Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 37 (1964)
Heft: VII-VIII

Artikel: Conduction ionique dans Kl et CsI
Autor: Ecklin, D. / Nadler, C. / Rossel, J.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-113512

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: 14.12.2025

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

Conduction ionique dans KI et CsI

par **D. Ecklin, C. Nadler** et **J. Rossel**

Institut de Physique, Université de Neuchâtel

(16 V 64)

Introduction

Ces mesures ont été entreprises pour étendre les résultats déjà obtenus[1]) sur l'influence d'ions positifs divalents dans la conduction ionique de cristaux d'halogénures d'alcalins, en relation avec l'émission d'une composante luminescente de CsI pur liée probablement aux lacunes cationiques. Il apparaît que l'association de ces lacunes à des ions divalents affaiblit la transition radiative vers les températures inférieures et en même temps se manifeste par une réduction de la conduction ionique.

Le but de ce travail est d'étudier cet effet à la fois pour CsI et KI et d'en tirer des données comparatives sur la mobilité des lacunes des deux types et les diverses énergies d'activation.

Méthode expérimentale

On a utilisé des cristaux produits et purifiés par fonte zonale et des cristaux dotés en Mg^{++}, Ca^{++} et Sr^{++} par la méthode de KYROPOULOS.

Fonte zonale. Le dispositif est essentiellement celui décrit dans [1]). L'opération doit se faire avec des cristaux exempts d'eau et d'oxygène. Nous avons fondu sous vide à la flamme, la substance placée dans une nacelle en quartz. La nacelle est scellée sous vide après introduction de quelques grains d'iode qui jouent le rôle de «getter» pour OH^- et O^{--}. Durant la fonte, le col de la nacelle est maintenu à température ambiante, il s'y condense l'iode en excès; son corps est à 400° C approximativement tandis que la zone est fondue par le rayonnement d'un anneau de silibore lui-même chauffé par haute fréquence.

Après 20 passages à 16,8 mm/heure, le tout est refroidi très lentement. La nacelle est cassée et le cristal scié au fil mouillé puis poli à l'alcool sur une polisseuse, en forme de parallélipipède rectangle de $5 \times 3 \times 3$ mm environ.

Etant donné les faibles concentrations en impuretés, il a fallu faire appel à des analyses chimiques délicates. On a pu mettre en évidence pour le KI le déplacement, avec la zone, des ions Fe, Cu, Zn, Ag, Mg, Ca et Sr. Des analyses par dilution isotopique et spectrographe de masse*) ont montré une concentration en Ca^{++} de l'ordre du ppm et inférieure au ppm en Sr^{++}, pour KI et CsI (Tableau 1).

---

*) Nous remercions le Dr HIRTH, attaché au laboratoire du Prof. GEISS de l'Université de Berne, qui a bien voulu procéder à ces analyses.

Tableau 1

Cristal	Ca^{++}	Sr^{++}
F_7 t_1	9,4 ppm	0,52 ppm
F_7 m	2,3	$<0{,}005$
E_{17}	$<2{,}7$	$<0{,}06$
E_{23}	<2	1,2

Mesures de $\sigma(T)$. Les mesures de la conductivité σ en fonction de la température ont été effectuées entre 20 et 560°C, avec un dispositif analogue à celui déjà décrit dans[1]). Au cristal placé dans un thermostat rempli de gaz protecteur ($1/3\ H_2 + 2/3\ N_2$) a été appliqué une tension alternative de 270 Hz. Nous avons mesuré le courant qui traverse le cristal après amplification sélective. Nous nous sommes assurés que les effets capacitifs sont négligeables ($C_{max} = 50$ pF, soit $I_{cap}/I_{rés} < 8{,}5^0/_{00}$).

Résultats et discussion

On s'attend à observer dans la représentation $\log\sigma = f(1/T)$ des segments linéaires ou quasi linéaires.

a) *Domaine intrinsèque I*

Il est dominé par l'équilibre des paires de SCHOTTKY et la migration des ions par l'intermédiaire des lacunes (= migration des lacunes). La courbe $\log\sigma(T) = f(1/T)$ est linéaire si un seul type d'ions est mobile, sinon concave aux hautes températures. La pente de la partie linéaire fournit $W_I = E_s/2 + E_m$, et par «différence» avec la

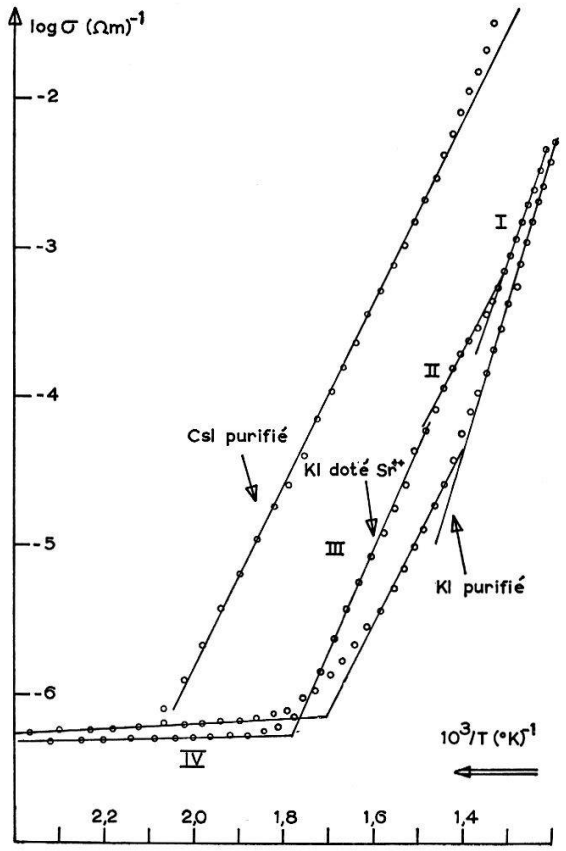

Figure 1

partie concave on obtient $W_t' = E_s/2 + E_m'$. E_s et E_m sont les énergies d'activation pour la formation des paires de SCHOTTKY et pour la migration des lacunes respectivement.

b) *Domaine extrinsèque II*[2])

La température est trop basse pour permettre une formation décelable de paires de SCHOTTKY mais assez élevée pour empêcher l'association des lacunes et des ions^{++}. Ainsi la pente du segment linéaire est conditionnée simplement par la migration des lacunes ($W_{II} = E_m$).

c) *Domaine extrinsèque III*

Il est dominé par le phénomène d'association ion^{++}-lacune cationique[3])[4]). Sa pente fournit $W_{III} = E_a/2 + E_m$, E_a étant l'énergie d'association.

d) *Domaine erratique IV où prédominent les effets de surface, de polarisation etc.*

Il est fortement sensible à l'histoire du cristal et ne nous intéresse pas dans ce travail.

Les courbes mesurées font effectivement apparaître une partie ou l'ensemble des domaines indiqués; un exemple typique est donné en figure 1.

Tableau 2

E_m dans KI		
Cristal	E_m (eV)	
F7 t_1	1,24 ± 0,06	
F7 t_2	1,18 ± 0,04	
F7 m	1,18 ± 0,07	
E13 Sr^{++}	1,24 ± 0,06	
Moyenne sur les 4 cristaux		$\langle E_m \rangle = 1{,}21 \pm 0{,}05$
Cristaux de KI purifiés par fonte zonale		
Cristal	E_s (eV)	E_a (eV)
F7 t_1	1,64 ± 0,09	0,38 ± 0,10 (Ca^{++})
F7 t_2	1,58 ± 0,06	trop pur
F7 m	1,56 ± 0,08	trop pur
Cristaux de KI dotés		
Cristal	E_s (eV)	E_a (eV)
E19 non doté	1,60 ± 0,08	trop pur
E15 Mg^{++}	1,32 ± 0,10	0,48 ± 0,07
E17 Ca^{++}	1,48 ± 0,07	trop pur*)
E13 Sr^{++}	0,84 ± 0,09	0,42 ± 0,26
CsI purifié		
$W_I = 1{,}33 \pm 0{,}02$ eV		1,43 LYNCH [5])
		1,49 ± 0,04 BESSON *et al.*[1])
		1,36 W. W. HARPUR *et al.*[6])
$W_I' = 38{,}2 \pm 11{,}3$ eV		

*) le dotage en Ca^{++} n'a pas été suffisant.

On voit sur la figure 1 que le cristal de KI doté au Sr^{++} présente nettement les quatre domaines. La courbe correspondante a été légèrement déplacée vers la gauche pour faire apparaître la différence de pente intrinsèque avec celle de KI purifié. Ce dernier cristal ne présente pas le domaine III; c'est un effet de purification[4]). Pour CsI, on ne distingue que le domaine I de pente visiblement plus faible que celle du domaine I de KI. On peut en déduire que les paires de SCHOTTKY se forment à des températures relativement plus basses pour CsI que pour KI; par suite, l'influence des impuretés y est plus faible. Aux hautes températures, la courbe pour CsI s'incurve, ce qui indique que les deux types de lacunes sont mobiles. La détermination des énergies d'activation par la méthode des moindres carrés a donné les valeurs présentées dans le tableau 2.

Les deux cristaux $E13$ et $E15$ présentent les domaines II et III assez nettement; les énergies de migration E_m obtenues sont les mêmes aux erreurs près. Pour le calcul de E_s et E_a, on a pris un E_m moyen sur tous les cristaux.

Les énergies de SCHOTTKY E_s sont également les mêmes dans le domaine d'erreurs, pour les cristaux de KI purs. Pour les cristaux dotés, les valeurs de E_s mesurées dépendent de la concentration ou de la nature des ions. On peut admettre que les ions divalents agissent sur le réseau avant tout par leur charge en favorisant la formation de paires de SCHOTTKY. De toute façon cette variation de E_s est étonnante mais paraît réelle; les résultats étaient reproductibles dans le sens des températures croissantes comme aussi dans le sens inverse, et se répétaient dans des mesures indépendantes après refroidissement du cristal. Il est difficile d'en donner une interprétation. L'expression théorique de E_s (voir par ex. [7])) comprend un terme de

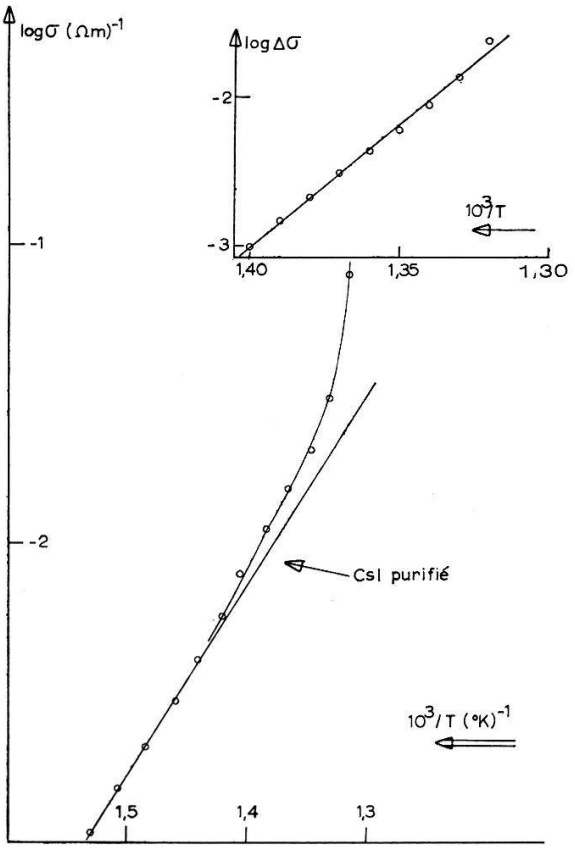

Figure 2

liaison cristalline et un terme de polarisation qui pourrait être modifié par la variation de la constante diélectrique. Cependant, les différences observées sont trop grandes pour qu'on puisse les expliquer raisonnablement par une modification de ε par la présence des ions divalents. Il en est de même du premier terme de liaison cristalline (puits de potentiel) comme aussi de E_m. Pour une concentration de 100 ppm et en supposant une distribution homogène des ions^{++} l'effet du champ de COULOMB sur la profondeur du potentiel est inférieur à 0,1 eV. Il faudrait donc admettre un effet de ségrégation des lacunes autour des ions d'impureté pour atteindre une perturbation sensible des énergies d'activation.

En ce qui concerne E_a, on constate une nette dépendance de la nature de l'impureté, comme l'on s'y attend. Cependant l'ordre des valeurs ne correspond pas à celui des rayons ioniques. Pour KI, il n'existe pas à notre connaissance de valeurs expérimentales de comparaison.

Pour CsI, notre valeur W est du même ordre que celles déjà publiées et indiquées sur le tableau 2. La déviation de la droite s'interprète par l'apparition d'un terme $\exp(-W'/kT)$ où W' est associé à la lacune de signe opposé à celle qui donne W. Un contrôle de cet effet est donné en figure 2, ce qui a permis le calcul de W'.

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

Bibliographie

[1]) H. BESSON, D. CHAUVY et J. ROSSEL, Helv. Phys. Acta *35*, 211 (1962).
[2]) A. B. LIDIARD, Phys. Handb., vol. XX, 301 (Flügge, 1957).
[3]) O. STASIW et J. TELTOW, Ann. Phys., Leipzig *1*, 261 (1947).
[4]) H. GRÜNDIG, Z. Phys. *158*, 577–594 (1960).
[5]) D. LYNCH, Phys. Rev. *118*, 468–473 (1960).
[6]) W. W. HARPUR, R. L. Moss et A. R. UBBELOHDE, Proc. Roy. Soc., Lond. [*A*] *232*, 310 (1955).
[7]) A. J. DEKKER, Solid State Physics (Prentice Hall, 1957), p. 167.