

Włodzimierz Ścisłowski.

Sur la conductibilité du sulfate mercurique comprimé.¹⁾

O przewodnictwie elektrycznym sprasowanego siarczanu rtęciowego.²⁾

Streszczenie.

Badając własności elektryczne półprzewodników, skonstatowałem, że sprasowany proszek siarczanu rtęciowego ($HgSO_4$), umieszczony między elektrodą cynkową z jednej a platynową z drugiej strony, posiada przewodnictwo asymetryczne: prąd elektryczny, przechodzący przez układ tego rodzaju, jest o wiele silniejszy, gdy elektroda cynkowa jest połączona z biegunem ujemnym baterji. Natężenie prądu, przechodzącego przez układ przy stałej różnicy potencjałów jest naogół zmienne w czasie, lecz już po 5—6 minutach prawie się ustala, przyczem po dłuższym przechodzeniu prądu na elektrodach pojawiają się ślady elektrolizy, co wskazuje, że przewodnictwo przynajmniej częściowo jest natury elektrolitycznej.

Celem bliższego poznania charakteru zjawiska zbadałem zależność natężenia prądu od czasu, najpierw dla układu symetrycznego $Pt|HgSO_4|Pt$. Półprzewodnik umieściłem między elektrodami platynowymi, do których przykładałem naprzemian na przeciąg pięciu minut napięcie stałe 10 V (rys. 1); natężenie prądu mierzyłem czułym miliamperomierzem. Wyniki są podane na wykresie (rys. 2), z którego widzimy, że przewodnictwo układu nie wykazuje asymetrii. Następnie powtórzyłem podobne pomiary dla przypadku, gdy jedna elektroda była cynkowa, a druga platynowa. Zależność wypadła teraz inna i jest podana na rys. 3,

¹⁾ Travail présenté au VI-e. Congrès des Physiciens Polonais à Varsovie en octobre 1932.

²⁾ Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, w październiku 1932.

przyczem górne krzywe odpowiadają prądowi płynącemu od cynku do półprzewodnika. Jak widzimy, układ wykazuje wybitne przewodnictwo asymetryczne.

W dalszym ciągu zbadalem zależność natężenia ostatecznego prądu od przyłożonego napięcia dla układu $Zn|HgSO_4|Pt$. Wyniki są podane na wykresie (rys. 4); krzywa dolna odpowiada prądowi, płynącemu od cynku do półprzewodnika, krzywa górna — prądowi o kierunku przeciwnym.

Celem zbadania oporu poszczególnych części półprzewodnika w zależności od przyłożonego napięcia i rodzaju elektrod, przeprowadziłem pomiary rozkładu potencjału w półprzewodniku metodą sond. W półprzewodniku zostały umieszczone w równej odległości od siebie cztery sondy metalowe (rys. 5); prąd przechodził przez półprzewodnik stale w tym samym kierunku; elektroda ujemna była stale platynowa, elektroda dodatnia była początkowo platynowa, następnie cynkowa. Natężenie prądu, przechodzącego przez układ, mierzyłem miliamperomierzem; po ustaleniu się prądu, wyznaczałem potencjały sond elektrostatycznie przy pomocy elektrometru. Wyniki otrzymane dla szeregu napięć są podane na wykresach: rys. 6 odpowiada układowi $Pt|HgSO_4|Pt$, rys. 7 — układowi $Zn|HgSO_4|Pt$. Obliczony z tych danych opór środkowej części półprzewodnika był w obu przypadkach niezależny od przyłożonego napięcia. Opór (średni) części półprzewodnika, sąsiadującej z elektrodą platynową, przy małych napięciach był dość znaczny, lecz w miarę wzrostu napięcia malał, dążąc widocznie do wartości oporu w części środkowej. Natomiast opór części półprzewodnika, sąsiadującej z elektrodą cynkową, rósł w miarę podwyższania napięcia, osiągając przy większych napięciach wartość mniej więcej stałą, przewyższającą blisko 50-krotnie wartość oporu w części środkowej. Gdy prąd płynął przez układ $Zn|HgSO_2|Pt$ od platyny do cynku, charakterystyczny spadek potencjału przy elektrodzie cynkowej zniknął i rozkład potencjału był podobny do podanego na rys. 6.

Zostało w ten sposób stwierdzone, że podczas przechodzenia prądu elektrycznego przez układ $Zn|HgSO_4|Pt$ w kierunku od cynku do siarczynu rtęciowego, przy powierzchni styku cynku i półprzewodnika powstaje warstewka zaporowa, która natomiast nie wytwarza się, gdy prąd przepływa w kierunku przeciwnym, co staje się przyczyną asymetrycznego przewodnictwa układu.

Publikacja niniejsza nosi charakter notatki tymczasowej; dalsze badania są w toku.

Zakład Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 10 listopada 1932.

En examinant le passage du courant électrique dans des semi-conducteurs, j'ai constaté que la poudre comprimée de sulfate mercurique, placée entre l'électrode de zinc d'un côté et celle de platine de l'autre, possède une conductibilité asymétrique: le courant qui passait du zinc au sulfate mercurique était beaucoup plus faible que le courant de direction opposée.

Pour les expériences j'ai employé le sulfate mercurique chimiquement pur ($HgSO_4$) de chez *M e r c k* en poudre, dont j'ai formé, sous une haute pression, une pastille en forme de disque d'un diamètre de 12 mm et d'une hauteur de 7—8 mm.

Lorsqu'on place la substance ainsi formée entre les électrodes métalliques, auxquelles est appliquée une tension de quelques dizaines de volts, par le semi-conducteur passe un courant électrique de l'ordre de 10^{-3} Amp., dont l'intensité est en général variable dans le temps, mais après 5—6 minutes elle se stabilise presque complètement; cependant l'intensité du courant définitif n'est pas proportionnelle à la tension appliquée: après un passage prolongé du courant par le semi-conducteur ont apparu sur les électrodes métalliques les traces des produits de l'électrolyse (la cathode s'est amalgamée), ce qui démontre que la conductibilité est, au moins partiellement, de nature électrolytique.

Lors d'application des tensions plus hautes sur les électrodes, l'intensité du courant augmente et, en conséquence, augmente aussi la quantité des produits de l'électrolyse; en même temps le semi-conducteur se chauffe de plus en plus, ce qui complique le phénomène étudié. Après la suppression de la tension et la connexion à court circuit des électrodes, le système est traversé par le courant électrique de direction opposée, comme cela s'observe en général dans des diélectriques solides.

Dans le but d'un examen plus approfondi de la conductibilité asymétrique, j'ai procédé à une série de mesures aux tensions sur les électrodes ne dépassant pas 30 volts.

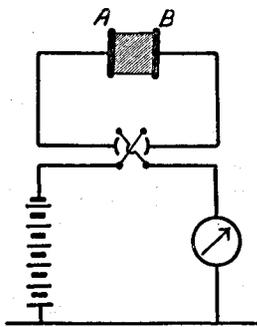


Fig. 1.

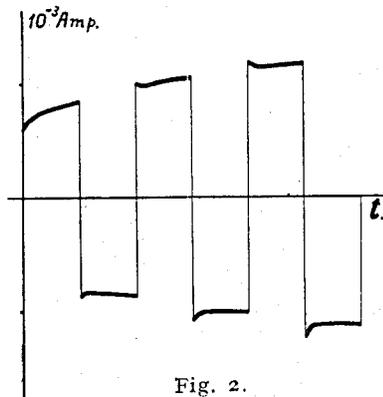


Fig. 2.

En premier lieu j'ai examiné la dépendance de l'intensité du courant du temps pour un dispositif symétrique. J'ai placé le semi-conducteur comprimé ($HgSO_4$) entre les électrodes de platine *A* et *B* (fig. 1), auxquelles j'appliquais alternativement pendant cinq minutes la tension de 10 V; l'intensité du courant traversant le circuit je mesurais à l'aide d'un milliampèremètre sensible.

Les résultats obtenus sont représentés sur la fig. 2.

Comme il était à prévoir, la conductibilité n'a pas présenté d'asymétrie. L'augmentation progressive de l'intensité du courant que nous observons ici peut être expliquée par l'accroissement de la température du semi-conducteur. Je dois faire remarquer que durant plusieurs premières secondes le courant change assez rapidement ce qui ne m'a pas permis de noter exactement les indications des milliampèremètres; étant donné que je ne possédais pas d'appareil pour un enregistrement rapide des courants, je me suis borné à faire chaque fois la lecture de l'intensité cinq secondes après l'application de la tension. Par conséquent, ces courbes ne donnent pas la valeur de l'intensité du courant au moment initial.

Lorsque j'ai répété les mêmes mesures en employant d'un côté l'électrode de zinc et de l'autre celle de platine, la dépendance du courant du temps a été différente et est donnée sur la fig. 3, où les parties supérieures des courbes correspondent au courant passant du zinc au sulfate

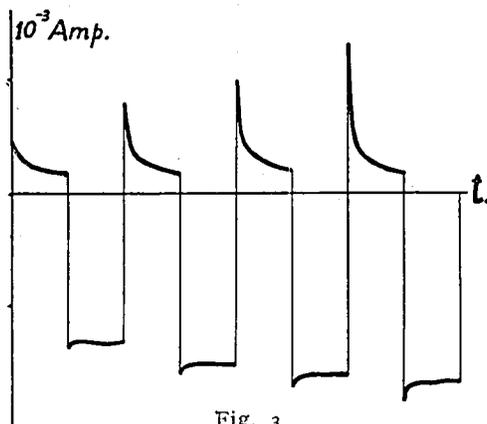


Fig. 3.

mercurique et les parties inférieures — au courant passant dans la direction opposée.

Comme nous le voyons, le système zinc — sulfate mercurique — platine présente une conductibilité asymétrique remarquable; l'intensité du courant passant du zinc au semi-conducteur diminue avec le temps et constitue, au bout de cinq minutes, environ 10% de l'intensité du courant passant dans la direction opposée.

Dans la suite, j'ai examiné, pour les deux directions du courant, la dépendance de l'intensité définitive du courant de la tension appliquée. Les résultats sont indiqués sur la fig. 4, la courbe inférieure correspondant au courant passant du zinc au semi-conducteur, la courbe supérieure — au courant opposé. Comme nous le voyons, les deux courbes ont, dans cet intervalle des tensions, un parcours très régulier.

Dans le but d'examiner la résistance des différentes parties du semi-conducteur en dépendance de la tension appliquée et de la nature des électrodes, j'ai procédé à des mesures de la distribution du potentiel à son intérieur à l'aide de sondes. Dans ce but, dans les coupes transversales du semi-conducteur, ont été placées, à distances égales, quatre sondes faites de fils fins (fig. 5) ayant la forme indiquée sur la figure.

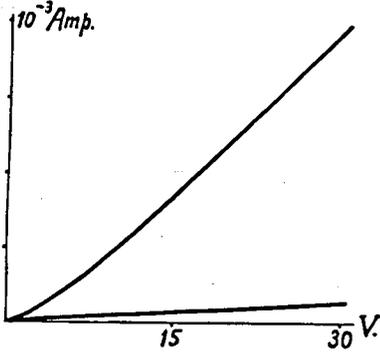


Fig. 4.

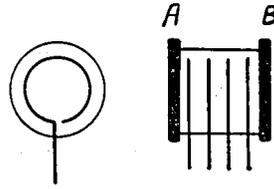


Fig. 5.

J'ai mesuré de même qu'auparavant l'intensité du courant traversant le système à l'aide d'un milliampèremètre sensible; après la stabilisation du courant, je déterminais les potentiels des différentes sondes électrostatiquement à l'aide d'un électromètre. J'ai procédé à cette expérience de cette façon que l'électrode *B* était toujours de platine, tandis que je changeais l'électrode *A*; j'appliquais successivement aux électrodes les tensions de 5, 10, 20 et 30 volts et le courant passait toujours dans la même direction de *A* à *B*.

J'exécutai jusqu'ici deux séries de mesures: une série — avec l'électrode *A* de platine, l'autre — de zinc.

Dans le premier cas, les résultats sont indiqués dans la fig. 6.

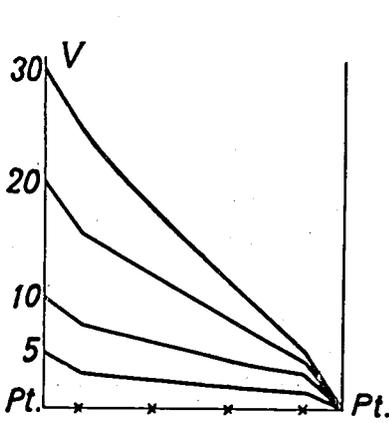


Fig. 6.

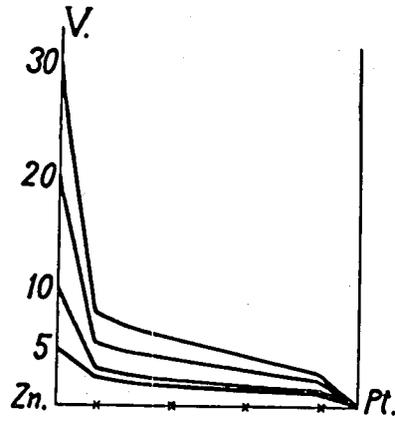


Fig. 7.

Nous voyons que dans le voisinage des électrodes de platine se produisent des baisses du potentiel assez fortes; la distribution du potentiel dans le semi-conducteur lors des tensions faibles aux électrodes est inégale, mais à mesure de l'augmentation de la tension, cette distribution devient de plus en plus uniforme.

Lorsque j'ai répété les mesures de la répartition du potentiel en employant l'électrode *A* de zinc, j'ai obtenu des résultats différents qu'illustre la figure 7.

Nous voyons que la baisse du potentiel près de l'électrode de zinc s'accroît fortement lorsque la tension sur les électrodes augmente; à la tension de 30 volts elle comporte environ 22 volts.

Connaissant l'intensité du courant traversant le système, ainsi que les potentiels des différentes sondes, j'ai pu calculer la résistance ohmique (une moyenne se rapportant à l'unité d'épaisseur) des différentes parties du semi-conducteur.

Il a été constaté que la résistance au milieu du semi-conducteur, calculée de cette façon, est, dans les limites des erreurs, constante, indépendante de la tension appliquée, c'est-à-dire que dans cette partie la loi d'Ohm est vérifiée.

La résistance moyenne de la partie du semi-conducteur voisinant avec l'électrode *A* de platine dépend de la valeur de la tension appliquée, notamment, lorsque la tension sur les électrodes est égale à 5 volts, cette résistance dépasse environ cinq fois la valeur de la résistance dans la partie médiane, mais, à mesure de l'accroissement de la tension, elle diminue, tendant évidemment, aux hautes tensions, à la valeur de la résistance de la partie médiane. Par contre, la résistance moyenne du semi-conducteur dans le voisinage de l'électrode *A* de zinc montre une toute autre dépendance de la tension appliquée (fig. 7). A la tension sur les électrodes égale à 5 volts, cette résistance dépasse environ 14 fois la valeur de la résistance dans la partie médiane; à l'augmentation de la tension sur les électrodes elle monte assez rapidement et à partir de 20 volts environ elle conserve à peu près une valeur constante dépassant de près de 50 fois la valeur de la résistance dans la partie médiane. Lorsque le courant passe dans la direction du sulfate mercurique au zinc, la répartition du potentiel dans le semi-conducteur est plus uniforme et ressemble à celle représentée sur la fig. 6.

Les données expérimentales sus-citées démontrent que, pendant le passage du courant dans le système $Zn|HgSO_4|Pt$ dans la direction du zinc au sulfate mercurique, près de la surface de contact du zinc et du semi-conducteur se forme une petite couche spécifique de barrage d'une grande résistance, laquelle, au contraire, ne se forme pas lorsque

le courant passe dans la direction opposée. La formation de cette couche, de la nature de laquelle nous ne pouvons rien juger au moment donné, est la cause de l'asymétrie de la conductibilité du système étudié.

Cette note a un caractère provisoire et les recherches ultérieures sont en cours.

Je tiens à exprimer ici à M. le Professeur C. Białobrzęski, sous la direction duquel le présent travail a été exécuté, mes plus vifs remerciements pour ses conseils précieux, ainsi que pour sa bienveillance qu'il m'a toujours témoignée.

Institut de Physique Théorique de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 10 novembre 1932.
