

# Metall-Tocken-Gleichrichter = Les redresseurs métalliques secs

Autor(en): **Christeler, A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Technische Mitteilungen / Schweizerische Telegraphen- und Telephonverwaltung = Bulletin technique / Administration des télégraphes et des téléphones suisses = Bollettino tecnico / Amministrazione dei telegrafi e dei telefoni svizzeri**

Band (Jahr): **22 (1944)**

Heft 4

PDF erstellt am: **25.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-873114>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

kann: Der Zustand der Unterbeschäftigung tritt ein, mit allen seinen bereits geschilderten schlimmen Folgen.

Die Ueberbeschäftigung kann also unter Umständen ebenfalls, wenn auch in der Regel erst in der Reaktion, zu sehr nachteiligen Erscheinungen führen. Es ist deshalb für die Industrie von grösster Bedeutung, auch die Frage von Betriebserweiterungen nur auf der Basis gründlicher Marktforschung oder — noch besser — auf Grund von gemeinsamer Bedürfnisabklärung zwischen Kunden und Lieferanten zu entscheiden.

\* \* \*

Die Kriegszeit hat die Industriebetriebe vor zahlreiche neue Schwierigkeiten gestellt. Diese

#### 4. Kriegsprobleme

sind in der Hauptsache durch die entstehende *Knappheit von Personal und Material* bedingt, andererseits durch die sich zwangsläufig ergebenden, verlängerten Lieferfristen u. a. m. Diese Schwierigkeiten sind gegenwärtig so verbreitet und auch bekannt, dass hier wenig darüber gesagt zu werden braucht.

Die *Personalknappheit* ist umständehalber wohl in der Apparate- und Maschinenindustrie ausgesprochener in Erscheinung getreten, als in irgendeinem anderen Zweig der nationalen Volkswirtschaft. Dieser Schwierigkeit kann bis zu einem bestimmten Grad durch Ueberstunden des am Arbeitsplatz verbliebenen Personals begegnet werden; immerhin wird kaum eine grössere Produktionsstundenvermehrung als 10 bis 15% erreicht. Es muss deshalb versucht werden, durch weitere Rationalisierungsmassnahmen, neue Hochleistungsmaschinen und Spezialwerkzeuge, die benötigte Produktion herauszubringen. Endlich bleibt noch der Weg der Vermehrung des unqualifizierten Personals, besonders der weiblichen Arbeitskräfte. Alle diese Massnahmen können längere Liefertermine der Industrie nicht entbehrlich machen.

Diesen muss wieder versucht werden, durch langfristige, gut überlegte Lieferungsprogramme zu begegnen oder sie doch annehmbar zu machen.

Die *Materialschwierigkeiten* sind in quantitativer Hinsicht in der Apparatebranche naturgemäss weniger gross als z. B. in der Grossmaschinen-Industrie. Der Materialanteil der Gestehungskosten bewegt sich meist zwischen 15 und 20%, gegenüber dem zwei- bis vierfachen im Maschinenbau. Dagegen sind die qualitativen Anforderungen an das Material im Apparatebau sehr oft höher und deshalb die Schwierigkeiten der Umstellung auf Ersatzmaterial grösser als bei anderen Industriezweigen.

Dank einer sehr weitsichtigen Materialreserven-Anlegung der Telephonverwaltung und dem Entgegenkommen der kriegswirtschaftlichen Aemter, dann aber auch dank den eigenen vorsorglichen Massnahmen, ist die Materiallage der Telephonfabriken bis heute noch erträglich geblieben. Zu den betrieblichen Massnahmen sind, ausser der Eindeckung mit allen wichtigen Materialien, solange und sooft sich dazu Gelegenheit bot, zahlreiche fabrikatorische Umstellungen zu rechnen. Die Grundidee derselben war und bleibt, das rare Material maximal auszunützen und wo immer möglich durch leichter beschaffbare Materialien zu ersetzen, auch unter Verteuerung der Fabrikation.

\* \* \*

Im verfügbaren Raum konnten hier nicht *die* Probleme der Fabrikation, sondern nur *einige* derselben kurz behandelt werden. Wenn mit dem gewählten Ausschnitt gezeigt werden konnte, dass für den Fabrikanten mit der Hereinbringung von Aufträgen die wirtschaftlichen Probleme noch lange nicht alle gelöst sind, und andererseits wie wichtig für die ganze nationale Volkswirtschaft ein bestmögliches Zusammenarbeiten von Kunde und Produzent ist, so ist das dem Verfasser vorschwebende Ziel erreicht worden.

Gl.

### Metall-Trocken-Gleichrichter.\*)

Von Ad. Christeler, Bern. 621.314.63

#### Zusammenfassung.

Dieser Artikel behandelt im Detail die beiden Metall-Trocken-Gleichrichter-Arten, welche in der Praxis grosse Verbreitung gefunden haben, nämlich:

1. den Kupfer-Oxydul-Gleichrichter,
2. den Selen-Gleichrichter.

Nach einem kurzen geschichtlichen Ueberblick wird die Entwicklung bis zum gegenwärtigen Stand der modernen Fabrikation geschildert. Die Gleichstrom-Charakteristiken und deren Abhängigkeit von verschiedenen Einflüssen werden dargestellt. Eine kurze Betrachtung gilt den heutigen Theorien über die Gleichrichtung.

#### Einführung.

Bei einem eingehenden Studium der am Schlusse dieses Artikels erwähnten Literatur erkennt man deutlich eine Entwicklung, wie sie in vielen anderen Gebieten beobachtet werden kann. Diese Entwicklung lässt sich kurz wie folgt zusammenfassen: Von der Entdeckung eines physikalischen Phänomens, oder einer wissenschaftlichen Neuheit, bis zu einem

### Les redresseurs métalliques secs.\*)

Ad. Christeler, Berne. 621.314.63

#### Résumé.

Cet article parle des deux types de redresseurs métalliques secs très répandus aujourd'hui:

- 1° le redresseur à oxyde de cuivre,
- 2° le redresseur au sélénium.

Après un court aperçu historique, l'auteur étudie le développement de la fabrication des redresseurs jusqu'à son stade actuel. Il explique les caractéristiques de ces appareils en courant continu et montre par quels facteurs elles sont influencées. Il examine les théories modernes sur les redresseurs.

#### Introduction.

L'étude approfondie des ouvrages mentionnés à la fin de cet article fait constater clairement que la question des redresseurs a suivi un développement analogue à celui qu'on peut observer dans une foule d'autres domaines. Ce développement peut se résumer brièvement de la manière suivante. Depuis le moment où l'on découvre un phénomène physique ou une nouveauté scientifique jusqu'à celui

\*) Article publié en allemand dans le STZ et complété par son auteur.

\*) Nachdruck aus der S.T.Z., erweitert vom Verfasser.

Apparat von weitgehender technischer Bedeutung lassen sich drei Stufen unterscheiden:

1. Durch zweckmässige Anwendung verschiedener Mittel und durch Beobachtung grösster Vorsicht ist es möglich, am Laboratoriumsversuch einen bestimmten Effekt zu demonstrieren.

2. Technik und Industrie machen sich diese Erkenntnisse zunutze und entwickeln durch viele Versuche unter Ueberwindung mancher Fehler einen brauchbaren Apparat. Im

3. Teil werden die physikalischen Erkenntnisse erweitert, die grundsätzlichen Vorgänge vollständig abgeklärt und damit wird der Technik und Industrie die Möglichkeit gegeben, die Apparate weiter zu vervollkommen.

Der Stand der Entwicklung bei den Metall-Trocken-Gleichrichtern befindet sich gegenwärtig auf der zweiten Stufe. Die genaue Art und Weise, wie die Gleichrichtung des elektrischen Stromes in der aktiven Schicht vor sich geht, ist unbekannt, auch besitzen wir noch keine Kenntnis über die Formation dieser Schicht.

Es ist anzunehmen, dass aus der Abklärung dieser Vorgänge ein beträchtlicher Gewinn resultieren wird und dass der Metall-Trocken-Gleichrichter in einem noch viel weiteren Feld als bisher mit dem Quecksilberdampf-Gleichrichter konkurrieren können.

#### *Geschichtliche Entwicklung.*

Wenn an einen metallischen Leiter, welcher aus einer einzigen Substanz besteht, eine Spannung angelegt wird, so fliesst ein Strom unabhängig von der Polarität der Stromquelle. Diesem Gesetz gehorchen allgemein auch legierte Leiter. In gewissen physikalischen oder chemischen Kompositionen jedoch ändert sich die Grösse des Stromes je nach seiner Richtung. Man nennt diesen Vorgang „unsymmetrische Fortleitung“ und versteht darunter die Eigenschaft, dass in einer Richtung der Strom einen grösseren Leiterwiderstand zu überwinden hat als in der Gegenrichtung. Die erstere wird Sperrichtung, die letztere Durchgangsrichtung genannt.

Das bekannteste Beispiel der Anwendung einer „unsymmetrischen Fortleitung“ ist die Dioden-Elektronenröhre. (Vergleiche den Artikel des Verfassers in Heft 9 der S. T. Z. vom 4. März 1943.) Die hier aufgetretenen Probleme sind fast restlos abgeklärt, und die Entwicklung der Diode ist so weit fortgeschritten, dass es fast unmöglich erscheint, weitere Verbesserungen daran anzubringen.

Die erste Publikation, welche auf unsymmetrische Fortleitung Bezug nahm, war diejenige von Braun im Jahre 1874. Darin wurde die Tatsache erwähnt, dass der Widerstand gewisser metallischer Sulfide variiert, je nach Richtung und Grösse des durchfliessenden Stromes. Im gleichen Jahre bemerkte Schuster an gewöhnlichen Kupferstücken, welche durch Klemmen miteinander verbunden waren, Widerstandsänderungen, je nach der Stromrichtung. Er führte diese Eigenschaft auf gewisse Zustände in den Kontakten zurück, und Braun zeigte später, dass diese Phänomene ebenfalls auf seine Sulfide anzuwenden seien. Ungefähr zur gleichen Zeit studierte Siemens die photoelektrischen Eigenschaften des

où l'on construit un appareil ayant une réelle valeur technique, on distingue trois étapes:

1<sup>o</sup> En employant divers moyens appropriés et en observant la plus grande prudence, on arrive, dans les expériences de laboratoire, à démontrer un certain effet.

2<sup>o</sup> La technique et l'industrie s'emparent de cette découverte et parviennent, après de nombreux essais et après avoir surmonté bien des difficultés, à construire un appareil utilisable.

3<sup>o</sup> La découverte scientifique s'élargit; on s'explique entièrement les principes du phénomène et l'on donne aussi à la technique et à l'industrie la possibilité de perfectionner les appareils.

Actuellement, les redresseurs métalliques secs sont au deuxième stade de ce développement. On ne connaît pas encore de façon précise comment se fait dans la couche active le redressement du courant électrique et l'on ne sait encore rien de la formation de cette couche.

Il est probable que lorsque ces phénomènes seront expliqués, il en résultera un gain appréciable et que le redresseur métallique sec pourra faire une concurrence encore plus étendue que jusqu'à ce jour au redresseur à vapeur de mercure.

#### *Aperçu historique.*

Quand on applique une tension à un conducteur métallique composé d'une seule substance, un courant circule indépendamment de la polarité de la source de courant. Cette loi s'applique aussi, d'une manière générale, aux conducteurs composés d'alliages. Toutefois, dans certaines compositions physiques ou chimiques, l'intensité du courant varie suivant sa direction. Ce phénomène se nomme „propagation asymétrique“ et est caractérisé par la propriété qu'a le courant de vaincre une plus grande partie de la résistance du conducteur dans une direction que dans l'autre. La première de ces directions se nomme direction de passage, la seconde direction de blocage.

L'exemple le plus connu de l'application de la propagation asymétrique est fourni par la lampe électronique diode (voir dans la Revue technique suisse N<sup>o</sup> 9 du 4 mars 1943, l'article du même auteur sur les tubes électroniques). Les problèmes qu'elle pose sont presque entièrement résolus et le développement de la diode est si avancée qu'il paraît presque impossible d'y apporter de nouvelles améliorations.

La première information parlant de la propagation asymétrique est celle publiée par Braun en 1874. Il y rappelait le fait que la résistance de certains sulfures métalliques varie suivant la direction et l'intensité du courant qui les parcourt. La même année, Schuster constatait que la résistance de morceaux de cuivre ordinaires réunis par des bornes variait suivant la direction de courant. Il attribua cette propriété à certains états des contacts et Braun démontra plus tard que ces phénomènes s'appliquaient également à ses sulfures. A peu près à la même époque, Siemens étudiait les propriétés photoélectriques du sélénium. En 1878, Braun démontra que la propagation asymétrique dans certaines cellules électriques était due à une particularité de

Selens. 1878 demonstrierte Braun, dass die unsymmetrische Fortleitung bei gewissen elektrolytischen Zellen auf eine Eigentümlichkeit in der Oberfläche der Elektrode zurückzuführen ist. 1883 publizierte Fritts Einzelheiten über die Fabrikation einer neuen Form einer Selen-Photozelle. Er beschrieb sie als: Eine Metallplatte, auf welcher Selen geschmolzen ist und mit welcher es eine chemische Kombination eingeht, die für einen guten elektrischen Kontakt genügt. Auf der freien Selenoberfläche wird durch Aufdrücken eines metallischen Leiters der Kontakt hergestellt. Während des Schmelz- und Kristallisationsprozesses wird das Selen auf die Metallplatte gepresst. Durch die gleichzeitige Anwendung von Hitze und Druck, chemischer Affinität und Kristallisation formt sich eine körnige Selenschicht. Die so hergestellten Zellen zeigten zwischen Durchfluss- und Sperrichtung Widerstandsänderungen im Verhältnis von 1:256.

Um die Jahrhundertwende waren folgende drei Typen von Kontaktgleichrichtern bekannt:

- der Kristall-Gleichrichter,
- der Elektrolyt-Gleichrichter,
- der Selen-Gleichrichter.

Der letztgenannte Typ wurde nicht entwickelt, da möglicherweise nur die photoelektrischen Eigenschaften der Selenzelle die Forscher zu interessieren vermochten.

Der Kristall-Gleichrichter, bei welchem nur winzige Ströme und Spannungen zur Anwendung gelangen, ist bekannt als Kristall-Detektor, Fritter usw. zu Beginn der drahtlosen Telegraphie und Telephonie.

Der Elektrolyt-Gleichrichter, welcher anfänglich an vielen Unzukömmlichkeiten litt, wurde mit der Zeit verbessert und findet noch heute eine begrenzte Anwendung bei Kleingleichrichtern.

In den ersten 25 Jahren des 20. Jahrhunderts war der Bedarf an Gleichrichtern gering und deshalb die Entwicklung langsam, aber gegen Ende dieser Periode stieg die Nachfrage. Der sog. „Metallgleichrichter“ erschien auf dem Markte, und diese Bezeichnung ist heute so stark eingebürgert, daß sie schwerlich geändert werden kann. Sie ist in Wirklichkeit unkorrekt, da, wie wir gleich sehen werden, von einer reinen Metallgleichrichtung keine Rede sein kann.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben, sollen hier nur der Kupferoxydul- und der Selengleichrichter betrachtet werden, da einzig diese beiden Gleichrichter in der Technik eine grosse Verbreitung erlangt haben. Aus dem geschichtlichen Ueberblick haben wir gesehen, dass der Selengleichrichter viele Jahre vor dem Kupferoxydulgleichrichter erschienen ist. Seine Einführung in Europa erfolgte aber erst um 1927, zur gleichen Zeit als der Kupferoxydulgleichrichter in den USA und in England auf den Markt gebracht wurde.

#### *Der Kupferoxydulgleichrichter.*

Grondahl beschrieb 1926 eine von ihm gemachte Entdeckung über Gleichrichtereigenschaften von Kupferoxydul, als er die photoelektrischen Eigenschaften dieser Verbindung studierte. Es war möglich, beträchtliche Ströme gleichzurichten. Die Herstellung dieses Gleichrichters geschah durch Oxydierung von Kupfer in Luft, welche auf ca. 1000° C

die surface de l'électrode. En 1883, Fritts publiait des détails concernant la fabrication d'une nouvelle forme de cellule photoélectrique au sélénium. Il en fait la description suivante: une plaque métallique recouverte par fusion d'une couche de sélénium qui forme avec elle une combinaison chimique suffisante pour établir un bon contact électrique. Sur la surface de sélénium libre, le contact est établi par l'application d'un conducteur métallique. Pendant le processus de fusion et de cristallisation, le sélénium est pressé sur la plaque métallique. Par suite de l'action simultanée de la chaleur, de la pression, des affinités chimiques et de la cristallisation, il se forme sur la plaque métallique une couche de sélénium granulée. Les éléments ainsi constitués présentent des différences de résistance de l'ordre de 1 : 256 entre la direction de passage et la direction de blocage.

A la fin du siècle dernier, on connaissait les 3 types de redresseurs à contacts suivants:

- le redresseur à galène,
- le redresseur électrolytique,
- le redresseur au sélénium.

Ce dernier type ne fut pas développé, car il est probable que seules les propriétés photoélectriques de la cellule de sélénium intéressaient les savants.

Le redresseur à galène, qui n'entre en considération que pour les tensions et les courants extrêmement faibles, est connu dès le début de la télégraphie et de la téléphonie sans fil comme détecteur à galène, cohéreur, etc.

Le redresseur électrolytique qui, au début, souffrait d'un grand nombre d'imperfections a été peu à peu amélioré et est encore utilisé aujourd'hui dans une mesure restreinte comme redresseur de faible puissance.

Pendant les 25 premières années du vingtième siècle, les besoins en redresseurs restent faibles; mais vers la fin de cette période la demande augmente. Le „redresseur métallique“ fait son apparition sur le marché et cette appellation est maintenant tellement ancrée dans notre langage qu'elle ne pourrait être changée qu'avec peine. En réalité, elle est incorrecte car, comme nous allons le voir, on ne peut pas parler d'un redressement purement métallique.

Ainsi que nous l'avons dit dans l'introduction, nous ne nous occuperons ici que des redresseurs à oxyde de cuivre et des redresseurs au sélénium, qui sont les deux seuls types largement employés dans la technique moderne. Nous avons vu dans l'aperçu historique que le redresseur au sélénium a fait son apparition bien des années avant le redresseur à oxyde de cuivre. Mais il ne fut introduit en Europe qu'en 1927, en même temps qu'apparaissait sur le marché, aux Etats-Unis d'Amérique et en Angleterre, le redresseur à oxyde de cuivre.

#### *Le redresseur à oxyde de cuivre.*

En 1926, Grondahl décrit les propriétés redresseuses de l'oxyde de cuivre qu'il avait découvertes en étudiant les propriétés photoélectriques de cette combinaison. Il avait réussi à redresser des courants considérables. Pour fabriquer son redresseur, il avait fait oxyder du cuivre dans l'air chauffé à environ 1000° C puis refroidi. A cette température,

erhitzt und nachher abgekühlt wurde. Bei dieser Temperatur bedeckt sich das Kupfer mit dem grünen  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Cupro) und während der Abkühlung überzieht sich die äusserste Schicht mit dem schwarzen  $\text{CuO}$  (Cupri). Die letztere Schicht, nur als dünner Film existierend, musste, weil eine Isolation bildend, entfernt werden, was durch Abschmirgeln geschah. Wurde nun durch Andrücken von Metallfolien an das Kupfer und an die Oxydschicht dem so gebildeten Element eine Wechsellspannung aufgedrückt, so zeigte es sich, dass der Stromdurchgang leichter vom Oxyd zum Kupfer als umgekehrt geschah.

Der heutige Fabrikationsprozess ist grundsätzlich der gleiche, wie ihn Grondahl bei seinem Originalversuch verwendete; seither wurde jedoch eine ganze Reihe von Verfeinerungen eingeführt, um den Gleichrichter auf den heutigen hohen Stand zu bringen. Vor allem war die Entdeckung interessant, dass die besten Resultate mit reinem Kupfer erzielt werden. Es ist ferner wichtig, dass die Oberfläche, welche der Stromabnahme dient, vollkommen sauber

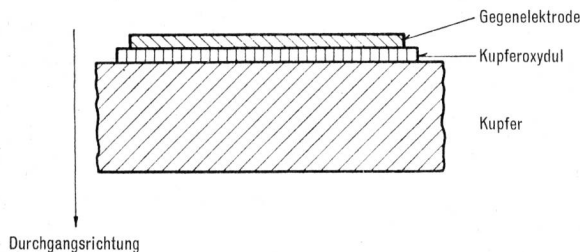


Fig. 1. Schematische Schnittzeichnung durch eine Kupferoxydul-Gleichrichterzelle.  
Coupe schématique d'une cellule de redresseur à oxyde de cuivre.

ist. Allgemein wird Kupfer von 1 mm Dicke in rechteckigen Platten, Ringen oder Scheiben verwendet. Da eine Seite des Kupfers blank bleiben muss, werden jeweils zwei gleich grosse Stücke zusammen, Rücken gegen Rücken, in Luft von  $1020^\circ\text{C}$  so lange oxydiert, bis ein Film von 0,1 mm Dicke entstanden ist. Diese Operation nimmt ca. 10 Minuten in Anspruch. Anschliessend werden sie einem zweistufigen Glühprozess unterworfen. Zuerst werden sie in einem Glühofen von ca.  $600^\circ\text{C}$  ungefähr 10 Minuten belassen, bis sie diese Temperatur angenommen haben, um hernach auf Raumtemperatur abzukühlen. Der Grund dieses zweistufigen Ausglühens und Abkühlens ist die Bildung einer genügend starken Cuproschicht ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Diese ist in Form einer harten, glänzenden kristallinen Schicht mit dem Mutterkupfer fest verbunden, aber durch einen dünnen Film von schwarzem  $\text{CuO}$  bedeckt, welcher sich während des Ausglühens bildet. Dieser isolierende Film wurde früher mittels mechanischer, später jedoch mittels chemischer Mittel entfernt. Die letzteren bestanden einige Zeit in der Anwendung konzentrierter Lösungen von Natriumcyanid, sind aber durch verschiedene Mineralsäureprozesse verdrängt worden. All diese Aenderungen waren begleitet von markanten Verbesserungen zur Erhöhung des Sperrwiderstandes.

Es scheint dem Verfasser interessant, hier gleich einige Details, welche bei der Fabrikation der

le Cuivre se recouvre d'une couche verdâtre, le  $\text{Cu}_2\text{O}$  (cupro), qui au refroidissement se recouvre à son tour d'une couche noire, le  $\text{CuO}$  (cupri). Cette dernière couche, qui se présentait sous la forme d'un mince film, était un isolant et avait dû, en conséquence, être enlevée à l'émeri. En serrant des feuilles métalliques contre le cuivre et contre la couche d'oxyde, il avait formé un élément et constaté qu'en appliquant à cet élément une tension alternative, le courant circulait plus facilement dans la direction oxyde-cuivre que dans la direction inverse.

Le mode de fabrication actuel est en principe le même que celui employé par Grondahl pour ses premiers essais; toutefois, pour amener le redresseur à l'état de perfection qu'il a aujourd'hui, il a fallu lui apporter toute une série d'améliorations. Et l'on fit avant tout cette découverte intéressante que les meilleurs résultats sont obtenus avec du cuivre pur. Il est en outre très important que la surface qui reçoit le courant soit absolument propre. On emploie du cuivre de 1 mm d'épaisseur en plaques rectangulaires, en anneaux ou en disques. Comme un des côtés du cuivre doit rester nu, on place toujours deux pièces de même grandeur dos à dos, qu'on met oxyder dans l'air à  $1020^\circ\text{C}$  jusqu'à ce qu'il s'y forme un film de 0,1 mm d'épaisseur. Cette opération dure environ 10 minutes. Les pièces sont ensuite recuites. On les place premièrement dans un four à incandescence chauffé à environ  $600^\circ\text{C}$ , où on les laisse à peu près 10 minutes, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'elles atteignent cette température; on les en retire pour les laisser refroidir à la température du local. Le but de cette opération de recuite et de refroidissement en deux étapes est de former une couche suffisamment forte de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (cupro). Celle-ci se présente sous la forme d'une couche dure, brillante, cristalline, liée intimement à la plaque de cuivre mais recouverte d'un mince film de  $\text{CuO}$  noir qui se forme pendant la recuite. Ce film isolant était enlevé autrefois par des moyens mécaniques; aujourd'hui, on emploie des moyens chimiques. Pendant quelque temps, on eut recours à des solutions concentrées de cyanure de sodium qui ont été supplantées par différents acides minéraux. Toutes ces modifications furent marquées par des améliorations tendant à élever la résistance de blocage.

Il nous paraît intéressant d'indiquer tout de suite quelques détails dont il faut tenir compte lors de la fabrication de redresseurs à oxyde de cuivre:

La provenance du cuivre ne joue aucun rôle, mais quelle que soit la mine dont il est extrait, on a constaté que seul le métal pur à 99,95% et ne contenant absolument pas d'argent donne de très bons résultats. Ce fait fut considéré un certain temps comme le facteur principal pour l'obtention de redresseurs de la meilleure qualité. Des expériences subséquentes montrèrent la fausseté de ce point de vue. On sait que le cuivre employé doit contenir environ 0,03% d'oxygène, car avec du cuivre dépourvu d'oxygène, la liaison ne se fait pas. On peut conclure, de nombreuses expériences, que les impuretés non métalliques telles que le soufre et ses halogènes, dont la présence ne peut être décelée par les analyses connues, sont d'importance primaire,

Kupferoxydulgleichrichter beobachtet werden müssen, bekanntzugeben:

Obwohl es gleichgültig ist, von welchem Bergwerk das Kupfer bezogen wird, hat es sich doch herausgestellt, dass nur ein Metall von 99,95% Reinheit und absoluter Freiheit von Silber die besten Resultate ergibt. Diese Tatsache wurde einige Zeit als Hauptfaktor für die Erzielung der besten Qualität Gleichrichter angesehen. Spätere Experimente widerlegten diese Ansicht. Es ist bekannt, dass das zur Verwendung gelangende Kupfer ca. 0,03% Sauerstoff enthalten muss, da bei Anwendung oxydfreien Kupfers die notwendige Bindung fehlschlägt. Aus vielen verschiedenen Experimenten kann der Schluss gezogen werden, dass Spuren von *nichtmetallischen* Verunreinigungen, wie Schwefel und seine Halogene, welche durch die heute bekannten Analysen nicht nachgewiesen werden können, von primärer Wichtigkeit, metallische Verunreinigungen von sekundärer Wichtigkeit sind. Aus der Beschreibung des Glühprozesses geht klar hervor, dass die in den Glühöfen enthaltenen Gase Verunreinigungen des Kupfers hervorrufen können, was durch folgende vier Beispiele illustriert werden soll:

Wird beim Schmelzen von Kupfer, welches in immer gleicher Reinheit von der gleichen Quelle stammt, einmal eine andere Giessform verwendet, so zeigen sich sofort ganz erhebliche Unterschiede in bezug auf den Sperrwiderstand. Das gleiche gilt auch, wenn Kupfer von der gleichen Mine in verschiedenen Raffinerien geschmolzen wird. Als dritte interessante Eigenschaft ist zu nennen, dass Kupfer von erstklassiger Beschaffenheit, in verschiedenen Walzwerken verarbeitet, ganz verschiedene Gleichrichter ergibt. Es kann sogar vorkommen, dass ein Walzwerk, welches als Lieferant von erstklassigem Kupfer für die Fabrikation von Gleichrichtern bekannt ist, trotz Beobachtung peinlichster Sorgfalt sämtlicher die Herstellung betreffender Punkte plötzlich eine so schlechte Qualität produziert, dass Sperr- und Durchgangswiderstand die erlaubte Toleranz wesentlich überschreiten. Es sei bemerkt, dass die physikalischen Eigenschaften, d. h. Korngrösse, Härte usw. keinen Einfluss auf die Qualität des Gleichrichters ausüben.

Die blanken Kupferstücke werden in kaltem Zustand in den Ofen gebracht und auf 400° C erhitzt, wobei sich langsam  $\text{Cu}_2\text{O}$  bildet. Bei etwas höherer Temperatur formt sich  $\text{CuO}$ . Wird die Temperatur weiter erhöht, so bildet sich das  $\text{CuO}$  rascher und bei 975° C wird es zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  reduziert. Die Ofentemperatur darf 1050° C nicht überschreiten, da bei 1020° C das Kupfer zu schmelzen beginnt. Je höher die Temperatur, um so kleiner der Durchgangswiderstand, bis er über 1020° C wieder anzusteigen beginnt. Es gilt allgemein, dass je länger die Erhitzung dauert, desto höher der Durchgangs- und der Sperrwiderstand werden.

Die zweite Stufe des Glühprozesses, nämlich das Abkühlen auf 600° C, ist bei weitem der wichtigste Punkt, und je schneller dies geschieht, desto kleiner wird der Durchgangswiderstand. Es sind drei Methoden der Abkühlung bekannt, nämlich das Tauchen in Wasser, in Oel oder in Luft. Durch diese Prozesse werden die Scheiben deformiert, und es bilden sich an den Rändern Spalten und Sprünge, durch welche

tandis que les impuretés métalliques sont d'importance secondaire. De la description du processus de recuite, il ressort clairement que les gaz contenus dans le four peuvent faire apparaître les impuretés contenues dans le cuivre, ce qu'illustrent fort bien les quatre exemples suivants:

Si pour fondre du cuivre ayant toujours le même degré de pureté et provenant toujours de la même source on utilise une fois un autre creuset, on constate immédiatement de très grandes différences au point de vue de la résistance de blocage. Il en va de même lorsque le cuivre d'une même mine est fondu dans différentes raffineries. Une troisième constatation intéressante à signaler est que le cuivre de première qualité travaillé dans différentes usines de laminage donne des redresseurs de qualités tout à fait différentes. Il peut même arriver qu'une usine de laminage connue pour fournir du cuivre de première qualité pour la fabrication des redresseurs, et ayant observé avec le plus grand soin tous les points relatifs à la fabrication, produise subitement une marchandise de si mauvaise qualité que les tolérances admises pour la résistance de blocage et la résistance de passage se trouvent largement dépassées. Remarquons en passant que les propriétés physiques, telles que la grosseur du grain, la dureté, etc., n'ont aucune influence sur la qualité du redresseur.

Les pièces de cuivre nu sont introduites à l'état froid dans le four et chauffées à 400° C. Il se forme alors lentement une couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . A une température un peu plus élevée se forme le  $\text{CuO}$ . Si la température continue d'augmenter, le  $\text{CuO}$  se forme plus rapidement et à 975° C il se réduit à du  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La température du four ne doit pas excéder 1050°, car à 1020°, le cuivre commence à fondre. Plus la température s'élève, plus la résistance de passage diminue jusqu'à ce que, à 1020° C, elle recommence à augmenter. En règle générale, plus l'opération dure, plus la résistance de passage et de blocage est élevée.

La deuxième étape de la recuite, le refroidissement à 600° C est de beaucoup le point le plus important, et plus il se fait vite, plus la résistance de passage devient petite. On connaît trois méthodes de refroidissement: la trempe dans l'eau, dans l'huile ou dans l'air. A la suite de ces opérations, les disques sont déformés et il se forme sur leurs bords des fentes et des crevasses à travers lesquelles on voit le cuivre nu. Il est clair que le traitement subséquent, à l'acide, doit se faire avec un soin particulier, afin de réduire ces défauts et éviter des déformations inutiles.

#### *Le redresseur au sélénium.*

Comme le redresseur à oxyde de cuivre, le redresseur au sélénium moderne se différencie fort peu de la première forme que lui donnèrent von Fritts et d'autres chercheurs. Ce qui par contre s'est grandement modifié et amélioré, c'est son rendement. Pour fabriquer les redresseurs au sélénium, on utilise, de la manière habituelle, des plaques de fer rendues rugueuses par jets de sable, puis nickelées, sur lesquelles on applique une mince couche de sélénium de façon qu'elle adhère intimement. Ce sé-

das blanke Kupfer sichtbar wird. Es ist klar, dass bei der nun folgenden Behandlung mit Säuren spezielle Sorgfalt angewendet werden muss, um diese Spannungen zu reduzieren und unnötige Deformationen zu vermeiden.

#### Der Selengleichrichter.

Wie der Kupferoxydulgleichrichter, so unterscheidet sich auch der moderne Selengleichrichter wenig von der ersten Form, in der er von Fritts und anderen Forschern entwickelt wurde. Was sich hingegen stark verändert hat, ist die Verbesserung der Leistung. Für die Fabrikation der Selengleichrichter

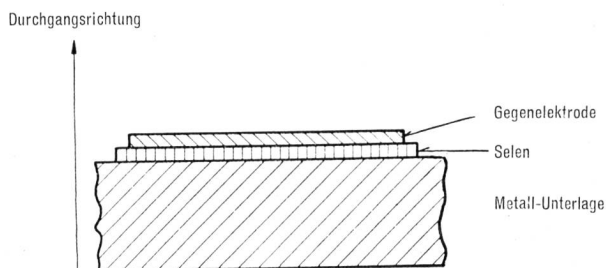


Fig. 2. Schematische Schnittzeichnung durch eine Selen-Gleichrichterzelle.  
Coupe schématique d'une cellule de redresseur au sélénium.

wird in üblicher Weise eine durch Sandstrahlen aufgeraute und dann vernickelte Eisenplatte verwendet. Darauf wird eine dünne Selenschicht aufgebracht, so dass sie eine innige Adhäsion bildet. Für Gleichrichterzwecke wird Selen nicht in reiner Form angewendet. Es hat sich gezeigt, dass speziell die Verbindungen des Selens geeignet sind, und zwar wurden die Halogene (einwertige Verbindungen mit Chlor, Fluor) als gut befunden.

Es dürfte angezeigt sein, über das chemische Element Selen hier einiges zu sagen.

Das Selen existiert gleich dem verwandten Schwefel in mehreren Modifikationen. Man unterscheidet fünf gut charakterisierte Formen, von denen drei als „flüssig“ zusammengefasst und als glasig, amorph und kolloidal unterschieden werden, während die beiden anderen kristallisiert sind und als rote bzw. graue (metallische) Form bezeichnet werden.

**1. Glasiges Selen.** Es ist eine siegellackartige, glasige Masse von schwarzglänzendem Aussehen, in dünner Schicht im durchfallenden Licht rubinrot erscheinend. Es zeigt muscheligen Bruch, gibt roten Strich und lässt sich leicht zu einem grauen Pulver zerreiben, das bei sehr feiner Verteilung rot wird und dann nicht mehr von dem roten Pulver der amorphen Form zu unterscheiden ist. Unter starkem Druck wird dieses Pulver wieder grau und metallglänzend, indem es sich zusammenballt. Zwischen 40 und 50° C erweicht dieses Selen, bei 125—130° C wird es viskos und halbflüssig, bei höherer Temperatur völlig flüssig. Beim Abkühlen bleibt es dann lange weich und lässt sich wie Siegellack zu Fäden ziehen. Es ist ein schlechter Wärmeleiter und wird beim Reiben negativ elektrisch. Es leitet den elektrischen Strom nicht.

**2. Amorphes Selen.** Scharlachrotes Pulver, an Händen und Papier haftend, wird bei 40—50° C

lénium n'est pas employé sous sa forme pure. En effet, on a constaté que, pour les redresseurs, les alliages de sélénium, particulièrement les halogènes (alliages dans lesquels entrent du chlore, du fluor) convenaient parfaitement. Il paraît donc indiqué de dire ici quelques mots du sélénium élément chimique.

Le sélénium, de même que le soufre qui lui est parent, existe sous plusieurs formes. On en distingue cinq formes caractéristiques dont trois peuvent être groupées sous la désignation de „liquides“ et séparées en sélénium noir, sélénium amorphe et sélénium colloïdal, tandis que les deux autres, les formes métalliques, sont cristallisées et désignées sous les noms de sélénium rouge et sélénium gris.

**1. Le sélénium noir.** C'est une masse vitreuse, ressemblant à de la cire à cacheter, d'un aspect noir brillant, et qui, en couche mince, paraît à la lumière couleur rubis. Il montre des cassures conchoïdales, fait des traits rouges, et peut être facilement réduit en une poudre grise qui, répartie finement, devient rouge et ne se distingue plus de la poudre rouge de la forme amorphe. Soumise à une forte pression, cette poudre redevient, en se mettant en boule, grise et brillante comme du métal. Entre 40 et 50° C, ce sélénium s'amollit; vers 125 à 130° C, il devient visqueux et semi-liquide pour devenir entièrement liquide à une température plus élevée. En se refroidissant, il reste longtemps mou et peut s'étirer comme de la cire à cacheter. C'est un mauvais conducteur de la chaleur et quand on le frotte, il se charge d'électricité négative. Il ne conduit pas le courant électrique.

**2. Le sélénium amorphe.** Poudre de couleur écarlate, adhérent aux mains et au papier; devient tendre vers 40—50° C, se met en boule et prend une teinte foncée. Il se durcit en se refroidissant, devient cassant et offre alors toutes les particularités du sélénium noir.

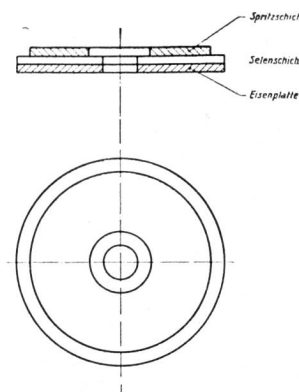


Fig. 3. Schnitt durch eine Selengleichrichter-Scheibe.  
Coupe d'un disque de redresseur au sélénium.

**3. Le sélénium colloïdal.** On l'obtient sous forme d'hydrosol rouge en réduisant avec précaution une solution d'anhydride séléniéux au moyen d'anhydride sulfureux, d'hydrazine ou d'hydroxylamine et sous forme de liquide bleu d'aspect rouge par désagrégation électrique. Une partie de sélénium peut encore teindre d'une couleur jaune, tirant sur le rouge, 10 000 parties d'eau.

weich, ballt sich zusammen und färbt sich dunkler. Beim Abkühlen wird es wieder hart und bröcklig und zeigt dann die Eigenschaften der glasigen Modifikation.

3. *Kolloidales Selen* erhält man als rotes Hydrosol durch vorsichtige Reduktion sehr verdünnter Selen-dioxydlösung mit Schwefeldioxyd, Hydrazin oder Hydroxylamin, als blaue, in der Aufsicht rote Flüssigkeit durch elektrische Zerstäubung. 1 Teil Selen färbt noch 10 000 Teile Wasser rotgelb.

4. *Rotes kristallinisches Selen*. Sowohl fein verteiltes wie glasiges Selen kristallisiert aus Schwefelkohlenstoff in zwei monoklinen Formen, und zwar in durchsichtigen, roten, stark glänzenden Blättchen. Die zweite Modifikation hat metallischen Glanz. Die erste Form geht bei 110—120° C in die zweite, bei 125—130° C in metallisches Selen über. Der Schmelzpunkt beträgt 170—180° C, Härte nach Mohs 2,0, spez. Gewicht 4,44.

5. *Graues, kristallinisches Selen*. Bleigrau bis schwarz, hexagonal, rhomboedrisch, isomorph mit Tellur. Gibt beim Zerreiben zunächst ein schwarzes, dann ein rotes Pulver. Schmelzpunkt 217° C, bei 250° C völlig flüssig. Härte nach Mohs 2,0. Spez. Gewicht 4,78. Bei raschem Erkalten erstarrt es glasig. Es leitet die Elektrizität und erzeugt in Berührung mit Metallen Thermoelektrizität. Die Substanz ist völlig unlöslich in kaltem Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Chloroform. Sie entsteht aus amorphem Selen beim Erhitzen auf 80—217° C unter Wärmeentwicklung, die oberhalb 95° C recht stark ist.

Das graue, kristallinische Selen ist noch ein Gemisch zweier Formen, von denen die eine mattgrau ist und rötlichen Schimmer zeigt, aus runden Körnchen besteht und einheitlich ist. Sie wird bei verhältnismässig niedriger Temperatur hergestellt, während die andere durch längeres Erhitzen gewonnen wird. Das Verhalten dieser beiden Formen gegen den elektrischen Strom ist grundverschieden. Die dunklere Form zeigt bei Temperaturerhöhung Abnahme des Widerstandes (wie Kohle), die hellere Zunahme (wie Metalle).

Die Dicke der Selenschicht beträgt ca. 0,1 mm. Es sind zwei Methoden bekannt, das Selen auf die Metallschicht aufzubringen: Die ältere benutzt das Heisspressverfahren, wobei Drücke bis zu 100 kg/cm<sup>2</sup> zur Anwendung gelangen; bei der zweiten, moderneren Methode wird Selen in pulverisierter, gläserner Form auf kaltem Wege aufgespritzt. Anschliessend werden die Scheiben in ein Alkalinbad getaucht, welches den Sperrwiderstand vergrössert. Der genaue Mechanismus dieses Vorganges ist bis heute nicht bekannt.

Die Gegenelektrode wird mittelst des Metallspritzverfahrens auf die Selenschicht gebracht. Sie besteht aus einer Legierung von Blei, Zinn, Wismuth oder Cadmium und Thallium. Die Reinheit dieser Legierungen beeinflusst die Qualität der Selenscheiben in hervorragendem Masse.

Würden die fertigen Selenscheiben sofort zu Gleichrichtern verwendet, so würde man beobachten, dass sie einen sehr niedrigen Sperrwiderstand besitzen. Durch einen Formierungsprozess in der Grösse von 50 mA/cm<sup>2</sup> von der Dauer einiger Minuten in der

4. *Le sélénium cristallin rouge*. Aussi bien le sélénium en fine poudre que le sélénium noir se cristallisent avec du sulfure de carbone sous deux formes monoclinodriques, c'est-à-dire en petites feuilles transparentes, rouges, très brillantes. La deuxième forme a un brillant métallique. Vers 110—120° C, la première forme passe à la seconde forme qui, de 125—130° C, se transforme en sélénium métallique. Le point de fusion se trouve entre 170 et 180° C; dureté d'après Mohs 2,0, poids spécifique 4,44.

5. *Le sélénium cristallin gris*. De couleur gris de plomb tirant sur le noir, hexagonal, rhomboédrique, isomorphe avec le tellure, il donne, quand on l'écrase, d'abord une poudre noire, puis une poudre rouge. Son point de fusion est à 217° C; à 250° il se liquéfie entièrement. Dureté d'après Mohs 2,0, poids spécifique 4,78. En se refroidissant rapidement, il devient cassant comme le verre. Il conduit l'électricité et, en contact avec des métaux, engendre la thermoélectricité. La substance est absolument insoluble dans le sulfure de carbone, mais se dissout facilement dans le chloroforme. Elle est tirée du sélénium amorphe quand on le chauffe de 80—217° C et dégage une très forte chaleur au-dessus de 95° C.

Le sélénium cristallin gris est encore un mélange de deux formes dont l'une, gris-mat avec des reflets rougeâtres, se compose de grains ronds et est uniforme. Elle est obtenue à une température relativement basse, tandis que l'autre exige un long chauffage. Ces deux formes se comportent à l'égard du courant électrique de manières totalement différentes. Quand la température monte, la forme foncée accuse une diminution de résistance (comme le charbon), la forme claire une augmentation (comme les métaux).

La couche de sélénium a une épaisseur de 0,1 mm environ. On connaît deux façons de procéder pour fixer le sélénium sur la couche métallique. La plus ancienne est le procédé d'application à chaud pour lequel on a recours à des pressions allant jusqu'à 100 kg/cm<sup>2</sup>. La seconde, plus moderne, consiste à projeter à froid le sélénium noir pulvérisé. Les disques sont ensuite plongés dans un bain alcalin, qui augmente la résistance de blocage. Le mécanisme exact de ce phénomène est aujourd'hui encore inconnu.

La contre-électrode est appliquée sur la couche de sélénium au moyen du pistolet. Elle se compose d'un alliage de plomb, d'étain, de bismuth ou de cadmium et de thallium. La pureté de ces alliages influe dans une très grande mesure sur la qualité du disque de sélénium.

Si les disques de sélénium terminés étaient immédiatement utilisés comme redresseur, on constaterait qu'ils n'offrent qu'une très faible résistance de blocage. Par un processus de formation de l'ordre de 50 mA/cm<sup>2</sup> appliqué pendant quelques minutes dans la direction de blocage, on augmente considérablement la résistance de blocage.

On était d'avis autrefois que pour fabriquer un redresseur au sélénium on ne pouvait employer que du fer. Les procédés modernes ont prouvé toutefois qu'on peut employer comme base n'importe quel métal à condition, naturellement, qu'il ne se déforme



Sperrichtung wird der Sperrwiderstand sehr stark erhöht.

Man war früher der Ansicht, dass für die Herstellung eines Selengleichrichters nur Eisen verwendet werden könne. Die modernen Verfahren haben jedoch gezeigt, dass irgendein Metall als Unterlage geeignet ist, vorausgesetzt, dass es natürlich weder deformiert wird, noch eine chemische Verbindung mit dem Selen eingeht.

Bei Vorhandensein gewisser Verunreinigungen des Selens treten schädliche Einflüsse auf, und es ist eigentümlich, dass die dem Selen physikalisch und chemisch am nächsten verwandten, Schwefel und Tellur, die grössten Feinde sind. Allgemein erhöhen bereits Verunreinigungen über 0,02% den Sperr- und Durchgangswiderstand.

#### Elektrische Eigenschaften der Selen- und Kupferoxydulgleichrichter.

Der Widerstand eines Metall-Trocken-Gleichrichters in Sperr- und Durchgangsrichtung hängt von der angelegten Spannung ab, d. h. er entspricht nicht dem Ohmschen Gesetz. Im weiteren wird er durch die Temperatur und die Betriebszeit beeinflusst. Die Betriebszeit wiederum kann in zwei Komponenten zerlegt werden, nämlich in die „Alterung“ und in einen umkehrbaren „Kriechvorgang“. Aus diesen Gründen ist die Angabe von Widerstandscharakteristiken von geringer Bedeutung, sofern nicht genaue Angaben, unter welchen Bedingungen die Messung erfolgte, gemacht werden.

Die Widerstandsänderung neuer Kupferoxydulgleichrichter in bezug auf die angelegte Spannung ist in Abb. 4 dargestellt. Die Messung wurde bei 20° C vorgenommen und die Spannung wurde jeweils nur für die Zeit der Messung angelegt. Das Maximum des

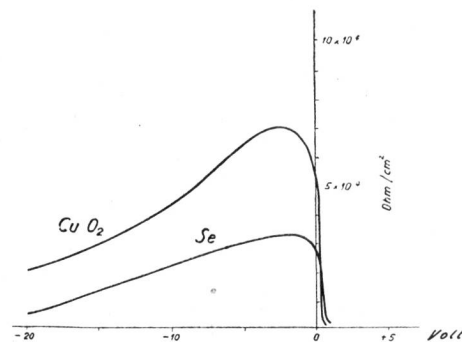


Fig. 4. Widerstandsänderung neuer Selen- und Kupferoxydulgleichrichter in Funktion der angelegten Spannung. Modification de la résistance des nouveaux redresseurs au sélénium et à oxyde de cuivre en fonction de la tension appliquée.

pas et qu'il ne forme pas avec le sélénium une combinaison chimique.

La présence de certaines impuretés dans le sélénium a une influence nuisible et il est intéressant de constater que ce sont précisément le soufre et le tellure, ses plus proches parents physiquement et chimiquement, qui sont ses plus grands ennemis. D'une manière générale, les impuretés de plus de 0,02% augmentent la résistance de blocage et la résistance de passage.

#### Propriétés électriques du redresseur au sélénium et du redresseur à oxyde de cuivre.

La résistance d'un redresseur métallique sec dans la direction de blocage et la direction de passage dépend de la tension appliquée, c'est-à-dire qu'elle n'est pas régie par la loi d'Ohm. En outre, elle est influencée par la température et la durée d'exploitation. La durée de vie, elle, dépend de deux facteurs, le vieillissement et la formation de chemins de fuite. Pour ces raisons, l'indication de caractéristiques de résistance est de peu d'importance tant qu'on n'indique pas exactement dans quelles conditions les mesures ont été effectuées.

La caractéristique de résistance des nouveaux redresseurs à oxyde de cuivre par rapport à la tension appliquée est représentée à la figure 4. La mesure a été effectuée par 20° C et la tension n'a été appliquée que pendant la durée de la mesure. Le maximum de résistance se manifeste à 0 volt environ. Si l'on augmente la tension dans la direction de blocage, la résistance diminue lentement; par contre, si on l'augmente dans la direction de passage, on constate d'abord une rapide, puis une plus lente diminution. Ce phénomène peut être utilement indiqué comme caractéristique volt-ampère ainsi que le montrent les figures 5 et 6. En procédant aux mesures à différentes températures, on obtient une série de courbes qui indiquent, à la figure 5, la façon de se comporter du redresseur à oxyde de cuivre et, à la figure 6, celle du redresseur au sélénium. Si l'on augmente la tension dans la direction de passage, le courant augmente aussi, tout d'abord faiblement, puis rapidement. Dans la direction de blocage, l'allure des courbes est la même que dans la direction de passage. Si l'on applique des tensions supérieures à celles représentées sur les figures, on détruit le redresseur.

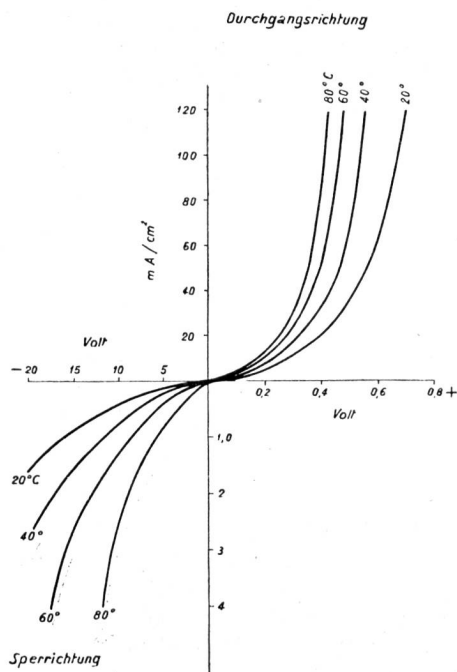


Fig. 5. Durchgangs- und Sperrichtungs-Kurven von Kupferoxydulgleichrichtern bei verschiedenen Temperaturen. Courbes des directions de passage et de blocage des redresseurs à oxyde de cuivre aux différentes températures.

Widerstandes liegt ungefähr bei 0 Volt. Wird die Spannung in der Sperrichtung erhöht, so fällt der Widerstand langsam; wird sie dagegen in Durchgangsrichtung erhöht, so beobachten wir zuerst ein rapides, hernach ein langsames Absinken. Dieses Verhalten kann zweckdienlich als Volt-Ampère-Charakteristik aufgetragen werden, wie die Abb. 5 und 6 zeigen. Bei Messung mit verschiedenen Temperaturen erhalten wir eine Reihe Kurven, und zwar zeigt Abb. 5 das Verhalten des Kupferoxyduls, Abb. 6 dasjenige des Selengleichrichters. Mit der Erhöhung der Spannung in Durchgangsrichtung steigt auch der Strom, und zwar ist die Zunahme anfänglich klein, steigt dann aber rasch an. In der Sperrichtung gleicht die Gestalt der Kurven derjenigen in der Durchgangsrichtung. Bei höheren als in den Abbildungen dargestellten Spannungen schlägt der Gleichrichter durch.

Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes ist immer negativ. In der Sperrichtung zeigt sich zwischen dem Selen- und Kupferoxydulgleichrichter ein Unterschied. Die Kurven zeigen deutlich, dass beim Selengleichrichter eine Erhöhung der Temperatur eine seitliche Abweichung gegen die Ordinate bedingt, während dies beim Kupferoxydulgleichrichter weniger ausgeprägt ist. Es ist interessant, die Kurvenform bei kleinen Spannungen zu untersuchen. Abb. 7 zeigt die Volt-Amp.-Charakteristiken neuer Cu- und Se-Gleichrichter, von  $-2$  Volt bis  $+0,25$  Volt bei einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$ . Von  $+0,25$  bis  $-0,3$  Volt fallen die Kurven beider Gleichrichter fast zusammen, während zwischen  $-0,3$  bis  $-2$  Volt die Cu-Kurve fast linear verläuft. Das ist beim Selen nicht der Fall. Auf die Eigenschaften der Alterung und des Kriechvorganges soll hier nicht näher eingegangen werden.

#### Theorie.

Sehr bald nach der Entdeckung der verschiedenen Phänomene über die Unsymmetrie der Fortleitung

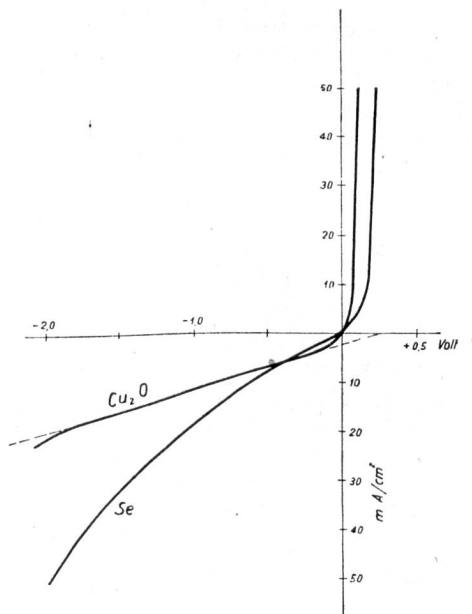


Fig. 7. Volt-Ampère-Charakteristik von Selen- und Kupferoxydulgleichrichtern bei kleinen Spannungen. Charakteristik volt-ampère des redresseurs au sélénium et à oxyde de cuivre utilisés avec des faibles tensions.

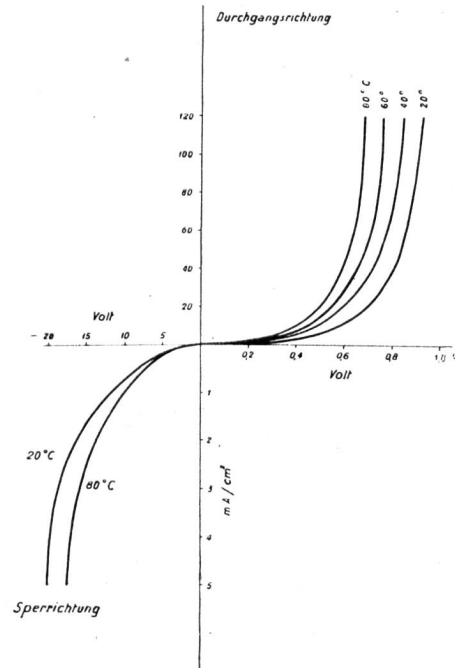


Fig. 6. Durchgangs- und Sperrichtungs-Kurven von Selengleichrichtern bei verschiedenen Temperaturen. Courbes des directions de passage et de blocage des redresseurs au sélénium aux différentes températures.

Le coefficient de température de la résistance est toujours négatif. Dans la direction de blocage, on constate une différence entre le redresseur au sélénium et le redresseur à oxyde de cuivre. Les courbes montrent clairement que pour le redresseur au sélénium une augmentation de la température entraîne une déviation latérale vers l'ordonnée, tandis que ce phénomène est beaucoup moins accentué pour le redresseur à oxyde de cuivre. Il est intéressant d'examiner la caractéristique des courbes pour les petites tensions. La figure 7 montre les caractéristiques volt-ampère de nouveaux redresseurs à oxyde de cuivre et au sélénium de  $-2$  volts à  $+0,25$  volt à une température de  $20^\circ\text{C}$ . De  $+0,25$  à  $-0,3$  volt, les courbes des deux redresseurs coïncident presque, tandis que de  $-0,3$  à  $-2$  volts la courbe du cuivre est presque linéaire, ce qui n'est pas le cas pour le sélénium. Nous ne nous étendrons pas ici davantage sur les caractéristiques du vieillissement et des phénomènes de fuite.

#### Theorie.

Tout de suite après la découverte des divers phénomènes relatifs à l'asymétrie de la propagation du courant électrique dans les conducteurs métalliques, plusieurs théories tendant à expliquer ces phénomènes prirent naissance. Quelques-unes d'entre elles sont de simples interprétations de la même hypothèse qu'on peut résumer ainsi:

D'une manière générale, on admet l'existence d'une „barrière“ ou couche isolante qui peut le mieux s'expliquer par la théorie des électrons (voir aussi à ce propos l'article du même auteur „Elektronenröhren“, paru dans le N° 9, page 107, du 4 mars 1943, de la Revue technique suisse).

Dans chaque conducteur métallique se trouvent un grand nombre d'électrons libérés qui se meuvent

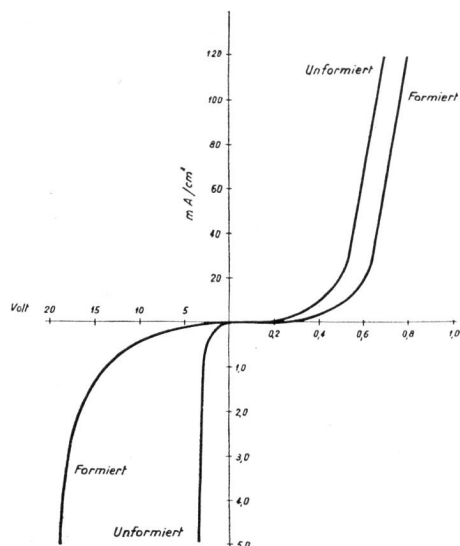


Fig. 8. Volt-Ampère-Charakteristik von Selengleichrichtern vor und nach der Formierung.  
Caractéristique volt-ampère des redresseurs au sélénium avant et après la formation.

des elektrischen Stromes in metallischen Leitern entstanden mehrere Theorien zur Erklärung dieser Vorgänge. Einige sind verschiedene Interpretationen der gleichen Hypothese, welche sich wie folgt zusammenfassen lassen:

Allgemein wird die Existenz einer „Barriere“ oder Sperschicht angenommen, welche am besten mittelst der Elektronentheorie erklärt werden kann. (Siehe auch die Ausführungen des Verfassers in Artikel „Elektronenröhren“ der S. T. Z., Nr. 3, Seite 108, vom 4. März 1943.)

In jedem metallischen Leiter befindet sich eine grosse Zahl freier Elektronen, welche sich in den Zwischenräumen der Atomkerne frei bewegen. Es kann vorkommen, dass einige dieser Elektronen an die Oberfläche des Leiters gelangen, wodurch das Metall positiv geladen erscheint. Wird nun, wie bei einer Elektronenröhre, eine Potentialdifferenz zwischen die Metalloberfläche und eine zweite Elektrode eingeführt, so wird die Elektronenwolke abgesaugt, was sich durch einen relativ grossen Elektronenstrom bemerkbar macht, wobei die Metalloberfläche negativ geladen erscheint. Ist die Potentialdifferenz klein, oder umgekehrt, so können die freien Elektronen nicht wegfliegen und fallen wieder auf den Leiter zurück, der dadurch positiv geladen erscheint.

Wird die Potentialdifferenz umgekehrt, so fliesst nur ein sehr kleiner Strom.

Kehren wir zum metallischen Leiter zurück, wo zwei Metalle in Kontakt stehen. Auch hier wird dasjenige mehr Elektronen verlieren, welches eine grössere Zahl freier Elektronen enthält.

Der Vergleich ist in zweierlei Hinsicht unvollständig, indem beim Metallgleichrichter kein Sättigungseffekt zu beobachten ist wie bei der Diode, umgekehrt aber die komplizierten Kriechvorgänge bei den Elektronenröhren nicht auftreten.

Es ist das Verdienst von L. Dubar, darauf hingewiesen zu haben, dass sowohl bei sämtlichen Metalls als auch elektrolytischen Gleichrichtern mit einem dünnen, isolierenden Film gerechnet werden muss.

librement entre les noyaux atomiques. Il peut arriver que quelques-uns de ces électrons parviennent à la surface du conducteur, ce qui donne au métal l'apparence d'être chargé positivement. Si alors, comme dans un tube électronique, on introduit une différence de potentiel entre la surface métallique et une deuxième électrode, le nuage électronique est aspiré, phénomène qu'on remarque au flux relativement élevé d'électrons, et la surface métallique semble être chargée négativement. Si la différence de potentiel est faible ou inversée, les électrons libres ne peuvent plus partir et retombent sur le conducteur qui paraît alors être chargé positivement. Si l'on inverse la différence de potentiel, il ne circule qu'un très faible courant.

Revenons maintenant au conducteur métallique, où deux métaux sont en contact. Ici aussi, celui qui contient le plus d'électrons libérés en perdra le plus. La comparaison est à deux points de vue incomplète, car, dans le redresseur métallique on ne peut pas observer un effet de saturation comme dans la diode et, d'autre part, le phénomène compliqué de la fuite ne se produit pas dans les tubes électroniques.

Ce sera le mérite de L. Dubar d'avoir attiré l'attention sur le fait que dans tous les redresseurs métalliques aussi bien que dans les redresseurs électrolytiques, il faut compter avec un mince film isolant. Selon lui, ce film est produit soit par une action chimique, soit par une action électrique. En effet, des mesures de capacité faites sur des redresseurs à oxyde de cuivre ont prouvé la présence d'une couche isolante de  $10^{-4}$  cm d'épaisseur. En 1929, Feitknecht a montré que les films d'oxyde de cuivre obtenus par oxydation directe du cuivre contiennent en surabondance de l'oxygène et que c'est ce corps qui est responsable de la résistance relativement faible de l'oxyde de cuivre. D'autres travaux ont prouvé que l'oxyde de cuivre pur a une résistance spécifique de l'ordre de  $10^8$  ohms/cm<sup>3</sup>, mais que pour la fabrication des redresseurs la couche semi-conductrice n'a qu'une résistance de 1000 ohms/cm<sup>3</sup>. Concernant les travaux très étendus effectués dans ce domaine, en particulier les examens microscopiques, nous renvoyons à la bibliographie publiée à la fin de cet article.

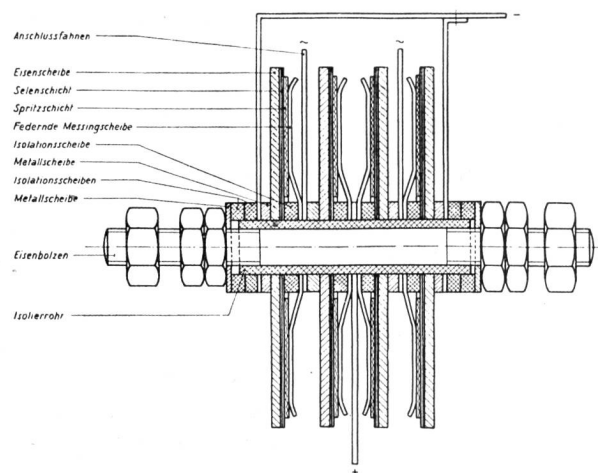


Fig. 9. Aufbau eines Selengleichrichter-Elementes in Graetzschaltung für Einphasen-Wechselstrom.  
Construction d'un élément de redresseur au sélénium en montage Graetz pour courant monophasé.

Nach ihm wird dieser isolierende Film entweder durch eine chemische oder elektrische Aktion geformt. In der Tat zeigten Kapazitätsmessungen an Kupferoxydulgleichrichtern die Anwesenheit einer solchen isolierenden Schicht von der Dicke unter  $10^{-4}$  cm. Feitknecht wies 1929 nach, dass Kupferoxydfilme, welche durch direkte Oxydation von Kupfer entstanden sind, Sauerstoff im Ueberfluss enthalten und dass dieser für den relativ kleinen Widerstand des Kupferoxydes verantwortlich ist. Spätere Arbeiten zeigten, dass reines Kupferoxyd einen spezifischen Widerstand in der Grössenordnung von  $10^8$  Ohm/cm<sup>3</sup> aufweist, die Halbleiterschicht bei der Herstellung des Gleichrichters jedoch nur einen Widerstand von 1000 Ohm/cm<sup>3</sup> besitzt. Ueber die sehr umfangreichen Arbeiten in diesem Gebiete, speziell die mikroskopischen Studien, sei auf die am Schlusse dieser Arbeit aufgeführte Spezialliteratur hingewiesen.

Betrachten wir nun den Selengleichrichter, so erkennen wir, dass all die genannten Eigenschaften des Kupferoxydulgleichrichters gleicherweise hier existieren. Es muss angenommen werden, dass die Sperrschicht zwischen dem Selen und der Gegenelektrode besteht. Da der spezifische Widerstand des Selens im Gleichrichter 150 Ohm/cm<sup>3</sup> annehmen kann, wogegen reines Selen einen Widerstand von einigen 1000 Ohm/cm<sup>3</sup> aufweist, so betrachtet man die Anwesenheit gewisser Verunreinigungen als Sitz der Sperrschicht. An Hand von Abb. 8 ist es nun interessant zu erkennen, dass die Bildung dieser Sperrschicht nicht allein auf physikalischem Wege (Glühprozesse), sondern durch elektrische Formierung erzielt wird.

#### *Photoelektrische Eigenschaften.*

Wie bereits in der geschichtlichen Einleitung bemerkt wurde, vermochte zu Beginn der Entdeckung der Halbleitereigenschaften eigentlich nur das Phänomen der Erzeugung einer selbständigen EMK durch Belichtung die Forscher zu interessieren.

Die Tatsache, dass bei Auftreffen von Licht auf kristalline Schichten eine EMK entsteht, ist bereits seit über 50 Jahren bekannt, aber erst in den dreissiger Jahren dieses Jahrhunderts technisch zur Verwertung gekommen. Begreiflich. Die Grösse dieser EMK liegt z. B. bei einer 67-mm-Selenzelle bei 1,5 Mikrovolt pro Lux. Es sei hier gleich bemerkt, dass dieser Effekt nicht allein an Selen und Kupferoxydul, sondern auch an Bleisulfid, Molibdänid, Silbersulfid usw. wahrnehmbar ist. Im Rahmen dieses Artikels werden aber die nachfolgenden Betrachtungen nur auf die zwei ersteren beschränkt, obwohl der physikalische Vorgang bei allen erwähnten Zellentypen der gleiche ist. Selen und Kupferoxydul liefern von allen bekannten Sperrschichtphotozellen bei gleicher Belichtung und gleich grosser belichteter Oberfläche den grössten Photostrom, so dass keine elektrische Hilfsspannungsquelle zum Betriebe notwendig ist.

Die ausserordentlich vielseitige Anwendungsmöglichkeit der Photozellen rechtfertigt es, etwas näher auf ihr Wesen einzutreten.

Dr. Bruno Lange berichtet in seinem Buch: Die Photoelemente und ihre Anwendung (Verlag J. A. Barth, Leipzig):

Si nous considérons le redresseur au sélénium, nous constatons qu'il possède dans une même mesure toutes les propriétés du redresseur à oxyde de cuivre que nous avons mentionnées. Il faut admettre que la couche isolante entre le sélénium et la contre-électrode subsiste. Mais, comme la résistance spécifique du sélénium dans le redresseur peut atteindre 150 ohms/cm<sup>3</sup>, tandis que celle du sélénium pur est de quelques milliers d'ohms/cm<sup>3</sup>, on considère que le blocage est dû à la présence de certaines impuretés. Il est intéressant de constater d'après la figure 8 que cette couche isolante doit être formée non seulement par des moyens physiques (recuite), mais aussi par un processus électrique.

#### *Propriétés photoélectriques.*

Nous avons vu dans notre aperçu historique que, dans la période qui suivit la découverte des propriétés semi-conductrices, seul le phénomène de la production par éclairage d'une force électromotrice indépendante réussit à intéresser les savants.

Le fait que la lumière frappant des couches cristallines engendre une force électromotrice est connu depuis plus de 50 ans, mais ce n'est qu'après 1930 qu'on songea à en tirer parti techniquement. Pour un élément au sélénium de 67 mm, par exemple, cette force est de 1,5 microvolt par lux. Disons tout de suite que cet effet ne se constate pas seulement sur le sélénium et l'oxyde de cuivre, mais aussi sur le sulfite de plomb, le molibdénite, le sulfite d'argent, etc. Dans le cadre de cet article, nous nous bornerons à parler des deux premiers, bien que le processus physique soit le même pour tous les types de cellules mentionnés. De toutes les cellules photoélectriques connues, les cellules au sélénium et à l'oxyde de cuivre sont celles qui pour un même éclairage et une même surface éclairée fournissent le plus fort courant photoélectrique, de sorte que leur exploitation ne nécessite aucune source de courant auxiliaire.

La diversité extraordinaire des possibilités d'emploi des cellules photoélectriques en justifie une étude quelque peu détaillée.

Le Dr Bruno Lange dans son livre „Die Photoelemente und ihre Anwendung“ (Edition J. A. Barth, Leipzig) dit entre autres:

„Le développement de la cellule photoélectrique semi-conductrice (appelée aussi couche isolante) a débuté par l'observation d'une force électromotrice indépendante qui se produit quand on éclaire un bâton de sélénium, phénomène dont Adams et Day parlèrent déjà en 1876. Ces savants cherchèrent à résoudre la question de savoir si la lumière était capable d'engendrer un courant électrique dans le sélénium. Pour leurs expériences, ils se servirent d'un bâtonnet rond de sélénium amorphe, de 1 pouce de long et  $\frac{1}{4}$  pouce d'épaisseur, portant à chaque extrémité, fixées à la presse dans le sélénium chauffé, des électrodes de fil de platine en forme de bagues. Ils chauffèrent ce bâtonnet de sélénium à environ 200° C dans une boule de fer remplie de sable et le laissèrent refroidir lentement jusqu'à ce que le sélénium prenne la forme cristalline sensible à la lumière. Pour la protéger, ils introduisirent cette cellule de sélénium dans un tube de verre qu'ils fermèrent avec des bouchons de liège. Bien qu'aucune figure n'il-

„Die Entwicklung der Halbleiterphotozellen (auch Sperrschichtzellen genannt) fand ihren Ausgangspunkt in einer Beobachtung über das Auftreten einer selbständigen EMK beim Belichten eines Selenstabes, über die Adams und Day bereits im Jahre 1876 berichteten. Diese Forscher suchten die Frage zu klären, ob das Licht in der Lage wäre, einen elektrischen Strom im Selen zu erzeugen. Für Versuche diente eine runde Stange aus amorphem Selen, 1 Zoll lang und  $\frac{1}{4}$  Zoll dick, die an beiden Enden ringförmige Elektroden aus Platindraht trug, welche in die erwärmte Selenstange eingepresst wurden. Diese Selenstange wurde in einer mit Sand gefüllten Eisenkugel auf etwa  $200^{\circ}\text{C}$  erhitzt und anschliessend langsam abgekühlt und so das amorphe Selen in die lichtempfindliche kristalline Modifikation umgewandelt. Die so hergestellte Selenzelle wurde zum Schutze in ein Glasröhrchen gesteckt und dieses mit Korkstopfen verschlossen. Obgleich sich in der Originalarbeit keine Abbildung befindet, können wir uns nach den dortigen Angaben das erste selbst stromliefernde Selenphotoelement, so wie in Abb. 10 dargestellt, rekonstruieren.

Nach verschiedenen interessanten Veröffentlichungen von Fritts und Werner Siemens hätte man erwarten dürfen, dass bereits damals die technische Erwertung dieser Zellen begann. Dies traf aber keineswegs zu. Erst seit dem Jahre 1928 setzten neuere Arbeiten über diesen interessanten Halbleiterphotoeffekt ein. Uljanin wählte für seine Arbeiten eine nach Abb. 11 dargestellte Zellenform. Die lichtdurchlässige Platinschicht P war auf das Glas G eingebrannt. Die Selen-Schicht S wurde unmittelbar zwischen den platinieren Glasplatten geschmolzen und unter Druck erstarren gelassen. Die Stromabnahme erfolgte von den beiden Platinelektroden. In Übereinstimmung mit den früheren Angaben fand auch Uljanin das trägheitslose Auftreten einer EMK beim Belichten der Zelle, wobei die belichtete Elektrode negativ wird. Werden beide Seiten gleichzeitig belichtet, so fliesst im äusseren Stromkreis überhaupt kein Strom.

Während Adams und Day, Fritts und Uljanin die Versuche an Selen ausführten, fand A. H. Pfund nach langwierigen Arbeiten eine Widerstandsänderung des  $\text{Cu}_2\text{O}$  unter dem Einfluss einer Strahlung. Wesentlich ist hierbei, dass Pfund nicht von natürlichen Cupritkristallen ausging, sondern von polykristallinen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Streifen, die er aus Kupferblechstreifen durch Oxydation im elektrischen Ofen bei

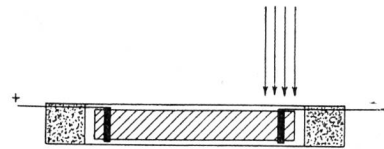


Fig. 10. Erstes Selen-Photoelement von Adams und Day (1876).  
Première cellule photoélectrique au sélénium de Adams et Day (1876).

lustre l'ouvrage original, on peut très bien, à l'aide des renseignements qu'il contient, reconstruire la première cellule photoélectrique de sélénium fournissant elle-même du courant, telle qu'elle est représentée à la figure 10.“

„Après les diverses et intéressantes publications de Fritts et de Werner Siemens, on aurait pu s'attendre à ce que commencât immédiatement l'utilisation technique de ces cellules. Il n'en fut rien. Ce n'est qu'en 1928 que de nouveaux travaux furent entrepris sur cet intéressant effet photoélectrique semi-conducteur. Uljanin choisit pour ses travaux la forme de cellule représentée à la figure 11. La couche de platine P transparente avait été appliquée à chaud sur le verre G. La couche de sélénium S fut coulée directement entre les plaques de verre platinées où on la laissa se durcir sous pression. Le courant était pris aux deux électrodes de platine. En concordance avec les indications antérieures, Uljanin découvrit qu'une force électromotrice sans inertie était engendrée quand on éclairait la cellule et que l'électrode éclairée devenait négative. Par contre, aucun courant ne circulait dans le circuit extérieur quand on éclairait simultanément les deux côtés.“

„Tandis que Adams et Day, Fritts et Uljanin poursuivaient leurs expériences sur le sélénium, A. H. Pfund découvrait après de longues recherches que, sous l'influence d'un rayonnement, la résistance du  $\text{Cu}_2\text{O}$  se modifiait. Un point essentiel est que, pour ses expériences, Pfund ne se servit pas de cristaux de cuivre naturel mais de lamelles de  $\text{Cu}_2\text{O}$  polycristallines qu'il avait obtenues en faisant oxyder des lamelles de feuille de cuivre dans un four électrique à  $900^{\circ}\text{C}$  environ. La surface de ces lamelles est formée de  $\text{CuO}$  noir qui, décapé, découvre les magnifiques cristaux  $\text{Cu}_2\text{O}$  rouge-rubis. Les expériences de Pfund sont aussi très précieuses pour ce qui concerne la façon de fixer les électrodes. Tandis que Fritts utilise des électrodes en feuilles d'or fixées par pression, Uljanin des électrodes de verre platinées soudées par fusion, Pfund a recours pour la première fois à des électrodes d'or fixées par le nouveau procédé de formation de la cathode. Ce procédé est sensiblement supérieur à tous les anciens procédés et est utilisé à l'exclusion de tout autre pour la fabrication technique des cellules photoélectriques isolantes.“

La figure 12 montre comment le courant photoélectrique, la résistance de la cellule et la tension photoélectrique dépendent de l'intensité de l'éclairage. La droite formée de traits représente la valeur calculée du courant de court-circuit. On constate qu'avec de fortes intensités d'éclairage les valeurs effectives s'en écartent considérablement. Pour la tension à vide, les valeurs mesurées correspondent exactement aux valeurs calculées.

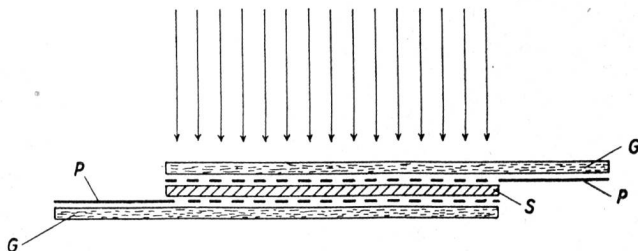


Fig. 11. Selen-Photoelement von Uljanin (1888).

G = Glasplatte, P = durchsichtige Platinschicht, S = Selen.

Cellule photoélectrique au sélénium de Uljanin (1888).  
G = plaque de verre, P = couche de platine transparente, S = sélénium.

etwa 900° C erhielt. Die Oberfläche dieser Streifen besteht aus schwarzem CuO, welches abgeätzt wird, wodurch die prächtig rubinrot gefärbten Cu<sub>2</sub>O-Kristalle blossgelegt wurden. Die Untersuchungen Pfunds sind auch hinsichtlich der Aufbringung der Elektroden sehr wertvoll. Bei Fritts haben wir auf-gesprezte Blattgoldelektroden, bei Uljanin ange-schmolzene platierte Glaselektroden, während Pfund erstmals Goldelektroden, die nach neueren Verfahren der Kathodenzerstäubung aufgebracht sind, verwendet. Dieses Verfahren ist allen früheren wesentlich überlegen und wird bei der technischen Herstellung der Sperrschichtphotozellen ausschliesslich benutzt.“

Ueber die Abhängigkeit des Photostromes, des Zellenwiderstandes und der Photospannung von der Beleuchtungsstärke orientiert Abb. 12. Die gestrichelte Gerade stellt den berechneten Kurzschluß-

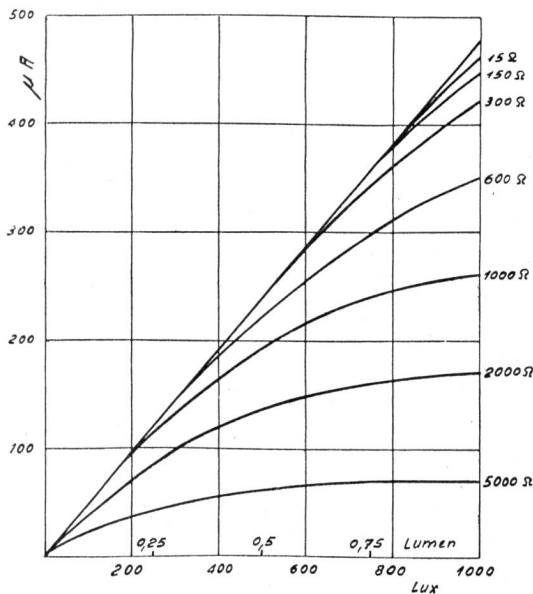


Fig. 13. Photostrom in Funktion der Beleuchtungsstärke und dem äusseren Widerstand für ein Selen-Photoelement. Courant photoélectrique en fonction de l'intensité lumineuse et de la résistance extérieure pour une cellule photoélectrique au sélénium.

strom dar. Es ist ersichtlich, dass bei hohen Beleuchtungsstärken die tatsächlichen Werte erheblich abweichen. Für die Leerlaufspannung stimmen die Messwerte mit den berechneten Werten vollständig überein.

Wesentlich verschieden sind die Ergebnisse bei endlichem Widerstand, was aus Abb. 13 hervorgeht. Mit zunehmendem äusserem Widerstand weicht der Photostrom immer mehr vom linearen Verlauf ab und zeigt bei sehr hohen äusseren Widerständen einen ähnlichen Verlauf wie die Leerlaufspannung.

Aus Abb. 14 ist die Temperaturabhängigkeit der Photozelle ersichtlich. Im praktisch vorkommenden Bereich von -20° bis +80° C verläuft diese Änderung praktisch linear und beträgt etwa 0,86% pro Grad.

Die verschiedenen Theorien, welche zur Erklärung des photoelektrischen Effektes aufgestellt wurden, erhärten die in der Schlussbemerkung erwähnte Tatsache. Für diejenigen Leser, welche sich in das

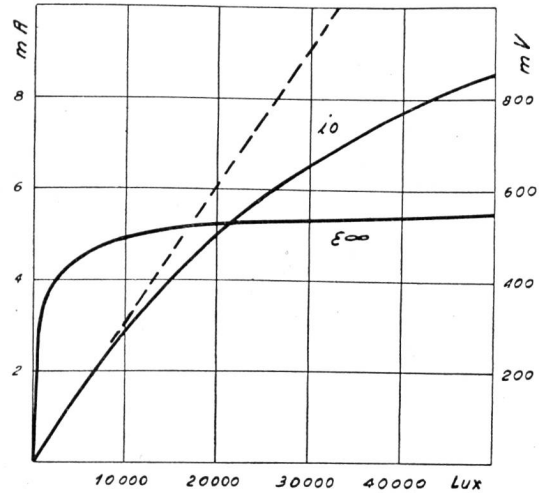


Fig. 12. Leerlaufspannung  $\epsilon^\infty$  und Kurzschlußstrom  $i_0$  eines Selenphotoelementes. (Lichtempfindliche Oberfläche = 10 cm<sup>2</sup>). Tension à vide  $\epsilon^\infty$  et courant de court-circuit  $i_0$  d'une cellule photoélectrique au sélénium (surface sensible = 10 cm<sup>2</sup>).

Les résultats sont sensiblement différents pour une résistance non infinie, ce qui ressort de la figure 13. A mesure qu'augmente la résistance extérieure, le courant photo-électrique s'écarte toujours plus du tracé linéaire et montre, vers les très fortes résistances extérieures, une allure analogue à celle de la tension à vide.

La figure 14 montre la caractéristique de température de la cellule photoélectrique. Dans les limites de -20° à +80° C qu'on rencontre dans la pratique, la modification est pratiquement linéaire et est de 0,86% environ par degré.

Les diverses théories échafaudées pour expliquer l'effet photoélectrique confirment les faits exposés

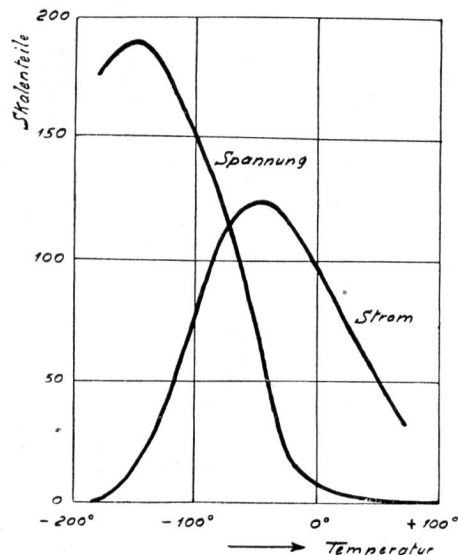


Fig. 14. Temperatur-Abhängigkeit des Photoeffektes einer Kupferoxydul-Zelle.

Spannung: 1 Skalenteil = 2 mV

Strom: 1 Skalenteil = 3 · 10<sup>-8</sup> A.

Effet photoélectrique d'une cellule à oxyde de cuivre en fonction de la température.

Tension: 1 partie de graduation = 2 mV

Courant: 1 partie de graduation = 3 · 10<sup>-8</sup> A.

sehr komplizierte Gebilde der Theorien einarbeiten wollen, sei auf das oben erwähnte Werk von Dr. B. Lange verwiesen, welches auch ein umfangreiches Literaturverzeichnis enthält.

Weder die Physiker, welche den photoelektrischen Effekt entdeckten, noch die ersten technischen Pioniere, welche ihn in eine praktisch brauchbare Form entwickelten, ahnten, welche ausserordentlich vielseitiges Hilfsmittel sie der Menschheit damit schenken. Neben der Anwendung als Belichtungsmesser in der Photographie wird die Photozelle bereits heute in der Industrie für automatische Zählvorrichtungen bei Verpackungsmaschinen, Kartensortierung (Hollerith), automatische Türöffnungen für Aufzüge, Hotels, Restaurants, Lichtschranken (automatische Einbruchsicherungen), Rauchmeldeanlagen, automatische Ein- und Ausschaltung von Beleuchtungsanlagen usw. verwendet.

#### *Schlussbemerkung.*

Aus den vorstehenden Ausführungen erkennen wir, dass die physikalischen Probleme der Metall-Trocken-Gleichrichter noch nicht restlos abgeklärt sind. Es ist zu hoffen, dass mit der Beantwortung vieler verwandter Fragen wie Thermoelktrizität oder Piezoelektrizität die Geheimnisse der „Unsymmetrie der Fortleitung des elektrischen Stromes in Legierungen“ in rascher Reihenfolge eine Erklärung finden werden.

Die S. T. Z. brachte in Nrn. 35 und 36 Jahrg. 1937 aus der Feder von Herrn W. Hofer einen sehr interessanten Artikel über das Thema „Der Selen-Trocken-Gleichrichter und seine Anwendung“, worauf hier speziell verwiesen sei. Der Artikel behandelte unter anderem auch den Aufbau der Gleichrichter-Elemente. Abb. 9 zeigt den Aufbau eines solchen Elementes in Grätzschtaltung für Einphasen-Wechselstrom.

dans notre conclusion. Nous renvoyons ceux de nos lecteurs qui désireraient connaître plus à fond les détails très compliqués de ces théories, à l'ouvrage déjà cité du Dr B. Lange qui contient aussi une abondante bibliographie.

Ni les physiciens qui découvrirent l'effet photoélectrique, ni les premiers techniciens qui l'appliquèrent sous une forme pratiquement utilisable ne se doutèrent du merveilleux cadeau aux multiples applications qu'ils venaient de faire à l'humanité. La cellule photoélectrique qui sert à mesurer l'éclairage pour la photographie est déjà utilisée aujourd'hui dans l'industrie pour les compteurs automatiques des machines emballeuses, le tri des fiches (Hollerith), l'ouverture automatique des portes des ascenseurs, dans les hôtels et restaurants, pour les coffres-forts (dispositif de sûreté automatique contre le vol), les avertisseurs de fumée, pour enclencher et déclencher automatiquement les installations d'éclairage, etc.

#### *Conclusion.*

Il ressort de ce qui précède que les problèmes physiques touchant les redresseurs métalliques secs ne sont pas encore entièrement résolus. Il faut espérer qu'à mesure qu'on arrivera à résoudre les nombreux problèmes connexes de la thermoélectricité ou de la piezoélectricité, les mystères de l'„asymétrie de la propagation du courant électrique dans les alliages“ trouveront rapidement, les uns après les autres, une explication.

La Revue technique suisse a publié dans les Nos 35 et 36 de 1937 un très intéressant article intitulé „Der Selen-Trocken-Gleichrichter und seine Anwendung“, dû à la plume de U. W. Hofer, et sur lequel nous attirons spécialement l'attention. Cet article parle entre autres de la construction des éléments de redresseurs. La figure 9 montre un de ces éléments en montage Graetz pour courant alternatif monophasé.

#### **Literaturnachweis.**

1. F. Braun: Ann. Phys. 1874, 153, p. 556.
2. A. Schuster: Phil. Mag. & Jour. Sci. 1874, 48, p. 251.
3. F. Braun: Ann. Phys. 1877, 1, p. 95.
4. W. Siemens: Ann. Phys. 1877, 2, p. 521.
5. F. Braun: Ann. Phys. 1878, 4, p. 476.
6. F. Braun: Ann. Phys. 1883, 19, p. 340.
7. C. T. Fritts: Amer. J. Sci. 1883, 26, p. 465.
8. G. W. Pierce: Phys. Rev. 1907, 25, p. 31.
9. G. W. Pierce: Phys. Rev. 1909, 28, p. 153.
10. C. Riess: „Das Selen“ 1912.
11. O. U. von Willer: Proc. Roy. Soc. N.S.W. 1913, 47, p. 129.
12. A. E. Flowers: Phys. Rev. 1914, 3, p. 25.
13. A. H. Pfund: Phys. Rev. 1916, 3, p. 289.
14. E. Luchsinger: Phys. Z. 1921, 22, p. 487.
15. W. Schottky: Z. Phys. 1923, 14, p. 63.
16. V. P. Barton: Phys. Rev. 1924, 23, p. 337.
17. E. Merritt: Proc. Nat. Acad. Sci. 1925, 11, p. 572.
18. E. Merritt: Proc. Nat. Acad. Sci. 1925, 11, p. 74.
19. Dr. Eccles: Proc. Phys. Soc. 1913, 25, p. 273.
20. A. H. Pfund: Phys. Rev. 1916, 7, p. 15.
21. H. André: C. R. Ass. franç. Av. Sci. 1925, 181, p. 243.
22. A. & E. Ball: Z. tech. Phys. 1925, 35, p. 207.
23. R. A. Millikan & C. F. Eyring: Phys. Rev. 1926, 27, p. 51.
24. L. A. Grondahl: Phys. Rev. 1926, 27, p. 813.
25. E. Friman & R. Holm: Z. tech. Phys. 1926, 7, p. 198.
26. L. O. Grondahl: Science, 1926, 64, p. 306.
27. H. Pelabon: C. R. Ass. franç. Av. Sci. 1926, 182, p. 124.
28. L. O. Grondahl: Science 1926, 64, p. 306.
29. H. Pelabon: C. R. Ass. franç. Av. Sci. 1926, 182, p. 449.
30. H. Pelabon: C. R. Ass. franç. Av. Sci. 1926, 182, p. 1605.
31. H. Pelabon: C. R. Ass. franç. Av. Sci. 1926, 183, p. 491.
32. L. O. Grondahl & P. H. Geiger: J. Amer. Inst. El. Eng. 1927, 28, p. 215.
33. A. Schleede & H. Buggisch: Phys. Z. 1927, 28, p. 174.
34. L. Dubar: C. R. Ass. franç. Av. Sci. 1927, 185, p. 1023.
35. W. Ogawa, C. Nemoto & S. Kaneko: Res. El. Lab. Min. Japan 1927, p. 196.
36. F. M. Gentry: Science 1927, 66, p. 284.
37. W. Ogawa: Phil. Mag. 1928, 6, p. 175.
38. W. Ogawa, C. Nemoto & S. Kaneko: Res. El. Lab. Min. Japan, 1928, p. 230.
39. F. H. Constable: Proc. Roy. Soc. 1927, 115, p. 570 und 1928, 117, p. 376.
40. G. G. Reissaus: Phys. Z. 1928, 29, p. 223.
41. F. Regler: Phys. Z. 1928, 29, p. 429.
42. P. Beck: Phys. Z. 1928, 29, p. 436.
43. R. Holm: Z. tech. Phys. 1928, 9, p. 454.
44. L. Dubar: Rev. Gén. El. 1928, 24, p. 153.
45. J. Slepian: Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1928, 54, p. 201.
46. F. W. Kallmeyer: Ann. Phys. 1928, 28, p. 474.
47. R. Audubert & M. Quintin: C. R. Ass. franç. Av. Sci. 1928, 187, p. 972.
48. A. Güntherschulze: „Elektrische Gleichrichter und Ventile“ 1929.
49. W. Schottky & W. Deutschmann: Phys. Z. 1929, 30, p. 839.
50. W. Feitknecht: Z. Elektrochem. 1929, 35, p. 142.
51. R. Audubert & M. Quintin: C. R. Ass. franç. Av. Sci. 1929, 188, p. 52.
52. H. Kost: Z. Phys. 1929, 54, p. 367.
53. H. Pelabon: C. R. Ass. franç. Av. Sci. 1929, 188, p. 620.

54. W. Jackson: Phil. Mag. 1929, 7, p. 866.  
 55. E. Duhme & W. Schottky: Naturwissenschaften 1930, 18, p. 735.  
 56. W. Schottky: Phys. Z. 1930, 31, p. 913.  
 57. C. Wagner & W. Schottky: Z. Phys. Chem. 1930, 11, p. 163.  
 58. B. Gudden: Erlanger Berichte 1930, 62, p. 289.  
 59. H. Pelabon: C. R. Ass. franç. Av. Sci. 1930, 190, p. 630.  
 60. H. Pelabon: C. R. Ass. franç. Av. Sci. 1930, 191, p. 402.  
 61. A. Lange: Phys. Z. 1930, 31, p. 913.  
 62. J. Frenkel: Phys. Rev. 1930, 36, p. 1604.  
 63. O. Irion: Elektrotech. Z. 1930, 51, p. 903.  
 64. C. Wagner: Phys. Z. 1931, 32, p. 641.  
 65. F. Bloch: Phys. Z. 1931, 32, p. 881.  
 66. M. le Blanc & H. Sachse: Phys. Z. 1931, 32, p. 887.  
 67. W. Schottky & andere: Z. Hochfreq. 1931, 37, pp. 162 und 175.  
 68. F. Waibel: Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 1931, 10, p. 65.  
 69. G. Siemens & W. Dember: Z. Phys. 1931, 67, p. 375.  
 70. A. Güntherschulze & H. Betz: Z. Phys. 1931, 68, p. 147.  
 71. W. Ch. van Geel: Z. Phys. 1931, 69, p. 765.  
 72. W. Schottky: Phys. Z. 1931, 32, p. 833.  
 73. A. H. Wilson: Proc. Roy. Soc. A. 1931, 133, p. 458.  
 74. A. H. Wilson: Proc. Roy. Soc. A. 1931, 134, p. 277.  
 75. von Auwers & H. Kerschbaum: [Ann. Phys. 1931, 10, p. 262.  
 76. L. Dubar: C. R. Ass. franç. Av. Sci. 1931, 192, p. 341.  
 77. L. Dubar: C. R. Ass. franç. Av. Sci. 1931, 192, p. 484.  
 78. R. Jaquet: Rev. gén. Elect. 1931, 30, p. 365.  
 79. W. Ehrenberg & H. Hönl: Z. Phys. 1931, 68, p. 289.  
 80. W. Ostwald & H. Erbring: Kolloidzshr. 1931, 57, p. 7.  
 81. B. Schönwald: Ann. Phys. 1932, 15, p. 395.  
 82. F. Waibel & W. Schottky: Naturwissenschaften, 1932, 20, p. 297.  
 83. K. Scharf & O. Weinbaum: Phys. Z. 1932, 33, p. 336.  
 84. F. Heinech: Naturwissenschaften, 1932, 20, p. 365.  
 85. M. Torres: Z. Phys. 1932, 74, p. 770.  
 86. L. Dubar: C. R. Ass. franç. Av. Sci. 1932, 194, p. 1332.  
 87. J. Frenkel & A. Joffé: Phys. Z. Sojet, 1932, 1, p. 60.  
 88. F. Waibel & W. Schottky: Phys. Z. 1932, 33, p. 583.  
 89. A. H. Wilson: Proc. Roy. Soc. A. 1932, 136, p. 487.  
 90. H. Teichmann: Ann. Phys. 1932, 14, p. 644.  
 91. B. Claus: Ann. Phys. 1932, 14, p. 644.  
 92. H. Dünwald & C. Wagner: Z. Phys. Chem. B. 1932, 17, p. 467.  
 93. G. P. Barnard: Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1932, 61, p. 499.  
 94. W. Meyer & A. Schmidt: Z. tech. Phys. 1933, 14, p. 11.  
 95. C. Wagner: Z. Phys. Chem. B. 1933, 22, p. 181.  
 96. R. H. Fowler: Proc. Roy. Soc. A. 1933, 140, p. 505.  
 97. R. H. Fowler: Proc. Roy. Soc. A. 1933, 141, p. 56.  
 98. W. Ch. van Geel: Nature, Lond. 1933, 132, p. 711.  
 99. H. Dünwald & C. Wagner: Z. Phys. Chem. B. 1933, 22, p. 212.  
 100. H. H. von Baumbach & C. Wagner: Z. Phys. Chem. B. 1933, 22, p. 199.  
 101. L. O. Grondahl: Rev. Mod. Phys. 1933, 5, p. 141.  
 102. W. Schottky & F. Waibel: Phys. Z. 1933, 34, p. 858.  
 103. E. Engelhard: Ann. Phys. 1933, 17, p. 501.  
 104. M. le Blanc und andere: Ann. Phys. 1933, 17, p. 334.  
 105. Bruckmann: Kolloidzshr. 1933, 65, p. 148.  
 106. G. Déchène: C. R. Ass. franç. Av. Sci. 1933, 196, p. 1577.  
 107. M. Anastassiades: C. R. Ass. franç. Av. Sci. 1933, 197, p. 677.  
 108. M. Anastassiades: C. R. Ass. franç. Av. Sci. 1933, 197, p. 1397.  
 109. W. Ch. van Geel: Physica, 1934, 1, p. 531.  
 110. F. Heinech: Phys. Z. 1934, 35, p. 113.  
 111. O. Mohr: Dissert. Tech. Hochsch. Dresd. 1934.  
 112. M. Quintin: C. R. Ass. franç. Av. Sci. 1934, 198, p. 347.  
 113. F. Waibel: Z. Phys. 1935, 16, p. 366.  
 114. H. Geissmann: Phys. Z. 1935, 36, p. 132.  
 115. R. Störmer: Z. tech. Phys. 1935, 16, p. 508.  
 116. W. Schottky: Z. tech. Phys. 1935, 16, p. 512.  
 117. B. Gudden & W. Schottky: Phys. Z. 1935, 36, p. 717.  
 118. C. Wagner: Phys. Z. 1935, 36, p. 721.  
 119. W. Meyer: Phys. Z. 1935, 36, p. 749.  
 120. J. H. de Boer & W. Ch. van Geel: Physica 1935, 2, p. 309 und 321.  
 121. W. Ch. van Geel: Der Ingenieur, 1935, 50, p. 9.  
 122. L. Dubar: C. R. Ass. franç. Av. Sci. 1935, 200, p. 1923.  
 123. B. Lange: Die Photoelemente 1936.  
 124. R. W. Pohl: Elektrotech. Z. 1936, 57, p. 321.  
 125. F. Waibel: Wiss. Veröff. Siemens-Werk, 1936, 15, p. 75.  
 126. C. Starr: Physics 1936, 7, p. 15.  
 127. R. W. Pohl: Proc. Phys. Soc. 1937, 49, p. 3.  
 128. R. W. Gurney & N. F. Mott: Proc. Phys. Soc. 1937, 49, p. 32.  
 129. J. H. de Boer & E. J. W. Verwey: Proc. Phys. Soc. 1937, 49, p. 59.  
 130. W. Hofer: S.T.Z. 1937, 35, p. 521.  
 131. W. Ch. van Geel: Philips T. R. 1939, 4.  
 132. A. L. Williams & L. E. Thompson: J. Inst. El. Eng. 1941, 10, p. 353.  
 133. K. Maier, Berlin: ATM Z. 52—5, 1943.

## Neue Bedienungsanweisungen für Münzfernsprecher.

621.395.663.6

Die Anweisungen für die Herstellung telephonischer Verbindungen an Münzfernsprechern waren bis anhin in Eisenglasrahmen untergebracht. Solange von diesen Sprechstellen aus nur Ortsverbindungen mittels des Nummernschalters hergestellt und im Fernverkehr die Herstellung der Verbindungen durch Beamtinnen des Fernamtes ausgeführt wurden, genügte diese Anordnung vollauf. Kommt aber noch die Herstellung von Fernverbindungen mittels des Nummernschalters hinzu, so muss dem Sprechgast für jede Fernverbindung die Fernkennzahl und die Taxe für die Tages- und Nachtzeit angegeben werden. Beschränkt sich der automatische Fernverkehr auf wenige Richtungen, so kann die dafür notwendige Kennziffer- und Taxentabelle in dem bis anhin vorhandenen Eisen-Glasrahmen untergebracht werden. Sobald jedoch der automatische Fernbetrieb auf mehrere Netzgruppen und schliesslich auf den gesamten Inlandverkehr ausgedehnt wird, ist der notwendige Raum für die Bekanntgabe der Netze, die mittels des Nummern-

## Nouvelle instruction pour l'usage des stations à prépaiement.

621.395.663.6

Jusqu'à présent, les instructions pour l'établissement des communications téléphoniques aux stations à prépaiement étaient placées sous verre dans un cadre de fer. Aussi longtemps qu'à partir de ces stations, on ne pouvait établir au moyen du disque d'appel que des communications locales tandis que les communications interurbaines devaient être établies par les téléphonistes, ce dispositif suffisait amplement. Mais depuis qu'on peut également établir des communications interurbaines au moyen du disque d'appel, il faut pouvoir indiquer à l'utilisateur l'indicatif interurbain ainsi que la taxe de jour et de nuit pour chaque communication. Tant que la correspondance automatique se limite à quelques directions, les listes d'indicatifs et les tarifs nécessaires peuvent être placés comme jusqu'ici sous verre dans les cadres de fer à disposition. Mais dès que le service automatique s'étend à plusieurs groupes de réseaux et finalement à l'ensemble du pays, la place nécessaire pour faire connaître les réseaux pouvant être atteints directement est trop