) \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \quad (2.4.5)$$

on obtient pour la concentration des défauts dans la glace pure, en admettant que les énergies d'activation de la mobilité des  $L$  et des  $D$  sont à peu près égales

$$n_0^L = n_0^D = (3 \pm 1) \cdot 10^{29} \exp(-E^{LD}/2 kT) \text{ m}^{-3} \quad (2.4.6)$$

$$\frac{1}{2} E^{LD} = 0,340 \pm 0,02 \text{ eV}.$$

L'énergie de formation d'une paire de défauts de valence est ainsi dans la glace pure de 0,68 eV.

### b) Ions

La mobilité spécifique des ions, d'après les mesures de EIGEN confirmées par celles de STEINEMANN, peut être évaluée à  $1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs}$  à  $-10^\circ \text{C}$ . C'est une valeur anormalement haute, qui, pour des raisons exposées plus bas, permet d'admettre que le transfert des protons se fait par effet

tunnel, et que leur mobilité est indépendante de la température. Ainsi, l'énergie d'activation de la conductivité au courant continu de la glace dotée de HF représente la moitié de l'énergie  $E_F^+$  nécessaire à ioniser une molécule de HF :

$$E_F^+ = 2 \cdot (0,325 \pm 0,005) = 0,65 \pm 0,01 \text{ eV} . \quad (2.4.7)$$

De même celle de la glace pure représente la moitié de l'énergie  $E^+$  nécessaire à produire une paire d'ions à partir de deux molécules d'eau :

$$E^\pm = 2 \cdot (0,61 \pm 0,05) = 1,2 \pm 0,1 \text{ eV} . \quad (2.4.8)$$

La concentration d'équilibre étant d'après EIGEN  $3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  à  $-10^\circ \text{C}$ , on peut poser :

$$n_0^+ = n_0^- = 1,2 \cdot 10^{28} \exp(-0,6 \text{ eV}/kT) \text{ m}^{-3} . \quad (2.4.9)$$

D'autre part, comme on a d'après STEINEMANN pour la glace dotée de HF à  $-10^\circ \text{C}$

$$\sigma_F = \sigma_0 = 1,6 \cdot 10^{-15} \cdot (N_F)^{\frac{1}{2}} \quad \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \quad (2.4.10)$$

on obtient pour la constante de dissociation de l'acide fluorhydrique

$$k_F = 1,6 \cdot 10^{29} \exp(-E_F^+/kT) \text{ m}^{-3} . \quad (2.4.11)$$

La différence entre les énergies  $E_F^+/2 = 0,325 \text{ eV}$  et l'énergie d'activation de  $\sigma_0$  pour la glace  $\text{D}_2\text{O}(\text{DF})$  peut être attribuée à la mobilité des ions  $\text{D}_3\text{O}^+$ , si on admet que ceux-ci nécessitent la même énergie de dissociation que les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

### 2.5. Discussion du mécanisme de transfert

Si à partir de la formule classique pour la mobilité nous évaluons la probabilité de transfert en utilisant les valeurs trouvées par EIGEN, on obtient

$$p_0^+ = 10^{14} \text{ s}^{-1} . \quad (2.5.1)$$

Comme le facteur classique  $\nu$  est généralement de cet ordre de grandeur, la hauteur du seuil de potentiel devrait être de l'ordre de  $kT$ , ce qui est au moins dix fois plus petit que les énergies calculées par LIPPINCOTT et SCHROEDER<sup>23</sup>). D'autre part, même si la barrière de potentiel est si basse, elle permet a fortiori un passage du proton par effet tunnel, de sorte qu'il ne reste que la formule quantique pour interpréter la mobilité.

Nous avons vu au chapitre 1.6 qu'elle atteint une valeur limite aux basses températures, indépendante de la séparation des niveaux. D'après (1.6.2) on obtient

$$\mu_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs} . \quad (2.5.2)$$

C'est l'ordre de grandeur trouvé expérimentalement et c'est ce qui soutient l'hypothèse suivante :

pour le transfert des ions, la séparation des deux niveaux  $\Delta E_0$  doit être égale au moins à  $kT$  (env.  $2 \cdot 10^{-2}$  eV) de sorte que l'effet tunnel se produit complètement.

BAKER a calculé  $\Delta E_0$  et trouve une valeur s'exprimant approximativement par la formule

$$\log \Delta E_{0(\text{eV})} \cong 25,4 - 11,1 r_{(\text{\AA})} \quad (2.5.3)$$

ce qui nécessite une distance  $r$  de 2,5 Å environ, c'est-à-dire plus que la distance moyenne mesurée. Mais il faut remarquer que la formule ci-dessus n'est valable que pour des potentiels de Morse. Le potentiel réel des protons peut en différer passablement et provoquer une différence de 10% pour le coefficient de  $r$ . D'autre part, la liaison O — O effectuée, comme l'ont montré LIPPINCOTT et SCHROEDER, des oscillations longitudinales de basse fréquence (env.  $6 \cdot 10^{12}$  s<sup>-1</sup>) de sorte que pour les températures considérées plusieurs niveaux peuvent être excités et provoquer des variations de  $r$  atteignant en tout cas 10%.

Si on substitue à l'hydrogène du deutérium, les niveaux  $E_0$  et  $E_1$  sont abaissés d'un facteur voisin de l'unité ( $\sqrt{2}$  pour un oscillateur harmonique). Par contre les énergies  $\Delta E_0$  et  $\Delta E_1$  sont, d'après les calculs de BAKER, inférieures de plusieurs puissances de dix. On a par exemple pour des potentiels de Morse

$$\log \Delta E_0(\text{D})_{(\text{eV})} \cong 30,9 - 14,2 r_{(\text{\AA})} \quad (2.5.4)$$

ce qui donne pour  $r = 2,5$  Å  $\Delta E_0(\text{D}) = 2 \cdot 10^{-4}$  eV au lieu de  $2 \cdot 10^{-2}$  eV. Ainsi, alors que pour l'hydrogène l'énergie  $\Delta E_0(\text{H})$  est de l'ordre de  $kT$  dans le domaine de température considéré, et pas très éloigné de  $E_1$ , l'énergie  $\Delta E_0(\text{D})$  du deutérium est par contre beaucoup plus petite, de sorte qu'on ne peut mesurer qu'un segment de la partie exponentielle de la courbe de la Figure 5. Il n'est pas certain que les 0,06 eV de différence puissent être identifiés avec  $E_1 - E_0$ , car le segment mesuré peut se trouver à une des deux extrémités du domaine III-IV où l'exponentielle est multipliée encore par une fonction de la température. Néanmoins, on peut affirmer que la valeur ci-dessus représente certainement une limite inférieure pour  $E_1 - E_0$ . On peut représenter les énergies par la Figure 12.

Pour les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ou  $\text{OH}^-$ ), les deux niveaux inférieurs sont assez proches du maximum médian du potentiel pour que leur espacement, qui mesure l'interaction, soit assez grand. Les niveaux supérieurs sont voisins ou au-dessus du seuil, et s'ils sont excités, ils assurent de toute façon le passage. Pour les ions  $\text{D}_3\text{O}^+$  (ou  $\text{OD}^-$ ) les deux niveaux inférieurs

sont plus éloignés du seuil, de sorte que leur espacement  $\Delta E_0(D)$  est beaucoup plus petit que  $\Delta E_0(H)$ . Les niveaux supérieurs sont assez voisins du seuil pour assurer le passage par effet tunnel.

Les niveaux situés au-dessus du seuil de potentiel ne sont que très faiblement excités, puisque la température est limitée à 273° K. Leurs fonctions d'onde sont analogues à des fonctions d'oscillateurs harmoniques et comme ceux-ci ont une polarisabilité indépendante de la température, ils donnent lieu à une mobilité constante de l'ordre de  $\mu_0$ .

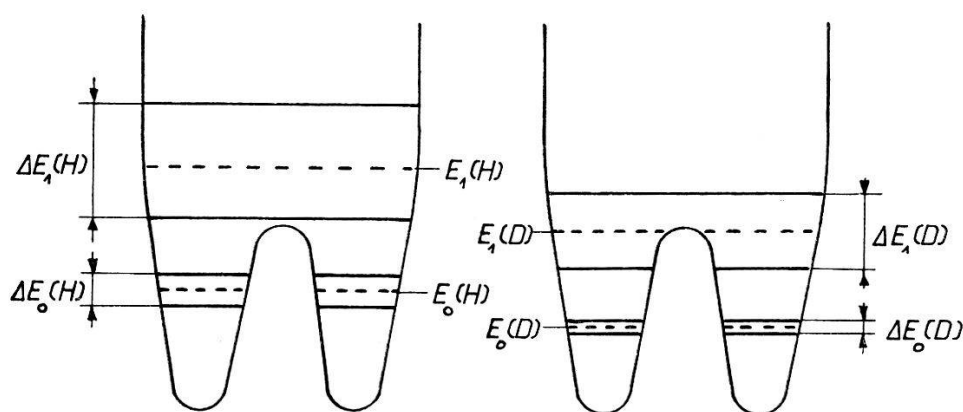


Fig. 12

Niveaux énergétiques du proton et du deuteron

Le transfert des défauts de valence  $L$  et  $D$  peut aussi s'interpréter par une considération semblable. Comme la mobilité est environ 1000 fois plus petite que  $\mu_0$  et qu'elle varie exponentiellement avec la température, on peut dire qu'on se trouve dans le domaine III-IV. L'énergie  $\Delta E_0$  doit être au moins  $10^4$  fois plus petite que  $E_1^L$  (ce qui donne  $10^{-5}$  eV). Comme la séparation des niveaux est une fonction quasi exponentielle du produit de la largeur du seuil et de la racine de sa hauteur, et de la masse, il est possible que le seuil soit trop large pour permettre un effet tunnel, ou alors si le transfert a lieu par rotation de toute la molécule, que la masse soit trop grande. Si on veut atteindre la valeur maximale de la mobilité, on doit abaisser la température d'un facteur  $10^4$ , ce qui donne 0,03° K. Ainsi on ne peut s'attendre avec un cryostat à air ou même à hélium liquide, à observer une mobilité anormale des défauts de valence  $L$  et  $D$ .

## 2.6. Comparaison avec des résultats antérieurs

Les énergies des processus de déplacement et de production des défauts, telles qu'elles sont obtenues ci-dessus, diffèrent de celles citées par STEINEMANN<sup>16)</sup> pour la raison suivante. Admettant que la constante diélectrique de la glace dotée de HF est causée par les ions positifs pour les concentrations moyennes (ce qui est exact), il interprète l'énergie

d'activation du temps de relaxation (0,23 eV) comme la somme de l'énergie pour la mobilité des  $\text{H}_3\text{O}^+$  et la moitié de l'énergie de dissociation de l'acide. Mais ainsi que nous l'avons montré au chapitre 2.1.b, on n'a pas dans le domaine considéré un caractère majoritaire bien défini des  $\text{H}_3\text{O}^+$ , de sorte que l'énergie d'activation de  $\tau$  (ou de  $\sigma_\infty$ ) ne peut leur être attribuée univoquement. Pour des concentrations égales, mais à une température beaucoup plus basse, les valences vides deviennent nettement majoritaires (ce qui est confirmé par la proportionnalité entre  $\sigma_\infty$  et la concentration) et là il est donc justifié, pour les raisons données plus haut, d'identifier l'énergie d'activation à celle de leur mobilité.

D'autre part, la théorie ci-dessus permet d'attribuer l'énergie de 0,325 eV de la conductivité statique de la glace dotée de HF uniquement aux ions positifs, tandis que STEINEMANN y inclut encore l'énergie de la mobilité des  $L$  sans justification théorique.

Ces différences, auxquelles s'ajoute encore l'hypothèse de l'effet tunnel des protons pour le transfert des états ioniques, expliquent ainsi les résultats divergents des interprétations.

### 3. Procédés expérimentaux

#### 3.1. Production des cristaux

L'eau utilisée pour la production des cristaux de glace est prise à la conduite de la ville, additionnée de permanganate de potassium pour en détruire les restes organiques, puis distillée dans un appareil de verre. Ensuite elle est stockée dans une bouteille de polyéthylène reliée à l'air extérieur par un filtre de potasse caustique qui élimine l'oxyde de carbone. Elle est ensuite aspirée, selon les besoins, à travers une colonne de polyéthylène contenant environ 200 cm<sup>3</sup> d'échangeur d'ions mixte, puis à travers une cellule (polyéthylène avec électrodes de platine) pour le contrôle de la conductivité, d'où elle passe dans le moule qui est évacué par une trompe à eau. L'échangeur d'ions comprend du Dowex 2 et du Dowex 50 mélangés. Pour le régénérer, on sépare les deux sortes dans une solution concentrée de sel (le Dowex 50 est plus léger que le Dowex 2) et on peut réactiver chaque composante séparément. L'eau ainsi purifiée a une conductivité à 20°C inférieure à  $2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ .

Le moule où croît le cristal se compose d'un tube de polyéthylène ( $\varnothing 25 \text{ mm}$ ,  $L = 10\text{--}20 \text{ cm}$ ) à paroi mince (0,2 mm), tel qu'on en trouve dans le commerce pour l'emballage (Fig. 13, 1). Il est fermé en haut par un bouchon de polyéthylène serré par une bride de laiton, et en bas par un bouchon de plexiglas évidé(2) qui s'amenuise pour former un capillaire de 1 mm de diamètre et de 20 mm de long; celui-ci est terminé par une cavité(3) fermée par un bouchon de plexiglas également. Comme le cristal

croît de bas en haut, il se produit dans le capillaire un monocristal (d'orientation désirée en mettant un germe dans la cavité) qui remplit ensuite tout le tube de polyéthylène, et qui est facilement reconnaissable si on l'observe entre deux filtres polarisants.

Le *cryostat* où sont produits les cristaux comprend un récipient(5) isolé thermiquement contenant une réserve de froid sous forme de quelques kilos de CO<sub>2</sub> solide, et un cylindre d'aluminium(4) avec un bain d'alcool

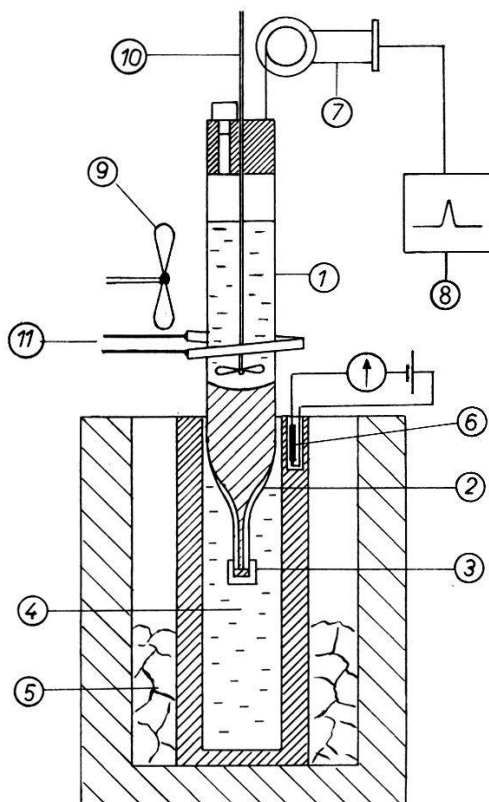


Fig. 13

Cryostat pour la production de monocristaux

éthylque. Sa température est contrôlée par une résistance NTC(6). Le moule est suspendu à un treuil à relais électrique(7), recevant les impulsions d'un générateur(8), qui le descend dans le bain d'alcool à une vitesse réglable entre 400 et  $\frac{1}{100}$  micron/sec. L'interphase atteignant rapidement une position d'équilibre, on peut ainsi prescrire la vitesse de croissance. Le gradient de température peut être également changé en chauffant l'eau par le rayonnement d'une spire de kanthal(11): le courant de chaleur transmis au cryostat est alors plus grand d'où un plus fort gradient de température, au voisinage de l'interphase. L'effet peut être encore augmenté en créant une forte turbulence au moyen de l'agitateur(10) composé d'une hélice de laiton enrobée de PVC-dur et d'un axe de nylon flexible de 0,8 mm  $\varnothing$ . En mélangeant dans le réservoir de froid(5) de l'alcool éthylique à l'oxyde de carbone, la température du bain(4) est

voisine de  $-60^{\circ}\text{C}$  au bord supérieur du récipient, donnant un gradient de l'ordre de  $50^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ . Dans certains cas, par exemple pour l'inclusion d'une forte quantité d'impuretés, il est nécessaire d'avoir un gradient plus petit, et il suffit d'ajouter aux blocs de  $\text{CO}_2$  du tétrachloréthylène pour que la température du bain soit voisine de  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Pour produire des *cristaux très purs*, nous les laissons croître normalement jusqu'à ce qu'ils commencent à remplir le tube de polyéthylène; là on adjoint à l'eau un mélange actif d'échangeur d'ions pulvérisé. Il peut être maintenu en suspension par brassage, et élimine ainsi les impuretés qui viennent contaminer l'eau. Si la vitesse de croissance est assez petite, le brassage devient superflu, le mouvement brownien des grains de Dowex déposés à la surface de la glace suffisant à les empêcher d'être pris dans celle-ci. Ce procédé a de plus l'avantage de purifier l'eau justement là où elle se solidifie et de fixer les ions rejetés par la glace. Les cristaux obtenus ainsi ont une conductivité au courant continu égale à celle citée par d'autres auteurs ( $< 10^{-7} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  à  $-10^{\circ}$ ).

En choisissant une vitesse de croissance et un gradient de température adéquats, on peut *doter* la glace d'acide fluorhydrique, jusqu'à une concentration d'environ  $10^{25} \text{ m}^{-3}$ . En général, une vitesse voisine de 1 micron/sec semble convenir, avec un gradient de température d'autant plus faible que la concentration est haute. Pour obtenir plusieurs valeurs de celle-ci en une fois, on peut multiplier de temps en temps (au cours de la croissance) la concentration de l'eau-mère par un facteur 2 ou 3 et ainsi on obtient le long du cristal une répartition exponentielle de la concentration<sup>24</sup>). Pour déterminer celle-ci, il faut fondre le cristal, et mesurer la résistance de la solution dans une cellule étalonnée à  $0^{\circ}\text{C}$  (l'erreur est inférieure à 5%). En général, la concentration des cristaux est plus petite (jusqu'à un facteur 100) que celle de l'eau-mère. Lorsque celle-ci devient trop élevée, le cristal est trouble et impropre à la mesure. Parfois des cristaux clairs à concentration élevée se troublent après une période de stockage de quelques jours à  $-10^{\circ}\text{C}$ , indiquant une agglomération des impuretés en petites bulles microscopiques.

Les *échantillons mesurés* sont des disques (diamètre 25 mm épaisseur 3–10 mm) découpés directement dans les moules à  $-15^{\circ}\text{C}$  avec une petite scie circulaire d'acier nickelé. Les faces sont ensuite polies à sec avec du papier filtre et les dimensions mesurées avec un pied à coulisse. On peut estimer l'erreur du facteur géométrique (section/épaisseur) inférieure à 10%.

Diverses sortes d'*électrodes* ont été utilisées. Des feuilles d'or et de platine (épaisseur 0,05 mm) donnent d'assez bons résultats à haute fréquence et haute température, mais n'assurent aucune reproductibilité au courant continu, celui-ci diminuant plus ou moins rapidement avec le

temps. Pour éviter une contamination superficielle et obtenir un contact étroit entre le métal et la glace, nous avons appliqué des électrodes en or par évaporation sous vide élevé. Le cristal est enfermé dans un bloc de laiton refroidi par de l'air liquide, dans une enceinte évacuée. Pour éviter les pertes par rayonnement et également pour piéger les impuretés gazeuses résiduelles, le bloc de laiton est entouré par un réservoir d'air liquide. Au moment de l'évaporation, on peut découvrir la face inférieure du cristal depuis l'extérieur de l'enceinte en tournant un clapet, dont l'axe passe par un joint de Wilson. On peut observer le creuset à travers une vitre et contrôler par transparence l'épaisseur de la couche d'or évaporée. Ces électrodes permettent des mesures satisfaisantes au courant continu, mais leur obtention est longue et délicate, de sorte qu'elles furent réservées aux cristaux très purs. Une troisième méthode consiste à évaporer l'or (à température ambiante) sur une feuille de filtre en chlorure de polyvinyle (marque Porvic) où on découpe des électrodes circulaires. Celles-ci sont ensuite humectées et appliquées sur les faces des cristaux. On a ainsi un bon contact entre le métal et la glace, et les différences de dilatation lors des variations de la température ne l'altèrent pas du tout. Pour mesurer des cristaux impurs au courant continu, on imprègne le filtre d'acide fluorhydrique dilué, et on obtient un contact complètement ohmique jusqu'aux basses températures (électrodes «sandwich»). On peut également fabriquer facilement des électrodes avec anneau de garde en collant sur le filtre avant l'évaporation des masques circulaires, qui sont ensuite détachés.

### *3.2. Mesure de la conductivité à très haute fréquence et au courant continu*

La conductivité à haute fréquence des échantillons est mesurée avec un pont (Fig. 14). La capacité  $C_x$  du cristal est compensée par un condensateur variable non étalonné  $C_1$  et la conductance  $G_x$  est environ proportionnelle à la variation de la capacité  $C_3 + C_3^*$ . Celle-ci comprend un condensateur variable  $C_3$  portant une échelle divisée de 0 à 100. Lorsque le cristal n'est pas connecté, on peut placer l'index de  $C_3$  sur 0 et équilibrer avec  $C_3^*$ . Comme on doit mesurer de petites conductances ( $\lesssim 10^{-6} \Omega^{-1}$ ) à haute fréquence (100 kcs) il faut que les capacités soient faibles. Par une disposition judicieuse des éléments on a pu les maintenir voisines de 10 pF. Le pont est alimenté par un générateur RC Philips (20 cs à 250 kcs, 10 V, 1 k $\Omega$ ). Le transformateur  $T_2$  comprend un noyau de ferrite et deux enroulements coaxiaux, mais séparés de quelques cm afin d'en diminuer la capacité. Le transformateur  $T_1$  sert d'adaptateur d'impédance. La bande de fréquence va de 5 à 265 kcs en trois domaines, correspondant à trois assortiments des conductances fixes  $G$  montés sur des fiches à trois broches. L'indicateur est un amplificateur avec œil

magique. Le pont a été directement étalonné à diverses fréquences en connectant à la place du cristal des résistances connues. La précision absolue des mesures est de 2%.

La capacité répartie le long d'une résistance fausse la valeur mesurée de celle-ci lorsque la fréquence croît. Si cette dernière est suffisamment haute, on mesure une conductance proportionnelle à la racine carrée de la fréquence. Cet effet, ainsi que la dispersion de Debye pour la conductivité, obligent à mesurer  $\sigma_{\infty}$  à plusieurs fréquences pour être sûr qu'on se trouve sur le plateau correspondant à la vraie valeur et c'est pour cette raison que la bande descend jusqu'à 5 kcs.

A 200 kcs, la conductance mesurable maximale est de  $6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ , et à 10 kcs de  $0,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ , avec une sensibilité de  $5 \cdot 10^{-3}$ .

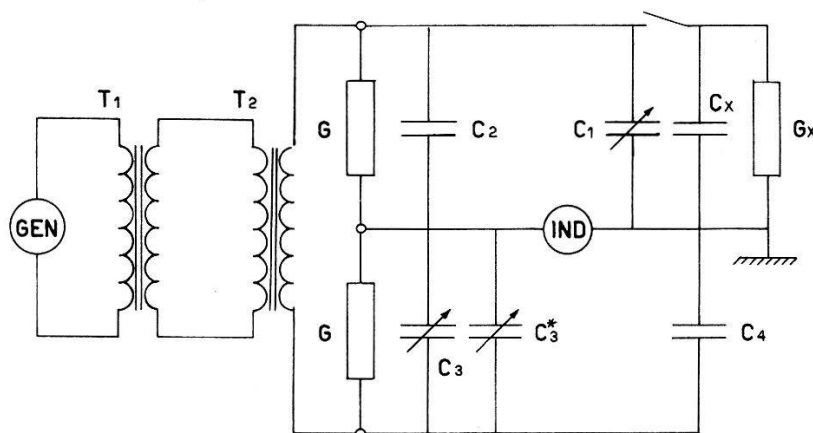


Fig. 14

Pont pour la mesure de la conductivité à haute fréquence

Pour réduire au minimum la capacité des connexions du cristal, le cryostat de mesure est monté directement sur le chassis du pont qui a ses bornes de sortie sur la plaque supérieure. L'enceinte où les cristaux sont mesurés est isolée thermiquement par des parois d'écume de plastique de 5 cm. L'air est brassé par une hélice et refroidi par un apport d'air liquide en réserve dans un vase de Dewar. Celui-ci, fermé hermétiquement, comprend une vanne à réglage manuel qui laisse s'échapper l'air s'évaporant à la suite des pertes du Dewar, et un chauffage immergé. Lorsque la température de l'enceinte monte, un couple thermoélectrique (par l'intermédiaire d'un compensateur, d'un galvanomètre et d'une cellule photoélectrique) enclanche le chauffage. Le gaz dégagé donne une surpression qui chasse de l'air liquide dans l'enceinte et la refroidit. La température est ainsi stabilisée à  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Les cristaux sont montés sur un tambour de plexiglas qu'on peut tourner depuis l'extérieur; ainsi on a la possibilité de mesurer six cristaux à la fois pour chaque température sans avoir besoin d'ouvrir le cryostat. Pour des mesures au-dessus de  $-50^\circ\text{C}$ , on peut remplacer une des parois latérales par un échangeur de

chaleur en contact avec un réservoir de  $\text{CO}_2$  solide, où une hélice assure le passage de l'air. Le couple thermoélectrique actionne alors soit l'hélice soit un chauffage placé dans l'enceinte.

La conductivité au courant continu est déterminée directement en appliquant une tension de l'ordre de 100 V au cristal et en mesurant le courant avec un électromètre Keithley muni d'un shunt décadique de précision. On peut ainsi mesurer des courants jusqu'à  $10^{-12}$  A avec une précision de 5%.

Nous tenons à remercier vivement Monsieur le Professeur P. SCHERRER du soutien efficace qu'il a accordé à ces recherches et de l'intérêt qu'il a toujours manifesté. Notre gratitude va également à Messieurs les Drs. H. GRÄNICH et A. STEINEMANN pour les discussions fructueuses des problèmes théoriques et leur assistance pour les questions d'ordre expérimental.

### Bibliographie

- 1) W. H. BARNES, Proc. Roy. Soc. [A], 125, 670 (1925).
- 2) P. G. OWSTON, J. Chimie physique 50, 13 (1953).
- 3) P. G. OWSTON, Advances in Physics, Vol. 7, Nr. 26, 171 (1958).
- 4) J. D. BERNAL et R. H. FOWLER, J. Chem. Phys. 1, 515 (1933).
- 5) H. GRÄNICH, Z. f. Krist. 110, 432 (1958).
- 6) E. O. WOLLAN, W. L. DAVIDSON et C. G. SHULL, Phys. Rev. 75, 1348 (1949).
- 7) S. W. PETERSON et H. A. LEVY, Acta Cryst. 10, 70 (1957).
- 8) N. BJERRUM, K. Danske Vid. Selsk. mat. fys. medd. 27, 56 (1951).
- 9) J. C. DECROLY, H. GRÄNICH et C. JACCARD, Helv. Phys. Acta 30, 465 (1957).
- 10) A. N. BAKER, J. Chem. Phys. 22, 1625 (1954), 25, 381 (1956).
- 11) R. P. AUTY et R. H. COLE, J. Chem. Phys. 20, 1309 (1952).
- 12) F. HUMBEL, F. JONA et P. SCHERRER, Helv. Phys. Acta 26, 17 (1953).
- 13) H. GRÄNICH, P. SCHERRER et A. STEINEMANN, Helv. Phys. Acta 27, 217 (1954).
- 14) H. GRÄNICH, C. JACCARD, P. SCHERRER et A. STEINEMANN, Helv. Phys. Acta 28, 300 (1955).
- 15) H. GRÄNICH, C. JACCARD, P. SCHERRER et A. STEINEMANN, Disc. Faraday Soc. 23, 50 (1957).
- 16) A. STEINEMANN, Helv. Phys. Acta 30, 553 et 581 (1957).
- 17) J. H. L. JOHNSTONE, Proc. Trans. Nova Scotia Inst. 13, 126 (1912).
- 18) R. S. BRADLEY, Trans. Faraday Soc. 53, 687 (1957).
- 19) M. EIGEN et L. DE MAEYER, Z. f. Elektrochemie 60, 1037 (1956).
- 20) G. JAFFÉ, Ann. d. Phys. 16, 217 (1933).
- 21) J. R. MACDONALD, J. Chem. Phys. 23, 2308 (1955).
- 22) G. OPLATKA, Helv. Phys. Acta 6, 198 (1933).
- 23) E. R. LIPPINCOTT et R. SCHROEDER, J. Chem. Phys. 23, 1099 (1955).
- 24) J. C. DECROLY et C. JACCARD, Helv. Phys. Acta 30, 467 (1957).