

# Étude des défauts de réseau dans les solides à l'aide de l'absorption hertzienne; relation avec l'absorption infrarouge

Marie Freymann, René Freymann

► **To cite this version:**

Marie Freymann, René Freymann. Étude des défauts de réseau dans les solides à l'aide de l'absorption hertzienne; relation avec l'absorption infrarouge. *J. Phys. Radium*, 1954, 15 (3), pp.217-219. <10.1051/jphysrad:01954001503021700>. <jpa-00234895>

**HAL Id: jpa-00234895**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00234895>**

Submitted on 1 Jan 1954

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

### ÉTUDE DES DEFAUTS DE RÉSEAU DANS LES SOLIDES A L'AIDE DE L'ABSORPTION HERTZIENNE; RELATION AVEC L'ABSORPTION INFRAROUGE (1).

Par M<sup>me</sup> MARIE FREYMANN et M. RENÉ FREYMANN,  
Faculté des Sciences, Rennes (France).

**1. L'absorption hertzienne Debye et l'énergie d'activation.** — A l'aide de techniques appropriées [4], on étudie l'absorption  $\epsilon''$  des solides dans l'ensemble du spectre hertzien en fonction de deux paramètres : la fréquence et la température. On

température  $T$ . La théorie élémentaire du phénomène donne [4], [5] :  $\nu_c = A e^{-\frac{U}{RT}}$ . Par suite, on déduit de la pente des courbes  $\log \nu_c \left( \frac{1}{T} \right)$ , outre la quantité  $A$  dont nous ne parlerons pas ici (voir [4]), la quantité  $U$ ,

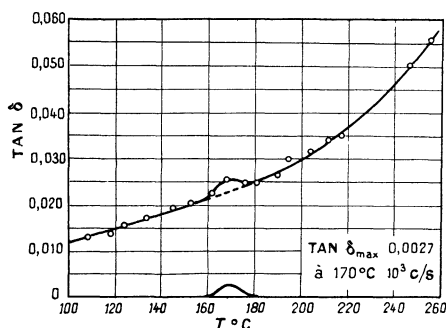


Fig. 1. — KCl.

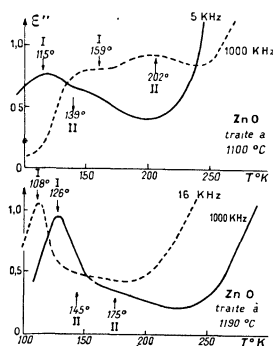


Fig. 2. — ZnO.

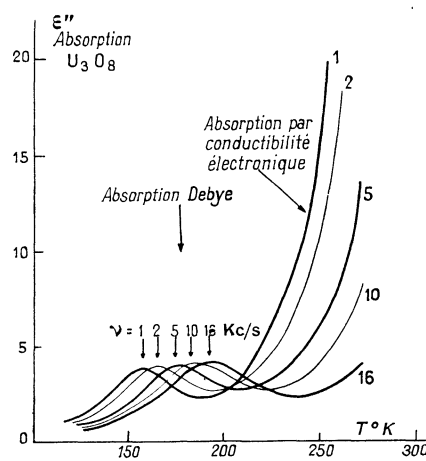


Fig. 2. bis. — U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

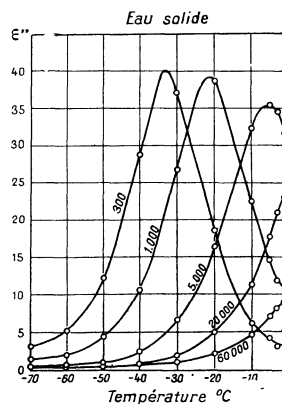


Fig. 3. — H<sub>2</sub>O.

observe ainsi des bandes d'absorption du type Debye [4], [5] dont on peut considérer trois exemples typiques : Cristal ionique (ex. : NaCl ou KCl); Solide semi-conducteur (ex. : ZnO, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>); Cristal moléculaire (ex. : H<sub>2</sub>O glace).

Dans ces divers cas on a donc tracé les courbes  $\epsilon''(\nu, T)$ .

D'après ces courbes, on peut déterminer la fréquence  $\nu_c$  correspondant au maximum de  $\epsilon''$  à la

(1) Cette Note constituant le texte d'une communication au Congrès Spectroscopie Moléculaire de Paris (juillet 1953), on retrouvera donc ici, à côté de données nouvelles, divers résultats déjà exposés précédemment [4].

« énergie d'activation ». Par exemple : NaCl : 0,7 à 0,8 eV; ZnO : 0,18 ou 0,28 eV (suivant le traitement subi); H<sub>2</sub>O glace : 0,55 eV, etc.

Cette énergie d'activation des défauts de réseau  $U$ , déduite de l'absorption hertzienne, peut être comparée

[8], [9], [10] d'une part à celle ( $E$ ) déduite de mesures de conductivité en courant continu ( $\sigma_l = \sigma_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ ) et, d'autre part, aux données de l'absorption infrarouge; c'est de ce dernier point qu'il sera question maintenant.

**2. Interprétation de l'absorption hertzienne et de l'absorption infrarouge des solides par l'hypothèse des défauts de réseau.** — 1° *Rappel sommaire sur la théorie des solides et les défauts de réseau.* — Alors que pour un corps à l'état de vapeur les niveaux d'énergie sont très étroits, on sait [6 bis],

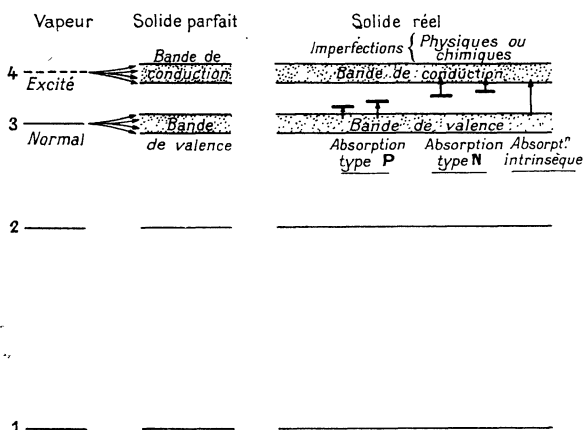


Fig. 4.

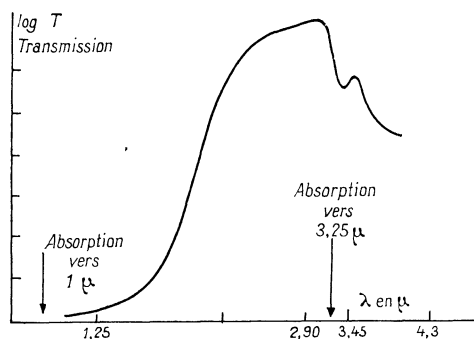


Fig. 5. — Absorption infrarouge du bore (Lagrenaudie, Ec. Norm. sup., Paris).

[8], [9], [10] que, pour un corps solide, une large « bande de valence » correspond au dernier niveau (de valence) de l'atome isolé; et, au-dessus, une large « bande de conduction » correspond au premier niveau excité de l'atome isolé (fig. 4). Ceci pour les solides purs.

Dans un solide présentant des *impuretés* ou *défauts de réseau* (au sens général du terme), des niveaux intermédiaires, généralement très étroits, apparaissent entre la bande de valence et la bande de conduction : type N quand ces niveaux intermédiaires sont voisins de la bande de conduction, type P quand ils sont voisins de la bande de valence. Dans chacun de ces cas, les défauts de réseau peuvent être de

deux types : « Impuretés chimiques » (traces d'un corps étranger); « Impuretés physiques » (défauts de Schottky ou défauts de Frenkel, dislocations).

2° *Défauts de réseau des solides et absorption infrarouge.* — L'exemple du bore étudié par Lagrenaudie [7] va nous permettre de montrer de façon schématique les liens existants, pour certains solides, entre l'absorption infrarouge d'origine électronique et les défauts de réseau du solide.

Le bore examiné présentait dans le proche infrarouge (fig. 5) une très large bande d'absorption entre le visible et  $1 \mu$  environ, puis une autre entre  $3,25 \mu$  environ et l'infrarouge plus lointain (avec, par conséquent, un maximum de transmission entre  $1$  et  $3,25 \mu$ ).

En se rappelant que  $1 \text{ eV}$  correspond à  $8\,066 \text{ cm}^{-1}$  on remarquera que  $1 \mu$  correspond à  $U = 1,24 \text{ eV}$  et  $3,25 \mu$  correspondent à  $0,38 \text{ eV}$ . Le maximum d'absorption de  $1 \mu$  correspondrait donc sur la figure 4 au saut entre bande de valence et bande de conduction ( $1,24 \text{ eV}$ ) alors que la bande de  $3,25 \mu$  proviendrait du saut entre bande de valence et niveau d'impureté ( $0,38 \text{ eV}$ ) [7].

L'exemple du bore n'est d'ailleurs pas le premier qui ait été interprété de cette façon. C'est ainsi que l'on a observé [6, p. 132 et 198] une absorption d'origine électronique du germanium et du silicium, dans le proche infrarouge; cette absorption dépend énormément de traces d'impuretés chimiques. C'est également ainsi que peut être interprétée l'absorption électronique dans le proche infrarouge (et aussi la photoconductivité) des sulfure, sélénure, tellure de plomb, etc.

*Remarque.* — Nous rapprocherons ces résultats de deux observations que nous avons faites, en 1939, en collaboration avec M. J. Lecomte : 1° La forte absorption vers  $10 \mu$ , par l'oxyde d'aluminium, de miroirs mal aluminés; 2° La forte absorption entre le visible et l'infrarouge moyen de l'oxyde  $\text{UO}_2$  (ce qui nous avait empêché d'en examiner le spectre). Il est probable que ces deux exemples sont des cas particuliers de ce phénomène général : relation entre absorption électronique dans l'infrarouge et défauts de réseau.

3° *Défauts de réseau des solides et absorption hertzienne.* — Il semble établi maintenant [1], [2], [3], [4] que l'absorption hertzienne Debye des solides est liée aux défauts de réseau (« physiques » ou « chimiques ») :

A. C'est ce qu'a montré Breckenridge [1], [2] pour les cristaux ioniques tels que NaCl, KCl, TlCl, ... : d'une part pour le cristal NaCl ou KCl présentant seulement des défauts « physiques » (fig. 1); d'autre part pour le cristal NaCl dans lequel on a introduit systématiquement diverses impuretés « chimiques » ( $\text{CdCl}_2$ , par exemple).

B. C'est également ce que les recherches effectuées à Rennes [3], [4] ont établi pour divers semi-conducteurs : l'exemple typique est celui de l'oxyde de zinc traité à haute température [3], [4]. Ce traitement a pour effet de créer des défauts (défauts d'oxygène = zinc en excès). A l'apparition de ces défauts est liée l'observation d'une forte absorption hertzienne Debye (en ondes kilométriques, aux environs de  $100$  à  $200^\circ \text{K}$  (fig. 2).

Nous avons fait des observations semblables pour divers oxydes : oxydes d'uranium, de fer, de cadmium, etc.

C. Enfin, en ce qui concerne *les cristaux moléculaires* (fig. 3; H<sub>2</sub>O glace par exemple) nous avons proposé récemment (après Murphy, Schellman, Auty et Cole, Humbel, Jona et Scherrer) d'interpréter également leur absorption hertzienne par l'existence de défauts de réseau : ceci permettrait de faire rentrer dans un même cadre général des phénomènes en apparence très différents (*J. Physique Rad.*, [4], références I, II, III).

4° *Absorption infrarouge et absorption hertzienne des solides.* — On remarquera que *la liaison entre absorption infrarouge (qui donne directement U) et absorption hertzienne (qui donne indirectement U par  $v_c = A e^{-\frac{U}{RT}}$ ) n'a pas encore été faite jusqu'ici*, à notre connaissance du moins : silicium, germanium, bore, avaient été étudiés dans l'infrarouge mais non dans l'hertzien; par contre, les divers oxydes que nous avons examinés dans l'hertzien ne l'ont guère été, jusqu'ici, dans l'infrarouge. De nouvelles recherches restent donc à faire dans ce domaine dont le dévelop-

pement est tout récent; notons seulement que les expériences que nous avons effectuées tout récemment, en collaboration avec M. J. Lecomte (sur ZnO), ont apporté des résultats encourageants en ce qui concerne l'infrarouge. Par ailleurs, des recherches préliminaires sur l'absorption hertzienne du bore ne nous avaient pas permis de mettre en évidence l'absorption Debye. Mais, depuis la rédaction du présent manuscrit, Meinel, éliminant la conductivité par porteurs libres, vient de montrer *l'existence de l'absorption Debye du bore et du sélénium* (*J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 124). C'est à notre connaissance, le premier exemple, d'une part de *relation entre absorption infrarouge et hertzienne*, d'autre part de l'existence d'une *absorption Debye d'éléments métalloïdiques*.

Ce problème de l'étude des solides nous rappelle que c'est sur les conseils de M<sup>me</sup> Ramart-Lucas, professeur à la Sorbonne, que, dès 1937, nous avons abordé ce sujet de recherches. Nous tenons, à l'occasion du Colloque de Spectroscopie Moléculaire de 1953, à saluer respectueusement sa mémoire en rappelant l'importance de son œuvre en Spectroscopie Moléculaire.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- [1] BRECKENRIDGE R. G. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 959 et 1950, **18**, 913.  
 [2] BRECKENRIDGE R. G. — Imperfections in nearly perfect crystals, p. 219 (Wiley, New-York, 1952).  
 [3] FREYMAN M. et R. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1970; *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 1125; *J. Phys. Rad.*, 1952, **13**, 589.  
 [4] FREYMAN M. et R. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 203; *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1256 et *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 165 (II) et 1954, **15**, 82 (III).  
 [5] FROHLICH H. — *Theory of dielectrics* (Oxford, 1949).  
 [6] HENISCH H. K. — *Semi-conducting materials* (Butterworths Scientific Publ., Londres, 1951).  
 [6 bis] KITTEL C. — *Introduction to solid state physics* (Wiley, New-York, 1953).  
 [7] LAGRENAUDIE. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 554 et 1953, **14**, 14.  
 [8] MOTT N. F. et GURNEY R. W. — *Electronic Processes...* (Oxford, 1940).  
 [9] SEITZ F. — *Théorie moderne des solides* (Masson, 1949).  
 [10] SHOCKLEY W. — *Electrons and holes* (Van Nostrand, 1951).