L'effet photoélectrique de quelques cristaux semiconducteurs - II. proustite, pyrargyrite, bournonite, molybdénite

G. Athanasiu

▶ **To cite this version:**

G. Athanasiu. L'effet photoélectrique de quelques cristaux semiconducteurs - II. proustite, pyrargyrite, bournonite, molybdénite. Journal de Physique et le Radium, 1934, 5 (3), pp.132-140. 10.1051/jphys-rad:0193400503013200 . jpa-00233211

HAL Id: jpa-00233211
https://hal.science/jpa-00233211

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

L'EFFET PHOTOÉLECTRIQUE DE QUELQUES CRISTAUX SEMICONDUCTEURS
II. PROUSTITE, PYRARGYRITE, BOURNONITE, MOLYBDÉNITE

Par G. ATHANASIU.
Maître de Conférences à l'Université de Cluj (Roumanie).

Sommaire. — Dans ce travail on a étudié l'effet photoélectrique des cristaux suivants : proustite, pyrargyrite, bournonite, molybdénite.

Pour la proustite et pour la pyrargyrite on a trouvé des effets résiduels ressemblant à ceux montrés par l'argentite. Les maxima de sensibilité se produisent pour les radiations suivantes : proustite 0,580 μ; pyrargyrite 0,620 μ; molybdénite 0,800 — 0,900 μ. Pour la proustite et pour la pyrargyrite les maxima de l'effet photoélectrique se produisent pour les radiations où commence la région de forte absorption optique de ces cristaux. On a comparé l'effet photoélectrique de chaque cristal à l'effet de photoconductance étudié sur les mêmes cristaux, mais sans éclairer les électrodes, surtout par W. W. Coblentz et ses collaborateurs. On a confirmé pour ces cristaux, le résultat trouvé pour l'argentite et pour l'achantite : *Les radiations donnant l'effet photoélectrique maximum à la température habituelle coïncident avec les radiations provoquant le maximum de la photoconductance à de basses températures* (— 100° à — 150°C). On a essayé une explication de cette coïncidence.

Pour d'autres cristaux comme sont par exemple *la hessite*, *la sylvanite*, *la nagyagite*, on a mis en évidence un très grand effet thermo-électrique.

L'étude de l'effet photoélectrique des cristaux semiconducteurs a été continuée sur d'autres cristaux qui, tout comme l'argentite et la cuprite, donnent l'effet photoélectrique sans potentiel auxiliaire : proustite, pyrargyrite, bournonite, molybdénite.

1. **Proustite**, $Ag_3(AsS_3)$. — Les expériences ont porté sur un grand cristal unique et sur plusieurs petits cristaux de proustite provenant de Jachimow. Ces cristaux possèdent une grande résistance électrique et sont très cassants, ressemblant, à ces deux points de vue, aux cristaux de cuprite.

Au point de vue qualitatif le sens de l'effet photoélectrique est *positif* (du même sens que pour la cuprite) en lumière totale, pour des piles formées depuis quelque temps. Il arrive quelquefois que la lumière totale d'une lampe à filament de tungstène donne, immédiatement après formation de la pile, un effet photoélectrique *négatif*. Ceci s'explique par le fait que les radiations de longueur d'onde plus grande que 0,650 μ donnent, pour certaines piles à proustite, un effet négatif, et comme l'énergie des radiations de $\lambda > 0{,}650\ \mu$ est beaucoup plus grande que celle des radiations de $\lambda < 0{,}650\ \mu$ (qui donnent l'effet positif) on comprend que l'effet négatif puisse prévaloir. Cet effet négatif peut être supprimé par une polarisation positive du cristal.

L'effet photoélectrique (positif) croît un peu si on applique au cristal un potentiel auxiliaire du même sens (polarisation positive); l'accroissement de l'effet photoélectrique n'est pas proportionnel au potentiel appliqué. Cet effet positif, qui est l'effet normal des cristaux de proustite, peut être renversé à l'aide d'une force électromotrice de signe contraire, mais ce renversement s'obtient beaucoup plus difficilement que pour l'argentite. Comme pour l'argentite on remarque des effets pouvant être interprétés comme étant dus à une conduction électrolytique du cristal. Si le cristal a été polarisé durant quelque temps négativement, l'effet photoélectrique obtenu ensuite, après avoir supprimé tout potentiel de polarisation est beaucoup plus grand par comparaison à ce qu'il était avant la polarisation. De même, l'effet négatif, mentionné plus haut, devient plus grand après une polarisation positive du cristal.

Courbes de sensibilité. — Dans la figure 1 sont reproduites deux courbes de sensibilité I et II. La première (I) est obtenue avec un grand cristal unique de proustite, avec grille d'*argent*. La courbe II est obtenue avec plusieurs fragments, très petits, de proustite et avec grille-électrode de cuivre. L'échelle des ordonnées est 10 fois plus petite pour la courbe I que pour la courbe II.

Les courbes montrent un maximum de sensibilité, très net, pour la radiation 0,580 μ. La courbe I montre, en outre, un effet photoélectrique négatif pour les radiations plus grandes que λ 0,650 μ.

La figure 2 montre la courbe de sensibilité obtenue avec le même grand cristal de proustite, mais dont la face éclairée avait été bien aplanie par décapage sur du papier d'émeri. La grille-électrode était de platine.

On voit que la sensibilité est maintenant beaucoup plus grande. Le maximum reste toujours λ à 0,580 μ; la courbe montre aussi la tendance de présenter un maximum vers λ 0,400 μ ou plus loin dans le violet.

(1) *J. Phys.*, 1934, t. 5, p. 85.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:0193400503013200

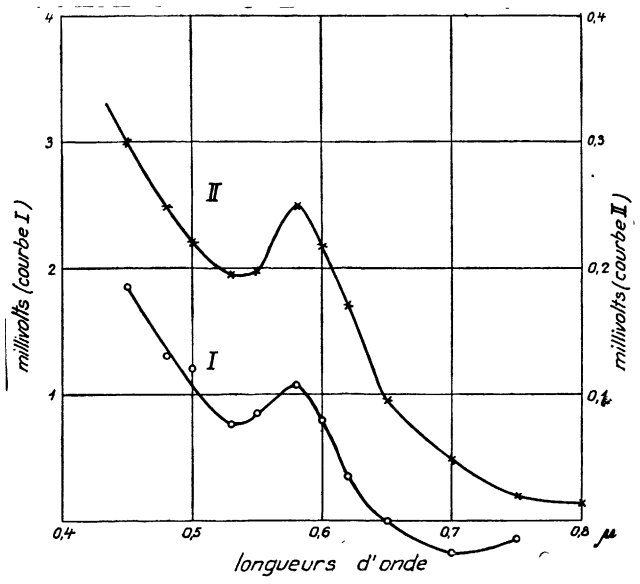

Fig. 1. — Proustite.

Ce cristal de proustite donnait les plus grandes déviations au galvanomètre : ainsi la radiation monochromatique λ 0,600 μ provoquait une déviation de 90 divisions.

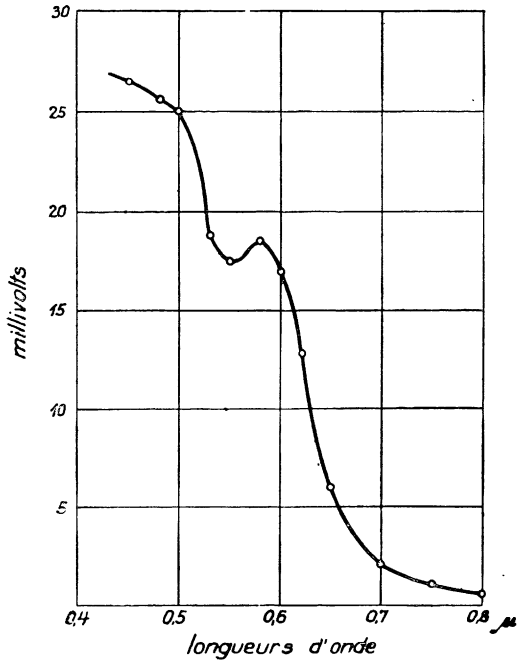

Fig. 2. — Proustite.

La figure 3 montre l'effet d'un potentiel de polarisation positif. La courbe I donne l'effet photoélectrique sans aucun potentiel auxiliaire et la courbe II donne l'effet obtenu avec un potentiel de + 0,2 volt dans le circuit. L'expérience porte sur le grand cristal de proustite, l'électrode éclairée étant la grille de platine.

Les courbes montrent que le maximum de sensibilité est resté à sa place, λ 0,580 μ, pendant que la sensibilité est devenue environ 3 fois plus grande pour toutes les radiations.

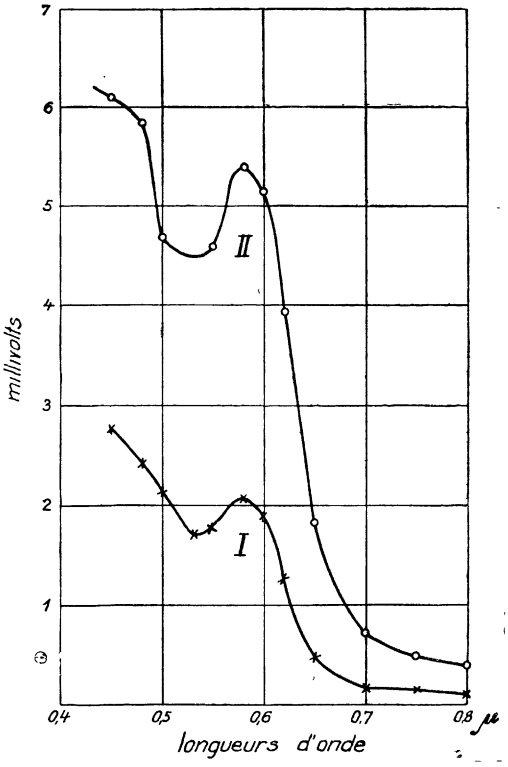

Fig. 3. — Proustite, effet d'un potentiel auxiliaire.

Le maximum situé à λ 0,580 μ coïncide avec le commencement de la région de forte absorption de la proustite (1).

Les expériences de W. W. Coblentz (2), sur la photoconductance de la proustite, montrent, à la température habituelle, un maximum vers λ 0,300 μ dans l'ultraviolet et un autre, à peine indiqué, à λ 0,610 μ. A mesure que la température diminue, le maximum de l'ultraviolet s'atténue et il est remplacé par un maximum situé à λ 0,580 μ. A la température de — 167°C les courbes ne montrent plus que ce dernier maximum, qui coïncide donc avec le maximum de l'effet photoélectrique mesuré à la température ordinaire.

Rappelons que dans les expériences de photoconductance, de Coblentz, les électrodes n'étaient pas éclairées. Cette observation s'applique aussi aux autres cristaux.

2. Pyrargyrite. $Ag_3(SbS_3)$. — J'ai expérimenté sur

(1) B. Gudden, *Lichtelektrische Erscheinungen*, J. Springer, Berlin 1928, p. 172.

(2) W. W. Coblentz, Spectrophotoelectrical Sensitivity of Proustite, *Sc. Pap. Bureau of Standards*, 1921, n° 412, p. 179.

plusieurs échantillons de pyrargyrite provenant d'Andreasberg (Harz), de Freiberg (Saxe) et sur deux cristaux de provenance incertaine.

Quelques exemplaires étaient plus opaques que les autres et présentaient une surface de couleur foncée; leur courbe de sensibilité est, comme on le verra, différente de celle des exemplaires clairs.

Au point de vue qualitatif les phénomènes observés sont très ressemblants à ceux décrits pour la proustite. L'effet photoélectrique est positif et on peut le renverser, mais plus difficilement que pour l'argentite, en polarisant le cristal négativement. Dans une des expériences par exemple, l'effet photoélectrique positif provoqué par la radiation 0,620 μ était renversé seulement à l'aide d'une force électromotrice de polarisation de — 0,56 volt.

Tout comme pour la proustite, on observe quelquefois des effets contraires provoqués par des radiations différentes. Ces effets ont été observés surtout avec des grilles-électrodes d'argent ou de cuivre. L'effet photoélectrique négatif peut être supprimé si l'on polarise le cristal positivement. On observe aussi que l'effet photoélectrique positif devient plus grand après une polarisation temporaire négative et inversement.

Courbes de sensibilité. — La figure 4 donne deux courbes de sensibilité obtenues sur un cristal de pyrargyrite de Freiberg. La grille-électrode était de platine ; aucune force électromotrice auxiliaire.

Les courbes présentent un maximum très net de sensibilité vers λ 0,620 μ et un autre, à peine marqué, vers λ 0,530 μ; sur beaucoup de courbes, ce dernier maximum manque. Enfin la sensibilité croît encore quand on avance vers le violet. Le grand cristal de pyrargyrite donnait les plus fortes déviations au galvanomètre : la radiation monochromatique 0,620 μ provoquait une déviation de 28 mm. Les échantillons de pyrargyrite plus foncés donnent des courbes de sensibilité comme celles reproduites dans la figure 5. Les deux courbes se rapportent à un grand cristal à surface gris-foncé, provenant d'Andreasberg. La grille-électrode est de platine. La sensibilité est donnée en divisions de l'échelle du galvanomètre rapportées à l'énergie des radiations.

Pour ce cristal, la sensibilité diminue donc constamment à partir du violet vers le rouge. Le maximum de λ 0,620 μ, si caractéristique pour les autres cristaux de pyrargyrite, n'existe pas sur ces courbes.

Nous avons dit que pour certains montages, on observe des effets contraires produits par des radiations différentes. Ainsi quelques expériences effectuées avec un grand cristal transparent de Freiberg, montraient pour des radiations de $\lambda < 0{,}620$ à 0,630 μ un effet positif et pour des radiations de $\lambda > 0{,}620$ à 0.630 μ un effet négatif. Il est à remarquer que pour les radiations de 0,600 à 0,630 μ le galvanomètre accuse d'abord une très faible déviation positive qui change très vite de signe durant l'éclairement. Le courant positif n'est pas d'origine thermo-électrique.

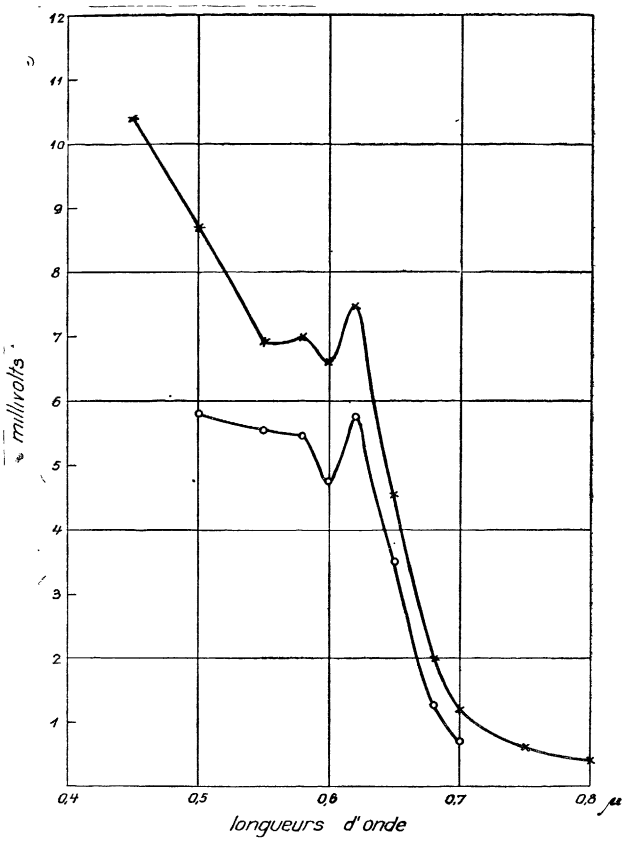

Fig. 4. — Pyrargyrite.

Enfin nous donnons dans la figure 6 l'effet d'un potentiel auxiliaire. Les courbes se rapportent au grand cristal transparent de Freiberg. L'électrode-grille est

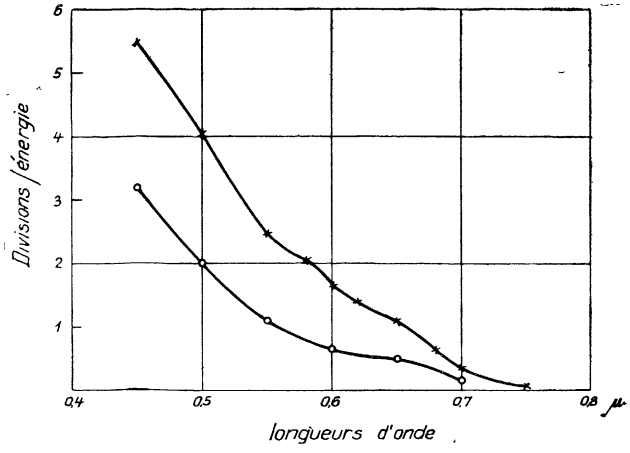

Fig. 5. — Pyrargyrite de couleur foncée.

en platine. La courbe I est obtenue sans aucun potentiel auxiliaire; la courbe II avec un potentiel de + 0,08 volts dans le circuit.

On remarque sur les deux courbes le maximum situé

à λ 0,620 μ ; sa place n'a pas changée par l'introduction de la force électromotrice auxiliaire, mais la sensibilité est devenue beaucoup plus grande.

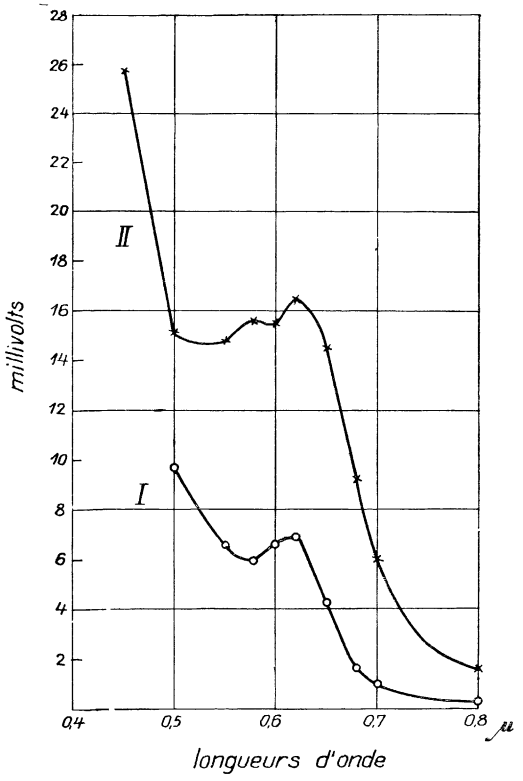

Fig. 6. — Pyrargyrite, effet d'un potentiel auxiliaire.

Comparaison avec d'autres expériences. — Notons d'abord que le maximum de 0,620 μ correspond, tout comme pour la proustite, à l'endroit du spectre où commence la forte absorption du cristal quand on avance des grandes vers les petites longueurs d'onde (1). Les cristaux de couleur plus foncée, comme est celui utilisé pour la courbe de la figure 5, ont le pouvoir absorbant modifié, ce qui explique l'allure différente des courbes de sensibilité obtenues.

Dans les expériences de Coblentz et Eckford (2) sur la photoconductance de la pyrargyrite l'allure des courbes obtenues diffère, comme pour les autres cristaux, avec la température. A la température habituelle, la courbe ne montre qu'un maximum plat dans le violet vers λ 0.440 μ. Dès que la température s'abaisse, le maximum situé vers λ 0,630 μ s'accentue et à la température de — 137°C, les courbes ne montrent plus que ce dernier maximum, très accusé. Donc, dans ce cas aussi, la radiation donnant l'effet photoélectrique maximum coïncide avec celle donnant, dans les expériences de Coblentz, la plus grande photoconductance, à des basses températures.

3. **Bournonite**, PbCu (SbS_3). — J'ai obtenu des effets photoélectriques assez grands pour se prêter à la mesure de la sensibilité dans le spectre, sur deux exemplaires de bournonite : 1. Un bel exemplaire de bournonite de Baia-Sprie (Roumanie) de 3,5 mm d'épaisseur et de 30-40 mm^2 environ de surface et qui présentait deux faces naturelles (001) bien planes et 2. Un cristal plus petit provenant de Capnic (Roumanie) ; ce dernier avait une épaisseur de 1,65 mm.

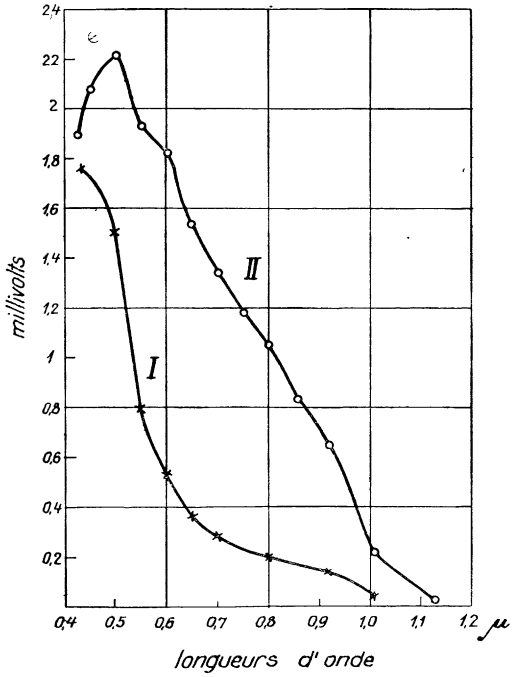

Fig. 7. — Bournonite.

Ces cristaux donnaient des effets photoélectriques *positifs*. Les courbes de sensibilité sont reproduites dans la figure 7. La courbe I se rapporte au grand cristal de bournonite de Baia-Sprie, l'électrode-grille étant de cuivre. La courbe II se rapporte au petit cristal de Capnic avec grille électode de platine. Dans les deux cas, aucune force électromotrice n'est pas introduite dans le circuit.

La courbe II montre un maximum de sensibilité à λ 0,500 μ ; la sensibilité diminue ensuite rapidement vers les grandes longueurs d'onde pour s'annuler vers λ 1,1 — 1,2 μ. Pour la courbe I, le maximum est situé vers des longueurs d'onde plus courtes : λ 0,450 ou λ 0,400 μ.

La figure 8 montre l'effet d'un potentiel auxiliaire de + 1 volt, sur le cristal de bournonite de Capnic ; électrode-grille de platine.

La courbe I, représentée aussi en pointillé à une échelle 10 fois plus grande pour les ordonnées, est la

(1) B. Gudden, *loc. cit.*, situe cet endroit du spectre à λ 0,630 μ.
(2) W. W. Coblentz et J. F. Eckford, *Sc. Pap. Bureau of Standards*, 1922, n° 451, t. 18, p. 353.

courbe de sensibilité obtenue sans potentiel auxiliaire ; elle est identique à la courbe II de la figure 7. La courbe II est la courbe obtenue avec le potentiel auxiliaire. On voit que la sensibilité est devenue 10 fois environ plus grande ; elle s'est accrue un peu plus dans la région rouge et infra-rouge du spectre (0,7—1,1 μ) que dans la région bleue. Le maximum de sensibilité (λ 0,500 μ) et le seuil de sensibilité (λ 1,1 — 1,2 μ) n'ont pas changé de place.

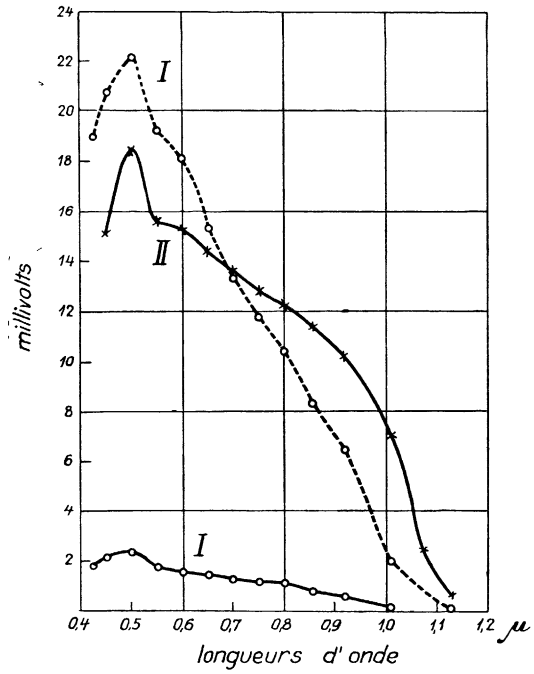

Fig. 8. — Bournonite, effet d'un potentiel auxiliaire.

Comparaison avec d'autres expériences. — Dans les expériences de Coblentz et Eckford (1) sur la photoconductance de la bournonite, la courbe présente, à la température habituelle, un maximum peu accusé vers λ 0,550 μ et un autre maximum vers λ 0,950 μ. Le seuil de sensibilité se trouve vers λ 1,1 — 1,2 μ. Quand la température s'abaisse, le maximum de λ 0,950 μ disparaît et la sensibilité diminue constamment à partir de λ 0,600 μ jusqu'à 1,1 μ où elle s'annule (fig. 9 du travail cité). Cette courbe de photoconductance aux basses températures (— 132°C) est très ressemblante aux courbes obtenues par nous pour l'effet photoélectrique de la bournonite. Donc, dans ce cas aussi, les courbes de sensibilité de l'effet photoélectrique reproduites dans les figures 7 et 8 ressemblent aux courbes obtenues aux basses températures dans les expériences citées de photoconductance.

4. Molybdénite. — J'ai obtenu un effet photoélectrique très net sur un grand cristal de molybdénite d'Okanogan (Washington). Ce cristal avait une épaisseur de 6 mm et une surface utile de 1 cm² environ. Avec une électrode-grille de platine et sans aucun potentiel auxiliaire, j'ai obtenu un effet photoélectrique *positif*. La sensibilité dans le spectre est donnée par les courbes de la figure 9.

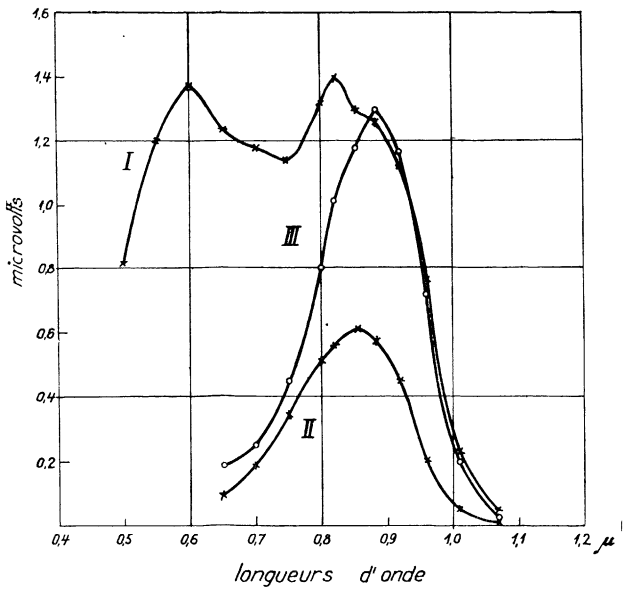

Fig. 9. — Molybdénite.

La courbe I se rapporte à l'une des faces du cristal, les courbes II et III à la face opposée, dont l'aspect était gris-fer mat. La courbe I montre un maximum de sensibilité vers λ 0,600 μ et un autre maximum compris entre λ 0,800 et 0,900 μ. Les courbes II et III ne montrent que le maximum situé entre λ 0,800 — 0,900 μ. Le seuil de sensibilité vers l'infra-rouge de toutes les courbes est placé vers λ 1,1 μ. Ces faits montrent que l'allure de la courbe de sensibilité photoélectrique de la molybdénite dépend de l'état de la surface éclairée. Pour la première face du cristal (courbe I), par exemple, si l'on enlève par clivage quelques feuillets très minces dans le but d'obtenir une surface plus fraîche, l'effet photoélectrique diminue dans une si grande mesure qu'il n'est plus possible de mesurer la sensibilité dans le spectre. D'autre échantillons de molybdénite que j'ai eu à ma disposition, sous forme des feuillets très minces obtenus par clivage, ne m'ont donné aucun effet photoélectrique et ils ne montraient, quand on les éclairait, qu'un faible courant thermo-électrique *négatif*.

Coblentz et ses collaborateurs (1) ont fait une étude approfondie des propriétés électriques, optiques et de la photoconductance de la molybdénite. En ce qui concerne les propriétés optiques, ces auteurs ont

(1) W. W. Coblentz et J. F. Eckford, *loc. cit.*

(1) Voir surtout : W. W. Coblentz et H. Kahler, *Sc. Pap. Bureau of Standards*, 1919, n° 338, p. 121.

montré que l'absorption optique de la molybdénite garde dans l'infra-rouge une valeur faible, mais constante entre λ 2,5 — 1,1 μ, ensuite pour des longueurs d'onde plus petites l'absorption augmente brusquement à partir de 1 — 1,1 μ.

La photoconductance maximum est obtenue, à la température habituelle, vers la radiation 1 μ; un autre maximum se trouvant vers λ 1,8 μ. Quand la température diminue, le maximum de λ 1 μ se déplace vers les petites longueurs d'onde et le maximum de λ 1,8 μ tend à disparaître. A la température de — 142°C, le maximum de la photoconductance est situé entre λ 0,8 et 0,9 μ (voir surtout fig. 20 du travail cité).

En comparant ces résultats avec les expériences ici décrites sur l'effet photoélectrique de la molybdénite, sans potentiel auxiliaire, on constate les faits suivants : Le seuil, vers l'infra-rouge des courbes de sensibilité photoélectrique coïncide avec le commencement de la forte absorption optique du cristal; le maximum de sensibilité se trouve dans la région du spectre où l'absorption augmente très vite. La courbe de sensibilité photoélectrique se rapproche de la courbe de la photoconductance obtenue à des basses températures. Dans un travail plus récent que celui cité précédemment, Coblentz (1) étudie aussi l'effet photoélectrique, sans potentiel auxiliaire, de la molybdénite. Il appelle cet effet « effet actinoélectrique ». Les courbes obtenues par moi sont en accord avec celles obtenues par Coblentz (voir surtout les courbes données dans les figures 12, 13, 14 et 18 du travail cité de Coblentz.

5. **Stéphanite**, $Ag_5 (SbS_4)$. — Plusieurs échantillons de Stéphanite de Hodruše (Tchéco-Slov.) et de Freiberg (Saxe), avec électrode-grille de platine m'ont donné un effet photoélectrique *positif*. Mais cet effet était toujours trop petit pour qu'on puisse faire une mesure correcte de sensibilité dans le spectre. Une lampe à filament de tungstène de 60 watts, placée à une distance de 40 cm, donnait dans les cas les plus favorables un effet photoélectrique de 15 divisions sur l'échelle du galvanomètre.

Pour certains montages on observait, en éclairant, d'abord un très faible effet négatif et ensuite l'effet positif signalé. J'ai vérifié que cet effet positif, obtenu sur la stéphanite, n'est pas d'origine thermo-électrique.

Les cristaux étudiés de stéphanite montraient aussi l'effet de photoconductance.

Avec la stéphanite est close la série des cristaux qui, parmi ceux que j'ai pu essayer, ont montré nettement l'effet photoélectrique dans les conditions, décrites, de mes expériences. Les autres cristaux essayés m'ont donné seulement l'effet de photoconductance ou l'effet thermo-électrique.

6. **Antimonite**. — J'ai expérimenté sur beaucoup de très beaux échantillons d'antimonite de Baia-Sprie (Roumanie) et sur un très grand exemplaire de Val. Fenes, Cluj (Roumanie). Aucun de ces cristaux n'a montré l'effet photoélectrique mais tous montraient très bien l'effet de photoconductance. A vrai dire le grand cristal de Fenes, donnait, quand il était éclairé de très près avec la lumière totale d'une lampe de 60 watts, un faible courant; mais comme, dans ce cas, le dispositif montrait, à l'obscurité, un très faible courant initial je crois qu'il faut attribuer le courant observé à la lumière, à l'augmentation du courant initial par l'effet de photoconductance.

Les courbes qui suivent se rapportent donc seulement à l'effet de photoconductance avec éclairage de l'électrode-grille dans une direction parallèle au courant, comme dans toutes les expériences de ce travail.

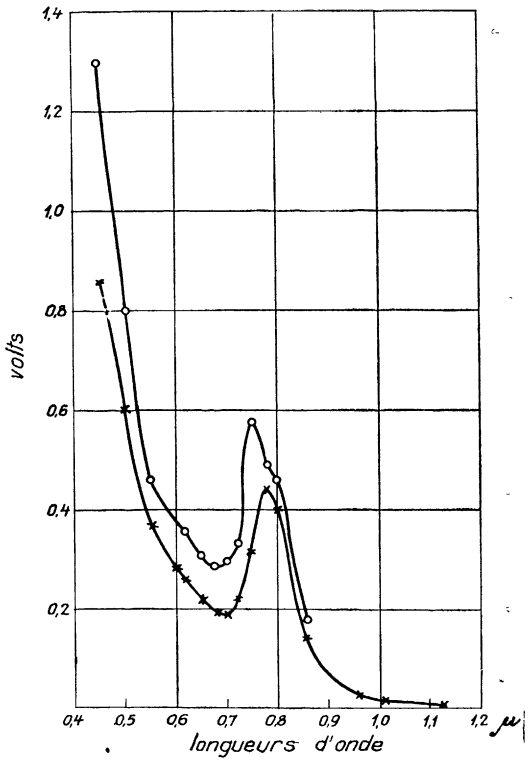

Fig. 10. — Antimonite.

La figure 10 donne deux courbes obtenues sur un cristal de Baia-Sprie, avec 10 volts en série dans le circuit, l'électrode-grille étant en platine.

La courbe I montre un maximum de sensibilité à λ 0,750 μ et la courbe II montre un maximum à λ 0,780 μ, un minimum vers λ 0,680 — 0,700 μ et ensuite la sensibilité croît très vite quand on avance dans le vert et le bleu.

La figure 11 donne deux courbes obtenues avec le cristal de Val. Fenes. Ce cristal présentait une face polie de 10 cm^2 euviron et une épaisseur de 4 mm. La

(1) W.-W. Coblentz, *Sc. Pap. Bureau of Standards*, 1924, n° 486, t. 19, p. 375.

grille-électrode était de platine, le potentiel auxiliaire de + 6 volts pour la courbe I et + 8 volts pour la courbe II.

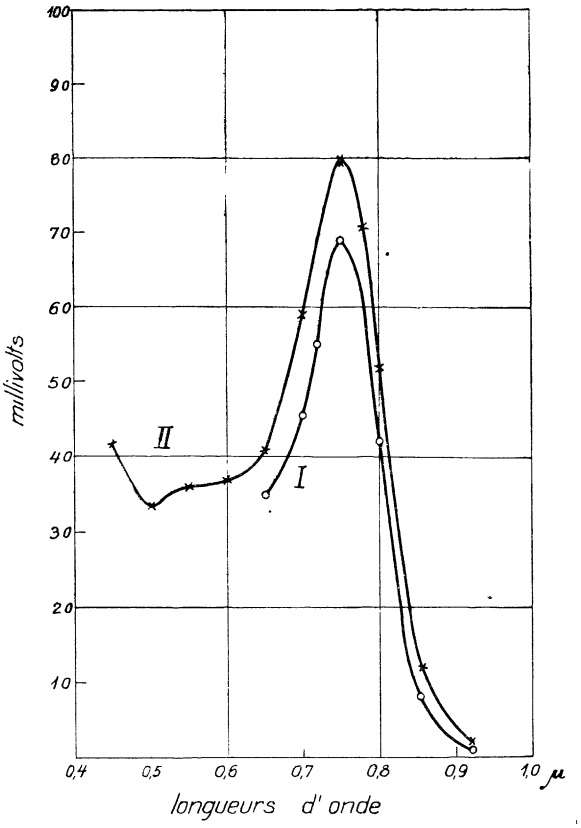

Fig. 11. — Antimonite, photoconductance.

Les deux courbes montrent le maximum très net pour λ 0,750 μ. Le seuil de sensibilité, vers l'infra-rouge, est situé entre λ 0,800 et 0,900 μ.

Ces courbes montrant un maximum à λ 0,750 μ sont très ressemblantes à celles déterminées par Coblentz qui trouve que le maximum de sensibilité de l'antimonite, qu'il avait étudiée, se place vers λ 0,780 μ à la température habituelle et vers λ 0,750 μ à la température de — 100°C.

7. Forces électromotrices thermo-électriques. — Au cours de ce travail j'ai essayé un grand nombre d'autres cristaux qui ne présentaient pas d'effet photo-électrique dans les conditions de mon travail, mais qui présentaient souvent un effet thermo-électrique très marqué. La sensibilité thermo-électrique du cristal était essayée en approchant, à une dizaine de cm du dispositif de la fig. 1 un morceau de métal bien chaud (mais non rouge). Il est possible qu'un certain nombre de ces cristaux soient sensibles pour des radiations du proche infra-rouge situées au delà de λ 1,4 μ. Le dispositif optique utilisé par moi ne permettant pas d'explorer la région spectrale des longueurs d'onde plus grandes que λ 1, 4 μ, j'ai classé sous le nom « d'effet thermo-électrique » les effets produits par la radiation totale du métal chaud. Il est clair que les cristaux signalés ici, comme donnant un effet thermoélectrique, devraient être étudiés à l'aide d'un dispositif optique donnant des radiations monochromatiques dans une région spectrale étendue, aussi loin que possible, dans l'infra-rouge.

Ce travail reste à faire. Pour le moment je signale ici, d'une façon qualitative, les cristaux qui, dans les conditions indiquées, ont montré une sensibilité thermo-électrique.

L'effet thermo-électrique est important surtout pour les cristaux de très faible résistivité et il peut être mis en évidence à l'aide du cadre de petite résistance du galvanomètre, cadre qui avait seulement 6 Ω. Le sens *positif* ou *négatif* de l'effet thermo-électrique a la même signification que pour l'effet photoélectrique.

La Hessite (Ag_2 Te) de Boteș (Roumanie) avec électrode de platine ou de cuivre montre *un très grand effet thermo-électrique positif.*

La Sylvanite (Au, Ag) (Te_4) de Baia de Arieș (Roumanie) avec électrode de cuivre donne un faible effet positif; avec électrode de platine, elle donne un *très grand effet positif.*

La Nagyagite (Pb_x Au_y) (Te, Sb, S)$_z$ de Săcărâmb (Roumanie) avec électrode de platine : *très grand effet positif.*

La Galène avec électrode de cuivre : *très grand effet négatif.*

La Bismutine de Bolivie, avec électrode de cuivre : effet positif.

La Tétraédrite de Capnic (Roumanie), sous la forme d'un beau cristal unique avec électrode de cuivre ou de platine, donnait un effet thermo-électrique négatif.

La Pyrite sous la forme d'un grand cristal cubique de 12 mm de côté, avec électrode de cuivre : assez grand effet positif. D'autres cristaux plus petits, provenant de diverses mines de Transylvanie, donnaient, dans les mêmes conditions, les uns l'effet positif, les autres un effet thermo-électrique négatif.

La Pyrrhotine (sulfure de fer hexagonal) sous la forme d'un grand cristal avec face polie, électrode de cuivre : faible effet négatif.

La Coveline (CuS) de Colorado, avec électrode de platine, donnait un faible effet négatif.

L'Enargite ($As\ S_4$) (Cu_3) de Colorado, avec électrode de platine, donnait un effet thermo-électrique négatif.

8. Résumé et conclusion. — On a étudié, dans ce travail, ainsi que dans le travail précédent (1), l'effet photoélectrique de quelques cristaux semi-conducteurs. Les expériences étaient disposées de manière que la

(1) W. W. Coblentz, *Sc. Pap. Bureau of Standards*, 1920, n° **398**, p. 601, figure 2.

(1) *J. Phys.*, 1934, t. 5, p. 85.

lumière éclairait une des électrodes dans la direction du courant qui parcourt le cristal quand il est éclairé. Pour multiplier les points de contacts éclairés on a utilisé des électrodes-grille.

Pour certains cristaux l'effet obtenu a été assez grand pour permettre des mesures en lumière monochromatique. On a pu, pour ces cristaux, déterminer la courbe de sensibilité dans le spectre visible et proche infra-rouge dans la région λ 0.400 — 1,4 μ. Ces courbes de sensibilité ont été tracées sans faire la correction concernant l'absorption optique du cristal, ni la correction résultant du fait que l'effet photoélectrique n'est pas proportionnel à l'intensité lumineuse.

Un des buts de ces expériences était de comparer les courbes de sensibilité ainsi obtenues avec les courbes de variation de la photoconductance dans le spectre obtenues, pour les mêmes cristaux, mais sans éclairer les électrodes, surtout par W. W. Coblentz et ses collaborateurs. Les courbes de photoconductance, données par ces auteurs, sont obtenues elles aussi, sans faire les deux corrections mentionnées. De ce fait la comparaison entre les deux séries d'expériences est parfaitement justifiée.

Les cristaux pour lesquels j'ai pu déterminer les courbes de sensibilité de l'effet photoélectrique sont : *argentite*, *achantite*, *cuprite*, *proustite*, *pyragryrite*, *bournonite* (de Baia Sprie) et *molybdénite* (de Okanogan).

Pour la *stéphanite* l'effet, beaucoup plus petit, a pu être mis en évidence seulement en lumière totale.

Pour tous les cristaux mentionnés on a pu vérifier que l'effet mesuré n'est pas d'origine thermo-électrique.

L'*antimonite* (de Baia-Sprie et de Val. Feneş) a montré seulement l'effet de photoconductance.

Pour une série d'autres cristaux, énumérés dans le paragraphe précédent, on a obtenu seulement des effets d'origine thermo-électrique, quelquefois très importants. Parmi ces derniers cristaux je rappellerai ici seulement la *hessite* (de Boteş), la *sylvanite* (de Baia de Arieş) et la *nagyagite* (de Săcărâmb).

Au point de vue qualitatif l'expérience montre, surtout pour l'argentite, la proustite et pour la pyrargyrite, que l'effet d'un potentiel auxiliaire n'est pas instantané et que le cristal réagit avec une certaine inertie à ces changements. Cette inertie peut être expliquée le plus facilement en admettant le caractère ionique de la conductance de ces cristaux, ce qui est en accord avec des observations d'autre nature faites par d'autres expérimentateurs.

Le sens de l'effet photoélectrique a été *positif* pour tous les cristaux sauf pour l'argentite pour laquelle il a été *négatif*. Le sens positif de l'effet photoélectrique est contraire à celui que l'on devrait attendre si les électrons libérés par la lumière étaient simplement expulsés par la surface du cristal et captés par la grille-électrode.

(1) Le courant circule à l'extérieur dans le sens grille éclairée-galvanomètre; les électrons se déplaçant dans le sens grille-éclairée-cristal-électrode non éclairée.

Sans doute la différence de potentiel de contact grille-cristal empêche cette expulsion des électrons, leur vitesse initiale n'étant pas suffisante pour vaincre le potentiel de contact. Cette explication est appuyée par la constatation que le sens de l'effet peut être souvent changé par introduction d'un potentiel auxiliaire, négatif, dans le circuit.

Pour les cristaux de cuprite le sens de l'effet obtenu est le même que pour les lames de cuivre recouvertes de sous-oxyde de cuivre par la méthode du four électrique. Mais, on voit qu'en considérant ces cristaux, on doit pouvoir expliquer le sens de l'effet photoélectrique sans faire appel à une dissymétrie des deux surfaces opposées du sous-oxyde, comme c'est le cas pour les piles à couche de barrage car, dans le cas du cristal monté dans le dispositif décrit (fig. 1 du travail précédent), les deux contacts grille-cristal sont identiques sur les deux faces opposées du cristal, avec cette seule différence que l'un des contacts est éclairé et l'autre non.

Le sens positif du courant obtenu pour la cuprite et pour tous les autres cristaux, en exceptant l'argentite, pourrait être expliqué par la diffusion des électrons. Dans les couches successives, en profondeur, du cristal éclairé, le nombre des électrons photoélectriques diminue exponentiellement à mesure que la lumière est absorbée. On peut envisager alors une diffusion des électrons des couches supérieures du cristal, vers l'intérieur, où ils sont en nombre plus petit. On a ainsi un courant électronique dont le sens est bien celui observé expérimentalement. Une pareille explication a été proposée par exemple par H. Dember pour la cuprite (*Physik.*, 1931, t. **32**, p. 856).

La comparaison des courbes de sensibilité photoélectrique, avec les courbes de photoconductance, obtenues sans éclairer les électrodes, a conduit aux résultats suivants :

Les radiations provoquant l'effet photoélectrique maximum, à la température habituelle, coïncident avec celles pour lesquelles la photoconductance est maximum à des basses températures (— 100° à — 150° C.) comme il a été prouvé pour chaque cristal. Les cas les plus caractéristiques sont ceux observés sur la proustite et sur la pyrargyrite. Pour ces cristaux les courbes de photoconductance présentent, à la température habituelle, un maximum dans l'ultra-violet (proustite) ou dans le bleu (pyrargyrite); à mesure que la température diminue des nouveaux maxima apparaissent à λ 0,580 μ pour la proustite et à λ 0,620 μ pour la pyrargyrite. Vers — 130° C les courbes de photoconductance ne présentent plus que ces deux derniers maxima. Les courbes photoélectriques présentent les mêmes maxima.

Pour les autres cristaux le maximum de la photoconductance, existant dès la température habituelle, se déplace un peu vers les petites longueurs d'onde

(1) A la température habituelle ces maxima étaient à peine, ou pas du tout, marqués

quand la température diminue. Ainsi pour l'argentite le maximum de photoconductance se déplace de λ 1,35 μ à 1,1 μ quand la température descend de + 19° à — 110° C. Pour la molybdénite il se déplace de λ 1 μ à λ 0,850 μ environ quand la température atteint — 142° C. C'est toujours avec ces derniers maxima, obtenus à des basses températures pour la photoconductance, que coïncident les maxima de sensibilité photoélectrique, déterminés à la température habituelle dans ce travail.

Cette coïncidence ne doit pas toutefois être regardée comme rigoureuse, car les maxima de la photoconductance se déplacent, comme on l'a dit, avec la température et d'autre part les maxima des courbes de sensibilité photoélectrique, d'après les quelques expériences que l'on possède, se déplacent eux aussi légèrement vers les petites longueurs d'onde quand la température descend. Ainsi par exemple dans le travail cité de G. Barth et H. Dember sur la cuprite, le maximum de sensibilité se déplace de λ 0,620 à 0,640 μ quand la température s'abaisse de + 14° à — 59° C. La coïncidence des maxima sera donc rigoureuse pour une certaine température, basse pour la photoconductance, et une certaine température, variant autour de la température habituelle, pour l'effet photoélectrique.

Quand on abaisse la température, la résistance électrique de tous les cristaux étudiés devient plus grande et dans les expériences de photoconductance de Coblentz il fallait augmenter le potentiel auxiliaire introduit dans le circuit pour avoir toujours la même déviation initiale au galvanomètre, quand la température diminuait. On pourrait supposer que le déplacement vers les petites longueurs d'onde des maxima de photoconductance ainsi que l'apparition de nouveaux maxima quand la température diminue, soit liés à l'augmentation du potentiel initial. Le fait que l'on obtient la même position des maxima pour l'effet photoélectrique, sans aucun potentiel dans le circuit dénote que la position des maxima ne dépend pas du potentiel. Dans le cas de nos expériences d'ailleurs, la position des maxima ne change pas quand on introduit dans le circuit des potentiels auxiliaires de l'ordre de 0 à 10 volts.

Pour expliquer le déplacement des maxima de sensibilité on doit donc faire intervenir seulement la variation de température. Un abaissement de température déplace un peu les seuils d'absorption vers les petites longueurs d'onde ce qui entraîne aussi le déplacement des maxima de photoconductance et des maxima de l'effet photoélectrique.

Il resterait à expliquer pourquoi dans le cas de l'effet photoélectrique, mesuré à la température habituelle, la position des maxima de sensibilité coïncide avec celle des maxima de la photoconductance mesurée à des basses températures. On peut en esquisser une explication basée sur le fait que les électrons photoélectriques se trouvent beaucoup plus près des électrodes, dans le cas des expériences sur l'effet photoélectrique, que dans les cas des expériences de photoconductance. En effet, dans les expériences de photoconductance on éclaire l'espace entre les électrodes séparées souvent par une distance de quelques millimètres ainsi que les électrons libérés par la lumière se trouvent en général à une distance assez grande des électrodes. Dans les expériences sur l'effet photoélectrique, au contraire, les électrons photoélectriques se trouvent au voisinage même de la grille-électrode. Faisons maintenant intervenir l'effet de la température sur le mouvement des électrons : A une température basse le nombre des électrons libérés par la lumière à l'intérieur du cristal est plus petit qu'à la température habituelle, mais leur libre parcours est beaucoup plus grand car ils sont moins gênés par les vibrations thermiques des particules du cristal. Certains maxima de la photoconductance ne peuvent, par suite, apparaître qu'à des températures assez basses. Dans les expériences sur l'effet photoélectrique la lumière agit sur des parties du cristal très rapprochées de la grille-électrode collectrice et par ce fait les électrons photoélectriques, qui seraient gênés dans leur mouvement par les vibrations thermiques des particules du cristal, s'ils avaient à parcourir une distance plus grande à l'intérieur ou à la surface du cristal, ne sont pas gênés, ou le sont beaucoup moins, et peuvent par conséquent produire, même à la température habituelle, l'effet observé.

Pour conclure j'ajoute que pour bien éclaircir les questions liées à l'effet photoélectrique des cristaux semi-conducteurs il serait souhaitable de faire encore des expériences ayant les buts suivants :

a) L'absorption optique des cristaux étudiés et sa variation avec la température.

b) Variation de l'effet photoélectrique avec la température.

c) Variation de l'effet photoélectrique avec l'intensité des radiations monochromatiques.

d) Influence éventuelle de la lumière polarisée.

De pareilles expériences, ajoutées à celles qui ont été décrites et à celles qui ont été mentionnées seulement dans ce travail, serviront comme point d'appui à toute théorie cherchant l'explication correcte de l'effet photoélectrique des cristaux semi-conducteurs.

Manuscrit reçu le 3 janvier 1934.