N^o d'ordre ; 56

THÈSES

PRESENTERS

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBIENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. L. DUBAR

1^{re} THÈSE. — Recherches sur la conductibilité électrique de l'oxyde cuivreux.

2º THÈSE. -- Propositions donnels par la Faculté

Soutenues le 🖇

1937 devant la Commission d'examen.

PARIS

MASSON ET C^{ie}, EDITEURS LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE 120, boulevard baint-germain

 N° d'ordre : 56

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. L. DUBAR

1 °C THÈSE. — Recherches sur la conductibilité électrique de l'oxyde cuivreux.

2º THÈSE. - Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8_{MAI} 1937 devant la Commission d'examen.

PARIS _

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECIN 120, boulevard saint-germain

	ММ.
Doyen	MAIGE Botanique générale et appliquée.
Assesseur	MALAQUIN. Zoologie générale et appliquée.
Professeurs honoraires.	HALLEZ CHATELET. BARROIS. BRUHAT. FOSSE. PASCAL. PAUTHENIER. PAILLOT. BÈGHIN. CHAZY. PARISELLE FLEURY.
Maitre de Conferences honoraire	M. QUINET.
Professeurs	SWYNGEDAUWPhysique et Electricité industrielles.GAMBIERCalcul différentiel et intégral.BERTRANDPaléobotanique.LERICHEGéologie générale et Géographie phys.DEHORNEHistologie et Embryologie comparées.PRUVOSTGéologie et Minéralogie.JOUNIAUXChimie analytique et agricole.CHAUDRONChimie analytique et agricole.CHAPELONAnalyse supér. et Calcul des probabil.GALLISSOTMathématiques appliq. et Astronomie.CAUPhysique générale.LAMBREYRadiotélégraphie.PRÉVOSTChimie générale.MAZETMécanique ration. et Mécanique expérim.
Professeurs sans chaire	{ DOLLÉ Hydrogéologie. } DUPARQUE Pétrographie des Roches Combustibles
Maitres de conférences	LEFEBVRE Chimie de la Houille. DECARRIÈRE Chimie générale. FRANÇOIS Chimie générale. HOCQUETTE Botanique agricole. ROUELLE Mécanique physique et Electric. indust. MARTINOT- LAGARDE. Mécanique des Fluides. ESCLANGON
Chargé de cours	DUTERTRE Géologie générale et Géographie phys.
Chargé du Secrétariat	MILE BLANCARD DE LERY.
Secrétaire honoraire	EBRUN.

A la mémoire

de Messieurs les Professeurs Paul JANET et Henri PÉLABON

RECHERCHES SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DE L'OXYDE CUIVREUX

Par L. DUBAR

INTRODUCTION

4. Situation privilégiée de l'oxyde cuivreux parmi les semiconducteurs. — L'oxyde cuivreux, connu depuis fort longtemps des minéralogistes et des chimistes, n'a vraiment attiré l'attention des physiciens qu'à partir de 1927, à la suite de l'apparition des redresseurs de courant alternatif et des cellules photoélectriques à contact rectifiant. Il convient cependant de faire exception pour la découverte de la photoconductivité par Pfund (¹), en 1916, découverte qui n'a guère été suivie d'autres travaux.

Entre les années 1927 et 1934, l'oxyde cuivreux a conquis une place tout à fait privilégiée parmi les semi-conducteurs. La connaissance des propriétés électriques de ces corps a fait dans ce court délai des progrès importants, alors que tous les travaux entrepris précédemment sur le sélénium, les oxydes, les sulfures, les séléniures conducteurs, n'avaient donné que fort peu de résultats.

C'est que les divers phénomènes physiques se présentent de façon un peu plus simple dans l'oxyde cuivreux que dans les autres semi-conducteurs.

Il est facile à préparer sous une forme cristalisée, compacte, physiquement définie (autant qu'un corps solide peut l'être)

I

(1) A. H. PFUND. Phys. Rev., 7 (1916), 289.

et dans un grand état de pureté. On ne lui connaît pas de ces variétés allotropiques, qui compliquent si fort l'étude du sélénium par exemple.

C'est un conducteur *électronique*, fortement photoconducteur et dont la conductibilité d'obscurité obéit rigoureusement à la loi d'Ohm.

Enfin, les phénomènes de contact, dits « de couche d'arrêt » se manifestent, entre le cuivre et l'oxyde cuivreux, dans les feuilles de cuivre partiellement oxydées, avec une *stabilité* qui faisait essentiellement défaut dans les *détecteurs* étudiés précédemment.

Cette simplicité n'est d'ailleurs que très relative et il s'en faut de beaucoup que toutes les questions posées à propos de l'oxyde cuivreux aient reçu une réponse satisfaisante.

2. Objet du présent travail. — Je me suis attaché ici à l'étude des variations, en fonction d'un nombre de facteurs restreint, de la conductibilité propre de l'oxyde cuivreux dans l'obscurité, à l'exclusion des phénomènes de contact.

Cette étude se divise en deux parties ;

La première assez courte réunit un ensemble de recherches sur la conductibilité *d'espace* de l'oxyde cuivreux, en relation avec la structure de ce corps, les impuretés qu'il renferme et les traitements thermiques qu'il a subis.

La deuxième partie entièrement inédite et de beaucoup la plus importante, concerne la conductibilité *superficielle*. Elle a son point de départ dans la découverte d'une action très particulière de la vapeur d'eau qui diminue la conductibilité de l'oxyde cuivreux dans l'air.

Avant d'aborder l'étude expérimentale de ces phénomènes, il m'a fallu mettre au point une technique de préparation des échantillons et combiner des procédés de mesure particuliers en vue de la séparation de la conductivité superficielle et de sa mesure précise. Ces questions de métrologie font l'objet du chapitre III. Les chapitres IV et V sont consacrés à la description des expériences, le chapitre VI à un essai d'interprétation théorique des résultats.

L'oxyde cuivreux ayant séjourné longtemps dans l'air possède, aux températures ordinaires, une conductivité superficielle qui peut dépasser 10⁻⁷ ohm⁻¹ après dessiccation de l'échantillon. Cette conductivité diminue sous l'action de l'humidité et peut ainsi descendre au-dessous de 10⁻⁸ ohm⁻¹. L'attaque de l'échantillon par l'acide phosphorique dilué réduit la conductivité superficielle à 2.10⁻⁹ ohm⁻¹.

La conductivité superficielle disparaît ou décroît considérablement par chauffage de l'échantillon dans le vide (dégazage). Le contact de l'oxygène sec la rétablit aux environs de 10⁻⁸ ohm⁻¹, le contact de la vapeur d'eau la supprime à nouveau.

L'oxygène adsorbé semble jouer, vis-à-vis de la conductivité superficielle, le même rôle que l'oxygène dissous vis-àvis de la conductivité interne, rôle d'impureté couvrant la surface au lieu d'être disséminée dans la masse. Les deux parties de cette étude se complètent ainsi, comme deux aspects différents de l'action de l'oxygène sur l'oxyde cuivreux.

3. Remarques sur la terminologie et les unités adoptées. — Les conductances et les conductivités sont, pour le genre de recherches qui nous occupe, d'un emploi plus commode que leurs inverses, les résistances et les résistivités. Elles sont souvent proportionnelles aux quantités directement mesurées (courants sous une différence de potentiel constante). Les conductances interne et superficielle s'ajoutent algébriquement. Enfin, au point de vue théorique, la conductivité est sensiblement proportionnelle au nombre des charges libres élémentaires, électrons ou ions, dont le mouvement constitue le courant électrique.

La résistivité s'exprimant en ohm cm., l'unité de conductivité interne est désignée par le symbole ohm⁻¹ cm.⁻¹.

L'unité de conductivité superficielle est l'ohm⁻¹ cm./cm., c'est-à-dire l'ohm⁻¹, comme l'unité de conductance.

Le terme « conductibilité » a été conservé pour désigner la propriété de conduire le courant, lorsqu'un sens précis de grandeur numérique définie n'y est pas attaché.

Ces recherches ont été faites dans les laboratoires de l'Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Lille.

M. le professeur Fleury, directeur de cet Etablissement jusqu'à ces derniers temps, a bien voulu mettre à ma disposition les locaux et le matériel nécessaires et il m'a guidé de sa science et de ses conseils au cours de mon travail. Je tiens à lui en témoigner toute ma reconnaissance.

Je remercie MM. les professeurs Cau, Lambrey et Chaudron, ainsi que M. Esclangon, maître de Conférences, pour toute l'aide efficace qu'ils m'ont apportée.

Je dois à l'autorisation bienveillante de M. Urbain d'avoir pu travailler au Laboratoire de rayons X de la Faculté des Sciences de Paris où M. Mathieu a établi pour moi de magnifiques clichés cristallographiques. Enfin, grâce à l'obligeance de M. Orcel, j'ai pu faire divers examens microscopiques dans le Laboratoire de Minéralogie du Muséum d'Histoire Naturelle. Je les en remercie.

Mes recherches ont été facilitées par une subvention de la Caisse des Recherches Scientifiques.

CHAPITRE PREMIER

Généralités sur l'oxyde cuivreux. Action de l'oxygène sur sa conductibilité électrique.

1. Préparation de l'oxyde cuivreux. — Il existe plusieurs procédés de préparation de l'oxyde cuivreux : réduction d'une solution de sel cuivrique (acétate de cuivre et glucose à l'ébullition), dissociation de l'oxyde cuivrique, oxydation du cuivre solide à haute température, etc.

Les recherches électriques et optiques précises exigent un corps cristallisé et compact, ce qui exclut d'abord les poudres agglomérées par pression. La fusion de l'oxyde cuivreux pur a lieu vers $1 \ 35^{\circ}$ (¹), mais elle ne peut être non plus utilisée pour l'obtention d'échantillons homogènes et purs. En effet, ce n'est que sous une pression d'oxygène bien déterminée (environ o mm. 6 de mercure), que l'oxyde cuivreux fond à l'état de pureté et toute variation de pression entraîne l'apparition de cuivre libre ou d'oxyde cuivrique. A cette première difficulté s'ajoute l'attaque de la plupart des creusets par l'oxyde cuivreux à sa température de fusion.

Il ne reste qu'une méthode pratique, l'oxydation du cuivre solide dans l'air entre goo^o et 1050°, qui donne un corps compact et cristallisé, en tous points comparable à la cuprite naturelle.

(¹) F. Hastings SMYTH et Haward S. ROBERTS. J. Amer. Chem. Soc., 42 (1920), 2582 et 43 (1921), 1061. 2. Propriétés générales de l'oxyde cuivreux. — L'oxyde cuivreux cristallise dans le système cubique. Le côté de la maille cristalline élémentaire, qui correspond à 2 molécules de Cu²O, a pour valeur 4,25.10⁻⁸ cm. (¹). On en déduit une masse spécifique limite de 6,14.

Orcel (²) a constaté que, bien qu'isotrope, la cuprite naturelle polycristalline présentait souvent une biréfringence accidentelle notable. Il en est de même de l'oxyde artificiel.

L'oxyde cuivreux est transparent, rouge foncé. La bande de transmission commence, pour des échantillons de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur, vers 5 750 Å et se prolonge assez loin dans le proche infra-rouge (³). L'indice de réfraction est 2,849 pour la raie rouge du lithium d'une longueur d'onde de 6 708 Å (Fizeau, 1865).

D'après Joffé (4), il existe dans l'infra-rouge une bande d'absorption s'étendant pour certains échantillons de 1,7 μ à 2,5 μ ou peut-être 4 μ . On croit que cette bande est due à l'oxygène en excès, cause de la conductibilité électrique.

3. Action de l'oxygène sur la conductibilité. Aperçu historique. — Dès l'apparition des redresseurs au cuivre oxydé, on s'est efforcé d'expliquer le mécanisme de la conduction dissymétrique de ces appareils. On a d'abord considéré comme homogène la couche d'oxyde cuivreux formée sur le cuivre. Grondahl (⁵) imagine une sorte d'émission électro-

(2) J. ORCEL. Bull. Soc. Française Minéralogie, 53 (1930), 301.
(3) B. GUDDEN et G. MONCH. Naturwiss., 19 (1931), 361;
L. DUBAR. C. R. Ac. Sc., 193 (1931), 659.

(*) A. F. JOFFÉ. Semi-conducteurs électroniques. Paris, Hermann (1935), 40.

(⁵) L. O. GRONDAHL. Science, **64** (1926), 306; L. O. GRONDAHL et P. H. GEIGER. J. Amer. Inst. Electr. Eng., **46** (1927), 215 et 505.

⁽¹⁾ W. H. BRAGG. X rays and Crystal Structure. London (1918), 155; DAVEY. Phys. Rev. (2), 19 (1922), 248: NIGGLI. Zeits. für Kristall., 57 (1922), 253; M. G. NEUBUHGER. Zeits. für Kristall., 77 (1931), 169.

nique du cuivre dans l'oxyde, quelque chose d'analogue à ce qui se passe dans la valve thermoélectronique, le cuivre jouant le rôle de cathode chaude et l'oxyde le rôle d'espace vide.

H. Pélabon (¹) fut un des premiers à rattacher le fonctionnement des redresseurs à celui des détecteurs et à imaginer l'existence au contact du cuivre d'une couche d'arrêt formée d'oxyde cuivreux pur, presque isolant, tandis que la masse de l'oxyde aurait consisté en un mélange conducteur de CuO et de Cu²O.

Il semble que plusieurs expérimentateurs aient eu simultanément l'idée de chercher à augmenter la résistivité de Cu²O en chauffant ce corps dans le vide ou en atmosphère dépourvue d'oxygène. Citons Auwers et Kerschbaum (²), Dubar (³), Le Blanc et Sachse (⁴) et Waibel (⁵). Des études systématiques de la variation de la conductivité avec la teneur en oxygène ont été faites par Jusé et Kurtschatow (⁶) ainsi que par Dunwald et Wagner (⁷).

4. Recherches de Jusé et Kurtschatow. — Jusé et Kurtschatow étudient la variation en fonction de la température, de la conductivité d'une série d'échantillons de Cu²O à teneur en oxygène croissante.

Ces auteurs ont d'abord préparé, par le procédé habituel, une certaine quantité d'oxyde cuivreux brut.

En chauffant longuement cet oxyde dans le vide vers 800°, ils ont obtenu une substance de conductivité très faible

(3) L. DUBAR. C. R., 192 (1931), 341.

(6) W. P. JUSÉ et B. W. KURTSCHATOW. Phys. Z. der Sow, 2 (1932), 453.

(⁷) DUNWALD et WAGNER. Zeits. für Phys. Chem. (B), **22** (1933), 212.

⁽¹⁾ H. Pélabon. C. R., 190 (1930), 630.

⁽²⁾ AUWERS et KERSCHBAUM. Ann. der Phys , 7 (1930), 129.

^(*) M. LE BLANC et H. SACHSE. Ann. der Phys. [5], 11 (1931), 737-

⁽⁵⁾ F. WAIBEL. Wiss. Veröff. A. d. Siemens Konz., 10 (1931), 65.

(10⁻¹⁰ ohm⁻¹ cm.⁻¹) dans laquelle l'analyse ne permettait pas de déceler l'oxygène en exces et qu'ils ont considérée comme du Cu²O pur.

Le procédé pour obtenir des échantillons ayant une teneur variable en oxygène consiste à chauffer l'oxyde au contact de l'air à une certaine température, puis à le refroidir brusquement.

L'oxygène en excès est déterminé de la façon suivante : l'oxyde cuivreux pulvérisé est traité à l'abri de l'air par une solution acide de KI en grand excès. Il se forme de l'iodure cuivreux qui se dissout. L'oxygène en excès, soit en solution solide, soit à l'état de CuO, déplace l'iode suivant la réaction :

$$_{2}HI + O = H^{2}O + _{2}I.$$

L'iode libéré est titré par l'hyposulfite de sodium.

Un fait remarquable est l'augmentation de la teneur en oxygène à mesure que la température avant trempe est plus basse. Par exemple, si cette température est de 500°, la teneur en oxygène est de 1/1 000 en poids alors qu'elle est de 0,6/1 000 lorsque le chauffage avant trempe a eu lieu à 1 000°.

La conductivité croît beaucoup plus vite que la proportion d'oxygène. A la température de 20° C., elle est de 1,54.10⁻⁴ pour l'oxyde trempé à 1000° et 2,1.10⁻³ pour l'oxyde trempé à 500°.

Donc, pour une teneur en oxygène croissant de 0,6 à 1 la conductivité augmente dans la proportion de 1 à 13,5.

Pour représenter graphiquement la variation de la conduc-

tivité avec la température, on porte en abscisses l'inverse $\frac{1}{T}$ de la température absolue et en ordonnées le logarithme de la conductivité log σ On obtient ainsi pour l'oxyde cuivreux le plus pur, une droite conformément à la loi classique :

$$\sigma = \mathrm{Ae}^{-\frac{u}{k\mathrm{T}}}.$$

g

Les lignes relatives aux échantillons chargés d'oxygène en excès se composent pratiquement de deux droites raccordées par un arc de courbe. La partie rectiligne correspondant aux basses températures est distincte pour chaque échantillon. Au contraire, la partie rectiligne correspondant aux températures élevées, se confond avec la droite de Cu²O pur, pour tous les échantillons.

Les auteurs admettent qu'aux basses températures, c'est la conductivité due à l'impureté oxygène (première droite) qui prédomine, tandis qu'aux températures élevées, c'est la conductivité propre du réseau de Cu²O (deuxième droite). Cette hypothèse, théoriquement très plausible, ne peut pas être considérée comme absolument démontrée par les expériences de Jusé et Kurtschatow, car la composition de l'oxyde varie elle-même avec la température et l'atmosphère dans laquelle sont plongés les échantillons. Ceux-ci, dans le vide ou l'azote, commencent à perdre leur excès d'oxygène dès 300 ou 400°, se rapprochant de la composition Cu²O pur, ce qui expliquerait suffisamment la tendance de toutes les courbes à se confondre aux hautes températures.

5. Recherches de Carl Wagner et de ses collaborateurs. — Pour éviter les difficultés qui se présentent à basse température où les échantillons sont en général hors d'équilibre, Dunwald et Wagner ont étudié expérimentalement la variation de la conductivité de l'oxyde cuivreux aux températures de 800°, 900° et 1000°, en fonction de la pression de l'oxygène extérieur, celle-ci restant suffisamment petite pour qu'il ne se forme pas de CuO. Dans ces conditions, l'équilibre s'établit assez rapidement d'une façon stable et réversible.

La conductivité électrique d'un grand nombre de composés binaires est liée à la présence d'un petit excès de l'un des constituants, agissant comme *impureté*.

Carl Wagner (¹) a essayé d'établir une théorie générale de ces phénomènes. Il détermine d'abord, d'après la structure cristalline du composé, l'effet d'une légère variation de la composition sur le nombre et la nature des charges qui peuvent contribuer à la conduction du courant. L'application de la loi d'action des masses à l'équilibre entre ces charges et le gaz extérieur, permet de trouver une loi théorique liant la conductivité à la pression du gaz.

Or, il existe d'abord des charges réelles, ions ou électrons. Mais on a été amené à considérer également des charges fictives, défauts d'électrons ou d'ions, appelées « trous », de signe opposé à la charge réelle correspondante. Cette distinction résulte de la considération des bandes d'énergie libres ou occupées dans lesquelles se trouvent les électrons ou les ions. Bornons-nous au cas des électrons. Lorsqu'une bande d'énergie presque entièrement vide ne contient qu'un petit nombre d'électrons amenés de la bande inférieure par l'agitation thermique, on considère le mouvement des électrons eux-mêmes. Mais si une bande presque entièrement occupée ne renferme qu'un petit nombre de places libres, créées par le départ d'électrons vers les niveaux isolés des impuretés, tout se passe comme si l'on avait affaire au mouvement des places libres, qui sont alors équivalentes à des électrons positifs fictifs.

L'effet des atomes d'oxygène en excès disséminés dans l'oxyde cuivreux semble être précisément de créer des places libres permettant le mouvement des électrons du réseau. Lorsqu'une molécule de Cu²O s'adjoint (²) un atome d'oxygène, tout se passe comme si 2 ions Cu⁺⁺ étaient substitués à 2 ions

(1) Carl WAGNER. Zeits. für phys. Chem., (B) 22 (1933), 181.

(2) Une autre façon d'interpréter les phénomènes, proposée par S. Goldsztaub (4*ctualités Hermann*, 422 (1936). 37-38) serait d'admettre un déficit en cuivre Certaines places occupées normalement par des atomes de cuivre seraient vides. L'équilibre électrique du réseau serait assuré par la présence d'un certain nombre d'ions Cu⁺⁺.

Cu⁺ du réseau de Cu²O. Ce n'est qu'une traduction de la formule : $2Cu^{2}O + O^{2} \gtrsim 4CuO \gtrsim 4Cu^{++} + 4O^{--}(^{4})$ (1). L'impureté oxygène a donc pour effet de créer au sein du réseau de Cu²O, des ions Cu⁺⁺ isolés.

Selon C. Wagner, ces ions Cu⁺⁺ peuvent facilement s'attacher un électron en redevenant des ions Cu⁺ et inversement. Ils sont donc équivalents à des places libres en petit nombre qui permettent le mouvement des électrons quasi liés du réseau, par un mécanisme de substitution de proche en proche. On doit donc avoir affaire à un mouvement de « trous » ou électrons fictifs positifs.

La loi d'action des masses, appliquée à la réaction d'équilibre(1) fait prévoir, à une température donnée, une quantité d'oxygène dissous proportionnelle à la puissance 1/8 de la pression de l'oxygène extérieur.

C. Wagner et ses collaborateurs admettent en outre que la conductivité électrique est proportionnelle au nombre des atomes d'impureté. Les expériences de Jusé et Kurtschatow discutées ci-dessus, comme celles de Gudden et Schottky (²), montrent qu'il est loin d'en être ainsi, tout au moins aux basses températures.

Dünwald et Wagner (*loc. cit.*) ont vérifié expérimentalement que la conductivité isotherme de l'oxyde cuivreux était proportionnelle à la puissance 1/7 de la pression de l'oxygène et non à la puissance 1/8, comme le voulait la théorie. On constate également que le pouvoir thermo-électrique de l'oxyde cuivreux a bien le signe prévu par la théorie, mais possède une valeur heaucoup plus faible, indice d'une conductivité d'électrons appréciable. De même, le sens de l'effet Hall correspond à un mouvement de trous positifs aux tem-

⁽¹⁾ Dunwald et Wagner font intervenir dans l'équation d'équilibre les « défauts » d'électrons et d'ions. Il n'y a là au fond qu'une question de notations.

⁽²⁾ B. GUDDEN et W. SCHOTTKY. Phys. Zeit., 36 (1935), 717 et Zeits. für techn. Phys., 16 (1935), 323.

pératures ordinaires, conformément à la théorie. A ces températures, c'est la conductivité due à l'impureté oxygène qui domine. Par contre, au-dessus de 500°, le sens de l'effet Hall s'inverse et correspond à un mouvement d'électrons. La conductivité propre du réseau dépasse alors celle qui est due aux impuretés.

La théorie de Wagner n'est que fort imparfaitement vérifiée par l'expérience. D'autres explications ont été proposées. C'est ainsi que de Boer et van Geel (1) n'admettent pas que le problème puisse être traité comme un équilibre en phase homogène et considèrent les impuretés comme des atomes adsorbés sur des surfaces intérieures (défauts du réseau), atomes qui peuvent se trouver ionisés par l'énergie thermique ou les radiations.

6. Observations concernant l'action de l'oxygène sur la conductibilité de l'oxyde cuivreux à la température ordinaire. — Plusieurs auteurs ont signalé l'augmentation de la conductance d'échantillons d'oxyde cuivreux dans l'air à la température ordinaire.

Vogt (²) attribue cette augmentation à une oxydation superficielle et, pour l'éviter, place ses échantillons dans l'huile ou l'essence de pétrole. O. von Auwers (³) étudie sommairement l'effet de différents gaz : l'oxygène augmente la conductibilité, l'air la diminue, ce qui est manifestement inexact, l'azote est sans action. Le Blanc et Sachse (⁴), expérimentant sur des bâtonnets de poudre de Cu²O agglomérée, constatent qu'après chauffage dans le vide ou dans l'azote vers 250 ou 300°, leur résistance électrique diminue sous l'action de l'oxygène à la température ordinaire. Enfin Jusé et Kurtschatow (*loc. cit.*) affirment que l'oxygène diffuse

- (3) O. VON AUWERS. Naturwiss., 6 (1931), 133.
- (*) M. LE BLANC et H. SACHSE. Ann. der Phys., 11 (1931), 727.

⁽¹⁾ J. H. de Boen et W. Ch. van GEEL. Physica, 2 (1935), 286.

⁽²⁾ W. VOGT. Ann. der Phys., 7 (1930), 183.

lentement à la température ordinaire dans l'oxyde cuivreux en quantité suffisante pour être dosable chimiquement.

En résumé, l'action de l'oxygène sur la conductibilité de l'oxyde cuivreux, à la température ordinaire, a été signalée par plusieurs auteurs qui n'en ont pas précisé les modalités. L'action antagoniste de la vapeur d'eau ne paraît mentionnée nulle part.

CHAPITRE II

Oxydation du cuivre. Influence des traitements thermiques et des impuretés sur la conductibilité électrique de l'oxyde cuivreux. Composition et structure.

1. Technique de l'oxydation du cuivre. — Le cuivre s'oxyde à l'air avec une régularité remarquable aux températures élevées, grâce à la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde cuivreux formée. Au-dessous de la température de dissociation de l'oxyde cuivrique dans l'air (1025° environ), la couche de Cu²O est recouverte d'une mince pellicule de CuO qu'on enlève après refroidissement.

L'étude de l'oxydation du cuivre solide a été faite par Duan (⁴), Tammann (²), Pilling et Bedworth (³), Feitknecht (⁴). L'épaisseur de la couche d'oxyde cuivreux croît en fonction du temps suivant la loi : $e^2 = kt$, tout ou moins dès que cette épaisseur a atteint une valeur suffisante. Entre 600 et 1 000°, le coefficient k est lié à la température par une équation de la forme : $k = ae^{bT}$.

En partant des résultats de Feitknecht, j'ai calculé le temps nécessaire pour oxyder complètement à diverses températures, une feuille de cuivre de 1 mm. d'épaisseur, en contact avec l'air sur ses deux faces.

(1) J. S. DUNN. Proc. Roy. Soc., 111 (1926), 203 et 210.

(2) TAMMANN. Zeits. anorg. Chem., 123 (1923), 197, 128 (1923), 179; 152 (1926), 149; 169 (1927), 43.

(3) PILLING et BEDWORTH. Journal of Institute of Metals, 29 (1923), 529.

(4) W. FEITKNECHT. Zeits. f. Elektrochem., 35 (1929), 142

Température	1 030,	9 20 °	85 0°	75 0 °	
Durée	8 h. 6 m.	21 h. 12 m.	82 h.	5g5 h.	

TABLEAU I

J'ai utilisé pour cette oxydation un four tubulaire vertical à courant d'air ascendant réglable. Les lames de cuivre étaient suspendues au couvercle par des fils de nickel-chrome. On règle la température aux environs de 950° ou de 1 000°. L'oxydation ne demande aucune surveillance. Il est prudent de majorer quelque peu les durées indiquées dans le tableau I. Les durées d'oxydation croissent comme le carré de l'épaisseur de la lame de cuivre.

2. Procédé simple pour l'enlèvement de l'oxygène en excès. — Dans mes premières recherches (¹), j'ai obtenu le départ de l'oxygène en excès contenu dans l'oxyde cuivreux, par un procédé simple n'exigeant pas d'installation de vide.



Fig. 1. - Disposition pour l'enlèvement de l'oxygène en excès.

Les lames d'oxyde cuivreux brut sont enfermées dans un tube de cuivre de 20 à 30 mm. de diamètre et de 1 à 2 mm. d'épaisseur, fermé par pliage à ses deux extrémités (fig. 1), après remplissage au moyen de limaille de cuivre. Le tube

(1) L. DUBAR. C. R., 192 (1031), 341.

est chauffé durant quelques heures à une température comprise entre 800° et 1,000° C. Après refroidissement, il est scié pour enlever la limaille et les morceaux de Cu²O.

Ce procédé permet d'obtenir de l'oxyde cuivreux de résistivité aussi élevée que par un chauffage dans le vide.

3. Influence des impuretés métalliques sur la conductibilité. — On sait que la conductivité de l'oxyde cuivreux augmente rapidement avec la proportion d'oxygène en excès. L'influence d'autres impuretés est moins connue. Cependant les fabricants de redresseurs ont vite constaté que le rendement de ces appareils était d'autant plus élevé que le cuivre utilisé était plus pur (⁴). J'ai voulu me rendre compte de l'influence, sur la conductivité de l'oxyde cuivreux, de diverses impuretés métalliques.

Le procédé que j'ai utilisé pour l'introduction de l'impureté était le suivant : La lame d'oxyde cuivreux était trempée dans une solution d'un sel facilement décomposable du métal à introduire (nitrates pour la plupart des métaux, SbCl³ pour l'antimoine), puis chauffée dans la fiamme d'un bec Bunsen jusqu'à décomposition du sel, l'opération pouvant être répétée plusieurs fois. Un chauffage ultérieur de l'oxyde dans le vide vers 1 000° faisait pénétrer par diffusion l'impureté dans la masse.

Le même procédé peut tout aussi bien être appliqué au cuivre avant son oxydation. La diffusion n'a lieu qu'avec les sels de certains métaux seulement. Le zinc, le cadmium, le nickel et l'argent ne semblent pas avoir sur la conductibilité de Cu²O une influence nette, soit qu'ils ne diffusent pa s, soit que diffusant, leur action soit peu importante.

L'antimoine se comporte comme un véritable « poison » vis-à-vis de l'impureté oxygène, en empêchant celle-ci d'aug-

(*) SIEMENS-SCHUCKERTWERKE AKTIENGESELLSCHAFT. Brevet fr. nº 654 307 (1928).

menter la conductibilité. Son action se traduit de deux façons : la conductibilité de l'oxyde cuivreux suroxygéné est fortement diminuée, tandis que celle de l'oxyde sans oxygène en excès se trouve légèrement augmentée. Aussi, ce corps, à très faible dose, rend le cuivre impropre à la fabrication des redresseurs, à la fois en diminuant le courant utile dans le sens direct et en augmentant le courant de blocage nuisible, dans le sens inverse.

Dans un élément que j'ai construit, le rapport du courant direct au courant inverse (rapport de redressement), sous une différence de potentiel de 0,6 volt, passait de 860 à 2,22 selon que l'on utilisait du cuivre pur ou le même cuivre contaminé par l'antimoine, suivant la technique ci-dessus décrite.

4. Action des traitements thermiques sur la conductibilité. — Nous avons vu au premier chapitre, à propos des expériences de Jusé et Kurtschatow, que, si l'on refroidissait brusquement de l'oxyde cuivreux, porté un certain temps dans l'air à une température déterminée, la conductivité et la teneur en oxygène étaient d'autant plus grandes que la température précédant la trempe était plus basse (tout au moins entre 1 000° et 500° C.).

Il est intéressant de constater que, dès 1926, cette observation semble avoir été faite par les fabricants de redresseurs comme il ressort de leurs brevets (⁴). La rondelle de cuivre, après avoir été oxydée au-dessus de 1 000°, est maintenue un certain temps à 600° ou 500°, puis refroidie brusquement par trempe dans l'eau froide. C'est de cette façon que la résistance de l'élément, dans le sens du passage facile du courant, est la plus faible et que, par suite, le rendement de l'élément est le plus élevé.

⁽¹⁾ Compagnie Générale de Signalisation. Brevet français nº 795.909 (1925) et Certificat d'addition nº 32.129 (1926).

Il faut remarquer que la résistance d'un élément redresseur dans le sens oxyde-cuivre représente en gros la résistance moyenne de la couche d'oxyde cuivreux, tandis qu'en sens inverse, elle est constituée presque entièrement par la résistance très élevée de la couche d'arrêt entre le cuivre et son oxyde. Or, les plaques de cuivre oxydé se prêtent admirablement bien aux traitements thermiques brutaux tels que la trempe, alors que les lames d'oxyde cuivreux sans cuivre de base se brisent ou se fendillent facilement au cours de cette opération.

Pour étudier l'effet de certains traitements thermiques sur la conductibilité de l'oxyde cuivreux, j'ai donc utilisé (⁴) une rondelle de redresseur d'environ 10 cm² de surface effective. Après chaque traitement, l'oxyde cuivrique recouvrant l'oxyde cuivreux était enlevé et le contact avec la surface extérieure de ce dernier était assuré sous forte pression, grâce à un montage approprié, au moyen d'une feuille de plomb graphitée. La différence de potentiel appliquée entre la feuille de plomb et le cuivre de base était de 4 volts et je mesurais le courant à travers l'élément, dans le sens de la plus faible résistance, c'est-à-dire dans le sens oxyde-cuivre. Voici les résultats obtenus :

Traitement	Courant
Oxydation à 1000°. Refroidissement très lent	o,1 amp.
Oxydation à 1 000° suivie de trempe à l'eau .	1,0 amp.
Oxydation à 1000°, suivie d'un recuit prolongé à	
la température de 600º, suivi lui-même de	
trempe	4 amp.

Il ne semble pas, d'après les expériences de Dunwald et Wagner (*loc. cit.*), que la solubilité de l'oxygène passe par un maximum entre 1 000° et 500°. Elle croît régulièrement avec la température. On peut faire l'hypothèse que la pelli-

(1) L. DUBAR. C. R., 192 (1931), 484.

cule superficielle de CuO empêche l'oxygène de se dégager lors du refroidissement brusque. Cette pellicule, peu perméable à l'oxygène, est beaucoup plus épaisse (⁴) lorsque l'oxyde cuivreux a été chauffé à 500° que s'il l'a été à 1000°. De ce fait, l'oxyde cuivreux perd moins d'oxygène en se refroidissant.

5. Analyse cristallographique au moyen des rayons X. — J'ai cherché, en collaboration avec M. Mathieu, à déterminer par l'analyse cristallographique au moyen des rayons X (méthode des poudres de Debye-Scherrer), sous quelle forme, solution solide ou CuO libre, l'oxygène en excès, cause de la conductibilité électrique, se trouvait dans l'oxyde cuivreux.

La figure 2 (planche I) reproduit quelques-uns des diagrammes relevés.

1. CuO obtenu par calcination du nitrate de cuivre.

2. Mélange de CuO et de Cu²O.

3. Cu²O très conducteur avec excès d'oxygène.

4. Le même recuit dans le vide (départ d'oxygène).

5. Cuprite naturelle.

6. Cu²O obtenu par voie humide (acétate de cuivre et glucose).

La position des raies de Cu²O est la même sur tous les clichés. On ne peut donc mettre en évidence de solution solide par variation du paramètre cristallin. On ne trouve pas non plus de raies de CuO dans les clichés 3 à 6 (²).

Il faut en conclure que l'oxygène en excès existe dans l'oxyde cuivreux en trop faible proportion pour être décelable par l'analyse cristallographique au moyen des rayons X.

6. Analyse chimique. — Il ne m'a pas été possible non plus de déceler de façon certaine un excès d'oxygène dans l'oxyde

(1) FEITKNECHT (loc. cit).

 $(^2)$ Les clichés 5 et 6 renferment quelques lignes faibles parasites qui proviennent du rayonnement K_β du cuivre, non éliminé et du rayonnement L du tungstène.

cuivreux conducteur, par la méthode ordinaire d'analyse (pesée avant et après réduction par l'hydrogèue). Cette méthode n'est pas assez précise pour un excès d'oxygène inférieur au millième en poids.

7. Examen macrographique. — Lors de l'oxydation du cuivre, les cristaux de Cu²O se développent en colonnes prismatiques normalement à la surface de cuivre, jusqu'à la disparition complète de ce dernier. Les deux mosaïques viennent alors en contact, d'où la structure en deux feuillets, plus ou moins complètement soudés, représentée par les coupes bet c de la figure 3 (planche II). La vue de face a montre la grande dimension des cristaux. Les échantillons ont été attaqués par une solution de chlorure d'ammonium qui produit des figures de corrosion microscopiques orientées, causes des différences de teintes observées.

Ces photographies ont été faites sur des lames épaisses (environ 3 mm.), provenant de bandes de cuivre de 2 mm. d'épaisseur, dont l'oxydation complète a demandé 70 heures. Grondahl (¹) a donné des photographies analogues, mais avec des cristaux beaucoup plus petits examinés à un grossissement plus fort.

8. Examen microscopique. — L'examen par réflexion, après polissage et attaque, au microscope de Le Chatelier, convient pour la mise en évidence de la cristallisation lorsque celle-ci est microscopique (voir Feitknecht, *loc. cit.*). Pour l'étude des inclusions, il est beaucoup plus commode, l'oxyde cuivreux étant transparent, de faire l'examen par transmission. De plus, cet examen n'exige pas un polissage aussi parfait, car, l'objectif étant mis au point sur un objet situé à l'intérieur du cristal, les défauts de surface ne sont plus visibles. J'ai pu faire ainsi un grand nombre d'observa-

(1) L. O. GRONDHAL. Rev. of Modern Physics, 5 (1933), 141.

tions visuelles sur des plaques sommairement polies ou simplement attaquées par l'acide nitrique concentré (polissage chimique).

J'ai de cette façon (⁴) décelé la présence, dans la plupart des échantillons d'oxyde brut, d'inclusions cristallines opaques, formées d'aiguilles maclées et dont la microphotographie (fig. 4, planche III) montre l'aspect.

Ces inclusions disparaissent par recuit prolongé de l'oxyde cuivreux dans le vide et sont absentes des échantillons refroidis brusquement à la sortie du four. Tout porte à croire qu'elles sont formées d'oxyde cuivrique précipité lors d'un refroidissement lent, du fait d'une solubilité moindre de l'oxygène dans l'oxyde cuivreux à froid qu'à chaud. Un refroidissement brusque maintient cet oxygène en solution solide. Le recuit dans le vide dissocie l'oxyde cuivrique.

(1) L. DUBAR. C. R. Ac. Sc., 194 (1932), 1332.

CHAPITRE III

Méthodes de mesures électriques.

1. Préparation des échantillons. — J'ai utilisé des lames d'oxyde cuivreux de deux sortes :

a) Lames minces obtenues par oxydation de feuilles de cuivre de o mm. 2 d'épaisseur.

Elles présentent l'avantage d'une fabrication rapide (durée d'oxydation du cuivre inférieure à 1 heure). Grâce à leur faible épaisseur, elles conviennent bien aux recherches sur la conductibilité superficielle. Elles sont microcristallines et très fragiles.

b) Lames épaisses obtenues à partir d'une bande de cuivre de 2 mm. d'épaisseur.

Ces lames se prètent à une taille précise. On commence par supprimer à la meule l'un des deux feuillets qui constitue la plaque d'oxyde brut (fig. 3). L'échantillon est ensuite amené à ses dimensions définitives par rodage sur une glace au moyen de poudre d'émeri fine délayée dans l'eau. L'échantillon fini possède une épaisseur de l'ordre du millimètre. Il est formé d'ane seule couche de grands cristaux, ce qui présente un avantage évident pour certaines mesures de résistance. Normalement à la plaque, le courant électrique ne traverse qu'un seul cristal.

2. Confection des électrodes. — Pour assurer avec l'oxyde cuivreux, de bons contacts électriques par simple pression, il faut une pression assez forte, incompatible en général avec la fragilité de la substance. On est donc amené à métalliser ou à rendre conductrices les parties des échantillons par lesquelles entre ou sort le courant.

Après divers essais (dépôts cathodiques, réduction superficielle chimique ou électrolytique, électrodes de cuivre ou de platine soudées au cuivre avant oxydation), je me suis arrêté aux deux procédés suivants particuliérement simples et efficaces.

a) Dépôt de graphite. — Les couches de graphite sont utilisées depuis plusieurs années (⁴) pour la mesure des résistances de diélectriques tels que l'ébonite. Schottky, Störmer et Waibel (²) ont montré que les contacts oxydule de cuivre-graphite ne manifestaient qu'à un faible degré l'effet de couche d'arrêt, lequel disparaissait complètement lorsque la surface de l'oxyde était rugueuse ou dépolie.

Le mode opératoire consiste à étendre au pinceau, à la surface de l'oxydule, une ou plusieurs couches successives d'une solution commerciale de graphite colloïdal dans l'eau, qu'on laisse sécher.

b) Etamage direct de l'oxydule. — On procède comme pour une feuille de métal en utilisant comme décapant une solution concentrée de chlorure de zinc. Celle-ci est étendue sur l'oxyde cuivreux à l'endroit où la soudure doit être faite, puis, au moyen d'un fer à souder bien chaud, on applique une goutte d'étain fondue. Au bout de 2 ou 3 applications alternées de chlorure de zinc et d'étain, l'extrémité de l'échantillon est complètement étamée. L'opération doit être suivie d'un lavage soigné. Le dépôt d'étain, très adhérent, a lieu sur une couche de cuivre provenant de la réduction superficielle de l'oxydule par le chlorure de zinc chaud et l'étain. La figure 5 (planche III) représente un échantillon ainsi préparé.

(1) H. F. CHURCH et H. A. DAYNES. Inst. of the Rubber Indust. Trans., 6, nº 1 (juin 1930)

(2) W. SCHOTTKY, R. STÖRMER et F. WAIBEL. Zeits. f. Hochfrequenztechn., 37 (1931), 162 et 176.

3. Elimination de la chute de potentiel aux électrodes. — Pour éliminer la chute de potentiel aux électrodes, on mesure d'une part le courant I traversant l'échantillon, d'autre part la différence de potentiel U entre 2 prises de potentiel a et b (fig. 6). Cette dernière mesure doit se faire sans qu'il passe de courant dans les fils aboutissant aux prises a et b, d'où l'emploi de l'électromètre ou de la méthode d'opposition.

Si S est la section de l'échantillon, d, la distance des prises, la conductivité σ a pour valeur :

$$\sigma = \frac{1}{U} \cdot \frac{d}{S}$$

dans le cas seulement où la conductivité superficielle est négligeable à côté de la conductivité interne, cas toujours



Fig. 6. - Mesure électrométrique de la résistance.

réalisé avec les échantillons d'oxyde très conducteurs, mais non, comme on le verra plus loin, avec les échantillons de grande résistivité.

La méthode potentiométrique ou d'opposition, en utilisantcomme indicateur de zéro un électromètre à quadrants de Lord Kelvin, convient bien pour les différences de potentiel faibles de l'ordre du volt. Pour les différences de potentiel plus élevées, de 15 à 150 volts, j'ai mesuré directement U

au moyen d'un voltmètre électrostatique multicellulaire, préalablement étalonné par comparaison avec un voltmètre de précision à cadre mobile. La figure 6 donne le schéma des connexions.

Une pile auxiliaire P_2 en série avec le voltmètre permet d'amener l'aiguille dans la région de l'échelle où la sensibilité est maxima (70 à 120 volts où l'on apprécie facilement le cinquième de volt). La force électromotrice de cette pile auxiliaire est mesurée en abaissant la clef C_2 . Le courant traversant l'échantillon est indiqué par le galvanomètre G, soigneusement étalonné ainsi que son réducteur de sensibilité R.

Le même dispositif peut servir à étudier la variation du potentiel le long d'un échantillon et, par suite à vérifier la chute de tension aux électrodes. On mesurera par exemple la différence de potentiel entre une électrode A fixe et une prise de potentiel b mobile, dont la position est exactement repérée.

4. Electrodes sans chute de tension appréciable. — La méthode qui vient d'être décrite ne s'applique qu'aux conducteurs linéaires. Encore n'est-elle pas toujours utilisable. Si l'on doit mesurer la résistance d'un échantillon placé dans une enceinte où l'on fait le vide, il y a intérêt, à cause des fuites possibles, à réduire au minimum le nombre des connexions traversant la paroi de l'enceinte et il est souhaitable de n'en avoir que 2 au lieu des 4 que nécessite le montage ci-dessus.

La méthode ne s'applique pas non plus aux échantillons en forme de plaques traversées normalement par le courant, en raison de l'impossibilité pratique d'établir des prises de potentiel dans l'épaisseur de la plaque. Il y a donc un grand intérêt à munir les échantillons d'électrodes qui donnent la chute de tension la plus faible possible. Il en est ainsi, comme nous allons le voir, des électrodes d'étain ou de graphite. Deux méthodes furent utilisées pour vérifier l'influence des électrodes :

a) Méthode basée sur la loi d'Ohm. — On sait que, sauf pour des champs électriques extrêmement élevés (de l'ordre de 7 000 volts/cm. à la température ordinaire) la conductivité d'obscurité de l'oxyde cuivreux suit rigoureusement la loi d'Ohm (*). Par ailleurs, la résistance des contacts ne suit pas du tout la loi d'Ohm (Effet redresseur ou de couche d'arrêt bien connu). On interprète donc comme une preuve que la résistance des contacts est négligeable, la vérification suffisamment exacte de la loi d'Ohm pour l'échantillon complet muni de ses connexions. En réalité, l'effet de couche d'arrêt existe toujours plus ou moins pour des différences de potentiel faibles de l'ordre du volt, mais il disparaît pratiquement pour des différences de potentiel supérieures à 15 volts.

Electrodes d'étain. — L'échantillon 1, muni d'entrées de courant étamées, a été monté de façon à mesurer la différence de potentiel, soit entre les entrées de courant, soit entre deux prises de potentiel placées à une certaine distance des extrémités. L'expérience est décrite plus loin au chapitre IV, § 5. La loi d'Ohm se trouve vérifiée convenablement :

1° pour l'échantillon desséché : a) entre amenées de courant; b) entre prises de potentiel ;

2º pour l'échantillon saturé d'humidité : a) entre amenées de courant; b) entre prises de potentiel

Electrodes de graphite. — Les échantillons 2 et 3, provenant d'un même morceau d'oxyde cuivreux, ont servi à l'étude de la conductivité superficielle (chap. IV, § 7). Les résultats de la vérification de la loi d'Ohm, entre les électrodes d'amenée de courant formées d'un dépôt de graphite, sont donnés dans les tableaux 2 et 3 ci-dessous. La diffé-

(1) ENGELHARD et B. GUDDEN. Zeits. für Phys., 70 (1931), 701; A. F. Joffé. Semi-conducteurs électroniques, 32; M. D. Borissow, I. I. KARA et K. D. SINELNIKOW. Phys. Z. der Sow, 8 (1935), 425.

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DE L'OXYDE CUIVREUX 27

rence de potentiel U est exprimée en volts, le courant I en 10^{-7} amp., la conductance $\frac{I}{U}$ en 10^{-7} ohm⁻¹.

TABLEAU II

Echantillon 2, linéaire à électrodes terminales. Longueur : 1 cm. Largeur : 0 cm. 44. Epaisseur : 0 cm. 12.

U	- 46,0	- 38,5	— 34,o	- 29,0	- 19,8	- 15,0
I	- 91,0	- 75,2	- 66,5	- 57,4	- 38,8	- 29,6
$\frac{I}{U}$	1 ,975	ı,95	r,95	1,98	1,96	1,97
	r i	, .	1	l I	1 1 ·	1
. n	+ 15,0	+ 19,8	+ 29,0	+ 38,5	+ 46,0	
1	+ 29,7	+ 38,9	+ 57,4	+ 75,2	+ 92,0	
	т,98	т,96	1,98	1,95	2,00	

Conductance moyenne : 1,968. Ecart maximum : +1,57 o/o.

TABLEAU III

Echantillon 3, en forme de plaque munie de deux électrodes superficielles, dont l'une entourée d'un anneau de grade.

Section de passage du courant : 1 cm². Epaisseur : 0 cm. 115.

U	- 12,0	- 8,15	- 4,1	- 2	+ 2	+ 4,1	+ 8,15	+ 13,0
1	- 173	- 117	— 58,ı	- 29,1	+ 29,2	+ 58,2	+117,7	+ 174
1 U	14,4	14,35	14,2	14,5	14,6	14,2	14,4	14,5

Conductance moyenne : 14.39. Ecart maximum + 1,46 o/o.

Ces résultats sont représentés par les courbes de la figure 7. On voit que la loi d'Ohm est très convenablement

vérifiée, ce qui légitime l'emploi des électrodes d'étain et de graphite.



Fig. 7. - Vérification de la loi d'Ohm.

b) Etude directe de la répartition du potentiel. — L'échantillon étant fixé sur une planchette d'ébonite, on mesurait électrométriquement, par la méthode décrite plus haut, la différence de potentiel U_b — U_A entre une pointe mobile exploratrice b et l'électrode fixe A. La pointe fixée à l'extrémité d'une lame ressort, portée par un chariot mu par une vis calibrée, n'était abaissée au contact de l'oxyde qu'au moment de chaque mesure. On évitait ainsi toute métallisation par frottement. Les mesures étaient faites dans l'obscurité et à l'air du laboratoire sans précaution spéciale de dessiccation ou autre.

Le tableau IV indique la valeur de $U_b - U_A$ en fonction de la distance bA = x pour l'échantillon linéaire n° 4, étamé à ses extrémités. Celles-ci étaient déterminées avec précision en effectuant des mesures très rapprochées à leur voisinage. Les courbes de la figure 8 représentent la répartition du

TABLEAU IV

Echantillon 4.

Longueur : 2 cm. 4. Largeur : o cm. 848.

Epaisseur moyenne : o cm. og. Courant : 87,5.10~8 amp.

1) Sens du courant : A− <i><</i> B+.											
æmm.	٥٥,	20,5	r :	2 3	4	5	6 7	8	9 10	11 12	13
Volts		0 2,5	6,0 11	,5 14	16,2	17,5	8,5 20	22	25 27	29 30	5 32,2
<i>x</i> mm.	14	15 1	6 17	18	19	20	21 2	2 23	23,5 2	3,7 23,	8 23,9
Volt s	34,5	30,2 38	5. 7 41,	7 44,3	46,1	48,5	50,5 52	,5 55	56,5 5	7, 1 57,	5 58,5
	2	Sens	du co	urant	: A +	. <u> </u>			в.		
æmm.	0	0,5	τ,ο	з	7	12	17	22	23	23,5	24
Volts	0	3,0	7,8	12,5	20,3	30,5	41,8	52,8	55	56,5	58,5
3) Sens da courant : A− ← B+.											
x mm.	o	o,5	I	R	7	12	17	22	23	23,5	24
Volts	0	4,5	8	13,2	20,4	30,5	41,8	52,8	55	53,5	58,5

potentiel obtenue pour cet échantillon ainsi que pour deux autres, nº 5 (taillé dans un monocristal de cuprite naturelle) et nº 6 semblable au nº 4.

De ces résultats on tire les conclusions suivantes :

1º La répartition du potentiel est sensiblement indépendante du sens du courant;

2° Elle est très loin d'être linéaire. L'oxyde n'est donc pas homogène, mais il faut surtout attribuer les irrégularités aux états superficiels (adsorption), variables d'une région à l'autre. En effet, nous verrons plus loin que, pour les échantillons minces de ce genre, ayant séjourné longtemps à l'air, la plus grande partie du courant passe le long de la surface;



Fig. 8. - Répartition du potentiel le long d'échantillons.

3° Il n'y a pas de variation brusque de potentiel des électrodes à l'oxyde, sauf pour l'extrémité A de l'échantillon 6 (surplomb de l'électrode par suite d'un défaut de soudure).

Les deux séries d'expériences a) et b) montrent que l'on peut en général négliger la chute de potentiel au contact des électrodes d'étain ou de graphite.

5. Emploi du pont de Wheatstone à fil. — Le pont de Wheatstone permet une vérification facile des contacts par la loi d'Ohm. Il suffit de constater que l'équilibre du pont n'est pas modifié lorsqu'on fait varier la force électromotrice de la pile ou qu'on inverse sa polarité.
J'ai utilisé fréquemment le montage de pont à fil représenté par la figure g et caractérisé par le fait que les résistances m et b sont absolument négligeables devant X et R.



Fig. g. — Pont de Wheatstone pour la mesure des résistances élevées.

Soit I, le courant dans X, l', le courant dans R, i, le courant dans le galvanomètre. On a sensiblement :

$$I = \frac{U}{X}$$
 $I' = \frac{U}{R}$

En écrivant que la somme des différences de potentiel dans le circuit fermé gnmb est nulle, on a :

$$(g + n)i + m(i - 1) + b(i + 1') = 0$$

d'où : $i = \frac{mI - bI'}{g + n + m + b} = AI - BI'$, A et B étant des con-

stantes,

Le montage se comporte donc comme un galvanomètre différentiel à deux enroulements indépendants. Le déplacement du curseur D sur le fil BC équivaut à un déplacement du zéro du galvanomètre.

A l'équilibre, on a : bX = mR. Pour $R = \infty$ (ouverture

de l'interrupteur K), on retrouve le montage d'un circuit galvanométrique ordinaire avec shunt universel *mn*.

6. Définition de la conductivité superficielle. Son élimination par l'artifice de l'anneau de garde. — Nous dirons qu'un conducteur linéaire est doué de conductivité superficielle, lorsqu'une fraction notable du courant électrique traversant ce conducteur, se trouve concentrée dans une couche d'épaisseur très petite voisine de la surface. Découpons par la pensée sur la surface du conducteur un carré de 1 cm. de longueur dans la direction du courant et de 1 cm. de largeur dans la direction normale au courant. Soit *i* le courant superficiel supposé uniforme, par centimètre de largeur, *u* la différence de potentiel par centimètre de longueur. La conductance superficielle sera par définition : $C_s = \frac{i}{u}$; la résistivité superficielle sera son inverse.

Dans un échantillon linéaire, on mesure la somme du courant interne et du courant superficiel lorsque celui-ci existe. Sois L la longueur de l'échantillon, S sa section, p son périmètre, σ sa conductivité interne, ω sa conductivité superficielle. La conductance C de l'échantillon a pour valeur :

$$C = \frac{I}{R} = \frac{\sigma S}{L} + \frac{\omega p}{L}.$$
 (1)

Cette forme d'échantillon ne permet pas d'éliminer la conductivité superficielle. Lorsqu'au contraire, on mesure la résistance d'une plaque traversée par le courant, il est facile d'éliminer la conductivité superficielle par l'artifice classique de l'anneau de garde.

Rappelons en un mot en quoi consiste cet artifice :

L'échantillon E (fig. 10) est muni sur sa face inférieure d'une large électrode C et sur sa face supérieure, d'une électrode A entourée par une électrode annulaire B (anneau de garde) dont elle est séparée par un petit intervalle.

L'électrode C est reliée à l'un des pôles de la pile, les élec-

trodes A et B à l'autre pôle, mais le galvanomètre intercalé dans la dérivation DA ne mesure que la partie du courant qui passe par l'électrode A. Du fait que celle-ci est complètement entourée par l'électrode B au même potentiel qu'elle, aucun courant ne peut passer par la surface entre A et B. De plus,



Fig. 10. - Artifice de l'anneau de garde.

les lignes du courant restent normales à la surface au lieu de s'incurver au voisinage des bords de l'électrode. On mesure donc uniquement le courant interne passant par l'électrode A.

Soit S la surface de l'électrode A (compte tenu, s'il y a lieu d'une correction pour la largeur finie du sillon entre A et B) (⁴), *e* l'épaisseur de la plaque d'oxyde, la conductivité σ se déduit de la conductance C de la plaque au moyen de la formule :

$$\sigma = \frac{C_{\theta}}{S} . \tag{2}$$

(1) Lorsque la conductivité superficielle est très grande, tout se passe comme si l'électrode A et l'anneau B se trouvaient prolongés jusqu'à venir au contact le long de la ligne médiane du sillon (sillon de largeur nulle). Lorsque la conductivité superficielle est nulle, l'incurvation des lignes de courant sur les bords oblige encore à faire une correction, le sillon fictif à considérer est un peu plus étroit que le sillon réel.

Ce montage suppose que la résistance du galvanomètre est négligeable devant celle de l'échantillon, ce qui a lieu généralement. S'il en était autrement, on pourrait ramener les électrodes A et B au même potentiel au moyen d'une résistance placée dans la branche DB.

7. Méthodes de détermination de la conductivité superficielle. — Soit un conducteur prismatique de longueur L (dans le sens du courant), de section S' et de périmètre p, de conductivité interne σ et de conductivité superficielle ω .

On mesure sa conductance C' :

$$C' = \frac{\sigma S'}{L} + \frac{\omega \rho}{L}.$$
 (1)

La première idée qui se présente à l'esprit est de déterminer σ et ω à partir des conductances de deux conducteurs prismatiques en résolvant un système de deux équations telles que (1). Il faut pour cela que le déterminant soit différent de zéro, c'est-à-dire que le rapport du périmètre à la section ne soit pas le même pour les deux conducteurs. Il est facile de voir que cette méthode n'est pas applicable lorsque $\frac{\omega \rho}{L}$ est beaucoup plus grand que $\frac{\sigma S'}{L}$ pour les deux échantillons. Il n'est plus possible alors de déterminer σ .

Aussi est-il toujours beaucoup préférable d'isoler directement σ par l'artifice de l'anneau de garde. On calcule ensuite ω :

$$\omega = \frac{C'L - \frac{\sigma S'}{p}}{p} .$$
 (3)

a) Première méthode. — Le conducteur prismatique est constitué par la plaque elle-même qui sert à déterminer σ . Les électrodes B et C (fig. 10) sont prolongées jusqu'aux bords de l'échantillon dont le périmètre ρ est $\alpha\beta\gamma\delta$. En placant le galvanomètre dans la position 1, on mesure le seul courant interne. Soit C la conductance correspondante, on a :

$$\sigma = \frac{Cc}{S} . \tag{2}$$

En plaçant le galvanomètre dans la position 2, on mesure une conductance C' correspondant au courant interne passant par l'ensemble des électrodes A et B augmenté du courant superficiel entre B et C, le long du contour $\alpha\beta\gamma\delta$ de l'échantillon. La formule (3) devient avec les notations employées :

$$\omega = \frac{e}{p} \left(C' - C \frac{S'}{S} \right). \tag{4}$$

On peut rendre le rapport $\frac{S'}{S}$ indépendant de la largeur du sillon qui sépare l'électrode A de l'anneau de garde. Si cette largeur est petite, la distribution du potentiel et du courant dans l'échantillon est sensiblement symétrique, dans le voisinage du sillon, par rapport au milieu de ce sillon. Tout se passe donc comme si, au lieu de S' et de S, on avait S' + 2s et S + s. Au lieu du rapport $\frac{S'}{S}$, il faut prendre le rapport $\frac{S' + 2s}{S + s}$. Ce rapport est indépendant de s lorsque S' == 2S, c'est-à-dire quand la surface de l'électrode A est égale à celle de l'apneau de garde.

b) Deuxième méthode. — Le conducteur prismatique est un échantillon linéaire distinct prélevé dans le même morceau d'oxyde cuivreux que la plaque qui sert à déterminer σ . La conductivité superficielle est donnée par la formule \cdot (3) de la page 34.

c) Calcul des erreurs et sensibilité. — La conductivité interne σ a pour valeur $\sigma = \frac{e}{S} C(2)$. Le rapport $\frac{e}{S}$ résulte de mesures de longueur et est affecté d'une erreur. La conductance C est elle-même le produit d'un nombre x lu sur une échelle graduée, par un coefficient k d'étalonnage dépendant de mesures de différences de potentiel ou de résistances et affecté également d'une erreur. On a donc :

$$\sigma = \frac{e}{s} \cdot k \cdot x = Kx. \tag{5}$$

La théorie classique élémentaire nous conduirait à écrire pour l'erreur relative dans la détermination de σ :

$$\frac{\delta\sigma}{\sigma} = \frac{\delta e}{e} + \frac{\delta S}{S} + \frac{\delta k}{k} + \frac{\delta x}{x} . \tag{6}$$

Ce n'est pas exactement de cette façon que se pose ici le problème des erreurs. Entre deux échantillons provenant d'une même feuille de cuivre et ayant subi les mêmes traitements, on constate des différences fortuites de conductivité interne considérables, 20 0/0 ou davantage, ce qui enlève tout intérêt au calcul de l'erreur $\frac{\delta\sigma}{\sigma}$ telle que définie par l'équation (6).

Ceci posé, considérons une série de mesures faites sur un même échantillon. Le facteur $K = \frac{e}{S}k$ est le même pour toutes les mesures de la série. L'erreur qu'il introduit est une erreur d'échelle, multipliant toutes les valeurs par un même coefficient voisin de l'unité. Cette erreur est sans importance en raison de ce qu'on vient de dire. La seule erreur qui nous intéresse est celle qui peut varier d'une mesure à l'autre, c'est-à-dire l'erreur de lecture $\frac{\delta x}{x}$. Elle ne dépasse pas en général quelques millièmes.

La valeur de la conductivité superficielle ω résulte de la différence de deux quantités. Considérons d'abord la première méthode :

On a d'après la formule (4) :

$$\omega = \frac{e}{p} \left(\mathbf{C}' - \frac{\mathbf{S}'}{\mathbf{S}} \mathbf{C} \right). \tag{4}$$

On écrit comme précédemment :

$$C' = k'x', \qquad C = kx;$$

d'où :

$$\omega = \frac{e}{p} k'(x' - \frac{k}{k'} \frac{S'}{S} x). \qquad (4 \text{ bis})$$

L'erreur sur le facteur $\frac{e}{p}k'$ ou erreur d'échelle n'a aucune importance, ω étant encore moins bien défini que σ , comme dépendant de facteurs plus nombreux. Les lectures d'instru-

ments x et x' seront généralement faites avec grande précision et affectées d'une erreur pratiquement négligeable. L'erreur essentielle résidera donc dans la quantité $\frac{k}{k'} \frac{S'}{S} = a$.

Nous pouvons écrire la formule (4 bis) sous la forme suivante :

$$\frac{p\omega}{\epsilon k'} = y = (x' - ax). \tag{7}$$

Ce qui nous intéresse dans une série de mesures, c'est l'erreur absolue $\delta y = x \delta a$ ou l'erreur relative :

$$\frac{\delta y}{y} = \frac{\sigma x}{x' - ax} \frac{\delta a}{a} \tag{8}$$

laquelle est d'autant plus grande que x' - ax est plus petit.

La quantité y cesse d'être déterminée lorsqu'elle descend au-dessous de l'erreur δy . Il s'ensuit que $y_0 = \delta y = x \delta a = ax \frac{\delta a}{a}$ est la plus petite valeur de y déterminable.

En remplaçant y_0 et a par leur valeur, on trouve finalement :

$$\omega_0 = \frac{e}{p} \frac{S'}{S} C \frac{\delta a}{a} = \frac{\sigma S'}{p} \frac{\delta a}{a}$$
(9)

qui s'écrit encore :

$$\frac{\omega_0 p}{\sigma \mathbf{S}'} = \frac{\delta a}{a} \tag{10}$$

Lorsque :

$$k = k', \frac{\delta a}{a} = \frac{\delta\left(\frac{S'}{S}\right)}{\frac{S'}{S}}.$$

 $\frac{\omega p}{\sigma S'}$ est le rapport du courant superficiel au courant interne dans l'échantillon étudié. La conductivité superficielle cesse donc d'être déterminable lorsque le courant superficiel devient inférieur à une certaine fraction du courant interne. Dans le cas présent, cette fraction est justement l'erreur relative sur le rapport $\frac{S'}{S}$. La formule (9) montre en outre que l'on pourra déceler des valeurs de ω d'autant plus faibles que le rapport du périmètre p à la section S' est plus grand et que la conductivité interne σ est plus faible.

La discussion est tout à fait la même pour la deuxième méthode. On a d'après (2) et (3):

$$\omega = \frac{L}{p} \left(C' - \frac{S'}{S} \frac{e}{L} C \right). \tag{11}$$

Cette formule est semblable à la formule (4) dans laquelle on aurait remplacé $\frac{e}{p}$ par $\frac{L}{p}$ et $\frac{S'}{S}$ par $\frac{S'}{S} \frac{e}{L}$.

En résumé, la principale erreur provient du facteur $a = \frac{S'}{S}$ dans la première méthode et $a \frac{S'}{S} \frac{e}{L}$ dans la deuxième. Cette erreur est importante pour les petits échantillons, aggravée par l'erreur due au sillon de l'anneau de garde.

Que se passera-t-il dans une série de déterminations de ω faites sur un même échantillon avec une même valeur inexacte pour *a*? L'examen des formules montre que l'on calcule en réalité, au lieu de ω , une quantité $\omega + \alpha \sigma$, la quantité α inconnue étant la même pour toute la série.

Il pourra même arriver que l'ensemble des valeurs de la série permette de rectifier l'erreur sur a. Si, par exemple, on connaît ou soupçonne d'avance la loi qui relie la valeur de ω à celle d'une certaine variable physique et qu'en essayant plusieurs valeurs de a voisines de la valeur calculée, on arrive à vérifier convenablement cette loi, il y a toutes chances que le coefficient a soit exact.

d) Erreurs particulières à la deuxième méthode. — En raison d'un rapport $\frac{p}{S}$ beaucoup plus grand, la deuxième méthode est beaucoup plus sensible que la première. Cependant, elle perd en partie ses avantages du fait de causes d'erreur particulières que nous allons examiner.

1º Les deux échantillons, bien que provenant d'un même

morceau d'oxyde cuivreux, lequel n'est pas forcément homogène, peuvent différer sensiblement comme caractéristiques électriques.

2° La conductivité interne normale de la plaque (un seul cristal traversé par le courant) pourrait, même si l'oxyde est homogène en moyenne, différer de la conductivité interne longitudinale de l'échantillon linéaire (nombreux cristaux en série). ce qui fausserait le calcul de ω .



Fig. 11.

3º Il peut arriver qu'après un recuit dans le vide insuffisamment prolongé, la teneur en oxygène et par suite la conductivité interne soit nettement plus grande dans la partie centrale que dans la région superficielle de l'échantillon. Nous avons affaire à ce que l'on peut appeler un conducteur stratifié (¹).

Examinons d'un peu plus près cette cause d'erreur. Considérons d'abord des lames dépourvues par hypothèse de conductivité superficielle et supposons la conductivité interne constante dans des plans parallèles à la surface et variable normalement à celle-ci.

Soit (fig. 11) une lame d'épaisseur e. Considérons dans cette lame une tranche d'épaisseur dx comprise entre deux plans parallèles à la surface et située à une distance x de l'un des plans limites pris comme origine.

Constituons d'abord avec cette lame un conducteur linéaire de longueur L, de largeur a, l'épaisseur étant e.

(1) Voir à ce sujet : W. H. BRATTAIN. Phys. Rev., 45 (1934), 745.

La conductance a pour valeur :

$$C_1 = \frac{a}{L} \int_0^e \sigma(x) dx.$$

On en déduit une conductivité longitudinale moyenne ou apparente :

$$\sigma_{\mathbf{i}} = \mathbf{C}_{\mathbf{i}} \; \frac{\mathbf{L}}{ae} = \frac{1}{e} \int_{\mathbf{0}}^{e} \sigma(x) dx.$$

Nous allons munir maintenant la même lame d'électrodes superficielles de surface utile S, de façon que le courant traverse la lame normale à sa surface.

On déduit de la résistance :

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{S}} \int_{\mathbf{0}}^{\theta} \frac{dx}{\mathbf{\sigma}(x)}$$

une conductivité transversale apparente :

$$\sigma_2 = \frac{1}{R} \frac{e}{S} = \frac{e}{\int_0^e \frac{dx}{\sigma(x)}} .$$

Le rapport $\frac{\sigma_1}{\sigma_2}$ a pour valeur :

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{1}{e^2} \int_0^e \sigma(x) dx \times \int_0^e \frac{dx}{\sigma(x)}$$

Ce rapport est égal à l'unité lorsque $\sigma = \text{constante}$ (conducteur homogène).

Nous allons démontrer que, lorsque σ est variable (conducteur stratifié), on a toujours :

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} > 1 \qquad \text{ou} \qquad \sigma_1 > \sigma_2.$$

En effet, $\sigma(x)$ étant positif, $\sqrt{\sigma(x)}$ est réel. Soit λ un paramètre, on peut écrire :

$$0 \leq \frac{1}{e} \int_{0}^{e} \left[\sqrt{\sigma(x)} + \frac{\lambda}{\sqrt{\sigma(x)}} \right]^{2} dx$$
$$= \frac{1}{e} \int_{0}^{1} \sigma(x) dx + 2\lambda + \lambda^{2} \frac{1}{e} \int_{0}^{e} \frac{dx}{\sigma(x)}$$

Le second membre est un trinome en λ toujours positif.

De ce fait, il ne peut s'annuler et par suite ne possède que des racines imaginaires en λ . Son discriminant (B² - 4AC) est toujours négatif et l'on a :

$$\mathfrak{l} \leqslant \frac{\mathfrak{r}}{\mathfrak{e}^{\mathfrak{i}}} \int_{0}^{\mathfrak{e}} \mathfrak{q}(x) dx \times \int_{0}^{\mathfrak{e}} \frac{dx}{\mathfrak{q}(x)} \qquad \text{C. Q. F. D. (1)}.$$

Du moment que la conductivité longitudinale moyenne σ_i est plus grande que la conductivité transversale moyenne σ_2 , on peut toujours calculer une conductivité superficielle fictive :

$$\omega = \frac{(\sigma_1 - \sigma_2)s}{p} = (\sigma_1 - \sigma_2) \frac{e}{2}; \qquad \left(\frac{s}{p} \simeq \frac{e}{2}\right).$$

Donc, toute hétérogénéité ignorée dans la direction normale à la plaque nous fera surévaluer la conductivité superficielle ou croire à son existence, là où elle est absente.

Pour une conductivité croissant exponentiellement de σ_0 pour x = o à σ_e pour x = e:

$$\sigma_x := \sigma_0 \left(rac{\sigma_e}{\sigma_0}
ight)^{x/e}$$

on trouve :

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = 1,21 \text{ pour } \frac{\sigma_e}{\sigma_0} = 2$$

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_1} = 3,51 \text{ pour } \frac{\sigma_e}{\sigma_0} = 10$$

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = 22,2 \text{ pour } \frac{\sigma_e}{\sigma_0} = 100$$

La première méthode de détermination de la conductivité superficielle (deux mesures sur la même plaque avec des connexions différentes de l'anneau de garde) est à l'abri de

(⁴) Cette démonstration est calquée sur celle de l'inégalité de Schwarz :

$$\left[\int_a^b f(x \varphi(x) dx\right]^{*} \leq \int_a^b [f(x)]^2 dx \times \int_a^b [\varphi(x)]^2 dx.$$

Voir HEYWOOD et FRÉCHET. L'équation de Fredholm et ses applications à la physique mathématique. Paris, Hermann (1912), 8. ces diverses causes d'erreur, mais elle est moins sensible. Par ailleurs on peut contrôler les diverses méthodes les unes par les autres et tirer également des conclusions des variations des deux conductivités avec le temps et les divers facteurs.

e) Troisième méthode. — Aux méthodes qui viennent d'être décrites se rattache la détermination de la conductivité d'une surfaçe vierge créée par rupture. Voici comment on opère.

Soit (fig. 10) une plaque rectangulaire, munie d'électrodes également rectangulaires et d'un anneau de garde. Au moyen d'un léger sillon fait à la lime, on crée, suivant la ligne XX' qui longe le côté *ab* de l'électrode centrale A, une amorce de rupture. La partie M de l'échantillon est fixée rigidement au montage par les bornes assurant les contacts avec les électrodes, tandis que la partie N est serrée dans une pince prolongée.par une pièce de fer.

L'échantillon étant enfermé dans une enceinte dans laquelle on a fait le vide, il est possible, en attirant de l'extérieur la pièce de fer au moyen d'un électro-aimant, de provoquer par flexion la rupture de l'échantillon et la séparation de la partie N.

Le galvanomètre étant placé de façon à mesurer le seul courant dans l'électrode centrale, l'augmentation de sa déviation lors de la rupture indique le courant passant par la surface de cassure fraîchement créée. On en déduit la conductivité de cette surface.

La méthode est très sensible car elle mesure directement une quantité proportionnelle de la conductivité superficielle. Son défaut est la difficulté d'obtenir une cassure régulière suivant l'amorce XX'.

CHAPITRE IV

Influence de la vapeur d'eau sur la conductibilité électrique de l'oxyde cuivreux dans l'air à la température ordinaire. Effet des traitements mécaniques et chimiques superficiels. Existence de la conductivité superficielle.

1. Premières observations. — J'ai observé pour la première fois en 1930 l'effet de la dessiccation de l'atmosphère sur la résistance d'un cristal de cuprite naturelle. La résistivité, initialement voisine de 10^{-9} ohms cm., était devenue environ 10 fois plus petite, après un séjour de l'échantillon durant quelques heures dans un flacon contenant du chlorure de calcium.

Ultérieurement, mesurant au pont de Wheatstone la résistance de quelques échantillons assez bons conducteurs (10 000 à 100 000 ohms), j'ai constaté que cette résistance variait continuellement, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Attribuant ces variations, d'ailleurs assez faibles, à l'humidité de l'air. j'ai placé les échantillons dans un récipient clos dans lequel on pouvait faire le vide, procédé de dessiccation plus rapide que l'emploi de substances avides d'eau. La résistance diminuait sous l'effet du vide.

Cependant, la pression elle-même pouvait agir indépendamment de la nature de l'atmosphère. Il fallait donc essayer l'effet du vide sur un échantillon recouvert d'une couche protectrice l'isolant du contact de l'air. Un premier essai a consisté à le recouvrir de picéine; les variations de pression de l'air modifiaient encore la résistance. Cela s'explique par

un déplacement, sous la picéine, des gaz restant occlus dans la couche superficielle. Il fallait donc dégazer, au moins sommairement, l'échantillon avant de le recouvrir. L'expérience fut réalisée de la façon suivante :

L'échantillon était placé dans le récipient à vide sous une mince couche d'huile. Dès la mise en route de la pompe, il s'est produit un abondant dégagement de bulles gazeuses provenant de la masse de l'huile, des parois du récipient et de l'échantillon lui-même. Successivement l'huile, puis les parois du récipient et enfin, après plus d'une heure, l'échantillon ont cessé de dégager des bulles. Pendant ce temps, la résistance diminuait et finissait par se stabiliser. Après ce traitement, la résistance de l'échantillon préservé par l'huile du contact de l'air, ne variait plus avec la pression.

2. Généralité du phénomène. — Après ces expériences préliminaires, j'ai voulu m'assurer rapidement du caractère



Fig. 12. — Récipient fermé pour la mesure des résistances dans une atmosphère déterminée ou dans le vide.

général des phénomènes observés. Possédant une certaine quantité d'oxyde cuivreux, j'ai préparé 14 échantillons munis d'entrées de courant étamées. Ils étaient placés dans un récipient métallique (fig. 12) fermé par une glace (joint rodé et graissé). Une tubulure latérale pouvait être raccordée à une pompe à vide. Les connexions électriques étaient assurées au moyen de bornes étanches et isolées traversant la paroi de métal. Sous une différence de potentiel constante, on faisait un certain nombre de mesures du courant traversant l'échantillon:

1º A l'air du laboratoire (récipient ouvert).

2º Dans le vide (1 à 2 mm. de mercure) maintenu quelques minutes.

3º De nouveau à l'air du laboratoire comme mesure de contrôle.

Deux mesures étaient faites chaque fois : la première en plaçant l'échantillon dans l'obscurité, la deuxième en l'éclairant au moyen d'une lampe électrique fixe (200 à 300 lux). Pratiquement, on recouvrait la glace du récipient d'une feuille de carton noir ou on enlevait cette feuille.

Le tableau V reproduit les résultats les plus caractéristiques obtenus pour 6 échantillons, dont 4 (nºs 7, 8, 10 et 11) de faible résistance provenant d'oxyde cuivreux brut et 2 (9 et 12) provenant d'oxyde recuit dans le vide quelques mois auparavant et de grande résistivité.

	Dimensions Courant 10-7 ampère											
N٥		сm		press. atm.		vide		press. atm.				
	L	1	e	a	Ь	c	d	e	f	c-a	b-a	d-c
7 8 9 10 11 12	4,1 4,5 2,8 1,9 1,6 1,6	1,75 1,1 1,5 0,94 1,49 0,65	0,13 0,28 0,135 0,135 0,137 0,137 0,187	55,6 102,9 4,62 34,6 197,5 1,11	57,5 102,9 6,98 35,1 242 1,26	69,0 104,2 5,63 36,4 201,7 1,52	71,1 104,2 7,88 37,1 246 1,68	57,0 102,9 4,62 34,2 197	102,9 6,75 34,7 241,2	13,4 1,3 1,01 1,8 4,2 0,41	1,9 0,0 2,36 0,5 44,5 0,15	2,1 0,0 2,25 0,7 44,3 0,16

TABLEAU V

Observations. — La différence de potentiel appliquée était de 1,4 volt. Les colonnes a, c, e se rapportent aux mesures faites dans l'obscurité, les colonnes b, d, f, aux mesures faites lorsque l'échantillon était éclairé. La numérotation des échantillons commence à 7 pour bien marquer qu'ils sont différents de ceux des pages 26 à 29 numérotés de 1 à 6.

Malgré le caractère qualitatif de ces essais, on peut tirer des résultats obtenus quelques conclusions intéressantes :

1º Le courant croît lorsqu'on fait le vide dans le récipient, il croît également lorsqu'on éclaire l'échantillon.

2° Après retour des éprouvettes à l'air du laboratoire et à l'obscurité, le courant revient *sensiblement* à sa valeur initiale. Les phénomènes sont donc réversibles, tout au moins après des mises sous vide et des irradiations de courte durée.

3° L'augmentation du courant par l'éclairement paraît indépendante des variations de la résistance d'obscurité avec le pression de l'air. Cette indépendance des deux effets n'est vérifiée ici que sommairement. Lorsqu'on recherche plus de précision, on se trouve gêné par des phénomènes de trainage ou de fatigue photo-électrique. Pour s'en affranchir, il faudrait isoler le courant photo-électrique *primaire* seul. Un moyen d'y parvenir est de mesurer la valeur *efficace* de la composante alternative du courant dans un échantillon soumis à un éclairement modulé à une fréquence suffisamment élevée. On pourrait voir alors si le courant primaire varie ou non en même temps que le courant d'obscurité, sous l'effet des agents atmosphériques.

3. Variation de la conductance avec le temps, en atmosphère humide, en atmosphère sèche et dans le vide. — Ces essais ont été faits à la température sensiblement constante du laboratoire. La conductance était déterminée par le rapport du courant traversant l'échantillon à la différence de potentiel constante établie entre ses extrémités. Après chaque modification de la pression ou de l'état hygrométrique de l'air renfermé dans le récipient (fig. 12) contenant l'échantillon, on suivait la variation de la conductance en fonction du temps.

Les échantillons 13, 14 et 15 de ce paragraphe et du sui-

vant d'une épaisseur de o mm. 3 provenaient de l'oxydation d'une feuille de cuivre de o mm. 2. Ils avaient été recuits dans le vide pour augmenter leur résistivité et leurs extrémités avaient été étamées (chap. III, §§ 1 et 2-b).

Comme nous le montrerons plus loin, les échantillonslinéaires minces recuits dans le vide possèdent, après séjour prolongé à l'air, une conductance superficielle beaucoup plus élevée que leur conductance interne. Pour des épaisseurs de l'ordre de o mm. 3, on peut même considérer la conductance interne comme absolument négligeable à côté de la conductance superficielle qui seule dépend de la composition et de la pression des gaz et vapeurs en contact avec l'échantillon.

Echantillon 13.

Longueur entre électrodes : 3 cm.

Largeur : 1 cm. 1.

Epaisseur : o cm. o3.

Différence de potentiel appliquée : 80 volts.

L'échantillon est soumis à différents traitements après lesquels on note sa conductance :

Température : 19º C.

a) Conductance en 10⁻⁹ ohm⁻¹ après différents traitements.

1. Après un repos de plusieurs jours à l'air : 1,23.

2. Après 4 jours en atmosphère saturée d'humidité : 0,174.

3. Après séjour dans le vide (4 haryes), de 45 minutes : 1,58; de 75 minutes : 1,495.

4. Dans l'atmosphère, quelques minutes après rupture du vide : 0,438.

5. Après 1 heure de séjour en atmosphère saturée d'humidité : 0,181.

Cet essai montre à nouveau la diminution de la conductance sous l'influence de l'humidité. Sous l'effet du vide, la conductance croit, comme par dessiccation puis passe par un maximum et décroît ensuite. Enfin, après un séjour en atmosphère saturée d'humidité, consécutif à différents traitements, la conductance revient sensiblement à la même valeur qu'après le premier séjour en atmosphère humide : 0,181.10⁻⁹ ohm⁻¹ contre 0,174.10⁻⁹ ohm⁻¹. L'action de la vapeur d'eau est donc réversible.

b) Après deux jours de repos dans l'atmosphère du laboratoire, l'échantillon est enfermé dans un récipient contenant une cupule remplie d'eau. On note comment varie la conductance en fonction du temps.

Temps minutes	0	2	9	18	26	40
Conductance 10 ⁻⁹ ohm ⁻¹	r,475	1,038	0,45	0,305	0,275	0,254

TABLEAU VI

c) L'eau est remplacée ensuite par de l'anhydride phosphorique.

TABLEAU VII

Temps minutes	٥	6	7	10	17	24	32	212
Conductance 10 ⁻⁹ ohm-1	0,254	1,075	0,925	1,54	2,17	a,54	2,79	3,34

L'ouverture du récipient à l'air atmosphérique, durant une fraction de seconde, au temps 6 secondes provoque immédiatement une baisse rapide et importante de la conductance.

d) Sans retirer l'anhydride phosphorique du récipient contenant l'échantillon, on y fait le vide. La pression atteint environ 1 barye à la jauge de Mac Léod au bout de 10 minutes. Elle continue à décroître jusqu'à devenir inappréciable (jauge au collage). La conductance croît, passe par un maximum et décroît comme l'indique le tableau VIII.

Temps minutes	0	qq. sec.	Max.	9	19	31	30	37	45
Conductance	3.34	6.3	7.7	7.32	5.72		4.18	3.62	3.62

e) On fait alors rentrer l'air et on laisse l'échantillon durant 50 minutes en atmosphère saturée d'humidité. La conductance finale s'établit à $0,196.10^{-9}$ ohm⁻¹ voisine des chiffres n°⁸ 2 et 5 de *a*).

f) Après ces opérations, on introduit dans le récipient une cupule contenant de l'anhydride phosphorique et une autre contenant de l'essence de pétrole (tableau IX).

TABLEAU IX

Temps minutes	0	8	32	61
Conductance 10 ⁻⁹ ohm-1	0,196	0,945	1,62	2,10

g On enlève ensuite l'essence tout en laissant P^2O^5 , puis on fait le vide durant 50 minutes environ, de façon à faire disparaître les vapeurs d'essence. La pression atmosphérique est alors rétablie et on laisse reposer l'échantillon pendant environ 39 heures en présence de P^2O^5 . Faisant à nouveau le vide, on retrouve un maximum de conductance tout à fait comparable au maximum du tableau 8 (7,4.10⁻⁹ ohm⁻¹).

Les résultats donnés par les tableaux VI à IX sont représentés par les courbes de la figure 13 où l'on a porté les temps en abscisses et les conductances en ordonnées.



Fig. 13. — Variation de la conductance d'un échantillon de Cu²O avec le temps.

Courbe 1. En atmosphère saturée d'humidité.

Courbe 2. En atmosphère desséchée par P2O3.

Courbe 3. En atmosphère desséchée par P²O⁵ et en même temps saturée de vapeur d'essence de pétrole.

Courbe 4. Dans le vide après dessiccation.

Interprétation des résultats. — Nous constatons une réversibilité (approximative) remarquable de l'action de la vapeur d'eau.

Le crochet provoqué dans la courbe 2 par la simple ouverture du récipient, montre que la conductance réagit presque *instantanément* à une variation brusque de l'état hygrométrique de l'air. Vu la compacité de l'oxyde cuivreux, cette

rapidité d'action donne à penser (ce qui sera confirmé ultérieurement par d'autres expériences) que la conductance de l'échantillon est en grande partie superficielle.

Sous l'effet du vide succédant à une dessiccation prolongée, la conductance croît, passe par un maximum et décroît. Ce phénomène a été observé toutes les fois que de l'oxyde cuivreux ayant séjourné longtemps à l'air a été soumis à l'action prolongée du vide. On peut supposer que l'oxyde cuivreux adsorbe deux agents antagonistes. Le premier (qui est l'oxygène de l'air ainsi que nous le verrons ultérieurement), fait croître la conductance. Le second (qui est la vapeur d'eau), agissant après le premier, fait rétrograder la conductance.

Sous l'effet du vide, la vapeur d'eau s'en va d'abord et la conductance croît. Le départ de l'oxygène provoque ensuite la décroissance de la conductance.

L'essence de pétrole agit comme la vapeur d'eau, mais moins énergiquement (tableau IX et courbe 3). En effet, la dessiccation en présence d'essence fait croître la conductance beaucoup plus lentement que sans essence et la limite atteinte est, semble-t-il, plus basse.

Pour l'étude de l'effet d'une dessiccation prolongée, j'ai scellé un échantillon (éch. 14) dans un tube de verre avec une petite quantité de P²O⁵. Dimensions de l'échantillon : Longueur, 1 cm. 3 ; largeur, 0 cm. 6 ; épaisseur, 0 cm. 03. La conductance a d'abord augmenté, est passée par un maximum pour décroître lentement et se stabiliser au bout de quelques mois. C'est ce que montre le tableau XVI.

Temps	0	15 min.	15 h.	2 jours	13 jours	5 mois	16 mois
Conductance 10-9 ohm	1,42	3,2	5,6	8,47	7,96	3,38	3,55

TABLEAU X

Il est vraisemblable qu'il s'agit ici de la diminution lente et spontanée de la conductance par retour à un état d'équilibre stable, phénomène qui est fréquent avec l'oxyde cuivreux. D'ailleurs la valeur stable finale est 2,5 fois plus forte que la valeur initiale laquelle correspond déjà à un échantillon partiellement desséché.

4. Variation isotherme de la conductance avec la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air à la pression atmosphérique. — L'échantillon E (fig. 14) est placé dans une éprou-



Fig. 14. — Dispositif pour l'étude de la variation isotherme de la conductance avec la pression partielle de la vapeur d'eau.

vette en verre A, qui est fermée par un bouchon de caoutchouc Btraversé par deux tubes de verre D, D', dans lesquels les connexions C, C', d'amenée de courant à l'échantillon sont scellées à la picéine. Le tout est placé dans un vase de Dewar V fermé par un bouchon de liège L traversé par un thermomètre T.

Comme précédemment, la conductance est calculée par le rapport du courant qui traverse l'échantillon à la différence de potentiel entre ses extrémités.

Pour fixer le degré d'humidité de l'air de l'enceinte contenant l'échantillon, on y enferme un petit récipient R rempli soit d'eau pure, soit de

mélanges d'acide sulfurique et d'eau à différents titres, soit d'anhydride phosphorique. Les mélanges d'acide sulfurique

et d'eau (1) maintiennent dans l'atmosphère une pression de vapeur d'eau fonction du titre de la solution et de la température.

Des essais préliminaires ont montré que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre lors du changement de solution sulfurique était considérable, se chiffrant par plusieurs jours. De plus l'hydratation était beaucoup plus rapide que la déshydratation. Les expériences définitives ont duré 9 jours pour 7 mesures.

Une correction s'impose pour la température qu'il n'a pas été possible de maintenir constante pendant une aussi longue durée. La conductance dépend à la fois de la température et de la pression de la vapeur d'eau. Cette dernière, pour une solution d'acide sulfurique déterminée, est elle-même fonction de la seule température. Dans ce cas, la conductance dépend uniquement de la température θ et peut être représentée en première approximation par une formule linéaire telle que :

$$C_{\theta} = C_{18}[1 + \alpha(\theta - 18)]. \tag{1}$$

Nous nous proposons de ramener toutes les conductances à la température moyenne de 18°, fixée arbitrairement.

Le coefficient α sera calculé au moyen des nombres des 3^e et 6^e mesures (tableau XI) correspondant à une même solution d'acide sulfurique au titre de 0,6094. L'application de la formule (1) conduit aux deux équations :

Mesure 3 : $C_{16,5} = 460.10^{-10} = C_{18}(1 - 1.5 \alpha)$.

. Mesure $6: C_{20} = 509.10^{-10} = C_{18}(1 + 2\alpha),$

d'où l'on tire :

$$\alpha = 0.0291,$$

 $C_{18} = 481.10^{-10}$ (titre SO⁴H² = 0.6094).

Il n'est pas absolument correct d'appliquer le même coeffi-

(¹) Je remercie M. François, professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Lille, qui a bien voulu me préparer les solutions titrées d'acide sulfurique utilisées dans cet essai,

cient a pour les autres titres d'acide sulfurique. Néanmoins, nous constatons qu'après rectification, les points correspondant aux mesures 1, 3, 5, 7 (fig. 15) se placent très régulièrement aussi bien sur la courbe de C en fonction de la pression de la vapeur d'eau, que sur la courbe de log C, ce qui n'avait



Fig. 15. — Variation isotherme de la conductance d'un échantillon d'un oxyde cuivreux avec la pression de la vapeur d'eau..

pas lieu avec les nombres non corrigés. La correction se trouve donc justifiée α posteriori. Pour les points 2 et 4 l'équilibre n'était pas atteint.

Voici les caractéristiques de l'échantillon utilisé :

Echantillon 15.

Longueur entre électrodes (étain) : o cm. 8.

Largeur : o cm. 8.

Epaisseur : o cm. o3.

Surface décapée à l'acide nitrique concentré.

Différence de potentiel appliquée : 15,5 volts.

TABLEAU XI

Variation de la conductance avec la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air.

N٥	Titre pond. sol. SO'H2	Press vap. H ³ O à 18º C.	Temp. • C.	Durée sejour heures	Conduct. 10100hm	Conduct. corrigée 18° C.	log. C.		
1 2 3 4 5 6 7	P ² O5 0,8128 0,6094 0,6097 0,1992 0,6094 eau pure (¹)	0,000 0,253 2,6 8,6 13,6 2,6 15,46	16,9 18,2 16,5 19,5 17,6 20,0 20,0	96 55 55 16 42 (¹)	786 762 460 136 12,6 509 6,3	813 756 481 130 12,75 481 5,93	2,910 2,878 2,682 2,114 1,106 2,682 0,773		
en pro du	(¹) Il est généralement difficile de déterminer la conductance en atmosphère saturée d'humidité, des causes minimes pouvant provoquer la condensation sur l'échantillon d'un film d'eau con- ducteur. Le point 7 correspond à la conductance de l'échantillon								

Les courbes de la figure 15 représentent la variation de la conductance C à 18° C. en fonction de la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'atmosphère à cette température. On a indiqué également la variation de log C.

On peut conclure de ces expériences que, pour un échantillon donné, ayant subi des traitements déterminés, la conductance dans l'air à la pression atmosphérique est à température constante, fonction de la pression partielle de la vapeur d'eau.

5. Vérification de la loi d'Ohm. Absence de polarisation. — L'échantillon 1 utilisé pour cet essai possédait les caractéristiques suivantes :

Longueur : 3 cm. 1. Largeur : 0 cm. 846. Epaisseur : 0 cm. 084.

Pour une série de valeurs de la différence de potentiel, mesurée par un voltmètre de précision, entre les extrémités étamées de l'échantillon, j'ai déterminé par une méthode électrométrique (chap. III, § 3) les différences de potentiel entre deux prises de potentiel distantes de 2 cm., ainsi que le courant dans l'échantillon.

L'expérience a été faite d'abord sur l'échantillon desséché (18 jours en présence de P^2O^3), ensuite sur l'échantillon humide (24 heures en présence d'une solution d'acide sulfurique dans l'eau au titre pondéral de 0,2). Les résultats en sont donnés dans le tableau XII et représentés par la figure 16.

Notations : U, différence de potentiel en volts entre les extrémités de l'échantillon.

U_i, différence de potentiel en volts entre les prises de potentiel.

I, courant dans l'échantillon en 10⁻⁸ ampère.

 $C=\frac{I}{U}$, $C_{i}=\frac{I}{U_{i}}$, conductances en 10^{-8} ohm^{-1}.

No		Echar	ntillon	Echantillon humide					
	U	U1	I	С	G ₁	U1	1	С	C ₁
1 2 3 4 5 6	- 112,0 92,0 78,5 59,0 39,5 20,0	51,0 42,0 35,3 26,7 18,0 9,2	326 268 226 170 113 57	2,91 2,91 2,88 2,88 2,86 2,85		32,5 25,7 21,6 15,8 10,7 5,1	54,6 44,8 38,0 28,4 18,9 9,6	0,487 0,487 0,44 0,481 0,481 0,479 0,480	1,68 1,74 1,76 1,80 1,76 1,88
7 8 9 10 11	+ 20,0 39,5 59,0 78,5 92,0	9,6 18,3 27,4 36,0 42,6 51,7	56 113 169 226 268 325	2,80 2,86 2,86 2,88 2,88 2,91 2,90	6,50 6,18 6,17 6,28 6,29 6,29	5,2 11,0 15,2 20,3 24,2 29,4	9,6 19,4 29,0 38,6 45,9 56,0	0,480 0,491 0,491 0,491 0,498 0,500	1,84 1,76 1,91 1,90 1,89 1,90

TABLEAU XII

Conductance C de l'échantillon sec : moyenne 2,873; écarts maxima : -0.7 0/0; +1.29 0/0.

On a exclu du calcul de la moyenne, la valeur 2,80 soulignée de la ligne 7 colonne 5, manifestement affectée d'une erreur anormale.

Conductance C_4 de l'échantillon sec : moyenne : 6,302 ; écarts maxima : + 1,55 o/o ; - 2,1 o/o.



Fig. 16. — Vérification de la loi d'Ohm pour le même échan tillon sec et humide.

- 1. Echantillon sec entre extrémités.
- 1'. Echantillon sec entre prises de potentiel.
- 2. Echantillon humide entre extrémités.
- 2'. Echantilloa humide entre prises de potentiel.

On a exclu du calcul de la moyenne, la valeur 6,50 soulignée de la ligne 7 colonne 6, manifestement affectée d'une erreur anormale.

Conductance C de l'échantillon humide : moyenne : 0,487; écarts maxima : — 1,44 o/o; + 2,68 o/o.

Conductance C₄ de l'échantillon humide : moyenne : 1,82; écarts maxima : -4,4 o/o ; +4,4 o/o.

En admettant que le courant dans l'échantillon sec est superficiel (v. p. 67), on trouve :

Périmètre p = 1 cm. 86, Longueur L = 3 cm. 1,

Conductivité superficielle moyenne de l'échantillon sec : a) Echantillon total entre extrémités :

$$\omega = \frac{3.1}{1,80} \, 2.87.10^{-8} = 4.8.10^{-8} \, \text{ohm}^{-1}.$$

b) Partie de l'échantillon entre les prises de potentiel :

$$\omega_1 = \frac{2}{1,86} 6,3.10^{-8} = 6,45.10^{-8} \text{ ohm}^{-1}.$$

Conclusions de l'essai. — 1° La loi d'Ohm est convenablement vérifiée entre les extrémités étamées de l'échantillon, ce qui justifie l'emploi de ce type d'amenées de courant.

2° Les écarts sont un peu plus grands pour la conductance mesurée entre les prises de potentiel (possibilité de forces électromotrices parasites ou précision plus faible de l'électromètre).

3° La résistance de l'échantillon humide était instable et variait continuellement. Il ne faut donc pas s'étonner des écarts assez importants constatés.

4° Pour l'échantillon sec, comme pour l'échantillon humide, on n'a pu observer de polarisation électrolytique. La valeur du courant ne dépend pas de sa durée d'application.

6. Effets des traitements mécaniques et chimiques superficiels sur la conductibilité. — On fait varier dans de grandes proportions la conductibilité de lames d'oxyde cuivreux par divers traitements mécaniques ou chimiques superficiels : abrasion à sec, abrasion sous l'eau où l'huile, attaque par les acides nitrique, phosphorique, chlorhydrique, sulfurique, chromique, les chlorures de zinc et d'ammonium, etc...

Il n'y a rien d'étonnant à cela puisque la conductibilité de l'oxyde cuivreux réagit déjà, comme nous l'avons vu, aux éléments de l'air atmosphérique. Or l'oxyde cuivreux cristalli>é, obtenu par oxydation du cuivre à haute température, est un corps compact. pratiquement imperméable aux gaz ou

liquides, tout au moins en de courts laps de temps ne dépassant pas quelques jours ou quelques semaines, car, sur de très longues périodes, il semble bien que différents gaz diffusent plus ou moins profondément à l'intérieur de nomhreux corps solides, compacts en apparence. Cette imperméabilité au moins relative conduit à penser que l'on a affaire à des variations d'une conductivité super ficielle, sous l'effet de substances, gaz permanents, vapeurs ou liquides adsorbés.

Ce point de vue sera développé et prouvé dans les prochains chapitres, tout au moins en ce qui concerne l'action des gaz atmosphériques. Je me contenterai de donner maintenant guelques indications sommaires sur l'effet de certains réactifs chimiques.

On a souvent signalé que l'attaque par les acides créait à la surface de l'oxyde cuivreux une couche superficielle possédant une résistance de contact élevée, accompagnée de phénomènes de conduction dissymétrique (couche d'arrêt). Pélabon (1) constate le fait avec l'acide nitrique concentré tout en en donnant une explication inexacte. D'autres auteurs (2) obtiennent le même résultat avec les réactifs les plus divers et l'utilisent pour la confection et l'étude de cellules photoélectriques à couche d'arrêt à effet antérieur.

L'effet de ces divers réactifs paraît donc être de créer à la surface de l'oxyde cuivreux une couche superficielle de grande résistivité. Ils augmentent de ce fait la résistance d'échantillons linéaires minces, de très faible conductivité interne, dans lesquels, ainsi que nous le verrons ultérieurement, le courant est généralement localisé presque en totalité au voisinage de la surface. C'est ce que nous allons montrer par quelques exemples.

⁽¹⁾ H. PÉLABON. L'Onde Electrique, 9 (1930), 229. (2) E. - DUHME et W. SCHOTTKY. Naturwiss., 18 (1930), 735; W. SCHOTTKY. Phys. Z., 32 (1931), 833; W. SCHOTTKY, H. STŒRMER et F. WAIBEL. Z. f. Hochfreq., 37 (1931), 162 et 176; K. SCHARF et O. WEINBAUM. Phys. Z., 33 (1932), 336.

a) Action du chlorure de zinc. — Reprenons les mesures faites sur l'échantillon I (tableau XII, p. 56). Nous en déduisons les résistances suivantes :

Echantillon sec :

Résistance entre les bornes : 3,48 10⁷ ohms. Distance entre les bornes : 3 cm. 1. Résistance entre les prises : 1.59.10⁷ ohms. Distance entre les prises : 2 cm. Résistance par cm. de longueur : Partie entre les prises : 0,795.10⁷ ohms/cm. Parties entre prises et bornes : 1,72.10⁷ ohms/cm.

Echantillon humide :

Résistance entre les bornes : 20,6.10⁷ ohms. Résistance entre les prises : 5,5.10⁷ ohms. Résistance par cm. de longueur : Partie entre les prises : 10,3.10⁷ ohms/cm. Parties entre prises et bornes : 13,7 10⁷ ohms/cm.

Nous voyons d'abord que la résistance par cm. de longueur est nettement plus grande dans les parties voisines des bornes (entre les bornes et les prises de potentiel) que dans la partie centrale (entre les 2 prises de potentiel). C'est en atmosphère sèche que la différence est la plus forte, comme si l'altération chimique avait eu pour effet de rendre plus difficile la déshydratation de la surface.

Cette altération chimique des portions voisines des bornes est due à l'action du chlorure de zinc utilisé comme décapant pour l'étamage des extrémités de l'échantillon, conformément à la technique décrite page 23. Elle est la cause de la plus grande résistance par unité de longueur constatée.

Si nous examinons maintenant à nouveau les courbes de la figure 8 donnant la répartition du potentiel le long de 3 échantillons, nous faisons la même constatation pour les

échantillons 4 et 6 ayant également leurs extrémités étamées. Le potentiel croît plus rapidement au voisinage des extrémités que dans la partie centrale : la résistance par unité de longueur y est donc plus élevée.

b) Action de l'acide nitrique concentré. — Nous avons vu page 21 que l'attaque de la surface de l'oxyde cuivreux par l'acide nitrique concentré constituait un véritable polissage chimique. Pour cette raison la plupart des échantillons que j'ai étudiés ont été soumis à ce traitement. J'ai également constaté, dès mes premières recherches, l'augmentation très nette de résistance conférée aux lames d'oxyde cuivreux qui avaient subi cette attaque. Enfin le rapport de la résistance d'un échantillon humide à celle d'un échantillon sec est très notablement augmenté, ce qui facilite les recherches sur l'influence de la vapeur d'eau.

Voici quelques expériences faisant bien ressortir de quelle façon agit le traitement en question :

On divise en deux parties une lame d'oxyde cuivreux de haute résistivité formée d'une seule couche de cristaux. Les deux morceaux sont amenés à la meule exactement aux mêmes dimensions (épaisseur d'environ 1 mm.). On soude ensuite des électrodes à leurs extrémités après les avoir étamées. Cette opération est suivie d'un lavage prolongé à l'eau pour éliminer le chlorure de zinc ayant servi de décapant. On vérifie alors que les deux échantillons possèdent la même conductance et réagissent semblablement à l'action de la vapeur d'eau.

Ensuite, l'un des deux restant inchangé comme témoin, on fait subir au second divers traitements superficiels et on mesure sa conductance en atmosphère sèche et en atmosphère humide.

L, DUBAR

Traitements subis	Echantillon 16 C(10 ⁻⁸ 0hm ⁻¹)	Echantillon 17 C'(10 ⁻⁸ ohm- ¹)	$\frac{C'}{C}$
1 ^{*r} essai. Echant. identiques. a) air du laboratoire. b) 15 min. atm. sat. H ² O. c) 70 » desséchée	2,7 2,05 4,88	2,7 2,0 4,46	1,00 0,975 0,915
 2° essai. 16 restant inchangé, 17 est légèrement décapé à la toile émeri. d) air du laboratoire . e) dessiccation par P²O⁵ quelques minutes. 	1,61 2,34	≈,99 4,38	1,85 1,87
 3* essai. 16 restant toujours inchangé, 17 est légèrement attaqué par NO³H concentré, lavé et séché. f) 60 m, atm, sat. H²O. g) 17 h. atm. desséchée. Rapport : Cf Cg. 	1,37 9,5 0,144	0,159 5,48 0,028	0,116 0,577 -

TABLEAU XIII

Le décapage à la toile émeri augmente légèrement la conductance superficielle. Au contraire l'attaque par l'acide nitrique la diminue considérablement. Après séjour en atmosphère humide, l'échantillon attaqué est devenu près de 10 fois plus résistant que l'échantillon témoin.

c) Action de l'acide phosphorique étendu. — Les échantillons 2 (pp. 27 et 65) et 18 (p. 66), de préparation identique (une seule conche de cristaux, recuit dans le vide, rodage sur glace, électrodes de graphite), après avoir été utilisés à diverses déterminations ont été plongés quelques minutes dans une solution diluée d'acide phosphorique, puis lavés et séchés. Après ce traitement, ils apparaissent comme recouverts d'un très fin voile gris verdâtre constitué sans doute par un phosphate insoluble. On mesure, dans différence de potentiel de 15 volts.

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DE L'OXYDE CUIVREUX 63

			Echantillon 2	Echantillon 18
Longueur en cm.			1,00	1,80
Largeur en cm .			0,44	0,606
Epaisseur en cm.	•		0,12	0,115

TABLEAU XIV

	Conductance (10-8 ohm-1)				
fraitement subi	Echantillon 2	Echantillon 18			
 Avant allaque par PO'H³ dilué: a) à l'air du laboratoire. b) après plus de 70 heures de dessiccation par P²O⁵ Après attaque par PO'H³ dilué: 	14,6	3,94 17,3			
c) immédiatement après le traitement d) après 16 jours de dessic- cation par P ² O ⁵	1, 3 8 9,65	0,22g 2,21			

L'action de l'acide phosphorique est analogue à celle de l'acide nitrique.

d) Action de l'acide chlorhydrique dilué. — Il se forme une couche superficielle relativement épaisse de chlorure cuivreux qui est très conductrice et masque complètement la conductibilité propre de l'oxyde cuivreux.

e) Abrasion sous couché de pétrole ou d'huile. — Le fait de plonger un échantillon dans un hydrocarbure liquide ne modifie pas sensiblement sa conductance, au moins dans les premiers temps qui suivent l'immersion.

Mais si on décape à la toile émeri, sous une couche de pétrole par exemple, la surface d'un échantillon ayant préalablement séjourné longtemps à l'air humide, on constate une augmentation notable de conductance.

f) Essai d'explication de l'action des réactifs chimiques.
— On remarquera une grande analogie entre les actions de

divers réactifs : chlorure de zinc, acide nitrique, acide phosphorique. Un essai d'explication de ces phénomènes sera donné au dernier chapitre.

7. Preuves expérimentales de l'existence de la conductivité superficielle (¹). — A priori, les gaz ou liquides ne peuvent agir que de deux façons sur la conductibilité électrique d'un corps : diffuser dans sa masse en modifiant sa conductivité interne ou bien se fixer sur la surface (adsorption) en faisant varier la conductivité superficielle. Bien que cette dernière hypothèse soit la plus vraisemblable pour l'oxyde cuivreux, il importe d'en faire une vérification expérimentale directe.

Un certain nombre de méthodes pour la séparation des deux conductivités ont été décrites au chapitre III. Bien qu'elle présente quelques défauts, j'ai utilisé ici la méthode très sensible qui consiste à associer une plaque avec anneau de garde (fig. 10) et un échantillon linéaire provenant tous deux d'un même morceau d'oxyde cuivreux longuement recuit dans le vide. Les électrodes sont formées d'un dépôt de graphite avec lequel le contact est assuré au moyen d'amalgame d'étain. Les deux échantillons sont enfermés dans un récipient étanche (fig. 12) dont on peut dessécher ou humidifier l'atmosphère. On mesure le courant qui les traverse sous une différence de potentiel de 15 volts. Un commutateur permet de mettre en circuit successivement la barre et la plaque.

Avec les notations des pages 32 à 38, la conductivité interne est donnée par la formule : $\sigma = \frac{Ce}{S}(2)$, C désignant la conductance de la plaque. La conductivité superficielle a pour valeur : $\omega = \frac{L}{p} \left(C' - C \frac{e}{S} \frac{S'}{L} \right) (11)$, C' étant la conductance de l'échantillon linéaire.

Le tableau XV indique les résultats obtenus pour un pre-

(1) L. DUBAR. C. R. Ac. Sc., 201 (1935), 883.

			F	laque	I	Echa	intillon linéaire	
ŝ	Tempéra-	Durée heures	Conduc-	Conductivité	Con	ductance (10	-7 ohm-1)	Conductivité superficielle
	degrés C.		tance C. (10 ⁻⁷ ohm ⁻¹)	interne a (10 ⁻¹ 0hm-1. cm-1)	Totale C'	Interne C' ₁	Superficielle C's	(10 ⁷ ohm1)
			a) L'air de l'en	nceinte est desséché	par l'anhya	ride phosphon	 rique.	
нa	18,1 16,5	ဝဆ္	16,7	1,92 1,58	1 1,96 1,96	0, 101 0,083	1 1,359 1,877	1, 21 1, 68
~	17,5 15,8	96 96	15,2	1,75 1,53	1,77	0,092 0,081	1,978 1,689	1,76
		Le rèc	b) La barr ipient est ouver	e est altaquée par l' rt à l'air très humit	acide phosy de du tabor	phorique dilu atotre, P ² O ⁵ ë	é. tant enlevé.	
ŝ	15.8	0	1 13,3 ·	I,53	0,138	0,081	0,057	0,051
9	17,0	65	12,0	т <u>,</u> 38	0,151	0,073	0,078	0,070
		c) F	Barre et plaque	sont à nouveau sou	umises à la	dessiccation j	par P ¹ 0 ⁵ .	
~	17,0	0	13,0	1,38	0,151	0,073	0,078	0,070
x	10,0	363	6,01	1,20	o doo	6 ,000	660'0	0,803

TABLEAU XV

Echantillon 2 (linéaire) :

•

Longueur : L = 1 cm. Largeur : l = 0 cm. 44. Epaisseur : e' = 0 cm. 13. Section : S' = le' = 0 cm⁴ 0528. Périmètre : $p = \mathfrak{s}(l + e') = 1$ cm. 12.

Echantillon 3 (plaque) : Edaisseur : e = 0 cm. 115. Surface utile : S = 1 cm. × 1 cm. = 1 cm¹.

TABLEAU XVI

Echantillon 18 (linéaire) :

Longueur : L = 1 cm. 8. Largeur : l = 0 cm. 606. Epaisscur : e' = 0 cm. 115. Section : S' = le' = 0 cm. 070. Périmètre : p = a(l + e') = 1 cm. 44.

Echantillon 19 (plaque) :

Epaisseur : e = 0 cm. 0815. Surface : $S = 0.4 \times 0.11 = 0$ cm² 44.

υ	(10 ⁻³ 0hm ⁻¹)			4,83	21,6 21,6		l 0,206		6g ° e
ntillon lineair	-•• ohm-1)	Superficielle (rigue.	3,86	0,67 12,67	PO'H ³ dilue.	l 0,116	par P ² O ³ .	2,15
Echa	aductance (10	Interne C' _i	Iride phospho.	0,0657	0,0027 0,0627	la barre par	l 0,0627	la dessiccation p	0,0623
	Co	Totale C	par l'anhu	3,94	1 2,94 17,3	ilement de	0,229	amises à lo	18,2
laque	C (10- ⁸ ohm- ¹) (10- ⁸ ohm- ¹ cm ¹)		nceinte est desséché	r,69	1,61 1,61	dialement après tro	1,61	sont à nouveau so	1,60
			a) L'air de l'e	9,13	× 200	rre faile immé	8,7	tarre et plaque	8,65
	Durée heures			0	11	b) Mesi	12	c) F	383
Tempéra- ture degrés G.				17,5	17,5 15,8		15,8 l		16,0
°И				I	я m		4		5
mier couple d'échantillons nºs 2 et 3 déjà rencontrés (voir la vérification de la loi d'Ohm, p. 27).

Le tableau XVI se rapporte à un second couple formé des échantillons 18 et 19 (voir l'action de l'acide phosphorique dilué sur ces échantillons, tableau XIV, p. 63).

La température n'a malheureusement pu être maintenue constante au cours de ces expériences.

Discussion. - L'expérience met indiscutablement en évidence la conductance superficielle élevée des échantillons 3 et 18. On peut même dire que, pour 18, la presque totalité du courant passe par la surface (1), le courant interne étant négligeable. Dans la mesure 3 du tableau XVI, le rapport de la conductance superficielle à la conductance interne est 17,24/0,0627 = 275!

Echantillon 2 Echantillion 18

Rapport $\frac{C'_s}{C'_i}$ Après dessiccation. 20,8 275 Après attaque par On a vu pp. 37 et 20.4 1 1.85

On a vu pp. 37 et 38 (chapitre III) qu'il n'était plus possible de déterminer avec certitude la conductivité superficielle

lorsque le rapport $\frac{C'_s}{C'_i}$ descendait au-dessous de $\frac{\delta\left(\frac{S'}{S}\frac{e}{L}\right)}{\frac{S'}{S}}$ soit

o, renviron. Mais, pour peu que les échantillons ne soient pas homogènes, - et ils ne le sont jamais tout à fait -, cette limite est plus élevée. Il est certain que les plus petites valeurs de la conductivité superficielle sont entachées d'une erreur fortuite considérable et nous pouvons dire que l'attaque par l'acide phosphorique rend la conductance superficielle des échantillons 2 et 18 pratiquement négligeable.

(1) Sauf après attaque par l'acide phosphorique dilué.

CHAPITRE V

Nature de la conductivité superficielle de l'oxyde cuivreux. Action des gaz adsorbés.

1. Dispositions expérimentales et procédés de mesure. a) Conditions à remplir. — Le dispositif expérimental doit permettre d'effectuer le dégazage de l'échantillon d'oxyde cuivreux par chauffage sous la pression la plus réduite possible et d'introduire ensuite un gaz quelconque au contact de cet oxyde. Il faut en outre pouvoir mesurer à tout instant la température de l'échantillon, la pression des gaz à son contact, les conductances électriques nécessaires à la détermination de sa conductivité interne et de sa conductivité superficielle. Enfin, le remplacement d'un échantillon par un autre doit être facile.

b) Description de l'installation. — Les figures 17 et 19 et la photographie 18 (planche I) représentent l'installation réalisée pour remplir les conditions ci-dessus.

L'échantillon E, placé à l'intérieur du tube laboratoire vertical L est fixé au couvercle de ce tube par des bornes et supports décrits plus loin.

Le tube L en verre pyrex est relié par l'intermédiaire du piège à air liquide Pi à une canalisation dans laquelle un vide très poussé peut être établi au moyen d'une pompe rotative et d'une pompe à diffusion à vapeur de mercyre non représentées sur la figure. La pression dans la canalisation est mesurée au moyen de la jauge de Mac Leod J. Le tube laboratoire peut être chauffé au moyen du four électrique F.

(1) L. DUBAR. C. R. Ac. Sc., 202 (1936), 1330.

Le gaz à introduire est contenu dans le flacon V à 3 tubulures relié à la canalisation de vide par un jeu de tubes et de robinets. On met dans la nacelle W soit de l'anhydride phosphorique, destiné à absorber la vapeur d'eau, soit du phosphore pour débarrasser les gaz de l'oxygène qui peut leur être éventuellement mélangé. La pression du gaz est mesurée



Fig. 17. – Installation pour l'étude de la conductivité superficielle dans un vide poussé.

au moyen du manomètre à mercure G branché sur la canalisation du vide.

Grâce au jeu de robinets R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 , le remplissage du flacon V, ou le remplacement du gaz qu'il contient par un autre gaz, peut être fait sans modifier l'atmosphère intérieure du tube laboratoire L, la fermeture des robinets R_1 et R_2 isolant la partie gauche de la canalisation. En fermant le robinet R_5 et en ouvrant le robinet R_4 , on fait le vide

dans le flacon. Fermant ensuite R_4 et en ouvrant R_5 , on remplit le flacon du gaz voulu par la tubulure T. L'introduction de ce gaz dans le tube laboratoire peut se faire, soit lente-



Fig. 19. — Détails du tube laboratoire de la figure 17.

ment par le tube capillaire C (R_2 ouvert, R_3 fermé), soit rapidement (R_2 et R_3 ouverts). Lorsque le piège P est plongé dans l'air liquide le gaz introduit se trouve parfaitement desséché. Enfin, une petite ampoule \bigcup contenant de l'eau et reliée, par l'intermédiaire de R_6 , à la canalisation, permet d'y introduire de la vapeur d'eau.

Le tube laboratoire (fig. 19) est fermé par un couvercle cylindrique A en laiton possédant 2 évidements. Dans la partie centrale pleine, sont percés des trous destinés au passage des bornes B et à la fixation de la tige filetée T supportant le dispositif porte-échantillon. L'évidement inférieur du couvercle vient coiffer la partie supérieure du tube L. Ses bords plongent dans une rigole circulaire entourant le tube et remplie de picéine. La borne B consiste en un petit tube de verre à l'intérieur duquel passe le fil de connexion scellé à la picéine. L'évidement supérieur du couvercle forme une cuvette dans laquelle on coule de la picéine. Il est possible de faire traverser le couvercle par 6 ou 7 bornes au besoin, tout en assurant une fermeture étanche. Pour fixer le couvercle, il suffit de fondre, au moven de la flamme veilleuse d'un chalumeau, la picéine contenue dans la rigole circulaire. On y enfonce ensuite le bord inférieur du couvercle préalablementchauffé. Si l'on n'a à étudier qu'un échantillon linéaire, la tige T est inutile, l'échantillon est simplement suspendu au couvercle par ses deux fils de connexion.

Pour assurer de bons contacts avec des électrodes superficielles en graphite, on utilise le dispositif de la figure 19, constitué par la plaque de laiton P et la pièce isolante Q en micalex qui porte un plot métallique M et deux lames ressorts N. L'échantillon étant posé sur la plaque P qui assure le contact avec la large électrode, on appuie le plot M sur la petite électrode opposée, les ressorts N prenant contact avec l'anneau de garde. Le serrage est assuré au moyen des vis V, et V₂.

Pour obtenir la rupture de l'échantillon sous vide, suivant une ligne tracée d'avance (voir p. 33, fig. 10 et p. 42), on fixe à sa partie inférieure qui dépasse de la plaque de laiton P, une pince spéciale constituée par la pièce isolante S

et le cavalier K en fer, assemblés par la vis V_3 . Il suffit, pour provoquer la rupture, d'attirer de l'extérieur le cavalier K au moyen d'un électro-aimant.

c) Méthodes de mesure. — La température de l'échantillon est mesurée au moyen d'un couple thermo-électrique cuivre-constantan étalonné, dont la soudure froide est plongée dans un récipient rempli de glace fondante. Cotte mesure doit se faire lorsque la température a atteint une valeur stationnaire ou tout au moins lorsqu'elle passe par un maximum ou un minimum très étalé, qu'on obtient en diminuant le courant dans le four lorsque la température est croissante, ou en l'augmentant lorsqu'elle décroît.

Les conductivités interne et superficielle sont déterminées sur un même échantillon en forme de plaque, muni de deux électrodes et d'un anneau de garde (voir p. 34 et fig. 10).

Soit S la surface de l'électrode centrale, S' la surface totale de la plaque, e son épaisseur, p son périmètre, C la conductance mesurée avec le galvanomètre dans la position 1 (fig. 10), C' la conductance avec le galvanomètre dans la position 2.

La conductivité interne est donnée par la formule :

$$\sigma = \frac{\sigma}{S} C \tag{2}$$

La conductivité superficielle a pour valeur :

$$\omega = \frac{e}{p} \left(C' - C \frac{S'}{S} \right) \tag{4}$$

On n'a pu réaliser ici la condition S' = 2S qui rend le rapport $\frac{S'}{S}$ indépendant de la largeur du sillon et les surfaces S et S' sont calculées comme si les électrodes A et B (anneau de garde) étaient prolongées jusqu'à venir en contact le long de la ligne médiane du sillon qui les sépare. S' est donc la surface totale de la plaque. C'est, comme nous l'avons vu, la façon correcte de calculer les surfaces lorsque la conductivité superficielle est assez élevée. Par ailleurs, lorsqu'elle est nulle, l'erreur ne peut être considérable, vu la faible largeur du sillon. Les conductances ont été généralement mesurées au moyen du pont de Wheatstone à fil de la figure g(p, 3).

2. Variation de la conductivité superficielle et de la conductivité interne avec la température au cours d'un chauffage prolongé dans le vide. — Ces dispositions expérimentales ont d'abord été utilisées pour l'étude, sur deux échantillons, de la variation de la conductivité superficielle, sous l'effet d'un chauffage dans le vide. Accessoirement, j'ai déterminé la variation de la conductivité interne avec la température.

Les électrodes de graphite ont été appliquées sur l'échantillon au pochoir. J'ai été amené à utiliser des échantillons de petites dimensions pour des facilités de montage et parce qu'ils sont plus homogènes. Ils présentent l'inconvénient d'erreurs relatives plus élevées sur les dimensions. Celles-ci ont été mesurées au moyen d'un palmer. La précision réelle dans les mesures de longueurs est de l'ordre de 0,1 à o mm. 05, en raison d'irrégularités inévitables dans les dimensions des échantillons et surtout de leurs électrodes.

a) Essais sur l'échantillon 20. — Dimensions :

Epaisseur e0 cm. 11Surface totale S' = 1,525 × 1,161 cm² 77Périmètre p = 2(1,525 + 1,16)5 cm. 37Surface électrode centrale, limitée à la ligne

médiane du sillon S = 0.85×0.53 . . . 0 cm² 45

$$\frac{e}{S} = 0,24^4$$
 $\frac{e}{p} = 0,020^5$ $\frac{S'}{S} = 3,93$

Le tableau XVII donne les résultats obtenus pour cetéchantillon. On lui a fait subir 3 dégazages successifs (mesures 1 à 5, 5 à 11, 12 à 17) au cours desquels on a mesuré la variation des 2 conductances avec la température. Chaque

dégazage a duré une journée, préparation comprise. Les deux premiers ont été faits sous un bon vide (pression inférieure à 1 μ à la jauge), mais sans réfrigération du piège (vapeur de mercure présente). Dans le dernier, le piège était refroidi par un mélange de neige carbonique et d'acétone.

Avant le premier dégazage, l'échantillon avait été maintenu 4 heures dans le vide à la température ordinaire. Entre le 2^e et le 3^e, l'échantillon est resté 22 heures à l'air atmosphérique.

Températ degrés- degrés- ro-7 chn ro-7 chn ro-8 ohn T	log ₁₀ σ log ₁₀ σ
I 21 $0,716$ $59,7$ $1,75$ $11,65$ $0,0034$ 2 60 $7,57$ 254 $18,5$ 46 30 3 $86,5$ $24,9$ 511 $60,7$ $84,8$ 27 4 113 $63,5$ 775 155 $107,5$ 255 5 $20,5$ $0,351$ $5,52$ $0,850$ 0.85 34	$\begin{array}{c c} & \overline{8,243} & \overline{7,066} \\ \hline 0 & \overline{7,267} & \overline{7,662} \\ 8 & \overline{7,783} & \overline{7,928} \\ 9 & \overline{6,190} & \overline{6,031} \\ 1 & \overline{9,032} & \overline{9,020} \end{array}$
5 20,5 0,351 5,52 0,856 0,85 0,0034 6 49,5 2,36 135 5,78 25,8 31 7 81,3 14,2 323 34,6 54,8 28 8 108,5 48,8 610 119,2 85,8 26	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{bmatrix} 6,852\\2\\5,141\\9,709\\9,495 \end{bmatrix} $
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

TABLEAU XVII

La figure 20 représente l'évolution de la conductivité superficielle au cours des 3 dégazages successifs (abscisses $\frac{1}{T}$, ordonnées log ω). Après le troisième dégazage, où le piège était refroidi, ω paraît se stabiliser et suivre la loi exponentielle : $\omega = Ae^{\frac{B}{T}}$ (1). Les points 13, 14, 15, 16 et 17 sont très exactement alignés. Cette conductivité super-



Fig. 20. — Variation de la conductivité superficielle au cours des 3 premiers dégazages.

ficielle résiduelle est, à la température ordinaire, 200 fois plus petite que la conductivité superficielle initiale.

La figure 21 représente, avec les mêmes coordonnées, la variation de la conductivité interne σ avec la température. A chaque dégazage correspond sensiblement une droite conforme à la formule (1). La valeur de σ diminue chaque fois et la pente de la droite augmente.

Signalons qu'après ces expériences, s'est produit un accident au cours duquel le contour de l'échantillon a été souillé

et a dû être décapé à la toile d'émeri fine. Après un nouveau dégazage soigné, la conductivité interne restait représentée par la droite 13-17, tandis que la conductivité superficielle était fortement augmentée. Il y a lieu de rapprocher ce fait des expériences décrites plus haut (pages 62 et 63) concer-



Fig. 21. — Variation de la conductivité interne avec la température au cours des 3 premiers dégazages.

nant l'effet de l'abrasion mécanique (écrouissage) sur la conductivité superficielle.

b) Essais sur l'échantillon 21. — L'échantillon 21, beaucoup plus conducteur que l'échantillon 20, n'a subi qu'un seul dégazage d'assez courte durée. En voici les résultats :

Conductivité interne :

avant dégazage. . . 3,34.10⁻⁷ ohm⁻¹ cm.⁻¹ après dégazage. . . 1,48.10⁻⁷ ohm⁻¹ cm.⁻¹ Conductivité superficielle :

avant dégazage. . . . 2,19.10⁻⁷ ohm⁻¹ après dégazage. . . . 0,08.10⁻⁷ ohm⁻¹

La formule exponentielle classique (1) s'écrit souvent de la façon suivante :

$$\sigma = Ae^{-\frac{u}{kT}}$$
(2)

où k représente la constante de Boltzmann et u l'énergie nécessaire pour rendre « libre » un électron, dénommée parfois travail d'extraction d'un électron (*ablösungsarbeit*).

On pose généralement : u = ev, e étant la charge de l'électron et on calcule v en volts à partir de la pente $\frac{dy}{dx}$ de la droite représentant $\log_{10} \sigma$ en fonction de $\frac{t}{T}$.

$$v = \frac{k}{0.434 e} \frac{dy}{dx}$$

k = 1,375.10⁻¹⁶ e = 1,591.10⁻²⁰ u. e. m.

Finalement :

$$v = 1.99.10^{-4} \frac{dy}{dx}$$

A partir des figures 20 et 21, j'ai calculé les valeurs suivantes de v:

Conductivité interne :

Après le premier dégazage : v = 0,488 volt. Après le deuxième dégazage : v = 0,517 volt. Après le troisième dégazage : v = 0,547 volt. Conductivité super ficielle :

Après le troisième dégazage : v = 0,448 volt.

Rapprochons ces chiffres de ceux donnés par différents auteurs : Jusé et Kurtschatow (1) : 0,13 à 0,15 pour l'oxyde

(1) JUSÉ EL KURTSCHATOW. Loc. cit.

le plus chargé d'oxygène en excès, 0.72 pour Cu²O pur; Dunwald et Wagner (¹) : 0.4 à température élevée; Engelhardt (²) : 0.3 à 0.34.

En résumé : Le dégazage par chauffage dans le vide vers 200° C., pratiqué sur des échantillons d'oxyde cuivreux de grande résistivité ayant séjourné longtemps à l'air, a pour effets :

1° de diminuer légèrement la conductivité interne ;

2° de diminuer considérablement la conductivité superficielle (de 11,65.10⁻⁸ ohm⁻¹ à 0,058.10⁻⁸ ohm⁻¹, soit de 200 à 1).

La conductivité interne ainsi que la conductivité superficielle après dégazage varient avec la température suivant la loi exponentielle des semi-conducteurs avec une valeur de vvoisine de 0,5 volt pour les échantillons étudiés.

3. Conductivité d'une surface vierge créée par rupture de l'échantillon dans le vide. — La rupture est provoquée de l'extérieur au moyen d'un électro-aimant (voir pp. 42 et 71).

a) Echantillon 20. — L'échantillon 20 s'est rompu irrégulièrement en 3 morceaux comme le montre la figure 22.

Déviation du galvanomètre avant rupture : $\delta_1 = 42 \text{ mm}$. Déviation du galvanomètre après rupture : $\delta_2 = 41 \text{ mm}$. 5. Conductance interne avant la rupture : $0.22.10^{-7} \text{ ohm}^{-1}$. Longueur approximative de la tranche créée par la rupture : 1 cm. 2.

Longueur approximative du chemin offert au courant superficiel (épaisseur de la plaque) : o cm. 11.

Surface de l'électrode A avant la rupture : o cm² 45. Surface de l'électrode A après la rupture : o cm² 40. On a avant la rupture :

$$C_4 = K\delta_4 = 0,22.10^{-7} \text{ ohm}^{-1}.$$

(1) DUNWALD et WAGNER. Loc. cit.

(2) ENGELHARDT. Ann. der Phys., 17 (1933), 501.

On a après la rupture :

$$C_2 = K\delta_2 = \frac{0.40}{0.45} \cdot 0.22 \cdot 10^{-7} + \omega \frac{1.2}{0.11}$$

d'où :

$$\frac{\delta_2}{\delta_1} = \frac{41,5}{42} = \frac{0,40}{0,45} + \omega \frac{1,2}{0,11 \times 0,22,10^{-1}}$$

On trouve tous calculs faits :

 $\omega = 2.10^{-10} \text{ ohm}^{-1}$.

Mais ω est certainement inférieur à cette valeur, car l'expérience a été faussée par la photoconductivité résiduelle provenant d'un éclairage accidentel de l'échantillon après sa rupture et qui a augmenté σ .

b) Echantillon 21. — La rupture représentée par la figure 23 a été beaucoup plus régulière.



Fig. 22. — Rupture sous vide de l'échantillon 20.

Fig. 23. — Rupture sous vide de l'échantillon 21.

Déviation du galvanomètre avant la rupture : 138 mm.

Sensibilité du galvanomètre dans ses conditions d'emploi : 3,86.10⁻⁹ ohm⁻¹ par millimètre de déviation.

Conductance interne avant rupture : 5,3.10⁻⁷ ohm⁻¹.

La rupture n'a provoqué aucune variation de la déviation du galvanomètre. Or, on apprécie aisément le quart de millimètre sur l'échelle.

Les dimensions de la tranche de la rupture sont : normalement au courant superficiel : o cm. 85, parallèlement au courant superficiel : o cm. 175, en ajoutant à la tranche elle-même le sillon entre A et B, car la rupture ne s'est pas produite sur le bord de A mais sur celui de B.

Au moyen de ces données, on trouve :

 $\omega \leqslant 5,3.10^{-7}, \frac{0.25}{1.38}, \frac{0.175}{0.85} \simeq 1.98.10^{-10} \text{ ohm}^{-1}.$

De ces deux essais, on déduit que la conductivité d'une surface créée par rupture dans le vide est inappréciable au moyen des méthodes de mesure utilisées. Elle est certainement inférieure à $2,10^{-40}$ ohm⁻⁴.

Récapitulons les diverses valeurs de ω trouvées précédemment :

Echantillon 2, valeur maxima : $1760 \ 10^{-10} \text{ ohm}^{-1}$ (p. 65). Echantillon 2, valeur minima : $51.10^{-10} \text{ ohm}^{-1}$.

Echantillon 18, valeur maxima: 2 160.10⁻¹⁰ ohm⁻¹ (p. 66). Echantillon 18, valeur minima: 20,6.1⁻¹⁰ ohm⁻¹.

Echantillon 20, après dégazage : 5,8.10-10 ohm-1 (p. 74).

Echantillon 21, après dégazage : 80 (?). 10⁻¹⁰ ohm⁻¹ (p. 77). Echantillons 20 et 21, surfaces fraîches : 2.10⁻¹⁰ ohm⁻¹ au maximum (p. 79).

4. Etude de l'action de l'oxygène, de la vapeur d'eau et de l'azote sur la conductivité superficielle de l'oxyde cuivreux. — a) Surfaces fraiches créées par rupture. — Au moyen du pont de Weatstone à fil permettant de faire fonctionner le galvanomètre en galvanomètre différentiel (Voir p. 31) on ramène la déviation à zéro, puis, toujours en maintenant la déviation à zéro, pour le courant circulant dans l'échantillon brisé, on passe à la sensibilité maxima du réducteur. On suit alors la nouvelle déviation du galvanomètre lorsqu'on introduit un gaz dans la canalisation.

Au bout de 2 heures de contact avec de l'oxygène commercial desséché (moins de 1 o/o d'azote) à la pression de 530 mm. de mercure, la tranche créée par rupture sur

- 80

l'échantillon 21 a acquis une conductivité superficielle égale à 56.10⁻¹⁰ ohm⁻¹.

Un troisième échantillon a été rompu de la même façon que les échantillons 20 et 21, mais à l'air atmosphérique et ensuite immédiatement enfermé dans une enceinte desséchée par l'anhydride phosphorique. L'essai n'a pu être que grossièrement qualitatif en raison de l'irrégularité de la cassure, mais la conductance s'est mise également à augmenter rapidement.

b) Echantillons linéaires dégazés. — Les expériences qui suivent ont été faites sur des conducteurs linéaires minces, caractérisés par une valeur élevée du rapport du périmètre à la section. On y gagne beaucoup en sensibilité. En effet, nous avons vu au chapitre III que la limite inférieure déterminable de ω avait pour valeur :

$$\omega_0 = \frac{\sigma S'}{p} \frac{\delta a}{a}$$
 (9) (page 37).

 $\frac{ca}{a}$ étant une erreur géométrique. La conductivité interne étant donnée, il sera possible de mettre en évidence des conductivités superficielles (ou des variations de conductivité superficielle) d'autant plus faibles que le rapport $\frac{p}{S}$ du périmètre à la section sera plus grand.

Si les longueurs sont exprimées en centimètres, ce rapport est égal à 3 environ pour les échantillons 20 et 21 alors qu'il atteint 20 pour un conducteur linéaire plat de 1 mm. d'épaisseur, d'où l'avantage de ce dernier type de conducteur. L'inconvénient de ne pas éliminer la conductivité interne est d'assez peu d'importance. Il correspond sur les courbes à un déplacement de l'axe des x.

Deux échantillons furent successivement étudiés. La méthode employée consistait à mettre au contact de l'échantillon préalablement dégazé, le gaz ou la vapeur dont on désirait préciser l'action, puis à noter la variation de la conductance en fonction du temps.

Vapeur d'eau. — La vapeur d'eau était fournie par l'évaporation de l'eau distillée contenue dans l'ampoule U (fig. 17). L'eau avait été préalablement débarrassée des gaz dissous par ébullition, d'abord dans l'air, puis dans le vide. L'ouverture du robinet R_6 faisait rentrer la vapeur d'eau dans la canalisation préalablement vidée.

Oxygène. — L'oxygène contenu dans le flacon V, était de l'oxygène commercial (moins de 1 o/o d'azote) maintenu plusieurs jours au contact d'anhydride phosphorique placé dans la nacelle W.

Azote. — Ce gaz, de provenance commerciale, contenu dans le flacon V, avait été débarrassé de l'oxygène qu'il pouvait contenir au moyen de bâtonnets de phosphore blanc placés dans la nacelle W.

Le passage des gaz à travers le piège Pi refroidi par l'air liquide, avait pour effet de parfaire leur dessiccation et de condenser, s'il y avait lieu, les vapeurs de phosphore entrainées.

Essais sur l'échantillon 22.

Dimensions :

Longueur	•	•	•	3 cm. 5
Largeur				1 cm. 025
Epaisseur	•			0 cm. 12

Extrémités étamées, connexions soudées. Préparation remontant à plusieurs mois, durant lesquels l'échantillon a séjourné dans l'obscurité à l'air du laboratoire.

Différence potentielle appliquée : 16 volts.

Mesures préliminaires. — Température 21° C.

· Conductance initiale à l'air du laboratoire : $11,7.10^{-9}$ ohm^{-t}.

Conductance après 1 heure de séjour dans le vide : 53,4.10⁻⁹ ohm⁻¹.

Conductance après 1 h. 15 de séjour dans la vapeur d'eau à la pression de 10 mm. : 11,7.10⁻⁹ ohm⁻¹.

Conductance après dégazage dans le vide à 1/40° : 2,97.10⁻⁹ ohm⁻¹.

Action de l'azote seul. — Aucune variation de la conductance.

Action de la vapeur d'eau seule. — Après avoir essayé l'azote, on a fait le vide, mais sans réfrigération du piège. La conductance est légèrement montée à 3,1.10⁻⁹ ohm⁻¹ et s'y est maintenue. Le contact pendant 155 minutes de la vapeur d'eau à la pression de 7 mm. de mercure a fait passer la conductance à 3,19.10⁻⁹, mais la température est montée de 21° à 21°5, ce qui explique l'augmentation. On peut donc dire que la vapeur d'eau seule est pratiquement sans action.

Action de l'oxygène seul après un nouveau dégazage. — Après un nouveau dégazage à 155°, la conductance a été ramenée à 2,1.10⁻⁹ ohm⁻¹. La température de la salle était alors de 15° C.

De l'oxygène est alors introduit lentement par le capillaire jusqu'à ce que sa pression atteigne 605 mm. de mercure. Le piège est resté plongé dans l'air liquide depuis le début du dégazage. La croissance de la conductance avec le temps est donnée dans le tableau XVIII.

TABLEAU XVIII

Durée minutes	0	4	15	20	29	51	59
Conductance 10 ⁻⁹ ohm—i	2,1	2,23	3,06	3,58	4,06	5,1	5,27

Action de la vapeur d'eau succédant à celle de l'oxygène. Conductance après avoir fait le vide : 5,17.10⁻⁹ ohm⁻¹.

Conductance après réchauffage du piège : 4,25.10⁻⁹ ohm⁻¹. Conductance après introduction de vapeur d'eau à la pression de 2 mm. : en quelques secondes : 2,5.10⁻⁹ ohm⁻¹.

Conductance après introduction de vapeur d'eau à la pression de 2 mm. : au bout de 5 minutes : 2,2.10⁻⁹ ohm⁻¹.

On voit l'action antagoniste extrêmement brutale de la



Fig. 24.

Courbe 1. — Echantillon 22. Pression de l'oxygène : 605 mm. de mercure.

Courbe 2. — Echantillon 23. Pression de l'oxygène : 390 mm. de mercure.

AB. Durée de contact avec l'oxygène sec.

BC. Enlèvement du vase de Dewar contenant l'air liquide.

CD. Réchauffage du piège.

DE, Contact avec la vapeur d'eau.

vapeur d'eau sur la conductance d'un échantillon ayant séjourné un moment dans l'oxygène.

Ces résultats sont représentés par la courbe 1, figure 24.

Essais sur l'échantillon 23.

Dimensions :

Longueur	•				3	cm.	6
Largeur			•		0	cm.	8
Epaisseur	•	•	•	•	0	cm.	105

Extrémités étamées, connexions soudées.

L'échantillon a été tout d'abord soumis à 2 dégazages successifs à la température de 200° C., sous le vide le plus poussé qu'il ait été possible d'obtenir.

Action de la vapeur d'eau succédant à celle de l'oxygène. — L'action de l'oxygène à la température ambiante (22° C.) et à la pression de 390 mm. de mercure est donnée par le tableau XIX.

TABLEAU XIX

Durée minutes	o	2	5	19	24	55	85
Conductance 10-9 ohm-1	2,90	3,33	3,46	3,70	3,94	4,5	4,67

En faisant le vide ensuite, la conductance diminue légèrement pour se stabiliser à 4,46.10⁻⁹ ohm⁻¹.

La fermeture des robinets et l'enlèvement de l'air liquide qui baigne le piège la fait remonter à 5,1.10⁻⁹. Elle décroît à nouveau ensuite. On introduit alors de la vapeur d'eau à la pression de 6 mm. de mercure. La conductance décroît brutalement pour revenir au voisinage de la valeur qu'elle avait avant le contact de l'oxygène (tableau XX).

TABLEAU XX

Durée minutes	qq secondes	3 m.	6 m.	11
Conductance 10-9 ohm-1	3,87	3,07	2,96	2,87

Ces résultats sont représentés par la courbe 2, figure 24. Action de la vapeur d'eau seule. — Conductance après un 3° dégazage : 0,91.10⁻⁹ ohm⁻¹, se stabilisant à 1.10⁻⁹ ohm⁻¹ après fermeture des robinets et réchauffage du piège à air liquide.

De la vapeur d'eau introduite alors à la pression de 8 mm. de mercure, se montre absolument sans action sur la conductance.

Action de l'azote succédant à celle de l'oxygène. — Après un 4° dégazage, on introduit de l'oxygène à la pression de 190 mm. de mercure.

La conductance passe en quelques heures de 1,08 à 2,46.10⁻⁹ ohm⁻¹. On fait alors le vide et on introduit de l'azote à la pression de 150 mm. de mercure.

La conductance rétrograde de 2,46.10⁻⁹ à 2,25.10⁻⁹ ohm⁻¹ pour revenir à 2,46 sous l'effet du vide.

Action de l'azote seul. — Conductance après un 5^e dégazage : 0,78.10⁻⁹ ohm⁻¹. Un contact de 22 minutes avec de l'azote sec à la pression de 520 mm. de mercure ne produit aucune variation.

Action de l'air atmosphérique. — Une étude de l'action de l'air atmosphérique a été faite sur l'échantillon 24.

Dimensions :

Longueur			•		I	cm.	3
Largeur	•	•			0	cm.	36
Epaisseur				•	0	cm.	051

Electrodes de graphite.

Conductance initiale à l'air atmosphérique et à la température de 22° C. : 5,38.10⁻⁹ ohm⁻¹.

Conductance après 50 minutes dans le vide : $71,5.10^{-9}$ ohm⁻¹.

Conductance après 210 minutes dans le vide : 45,5.10⁻⁹ ohm⁻¹.

Conductance après 3 heures de dégazage à 300° : 0,2.10⁻¹⁰ ohm⁻¹.

Après ce dégazage, la vapeur d'eau à la pression de 10 mm. de mercure est sans action.

L'échantillon est alors abandonné 16 heures au contact de l'air humide à la pression atmosphérique, puis on fait à nouveau le vide.

Introduisant ensuite de la vapeur d'eau à la pression de 15 mm. de mercure, on obtient les résultats suivants :

Durée minutes	0	13	27	68
Conductance 10 ⁻¹⁰ ohm ⁻¹	13,7	5,12	3,7	3,7

TABLEAU XXI

On établit enfin un vide très poussé. La pression à la jauge de Mac-Leod n'est pas mesurable. (Le piège est refroidi par un mélange de neige carbonique et d'acétone).

TABLEAU XXII

Durée minutes	D	16	23	31	43	67	202
Conductance 10 ⁻¹⁰ ohm ⁻¹	3,7	18	13,5	7,6	6,75	5,54	4,9

La variation de la conductance en fonction du temps est représenté et par les courbes de la *figure 25* (à rapprocher de la figure 13, page 50).

On voit que ce simple contact de l'échantillon avec l'air atmosphérique durant quelques heures lui a rendu une conductivité superficielle possédant les propriétés que nous connaissons, conductivité superficielle que le dégazage avait supprimée.

D'ailleurs, en raison de la faible épaisseur de l'échantillon, les conductances peuvent être considérées pratiquement comme uniquement superficielles, la conductance supposée interne (après dégazage) n'étant que 0,2. 10⁻¹⁰ ohm⁻¹.

Remarquons également que le maximum obtenu dans le vide après 16 heures de contact avec l'air atmosphérique n'est



Fig. 25. — Variation avec le temps, sous l'action de la vapeur d'eau puis du vide, de la conductance de l'échantillon 24.

que 18.10⁻¹⁰ ohm⁻¹, considérablement inférieur au premier maximum de 715.10⁻¹⁰ ohm⁻¹ constaté dans les mêmes conditions avant dégazage. La conductivité superficielle n'est donc que *partiellement* rétablic. Pour revenir aux mêmes ordres de grandeur il faudrait un contact avec l'air de beaucoup plus longue durée, à moins que la surface n'ait été « activée » par un traitement chimique tel que l'attaque par les acides.

Cette constatation, que l'on peut faire pour l'ensemble des expériences ici décrites, concorde bien avec ce que l'on sait de l'adsorption. Les surfaces dégazées par chauffage dans le vide adsorbent dans les premiers temps des quantités de gaz notablement plus faibles que celles que leur a fait perdre le dégazage.

Résumé et conclusion. — 1° L'adsorption de vapeur d'eau ou d'azote ne fait pas varier la conductance d'un échantillon dégazé.

2° L'adsorption d'oxygène sec augmente ou rétablit lentement la conductivité superficielle de l'oxyde cuivreux diminuée ou supprimée par le dégazage. La conductivité croît d'autant plus rapidement que la pression de l'oxygène est plus forte.

3° L'adsorption de vapeur d'eau succédant à celle d'oxygène diminue brutalement la conductivité superficielle due à l'oxygène. Cette diminution peut aller jusqu'à la suppression lorsque le contact de l'oxygène a été de courte durée.

4° L'adsorption d'azote sec succédant à celle d'oxygène ne produit qu'une diminution de conductivité superficielle peu importante et rapidement limitée.

5° L'action de la vapeur d'eau et celle de l'azote paraissent réversibles.

6° La variation de la conductance montre que les surfaces dégazées n'adsorbent dans les premiers temps que des quantités de gaz ou de vapeurs notablement plus faibles que celle que leur à fait perdre le dégazage. Il est probable que certains traitements chimiques, tels que l'attaque par les acides, font récupérer rapidement aux surfaces leur aptitude à l'adsorption. Ces constatations sont conformes à ce que l'on sait de l'adsorption en général.

7° Certaines anomalies constatées au cours des essais, en particulier lors du réchauffage du piège à air liquide avant introduction de vapeur d'eau, sont dues vraisemblablement aux vapeurs condensables libérées : vapeur d'eau, gaz carbonique, vapeur de mercure et matières grasses.

CHAPITRE VI

Essai d'explication des phénomènes de conduction superficielle.

1. Généralités. — Le modèle généralement admis (¹) pour un semi-conducteur électronique est le suivant :

Les bandes d'énergie inférieures sont complètement remplies d'électrons. La dernière bande pleine se trouve séparée de la bande supérieure vide par un intervalle énergétique ω . Du fait de leur énergie cinétique (énergie thermique), quelques électrons arrivent à franchir cet intervalle et à passer dans la bande vide où ils participent à la conduction du courant électrique. Comme ils sont peu nombreux, les lois de la statistique classique de Boltzmann-Maxwell leur sont applicables. Elles conduisent à une valeur de la conductivité sensiblement égale à :

$$\sigma = A e^{-\frac{u}{kT}}.$$
 (1)

L'énergie *u* a pour valeur $\frac{w}{2}$ dans la théorie de Wilson, *w* étant lié au seuil infra-rouge de l'effet photoélectrique interne : $w = h v_r$.

Le départ d'électrons dans la bande vide crée dans la bande pleine des places libres et par suite des possibilités de mouvement des électrons dans cette bande, de proche en proche par substitution. Tout se passe comme si c'étaient les places libres ou « trous », assimilables à des électrons positifs, qui se mouvaient.

(1) A. F. JOFFÉ. Actualités Hermann, nº 87 (1933) et nº 202 (1935).

Les impuretés peuvent agir, soit comme sources d'électrons (niveaux isolés donneurs), soit comme sources de « trous » (niveaux isolés accepteurs). Dans ce dernier cas, en s'attachant des électrons, elles créent des places libres dans la bande pleine inférieure. La conductibilité de l'oxyde cuivreux, due à l'impureté oxygène, est précisément une conductibilité de trous, dont le mécanisme a été indiqué sommairement au premier chapitre.

La conductivité due aux impuretés suit encore la loi exponentielle (1), mais les avis diffèrent sur la signification de l'énergie u. Selon Wilson, il faut prendre $u = \frac{w'}{a}$, en désignant par w' la distance énergétique entre la bande vide et les niveaux isolés des impuretés, lorsque ceux-ci sont des niveaux donneurs d'électrons, ou entre les niveaux des impuretés et la bande pleine, lorsque ces niveaux sont des niveaux accepteurs d'électrons.

De Boer et van Geel (⁴) considèrent comme inexacte la théorie des niveaux isolés des impuretés telle que l'entend Wilson. Il faudrait considérer les impuretés comme des atomes (éventuellement ionisés) adsorbés sur des surfaces intérieures (défauts) du réseau cristallin.

Il y a lieu d'indiquer pour terminer, que plusieurs auteurs (²) ont envisagé la possibilité théorique d'une conductivité superficielle intrinsèque, distincte de la conductivité d'espace. Cependant, on n'en connaît pas jusqu'ici d'exemple expérimentalement prouvé. En particulier, la conductivité superficielle de l'oxyde cuivreux est celle d'une couche modifiée par adsorption d'oxygène.

⁽¹⁾ A. H. WILSON. Proc. Roy. Soc. London (A), 133 (1931), 458;
140 (1933), 505; 141 (1933), 56; Actualités Hermann, nº 82 (1933);
J. FRENKEL. Nature, 132 (1933), 312; G. LIANDRAT. Journ. de Phys.
(VII), 7 (1936), 297.
(2) J. H. de BOER et W. Ch. van GEEL. Physica, 2 (1935), 286.

⁽²⁾ J. H. de BOER et W. Ch. van GEEL. Physica, 2 (1935), 286.
(3) A. W. MAUE. Helvetica Physica Acta, 7, suppl. 2 (1934), 68;
J. G. TAMM. Phys. Zeits. der Sow., 1 (1932), 732; S. RIJANOW. Zeits. f. Phys., 89 (1934), 806.

2. Adsorption de l'oxygène par l'oxyde cuivreux. Essai de représentation de la structure de la couche formée. — Il y a tout lieu de croire que le mode de liaison au réseau de Cu²O est le même pour les atomes d'oxygène-impureté disséminés dans la masse que pour les atomes d'oxygène adsorbés, causes de la conductivité superficielle. Evidemment toute représentation tant soit peu précise des phénomènes ne peut être qu'hupothétique dans l'état actuel de nos connaissances.

L'image la plus simple que nous puissions nous faire de l'adsorption d'oxygène par une surface de Cu²O vierge ou complètement dégazée est celle d'un pavage monoatomique suivant la théorie classique de Langmuir (⁴). Les gaz adsorbés sont retenus par des forces de valence particulières que nous supposerons s'identifier avec les liaisons chimiques dans la réaction : $2Cu^2O + O^2 = 4CuO$ (1).

La maille cristalline élémentaire correspondant à 2 molécules de Cu²O, nous supposerons que chacune de ces mailles qui affleure à la surface au contact de l'oxygène, s'adjoint 2 atomes d'oxygène suivant la formule (1). La couche superficielle serait alors analogue à un dallage monomoléculaire de CuO orienté. Il va de soi que la surface peut ne pas être complètement couverte et que l'adsorption n'est pas instantanée.

Passons maintenant au cas d'un échantillon de Cu²O ayant séjourné longtemps dans l'air atmosphérique humide ou ayant subi l'attaque de divers réactifs. Comme un métal oxydable à l'air, il sera recouvert d'une mince pellicule d'oxyde, ou de carbonate basique, ou d'un sel quelconque insoluble plus ou moins hydraté. Cette pellicule jouit de la propriété de retenir dans ses pores de grandes quantités de gaz sous un état condensé.

L'existence d'une couche superficielle altérée sur l'oxyde

^{(1) 1.} LANGMUIR. J. Amer. Ghem. Soc. 38 (1916), 2221; 39 (1917), 1848.

cuivreux ne fait aucun doute. J'ai constaté par exemple qu'une surface polie se ternit à la longue dans l'air humide. De même, après attaque par les acides, la pellicule est souvent mise en évidence par des couleurs d'interférence.

La séparation entre le Cu²O de base et la pellicule altérée n'est pas un plan, mais il y a interpénétration réciproque dans une zone essentiellement poreuse. On peut encore admettre l'existence d'une couche mixte monomoléculaire de transition, mais étalée sur une surface irrégulière beaucoup plus grande que la surface apparente de l'échantillon et intéressant par suite une épaisseur de Cu²O d'un certain nombre de mailles cristallines.

En résumé, on peut considérer, à titre d'hypothèse de travail, la région superficielle d'une lame d'oxyde cuivreux dans l'air comme constituéé par les éléments suivants :

1° Une couche mince d'un sel insoluble retenant des gaz condensés dans ses pores.

2° Une couche mixte de transition irrégulière, de grande surface, liée par sa base au réseau cristallin propre de l'oxyde cuivreux, de composition CuO et orientée.

3° Dans la partie sous-jacente des cristaux de Cu²O, une petite quantité d'oxygène qui y a pénétré par diffusion.

3. Essai d'explication du mécanisme de la conductivité superficielle. — Ges préliminaires posés, j'attribuerai à la couche de transition le rôle fondamental dans l'apparition de la conductivité surperficielle. La couche superficielle altérée et saturée de gaz est vraisemblablement isolante. De plus elle est simplement juxtaposée au Cu²O sous-jacent et sans liaison avec son réseau cristallin. Tout au contraire, la couche de transition fait partie intégrante de ce réseau, résultant d'une modification de ses mailles extérieures par adjonction d'atomes d'oxygène à raison d'un atome par molécule de Cu²O.

· Il en résulte que cet oxygène doit se comporter de la même

façon que l'oxygène-impureté disséminé dans la masse, c'est-à-dire être cause de conductibilité électrique. Or, on a vu au premier chapitre par quel mécanisme apparaît cette conductibilité qui pourrait être une conductilité par déplacement de charges fictives positives ou « trous », résultant d'échanges d'électrons de proche en proche entre les ions Cu⁺ du réseau et les ions Cu⁺⁺ (ou CuO dissocié) produits par l'impureté oxygène.

Reste enfin l'oxygène diffusé dans la région voisine de la surface. Il contribue certainement à la conductibilité, mais dans une moindre proportion et il faut sans doute lui attribuer la conductivité superficielle résiduelle subsistant après plusieurs dégazages.

Il s'agit maintenant d'essayer de calculer un ordre de grandeur de la conductivité superficielle créée par l'impureté oxygène liée à la surface du réseau de Cu²O. Considérons d'abord le cas simple d'une couche monoatomique répandue sur une surface idéale parallèle à la face du cube (plan 100) (⁴).

Nous allons chercher à substituer, à la distribution superficielle de l'oxygène, une distribution spatiale équivalente. Nous supposerons donc que l'oxygène, au lieu d'être répandu sur la surface, est réparti uniformément dans une couche de très faible épaisseur de façon à obtenir dans les deux cas la même conductivité superficielle. Si la conductivité était proportionnelle à la densité des atomes d'oxygène-impureté (hypothèse de C. Wagner pour les températures élevées), il suffirait d'admettre que le nombre d'atomes par centimètre carré de surface est le même dans les deux cas.

Dans cette hypothèse, étant donné que la maille cristalline cubique élémentaire de Cu²O, de côté $a = 4,25.10^{-8}$ cm., renferme deux molécules Cu²O, on calcule aisément qu'une

⁽¹⁾ Il est facile de voir que le nombre de mailles élémentaires sectionnées par 1 cm² d'un plan quelconque, ne varie que dans les limites très restreintes avec l'orientation de ce plan.

distribution superficielle d'oxygène, à raison de deux atomes par maille élémentaire, est équivalente à une distribution spatiale uniforme, à raison de α atomes par molécule de Cu²O ($\alpha \ll \ll 1$), dans une couche d'une épaisseur $e = na = \frac{2a}{\alpha}$, correspondant à $n = \frac{2}{\alpha}$ mailles cristallines en profondeur.

Si la conductivité d'espace est σ , la conductivité superficielle correspondante est :

$$\omega = \sigma e = 2a \quad \frac{\sigma}{\alpha} = 8.5 \cdot 10^{-8} \frac{\sigma}{\alpha} \,. \tag{1}$$

Mais l'expérience montre qu'aux températures ordinaires, la conductivité d'espace croît beaucoup plus vite que le nombre d'atomes d'impureté par cm³. Il en résulte que la conductivité superficielle déduite de la formule (1) est certainement trop élevée.

La plus forte conductivité d'espace trouvée par Jusé et Kurtschatow (*loc. cit.*) pour l'oxyde cuivreux est :

$$\sigma = 2, 1, 10^{-3}$$
 ohm⁻¹ cm.⁻¹

pour une proportion d'oxygène de :

 $\alpha = 0.89.10^{-2}$ atome d'O par mol. de Cu²O.

Il lui correspond, par la formule (1), une conductivité superficielle :

$$\omega = 8,5.10^{-8} \frac{\sigma}{\alpha} = \frac{8,5.10^{-8},2,1.10^{-3}}{0,89.10^{-2}} = 2.10^{-8} \text{ ohm}^{-1}.$$

Il y a bien un certain arbitraire dans le choix de cette valeur de σ et de la valeur de α correspondante. Néanmoins, comparons le nombre trouvé à différentes valeurs de la conductivité superficielle que j'ai déterminées expérimentalement et qu'on retrouvera dans les chapitres précédents.

1. Action de l'oxygène sec pendant 2 heures sur une surface vierge (échantillon 21, page 80) obtenue par rupture dans le vide : $\omega = 5,6.10^{-9}$ ohm⁻¹. 2. Action de l'oxygène sec sur l'échantillon 22 dégazé (p. 83).

Conductance après 59 minutes de contact avec l'oxygène à la pression de 605 mm. de mercure. $C = 5,27.10^{-9} \text{ ohm}^{-1}$ Conductance immédiatement après dégazage $C_0 = 2,10.10^{-9} \text{ ohm}^{-4}$ Conductance conférée par l'oxygène. $C' = 3, 17.10^{-9} \text{ ohm}^{-4}$ Conductivité superficielle : = C' $\frac{L}{\rho}$ = 4.85.10⁻⁹ ohm⁻⁴. 3. Action de l'oxygène sec sur l'échantillon 23 dégazé (p. 85). Conductance après 85 minutes de contact avec l'oxygène à la pression de 390 mm. de mercure , $C = 4,67.10^{-9} \text{ ohm}^{-1}$ Conductance immédiatement après dégazage $C_0=2,go.10^{-9}~\rm ohm^{-1}$ Conductance conférée par l'oxygène. $C' = 1,77 \ 10^{-9} \ ohm^{-1}$ Conductivité superficielle : = C' $\frac{L}{p}$ = 3,52 10⁻⁹ ohm⁻⁴.

Ces trois nombres sont bien du même ordre de grandeur, mais environ 5 fois plus faibles que la conductivité superficielle calculée. Mais, d'une part, les courbes de la figure 24 montrent que la conductivité n'a pas atteint sa limite, la durée de contact avec l'oxygène n'ayant pas été suffisante. En outre la conductivité superficielle calculée est certainement trop élevée. On aurait pu trouver dans les valeurs de σ et de α d'autres nombres plus adéquats et obtenir ainsi, par un choix arbitraire, une concordance artificielle sans intérêt.

En somme, les conductivités superficielles, déterminées expérimentalement pour des surfaces vierges ou dégazées en contact avec l'oxygène sec, sont bien *du même ordre de* grandeur que la conductivité calculée d'après l'hypothèse d'une couche superficielle monomoléculaire contenant un atome d'oxygène par molécule de Cu²O.

Passons maintenant aux échantillons de Cu²O recouverts d'une pellicule altérée par l'action prolongée de l'air ou l'attaque par des réactifs et indiquons quelques résultats expérimentaux extraits des derniers chapitres :

Echantillon	Conductivité superficielle				
N• 1	6,9.10 ⁻⁸ ohm-1				
2	17,9	»			
14	8,65	»			
18	21,6	I)			
20	11,65	D			
2 I	21,9	3			
22	8,15	"			
24	11,3	» ·			

Ces valeurs sont de 15 à 40 fois plus élevées que les précédentes. J'en ai donné au paragraphe 4 l'explication : La couche mixte de transition est étalée sur une surface irrégulière beaucoup plus grande que la surface apparente de l'échantillon du fait de l'interpénétration entre l'oxyde cuivreux de base et sa couverture altérée. La profondeur intéressée correspondrait à un nombre de couches cristallines compris entre 15 et 40.

4. Essai d'explication de l'action de la vapeur d'eau sur la couche superficielle de l'oxyde cuivreux rendue conductrice par le contact de l'oxygène. — La diminution de la conductibilité électrique par adsorption de vapeur d'eau a été observée récemment sur un certain nombre de corps en couche mince :

a) Pellicules métalliques déposées par pulvérisation cathodique ou évaporation dans le vide (Féry (1), Joliot (2)).

(1) A. Fény. Ann. de Phys., 19 (1933), 305.

(1) F. Joliot. Ann. de Phys., 15 (1931), 418.

b) Sulfure cuivrique (Devaux et Cayrel (1)).

c) Couches de carbone très divisé (Wélo (²), Bloomenthal (³)).

Les pellicules métalliques de Féry et de Joliot, les films de CuS de Devaux et Cayrel, les couches de carbone finement divisé, possèdent une structure particulière qui les rend aptes à retenir de grandes quantités de gaz, au point que le départ de ces gaz par chauffage dans le vide provoque parfois la déchirure des films cathodiques.

Du fait de cette occlusion, les propriétés physiques de la couche sont profondément modifiées. On observe la conductibilité, non pas du métal lui-même, mais du complexe métal-gaz ou carbone-gaz.

Le cas de l'oxyde cuivreux cristallisé est certainement différent et une explication adéquate de la diminution de sa conductivité superficielle sous l'action de l'eau ne sera pas forcément valable pour les autres corps.

Dans ce qui suit, je m'occuperai donc exclusivement de l'oxyde cuivreux, sans m'inquiéter des propriétés analogues présentées par d'autres conducteurs que je n'ai pas étudiés personnellement.

J'ai supposé au précédent paragraphe que chaque maille cristalline superficielle du réseau de Cu²O pouvait s'attacher 2 atomes d'oxygène, d'où la formation d'une pellicule continue ayant la composition de CuO. L'oxygène ainsi fixé à la surface du réseau cristallin se comporterait comme une impureté, au même titre que l'oxygène en excès disséminé dans la masse et serait cause de la conductivité superficielle.

Dans cette hypothèse, c'est évidemment sur cette couche suroxygénée que doit se fixer la vapeur d'eau. Or, elle ne peut le faire que de deux façons : par *substitution*, en pre-

⁽¹⁾ H. DEVAUX et J. CAYREL. C. R. Ac. Sc., 198 (1934), 1339.

⁽²⁾ L. A. WELO. Nature, 134 (1934), 936.

⁽³⁾ S. BLOOMENTHAL. Physics, 5 (1934), 225.

nant la place de l'oxygène ou par addition. On peut expliquer dans les deux cas la diminution de conductivité. Mais certaines expériences sont en contradiction formelle avec la théorie de la substitution. L'augmentation de la conductance d'un échantillon humide qu'on soumet à l'action du vide montre que l'oxygène est resté et n'a donc pas été expulsé par l'eau. Le contact préalable d'un échantillon dégazé avec de la vapeur d'eau ne modifie en rien son aptitude ultérieure à adsorber de l'oxygène qui fait croître sa conductance. Il semble donc que l'eau ne possède pas d'affinité pour Cu²O pur.

L'hypothèse de la substitution de l'eau à l'oxygène étant écartée, nous devons admettre que c'est par addition de vapeur d'eau que la couche superficielle suroxygénée perd sa conductivité. Il nous reste à examiner par quel mécanisme.

La manière la plus simple d'envisager l'addition d'eau est la transformation de l'ion O⁻⁻ de CuO en deux ions OH⁻ de $CuO + H^2O = Cu(OH)^2$. En d'autres termes, il se forme un hydrate cuivrique, mais, comme il s'agit ici de phénomènes superficiels, il n'est pas certain que la chaleur d'adsorption d'H2O sur les molécules extérieures de Cu2O, transformées en CuO, soit la même que la chaleur d'hydratation de CuO massif.

Quoi qu'il en soit, cette chaleur d'adsorption d'H²O est probablement positive, soit u' sa valeur en unités d'énergie par molécule d'H²O. La conductivité superficielle ω due à

l'oxygène adsorbé suit la loi exponentielle : $\omega = Be^{-\overline{kT}}$. L'hydratation a pour effet d'augmenter la valeur de u et donc de diminuer la valeur de ω , du seul fait que l'énergie nécessaire pour dissocier $Cu(OH)^2$ en $Cu^{++} + 2OH^-$ est plus grande que l'énergie nécessaire pour dissocier CuO en $Cu^{++} + O^{--}$. La différence des deux énergies est précisément égale à u'.

Remarques. - 1º On peut se demander si la biréfringence accidentelle d'Orcel (chap. I, § 2), observée par réflexion n'est pas une conséquence de cette adsorption d'oxygène qui détruirait l'isotropie du cristal au voisinage de sa surface.

2° J'ai parlé de la formation de molécules de CuO ou de $Gu(OH)^2$, uniquement pour rendre plus clair cet exposé, mais sans y attacher la signification chimique ordinaire. Si nous considérons une colonne de mailles cristallines élémentaires aboutissant à la surface, la dernière maille reste à la fois liée aux mailles voisines de Cu²O et aux ions O⁻⁻ ou OH⁻ adsorbés. Elle ne peut donc avoir la structure d'une molécule libre de GuO ou de Cu(OH)² ou même d'une maille cristalline de ces corps. La composition de la maille mixte terminale pourrait même être différente de CuO ou de Cu(OH)², à la condition qu'elle soit compatible avec la transformation des ions Cu⁺ en ions Cu⁺⁺.

3° Il y a tout lieu de croire que, non seulement H²O, mais tout corps, oxyde, acide ou sel susceptible d'entrer en combinaison additive exothermique avec CuO, doit diminuer ou annuler la conductivité superficielle due à l'oxygène, à la condition que la combinaison formée ne soit pas elle-même conductrice.

4º Il faut rattacher au même mécanisme l'action de certaines impuretés, telles que Sb ou l'un de ses oxydes (chap. II, § 3), répandues par diffusion dans la masse de Cu²O. Cependant l'antimoine semble agir de deux façons, en annihilant l'action de l'oxygène dans les échantillons très conducteurs, mais également en conférant à Cu²O pour une certaine conductivité. Certaines observations me font penser que As, Bi et P (sous forme de P²O⁵) agissent comme l'antimoine, mais que P²O⁵ serait particulièrement efficace pour faciliter l'obtention d'échantillons extrêmement résistants.



Fig. 18.





MASSON ET Cie, Éditeurs
Thèse DUBAR

PLANCHE II



A

Fig. 3. Disposition de cristaux dans les plaques d'oxyde cuivreux (grossissement 4) A) vue



С



·B

MASSON ET Cie Éditeurs

RÉSUMÉ GÉNÉRAL ET CONCLUSION

Le premier chapitre est un exposé historique des connaissances nécessaires à la compréhension de la suite du travail. J'y discute en particulier l'influence fondamentale de l'oxygène en excès sur la conductibilité de l'oxyde cuivreux.

Le second chapitre résume mes recherches sur la composition et la structure de l'oxyde cuivreux, révélées par l'analyse cristallographique et l'examen microscopique. J'y décris également quelques expériences relatives à l'influence des impuretés métalliques et des traitements thermiques sur la conductibilité de l'oxyde cuivreux.

Il m'a paru utile de grouper dans le chapitre III toutes les méthodes de mesures électriques utilisées dans ce travail, d'indiquer les moyens de les mettre en œuvre correctement et de discuter les causes d'erreurs qu'elles comportent. Cet exposé peut se diviser en deux parties :

r^o Préparation des échantillons et confection d'amenées de courant dépourvues de chute de potentiel appréciable, au contact de l'oxyde cuivreux : électrodes formées d'une couche de graphite ou d'étain. Contrôle de ces contacts par la vérification de la loi d'Ohm.

2º Elimination de la conductivité superficielle par l'artifice de l'anneau de garde. Séparation de la conductivité superficielle et de la conductivité interne par la combinaison de deux mesures faites, soit sur le même échantillon, soit sur deux échantillons différents provenant d'un même morceau d'oxyde cuivreux. Sensibilité et causes d'erreurs de ces méthodes.

Les quatrième et cinquième chapitres sont consacrés à la description de mes expériences sur les phénomènes de conduction électrique superficielle présentés par l'oxyde cuivreux, aux températures ordinaires. Voici, résumées dans leur ordre logique, les conclusions de ces expériences :

1º Une surface fraîche, créée par rupture d'un échantillon dans le vide, est dépourvue de conductivité superficielle appréciable. Il en est sensiblement de même de la surface d'un échantillon qui a été chauffé longuement dans le vide

2° Le contact de l'oxygène ou de l'air atmosphérique provoque la formation, à la surface de l'oxyde cuivreux, d'une couche très conductrice de faible épaisseur.

3º La conductibilité de cette couche jouit de la remarquable propriété de décroître réversiblement, dans des proportions considérables, par adsorption de vapeur d'eau.

4° L'attaque de l'oxyde cuivreux par des réactifs divers, acides et sels, facilite cette action antagoniste de l'oxygène et de la vapeur d'eau et augmente l'écart entre la conductivité superficielle maxima (échantillon sec) et la conductivité superficielle minima (échantillon humide).

Je propose, dans le sixième et dernier chapitre une explication de ces phénomènes. L'oxygène est adsorbé et, lié fortement à la surface du réseau cristallin de Cu²O sous forme d'ion O^{--} , il se comporte exactement comme l'oxygène-impureté de la masse, en rendant conductrice la région superficielle.

L'adsorption d'H²O transforme chacun des ions O⁻⁻ en deux ions OH⁻. Mais, comme la chaleur d'adsorption d'H²O sur Cu²O recouvert d'oxygène est positive, le travail nécessaire pour l'échange d'un électron entre le réseau et l'impu-

102

reté se trouve augmenté. De ce fait, la conductivité superficielle peut se trouver considérablement diminuée.

Une conclusion d'ordre pratique, que l'on peut également tirer de ces expériences, est la nécessité de maintenir strictement à l'abri de l'oxygène de l'air les échantillons d'oxyde cuivreux de très grande résistivité. Comme leur préparation (électrodes, etc.) nécessite leur contact avec l'air, il y aura lieu ensuite de les dégazer et de les fixer en ampoule scellée, vide ou remplie d'un gaz inactif, tel que l'azote, l'hydrogène et l'argon.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Propriétés physico-chimiques du système cuivre-oxygène

VU ET APPROUVÉ : Lille, le 2 Mars 1937.

> Le Doyen, MAIGE.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER : · Lille, le 3 Mars 1937. Le Recteur de l'Académie de Lille,

Pour le Recteur :

Le Doyen Délégué, MAIGE.

LAVAL. - INPRIMERIE BARNÉOUD.