

Philips Research Reports

EDITED BY THE RESEARCH LABORATORY
OF N. V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, EINDHOVEN, NETHERLANDS

R 177

Philips Res. Rep. 6, 401-424, 1951

LA DEFORMATION*) DES REDRESSEURS ELECTROLYTIQUES ET DE QUELQUES REDRESSEURS A COUCHE D'ARRET

by W. Ch. van GEEL and B. C. BOUMA

537.311.33:621.314.63

Summary

Electrolytic rectifiers and some other kinds of rectifiers can lose their rectifying properties by a deformation process. By deformation we mean the act of sending a current through the system in the direction opposite to the current used during the formation of the oxide layer (blocking-layer). During the deformation the current passes in the direction of easy transmission. After deformation the system can be restored by sending a current through the system in the direction that was originally the blocking direction (re-forming). After re-forming the system recovers its rectifying properties. For re-forming also alternating voltage can be used. The rectifying properties can also be taken away and given back to synthetic rectifiers, e.g. Zr-ZrO₂-(CuJ+J). The same can be done with rectifiers with a resin barrier layer, where a resin layer is brought onto a semiconductor and covered with a metal alloy and also with the ordinary type of selenium rectifier, where an alloy of low melting-point is brought directly onto the selenium layer. It is suggested that in all these cases rectification occurs because the barrier layer is built up in two parts which owe their conductivity to charge carriers of different sign (electron and hole semiconductors). By deformation one of the parts loses its own character of conductivity and there remain two parts with the same sign of conductivity and therefore rectification disappears.

Résumé

On constate qu'il est possible de supprimer les propriétés redresseuses de systèmes tels que les redresseurs électrolytiques, par exemple Al-Al₂O₃-électrolyte, en les déformant. Par déformation on entend l'application d'un courant en sens inverse de celui qui circule dans le système lors de la formation de la couche d'oxyde (couche d'arrêt). Le courant inverse circule donc dans le sens bon conducteur. En reconstituant le système, par l'application d'un courant dans le sens qui était le sens de formation primitif, le système revient à son état initial et retrouve ses propriétés redresseuses. On peut également le reconstituer à l'aide d'un courant alternatif, qui circule

*) Nous savons que le mot „déformation” signifie principalement: changer de forme. Dans cet article nous l'employons pour désigner l'inverse de la formation c'est-à-dire un traitement qui fait cesser un certain état et qui fait perdre aux particules constitutives la disposition qu'elles avaient primitivement l'une par rapport à l'autre.

alors dans les deux sens. Cette déformation et reconstitution suivie d'un retour des propriétés redresseuses peut également se faire pour des redresseurs synthétiques, par exemple $Zr-ZrO_2-(CuJ+J)$. On peut aussi obtenir le même résultat pour un redresseur à pellicule de résine, dans lequel on dépose, sur un semi-conducteur, une couche de résine recouverte d'un métal, par exemple un alliage métallique. Et enfin pour le type de redresseur ordinaire au sélénium, dans lequel un alliage métallique à point de fusion bas est appliqué sur la couche de sélénium. On émet l'hypothèse que le redressement repose dans ces cas là sur le fait que la couche d'arrêt se compose de parties qui doivent leur pouvoir conducteur à des porteurs de charges de signes différents (semi-conducteurs par électrons et trous). Par suite de la déformation, l'une des parties perd son caractère propre de conductibilité, et il reste deux parties présentant une semi-conductibilité de même caractère, ce qui fait disparaître le redressement.

Zusammenfassung

Es zeigt sich daß man Systemen wie Elektrolytgleichrichtern beispielweise der $Al-Al_2O_3$ -Elektrolyt Type durch Entformierung ihre gleichrichtenden Eigenschaften entnehmen kann. Unter Entformierung verstehen wir einen Stromdurchgang in entgegengesetzter Richtung wie beim Formieren der Oxydhaut (Sperrschicht). Der Entformierungsstrom läuft dann in der Durchlaßrichtung. Durch erneute Formierung bei der ein Strom in der ursprünglichen Sperrichtung hindurchgeht, wird der ursprüngliche Zustand wieder erreicht. Das System hat dann seine gleichrichtenden Eigenschaften zurück erhalten. Erneute Formierung kann auch mittels Wechsellspannung geschehen, wobei jetzt Strom in beiden Richtungen läuft. Das Wegnehmen und Zurückgeben der gleichrichtenden Eigenschaften kann auch bei synthetischen Gleichrichtern, wie z.B. $Zr-ZrO_2-(CuJ+J)$ ausgeführt werden. Dasselbe gilt für Harzhautgleichrichter, bei denen eine Harzschicht auf einem Halbleiter angebracht ist und auf der Harzschicht sich eine Metalllegierung befindet. Schließlich gilt dies auch beim gewöhnlichen Se-Gleichrichter, bei dem eine Legierung niedrigen Schmelzpunktes direkt auf der Se-Schicht angebracht ist. Der Vermutung wird Ausdruck verliehen, daß die Gleichrichtung in diesen Fällen darauf beruht, daß die Sperrschicht aus zwei Teilen besteht, die ihre Leitfähigkeit Ladungsträgern von verschiedenen Vorzeichen verdanken (Elektronen- und Löcherleitung). Durch Entformierung verliert einer dieser Teile durch Elektrolyse den ihm eigenen Leitungscharakter so daß zwei Teile mit gleichartiger Halbleitung übrigbleiben wodurch die Gleichrichtung aufhört.

1. Introduction

Un redresseur électrolytique se compose d'un métal recouvert d'une couche d'oxyde par oxydation anodique dans un électrolyte approprié: le métal, la couche d'oxyde et l'électrolyte réunis forment le système redresseur. Nous citerons comme exemple l'aluminium recouvert d'une couche d' Al_2O_3 , plongé dans une solution aqueuse d'acide borique et de borate de soude. Les métaux Zr, Ti, Ta, Nb peuvent également, par une oxydation anodique, être recouverts d'une pellicule d'oxyde, et avec leur électrolyte ils constituent un système redresseur. Dans tous ces systèmes, le sens métal-électrolyte est le sens bon conducteur pour les électrons.

Les métaux cités sont recouverts d'une pellicule d'oxyde par un processus de formation. On applique une tension entre le métal et l'électrolyte,

le métal représentant toujours le pôle positif, et l'oxygène dégagé sur ce pôle provoquant l'oxydation du métal. Si l'on applique au système un courant constant, il faudra augmenter constamment la tension, car l'épaisseur de la pellicule augmente sans cesse. Lorsqu'on a atteint la tension voulue, on ne l'augmente plus, et le courant traversant le système tombe à une valeur faible (courant de fuite).

Le fait que le système ne présente pas de structure stable paraît évident d'après les propriétés suivantes. Si l'on a oxydé le métal jusqu'à une tension donnée, et si l'on applique ensuite pendant un temps assez long une tension plus faible dont le sens est le même que pendant le processus de formation, et si l'on fait ensuite augmenter cette tension pour la ramener à sa valeur primitive, on constate que le courant de fuite a fortement augmenté pendant les premiers instants, et cela d'autant plus que le temps pendant lequel a été appliquée la tension plus faible a été plus prolongé. Tout se passe comme si le système s'adaptait à la tension utilisée. Un phénomène analogué se produit également si le système est resté longtemps sans tension.

Or certains redresseurs à couche d'arrêt présentent de grandes ressemblances avec le système électrolytique. On peut former le redresseur ordinaire au sélénium en appliquant un courant, le sélénium étant relié au pôle négatif. Les phénomènes qui apparaissent sont les mêmes que pour le système $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ -électrolyte. Ici également il faut élever régulièrement la tension pour maintenir constant le courant qui circule.

Dans ce cas également on rencontre le même phénomène: lors d'un emploi prolongé du redresseur au sélénium sous une faible tension alternative, suivi d'une augmentation brusque de cette tension, le courant de fuite augmente fortement pendant les premiers instants, puis il diminue rapidement.

Il est vraisemblable que pour le redresseur au sélénium également la couche d'arrêt est due à un processus de formation électrolytique, du moins pour une grande part. La grande analogie des deux systèmes apparaît également d'après la caractéristique $i(V)$ dans le sens bon conducteur. La figure 1 reproduit cette caractéristique pour un redresseur au sélénium. Nous observons une boucle comme pour un système électrolytique ¹⁾. Cette boucle n'est pas toujours aussi prononcée, pour la plupart des redresseurs au sélénium elle est plus petite. Le traitement chimique de la couche superficielle surtout joue ici un rôle. Dans ce cas également la boucle est décrite dans le sens inverse de celui des aiguilles d'une montre.

Il y a encore une autre analogie entre le système électrolytique et le redresseur au sélénium. Si, dans les deux systèmes, on choisit une polarité opposée à celle qui existe lors de la formation, le courant, dans les deux systèmes, circule dans le sens bon conducteur. Si ce courant circule pendant un certain temps, il se produit une certaine déformation: les propriétés redresseuses sont devenues moins bonnes. Si l'on applique de nouveau une

tension dans le sens suivant lequel le système a été primitivement formé, les propriétés redresseuses se trouvent rétablies. Ce dernier processus est appelé processus de reconstitution.

Le but de cet article est d'étudier ce processus de déformation et de reconstitution. Nous parlerons d'abord du montage de mesure utilisé. Ensuite nous envisagerons la déformation et la reconstitution des systèmes suivants:

(a) Redresseurs électrolytiques.

Al-Al₂O₃-électrolyte (acide borique et borate de soude dans l'eau),

Ta-Ta₂O₅-électrolyte (solution d'acide sulfurique dans l'eau),

Zr-ZrO₂-électrolyte (solution d'acide phosphorique dans l'eau).

(b) Un redresseur synthétique.

Sur une plaquette de zirconium oxydé par oxydation anodique est appliqué un semi-conducteur constitué par une plaquette moulée de CuJ+J.

(c) Un redresseur au sélénium.

(d) Un redresseur ayant essentiellement comme couche d'arrêt une pellicule de résine, et dans lequel le semi-conducteur est du sélénium.

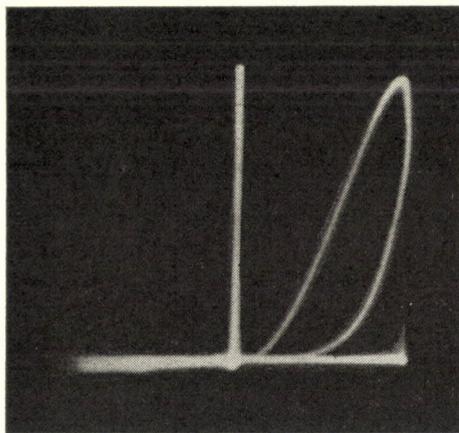


Fig. 1. Caractéristique $i(V)$ d'un redresseur au sélénium. Boucle accentuée dans le sens bon conducteur.

Nous tenons également à signaler une communication antérieure de Störmer²⁾, qui a fait des essais avec de l'aluminium oxydé par oxydation anodique, dans un électrolyte où le sens de la tension appliquée était inversé. Störmer a également constaté dans ce cas que lorsque l'aluminium avait été pendant un certain temps le pôle négatif, le courant qui circulait après inversion de la polarité était d'abord élevé, puis décroissait. Il constata par ailleurs qu'en cas de brusque renversement de la polarité,

il apparaissait une inertie dans le changement des courants, et cela dans les deux sens. Il essaya d'en donner une explication par la structure de la pellicule d'oxyde, qui variait sous l'influence de la tension appliquée.

2. La méthode de mesure

La figure 2 représente le montage de mesure utilisé. Le redresseur électrolytique C_e peut être branché alternativement, au moyen d'un commutateur, sur une source de courant continu T_c ou sur une source de courant alternatif T_a . On essaye de supprimer dans toute la mesure du possible les propriétés redresseuses de C_e , en envoyant dans C_e , dans le sens bon conducteur, un courant donné par la source de courant continu T_c . Par une commutation, on applique une tension alternative, et une tension se trouve ainsi appliquée aussi bien dans le sens bon conducteur que dans le sens mauvais conducteur. Au moyen d'un oscillographe, on peut observer ce qui se produit dans les deux sens.

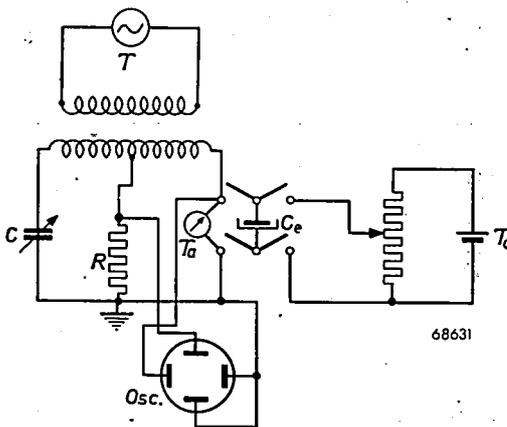
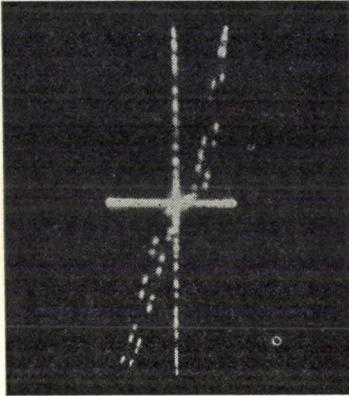
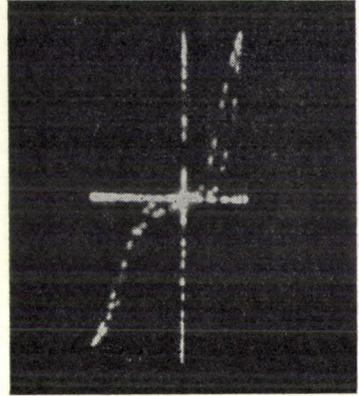
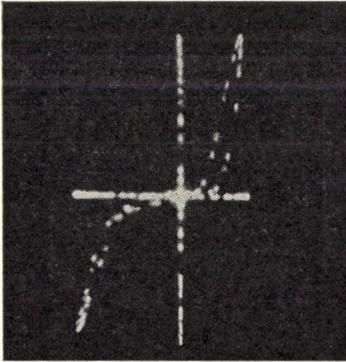
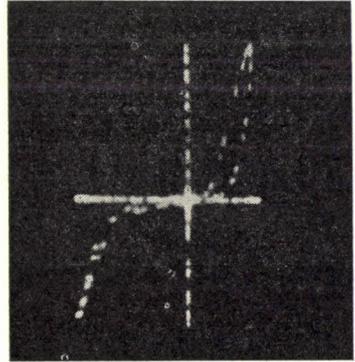
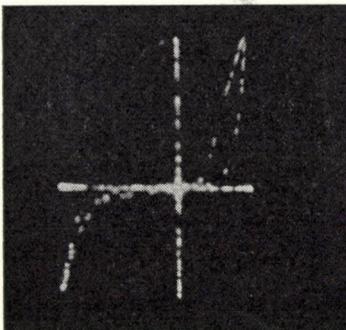
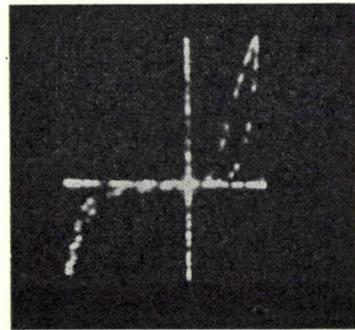


Fig. 2. Montage utilisé pour la déformation et la reconstitution des redresseurs.

Sur la figure 2, T représente un transformateur avec prise secondaire médiane. Dans la branche médiane est insérée une résistance R . C est un condensateur réglable, dont la capacité est ajustée de façon à être égale à celle du condensateur électrolytique. Dans la branche médiane il ne circule donc plus de courant capacitif dans R , mais simplement le courant continu que laisse passer C_e ³). La tension aux bornes de R , qui est une mesure du courant, est appliquée aux plaques de déflexion verticale. La tension aux bornes de C_e (T_a) est appliquée aux plaques de déflexion horizontale d'un oscillographe. Les axes de coordonnées sont donnés par des commutateurs électroniques ³).

Avant la déformation, le redresseur électrolytique C_e est relié à la source

de courant alternatif T_a et C est réglé de telle sorte que la capacité de C soit égale à celle de C_e . On peut obtenir ce résultat en réglant C de telle sorte que la caractéristique que l'on observe sur l'oscilloscope ne présente

a*b**c**d**e**f*

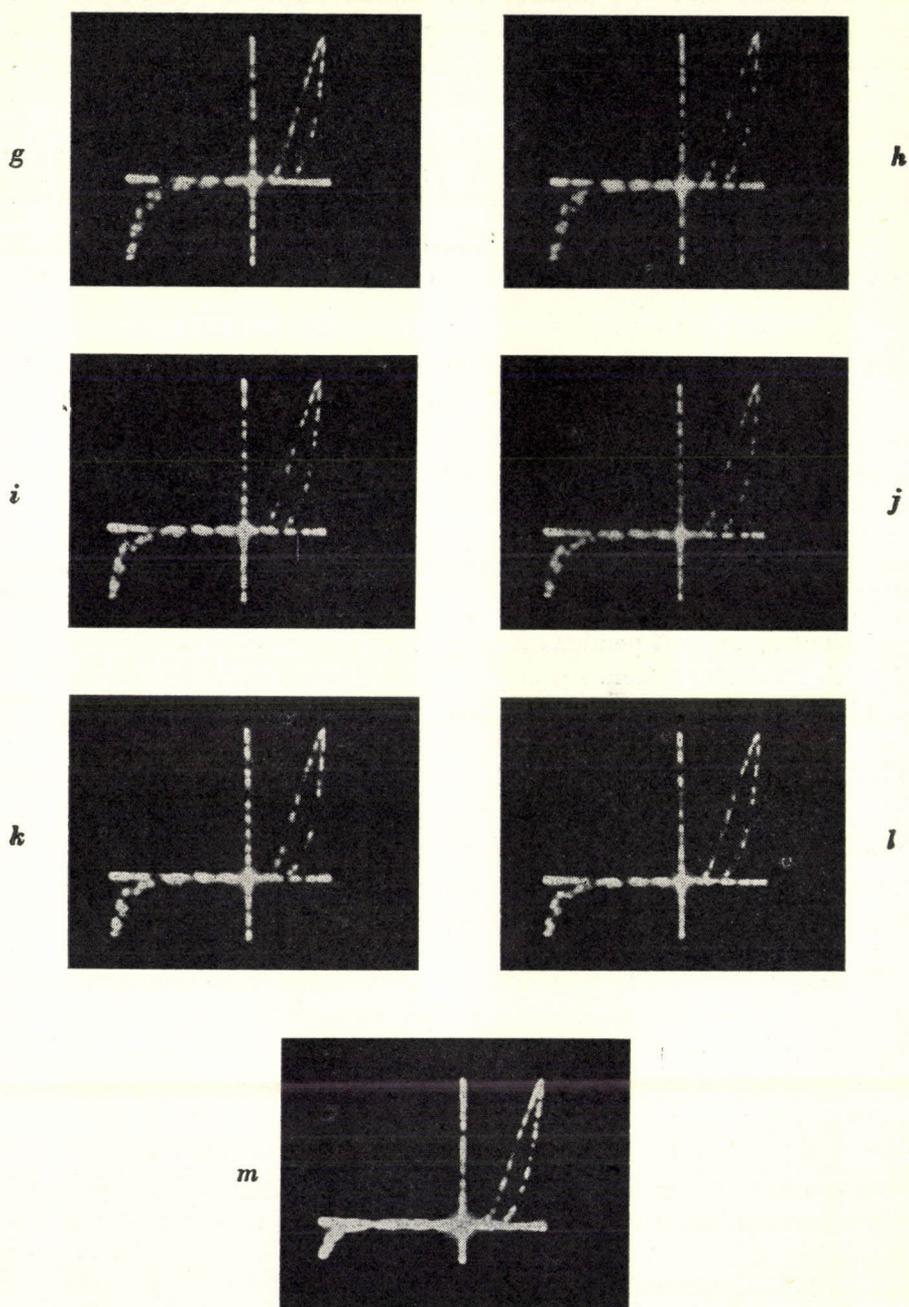


Fig. 3. Photos de la caractéristique $i(V)$ du système $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ -électrolyte pendant la reconstitution. Le temps écoulé entre les figures 3a à 3l est de $\frac{1}{8}$ sec à chaque fois. La fig. 3l se présente $1\frac{1}{2}$ sec après le début de la reconstitution, et la fig. 3m 3 secondes après.

pas de boucle dans le sens mauvais conducteur. On est alors sûr qu'avant la déformation tout au moins il ne circule pas de courant capacitif dans R , et que les boucles qui apparaissent ne sont pas dues à des effets capacitifs. On ne sait naturellement pas comment la capacité de C_e se modifie pendant la déformation et la reconstitution. On constate que dans certains cas il apparaît un changement de capacité par suite de la déformation, ce qui se traduit par la présence d'une boucle dans le sens mauvais conducteur.

3. Observations

(a) Redresseurs électrolytiques

Le système Al-Al₂O₃-électrolyte

Une plaquette d'aluminium dont les dimensions sont $2 \times 5,5 \times 10$ cm³ a été formée jusqu'à 100 volts dans une solution aqueuse de borax et acide borique, l'épaisseur de la pellicule était de 0,1 micron environ. La deuxième électrode était toujours constituée par le platine.

On fit passer dans le système, en utilisant la tension T_c (fig. 2), et pendant 10 minutes, un courant de 0,5 ampère dans le sens bon conducteur. La tension nécessaire pour cela varia dans de fortes limites au cours de ces 10 minutes, surtout pendant les premières minutes. Sa valeur moyenne était de 10 volts environ. Au moyen du commutateur, on passa alors à la tension alternative T_a (fig. 2). T_a valait 10 volts, 50 p/s. Au même instant, la caractéristique courant tension donnée par l'oscillographe fut photographiée sur film. La caméra utilisée était tournée à la main, la durée qui séparait deux prises de vue était de $\frac{1}{8}$ de seconde environ. On ne tiendra pas compte du temps, quantitativement, dans cette communication.

La figure 3 donne le résultat du processus de reconstitution. La figure 3a reproduit la première image obtenue à un instant qui se situe entre l'instant 0 et $\frac{1}{8}$ sec après application de la tension alternative au système déformé. Nous constatons sur la figure 3a que la caractéristique est à peu près symétrique. Dans les deux sens apparaissent des boucles dues à ce que la capacité est modifiée par la déformation. Les figures suivantes, 3b à 3l, reproduisent, chacune $\frac{1}{8}$ de seconde plus tard, la caractéristique $i(V)$.

Nous constatons que le courant qui passe (premier quadrant) diminue en valeur, et que la boucle prend alors plus d'importance. Dans le sens mauvais conducteur (3ème quadrant), la boucle devient plus étroite, et le courant diminue alors en fonction du temps. Après 1,5 seconde environ, le système est revenu à son état primitif (fig. 3l). La figure 3m redonne encore la caractéristique après 3 secondes.

On constate donc qu'une déformation obtenue en appliquant, pendant 10 minutes, 0,5 ampère dans le sens bon conducteur est totalement annulée lorsqu'on applique une tension alternative de 10 volts pendant 1,5 secondes.

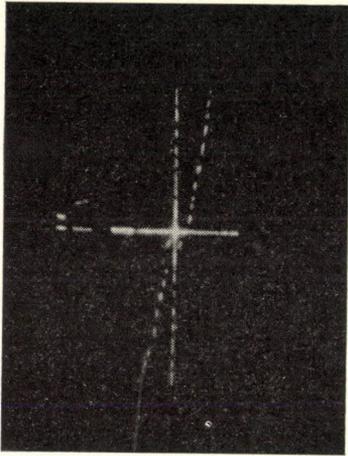
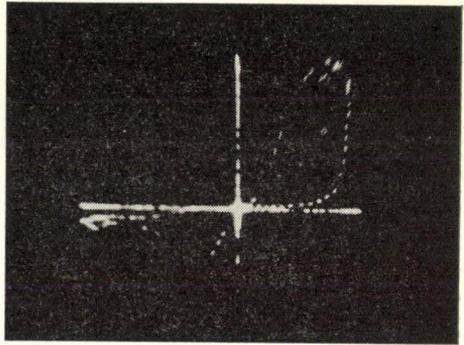
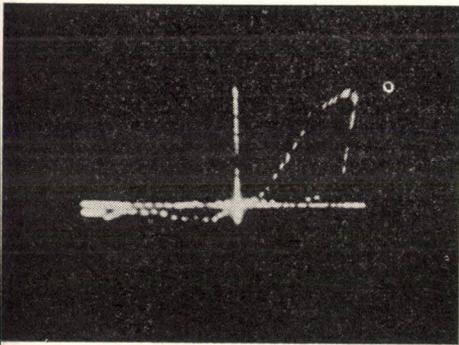
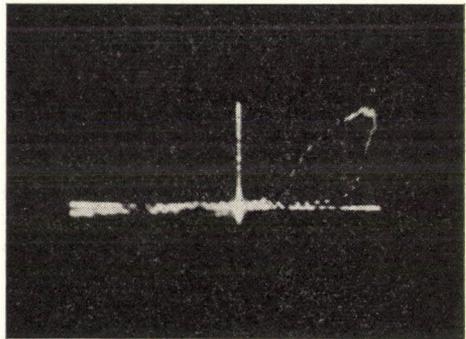
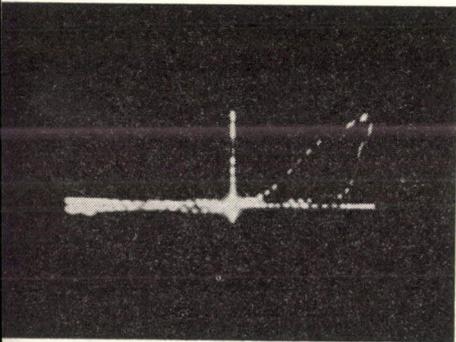
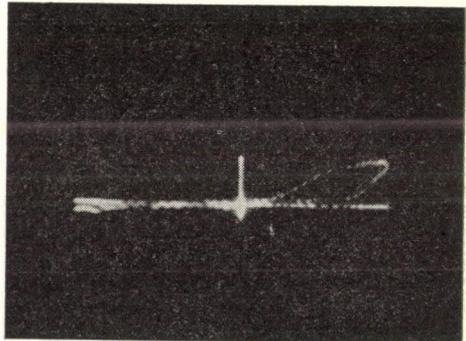
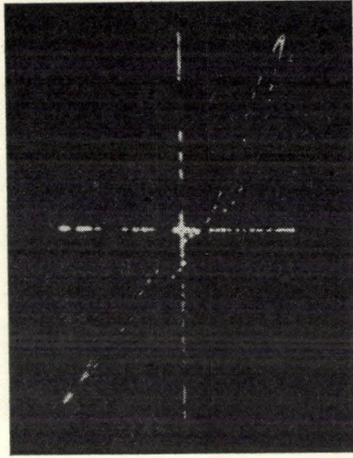
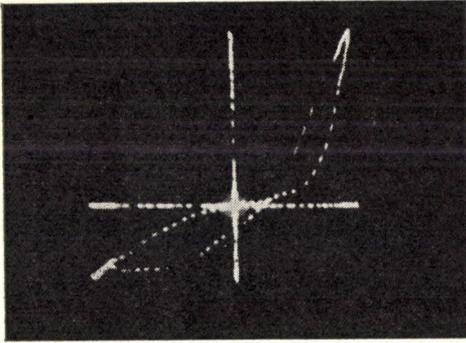
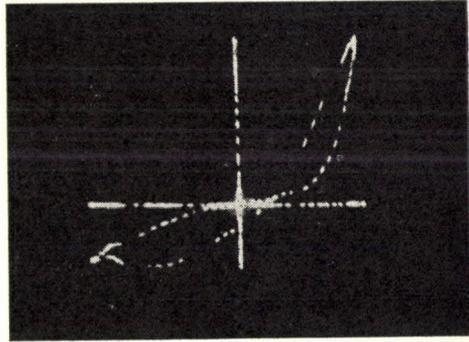
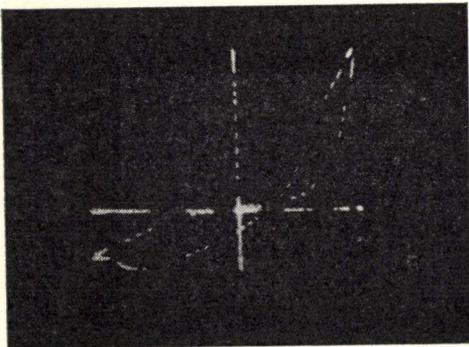
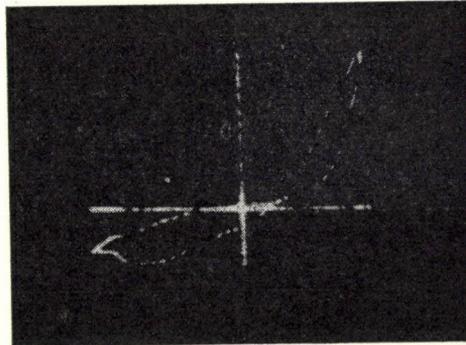
*a**b**c**d**e**f*

Fig. 4. Photos de la caractéristique $i(V)$ du système Ta-Ta₂O₅-électrolyte au cours de la reconstitution. Les figures 4a à 4f sont prises tous les $\frac{1}{8}$ de sec.

*a**b**c**d**e*

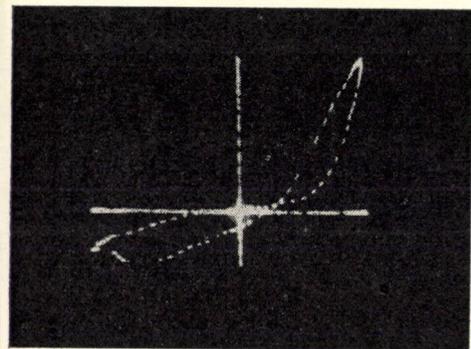
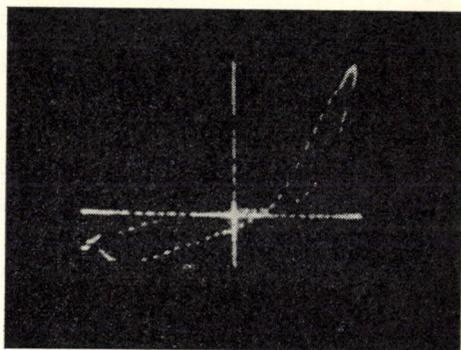
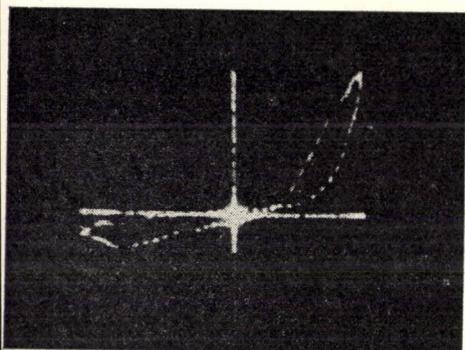
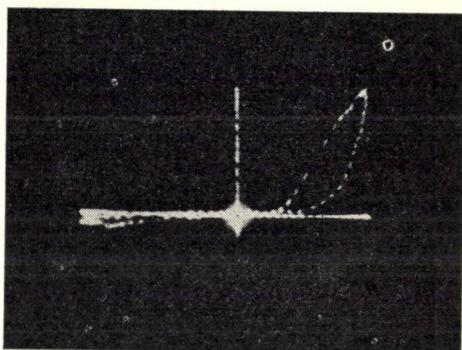
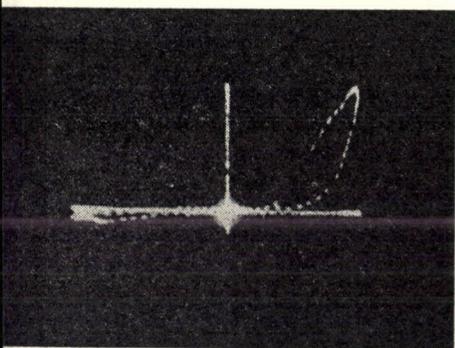
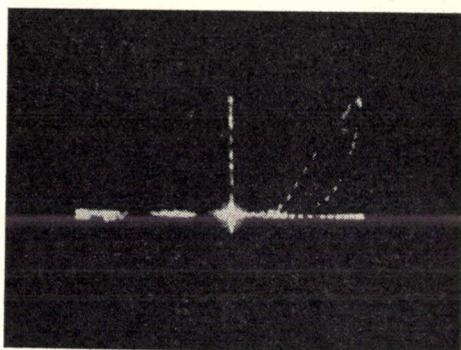
*f**g**h**i**j**k*

Fig. 5. Photos de la caractéristique $i(V)$ du système Zr-ZrO₂-électrolyte au cours de la reconstitution. Les figures 5a à 5k sont prises respectivement 1 sec, 30 sec, 1 min, 1 min 30 sec, 2 min, 2 min 30 sec, 3 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min après le début de la reconstitution.

Le système Ta-Ta₂O₅-électrolyte (H₂SO₄ dilué)

L'expérience décrite ci-dessus a été répétée avec une plaquette de tantalum de 40 cm² de surface. La plaquette a d'abord été formée avec une tension de formation allant jusqu'à 100 volts, puis déformée en envoyant dans le système, dans le sens bon conducteur, et pendant 5 minutes, un courant de 0,5 ampère. Pour obtenir la reconstitution, on a de nouveau appliqué une tension alternative de 10 volts (50 p/s), et on a relevé l'allure de la caractéristique $i(V)$. La figure 4 indique le résultat.

La figure 4a donne le premier résultat, pris entre 0 et $\frac{1}{8}$ de seconde après le début de la reconstitution. On constate que le redressement a totalement disparu. Sur la figure 4b, correspondant à $\frac{1}{8}$ sec plus tard, la boucle réapparaît dans le sens bon conducteur et dans le sens mauvais conducteur on observe une boucle particulière. Sur la figure suivante, le courant inverse (3ème quadrant) diminue constamment. La hauteur de la boucle diminue dans le premier quadrant. La boucle disparaît dans le sens mauvais conducteur et le courant devient très faible. La figure 4f reproduit la dernière caractéristique enregistrée, qui est de nouveau identique à celle que présentait le système avant la déformation.

Si nous comparons le système Al-Al₂O₃-électrolyte avec le système Ta-Ta₂O₅-électrolyte, nous constatons que la déformation aussi bien que la reconstitution se produisent plus vite pour le Ta que pour l'Al. En $\frac{3}{4}$ de seconde, le système est entièrement reconstitué.

Le système Zr-ZrO₂-électrolyte (H₃PO₄ dilué)

Une plaquette de zirconium de 100 cm² de surface fut formée sous une tension allant jusqu'à 100 volts dans de l'acide phosphorique dilué, puis déformée pendant 6 heures au moyen d'un courant de 0,5 ampère, dans le sens bon conducteur. Comme plus haut, la plaquette fut reconstituée par une tension alternative de 10 volts (50 p/s). La figure 5 reproduit les stades successifs de la reconstitution. Nous constatons que la boucle augmente de largeur dans le sens bon conducteur, alors que sa hauteur diminue. Le courant inverse diminue fortement. La boucle dans le sens mauvais conducteur (3ème quadrant) se comporte étrangement: sa surface augmente d'abord puis diminue.

Au début le point $i = 0$, $V = 0$ ne semble plus coïncider avec l'origine des axes. Après 20 minutes, le système est entièrement reconstitué. Il est difficile de déformer le système Zr-ZrO₂-électrolyte, et la reconstitution exige également plus de temps que pour Al et Ta.

(b) Le système Zr-ZrO₂-semi-conducteur (CuJ+J)

On a formé une plaque de zirconium jusqu'à 15 volts par oxydation anodique (Zr+). Après séchage, on y appliqua un semi-conducteur. Il se

composait d'une plaque moulée de $\text{CuJ} + \text{J}$ ayant une surface de 14 cm^2 . Le système présente des propriétés redresseuses. La caractéristique du système avant la déformation est reproduite figure 6a.

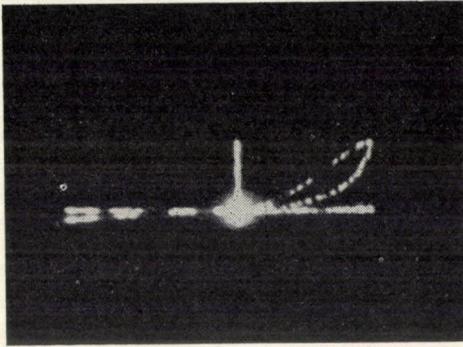
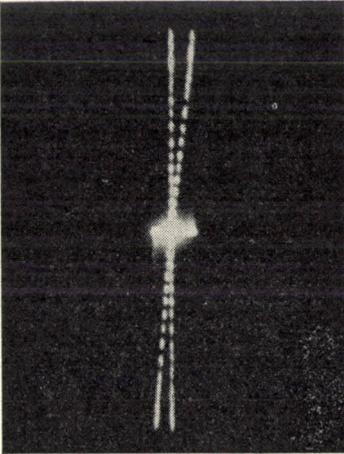
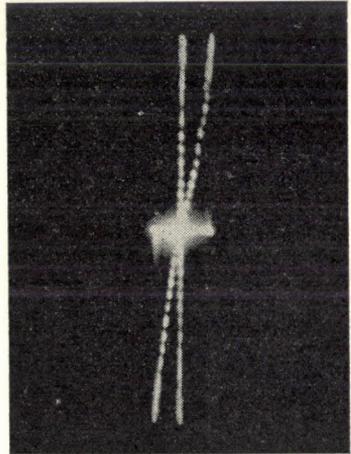
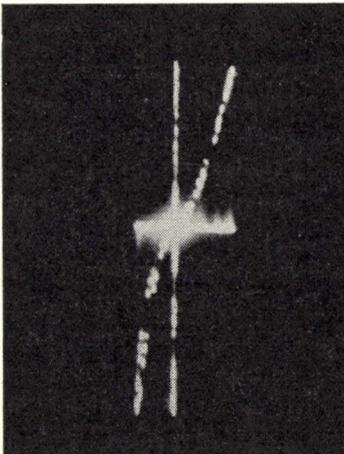
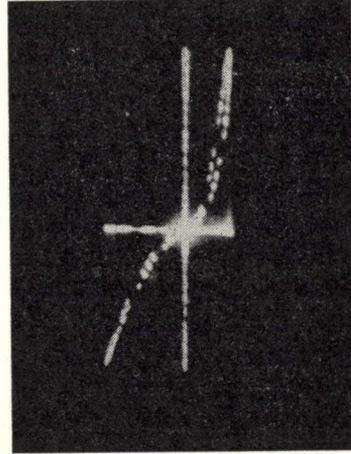
Ce système a ensuite été déformé en envoyant pendant 5 minutes un courant de 100 mA dans le sens bon conducteur. Le système fut ensuite reconstitué par application d'une tension alternative de 1 volt (50 p/s). La figure 6b reproduit la première photo, prise à l'instant $\frac{1}{4}$ sec après application de la tension alternative. Nous observons ici une linéarité parfaite entre le courant et la tension, les propriétés redresseuses ont totalement disparu. Il n'apparaît pas non plus de boucles, car la capacité du système est sensiblement plus faible que dans le système électrolytique, la plaquette semi-conductrice qui est appliquée ne reposant que partiellement contre la couche d'oxyde. Sur la figure 6c, la linéarité entre i et V a déjà partiellement disparu. Sur la figure 6d, le courant dans le premier quadrant est déjà plus élevé qu'en sens inverse, et la boucle commence à réapparaître. Après un temps relativement long de $\frac{1}{2}$ heure, le système est pratiquement revenu à son état primitif. Comme il a été nécessaire de changer le film, à cause de la lenteur du processus de reconstitution, les temps ne sont indiqués qu'avec une valeur approximative.

(c) Redresseur au sélénium

On a appliqué sur une base métallique une couche de sélénium aplatie. Une mince pellicule superficielle de ce sélénium a été transformée en sélénium non conducteur (couche d'arrêt) par un traitement chimique. On a ensuite appliqué sur la couche d'arrêt une électrode faite d'un alliage à point de fusion bas (Sn, Cd, Bi). Le système, qui constitue déjà un redresseur mais avec un courant de fuite élevé, a alors été formé de la façon habituelle, en envoyant un courant, le sélénium représentant le pôle négatif. Si l'on maintient constant ce courant de formation on doit augmenter sans cesse la tension. Le processus présente une très grande analogie avec le processus de formation de la couche d'oxyde sur des métaux tels que l'aluminium dans un électrolyte. On suspend la formation dès qu'il y a risque de perçage. Après la formation, le courant de fuite est faible, pour des tensions inférieures à la tension de formation maximum. Le courant dans le sens bon conducteur ne décroît que légèrement au cours de la formation.

Le système décrit ci-dessus a alors été soumis à un processus de déformation. Pour cela il a fallu envoyer dans le sens bon conducteur, pendant 500 heures, un courant de 20 mA. La surface du redresseur était de $\frac{1}{2} \text{ cm}^2$ environ.

Le système a ensuite été reconstitué de la façon habituelle, indiquée plus haut (fig. 2), la tension alternative appliquée était de 20 volts, 50 p/s.

a*b**c**d**e*

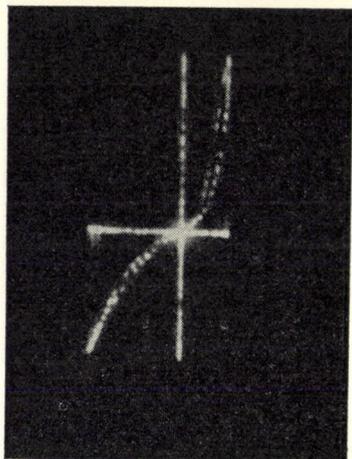
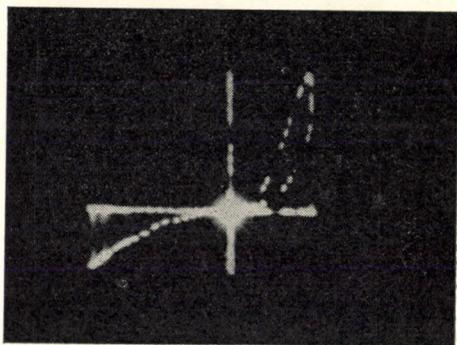
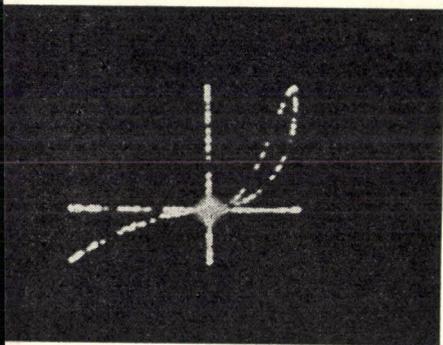
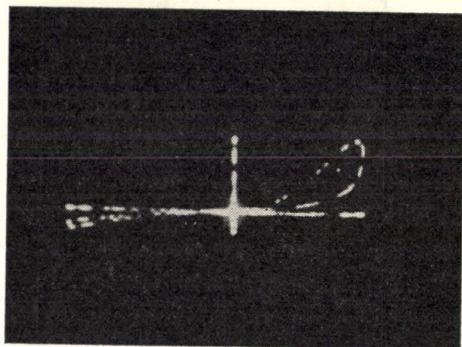
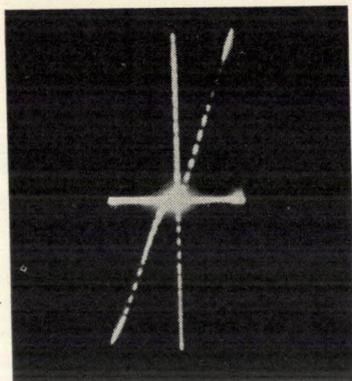
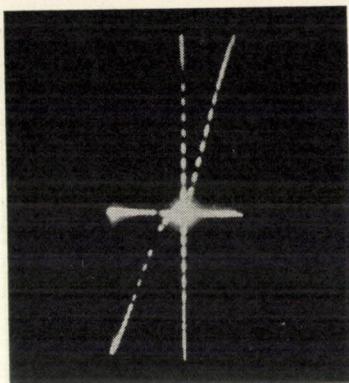
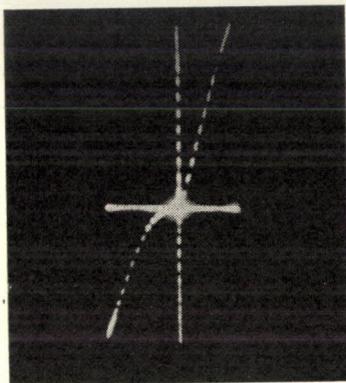
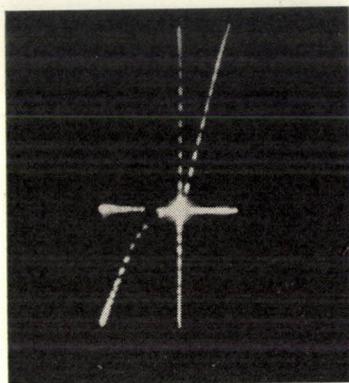
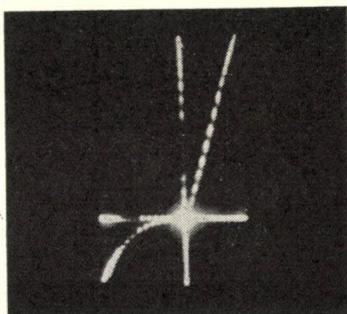
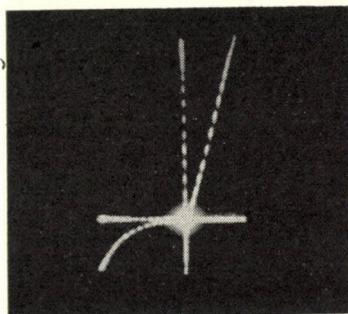
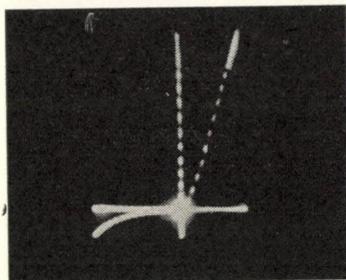
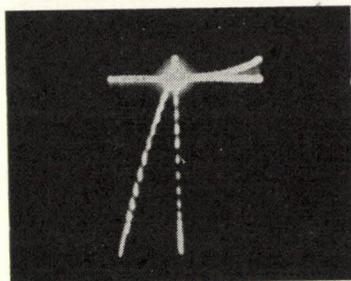
*f**g**h**i*

Fig. 6. Photos des caractéristiques $i(V)$ du système Zr-ZrO₂-semiconducteur (CuJ+J). La figure 6a est prise avant la déformation. Les figures 6b à 6i sont prises pendant la reconstitution, respectivement après $\frac{1}{4}$ sec, $1\frac{1}{2}$ sec, 5 sec, 7 sec, 10 sec, 5 min, 10 min, 30 min.

Le figure 7 indique le résultat. Après 4 minutes environ, le système a été de nouveau entièrement reconstitué. Nous constatons d'après la figure 7a qu'après la déformation le redressement avait presque totalement disparu. La reconstitution totale s'est trouvée terminée après 4 minutes.

Si dans un redresseur au sélénium comme celui qui est décrit plus haut on utilise comme deuxième électrode, au lieu de l'alliage Sn, Cd, Bi, une couche d' Au, il n'est pas possible de former le redresseur de la façon décrite plus haut. Bien que le système après l'apport de la couche d' Au constitue

a*b**c**d**e**f**g**h*

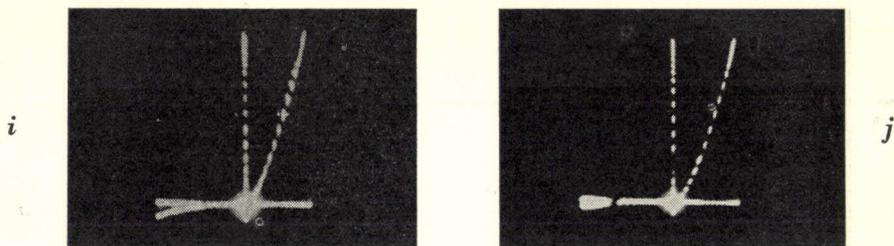


Fig. 7. Photos des caractéristiques $i(V)$ d'un redresseur au sélénium pendant la reconstitution. Les figures 8a à 8j sont prises respectivement après $\frac{1}{4}$ sec, 7 sec, 14 sec, 21 sec, 28 sec, 35 sec, 42 sec, 50 sec, 1 min, 4 min.

également un redresseur, il n'est pas possible de réduire par formation le courant de fuite. On s'est aussi efforcé de faire disparaître complètement par déformation les propriétés redresseuses, qui étaient déjà présentes après l'apport de l'Au. Pour cela nous avons envoyé dans le sens bon conducteur, pendant quelques milliers d'heures, un courant continu (20 mA).

On constate dans ce cas que la déformation est très difficile à réaliser. Dans un cas unique, nous avons réussi, au début de la reconstitution, à observer une relation linéaire tension-courant, mais cela seulement pendant un temps très court: au bout de 0,1 sec la reconstitution était entièrement terminée.

(d) Système sélénium-couche de résine-métal

Sur une couche de sélénium aplatie, appliquée sur une base métallique, on déposa une couche de polystyrène de 12 microns d'épaisseur environ. Pour cela on plongea la plaque métallique sur laquelle était déposé le sélénium dans une solution de polystyrène dans le benzène et on retira lentement la plaque de la solution. Pendant ce temps le benzène s'évapora et il resta une couche de résine. Sur la couche de résine, on appliqua un alliage à faible point de fusion de Sn, Cd, Bi, dont la surface était de 4 cm^2 . La surface du sélénium ne subit aucun traitement chimique supplémentaire susceptible de provoquer l'arrêt. Le système représentait un bon redresseur. Pour une tension continue appliquée de 15 volts il circulait dans le sens bon conducteur un courant de 7 mA, et dans le sens mauvais conducteur un courant de 0,1 mA. On essaya de déformer ce système. Pour cela on envoya pendant 2 heures dans le sens bon conducteur un courant de 25 mA. Puis on appliqua au redresseur, de la manière indiquée ci-dessus, une tension alternative de 30 volts, 50 p/s. La figure 8 donne le résultat obtenu. La figure 8a a été prise immédiatement après l'application de la tension alternative, avant que $\frac{1}{8}$ seconde ne se soit écoulé.

La fig. 8b a été prise après 15 secondes, la figure 8c après 30 secondes, et

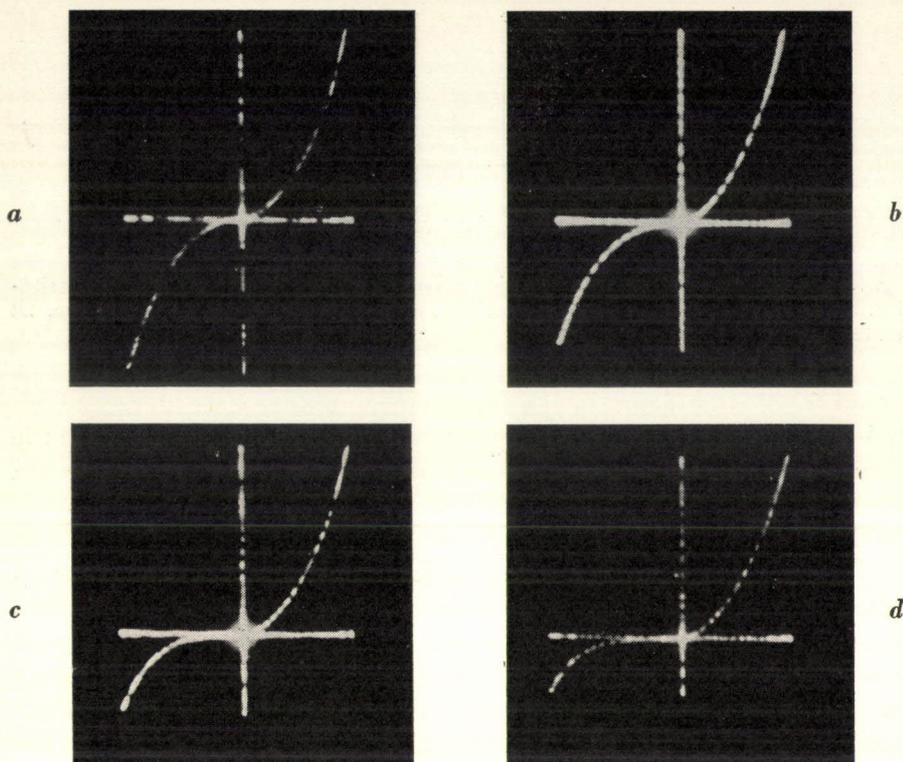


Fig. 8. Photos de la caractéristique $i(V)$ du système Se-couche de résine-alliage Sn-Cd-Bi au cours de la reconstitution. La figure 8a a été prise immédiatement après le début de la reconstitution, la figure 8b 15 sec après, la figure 8c 30 sec après, la figure 8d 45 sec après.

la figure 8d après 45 secondes. Nous pouvons remarquer qu'après la déformation le redressement a été totalement annulé, bien que la caractéristique $i(V)$ ne soit pas linéaire. Après un temps de reconstitution de 45 secondes, le redressement a été en grande partie rétabli.

(e) *Redresseurs à l'oxyde cuivreux et au germanium*

Nous n'avons pas réussi à déformer des redresseurs à l'oxyde cuivreux, et encore moins des redresseurs au germanium. Il est naturellement possible que la reconstitution se fasse tellement vite qu'il n'ait pas été possible de la mettre en évidence avec les moyens que nous avons utilisés.

4. Conclusions tirées des expériences

(a) *Les systèmes électrolytiques*

On peut dire qu'ils se laissent tous déformer et reconstituer. Nous n'avons fait que décrire le phénomène et ne nous sommes pas occupés des boucles

qui apparaissent dans le sens mauvais conducteur, ni des autres particularités des figures 3, 4 et 5.

Nous avons vu que pour la déformation il fallait davantage de temps que pour la reconstitution, bien que l'on ait utilisé une tension alternative pour la reconstitution, ce qui correspondait à appliquer toutes les demi-périodes une tension dans le sens de déformation. Les tensions de formation et de déformation ne diffèrent pas non plus beaucoup. Lors de la déformation, la grandeur de la tension continue utilisée n'était pas constante et décroissait avec le temps. Nous pouvons prendre comme moyenne 10 volts; la tension alternative utilisée pour la reconstitution était aussi de 10 volts. En moyenne, la tension de reconstitution est un peu plus élevée. Nous avons vu que le temps de reconstitution était beaucoup plus réduit que le temps de déformation, et pendant la reconstitution le courant diminuait beaucoup. L'élaboration de la pellicule dans le sens de formation se fait donc plus facilement que dans le sens de déformation. Nous ne pouvons certainement pas prétendre que la pellicule se dissout pendant la déformation. Nous pouvons le contrôler en mesurant la capacité en haute fréquence avant et après la déformation. Notre couche d'oxyde peut être considérée comme une capacité avec une résistance en parallèle ⁴⁾. En haute fréquence nous ne sommes pas gênés par la résistance parallèle, qui est devenue beaucoup plus petite par la déformation. Des mesures de la capacité faites à 20000 p/s avant et après la déformation nous ont appris que la capacité ne variait pas du tout pour une déformation modérée, et augmentait de 5% pour une déformation importante (courant élevé pendant une longue durée). Il s'ensuit que la pellicule d'oxyde ne se dissout certainement pas de façon notable. On pourrait dire que cela ne peut dépasser 5%. Nous espérons revenir sur ces mesures dans des communications ultérieures.

Des mesures de capacité balistiques après la déformation ont indiqué une augmentation de la capacité. Nous avons déjà indiqué dans une communication précédente ³⁾ que d'après notre interprétation la pellicule se composait de deux parties, l'une adjacente à l'aluminium et possédant une conductivité relativement élevée, et l'autre contigüe à l'électrolyte et présentant une très faible conductivité. Cette dernière partie détermine la capacité lorsque nous la mesurons par une méthode balistique ou aux fréquences faibles. Tout se passe comme si, lors de la déformation, l'épaisseur de la partie mauvaise conductrice de la pellicule diminuait. Dans une communication précédente ³⁾, nous avons admis que la bonne conductibilité de la partie de la pellicule adjacente à l'aluminium était due à la présence d'un excès d'aluminium. Nous avons également émis l'hypothèse que la partie mauvaise conductrice de la pellicule qui touchait à l'électrolyte comportait un excès d'oxygène, ou, ce qui revient au même, présentait une insuffisance en aluminium. Que se produit-il alors au cours de la

déformation, lorsque l'aluminium représente le pôle négatif et l'électrolyte le pôle positif? Dans notre précédente communication ³⁾, nous avons admis que, bien que le champ électrique dans la pellicule soit devenu plus petit que dans le sens de formation, il se produisait cependant encore une électrolyse dans le réseau. Par suite de la forte intensité du champ, les ions Al pouvaient se déplacer vers l'électrode négative et les ions d'oxygène vers l'électrode positive. A la limite des parties conductrice et non conductrice de la pellicule, l'aluminium est libéré, il est ensuite dissout dans le réseau, et la partie bonne conductrice de la pellicule d'oxyde augmente en épaisseur, tandis que l'épaisseur de la partie mauvaise conductrice diminue. La surface de séparation entre les deux parties de la pellicule se déplace. Cette manière de voir correspond au fait expérimental qu'au cours de la déformation une mesure balistique de la capacité indique que la capacité a augmenté, ce que l'on peut interpréter comme une diminution de l'épaisseur de la partie mauvaise conductrice de la pellicule. Pour une déformation poussée, telle qu'on l'a décrite dans cet article, la pellicule se composerait finalement d'un oxyde bon conducteur. Le fait qu'après la déformation le redressement a pratiquement disparu est un indice dans ce sens.

Il y a encore une autre interprétation possible. On peut imaginer que la pellicule d' Al_2O_3 possède en elle-même une conductivité relativement élevée (p.e. par un excès d'Al) et que la partie non conductrice de la pellicule est formée par l'apport d'un excès d'oxygène pendant la formation. Cet oxygène à l'état d'ions peut être amené dans la pellicule sous l'influence du champ, et se trouver intégré dans le réseau. Au cours de la déformation, cet oxygène peut être extrait de la pellicule et ramené dans l'électrolyte. Nous devons pour cela considérer qu'il se dégage maintenant, sur la pellicule, de l'hydrogène qui peut se combiner à l'oxygène. Par suite du départ de l'oxygène, la pellicule devient meilleure conductrice. Si l'hypothèse que la couche d' Al_2O_3 contient de l'oxygène en excès est justifiée il doit être possible d'enlever encore d'une autre manière l'oxygène de la pellicule, par exemple par chauffage ou dégazage dans le vide, c'est à dire après que la plaque d'aluminium oxydée a été retirée du liquide.

A ce sujet, nous tenons à rappeler les expériences de Hartmann ⁵⁾. Hartmann fit des essais avec des plaques de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ frittées (facteur de remplissage de 89%). En évacuant l'air de ces plaques dans le vide pendant 130 heures à 450 °C, la résistivité décroit de $4.10^{11} \Omega \text{ cm}$ à $6.10^9 \Omega \text{ cm}$.

Un chauffage à la même température de 450 °C dans l'oxygène fit augmenter la résistance avec la même vitesse. Une réduction avec de l'hydrogène eut également les mêmes résultats que l'évacuation de l'air. Nous allons maintenant comparer les résistances indiquées avec celles qui ont été observées lors de notre déformation. Après la déformation, la couche

d' $\text{Al}_2\text{O}_3(\gamma')$ nommée en (a) avait en courant continu une résistance de 20 ohms environ. La surface de la pellicule était de 110 cm^2 , et l'épaisseur de la pellicule d'oxyde environ 10^{-5} cm . Nous trouvons ainsi une résistivité de $2,2 \cdot 10^8 \Omega \text{ cm}$, qui est environ 25 fois plus faible que la plus faible valeur observée par Hartmann. Nous ne devons pourtant pas oublier que nos essais n'ont pas été faits sur un matériau comprimé mais sur un matériau homogène, et il est vraisemblable que les valeurs des résistances sont plus faibles dans notre cas.

On a encore essayé d'effectuer des mesures sur des pellicules d'oxyde en dehors de l'électrolyte. Après séchage, une électrode métallique fut appliquée sur l'oxyde par vaporisation cathodique. Au cours de ces essais, avec une électrode d'Or appliquée sur une couche d' Al_2O_3 , on constata que le courant qui circulait dépendait fortement du degré d'humidité de l'air. Il ne fut pas possible de déterminer de cette manière les valeurs des résistances. Nous avons l'intention de renouveler ces expériences dans le vide.

Il y a donc des raisons valables de supposer que dans nos essais de déformation également la résistance de la pellicule diminue par suite de la disparition de l'oxygène de la couche d'oxyde.

A cet égard nous tenons encore à indiquer les expériences de Kessel ⁶⁾. Kessel plaça dans le vide en face d'une plaque d'aluminium oxydée, une cathode incandescente. Il mesura la caractéristique $i(V)$ dans des conditions diverses de la pellicule. Lorsqu'on n'utilise pas de remplissage gazeux, l'aluminium est toujours dans ce cas le pôle positif.

On constata que pour des températures plus élevées (100 à 300 °C) et pour un passage de courant plus prolongé, la valeur du courant augmentait fortement. La pellicule peut ainsi perdre de l'oxygène. Si, pendant une demi-heure, la pellicule était exposée à l'influence de l'oxygène, sans circulation de courant, le courant diminuait fortement. Dans ce cas, la pellicule a donc absorbé de nouveau de l'oxygène. On obtenait un passage intense de courant lorsqu'une décharge se faisait dans l'hydrogène, la cathode étant représentée par l'aluminium (l'anode était alors formée par une grille-écran). Dans ce cas, qui correspond à notre déformation, la pellicule perd son oxygène et la résistance de la pellicule diminue fortement. On constata d'après les expériences de Kessel que la présence de l'oxygène dans la pellicule fait diminuer fortement le courant qui circule.

A titre de conclusion provisoire, nous voulons proposer ce qui suit. Nous supposons qu'il existe, dans la pellicule d'oxyde, du côté de l'aluminium, une couche comportant un excès d'aluminium et formant un semi-conducteur par électrons. La partie de la pellicule qui est en contact avec l'électrolyte comporte un excès d'oxygène et forme un semi-conducteur présentant une semi-conductibilité par trous, et ayant une faible

conductivité. Le contact entre les deux parties semi-conductrices est la cause du redressement ³⁾.

Lors de la déformation, l'oxygène en excès est retiré du Al_2O_3 , et la pellicule prend une résistance beaucoup plus faible. Le redressement a disparu, parce que le semi-conducteur par trous a cessé d'exister par suite de la disparition de l'oxygène. Si nous fournissons à nouveau de l'oxygène, ou si nous le répartissons suivant l'ancienne manière, le redressement réapparaît.

(b) *Le système Zr-ZrO₂-(CuJ+J)*

Comme ici également la déformation et la reconstitution sont possibles, ceci prouve que l'électrolyte ne joue pas de rôle effectif dans ces processus. Une différence importante est que dans ce cas il n'y a pas d'oxygène absorbé de l'extérieur par la pellicule lors de la reconstitution, comme cela est possible dans le cas de l'électrolyte. Il se peut évidemment que la pellicule absorbe de l'oxygène de l'air. Une autre possibilité est que l'oxygène ne quitte pas la pellicule mais soit réparti autrement pendant la déformation, et reprenne sa disposition primitive lors de la reconstitution. Cette dernière hypothèse ne nous paraît pas vraisemblable car après la déformation le système était devenu une résistance ohmique.

La raison pour laquelle ce type de redresseur a une durée limitée, réside vraisemblablement dans ce fait que lors du passage du courant l'oxygène disparaît de la couche d'oxyde. Si l'on ajoute au semi-conducteur, par exemple CuJ, des corps qui dégagent de l'oxygène, tels que KClO_3 ou MnO_2 , on obtient une amélioration considérable, comme les expériences l'ont prouvé. La déformation n'a pas lieu, ou presque pas lieu, parce que la pellicule peut absorber l'oxygène du corps additionnel, par exemple KClO_3 . Cette méthode n'a toutefois pas de grande valeur pratique, car l'oxygène dégagé oxyde également le semi-conducteur et celui-ci devient le plus souvent inutilisable par suite surtout de l'augmentation de sa résistance.

(c) *Le redresseur au sélénium avec couche préparée chimiquement*

Il est difficile de dire ce qui se passe dans la couche d'arrêt, étant donné le peu de renseignements qu'on possède sur la structure et le caractère chimique. Nous supposons toutefois qu'ici également, la nature du métal d'apport, un alliage de Sn, Cd, Bi joue un rôle. Comme nous l'avons déjà vu, quand on dépose de l'Au comme électrode métallique, la formation et la déformation sont difficiles à constater, et la reconstitution s'effectue très vite. Le Cd en particulier joue un rôle important pour la formation et il l'accélère considérablement. Or le sélénium est un semi-conducteur par trous, CdSe est un semi-conducteur par électrons ⁷⁾. Il est donc possible que pendant la formation il apparaisse du CdSe et que pendant la déforma-

tion ce CdSe soit décomposé. En effet lors de la formation d'un redresseur au sélénium, le sélénium constitue le pôle négatif de sorte que des ions Cd peuvent se déplacer dans la direction de l'électrode de sélénium. Si, pendant l'apport de l'alliage Sn-Cd-Bi, une couche de CdSe s'est formée, il est possible, que du côté de l'alliage se trouve un excès de Cd, qui rend le CdSe semi-conducteur par électrons.

Le contact entre le semi-conducteur par trous Se et le semi-conducteur par électrons CdSe pourrait expliquer les propriétés redresseuses. Dans une communication concernant les cellules photo-électriques à couche d'arrêt, Preston a déjà fait cette supposition ⁸⁾. Cette affirmation n'est pourtant pas absolument vraie. On peut appliquer sur Se d'autres contacts que des semi-conducteurs par électrons, et obtenir pourtant de bons redresseurs.

La grande analogie entre les systèmes électrolytiques et le redresseur au sélénium, à savoir: l'apparition de la boucle dans le sens bon conducteur de la caractéristique $i(V)$, la possibilité de former, déformer et reconstituer les deux systèmes, et enfin les points cités dans l'introduction, nous amènent à supposer que pour les deux systèmes c'est un mécanisme de même nature qui est à la base des phénomènes observés.

(d) *Le système sélénium-pellicule de résine-métal*

Là également nous devons chercher dans la pellicule d'arrêt de résine l'explication du phénomène de la déformation et de la reconstitution.

Sans pellicule de résine, la déformation et la reconstitution sont également possibles, mais les phénomènes ont une tout autre allure. Avec la pellicule de résine, on n'obtient, après déformation, aucune relation linéaire courant-tension, mais pour la cellule au sélénium, c'est très sensiblement le cas. Avec la pellicule de résine, la déformation est facile, pour la cellule au sélénium, elle est beaucoup plus difficile. La durée de reconstitution ne varie pas beaucoup de l'un à l'autre cas. Dans une publication antérieure ¹⁰⁾, nous avons déjà parlé des redresseurs à pellicule de résine. L'inertie de l'effet de redressement plaide en faveur d'une conduction par ions, dans la pellicule de résine. Vraisemblablement, lors de la formation, il apparaît une constellation d'ions favorable au redressement. Lors de la déformation, elle est détruite et ensuite reformée par la reconstitution.

Le redressement dans la pellicule de résine pourrait être expliqué par le contact de deux parties de la pellicule où la conduction est obtenue par des porteurs de charge de signes contraires. Ces porteurs de charge peuvent également être des ions (Davydov ⁹⁾).

Les auteurs expriment leurs remerciements à M. J. J. A. Ploos van Amstel qui a exécuté les redresseurs au sélénium dont il est question dans cet article.

Eindhoven, août 1951

BIBLIOGRAPHIE

- 1) A. J. Dekker et W. Ch. van Geel, Philips Res. Rep. 5, 303-314, 1950.
- 2) R. Störmer, Z. tech. Phys. 12, 508-513, 1935.
- 3) W. Ch. van Geel et B. C. Bouma, Philips Res. Rep. 5, 461-475, 1950.
- 4) W. Ch. van Geel et J. W. A. Scholte, Philips Res. Rep. 6, 54-74, 1951.
- 5) W. Hartmann, Z. Phys. 102, 709-733, 1936.
- 6) H. Kessel, Z. tech. Phys. 12, 506-508, 1935.
- 7) F. Eckart et B. Gudden, Naturw. 29, 575, 1941.
- 8) J. S. Preston, Proc. roy. Soc. A 202, 449-466, 1950.
- 9) B. Davydov, Tech. Phys. U.S.S.R. 5, 87-95, 1938.
- 10) W. Ch. van Geel, Physica, 's-Grav., 17, 761-776, 1951.