

CAPACITE ET PERTES DIELECTRIQUES D'UNE COUCHE D'OXYDE DEPOSEE PAR OXYDATION ANODIQUE SUR DE L'ALUMINIUM

by W. Ch. van GEEL and J. W. A. SCHOLTE

Summary

546.623-31.02:621.3.011.4/5

In this article a model of the structure of the oxide layer on Al is given, based on measurements of the capacity and dielectric losses of this layer. It is found that the dielectric losses decrease with increasing thickness of the oxide layer. The capacity as a function of the forming voltage is measured by means of an A.C. bridge and also by the ballistic method. The equivalent circuit for the capacity of the oxide layer is found to be a mounting in series of condensers with resistances in parallel. The values of these resistances increase steadily from low to very high values. In consequence of our measurements we consider the layer to be built up in the following way: At the boundary aluminium-aluminium oxide there exists a layer containing an excess of Al atoms. These atoms produce a good conductivity of electronic character. In the direction of the electrolyte the concentration of the excess of atoms decreases. First comes an intermediate layer with higher resistances, and next a layer of very poor conductivity. An applied electric field seems to displace the atoms in excess and to change the mutual ratio of thicknesses of the different layers. The well-conducting layer is the cause of the dielectric losses.

Resumé

Dans cet article on propose une image de la structure de la couche d'oxyde sur de l'aluminium, basée sur des mesures de capacité et des mesures de pertes diélectriques. On constate que les pertes diélectriques décroissent lorsque l'épaisseur de la pellicule augmente. La capacité en fonction de la tension de formation a été mesurée à l'aide d'un pont à courant alternatif et suivant la méthode balistique. Le schéma équivalent pour la capacité de la pellicule d'oxyde apparaît comme un montage en série de condensateurs avec des résistances en parallèle, dans lequel la valeur de ces résistances en parallèle varie progressivement depuis de faibles valeurs jusqu'à des valeurs très élevées. La couche intermédiaire entre les résistances faibles et élevées joue un rôle important dans notre étude.

En se basant sur les mesures, on peut considérer la couche d'oxyde comme construite de la façon suivante: A la limite aluminium-oxyde d'aluminium se trouve une pellicule contenant des atomes Al en excès qui donnent à Al_2O_3 une bonne conductibilité due à l'excès d'électrons. Du côté de l'électrolyte la concentration de ces atomes supplémentaires décroît et produit une couche intermédiaire ayant des résistances spécifiques plus élevées, suivie à nouveau par une couche très mauvaise conductrice. L'application d'un champ semble avoir une influence sur la répartition des atomes supplémentaires et modifier le rapport des épaisseurs réciproques des différentes couches. La couche bonne conductrice est la cause de l'apparition des pertes diélectriques.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein Bild von der Struktur der Oxydschicht auf Al gegeben, und zwar auf Grund von Messungen der Kapazität

und der dielektrischen Verluste. Es zeigt sich daß die dielektrischen Verluste mit zunehmender Dicke der Schicht abnehmen. Die Kapazität als Funktion der Formierungsspannung wurde mit Hilfe einer Wechselstrombrücke und außerdem nach der ballistischen Methode gemessen. Das Ersatzbild für die Kapazität der Schicht ergibt sich als eine Reihenschaltung von Kondensatoren mit parallel geschalteten Widerständen. Die Werte der Parallelwiderstände variieren zwischen kleinen und sehr großen Werten.

Auf Grund der Messungen kann man sich die Oxydschicht folgendermaßen aufgebaut denken. An der Grenze Aluminium-Aluminiumoxyd befindet sich eine Schicht die einen Überschuß von Al-Atome enthält, welche dem Al_2O_3 eine gute Elektronenleitfähigkeit verleihen. In der Richtung des Elektrolyten nimmt die Konzentration dieser Extra-Atome ab; wir kommen zu einer Zwischenschicht mit höherem spezifischem Widerstand, die in eine sehr schlecht leitende Schicht übergeht. Ein äußeres elektrisches Feld scheint die Verteilung der Extra-Atome zu beeinflussen und die Dickenverhältnisse der verschiedenen Schichten zu ändern. Die gut leitende Schicht ist die Ursache der dielektrischen Verluste.

1. Introduction

Dans un précédent article ¹⁾, nous avons parlé des propriétés redresseuses d'une couche d'oxyde formée sur de l'aluminium par oxydation anodique dans un électrolyte. Nous avons constaté que la caractéristique dynamique courant-tension dans le sens bon conducteur n'est pas une courbe simple, mais présente une boucle. Dans ce même article nous avons émis l'hypothèse que la constitution de la pellicule d'oxyde n'était pas homogène, mais qu'il apparaissait pendant sa formation une certaine configuration des parties constitutives, qui se trouvait rompue après une inversion du sens de la tension appliquée, c'est à dire lors du passage du courant direct. Si cette supposition est juste, il faut s'attendre à ce que les mesures de capacité de la couche d'oxyde, exécutées pour diverses fréquences et tensions, en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde, puissent nous apprendre quelque chose au sujet de la structure. En outre on peut s'attendre à ce que la couche présente des pertes diélectriques.

Dans cet article, nous décrirons des mesures de capacités sur des couches d'oxyde d'épaisseurs diverses. La capacité a été mesurée aussi bien au moyen d'un pont à courant alternatif que par une méthode balistique. On a utilisé de l'aluminium d'une pureté de 99,98%. Après nettoyage de la surface, on le recouvrait d'une couche d'oxyde dans une solution aqueuse d'acide borique et de borate de soude.

L'impédance équivalente du système Al- Al_2O_3 -électrolyte a été mesurée en fonction de la fréquence dans un pont de Wheatstone. D'après cette mesure on exprime l'angle de perte ($tg \delta$) en fonction de la fréquence. On peut alors déduire de façon simple de $tg \delta$ la capacité et les pertes diélectriques du système. En répétant cela pour des pellicules de diverses épaisseurs, on trouve une relation entre les pertes et l'épaisseur de la pellicule.

On a en outre mesuré la capacité par une méthode balistique pour diverses épaisseurs de la pellicule. Comme il s'est avéré que lors de la mesure balistique, le temps écoulé entre la formation et la mesure, et la valeur de la tension de mesure ont une influence sur la valeur de la capacité on a également étudié cette influence.

On a aussi étudié l'influence d'un traitement thermique sur les couches d'oxyde.

Enfin les résultats de mesure nous conduisent à certaines interprétations concernant la structure de la couche d'oxyde.

2. Mesures avec le pont à courant alternatif

La figure 1 reproduit le montage utilisé qui représente un simple pont de Wheatstone modifié selon le montage de Wagner. C_e est le système électrolytique, C une capacité variable, r une résistance variable. Dans la branche AB du pont on a placé un transformateur t qui permet de transformer la tension aux bornes de AB en une valeur plus grande. Cette tension est appliquée aux plaques de déflexion verticale. Les plaques de déflexion horizontale sont reliées à la base de temps. A fin de pouvoir mettre l'oscilloscope O à la terre, il est nécessaire de la séparer de l'autre partie du pont. R_1 et R_2 sont des résistances fixes sans induction. T est un transformateur avec écran à la terre, pour éviter la transmission des effets capacitifs. Entre D et E se trouve la branche de Wagner composée d'une résistance r_1 avec C_1 en parallèle, et d'une résistance fixe r_2 . Nous

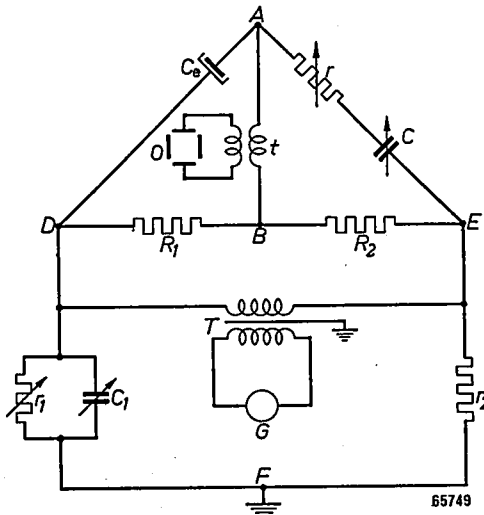


Fig. 1. Pont à courant alternatif suivant Wheatstone avec branche de compensation suivant Wagner.

régions d'abord le pont principal de telle sorte que A et B soient au même potentiel. Ensuite on branche l'oscilloscope entre les points B et F , et on règle la branche de Wagner de telle sorte que B et F aient également le même potentiel, c'est à dire le potentiel de la terre. Il ne peut alors circuler aucun courant notable vers la terre, et les impédances parasites sont sans effet. Si notre appareil détecteur, l'oscilloscope, n'indique aucun courant, c'est que le pont est correctement réglé.

Le générateur B.F. G donnait des fréquences jusqu'à 100 000 p/s, et il était séparé du pont par un transformateur de séparation.

3. Observations

a) Exemple de mesure pour une épaisseur de pellicule donnée

A l'aide du pont que nous venons de décrire on a mesuré l'impédance du système $Al-Al_2O_3$ -électrolyte, et on a déterminé la tangente de l'angle de perte ($tg \delta$).

L'équilibrage du système électrolytique a toujours été réalisé au moyen d'un condensateur avec une résistance en série.

La figure 2 représente un exemple d'une mesure de $tg \delta$ sur une plaque d'aluminium d'une surface de $2 \times 55 \text{ cm}^2$ et pour une épaisseur de la couche d'oxyde de $0,1 \mu$ environ. La plaque a été formée jusqu'à 100 V et était ramenée à cette tension après chaque mesure. Ce qui nous frappe immédiatement dans la figure 2, c'est qu'au-dessus de 3000 périodes $tg \delta$ devient une fonction linéaire de la fréquence. La figure représente des mesures jusqu'à $f = 15\,000$ p/s, mais des mesures effectuées jusqu'à 30 000 p/s ont montré que cette linéarité se poursuit aussi jusqu'à cette fréquence.

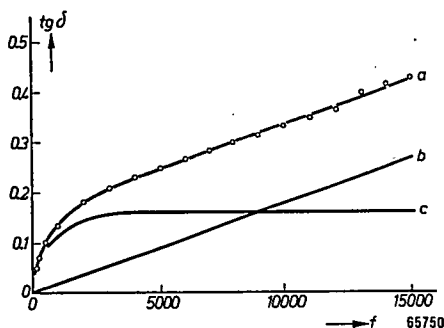


Fig. 2. $tg \delta$ en fonction de la fréquence f pour une plaque d'Al formée jusqu'à 100 V. Courbe (a) représente les pertes totales, courbe (b) les pertes série provoquées par l'électrolyte, et courbe (c) les pertes diélectriques.

Si nous considérons le système Al-Al₂O₃-électrolyte comme une capacité C avec une résistance r_p en parallèle et une résistance r_s en série, on a (fig. 3)

$$\operatorname{tg} \delta = r_s \omega C + \frac{1}{r_p \omega C} + \frac{r_s}{r_p^2 \omega C}. \quad (1)$$

Le premier terme représente les pertes en supposant, en plus de C , seulement r_s ; le deuxième terme en supposant seulement r_p en plus de C . Le troisième terme tient compte des deux résistances; toutefois si $r_s \ll r_p$, on peut négliger ce terme.

Dans le schéma de la figure 3 on ne tient encore aucun compte des pertes diélectriques.

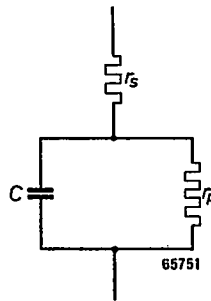


Fig. 3. Schéma équivalent du système Al-Al₂O₃-électrolyte, sans tenir compte des pertes diélectriques. r_s = résistance de l'électrolyte, r_p résistance de fuite.

Dans la plupart des cas, pour des fréquences > 50 p/s, la valeur du deuxième terme est très faible. C'est ainsi que le courant de fuite, dans la plaque que nous avons considérée, est au maximum de 0,1 mA pour 100 V tension continue, de sorte que r_p a une valeur de 1 M Ω environ. Il n'est donc pas étonnant que dans la figure 2, où la fréquence la plus faible indiquée est de 250 p/s, nous ne remarquons plus rien du rôle de la résistance en parallèle sur $\operatorname{tg} \delta$.

Dans la figure 2, nous pouvons considérer $\operatorname{tg} \delta$, pour les fréquences supérieures à 3000 p/s, comme formé d'une partie constante (courbe (c)) et d'une partie croissant proportionnellement avec la fréquence (courbe (b)). La courbe (c) représente la différence entre la valeur mesurée de $\operatorname{tg} \delta$ (courbe (a)) et la courbe (b) qui représente les pertes série. On verra que ces pertes série sont dues à la résistance de l'électrolyte. Il n'est évidemment pas possible de déduire de l'allure de $\operatorname{tg} \delta$ au-dessus de 3000 p/s quelle est la participation de la résistance en parallèle r_p à la valeur de $\operatorname{tg} \delta$ et quelle est la participation des pertes diélectriques. Même entre 500 et 3000 p/s la courbe (c) représente encore bien les pertes diélectriques.

La pente de la courbe (b), figure 2, représente le produit $r_s C$. Pour indiquer comment nous avons déterminé séparément r_s et C , nous donnons encore un exemple d'une plaque avec une pellicule d'oxyde formée jusqu'à 40 V (surface 33 cm²). La figure 4a indique la capacité, et la figure 4b la résistance (r_s), telles qu'elles ont été mesurées dans le pont en fonction de la fréquence.

Nous constatons d'après la figure 4b que la résistance tend vers une limite déterminée lorsque la fréquence augmente. Cette valeur s'avère être égale à la résistance de l'électrolyte, dans la limite des erreurs d'observations. Dans le produit $r_s C$, r_s est donc égal à la résistance de l'électrolyte.

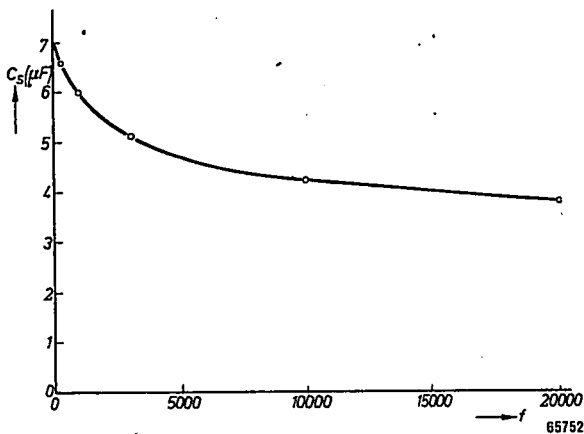


Fig. 4a. Variation de la capacité avec la fréquence f , telle qu'elle est compensée dans le pont de la figure 1 c.-à-d. au moyen d'un condensateur avec une résistance en série. Plaque d'Al oxydée jusqu'à 40 V, surface 33 cm².

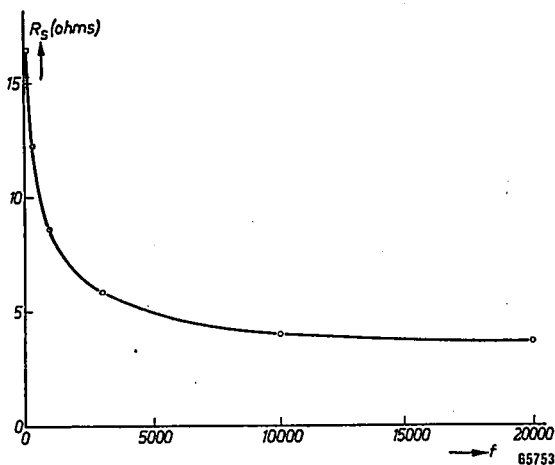


Fig. 4b. Variation de R_s avec la fréquence f , telle qu'elle est compensée dans le pont de la figure 1. R_s tend vers r_s de la figure 3.

Nous connaissons donc maintenant r_s et C . Comme pour les fréquences plus élevées $r_s C$ est constant, C est également constant, du moins, dans la mesure où les observations le montrent, au-dessus de 3000 p/s, et très vraisemblablement aussi pour les fréquences plus faibles.

Nous pouvons donc considérer le système électrolytique comme un condensateur avec une résistance en série (la résistance de l'électrolyte) et une résistance en parallèle pour laquelle nous ne pouvons rien conclure sinon qu'elle est très élevée. En outre le condensateur présente des pertes diélectriques qui sont constantes au-delà d'une fréquence déterminée (de l'ordre de 3000 p/s). Les mesures ci-dessus ont été effectuées avec une faible tension de mesure de quelques dixièmes de volts. On a constaté que la valeur du signal de mesure n'avait aucune influence sur les résultats des mesures.

On a également effectué des mesures dans lesquelles, au cours de la mesure avec une tension alternative, on appliquait aux bornes du système considéré une tension continue, dont le sens et la grandeur étaient les mêmes que pour la tension de formation. La présence de la tension continue ne faisait pas varier $\text{tg } \delta$.

b) Pertes diélectriques et capacité pour diverses tensions de formation, mesurées avec le pont à courant alternatif

Lorsque nous parlons de l'épaisseur de la pellicule, nous nous trouvons immédiatement en présence de la difficulté due au fait que cette épaisseur n'est pas connue avec précision, en fonction de la tension de formation. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de cet article. Nous traiterons d'abord les pertes diélectriques et la capacité en fonction de la tension de formation.

On a mesuré des couches d'oxyde dont les tensions de formation étaient de 10 à 400 V. Pour chacune de ces couches on a mesuré $\text{tg } \delta$ en fonction de la fréquence.

Chacune de ces courbes montre l'allure de la figure 2 et a été analysée de la manière indiquée plus haut. On a donc déterminé pour chacune d'elles la capacité série et la valeur de saturation des pertes diélectriques.

La figure 5 représente la courbe des pertes diélectriques pour quelques tensions de formation. Nous constatons une forte diminution des pertes diélectriques lorsque la tension de formation augmente, donc lorsque l'épaisseur de la pellicule augmente.

Sur la figure 6 on a indiqué les valeurs de saturation des pertes diélectriques P de la figure 5 en fonction de la tension de formation.

La même mesure nous donne les capacités, aussi a-t-on déterminé la capacité par cm^2 pour diverses tensions de formation, de la manière indiquée ci-dessus, c'est à dire en divisant le produit $r_s C$, que l'on déduit de $\text{tg } \delta$, par la valeur finale de la résistance série mesurée.

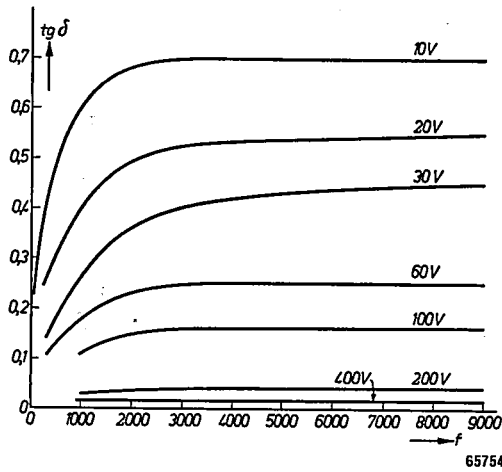


Fig. 5. $tg \delta$ en fonction de la fréquence f pour diverses tensions de formation V .

La figure 7d donne le produit de la tension de formation par la capacité en fonction de la tension de formation. Pour une couche de composition homogène, C serait proportionnel à $1/d$ et en supposant que pour la formation des couches il faille toujours la même intensité de champ, $F = V/d$ devrait être constant, donc V serait proportionnel à d . En faisant cette supposition, VC devrait avoir une valeur constante. Nous constatons que le produit n'est pas constant et pour la plus faible épaisseur de pellicule (10 V), il est même 5 fois plus petit que pour de grandes épaisseurs. Nous expliquerons ce phénomène plus loin.

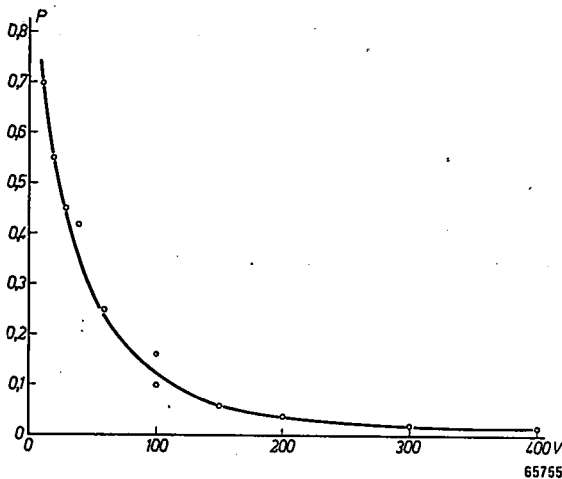


Fig. 6. Variation de la valeur de saturation des pertes diélectriques P en fonction de la tension de formation.

4. Capacité mesurée suivant la méthode balistique, pour diverses tensions de formation

Lors des mesures balistiques de la capacité, la valeur de la capacité mesurée s'avère dépendre de ce qui s'est passé au préalable, de la valeur de la tension de mesure ainsi que du temps écoulé entre la formation de la pellicule et la mesure balistique.

En outre il y a une différence suivant qu'au cours de la mesure la tension a été appliquée dans le même sens ou en sens contraire de la tension de formation. Toutes nos mesures sont exécutées avec une polarisation correspondant à celle appliquée pendant la formation.

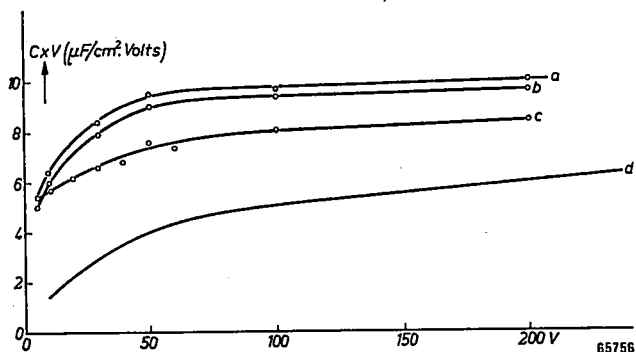


Fig. 7. Le produit VC où C est mesuré par la méthode balistique en fonction de la tension de formation V . (Courbes (a), (b), (c).)

- (a) immédiatement après la formation, tension de mesure = tension de formation,
- (b) une demi-heure après l'achèvement de la formation, tension de mesure = tension de formation,
- (c) immédiatement après la formation, tension de mesure = 5 V.
- (d) VC en fonction de V , mesuré dans le pont à courant alternatif.

Si l'on mesure balistiquement la capacité immédiatement après la formation, au cours de laquelle la tension de formation a été appliquée longtemps, on mesure une capacité plus grande qu'au cas où le condensateur est resté quelques temps sans tension ou soumis à une tension plus faible que la tension de formation. Si le condensateur est resté longtemps sans tension (24 heures), la grandeur de la tension de mesure n'exerce aucune influence sur la valeur de la capacité, à condition de n'être appliquée que pendant un temps court*).

Sur la figure 7 la courbe (a) représente le produit de V par C en fonction de V , mesuré immédiatement après la formation, la tension de mesure

*) Une mesure préalable par W. Ch. van Geel et H. Emmens²⁾ donne $VC = \text{constante}$ en $f(V)$. Mais on n'y a pas tenu compte des influences signalées ci-dessus.

étant égale à la tension de formation. Les condensateurs mesurés ont toujours été oxydés au même courant de fuite ($100 \mu\text{A}$). La courbe (7b) donne le produit VC , mesuré pour une tension égale à la tension de formation, après que le condensateur a été une demie heure sans tension.

La courbe (7c) représente VC mesuré pour une tension de mesure de 5 V immédiatement après la formation.

Nous constatons que maintenant encore le produit VC n'est pas constant, mais que pour des tensions de mesure plus faibles la différence entre les valeurs pour des pellicules minces et épaisses est plus faible.

5. Influence du traitement thermique de la couche d'oxyde

Un chauffage de la couche d'oxyde pendant trois heures à 450°C a provoqué une diminution notable des pertes diélectriques et une augmentation de la capacité par cm^2 . Le tableau I donne pour différentes épaisseurs de pellicule, la valeur de la capacité par cm^2 et des pertes diélectriques (partie constante) avant et après le traitement thermique. Toutes les deux ont été déterminées d'après la méthode décrite en § 3a, donc la valeur de la capacité se rapporte à des fréquences élevées.

TABLEAU I

volts	Avant le traitement thermique		Après le traitement thermique	
	$C(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	$(\text{tg } \delta)_{\text{max}}$	$C(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	$(\text{tg } \delta)_{\text{max}}$
10	0,130	0,70	0,29	0,3
20	0,115	0,55	0,21	0,1
30	0,110	0,45	0,15	0,2
40	0,100	0,42	0,125	0,25
60	0,080	0,25	0,100	0,1
100	0,053	0,12	0,075	0,02
150	0,041	0,06	0,047	0,02
200	0,032	0,04	0,037	0,01
300	0,023	0,02	0,025	0,01
400	0,020	0,015	0,020	0,01

Après le traitement thermique la décomposition de la courbe $\text{tg } \delta$ est difficile, parce que maintenant la valeur des pertes diélectriques est très petite par rapport à la valeur $r_s C$. On peut donc s'attendre à ce que la valeur des pertes après le traitement thermique donne des résultats peu précis. En effet les pertes dans le tableau varient de façon irrégulière.

6. Conclusion tirée des expériences, schéma équivalent

a) Les mesures avec le pont à courant alternatif

De ce qui précède nous pouvons tirer les conclusions suivantes: les pellicules d'oxyde présentent des pertes diélectriques. Elles sont à peu près inversement proportionnelles à l'épaisseur de la pellicule. Cela indique que les pertes ont leur siège dans une partie qui n'augmente pas lorsque la couche d'oxyde épaisse. Nous pouvons alors distinguer deux cas. Les pertes peuvent avoir leur siège dans la pellicule limite aluminium- Al_2O_3 ou dans la pellicule limite Al_2O_3 -électrolyte.

Dans le dernier cas, nous pourrions penser à des couches doubles ou couches de polarisation dans l'électrolyte, à la limite de l'oxyde, car la capacité de telles couches présente aussi des pertes. Avant de répondre à ces questions nous voudrions d'abord examiner de plus près notre système. Nous pouvons remplacer le système capacitif avec pertes par le montage représenté figure 8. Sur la figure, C_0 représente la partie sans pertes de la capacité, C_1 et C_2 avec les résistances qui y sont montées en parallèle représentent la partie ayant des pertes, et r_s représente la résistance de l'électrolyte. $\text{tg } \delta$ est mesuré pour une combinaison comme celle de la figure 8, dans le pont à courant alternatif.

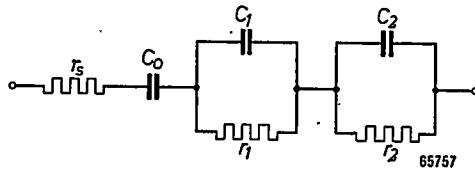


Fig. 8. Schéma équivalent de la pellicule.

r_s = résistance de l'électrolyte, C_0 partie isolante de la pellicule, C_1 et C_2 avec des résistances branchées en parallèle représentent la partie conductrice de la pellicule.

Notre but était d'obtenir une valeur de $\text{tg } \delta$ à peu près égale à celle que l'on avait pour une plaque d'Al oxydée jusqu'à 10 V. Et en fait cela se montre possible. Nous ne voulons pas entrer ici dans le calcul des résistances et capacités, mais nous indiquerons seulement qu'en choisissant $C_0 = 12 \mu\text{F}$, $C_1 = 11 \mu\text{F}$, $C_2 = 5 \mu\text{F}$, $r_1 = 10 \Omega$, $r_2 = 3 \Omega$ et $r_s = 5 \Omega$, on obtient une valeur de $\text{tg } \delta$ qui correspond pratiquement à celle mesurée sur la plaque d'aluminium oxydée jusqu'à 10 V (surface: 22 cm^2). La figure 9a représente $\text{tg } \delta$ pour la plaque d'aluminium et la figure 9b pour la combinaison de la figure 8. Dans notre schéma équivalent nous avons pris la résistance moyenne du bain $r_s = 5 \Omega$. Si nous prenons $r_s = 5,6 \Omega$, les pentes de (a) et (b) sont les mêmes.

Il découle de cela que notre interprétation de la structure des couches d'oxyde reproduit correctement les phénomènes. Cette interprétation peut évidemment être complétée en montant davantage de condensateurs avec des résistances parallèles en série. La figure 7d peut être expliquée d'après le schéma de la figure 8 de la façon suivante : lorsque, dans la mesure dans le pont, nous compensons le système de la figure 8 par un montage série formé d'une capacité et d'une résistance, nous pouvons écrire, en exprimant cette capacité en fonction de la fréquence,

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_0} + \frac{\omega^2 C_1 r_1^2}{1 + \omega^2 C_1^2 r_1^2} + \frac{\omega^2 C_2 r_2^2}{1 + \omega^2 C_2^2 r_2^2}. \quad (2)$$

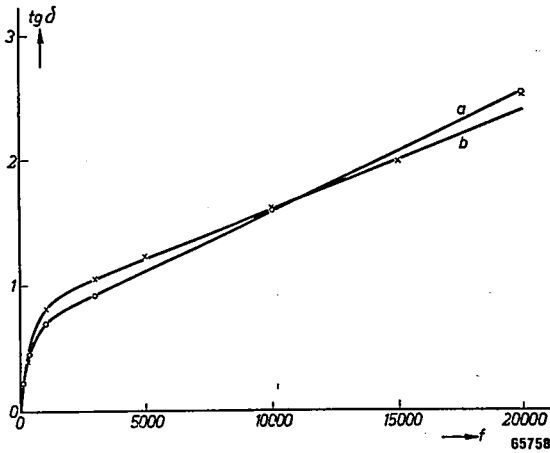


Fig. 9. (a) $\text{tg } \delta$ en fonction de la fréquence f , pour une plaque d'Al oxydée jusqu'à 10 V (22 cm^2).
(b) suivant le schéma de la figure 8 dans lequel $r_s = 5 \Omega$, $C_0 = 12 \mu\text{F}$, $C_1 = 11 \mu\text{F}$, $C_2 = 5 \mu\text{F}$, $r_1 = 10 \Omega$, $r_2 = 3 \Omega$.

C_0 représente la capacité de la partie isolante de la pellicule. D'après les mesures avec le pont il apparaît que C_s est constant pour les fréquences élevées (C) en fonction de la fréquence (fig. 4a).

Cela découle aussi de la formule qui précède car on a pour les fréquences élevées

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}. \quad (3)$$

Or, si nous représentons les valeurs $1/C$ de la figure 7d en fonction de la tension de formation V (fig. 10), on peut écrire, d'après cette figure,

$$1/C = a V + \beta. \quad (4)$$

Nous avons vu plus haut qu'il y a des raisons de supposer que la partie de la pellicule qui provoque les pertes a une épaisseur pratiquement constante et que cette partie ne s'épaissit pas, sinon très peu, avec la pellicule. La conclusion évidente est donc que

$$\frac{1}{C_0} = aV; \quad \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} = \beta, \quad (5)$$

de sorte que, si nous supposons que pour chaque tension de formation la constante diélectrique de la partie isolante de la pellicule est la même, nous pouvons dire que l'épaisseur de la partie isolante augmente proportionnellement à la tension, et que la partie capacitive de la pellicule qui est responsable des pertes est constante.

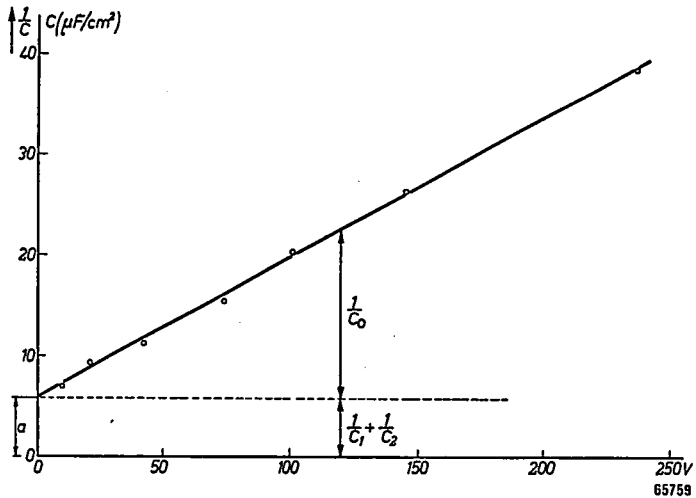


Fig. 10. $1/C$ mesuré avec le pont à courant alternatif en fonction de la tension de formation V .

Notre point de départ était de savoir où était le siège de la partie capacitive provoquant les pertes (β). Nous avons vu plus haut que pour la plaque d'Al formée jusqu'à 10 V (surface: 22 cm²) on avait dans le schéma équivalent $C_1 = 11 \mu\text{F}$ et $C_2 = 5 \mu\text{F}$.

La combinaison C_1 et C_2 a donc comme valeur

$$\frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} = 3,5 \mu\text{F}.$$

Si nous comparons cela avec la valeur de la capacité de polarisation pour une même surface, des mesures effectuées sur du platine poli dans le même électrolyte nous apprennent que la capacité de polarisation est de 200 μF environ (22 cm²).

La valeur de la capacité de polarisation est donc environ 60 fois plus grande, et ne peut fournir aucune explication des phénomènes. En outre nos essais dans lesquelles la couche d'oxyde avait subi un traitement thermique ont montré que les pertes diminuaient fortement à la suite de ce traitement. Si la capacité de polarisation était seule responsable des pertes celles-ci devraient être les mêmes avant et après le traitement thermique, car la capacité de polarisation se trouve en dehors de la pellicule.

Nous pensons donc devoir chercher la cause des pertes dans la couche limite aluminium-oxyde, car il est moins vraisemblable que la couche d'oxyde du côté de l'électrolyte ait une zone d'épaisseur constante qui provoque les pertes. Nous supposons que la couche d'oxyde du côté de l'aluminium contient un excès d'atomes Al, qui étant incorporés entraînent une plus grande conductibilité par électrons. Nous pouvons représenter cette partie de la pellicule comme un ou plusieurs condensateurs avec des résistances en parallèle.

Nous représentons maintenant, figure 11a, une comparaison entre la valeur $1/C$ en fonction de la tension de formation, avant et après le traitement thermique.

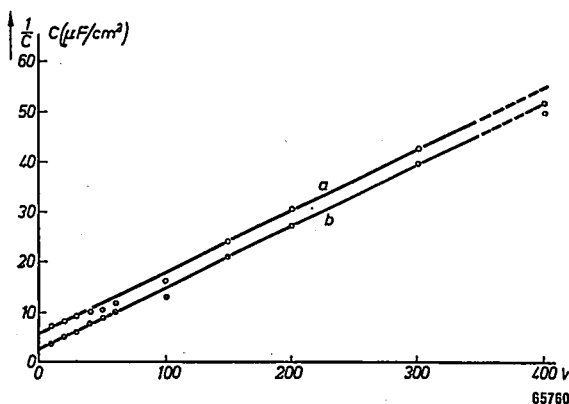


Fig. 11. $1/C$ mesuré avec le pont à courant alternatif.
(a) avant le traitement thermique,
(b) après le traitement thermique.

La courbe (a) représente $1/C$ avant le traitement thermique, et la courbe (b) après ce traitement. Nous constatons que les pentes des deux parties droites sont les mêmes, donc peuvent s'exprimer par

$$1/C = a V + \beta,$$

où a a la même valeur pour les deux cas mais où β est réduit de moitié après un chauffage à 400 °C. Si nous déduisons de cela que les capacités

C_1 et C_2 ont augmenté en grandeur ($\beta = 1/C_1 + 1/C_2$), c'est que soit l'épaisseur de la partie donnant les pertes diélectriques doit être diminuée, soit la constante diélectrique de cette partie doit être augmentée. Nous n'envisagerons pas ce problème, nous espérons y revenir.

b) La mesure balistique de la capacité

Si notre supposition, suivant laquelle la pellicule se compose d'une partie isolante qui augmente proportionnellement avec la tension de formation et d'une partie constante ayant une plus grande conductibilité, est juste, nous devrions attendre comme résultat des mesures balistiques que le produit V par C soit constant en fonction de V . En effet, avec cette supposition simple, il n'y a de tension qu'aux bornes de condensateur C_0 (fig. 8), alors que les condensateurs C_1 et C_2 sont court-circuités par r_1 et r_2 .

Les mesures balistiques montrent pourtant que VC n'est pas constant en fonction de V , pour une tension de formation plus faible le produit est plus faible. Notre supposition de la figure 8 est vraisemblablement trop simple, car nous avons supposé une couche parfaitement isolante passant brusquement à une couche conductrice. Pour une allure de VC telle qu'elle est représentée figure 7, il est nécessaire que la couche sans pertes représentée par C_0 ait une certaine conductibilité, même faible. Autrement on ne mesurait que C_0 seul. Le passage de la couche presque isolante à des couches de plus grande conductibilité se fait sans doute progressivement. Pour étudier si cette couche intermédiaire entre les parties conductrices et presque isolante a une influence sur la mesure balistique, nous nous représentons de la façon suivante la structure de la pellicule (fig. 12).

La pellicule est divisée en un grand nombre de condensateurs de même capacité ΔC montés en série. Sur chacun de ces condensateurs est montée en parallèle une résistance R_j , et aux bornes de l'ensemble il existe une

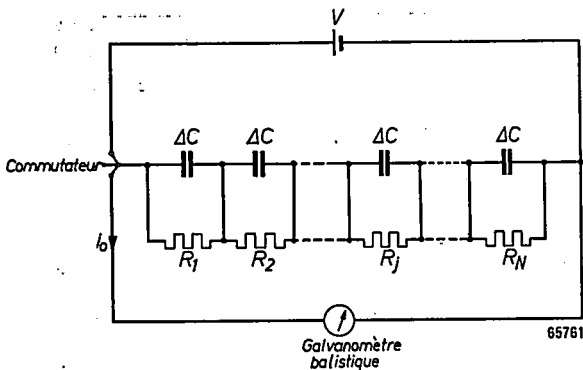


Fig. 12. Schéma équivalent pour la structure de la couche d'oxyde dans lequel R_j est une fonction de la profondeur dans la pellicule.

tension V . Nous supposons que R_j passe d'une très faible valeur R_1 à une très grande valeur R_N . Si l'on calcule l'impulsion de courant balistique on trouve *)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} i_0(t) dt = V \Delta C \frac{\sum_{j=1}^n R_j^2}{\left\{ \sum_{j=1}^n R_j \right\}^2}. \quad (6)$$

$i_0(t)$ est le courant traversant le galvanomètre à l'instant t . Nous considérons deux suppositions simples concernant la variation de R_j avec l'épaisseur. Notre but est ainsi de voir comment le produit VC varie en fonction de V , et de contrôler cela par des observations.

Dans le premier cas nous supposons que la valeur de R_j en fonction de la distance x à l'électrode d'aluminium varie comme cela est indiqué figure 13. $R_j = ax$ entre $x = 0$ et $x = a$ et $R_j = aa$ pour $x > a$. Si nous pensons qu'il circule toujours un courant de fuite et que chaque plaque est formée jusqu'au même courant de fuite ($1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), cela signifie que

$$V \sim \sum_{j=1}^N R_j \quad (7)$$

et

$$\int_{-\infty}^{+\infty} i_0(t) dt \sim \frac{\sum_{j=1}^N R_j^2}{\sum_{j=1}^N R_j}. \quad (8)$$

Dans l'exemple choisi on a

$$\int_{-\infty}^{+\infty} i_0(t) dt \sim aa \left\{ 1 - \frac{a}{6d - 3a} \right\} \text{ pour } d > a. \quad (9)$$

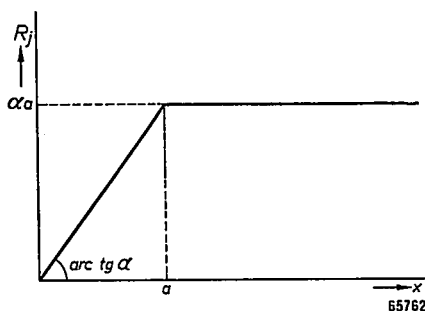


Fig. 13. Une allure arbitraire de R_j .

*) Nous devons ce calcul à l'amabilité du Dr H. Bremmer, qui publiera dans cette revue la solution de ce problème.

Dans cette formule d représente l'épaisseur de la pellicule. La figure 14 représente la variation de VC en fonction de d d'après cette formule. Nous constatons que la courbe a la même allure que pour les mesures balistiques (figure 7). Nous indiquons que le résultat est dû uniquement au fait que C_0 a une résistance en parallèle et qu'il existe une couche intermédiaire entre les parties conductrice et non conductrice. Si C_0 n'avait pas de résistance en parallèle VC serait constant. Dans le cas où C a une résistance en parallèle et si la couche intermédiaire n'existe pas, le produit VC sera, pour de faibles valeurs de V , très légèrement inférieur à sa valeur pour V élevé.

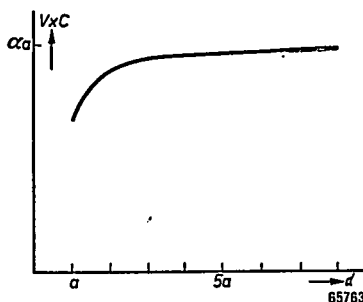


Fig. 14. Résultat du calcul de VC en fonction de V , en supposant le schéma de la figure 13.

Une autre expression de $R_j = f(x)$ est par exemple

$$R_j = a \{1 - e^{-kx}\}, \quad (10)$$

d'où l'on tire:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} i_0(t) dt \sim a \left[1 - \frac{\frac{1}{2} \{e^{-kd} - 1\}^2}{kd + \{e^{-kd} - 1\}} \right]. \quad (11)$$

Sur la figure 15 la valeur de $\int_{-\infty}^{+\infty} i_0(t) dt = VC$ est représentée en fonction de d . Cette courbe a également le caractère de la courbe mesurée d'après la méthode balistique.

Il n'est pas simple de déduire inversement de la courbe mesurée la variation de la résistance R_j en fonction de x . De toutes façons il s'avère que la couche intermédiaire détermine le caractère de la courbe mesurée.

c) Comparaison des mesures avec le pont à courant alternatif et suivant la méthode balistique

Maintenant que la variation de $VC = f(V)$ est expliquée, aussi bien pour les mesures balistiques que pour les mesures avec le pont à courant alternatif, nous devons encore parler de la différence de valeur de VC dans les deux cas. Et nous devons également considérer la différence de valeur du

produit VC pour les mesures balistiques dans le cas de différentes tensions de mesure.

Dans le cas des mesures en haute fréquence dans le pont à courant alternatif on obtient, d'après le schéma simple de la figure 8, une partie capacitive ayant une capacité constante (C_1 et C_2) et une partie capacitive C_0 dont l'épaisseur croît proportionnellement avec la tension (voir figure 10). Nous avons vu plus haut que nous ne mesurons pas C_0 par la méthode balistique, mais que nous en mesurons une valeur très approchée pour de grandes épaisseurs de pellicule. La valeur limite des figures 7a, b et c, nous donne donc avec une assez grande précision la valeur de C_0 . Cette valeur est plus grande que celle qui a été mesurée dans le pont à courant alternatif, parce que C_1 et C_2 n'entrent pas en ligne de compte dans les mesures balistiques avec de grandes épaisseurs de pellicule. La valeur limite de VC devrait donc être déduite de la figure 10 d'après la mesure balistique. Or nous pouvons exprimer la valeur de $1/C$ sur la figure 10 par

$$1/C = 5,8 + 0,138 V (\mu F/cm^2, \text{volts}). \quad (12)$$

Il s'ensuit que $C_0 V = 1/0,138 = 7,3$.

D'après la figure 7 la valeur limite de CV mesurée par la méthode balistique peut varier, avec la tension de mesure. Pour une tension égale à la tension de formation VC est à peu près égale à 10,5 (pour les tensions de formation les plus élevées). Pour une tension de mesure de 5 V la valeur du produit VC est d'environ 8,7. D'autre part on a trouvé que dans ces deux cas le produit décroît de 5% environ lorsque le condensateur est resté une demi-heure sans tension. La plus faible valeur de VC est d'environ 8,2 donc encore plus élevée que le produit VC calculé d'après la figure 10, et qui est égal à 7,3.

Nous ne devons toutefois pas oublier que le calcul du produit VC fait d'après la figure 10 suppose que l'ordonnée est formée d'une partie constante (a) et d'une partie qui varie proportionnellement avec la tension. Mais il est possible que la partie (a) de la figure 10 varie également de façon

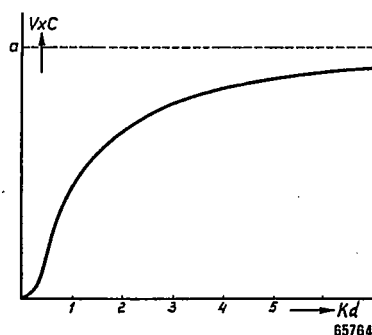


Fig. 15. Résultat du calcul de VC en fonction de V , en supposant que $R_j = R_{\max} [1 - e^{-kx}]$.

linéaire avec la tension, car vraisemblablement la partie (α) qui produit les pertes est sensiblement constante d'après les mesures des pertes diélectriques, mais on peut s'attendre à ce que l'épaisseur de cette couche conductrice augmente aussi quelque peu avec l'épaisseur de la pellicule.

Nous pouvons donc écrire:

$$1/C = (\alpha - \gamma) V + (\beta + \gamma V) \quad (13)$$

et la valeur de VC pour la partie isolante est alors

$$\frac{1}{C_0} = (\alpha - \gamma) V \quad \text{ou} \quad VC_0 = \frac{1}{\alpha - \gamma}. \quad (14)$$

Cela signifie que VC est plus grand. Si $\gamma = 0,1 \alpha$, il y aurait correspondance.

De toutes façons nous trouvons pour le produit VC_0 mesuré par la méthode balistique et avec le pont à courant alternatif à peu près le même résultat, à condition de choisir, pour la mesure balistique, une tension de mesure faible. Cela se comprend, car des tensions de mesure élevées provoquent des modifications dans la structure de la couche, qui ne se produisent pas lors de la mesure dans le pont. On constate que la tension de mesure a une influence sur la valeur de la capacité mesurée balistiquement. Cela s'explique si nous admettons que la tension appliquée fait varier la valeur de C_0 de la figure 8. En effet l'effet du champ agissant dans la pellicule peut libérer l'aluminium du côté de la couche limite isolante qui touche la couche conductrice de sorte que celle-ci s'étend et l'épaisseur de C_0 décroît, ce qui fait que la capacité augmente⁴). Une autre preuve de cette diffusion réside encore dans le fait qu'après suppression de la tension, la valeur de la capacité mesurée par une méthode balistique décroît constamment, l'Al en excès revenant à son ancienne place par diffusion.

Si l'on effectue des mesures en inversant la polarité, la capacité augmente très fortement. Nous espérons revenir sur cette question dans un prochain article.

7. Conclusion générale

D'après nos mesures et en nous basant sur des articles précédents¹⁾⁴), nous pouvons en résumé interpréter comme suit la structure de la couche d'oxyde: la couche d'oxyde se compose d'une partie ayant une conductibilité relativement élevée, se trouvant à la limite de l'aluminium, et d'une partie mauvaise conductrice du côté de l'électrolyte. La partie bonne conductrice doit cette propriété à la présence d'un excès d'atomes Al incorporés dans le réseau. La surface limite des deux parties peut se déplacer sous l'influence du champ et les épaisseurs des couches bonne et mauvaise conductrice peuvent varier. Il est possible de se faire une image de la structure de la pellicule en montant en série un certain nombre de

condensateurs, ayant chacun une résistance en parallèle. La variation de cette résistance en parallèle avec l'épaisseur joue un rôle important. La résistance en parallèle passe d'une faible valeur à une valeur élevée de façon progressive.

Avec cette représentation il est possible d'expliquer pratiquement toutes les observations.

Il y a encore quelques remarques à faire. Le fait que la mesure de $\text{tg } \delta$ avec le pont à courant alternatif est indépendante de la présence ou de l'absence d'une tension continue (dans le sens de formation), indique que le champ agissant influence surtout les couches ayant une résistance en parallèle élevée dans la couche intermédiaire, car celles-ci n'exercent qu'une faible influence sur la grandeur de $\text{tg } \delta$.

Cette interprétation est confirmée par le fait que des changements dans ces couches modifient la capacité balistique du fait qu'elles sont contiguës à la partie isolante qui détermine la capacité balistique. On a en effet observé une modification de la capacité balistique avec la tension continue à laquelle avait été chargé le condensateur.

La question suivante, qui n'a vraisemblablement pas de rapport immédiat avec nos résultats, mais qui doit cependant être signalée, soulève un problème difficile.

Sur la figure 10, $1/C$ peut être exprimé, à partir d'une tension de formation de 10 V, par la formule

$$1/C = aV + \beta,$$

ou encore

$$1/C = 0,14 V + 6,0 \text{ } (\mu\text{F}/\text{cm}^2; \text{volts}) \quad (15)$$

En admettant qu'entre 0 et 10 V (sur la figure 10, 10 volts est la plus faible tension de formation mesurée) $1/C$ varie également de façon linéaire avec la tension de formation, déjà pour $V = 0$ on devrait toujours avoir $1/C = 6,0 \text{ } (\mu\text{F}/\text{cm}^2)^{-1}$, ce qui correspond à $C = 0,15 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Cette capacité est beaucoup trop faible pour une pellicule d'oxyde éventuellement présente dès le début de l'oxydation, qui, d'après nos mesures n'était pas inférieure à 1,2 μF .

Il est également difficile d'expliquer la valeur supplémentaire de $1/C$ représentée figure 10 par a , par un épaissement de la pellicule pendant la formation au-dessous de 10 V, plus intense que cela n'est indiqué par la pente de la courbe de la figure 10. Nous avons en effet déterminé pour différentes tensions de formation la quantité d'oxygène amenée par le courant de formation. Même avec un rendement de 100% la quantité totale d'oxygène amenée est insuffisante pour donner une pellicule d'oxyde dont l'épaisseur correspond à la formule

$$d = (3,8 + 0,09 V) 10^{-5} \text{ cm}, \quad (16)$$

tirée de (15) en supposant que la constante diélectrique est égale sur toute l'étendue de la pellicule, à 8,2³).

Il se présente diverses interprétations pour expliquer cette discordance. On peut admettre par exemple que la pellicule a, au début, une autre structure, et comporte moins d'oxygène par unité d'épaisseur, ou possède une constante diélectrique plus faible. Il est également possible que pendant la phase du début de la formation, de l'oxygène du bain électrolytique soit attiré au cours du processus de formation, pour contribuer à l'élaboration de la couche d'oxyde.

Nous ne voulons pas ici approfondir davantage ce phénomène, mais nous nous proposons d'y revenir plus tard.

Eindhoven, décembre 1950

BIBLIOGRAPHIE

- 1) A. J. Dekker et W. Ch. van Geel, Philips Res. Rep. 5, 303-314, 1950.
- 2) W. Ch. van Geel et H. Emmens, Z. Phys. 87, 220-230, 1933.
- 3) W. G. Burgers, A. Claassen et J. Zernike, Z. Phys. 74, 593-603, 1932.
- 4) W. Ch. van Geel et B. C. Bouma, Philips Res. Rep. 5, 461-475, 1950.