

Tabelle IV.

Verbindung	Alle Werte in kcal/Mol		
	ΔU_B	$\Delta U_{C_{298,16}}^0$	$\Delta H_{C_{298,16}}^0$
I $C_{13}H_{12}O$	$-1612,8 \pm 0,9$	$-1613,8 \pm 0,9$	$-1615,2 \pm 0,9$
III $C_{16}H_{16}O$	$-2062,6 \pm 1,5$	$-2063,8 \pm 1,5$	$-2065,7 \pm 1,5$
II $C_{23}H_{30}O$	$-3122,3 \pm 2,7$	$-3123,8 \pm 2,7$	$-3127,6 \pm 2,7$

(Fehler 95% Sicherheit).

E. H. dankt der *Rockefeller Foundation* in New York, *E. K.* der Firma *Hoffmann-La Roche & Cie. A.G.* in Basel für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit, *E. K.-J.* dem *Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd* in Oslo für die Gewährung eines Auslands-Stipendiums. Herrn Prof. Dr. *Hs. H. Günthard* sei für die Erlaubnis zur Benützung des Verbrennungskalorimeters unser bester Dank ausgesprochen.

SUMMARY.

The enthalpies of formation of 2,7-dimethyl-4,5-benzotropone (I), 2,7-pentamethylene-4,5-benzotropone (III) and 2,7-dodecymethylene-4,5-benzotropone (II) have been determined by combustion calorimetric methods. The loss of 36 kcal/moles in delocalisation energy for III relative to I and II is due to the steric inhibition of coplanarity of the 4,5-benzo-tropone-system in III.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

97. Études sur les propriétés catalytiques et électriques des semi-conducteurs

II. Contribution à l'étude des semi-conducteurs¹⁾

par Jean Decrue.

(21 I 56)

§ 1. Introduction.

On sait que la conductibilité électrique des corps solides est due au transport d'ions et d'électrons sous l'influence d'un champ électrique extérieur. Dans le premier cas on parlera de conductibilité ionique, dans le second de conductibilité électronique. Cette dernière peut, en principe, exister dans tout corps solide, quelle que soit la nature des forces liant ses constituants.

Isolants, semi-conducteurs et métaux sont généralement caractérisés par l'ordre de grandeur de leur conductibilité électrique spéci-

¹⁾ Mémoire I: *J. Decrue & B. P. Susz*, *Helv.* **39**, 619 (1956).

fique κ , comprise entre 10^{-18} et 10^{-10} pour les isolants, entre 10^{-8} et 10^3 pour les semi-conducteurs, entre 10^4 et 10^6 ohm $^{-1}$ ·cm $^{-1}$ pour les métaux.

Cette classification arbitraire est d'ailleurs sujette à de nombreuses exceptions. La connaissance de la conductibilité électrique spécifique à une température déterminée ne permet pas de classer un corps dans l'un ou l'autre de ces trois groupes. La variation de κ en fonction de la température donne déjà une indication plus précise.

Les conducteurs du type métallique sont caractérisés par une conductibilité à coefficient de température négatif et — une des principales caractéristiques de l'état métallique — par une augmentation considérable de leur conductibilité spécifique au voisinage du zéro absolu (supra-conductibilité).

L'existence d'un coefficient de température négatif n'est d'ailleurs pas le fait des métaux seuls, tout au moins dans un domaine restreint de température: certains éléments, tels que Si, Ge, Te, longtemps considérés comme appartenant à la classe des conducteurs métalliques, sont actuellement incorporés à celle des semi-conducteurs.

Ces derniers peuvent être assez exactement définis comme des corps dont la conductibilité électrique disparaît au zéro absolu. L'existence d'un coefficient de température positif n'est pas, pour eux, un critère absolu: il peut en effet devenir négatif dans certains domaines de température et, généralement, au-dessus d'une certaine température critique.

Ces diverses définitions et classifications sont donc assez vagues. Seule leur structure intime permettra de différencier conducteurs métalliques, semi-conducteurs et isolants²⁻⁸).

§ 2. *Mesure de la conductibilité des semi-conducteurs.*

2.1. *Méthode utilisée.* Pour cette mesure appliquée à des poudres — forme habituelle des semi-conducteurs — on peut transformer celles-ci par compression en pastilles dont on mesure la conductibilité en leur appliquant des électrodes métalliques⁹⁻¹¹). Cette méthode nous a paru peu appropriée car on sait maintenant que la conducti-

²) V. Lasareff, Rev. Mines [9] **9**, 789 (1953).

³) S. Teszner, Bull. Soc. franç. Electr. [6] **10**, 367 (1950).

⁴) S. Teszner, Technique de l'ingénieur, Vol. Electrochimie I, pp. D 165—1 à D 165—14, Ed. Techn. de l'Ing., Paris 1951.

⁵) G. Busch, Z. angew. Math. Physik, **1**, 3—31, 81—108 (1950).

⁶) F. Seitz, Théorie moderne des solides, Masson, Paris 1949.

⁷) A. L. G. Rees, Chemistry of the defect solid state, Methuen's Monographs, London 1954.

⁸) E. Spenke, Elektronische Halbleiter, Springer, Berlin 1955.

⁹) H. H. v. Baumbach & C. Wagner, Z. physikal. Chem. **22**, 199 (1933); **24**, 59 (1934).

¹⁰) B. Gudden, Ergeb. exakt. Wiss. **13**, 223 (1934).

¹¹) D. J. M. Bevan, J. P. Shelton & J. S. Anderson, J. chem. Soc. **1948**, 1729.

bilité électrique des semi-conducteurs est fortement influencée par les traitements antérieurs qu'ils ont subi et que des résistances intervenant à la limite des grains jouent un rôle perturbateur.

Une méthode tendant à éliminer ces sources d'erreur a été développée par *Völkl*¹²⁾ et utilisée par *Guillery*¹³⁾. On mélange la poudre à examiner à un diélectrique isolant (vaseline, poudre de quartz) et introduit le mélange dans un condensateur cylindrique incorporé à un circuit oscillant dont on mesure la capacité. La différence que l'on mesure ensuite, obtenue par résonance lorsque le condensateur est rempli avec le diélectrique pur, permet de calculer la conductibilité électrique spécifique du semi-conducteur examiné. Cette méthode a le grand mérite d'éliminer les résistances de contact entre les grains⁶⁾. Elle présente cependant des désavantages importants: la modification des conditions d'expérience est considérablement limitée; le domaine des conductibilités spécifiques mesurables est restreint pratiquement de 10^{-7} à 10^{-5} ohm⁻¹·cm⁻¹; l'erreur expérimentale est en général de 10%. D'autre part il faut connaître les constantes diélectriques du semi-conducteur et de l'isolant. Si cette dernière est généralement à disposition, il n'en est pas toujours de même pour celle du semi-conducteur, surtout s'il s'agit d'un oxyde mixte.

Tout en conservant les principes appliqués dans la méthode de *Völkl* nous avons pu nous libérer de cette servitude par la méthode ci-dessous, imaginée avec l'aide de M. A. *Minder*¹⁴⁾.

Le procédé de *Völkl* étant basé sur la mesure d'une différence de capacité en circuit oscillant, nous avons eu recours, à cet effet, au type de capacitémètre nommé Proximity Meter (type PM 2), construit par la *Fielden Electronics Ltd.*, Wythenshawe, Manchester.

On peut, en raccordant cet appareil à un condensateur étalon C_1 contenant le diélectrique isolant choisi (poudre de quartz) obtenir, à l'aide des dispositifs de réglage de l'instrument, des courbes de résonance analogues à celles obtenues par *Völkl*; nos courbes sont représentées schématiquement à la fig. 1. Un dispositif de mise à zéro permet de déplacer le maximum de la courbe de résonance au zéro du voltmètre de l'instrument (courbe 1 de la fig. 1).

Le condensateur C_1 est alors remplacé par un autre condensateur C_2 , de mêmes dimensions et capacité que le premier, mais rempli d'un mélange intime, en proportion connue, du diélectrique isolant et du semi-conducteur à examiner. On obtient alors une autre courbe de

¹²⁾ A. *Völkl*, Ann. Physik **14**, 193 (1932).

¹³⁾ P. *Guillery*, Ann. Physik **14**, 216 (1932).

¹⁴⁾ Nous tenons à remercier ici tout particulièrement M. A. *Minder*, ingénieur-électricien de la *CIBA S.A.* à Monthey, pour ses nombreux conseils à ce sujet. Sans son aide et ses connaissances nous ne serions certainement pas parvenu aux résultats exposés plus loin.

résonance (courbe 2 de la fig. 1), dont le maximum P_2 correspond à une graduation V_T de l'échelle du voltmètre de l'instrument.

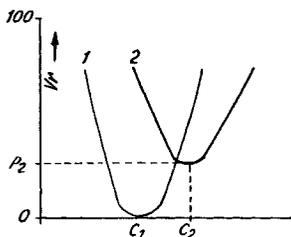


Fig. 1.

On obtient le même résultat en montant en parallèle avec le condensateur C_1 des résistances étalonnées R_x . Pour chaque valeur de R_x on obtiendra un maximum différent V_x .

On établit alors, pour des conditions déterminées de température et de sensibilité de l'instrument, une courbe d'étalonnage donnant les divers points maximums V_x des courbes de résonance en fonction des différentes valeurs de $1/R_x$. La fig. 2 représente cette droite d'étalonnage pour un cas particulier traité plus loin en détail à titre d'exemple. A chaque point V_x de cette droite correspond une valeur définie $1/R_x$.

Calcul de la conductibilité spécifique d'une poudre au moyen de la droite d'étalonnage selon fig. 2. On admet que le mélange du corps à étudier avec la silice est théoriquement parfait, c'est-à-dire que chaque cm^3 contient un nombre égal de particules du semi-conducteur de dimensions identiques.

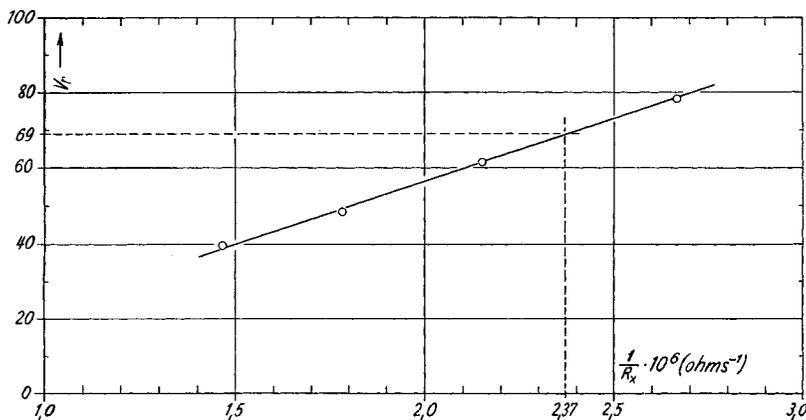


Fig. 2.

Admettons¹⁵⁾ maintenant que l'on déplace chaque particule du semi-conducteur examiné verticalement vers le bas, c'est-à-dire per-

¹⁵⁾ Cette hypothèse est introduite ici comme artifice de calcul, le mélange reste homogène au cours de l'expérience.

pendiculairement à la direction du champ électrique. Ce déplacement ne doit pas avoir de répercussion sur la capacité de l'ensemble. On en arrive au modèle représenté par la fig. 3 où h = hauteur du condensateur et où x est relié à p , concentration procentuelle en volume du semi-conducteur, par la relation :

$$p = 100 \cdot x/h. \quad (1)$$

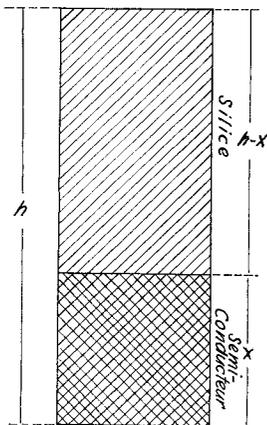


Fig. 3.

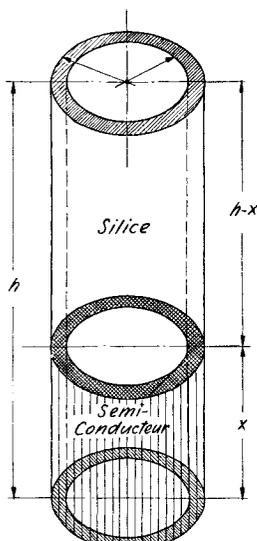


Fig. 4.

Transposant à un condensateur cylindrique nous obtenons la fig. 4. La résistance du semi-conducteur est donnée par la relation :

$$R_x = \rho [\ln (r_e/r_i)]/2 \pi x \quad (2)$$

avec ρ = résistance spécifique du semi-conducteur et

$$1/\rho = \kappa = [\ln (r_e/r_i)]/2 \pi x \cdot R_x. \quad (3)$$

La droite d'étalonnage représentée à la fig. 2 permet, on l'a vu, d'attribuer la valeur $1/R_x$ à la conductibilité du semi-conducteur. Si l'on connaît la proportion en volume du mélange ainsi que les rayons intérieur r_i , extérieur r_e et la hauteur h du condensateur cylindrique, il est facile de calculer la conductibilité spécifique κ du semi-conducteur examiné à l'aide des trois relations ci-dessus.

2.2. *Appareillage et vérification de la méthode.* La méthode décrite au § précédent a tout d'abord été vérifiée par son application à trois semi-conducteurs dont la conductibilité spécifique κ a déjà été déterminée par divers auteurs à l'aide d'autres méthodes, à savoir AgCl (semi-conducteur ionique), ZnO et CuO (semi-conducteurs électro-niques).

Les deux condensateurs C_1 et C_2 , construits en cuivre, avaient les dimensions suivantes: $h = 8,418$ cm, $r_1 = 0,892$ cm, $r_e = 1,098$ cm. Le montage adopté permettait de raccorder l'instrument de mesure à l'un ou l'autre des deux condensateurs. L'un (C_1) était rempli de silice pure (qualité pro analysi), l'autre (C_2) d'un mélange de proportion connue de silice et du corps à étudier. Les deux condensateurs étaient plongés dans un bain d'huile dont la température pouvait être maintenue constante à $\pm 0,25^\circ$.

Résultats obtenus avec AgCl (tableau I). – Avec ce corps, nous avons effectué de nombreuses mesures à 20, 50, 75 et 100° , en faisant varier, soit les proportions dans la silice, soit le diamètre des grains des constituants des divers mélanges (les diamètres des grains de chlorure d'argent et de silice étant compris dans les mêmes limites pour un mélange déterminé). Toutes les manipulations du chlorure d'argent ont été effectuées en chambre noire.

Tableau I.

(AgCl).

Diamètre des grains compris entre mm		Proportion du mélange %-vol. AgCl	Température $^\circ\text{C}$	Conductibilité spécifique κ ohm $^{-1}$ ·cm $^{-1}$	log κ
entre mm	et mm				
0,09	0,15	15,1	20	$4,10 \cdot 10^{-8}$	-7,37
			50	$8,80 \cdot 10^{-8}$	-7,05
			75	$1,56 \cdot 10^{-7}$	-6,80
			100	$2,03 \cdot 10^{-7}$	-6,69
	6,2	20	$4,40 \cdot 10^{-8}$	-7,35	
		50	$9,10 \cdot 10^{-8}$	-7,04	
		75	$1,50 \cdot 10^{-7}$	-6,82	
		100	$2,09 \cdot 10^{-7}$	-6,68	
	3,37	20	$3,25 \cdot 10^{-8}$	-7,50	
		50	$8,65 \cdot 10^{-8}$	-7,06	
		75	$1,73 \cdot 10^{-7}$	-6,76	
		100	$2,18 \cdot 10^{-7}$	-6,66	
0,15	0,25	4,56	20	$4,16 \cdot 10^{-8}$	-7,38
			50	$8,80 \cdot 10^{-8}$	-7,05
			75	$1,43 \cdot 10^{-7}$	-6,84
			100	$1,93 \cdot 10^{-7}$	-6,72
	6,42	20	$4,50 \cdot 10^{-8}$	-7,34	
		50	$9,95 \cdot 10^{-8}$	-7,00	
		75	$1,60 \cdot 10^{-7}$	-6,80	
		100	$2,14 \cdot 10^{-7}$	-6,67	
0,25	0,40	3,71	20	$4,07 \cdot 10^{-8}$	-7,39
			50	$9,30 \cdot 10^{-8}$	-7,03
			75	$1,79 \cdot 10^{-7}$	-6,75
			100	$2,28 \cdot 10^{-7}$	-6,64

La concordance des divers résultats est très satisfaisante. Ils sont comparés dans la fig. 5 aux résultats obtenus par *Lehfjeldt*¹⁸⁾ sur des monocristaux (I), par *Benrath* &

¹⁸⁾ W. *Lehfjeldt*, Z. Physik **85**, 717 (1933).

Wainoff¹⁷⁾ sur des pastilles (II') (cités par Völkl) et par Völkl (II) sur des mélanges de 2,7 et de 5,0% de AgCl dans SiO₂.

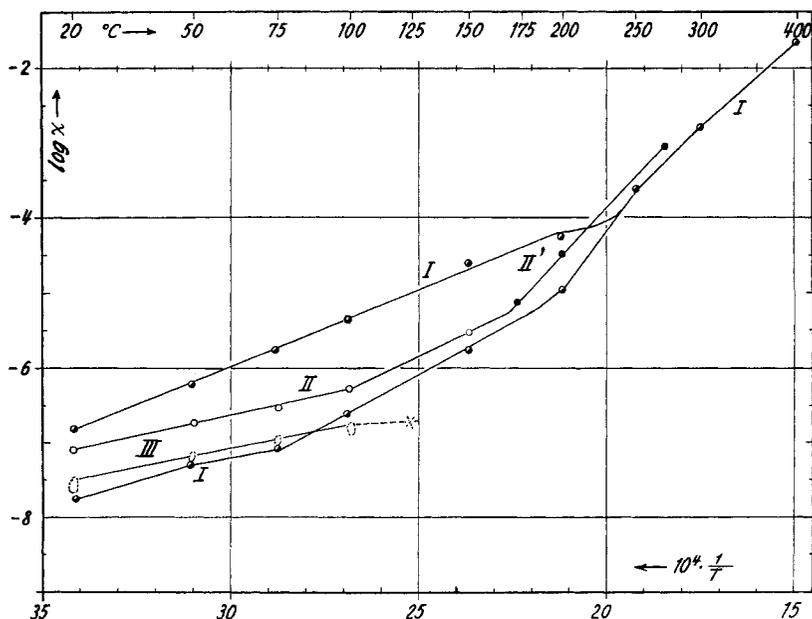


Fig. 5.

- I ● Mesures sur monocristal (Lehfeldt).
- II ○ Mesures sur poudre (Völkl).
- II' ● Mesures sur pastilles (Benrath).
- III ○ Mesures selon tableau I.

De 20 à 100° l'allure de notre courbe (III) est identique à celle donnée par Völkl (II). Le fléchissement observé aux températures supérieures à 100° est très probablement dû à l'appareil de mesure lui-même (ramollissement de l'isolation en polyéthylène du câble). Nous avons tenté de remédier à cet inconvénient en modifiant le montage. Malgré les précautions prises, la transmission de chaleur a été suffisante pour détériorer le câble de l'appareil à 175°. En conséquence, toutes les mesures effectuées par la suite ont été restreintes au domaine de 20 à 100°.

Exemple de calcul. Mesure effectuée sur le mélange contenant 6,2% vol. de AgCl. – La silice et le chlorure d'argent (tous deux de qualité pro analysi) ont été tamisés de manière à fournir des grains de diamètres uniformes compris entre 0,09 et 0,15 mm. Le mélange a été effectué sur 28,8 g de SiO₂ (d = 2,65 g/ml) et 4,0 g de AgCl (d = 5,56 g/ml). Cela correspond à 6,2% en vol. de AgCl. Vu les dimensions des deux condensateurs (v. p. 816), la hauteur x de la fig. 4 est égale à $8,418 \cdot 6,2/100 = 0,521$ cm. Appliquant la relation (3) on trouve pour κ la valeur:

$$\kappa = 0,207/0,521 \cdot 6,28 \cdot R_x = 0,0633/R_x. \quad (4)$$

D'autre part, avec le condensateur de référence C₁ on établit la droite d'étalonnage (v. fig. 2) à l'aide des valeurs V_x et R_x du tableau II où V_x = lecture sur l'échelle du volt-mètre de l'instrument (graduation arbitraire de 0 à 100) correspondant à la valeur R_x de la résistance étalonnée branchée en parallèle avec le condensateur C₁.

¹⁷⁾ A. Benrath & J. Wainoff, Z. physikal. Chem. 77, 259 (1911).

Tableau II.

R_x (megohms)	0,375	0,465	0,560	0,680
$1/R_x$ (1/megohms)	2,665	2,150	1,785	1,470
V_x	78,5	61,5	48,5	39,5

Commutant l'instrument sur le condensateur C_2 contenant le mélange $AgCl + SiO_2$ à 6,2% de $AgCl$ on obtient, en maintenant tels quels les réglages de mise à zéro et de sensibilité de l'instrument, la lecture $V_x = 69$. Reportant cette lecture sur la fig. 2 on voit qu'elle correspond à une valeur de $1/R_x = 2,37 \cdot 10^{-6}$ ohms ce qui conduit selon (4) à la conductibilité électrique spécifique $\kappa = 1,50 \cdot 10^{-7}$ ohm $^{-1} \cdot$ cm $^{-1}$ ($\log \kappa = -6,82$).

Précision de la méthode. Les principaux facteurs influençant la précision de ce procédé sont:

a) *La précision de l'étalonnage des résistances étalon R_x .* Les résistances utilisées, du type BTB de 2 watts fabriqué par l'*International Resistance Co.* (IRC), ont été étalonnées au moyen d'un philosope *Phillips* avec une précision de $\pm 1\%$.

b) *La variation de la valeur des résistances étalonnées avec la température.* Cette variation n'a pu être déterminée exactement. En effet, le corps de la résistance, placé à la température du laboratoire (env. 20°) était soumis, lors des mesures à température plus élevée, à un certain échauffement par transmission de chaleur à partir des bornes de raccordement fixées sur le couvercle du bain d'huile. La température que le couvercle pouvait ainsi atteindre était cependant bien inférieure à celle du bain d'huile; d'autre part la résistance n'était maintenue dans cette position que pendant de courtes durées. En nous basant sur la documentation¹⁸⁾ nous concluons que l'erreur due à l'augmentation de la température était au maximum de 1%.

c) *Erreur de lecture de V_x sur le voltmètre de l'instrument.* La graduation de l'échelle du type de Proximity Meter utilisé permet une estimation de V_x à $\pm 0,5\%$ près.

d) *L'erreur introduite lors de la mesure des dimensions des condensateurs est au maximum de 1%.*

e) *Les erreurs de pesée lors de l'établissement des mélanges* peuvent être considérées comme négligeables par rapport aux précédentes.

f) *Erreur de tassement.* La variation de la masse de substance introduite dans le condensateur avec des conditions de tassement aussi différentes que possible est au maximum de 0,8%.

L'erreur maximum que peut donner notre méthode est donc de $\pm 4,5\%$.

Notons encore — point important — que l'homogénéité du mélange fut contrôlée au microscope. Sur un certain nombre de grains, prélevés au hasard, on dénombrait le nombre de grains de $AgCl$ et de grains de SiO_2 , ramené à l'unité de surface. La valeur du rapport

¹⁸⁾ Bulletin B-1, Forme S-O 32A, public. IRC, p. 10.

obtenu était suivie périodiquement au cours du mélange. Lorsqu'elle demeurait constante le mélange était considéré comme parfait au sens de la définition donnée plus haut.

Résultats obtenus avec ZnO. La très grande finesse du ZnO pro analysi (provenance: Analar) rendait impossible l'obtention d'un mélange homogène avec la silice, aussi finement pulvérisée qu'elle pût être: par suite de son action abrasive, la silice s'enrobait d'une fine couche de ZnO et il n'était pas possible d'obtenir des mélanges convenant à la méthode de mesure utilisée.

Cette difficulté fut tournée en pastillant le ZnO. Les pastilles une fois pulvérisées et tamisées, il était possible d'obtenir des grains suffisamment solides pour résister à l'action abrasive de la silice, et de former avec les grains de cette dernière un mélange homogène.

Nous réalisons cependant pleinement que cette opération représente un compromis: la raison d'être de notre méthode était précisément d'étudier la conductibilité électrique spécifique des semi-conducteurs à l'état pulvérulent, en éliminant les sources d'erreur inhérentes aux mesures effectuées sur les semi-conducteurs pressés. Il serait intéressant, à ce propos, d'étudier l'action d'autres diélectriques isolants à action abrasive moindre. Les progrès réalisés dans le domaine des matières plastiques permettraient sans doute de trouver des substances possédant les qualités électriques et mécaniques requises. Il serait en outre possible d'obtenir alors un isolant de forme parfaitement sphérique. En effet, la méthode de *Völkl*, d'où la nôtre est dérivée, a été développée sur la base des travaux de *Kühlewein*¹⁹⁾ qui part de l'hypothèse que les granules de l'isolant et du semi-conducteur sont des sphères.

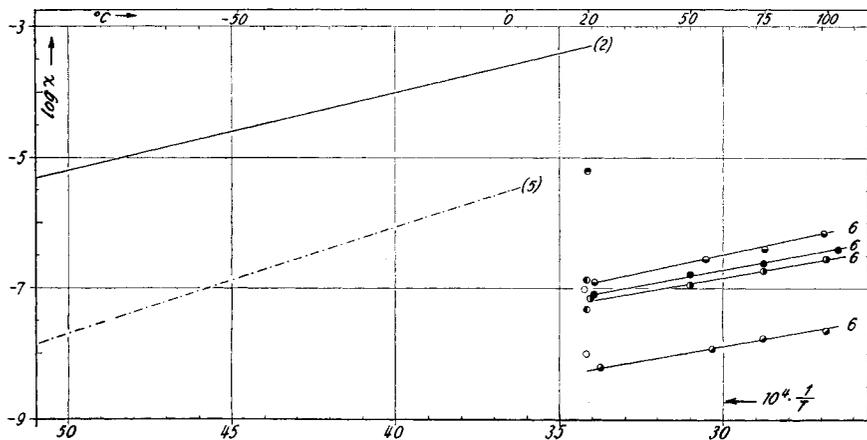


Fig. 6.

- (1) ○ *Guillery* (poudre)
 (2) *Guillery* (cristaux, dans gaz tonnant)
 (3) ● *Guillery* (pastilles)
 (4) ● *Baumbach & Wagner*
 (5) *Fritsch*

- (6) $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ Résultats tableau III} \\ \bullet \text{ Résultats dans H}_2 \\ \bullet \text{ Résultats dans O}_2 \\ \bullet \text{ Résultats dans le vide} \end{array} \right.$

Dans la fig. 6 (courbe 6), nos résultats (v. tableau III) sont comparés à ceux obtenus par *Guillery*¹³⁾ sur du ZnO en poudre (1) et du ZnO cristallisé dans une flamme de gaz tonnant (2) par la méthode de *Völkl*, et sur des pastilles par mesure directe (3), ainsi que

¹⁹⁾ *H. Kühlewein*, Ber. physik. mediz. Soz. Erlangen **58/59**, 387 (1926/1927).

par *Baumbach & Wagner* (essais n° 2 et 3 de la référence²⁰) (4), et par *Fritsch*, cités par *Busch*⁵, sur un échantillon chauffé 30 h à 900°C en atmosphère d'oxygène (5).

Tableau III.

Température (°C)	22,5	50,0	75,0	100,0
κ (ohm ⁻¹ ·cm ⁻¹)	6,9·10 ⁻⁸	1,2·10 ⁻⁷	1,9·10 ⁻⁷	2,6·10 ⁻⁷
log κ	-7,16	-6,93	-6,71	-6,59

Résultats obtenus avec CuO. Les difficultés mentionnées à propos du ZnO furent également rencontrées avec CuO et surmontées de la même manière par pastillage et pulvérisation subséquente. Deux séries d'essais (v. tableau IV) ont été effectuées à la température du laboratoire et à 50, 75 et 100°C, l'une sur un mélange de 2,53% vol. de CuO préparé par précipitation de Cu(OH)₂ à partir d'une solution de sulfate et calcination de l'hydroxyde et l'autre avec du CuO commercial (qualité purum de la maison *Siegfried*). La teneur de ce dernier mélange était de 2,34% vol. de CuO.

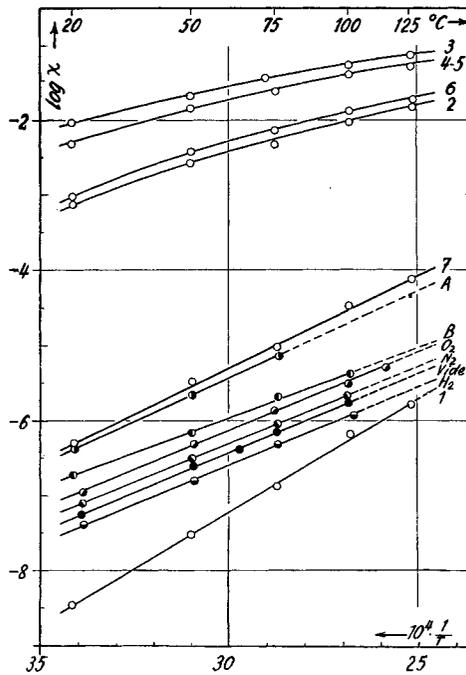


Fig. 7.

- 1—7 *Gundermann & Wagner* (recalculés)
- CuO *Siegfried* « purum » (A)
- CuO par précipitation (B)
- Mesures dans O₂
- Mesures dans N₂
- Mesures dans le vide
- Mesures dans H₂

Dans la fig. 7 (A: CuO de *Siegfried*; B: CuO obtenu par précipitation) ces résultats sont comparés à ceux, recalculés, de *Gundermann & Wagner*²⁰) (courbes 1 à 7).

²⁰) *J. Gundermann & C. Wagner*, *Z. physikal. Chem.* B 37, 157 (1937).

Tableau IV.

Diamètre (mm) des grains compris entre et et	Composition du mélange % vol. CuO	Température °C	κ ohm ⁻¹ ·cm ⁻¹	log κ
A. CuO <i>Siegfried</i> 0,15 0,25	2,34	23	4,4·10 ⁻⁷	- 6,36
		50	2,3·10 ⁻⁷	- 5,65
		75	7,1·10 ⁻⁶	- 5,15
		100	— ^{a)}	— ^{a)}
B. CuO par précipitation 0,15 0,25	2,53	21,5	1,8·10 ⁻⁷	- 6,74
		50	7,1·10 ⁻⁷	- 6,15
		75	2,0·10 ⁻⁶	- 5,70
		100	4,5·10 ⁻⁶	- 5,35
a) La sensibilité de l'appareil a dû être diminuée à un point tel qu'il n'était plus possible de faire une mesure à cette température.				

Remarques concernant les mesures sur ZnO et CuO. Les valeurs indiquées dans la littérature pour les conductibilités spécifiques de ces deux semi-conducteurs présentent d'énormes différences dont les courbes reproduites aux figures 6 et 7 ne donnent qu'une idée partielle. Ces différences sont imputables au degré variable de pureté des divers échantillons et, pour les travaux d'auteurs travaillant avec des produits d'origines identiques, aux traitements préalables subis par ceux-ci. Un tableau publié par *Baumbach & Wagner* pour ZnO⁹⁾ indique des valeurs de κ variant de 10⁻⁸ à 7 et leurs propres résultats oscillent de 5·10⁻⁸ à 1 selon que l'échantillon a été chauffé au préalable dans l'air ou dans l'hydrogène.

Nos résultats (v. fig. 6 et 7) sont proches de ceux de la littérature obtenus dans des conditions d'atmosphère semblables aux nôtres, c'est-à-dire dans l'air.

2.3. *Mesures de conductibilité électrique spécifique en diverses atmosphères gazeuses.* Vu la grande importance des méthodes d'investigation permettant de relier l'activité catalytique des semi-conducteurs à leur structure électronique, nous avons voulu rendre plus générale notre méthode, dont nous venons de montrer la validité, afin de pouvoir étudier l'influence de l'atmosphère gazeuse sur la conductibilité électrique spécifique de ZnO, CuO, 2 ZnO, Cr₂O₃ et WS₂.

Pour cela les deux condensateurs primitivement utilisés pour les mesures dans l'air ont été modifiés de manière à nous permettre d'y faire le vide ou d'y établir à volonté une pression déterminée de gaz. La photographie fig. 8 de l'un de ces condensateurs montre le détail de sa construction²¹⁾.

L'étanchéité du raccord entre les tubulures de cuivre et celles de verre a été assurée au moyen de soudures à l'araldite.

²¹⁾ Nous remercions M. J. J. Desbaillets, Dr ès Sciences, auteur de cette photographie.

Les condensateurs ont été soudés, par l'intermédiaire de leurs tubulures de verre, à l'appareillage utilisé pour les mesures d'adsorption sur 2ZnO , Cr_2O_3 et WS_2 , décrit dans un précédent mémoire¹). L'étanchéité ainsi obtenue fut parfaite: toutes les évacuations des condensateurs ont eu lieu à une pression inférieure à 10^{-4} Torr.

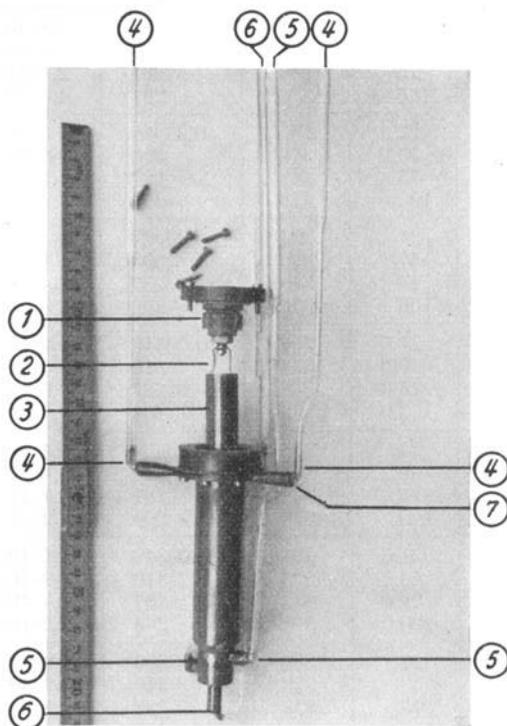


Fig. 8.

- | | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| ① Couvercle étanche en araldite | ⑤ Refroidissement inférieur |
| ② Contact | ⑥ Arrivée du gaz |
| ③ Armature intérieure | ⑦ Type de soudure à l'araldite |
| ④ Refroidissement supérieur | |

Les semi-conducteurs utilisés furent préparés de la manière décrite plus haut (pour ZnO et CuO) ainsi que selon celle exposée dans un mémoire antérieur¹) (pour 2ZnO , Cr_2O_3 et WS_2). Les diamètres des grains employés pour la préparation des mélanges étaient tous compris entre 0,09 et 0,15 mm.

Les déterminations de α furent effectuées sur les semi-conducteurs placés dans le vide ou dans diverses atmosphères gazeuses à la pression de 760 Torr, maintenue constante au cours des expériences.

Les mesures sur ZnO furent effectuées dans le vide, dans l'hydrogène et dans l'oxygène sous des pressions de 760 Torr (v. tableau V et fig. 6).

Les mesures sur CuO ont été faites dans le vide, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote (v. tableau V et fig. 7).

Tableau V.

Semi-conducteur	Gaz	Température		1/T	ρ ohm ⁻¹ ·cm ⁻¹	log ρ
		°C	T(°K)			
ZnO	vide	23	296	0,00338	$7,8 \cdot 10^{-8}$	-7,10
		50	323	310	$1,6 \cdot 10^{-7}$	-6,80
		75	348	287	$2,5 \cdot 10^{-7}$	-6,60
		105	378	264	$4,0 \cdot 10^{-7}$	-6,40
	H ₂	22	295	0,00339	$1,3 \cdot 10^{-7}$	-6,90
		55	328	305	$2,8 \cdot 10^{-7}$	-6,54
		75	348	287	$4,3 \cdot 10^{-7}$	-6,37
		100	373	268	$7,4 \cdot 10^{-7}$	-6,13
	O ₂	24	297	0,00337	$6,3 \cdot 10^{-9}$	-8,20
		57	330	303	$1,2 \cdot 10^{-8}$	-7,92
		75	348	287	$2,0 \cdot 10^{-8}$	-7,70
		100	373	268	$2,3 \cdot 10^{-8}$	-7,64
CuO	vide	21,5	294,5	0,00340	$5,6 \cdot 10^{-8}$	-7,25
		50,0	323	310	$2,5 \cdot 10^{-7}$	-6,60
		75,0	348	287	$7,6 \cdot 10^{-7}$	-6,12
		100,0	373	268	$1,8 \cdot 10^{-6}$	-5,75
	H ₂	22	295	0,00339	$4,4 \cdot 10^{-8}$	-7,36
		50	323	310	$1,6 \cdot 10^{-7}$	-6,80
		75	348	287	$5,1 \cdot 10^{-7}$	-6,29
		100	373	268	$1,2 \cdot 10^{-6}$	-5,93
	O ₂	21,5	294,5	0,00340	$1,2 \cdot 10^{-7}$	-6,93
		50,0	323	310	$4,9 \cdot 10^{-7}$	-6,31
		75,0	348	287	$1,4 \cdot 10^{-6}$	-5,85
		100,0	373	268	$3,2 \cdot 10^{-6}$	-5,50
	N ₂	22	295	0,00339	$7,6 \cdot 10^{-8}$	-7,12
		50	323	310	$3,2 \cdot 10^{-7}$	-6,50
		75	348	287	$8,7 \cdot 10^{-7}$	-6,06
		100	373	268	$2,2 \cdot 10^{-6}$	-5,65
2 ZnO, Cr ₂ O ₃	vide	23	296	0,00338	$2,7 \cdot 10^{-8}$	-7,56
		50	323	310	$3,9 \cdot 10^{-8}$	-7,41
		75	348	287	$4,8 \cdot 10^{-8}$	-7,32
		100	373	268	$6,2 \cdot 10^{-8}$	-7,21
	H ₂	24	297	0,00337	$3,8 \cdot 10^{-9}$	-8,41
		50	323	310	$5,2 \cdot 10^{-9}$	-8,28
		75	348	287	$6,2 \cdot 10^{-9}$	-8,21
		100	373	268	$7,5 \cdot 10^{-9}$	-8,13
	O ₂	25	298	0,00336	$6,2 \cdot 10^{-9}$	-8,21
		50	323	310	$8,1 \cdot 10^{-9}$	-8,09
		75	348	287	$1,1 \cdot 10^{-8}$	-7,98
		100	373	368	$1,3 \cdot 10^{-8}$	-7,89
WS ₂	vide	24	297	0,00337	$6,16 \cdot 10^{-8}$	-7,21
		50	323	310	$7,75 \cdot 10^{-7}$	-7,11
		75	348	287	$1,05 \cdot 10^{-7}$	-6,98
		100	373	268	$1,26 \cdot 10^{-7}$	-6,90
	H ₂	24	297	0,00337	$7,94 \cdot 10^{-8}$	-7,09
		50	323	310	$1,15 \cdot 10^{-7}$	-6,94
		75	348	287	$1,41 \cdot 10^{-7}$	-6,85
		100	373	268	$1,78 \cdot 10^{-7}$	-6,75

Les mesures sur $2\text{ZnO},\text{Cr}_2\text{O}_3$, oxyde mixte décrit dans un mémoire antérieur¹⁾, ont été effectuées dans le vide, l'hydrogène et l'oxygène (v. tableau V et fig. 9).

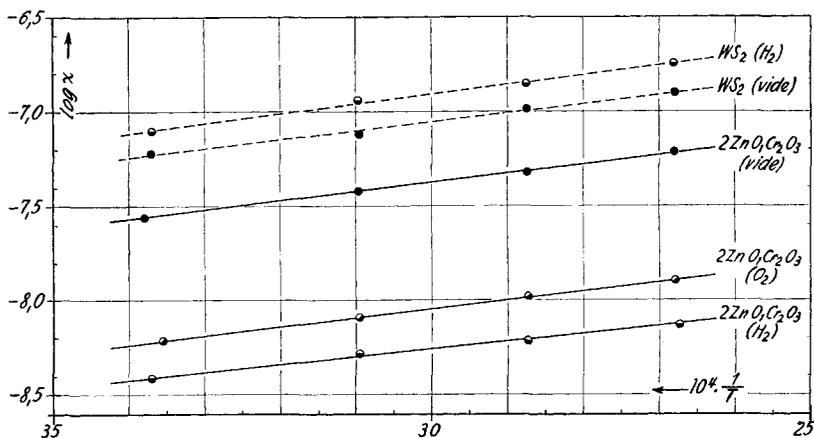


Fig. 9.

Les résultats sur WS_2 ont été obtenus dans le vide et dans l'hydrogène (v. tableau V et fig. 9).

2.4. *Discussion des résultats.* A propos de la théorie de la «couche limite» de la chimisorption de *Haufler*, nous avons rappelé, dans un mémoire antérieur¹⁾ que la chimisorption de H_2 sur un semi-conducteur du type n est liée à la formation d'une couche limite dite enrichie, donc à une augmentation de la conductibilité électrique spécifique du semi-conducteur.

Il en est de même pour l'adsorption de O_2 sur un semi-conducteur du type p.

Par contre, l'adsorption d'oxygène sur un semi-conducteur du type n conduit à la formation d'une couche limite dite appauvrie et, par conséquent, à la diminution de la conductibilité électrique spécifique du semi-conducteur.

Il en est de même pour l'adsorption de l'hydrogène sur un semi-conducteur du type p.

Heckelsberg et al.²²⁾ ont déterminé récemment le caractère p ou n de semi-conducteurs par mesures successives de leur conductibilité électrique spécifique en présence de H_2 , puis en présence de O_2 . Ils ont ainsi pu confirmer le type p de semi-conducteurs tels que NiO , Cr_2O_3 , SnS et d'oxydes mixtes de chrome et d'aluminium, avec lesquels ils ont observé une diminution de la conductibilité après un traitement à l'hydrogène et une augmentation, après un traitement à l'oxygène. Le caractère n se traduit par une augmentation de la

²²⁾ L. F. Heckelsberg, G. C. Bailey & A. Clark, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1373 (1955).

conductibilité électrique spécifique après traitement à l'hydrogène et par une diminution après traitement à l'oxygène. Cette variation a effectivement été observée par ces auteurs avec TiO_2 , ZnO , ZnS , CaO et WS_2 .

WS_2 contenant toujours, à l'état frais, un excès de soufre, il devrait être, selon la théorie des défauts de réseau, un semi-conducteur du type p. Il y a donc contradiction entre cette prévision et les déterminations de *Heckelsberg* et al.

Si l'on examine nos valeurs à la lumière des remarques ci-dessus, on constate ce qui suit:

Nos résultats obtenus avec ZnO sont conformes aux règles énoncées. Ceux obtenus avec CuO appellent les remarques suivantes: *Busch*⁵⁾ donne une classification des semi-conducteurs les mieux étudiés et indique que le genre de conductibilité de CuO , bien que considéré du type n, est cependant douteux. D'autre part, l'oxyde de cuivre utilisé pour nos mesures, aussi bien celui de *Siegfried* que celui obtenu par calcination de l'hydroxyde, contenait vraisemblablement une quantité appréciable de Cu_2O qui est un semi-conducteur du type p. Ceci expliquerait la diminution de κ en présence d'hydrogène et son augmentation en présence d'oxygène, que nous avons observées et qui sont caractéristiques des semi-conducteurs du type p.

L'ambiguïté des résultats obtenus avec $2 \text{ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ ne nous paraît guère explicable de manière satisfaisante. Elle reflète certainement l'incertitude dans laquelle on est sur la nature exacte de ce corps et sur le degré plus ou moins important de combinaison du chrome et du zinc sous forme de chromite de zinc, faits déjà relevés dans un mémoire antérieur¹⁾.

Les essais que nous avons effectués sur WS_2 indiquent que ce sulfure serait un semi-conducteur du type n, appuyant ainsi les résultats de *Heckelsberg* et al. mentionnés plus haut.

Valeur des énergies d'ionisation interne. On sait que la résistivité électrique spécifique peut, en général, être représentée en fonction de la température absolue T par une loi de la forme²³⁾:

$$\rho = C \cdot e^{\Delta E/2kT} \quad \text{ou} \quad \ln \rho = \Delta E/2kT + \ln C$$

où k = constante de Boltzmann = $8,61 \cdot 10^{-5}$ e.v. deg.⁻¹

ΔE = énergie d'ionisation interne exprimée en électrons-volts (e.v.).

Ainsi, le tracé des valeurs de $\log \rho$ en fonction de $1/T$ donnera une droite dont la pente, égale à $\Delta E/2k$, permettra de déterminer la valeur de l'énergie d'ionisation interne. Ce calcul des énergies d'ionisation interne a été effectué à partir des valeurs de $-\log \kappa$ (v. tableau VI).

Il est intéressant de relever la similitude des valeurs de l'énergie d'ionisation interne de $2 \text{ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ et de WS_2 . D'autre part, on remarquera la diminution appréciable de cette énergie lorsque l'on

²³⁾ Voir, par exemple, la référence²⁾.

Tableau VI.
 ΔE (en e. v.)

Semi-conducteur \ Gaz	vide	H ₂	O ₂	N ₂	Air
ZnO	0,16	0,18	0,14	—	0,14
CuO	0,36	0,35	0,35	0,36	—
2 ZnO, Cr ₂ O ₃	0,09	0,07	0,08	—	—
WS ₂	0,09	0,09	—	—	—

passé de l'oxyde simple ZnO à l'oxyde mixte 2 ZnO, Cr₂O₃. Ce dernier fait peut être rapproché de la diminution de l'énergie d'activation de chimisorption, observée par *Taylor* et mentionnée dans notre mémoire précédent¹). Il constitue, à nos yeux, une nouvelle preuve de l'intérêt que revêt l'étude des propriétés électriques des catalyseurs pour la compréhension des phénomènes de la catalyse hétérogène.

Nous tenons à remercier:

MM. les Professeurs *E. Briner* et *B. P. Susz*, dont l'intérêt et l'encouragement constants nous furent des plus précieux;

le Comité de Direction de la *CIBA, Société Anonyme*, ainsi que MM. les Directeurs qui se sont succédé à la tête de l'Usine de Monthey de cette société. Nous devons à leur aide et à leur compréhension d'avoir pu trouver le temps nécessaire, en plus de celui requis par notre activité professionnelle, pour nous vouer à l'achèvement de ce travail, tant à l'Université de Genève que dans les laboratoires de l'Usine de Monthey de la *CIBA, Société Anonyme*.

RÉSUMÉ.

Nous exposons la méthode, fondée sur les principes indiqués par *Völkl*, que nous avons élaborée pour la détermination de la conductibilité électrique spécifique des semi-conducteurs pulvérulents.

Cette méthode, vérifiée sur des semi-conducteurs dont la conductibilité électrique spécifique a déjà été déterminée par divers auteurs et par des procédés différents, se révèle applicable aux poudres pouvant être obtenues sous forme de granules de résistance mécanique suffisamment élevée.

A l'aide de cette méthode on a déterminé la conductibilité électrique spécifique de deux semi-conducteurs, WS₂ et 2 ZnO, Cr₂O₃, dont les propriétés catalytiques ont été étudiées dans un précédent mémoire; les mesures ont été faites à diverses températures, dans le vide et en atmosphère d'air, d'azote, d'oxygène ou d'hydrogène.

Les résultats obtenus sont utilisés pour le calcul de l'énergie d'ionisation interne des semi-conducteurs suivants: ZnO; CuO; 2 ZnO, Cr₂O₃; WS₂.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève.

Laboratoires de l'Usine de Monthey de la
CIBA, Société Anonyme.