



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



# THESE DE DOCTORAT

Préparée dans les  
Universités de Lorraine (France) et de Gafsa (Tunisie)

Présentée par **MESSAOUD Ahmed**

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université de Lorraine  
et de l'Université de Carthage.

Discipline : **PHYSIQUE**

**TRANSPORT ELECTRONIQUE DANS LES MATERIAUX ET  
SES APPLICATIONS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES**

Thèse présentée et soutenue publiquement le 22 décembre 2017 à Metz devant le jury composé par :

Gasser Jean-Georges	Professeur Emérite (Codirecteur de thèse)	Université de Lorraine (France)
Ben Younes Rached	Professeur (Codirecteur de thèse)	Université de Gafsa (Tunisie)
Guermazi Samir	Professeur (Rapporteur)	Université de Sfax (Tunisie)
Fries G. Suzana	Directeur de Recherche (Rapporteure)	Université de la Ruhr-Bochum (Allemagne)
Tounsi Hajer	Professeur (Examinatrice)	Université de Sfax (Tunisie)
BenMoussa Ali	Directeur de Recherche (Examineur)	Observatoire Royal de Belgique (Belgique)



# **Dédicaces**

A la mémoire de mon père Mohamed

A ma mère Fouzia pour ses sacrifices et son amour

A ma sœur Weijden

A mes frères Yadh et Oussama

A mes nièces Nour, Ala et Layan

A ma grand-mère Salha

A tous ceux qui me sont chers



## *Remerciements*

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Jean-Georges Gasser Professeur Emérite à l'Université de Lorraine pour m'avoir accueilli dans son équipe, je le remercie pour avoir accepté de diriger mes travaux de recherches, ses précieux conseils, son aide et son soutien tout au long de ce travail.

Le suivi de ce travail a été réalisé sous la codirection de Monsieur Rached Ben Younes Professeur à la faculté des sciences de Gafsa. Je tiens à le remercier pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je remercie Madame Suzana G. Fries, Directeur de Recherche à l'Université de la Ruhr à Bochum, d'avoir accepté de rapporter ce travail.

Je remercie Monsieur Samir Guerhazi, Professeur à la faculté des sciences de Sfax, d'avoir accepté de rapporter ce travail.

Je remercie Madame Hajer Tounsi, Professeur à la faculté des sciences de Sfax, pour avoir bien voulu examiner mon travail et participer au jury.

Je remercie Monsieur Ali BenMoussa, Directeur de Recherche à l'Observatoire Royal de Belgique, pour avoir bien voulu examiner mon travail et participer au jury.

Je remercie Madame Françoise Gasser qui a écrit le programme LabView permettant le pilotage des manipulations.

Je remercie monsieur Nazir Fazel pour ses aides et sa contribution à mon travail.

Je remercie madame Laetitia Garoux pour l'aide qu'elle m'a apporté en microscopie électronique.

Je remercie monsieur José Lopez pour l'aide qu'il m'a apporté lors des manipulations.

Je remercie tous les professeurs visiteurs, les doctorants, et les stagiaires de notre laboratoire et tout le personnel de l'ICPM.

Je désire adresser à ma mère, mes frères et ma sœur et à toute ma famille mes remerciements les plus profonds puisqu'ils m'ont permis de mener ce travail à terme.

Enfin je remercie tous mes amis qui m'ont encouragé tout au long de ma carrière universitaire.

**Résumé :**

La compétence du laboratoire dans le domaine du transport électronique a été étendue par un travail métrologique permettant de préciser l'échelle de thermoélectricité notamment en corrigeant l'alumel. Dans une deuxième partie nous avons utilisé l'excellente précision du dispositif expérimental pour mesurer le Pouvoir Thermoélectrique Absolu (PTA) d'échantillons d'Arcelor auparavant caractérisés à haute température par résistivité. Puis nous avons déterminé, pour la première fois, les propriétés de transport électronique de 4 pseudo-alliages en fonction de la température et avons étudié l'effet de leur vieillissement à haute température.

**Abstract:**

The competence of the laboratory in the field of electronic transport has been extended by a metrological work to specify the scale of thermoelectricity correcting that of alumel. In a second part, we used the excellent precision of the experimental device to measure the Absolute Thermoelectric Power (ATP) of Arcelor samples previously characterized at high temperature by resistivity. Then we determined, for the first time, the electronic transport properties of four pseudo-alloys as function of temperature and studied the effect of their ageing at high temperatures.

# Table de matière

<b>Introduction générale</b>	<b>11</b>
<b>Chapitre 1 : Phénomènes de transport électronique</b>	
<b>1.0 Introduction</b>	<b>15</b>
<b>1.1 Historique</b>	<b>15</b>
<b>1.1.1 Conductivité électrique</b>	<b>15</b>
<b>1.1.2 Conductivité thermique</b>	<b>15</b>
<b>1.2 Equations fondamentales du transport électronique</b>	<b>16</b>
<b>1.3 Définition des coefficients de transport électronique</b>	<b>17</b>
<b>1.3.1 Conductivité électrique</b>	<b>17</b>
<b>1.3.2 Coefficient de Peltier</b>	<b>17</b>
<b>1.3.3 Coefficient de Seebeck</b>	<b>18</b>
<b>1.3.4 Conductivité thermique</b>	<b>18</b>
<b>1.3.5 Effet Thomson : Coefficient de Thomson</b>	<b>18</b>
<b>1.4 Aspects expérimentaux des phénomènes thermoélectriques</b>	<b>20</b>
<b>1.4.1 Historique</b>	<b>20</b>
<b>1.4.2 Effet Seebeck</b>	<b>20</b>
<b>1.4.3 Effet Peltier</b>	<b>21</b>
<b>1.4.4 Effet Thomson</b>	<b>22</b>
<b>1.4.5 Effet Joule</b>	<b>23</b>
<b>1.4.6 Caractérisation de matériaux thermoélectriques (module Peltier)</b>	<b>24</b>
<b>1.5 Loi de Wiedemann Franz</b>	<b>25</b>
<b>Références</b>	<b>26</b>

## **Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales**

<b>2.0</b>	<b>Introduction</b>	<b>29</b>
<b>2.1</b>	<b>Matériaux utilisés dans ce mémoire</b>	<b>29</b>
<b>2.1.1</b>	<b>Pseudo-alliages à base d'argent</b>	<b>29</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Méthode de fabrication</b>	<b>30</b>
<b>2.1.3</b>	<b>Domaine d'applications</b>	<b>30</b>
<b>2.1.3.1</b>	<b>Ag-Ni</b>	<b>31</b>
<b>2.1.3.2</b>	<b>Ag-CdO</b>	<b>31</b>
<b>2.1.3.3</b>	<b>Ag-ZnO, Ag-SnO<sub>2</sub></b>	<b>31</b>
<b>2.2.</b>	<b>Techniques expérimentales de mesure</b>	<b>32</b>
<b>2.2.1</b>	<b>Principe de mesure de la résistivité électrique</b>	<b>32</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Protocole de mesure de la résistivité électrique</b>	<b>33</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Principe de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu</b>	<b>35</b>
<b>2.2.3.1</b>	<b>Méthode des petits <math>\Delta T</math></b>	<b>35</b>
<b>2.2.3.2</b>	<b>Méthode des grands <math>\Delta T</math></b>	<b>37</b>
<b>2.2.3.3</b>	<b>Protocole de mesure de PTA par la méthode des petits <math>\Delta T</math></b>	<b>37</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Description du dispositif de mesure</b>	<b>38</b>
<b>2.2.5</b>	<b>Programme Labview et mesures simultanées</b>	<b>41</b>
<b>2.2.6</b>	<b>Régulation de la température du four</b>	<b>43</b>
<b>2.2.7</b>	<b>Etude du profil du four</b>	<b>44</b>
<b>2.2.8</b>	<b>Système de vide pression, puissance électrique et appareils de mesure</b>	<b>45</b>
	<b>Références</b>	<b>47</b>

### **Chapitre 3 : Le transport électronique appliqué au domaine industriel : Aspects métrologiques et appliqués.**

<b>3.0</b>	<b>Introduction</b>	<b>49</b>
<b>3.1</b>	<b>Echelle de thermoélectricité utilisée</b>	<b>49</b>
<b>3.2</b>	<b>Thermocouples standards</b>	<b>51</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Thermocouple N</b>	<b>51</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Thermocouple K</b>	<b>51</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Thermocouple J</b>	<b>52</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Thermocouple B</b>	<b>52</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Thermocouple R</b>	<b>53</b>
<b>3.2.6</b>	<b>Thermocouple S</b>	<b>53</b>
<b>3.2.7</b>	<b>Thermocouple T</b>	<b>53</b>
<b>3.2.8</b>	<b>Thermocouple E</b>	<b>53</b>
<b>3.3</b>	<b>PTA des 12 fils composant les 8 thermocouples standards</b>	<b>54</b>
<b>3.4</b>	<b>Cas spécifique du thermocouple K</b>	<b>60</b>
<b>3.5</b>	<b>Mesure du PTA à température ambiante : contrôle non destructif</b>	<b>66</b>
<b>3.5.1</b>	<b>Présentation du capteur de mesure</b>	<b>66</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Résultats : Etudes du PTA des tôles d'Arcelor</b>	<b>67</b>
	<b>Références</b>	<b>71</b>

### **Chapitre 4 : Chapitre 4 Le transport électronique dans AgNi (90/10)**

(Fac similé de la publication dans « Journal of Alloys and Compounds » 739 (2018) 407-417)

	<b>Abstract</b>	<b>74</b>
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>74</b>
<b>2</b>	<b>Description of the high temperature measurements device</b>	<b>75</b>
<b>3</b>	<b>Our new experimental results</b>	<b>78</b>
<b>3.1</b>	<b>Calibration of the resistivity around room temperature</b>	<b>78</b>

<b>3.2</b>	<b>Resistivity at high temperatures</b>	<b>79</b>
<b>3.3</b>	<b>Absolute thermoelectric power</b>	<b>79</b>
<b>3.4</b>	<b>Thermal conductivity</b>	<b>80</b>
<b>4</b>	<b>Microscopic examination of the pseudo alloy before and after measurements</b>	<b>81</b>
<b>5.</b>	<b>Discussion</b>	<b>82</b>
<b>6.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>83</b>

## **Chapitre 5 : Le transport électronique dans les pseudos alliages argent-oxydes**

### **Ag-ZnO (92/8), Ag-SnO<sub>2</sub> (88/12) et Ag-CdO (85/15)**

<b>5.0</b>	<b>Introduction</b>	<b>85</b>
<b>5.1</b>	<b>Etalonnage de résistivité des différents alliages</b>	<b>85</b>
<b>5.2</b>	<b>Résultats à haute température</b>	<b>86</b>
<b>5.2.1.</b>	<b>Ag-ZnO (92/8)</b>	<b>86</b>
<b>5.2.1.1</b>	<b>Résistivité</b>	<b>86</b>
<b>5.2.1.2</b>	<b>PTA</b>	<b>89</b>
<b>5.2.1.3</b>	<b>Conductivité thermique</b>	<b>89</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Ag-SnO<sub>2</sub> (88/12)</b>	<b>91</b>
<b>5.2.2.1</b>	<b>Résistivité</b>	<b>91</b>
<b>5.2.2.2</b>	<b>PTA</b>	<b>94</b>
<b>5.2.2.3</b>	<b>Conductivité thermique</b>	<b>94</b>
<b>5.2.3</b>	<b>Ag-CdO (88/15)</b>	<b>97</b>
<b>5.2.3.1</b>	<b>Résistivité</b>	<b>97</b>
<b>5.2.3.2</b>	<b>PTA</b>	<b>97</b>
<b>5.2.3.3</b>	<b>Conductivité thermique</b>	<b>98</b>
<b>5.2.3.4</b>	<b>Examen de la surface par MEB et EDS. Tentative d'interprétation du vieillissement.</b>	<b>103</b>
	<b>Références</b>	<b>107</b>
	<b>Conclusion générale et perspective</b>	<b>109</b>

## Introduction générale

Le transport électronique est le résultat du transport de l'électricité et de la chaleur sous respectivement l'effet d'un gradient de potentiel et d'un gradient de température. Il existe des effets directs qui conduisent respectivement à la conductivité électrique (et son inverse, la résistivité) et à la conductivité thermique. Il existe aussi des effets indirects dont la cause est thermique et l'effet électrique et réciproquement. Ces derniers effets sont appelés effets thermoélectriques (effet Peltier, Seebeck et Thomson). Ces effets sont bien connus sous la forme de la différence de deux effets Seebeck **absolus** (thermocouples) ou sous la forme d'une différence de deux effets Peltier **absolus** (modules Peltier). Il s'agit dans le cadre de ce travail de définir l'effet Seebeck **absolu** d'un conducteur, aussi appelé **Pouvoir Thermoélectrique Absolu** (nous utiliserons l'abréviation **PTA**), et l'effet Peltier **absolu** d'un conducteur. Ces concepts sont moins connus. Ces deux effets sont des propriétés intrinsèques des matériaux.

Le transport électronique est d'une très grande importance dans le domaine de la caractérisation des matériaux. En effet il est utilisé dans les études fondamentales où il permet d'étudier les propriétés intrinsèques de tous les matériaux conducteurs (métaux, semi-conducteurs, solides ou liquides) dans une « phase » déterminée. Il est aussi utile pour déterminer la transformation de ces matériaux d'une phase à l'autre (changement de phase du premier ou du second ordre) et la cinétique de ces transformations (notamment celles qui sont très lentes, tels les phénomènes de vieillissement ou la Calorimétrie Différentielle à Balayage fait défaut). Des phénomènes de vieillissement sur 1000 heures à température constante ont été observés au laboratoire.

Le transport électronique est aussi utile dans le domaine industriel pour le contrôle « non destructif » et « in situ ». Il sert à caractériser la phase des matériaux sans les dégrader. Ainsi la très grande précision de nos mesures m'a permis d'identifier 12 tôles d'acier d'Arcelor préalablement mesurées en résistivité.

Le transport électronique touche aussi le domaine de la métrologie. En effet l'effet Seebeck est probablement le phénomène le plus utilisé pour la mesure des températures de 3K à 2300K grâce à des thermocouples qui associent deux conducteurs ayant leur PTA propre. L'étude métrologique est basée sur les tables de l'ASTM (« American Society of Testing Material ») (c'est un organisme de normalisation qui rédige et produit des normes techniques concernant les matériaux) qui a repris les travaux du NIST (« National Institute of Standards and

Technology ») pour définir l'échelle de thermoélectricité des thermocouples. L'ASTM donne les expressions polynomiales de la force électromotrice des 8 thermocouples standards et de tous les fils de thermocouple par rapport au « platine 67 » ainsi que les fonctions inverses. Néanmoins on ne trouve pas dans la bibliographie les expressions analytiques des PTA des thermo-éléments nécessaires pour notre méthode de mesure par la méthode des petits  $\Delta T$ . Nous avons donc dû construire ces fonctions. En outre un thermo-élément, « l'alumel » qui est l'élément négatif du thermocouple K, présente une anomalie lors des mesures, anomalies que nous avons dû corriger. Pour ces raisons nous avons consacré un certain temps pour préciser l'échelle de thermoélectricité et pour proposer une correction pour l'alumel par rapport à l'ASTM. Une autre erreur concerne le thermocouple J (fer/constantan) pour lequel le PTA déduit des tables du NIST/ASTM est faux de plusieurs  $\mu V/K$  entre 910 et 1200°C. Une étude expérimentale est prévue.

Les recherches de l'équipe sont orientées plus particulièrement vers les études expérimentales de la résistivité et du PTA. Les propriétés de transport électronique de certains matériaux (pseudo-alliages) restent encore totalement inconnues à ce jour. L'alliage Ag-Ni ne peut pas être obtenu de manière conventionnelle par solidification d'une phase liquide comme c'est le cas de l'alliage Cu-Ni. En effet cet alliage est totalement immiscible à l'état liquide et les deux métaux (liquides) se séparent en fonction de leurs densités respectives sous l'effet de la gravité. Il en est de même pour les pseudo-alliages de type argent-oxydes. Par contre ces pseudo-alliages peuvent être obtenus par l'agglomération sous l'effet de la chaleur et de la pression de mélanges pulvérulents (frittage). Enfin l'objectif de cette thèse est d'apporter une contribution à l'étude de la conductivité électrique, thermique et du pouvoir thermoélectrique absolu de quatre pseudo-alliages : Ag-Ni (90/10), Ag-ZnO (92/8), Ag-SnO<sub>2</sub> (88/12) et Ag-CdO (85/15). L'étude bibliographique montre que les propriétés de transport électronique de cette catégorie d'alliages ne sont pas connues, en effet il n'existe que des résultats de résistivité électrique à température ambiante, rien concernant le PTA ou la conductivité thermique à toutes températures y compris à température ambiante. Nous avons également réalisé un vieillissement accéléré à haute température (700°C) pendant au moins 9H et en avons étudié les effets.

L'argent est le corps le plus conducteur parmi tous les métaux. Sa conductivité électrique  $\sigma$  est de  $0.63 \cdot 10^8 \Omega^{-1}m^{-1}$  et sa conductivité thermique  $\lambda$  est de  $422 Wm^{-1}K^{-1}$ , la résistivité électrique  $\rho$  est l'inverse de la conductivité électrique :  $\rho = 1/\sigma$ . Les pseudo-alliages sont presque aussi excellents conducteurs que l'argent. Par ailleurs METALOR nous a fourni des

échantillons cylindriques de diamètre important (1.42 mm) alors qu'auparavant nous mesurions la résistivité de verres métalliques très fins (20 à 40 microns d'épaisseur). La résistance des verres métalliques était de l'ordre de 1 ohm tandis que celle de nos échantillons de pseudo-alliages était inférieure au demi milli ohm. Les résistances de contact étaient de l'ordre de 10 fois plus importantes que les résistances à mesurer. Nos premières mesures étaient donc fausses et conduisaient à des résultats aberrants. Nous avons dû « inventer » un nouveau montage à température élevée pour résoudre ce problème. Nous avons réalisé un nouveau montage à 4 fils, différent de celui qui existait, pour mesurer la résistivité seule et un montage à 6 fils pour mesurer simultanément la résistivité et le PTA. De plus nous avons remplacé le dispositif de serrage en acier réfractaire NS30 des fils sondes-thermocouples par des pièces en alumine élaborées au laboratoire puis frittées. Les pièces en alumine ne sont pas conductrices électriques, contrairement à l'acier NS30 et sont plus tolérantes aux erreurs de montages qui ne pardonnent pas avec l'acier.

Cette thèse présente à la fois nos travaux métrologiques (nouvelle échelle de PTA) et les études expérimentales sur une nouvelle catégorie d'alliages : les pseudo-alliages dont les propriétés sont totalement inconnues (en dehors de la température ambiante et ceci pour la seule résistivité). Les propriétés sont surprenantes et nous essayons de les expliquer.

Le premier chapitre est consacré au rappel des définitions des propriétés de transport électronique d'un élément et des relations entre ces propriétés. Il rappelle aussi les phénomènes thermoélectriques observés au laboratoire qui font obligatoirement intervenir un **couple** de matériaux.

Le deuxième chapitre présente les matériaux étudiés qui font partie de la catégorie des pseudo-alliages. Un nouveau dispositif expérimental faisant appel à 3 nouvelles techniques de mesures simultanées du PTA est décrit.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude métrologique des fils de thermocouples susceptibles d'être utilisés dans nos mesures. Le cas particulier de l'alumel est traité et l'application au contrôle non destructif de 12 tôles d'acier permet la validation de la technique pour le contrôle non destructif.

Dans le quatrième chapitre nous présentons les résultats des travaux expérimentaux sur le pseudo alliage Ag-Ni et mettons en évidence un comportement anormal de la dépendance en composition de la résistivité.

Le cinquième chapitre présente les résultats expérimentaux sur les pseudo-alliages de type argent-oxydes (Ag-ZnO, Ag-SnO<sub>2</sub> et Ag-CdO). Nous concluons cette thèse en synthétisant les différents apports de nos résultats et nous présentons les perspectives ouvertes par cette étude.

# Chapitre 1 Phénomènes de transport électronique

## 1.0 Introduction

La première étude fondamentale sur le transport électronique en physique des solides a été effectuée par Drude en 1900 [1]. Il a expliqué, en se basant sur un modèle microscopique simple, une grande variété de propriétés électriques et thermiques observée pour différents métaux. Les électrons de conduction (électrons libres) dans ce cas sont considérés comme un gaz classique obéissant à la loi de Maxwell-Boltzmann. Ce modèle conduit à une interprétation intéressante des lois fondamentales telles que la loi d'Ohm qui permet de déterminer la conductivité électrique. Ce modèle a été confirmé par une étude expérimentale de Tolaman [2]. En 1928 Sommerfeld [3] a reformulé la théorie de Drude-Lorentz en se basant sur la statistique de Fermi-Dirac. Dans ce chapitre bibliographique, nous allons présenter les équations fondamentales des phénomènes de transport électronique : conductivité électrique, thermique et effets thermoélectriques, qui permettent de déterminer les coefficients thermoélectriques. Nous nous baserons sur le formalisme du livre d'Arthur C. Smith, James F. Janak et Richard B. Adler [4].

## 1.1 Historique

Drude a développé la première théorie des solides à la fin du vingtième siècle. Elle consiste à une description d'un métal par un gaz parfait d'électrons. Les électrons sont considérés comme des particules classiques ponctuelles confinées en collisions. Cette théorie permet d'étudier plusieurs propriétés des métaux comme la conductivité électrique, la conductivité thermique et l'effet Hall.

### 1.1.1 Conductivité électrique

Le physicien anglais Stephen Gray, bien qu'il soit connu pour ses travaux en astrophysique, est le premier à avoir systématiquement expérimenté la conduction électrique plutôt que de seulement examiner la génération et l'effet de charges statiques.

### 1.1.2 Conductivité thermique

La conductivité thermique n'a pas été découverte tout d'un coup. Il a fallu trois siècles pour qu'on parvînt à la définir avec exactitude en passant par toute une série d'expériences, de théories souvent erronées, pour arriver à la notion claire que nous en avons aujourd'hui [5]. Jusqu'en 1750 on ne faisait

aucune distinction entre la chaleur et la température. Vers 1750, Franklin proclama l'analogie entre les phénomènes de la chaleur et ceux de l'électricité et la connaissance de la conductibilité électrique l'amena à celle de la conductibilité thermique. Il fit des expériences importantes, mais il commit encore l'erreur de confondre la chaleur et la température. Quelques années plus tard, cette erreur fut définitivement écartée par Black, l'inventeur du calorimètre. Puis Rumford étudia, par de nombreuses expériences le pouvoir conducteur de différentes substances.

En 1822, Fourier publia sa Théorie analytique de la chaleur qui contenait le fameux coefficient de la conductibilité. Fourier et Rumford ne s'étaient occupés que de la conductibilité des corps solides. Ce n'est que vers 1860 qu'on apprit à mesurer celles des gaz et des liquides.

## 1.2 Equations fondamentales du transport électronique

Le domaine de la thermodynamique linéaire est basé sur les lois qui relient les flux aux forces généralisées, c'est à dire les relations entre les flux de variables extensives spécifiques du système étudié et les affinités thermodynamiques correspondantes. Ces relations sont appelées relations de réciprocité d'Onsager, elles existent dans tous les systèmes thermodynamiques dans lesquels les phénomènes de transport et de relaxation sont définis par des lois linéaires. Avec les lois de Kelvin (voir plus loin), les relations d'Onsager permettent de réduire la partie expérimentale nécessaire pour mesurer les coefficients de transport. Elles concernent les coefficients cinétiques qui décrivent les effets indirects. Dans le cas des matériaux conducteurs, où le système est soumis à un gradient de température et à un gradient de potentiel électrochimique, les relations de réciprocité d'Onsager s'écrivent sous la forme suivante [4 et 6] :

Les relations d'Onsager sont invariantes par renversement du temps.

$$\vec{J} = \sum_j L_{ij} \vec{X}_j \quad (1)$$

$$\vec{j}_e = e^2 K_{11} \vec{E} - (e / T_K) K_{12} (\overrightarrow{\text{grad} T_K}) \quad (2)$$

$$\vec{q}_e = - / e / K_{21} \vec{E} + (1 / T_K) K_{22} (-\overrightarrow{\text{grad} T_K}) \quad (3)$$

$\vec{j}_e$  est la densité de courant,

$\vec{q}_e$  est la densité de flux de chaleur électronique,

$\vec{E} = -\vec{\nabla} V$  est le gradient de potentiel,

$-\vec{\nabla} T$  est le gradient de température.

Les densités de courant et de flux de chaleur sont proportionnelles aux gradients de potentiel et de température. Les coefficients  $K_{ij}$  sont des tenseurs dans le cas des solides anisotropes et des scalaires dans la matière isotrope désordonnée (cas des liquides ou amorphes). Les expressions de ces équations sont développées dans le livre « Electronic conduction in solids » [4]. Les équations d'Onsager caractérisent les coefficients phénoménologiques qui apparaissent dans les relations qui relient les flux de variables extensives caractérisant le système considéré aux affinités thermodynamiques correspondantes. Elles permettent de définir les expressions des grandeurs physiques mesurables au laboratoire telles que la conductivité électrique associée à la loi d'Ohm microscopique, la conductivité thermique associée à la loi de Fourier ainsi que les expressions des coefficients de Peltier et des coefficients de Seebeck d'un matériau. Ces deux derniers ne sont pas mesurables à partir de leurs définitions.

### 1.3 Définition des coefficients de transport électronique

#### 1.3.1 Conductivité électrique

Lorsque le système est soumis à un champ électrique  $\vec{E} = -\vec{\nabla} V$  et à une température uniforme (gradient de température nul) dans l'équation (2), le courant électrique ayant une densité  $\vec{j}$  ne dépend linéairement que du champ  $\vec{E}$  c'est la loi d'Ohm microscopique.

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} = -\sigma \vec{\nabla} V \quad (4)$$

On identifie  $\sigma$  conductivité électrique :  $\sigma = e^2 K_{11}$  (5)

#### 1.3.2 Coefficient de Peltier

Lorsque le système est soumis à une température uniforme (gradient de température nul), l'équation (3) devient :

$$\vec{q} = -\frac{e}{K_{21}} \vec{E} = -\frac{e/K_{21}}{e^2 K_{11}} \vec{J}_e = \pi \vec{J}_e \quad (6)$$

Cette équation définit  $\pi$  le coefficient de Peltier **absolu** d'un matériau.

### 1.3.3 Coefficient de Seebeck

Dans le cas d'un circuit ouvert, la densité de courant est nulle. L'équation (2) devient :

$$\vec{E} = \frac{-K_{12}}{(e/K_{11}T_K)} (-\vec{\nabla}T_K) = S\vec{\nabla}T_K \quad (7)$$

Cette relation définit le Pouvoir Thermoélectrique **Absolu** (PTA) ou coefficient de Seebeck **absolu** d'un conducteur. Pour simplifier l'écriture nous utiliserons par la suite l'abréviation PTA.

Ces deux derniers coefficients ne sont pas mesurables à partir de leurs définitions.

### 1.3.4 Conductivité thermique

Dans le cas d'un circuit ouvert, la densité de courant est nulle, L'équation (3) se transforme en loi de Fourier telle que

$$\vec{q}_e = -\lambda\vec{\nabla}T \quad (8)$$

$\lambda$  représente la conductivité thermique

$$\lambda = \frac{K_{22}K_{11} - K_{12}K_{21}}{T_K K_{11}} \quad (9)$$

$$\lambda = \frac{(L_0 - S^2).T_K}{\rho} = (L_0 - S^2).T_K\sigma \quad (10)$$

$L_0$  est une constante appelée valeur de Sommerfeld du nombre de Lorentz

$$L_0 = 1/3 (\pi k_B/e)^2 = 2.443.10^{-8} \text{W}\Omega\text{K}^{-2}$$

Dans le cas où le coefficient de Seebeck est faible on peut approximer à :

$$\lambda = \frac{(L_0 - S^2).T_K}{\rho} \cong \frac{L_0 T_K}{\rho} \cong L_0 T_K \sigma \quad (11)$$

C'est la loi de Wiedemann-Franz [7], on explicitera cette approximation dans le dernier paragraphe de ce chapitre.

### 1.3.5 Effet Thomson : Coefficient de Thomson

Lorsque l'on soumet un corps (qu'il soit pur ou sous forme d'alliage) à une différence de température  $\Delta T$ , il s'ensuit un dégagement ou une absorption de chaleur suivant le sens du courant et du gradient de température.

$$Q = \tau * I * \Delta T \quad (12)$$

Toutes ces grandeurs doivent être considérées de manière algébrique. Cet effet thermique est parasité par l'effet Joule.

William Thomson a démontré qu'il existait deux relations entre les coefficients de Seebeck, de Peltier et de Thomson. Ces relations sont appelées les relations de Kelvin [8]. (Lord Kelvin et Mr William Thomson sont la même personne).

La première relation relie le coefficient de Seebeck à celui de Peltier :

$$\Pi = S * T \quad (13)$$

T est la température en Kelvin.

La seconde relation relie le coefficient de Thomson et celui de Seebeck (la démonstration de cette relation est démontrée dans le livre de Ziman [9] :

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (14)$$

Une expression équivalente est :

$$S(T) = \int_0^T \frac{1}{T} \tau(T) dT \quad (15)$$

Le coefficient de Thomson d'un corps pur ou d'un alliage est la seule grandeur mesurable.

Pour déterminer le coefficient de Seebeck S(T) il faut tout d'abord connaître le coefficient de Thomson dans l'intervalle entre 0 et T (en Kelvin).

Les relations de Kelvin permettent la détermination indirecte du coefficient de Seebeck d'un matériau homogène A ou B par l'équation (5).

Les travaux de Roberts [10, 11 et 12] définissent l'échelle de thermoélectricité. Roberts a mesuré le PTA du plomb de 0 à 350K [10], du plomb de 273 à 500K [11], du cuivre, de l'or et du platine de 273 à 900K [11], du platine de 273 à 1600K et du tungstène de 273 à 1800K [11]. Il a utilisé des mesures de calorimétrie très complexes à basse température, à température ambiante et moyenne et à haute température. Il s'est appuyé sur la seconde relation de Kelvin pour déterminer le pouvoir thermoélectrique absolu du platine (platine 67). Cet élément est la référence pour les mesures en thermoélectricité. Le NIST (National Institute of Standards and Technology) a effectué les mesures de tous les fils de thermocouples standards par rapport au « platine 67 ».

## 1.4 Aspects expérimentaux des phénomènes thermoélectriques

### 1.4.1 Historique

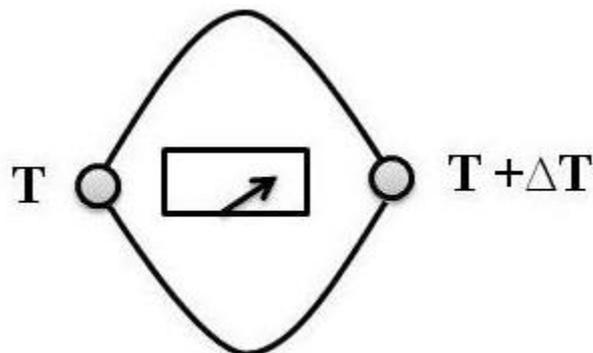
En 1821 le physicien Thomas Johan Seebeck [13] a mis en évidence la déviation de l'aiguille d'une boussole dans un circuit composé de deux matériaux différents. En 1834 Jean-Charles Athanase Peltier [14] a découvert le phénomène de refroidissement d'une jonction entre deux matériaux parcourue par un courant continu. William Thomson en 1854 [15] a publié un article où il a décrit le phénomène de Seebeck et de Thomson.

En 1910 Edmund Altenkirch [16] a développé le concept de facteur de mérite qui permet de quantifier le rendement de la pompe à chaleur que représente un « module Peltier ». Il a démontré que les « bons » matériaux thermoélectriques doivent posséder un coefficient de Seebeck élevé, une conductivité électrique élevée et une conductivité thermique faible. Au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle et plus précisément en 1949, les physiciens ont étudié les matériaux semi-conducteurs. Abram Ioffé [17] propose une étude dans laquelle il considère que les semi-conducteurs dopés sont les meilleurs matériaux thermoélectriques.

A la fin du 20<sup>ème</sup> siècle et en 1995 Glenn Slack [18] avait introduit une nouvelle étude sous le titre « Phonon Glass Electron Crystal » où il a développé des nouveaux critères pour classer les « bons » matériaux thermoélectriques.

### 1.4.2 Effet Seebeck

Comme indiqué dans l'historique, en 1821 le physicien allemand Thomas Seebeck [13] remarqua qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs différents et soumis à une différence de température. Il attribua le phénomène à l'apparition d'un champ magnétique et cru trouver une explication au champ magnétique terrestre.



**Figure 1.1: Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck**

La différence de température va engendrer une différence de potentiel  $dV$ , cette différence est proportionnelle à l'écart de température  $dT$  entre les deux jonctions. On a la relation suivante (nous utilisons les conventions de Barnard [19] (équation 1.79) :

$$S_{BA} = dV_{BA}/dT = S_A - S_B \quad (15)$$

$S$  est appelé coefficient de Seebeck du couple et est exprimé en V/K.  $S$  est aussi appelé pouvoir thermoélectrique. Cette expression ne permet pas la mesure directe du pouvoir thermoélectrique **absolu** d'un corps. Elle ne permet que la mesure du pouvoir thermoélectrique d'un couple.

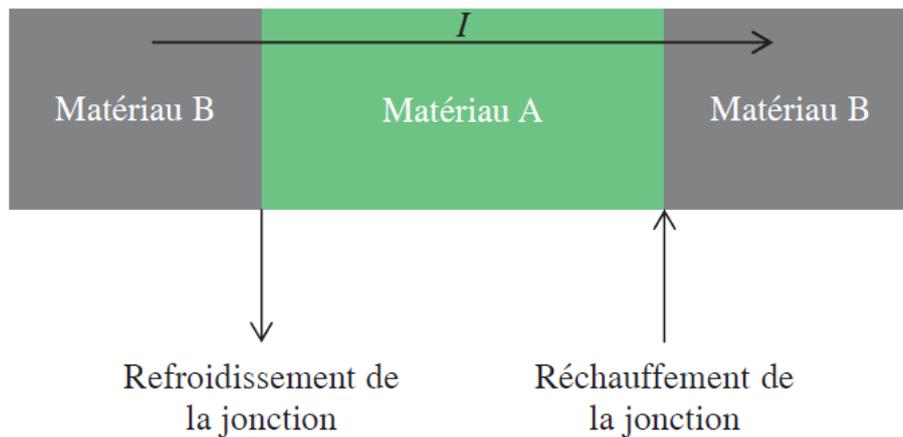
Le pouvoir thermoélectrique absolu d'un matériau peut être positif ou négatif, tout dépendra du type de porteurs s'il s'agit d'un semi-conducteur. En effet les matériaux qui possèdent un pouvoir thermoélectrique positif sont des semi-conducteurs dopé P. Il est négatif pour les semi-conducteurs dopé N ainsi que pour les semi-conducteurs intrinsèques. Il devient toujours négatif à haute température. En ce qui concerne les métaux, on observe également des signes différents mais pour des raisons différentes, en effet, les métaux polyvalents ont un PTA négatif, les métaux nobles ont un PTA positif et pour les métaux de transition le signe du PTA dépend du nombre d'électrons  $d$ , de la phase et de la température [20, 21 et 22].

Depuis plus d'un siècle, l'effet Seebeck est utilisé pour mesurer les températures. Des recherches scientifiques sont en cours pour déterminer les coefficients de Seebeck absolu (pouvoir thermoélectrique) des matériaux, d'une part pour améliorer les précisions des mesures de températures et d'autre part pour élaborer des modules Peltier de haute performance [23,24].

### 1.4.3 Effet Peltier

En 1834 le physicien français Jean-Charles Peltier découvrit un second effet [14]. Lorsqu'un courant électrique traverse deux matériaux de natures différentes, une quantité de chaleur de signe opposé est générée aux deux jonctions entre ces deux matériaux.

Un matériau thermoélectrique permet donc de générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique passant par une jonction.



**Figure 1.2: Effet Peltier**

Dans l'effet Peltier, la quantité de chaleur absorbée ou générée ( $Q$ ) est proportionnelle au courant électrique. La constante de proportionnalité est appelé le coefficient de Peltier, noté  $\Pi$ . On a :

$$Q = \pm \Pi_{AB}(T) \cdot I \quad (16)$$

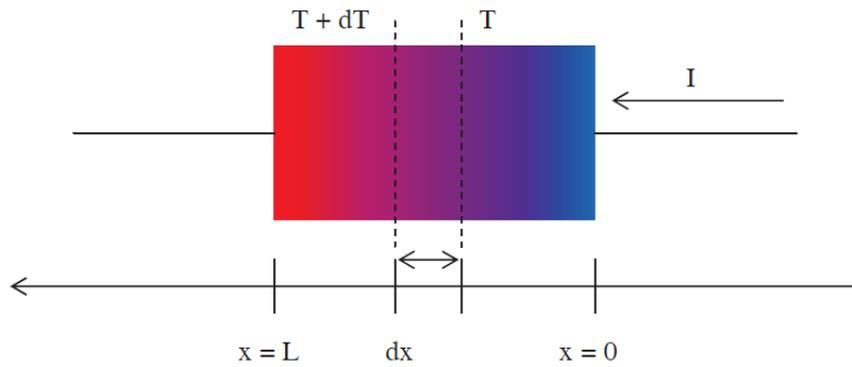
$$\Pi_{AB}(T) = \Pi_A(T) - \Pi_B(T) \quad (17)$$

Le coefficient de Peltier est positif si le courant circulant du matériau A vers le matériau B engendre une absorption de chaleur dans la jonction AB et il est négatif dans le cas contraire.

En 1851 le physicien William Thomson (Lord Kelvin) montra que les effets Seebeck et Peltier sont corrélés (équation 13).

#### 1.4.4 Effet Thomson

Lorsqu'un courant parcourt un matériau soumis à un gradient de température, il apparait un dégagement ou une absorption de chaleur au sein de ce matériau (suivant le sens du courant et du gradient de température cf. équation 12) en plus de la chaleur produite par l'effet Joule [15]. Contrairement aux effets Seebeck et Peltier, l'effet Thomson est mesurable pour un matériau unique. L'effet Thomson définit une quantité de chaleur absorbée ou dégagée par unité de temps, lorsqu'un matériau est traversé par un courant  $I$  soumis à un gradient de température.



**Figure 1.3: Illustration de l'effet Thomson. L'effet Thomson se traduit par une absorption ou un dégagement de chaleur dans un conducteur parcouru par un courant continu et soumis à une différence de température.**

Dans un élément segment  $dX$  de matière on peut ainsi écrire que la quantité de chaleur  $dQ$  par unité de distance  $dX$  absorbée ou dégagée est proportionnelle au produit du gradient de température  $dT/dX$  par l'intensité du courant  $I$  (les deux valeurs étant comptées algébriquement).

$$\frac{dQ}{dX} = \tau I \frac{dT}{dX} \quad (18)$$

Dans un couple on peut relier les coefficients de Thomson des deux thermo éléments à l'effet Seebeck du couple.

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{dS_{ab}}{dT} \quad (19)$$

Le coefficient de Thomson est positif si le conducteur absorbe de la chaleur lorsque le courant passe de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide.

#### 1.4.5 Effet Joule

L'effet Joule n'est pas vraiment considéré comme un effet thermoélectrique, mais il apparait quand même avec les autres effets, en effet il se manifeste souvent comme un phénomène indésirable dans la caractérisation des coefficients thermoélectriques. L'effet Joule est le résultat de passage d'un courant électrique dans le matériau, il s'ensuit un dégagement d'une chaleur proportionnelle au carré de l'intensité du courant qui traverse le matériau.

Cet effet correspond alors à la résistance qu'oppose le matériau lors d'un passage d'un courant électrique. L'effet Joule est généralement présent dans tous les matériaux conducteurs soumis à un

courant électrique sauf les matériaux supraconducteurs. La chaleur Joule s'exprime par la relation suivante :

$$Q_{\text{Joule}} = RI^2 \quad (20)$$

Où R représente la résistance électrique du matériau.

L'effet Joule est de l'ordre de 100 fois plus important que l'effet Thomson dans les conditions de l'expérience.

#### 1.4.6 Caractérisation de matériaux thermoélectrique (module Peltier)

Le coefficient de Seebeck, la résistivité électrique, et la conductivité thermique sont regroupés dans une grandeur appelé facteur de mérite Z et facteur de mérite adimensionnel noté Z·T

$$Z \cdot T = (TS^2) / (\rho\lambda). \quad (21)$$

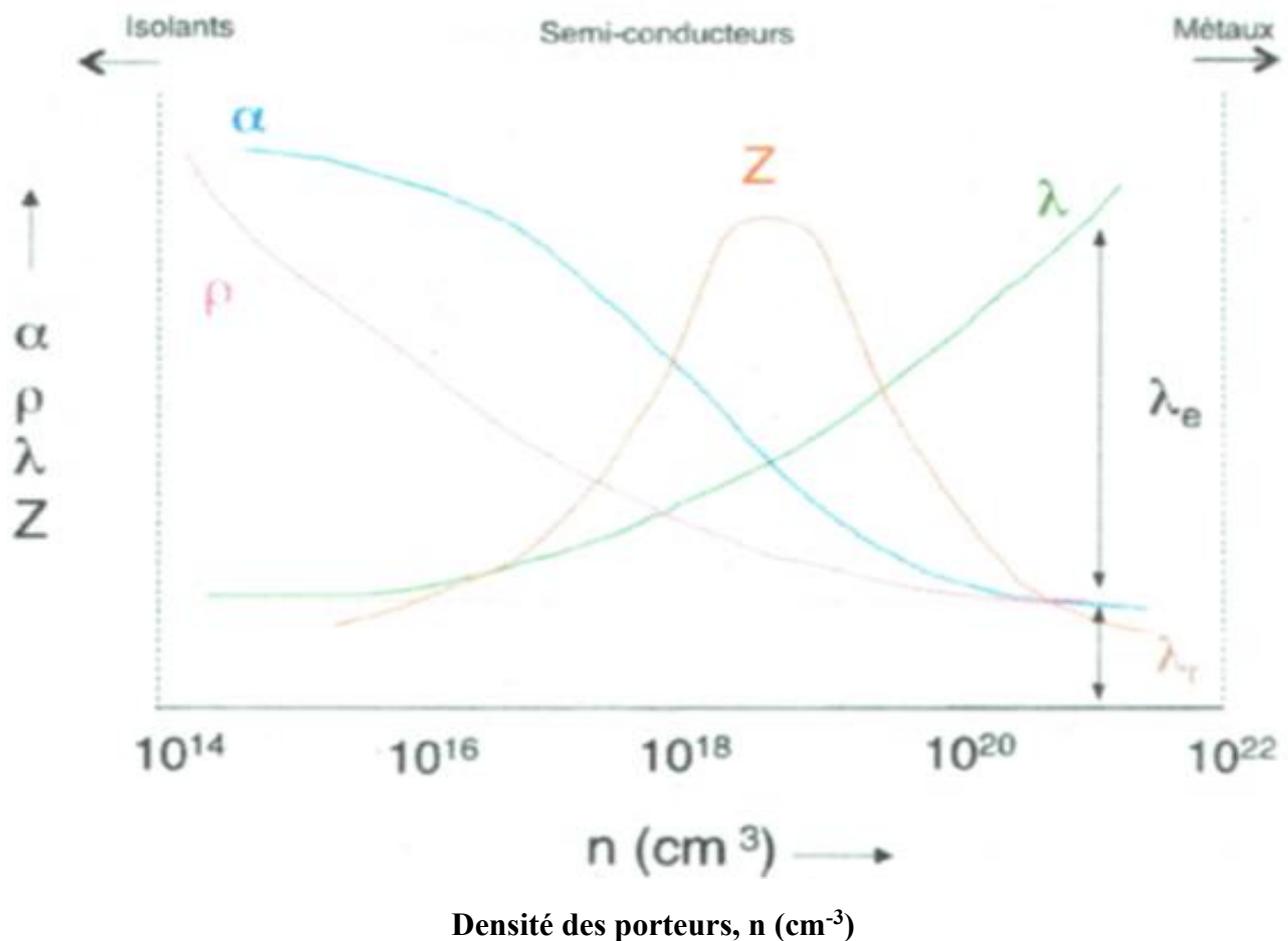


Figure 1.4: Représentation schématique du PTA, de la résistivité électrique, de la conductivité thermique et du facteur de mérite Z en fonction de la concentration de porteurs à température ambiante, d'après le livre d'Hébert, Lenoir et Simon [25].

Pour avoir un facteur de mérite important, il faut avoir un coefficient de Seebeck important (il apparaît au carré) une résistivité faible (pour limiter l'effet Joule) et enfin une conductivité thermique faible (pour limiter les transferts de chaleur entre jonction chaude et froide). Le facteur de mérite dépend essentiellement de la nature du matériau (isolant, semi-conducteur dopé N, dopé P et le métal) ; on représente très schématiquement  $Z$  sur la Figure 1.4.

### 1.5 Loi de Wiedemann Franz

Dans le calcul du facteur de mérite  $Z$  intervient la conductivité thermique totale. Différents mécanismes y contribuent: contribution des électrons, contribution des vibrations et d'autres contributions de moindre importance. Ces dernières ont été évaluées par Cook et al. [26]. Les coefficients de transport électronique du §2.2 et les relations les reliant (les relations de Kelvin) ne concerne que la contribution des électrons. Pour les excellents conducteurs, la conductivité thermique électronique  $\lambda_e$  représente plus de 95% de la conductivité totale ceci peut être caractérisé par le rapport  $L/L_0$  où  $L_0$  est la valeur de Sommerfeld du nombre de Lorentz. Ce dernier caractérise la conduction par des électrons libres.  $L$  est le nombre de Lorentz « expérimental » qui par définition est le rapport :

$$L = \lambda_{\text{exp}} / T \sigma_{\text{exp}} \quad (22)$$

$\lambda_{\text{exp}}$  et  $\sigma_{\text{exp}}$  sont respectivement les conductivités thermiques et électriques expérimentales. Dans le cas de l'argent ce rapport est compris entre 0.96 et 0.98 [27] ce qui signifie que la conductivité vibrationnelle est négligeable.

## Références

- [1] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid-state physics, Saunders College, United States of America, (1988).
- [2] Y. Quéré, Physique des matériaux, Ellipses, France, (1998).
- [3] L. Hoddeson and G. Bayrn, The development of the quantum-mechanical electron theory of metals, Rev. Mod. Phys, 59, (1987), (1928—1933).
- [4] A. C. Smith, J. E. Janak, and R. B. Adler, Electronic conduction in solids, McGraw-Hill book company, United States of America, (1967).
- [5] A. C. Burr, Quelques notes sur l'histoire de la connaissance de la conductibilité thermique, Revue d'histoire de la pharmacie, 86, (1933), (306-307).
- [6] W. H. Young, Handbook of thermodynamic and transport properties of alkali metals, UK Blackwell Scientific Publications, London, (1985).
- [7] B. Giordanengo, N. Benazzi, J. Vinckel, J.G. Gasser, L. Roubi, Thermal conductivity of liquid metals and metallic alloys, J. Non-Cryst., (250-252), (1999), (377-383).
- [8] W. Thomson. On the dynamical theory of heat, Mathematical and Physical Papers, 1 (1882), (232-266).
- [9] J. M. Ziman, Principles of the theory of solids, Cambridge university press, London (1972).
- [10] R. B. Robert, The absolute scale of thermoelectricity, Phil. Mag. 36, (1977), (91-107).
- [11] R. B. Robert, The absolute scale of thermoelectricity II, Phil. Mag. B43, (1981), (1125-1135).
- [12] R. B. Robert, F. Righini and R. C. Compton, The absolute scale of thermoelectricity III, Phil. Mag. 52, (1985), (1147-1163).
- [13] T. J. Seebeck and A. J. V. Ottingen, Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz, Leipzig W. Engelmann, Germany, (1895).
- [14] J. C. Peltier, Nouvelles expériences sur la calorificité des courants électriques, Annales de Chimie, 56, (1834), (371-386).
- [15] W. Thomson. On a mechanical theory of thermo-electric currents, in proceeding of the Royal Society of Edinburgh, London, (1851), (91-98).
- [16] E. Altenkirch, Physikalische Zeitschrift, 10, (1909), (920-924).
- [17] A. F. Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, Pion Ltd, London (1958).
- [18] G. Slack, In CRC Handbook of Thermoelectrics, D. M. Rowe, United States of America, (1995).

- [19] R. D. Barnard, *Thermoelectricity in metals and alloys*, Taylor & Francis Ltd, London, (1972).
- [20] T. H. Geballe and G. W. Hull, Seebeck effect in germanium, *Physical review*, 94, (1954), (1134-1140).
- [21] T. H. Geballe and G. W. Hull, Seebeck effect in silicon, *Physical review*, 98, (1955), (940-947).
- [22] W. Fulkerson, J. P. Moore, R. K. Williams, R. S. Graves, and D. L. McElroy, Thermal conductivity, electrical resistivity, and Seebeck coefficient of silicon from 100 to 1300K, *Physical review*, 167, (1968), (2639-2653).
- [23] J. P. Heremans, Low-dimensional thermoelectricity, *Acta Physica Polonica*, 108, (2005), (609-634).
- [24] O. Yamashita, H. Odahara, Enhancement of the Seebeck coefficient in touching M/Bi–Te/M (M = Cu and Ni) composites, *Journal of Materials Science*, 41, (2006), (7437-7445).
- [25] B. Lenoir, S. Hébert, C. Simon, Introduction à la conversion d'énergie par effets thermoélectriques, in *Conversion d'énergie par effets thermoélectriques : théorie, matériaux et applications*, Editor : S. Hébert, B. Lenoir et C. Simon, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy, France (2009).
- [26] J. G. Cook, G. H. Fritsch, in: R. Ohse (Ed.), *Handbook of thermodynamic and transport properties of the alkali metals*, Blackwell Scientific Publications, London, (1985).
- [27] M. J. Laubitz, Transport properties of pure metals at high temperature. II. Silver and gold, *Canadian Journal of Physics*, 47, (1969) (2633-2644).



# Chapitre 2 Matériaux et techniques expérimentales

## 2.0 Introduction

Dans ce chapitre je vais présenter tout d'abord les matériaux étudiés dans cette thèse en indiquant leurs caractéristiques et leur méthode de fabrication. Puis on présentera la technique expérimentale qui permet de mesurer la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique absolu. On terminera ce chapitre par la présentation du matériel de mesure utilisé pour faire nos études expérimentales.

## 2.1 Matériaux utilisés dans ce mémoire

### 2.1.1 Pseudo-alliages à base d'argent

Les matériaux à l'état solide qui ont été étudiés récemment dans notre laboratoire étaient pour la plupart des verres métalliques ou métaux amorphes. Le professeur Akbi de l'université d'Alger nous a présenté une catégorie particulière d'alliages métalliques : « les pseudo-alliages ». Aucune donnée bibliographique concernant la résistivité (à l'exception à la température ambiante) n'existait. Un alliage est un mélange de plusieurs métaux intimement liés entre eux à l'échelle atomique au sein d'un grain monocristallin. Il est obtenu par solidification d'une phase liquide. Un pseudo-alliage est un mélange de deux espèces chimiques différentes ne se mélangeant pas. On ne peut pas l'obtenir par solidification. Les pseudo-alliages sont soit un mélange de grains micrométriques de deux métaux immiscibles (argent et nickel par exemple) soit sur mélange de grains de métaux (argent) et de grains d'oxydes (ZnO, CdO, SnO<sub>2</sub>). Ils sont obtenus par frittage et se présentent comme un alliage ordinaire sous forme de fils. L'argent est majoritaire, l'autre élément (ZnO, CdO, SnO<sub>2</sub>) varie de 8 à 15% en poids dans notre étude mais peut atteindre 30 à 40%.

Les pseudo-alliages sont fréquemment utilisés pour les applications électriques utilisant des courants importants. L'argent possède plusieurs qualités, en effet il est le meilleur conducteur électrique et thermique, il est peu sensible à l'oxydation, et est aussi recyclable puisque la production recyclée représente 25% de la production totale. Malheureusement il présente de mauvaises propriétés mécaniques (dureté, ductilité, résistance à l'usure, à l'abrasion, à l'arc électrique, fragilité...) faisant en sorte qu'on ne peut jamais l'utiliser seul avec un courant important. Les pseudo-alliages permettent d'améliorer ses qualités et par la suite d'élargir le domaine d'applications.

On s'intéresse dans notre thèse à 4 types de pseudo-alliages : Ag-Ni, Ag-CdO, Ag-ZnO et AgSnO<sub>2</sub>. Ces échantillons ont été fournis par le groupe Metalor avec une longueur de 15 cm et un diamètre

d'environ 1.42 mm. On représente dans le tableau ci-dessous le pourcentage en masse de l'élément d'addition ainsi que la dureté de chaque échantillon.

Echantillon	Pourcentage en masse de l'élément d'ajout	Dureté Vickers
Ag-Ni	10	80
Ag-CdO	15	65
Ag-ZnO	8	70
Ag-SnO <sub>2</sub>	12	90
Ag	0	2.5

**Tableau 2.1: Présentation des échantillons étudiés**

Ces échantillons possèdent plusieurs caractéristiques telles : excellente conductivité électrique et thermique, haute température de fusion, résistance à la corrosion, bonne dureté, et bonne résistance mécanique.

### **2.1.2 Méthode de fabrication**

Les pseudos alliages sont obtenus à l'aide de la technique de la métallurgie des poudres, c'est un ensemble de procédés technologiques permettant la fabrication d'un composant ayant une forme prédéterminée à partir de poudre (métallique, céramique ou composite). Cette technique a quelques avantages par rapport à la technique de métallurgie classique qui fait intervenir la solidification d'un métal fondu. Elle permet d'obtenir des matériaux qui ne peuvent pas l'être de manière classique et la température d'élaboration peut être notablement inférieure. La métallurgie des poudres est aussi appelée frittage, elle permet d'avoir un matériau solide et cohérent. Ces alliages ne peuvent pas être élaborés au laboratoire.

### **2.1.3 Domaine d'applications**

Les pseudos alliages sont principalement utilisés dans le domaine de l'industrie électrique surtout pour des courants électriques importants.

### **2.1.3.1 Ag-Ni**

Le Nickel est un métal réfractaire (il a un point de fusion de 1455°C). L'ajout de nickel à l'argent améliore la dureté du pseudo-alliage (tableau 1), ce qui permet de conserver de bonnes propriétés mécaniques même après avoir subi des arcs électriques. Grâce à sa haute conductivité électrique et thermique, le pseudo alliage devient idéal pour les appareils utilisant un courant entre 0.5 et 250A sous 24 à 600V. Il est parfaitement utilisable pour des contacts dans des dispositifs de sécurité pour des courants supérieurs à 32A et pour les relais et les contacteurs fonctionnant entre 0.5 et 20A.

### **2.1.3.2 Ag-CdO**

L'ajout d'oxyde de cadmium à l'argent permet d'avoir un matériau qui admet une excellente propriété anti soudage lorsqu'il est soumis à un arc électrique. Sa résistance de contact est stable et durable. Il est utilisé dans tous les appareils nécessitant une capacité de coupure en courant alternatif ou en courant continu entre 10 et 1000A et 24 et 600V. Ce matériau est fortement recommandé lorsqu'il est soumis à des cycles de fabrications et de ruptures intenses. Il est utilisé dans les relais, contacteurs, démarreurs et commutateurs. Son domaine d'application est très large il est fortement demandé dans le domaine des automatismes industriels, dans le transport (voiture, chemin de fer), dans les ascenseurs, chariots, élévateurs et aussi dans les dispositifs de régulation (thermostats). Malgré son large domaine d'utilisation, Ag-CdO possède un inconvénient : la présence de cadmium, élément chimique toxique et déconseillé. L'union européenne interdit dès à présent son utilisation dans l'industrie.

### **2.1.3.3 Ag-ZnO, Ag-SnO<sub>2</sub>**

Ag-ZnO et Ag-SnO<sub>2</sub> présentent plusieurs caractéristiques intéressantes. En effet ils possèdent une haute résistance à la soudure, une faible résistance de contact, une faible érosion dans les petits disjoncteurs qui limitent le courant et dans les disjoncteurs de protection de moteur. De plus ils ne contiennent pas d'élément toxique et cancérigène. Par conséquent, ils sont de bons candidats pour remplacer Ag-CdO. Le champ d'application d'Ag-ZnO et d'Ag-SnO<sub>2</sub> est large, il est utilisé pour tous types d'interrupteurs requérant une capacité de coupure en courant continu et courant alternatif de 10 à 1000A et de 24 à 600V. Ces matériaux sont fortement demandés, grâce à leur faible tendance à la soudure. Les différents interrupteurs où on peut utiliser Ag-ZnO sont les relais, les contacteurs les démarreurs et les disjoncteurs. Le domaine d'application est aussi très large : automatisme industriel,

transport (voiture, chemin de fer), ascenseurs, chariots élévateurs et aussi dans les dispositifs de régulation (thermostat).

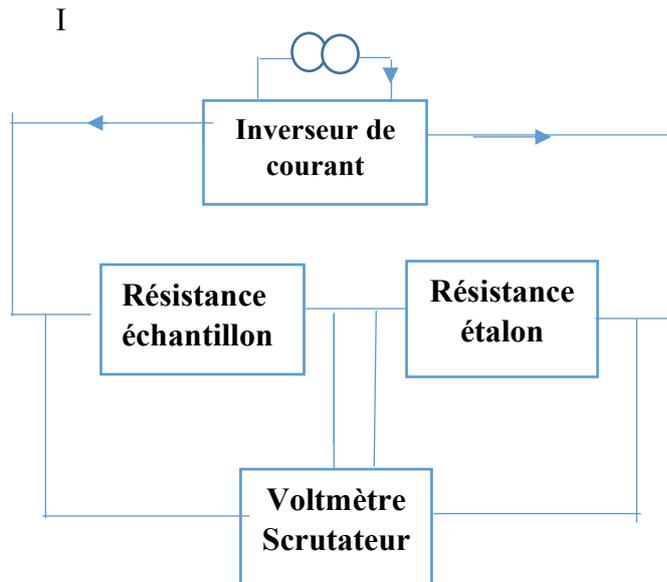
## **2.2 Techniques expérimentales de mesure**

Les techniques de mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu sont classiques, citons les mesures effectuées par Matuyama pour la résistivité [1], et ceux effectués par Ivory pour le PTA [2], elles ont été constamment améliorées [3-4]. Au laboratoire les mesures de résistivité ont été mis au point par Gasser [5] et de PTA par Bath [6]. Elles ont été par la suite améliorées par des nombreux doctorants citons en quelques-uns El Bakkali [7], Ben Moussa [8], Vinckel [9] et Sar [10]. Le montage obtenu est piloté par un programme LabVIEW [11] qui permet de saisir automatiquement les mesures de résistivité électrique et de pouvoir thermoélectrique absolu.

### **2.2.1. Principe de mesure de la résistivité électrique**

Il consiste à faire passer un courant au sein de l'échantillon, placé en série avec une résistance étalon ( $R_{etal} = 1$  ou  $0.1\Omega$ ). Il s'agit d'un courant continu produit par une source de courant. On introduit dans le montage un inverseur de courant pour intervertir le sens de passage du courant dans la résistance étalon et la résistance de l'échantillon. Ceci sert à éliminer les forces électromotrices parasites d'origine thermoélectrique (Figure 2.1).

Un voltmètre Keithley mesure les tensions aux bornes de l'échantillon et de la résistance étalon avec une précision de l'ordre de 0.03%. On déduit le courant puis la résistance de l'échantillon. A partir de ses dimensions ( $l$  : longueur et  $s$  : section) on calcule la résistivité. Les deux tensions mesurées par le voltmètre sont définies par :



**Figure 2.1: Circuit électrique de mesure de la résistivité**

$$U_{\text{échant}} = R_{\text{échant}} \cdot I$$

$$U_{\text{étal}} = R_{\text{étal}} \cdot I$$

On peut écrire alors :

$$R_{\text{échant}} = R_{\text{étal}} U_{\text{échant}}/U_{\text{étal}}$$

$$R_{\text{échant}} = \rho \cdot C^{\text{te}}$$

$C^{\text{te}}$  est la constante géométrique définie par  $l/s$

### 2.2.2 Protocole de mesure de la résistivité électrique

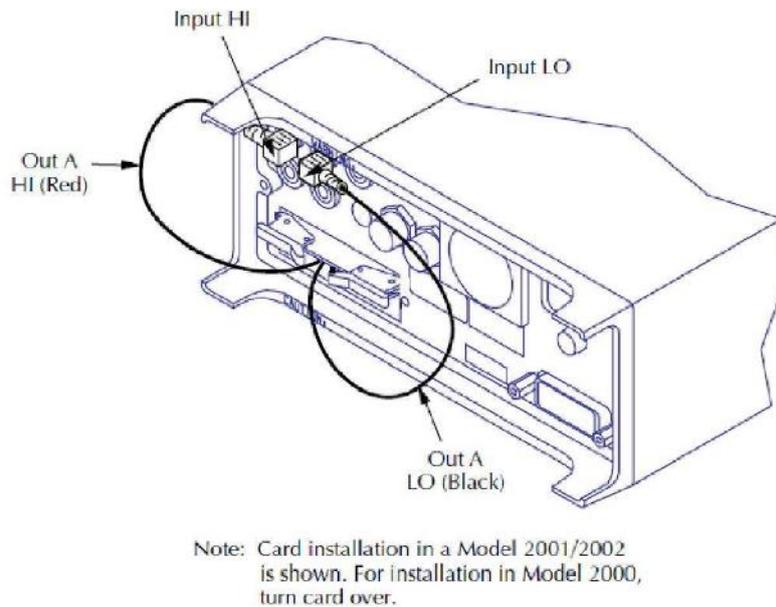
Les mesures s'effectuent à l'aide d'un programme LabVIEW, en utilisant un voltmètre Keithley 2000, 2700 ou 2001 ayant une carte scan. On montre dans la Figure 2.2 la face arrière du multimètre dans laquelle s'insère la carte scanner de connexion schématisée dans la Figure 2.3.

L'ordre de mesure est le suivant :

Canal 1 : Mesure de la tension aux bornes de la résistance étalon.

Canal 2 : Mesure de la tension aux bornes de l'échantillon.

Canal 3 : Mesure de  $T_{\text{réf}}$  (température donnée par la jonction « chaude »).



**Figure 2.2: Face arrière du multimètre Keithley 2000**

Canal 4 : Mesure de  $T_{\text{mod}}$  (température donnée par la jonction « froide »).

Canal 5 : Mesure de  $T_{\text{ext1}}$ .

Canal 6 : Réalisation de court-circuit (c-c), afin de mesurer le 0 de la fonction voltmètre et de la fonction de résistance des fils de connections.

Canal 10 : Mesure de  $T_{\text{ext2}}$ .

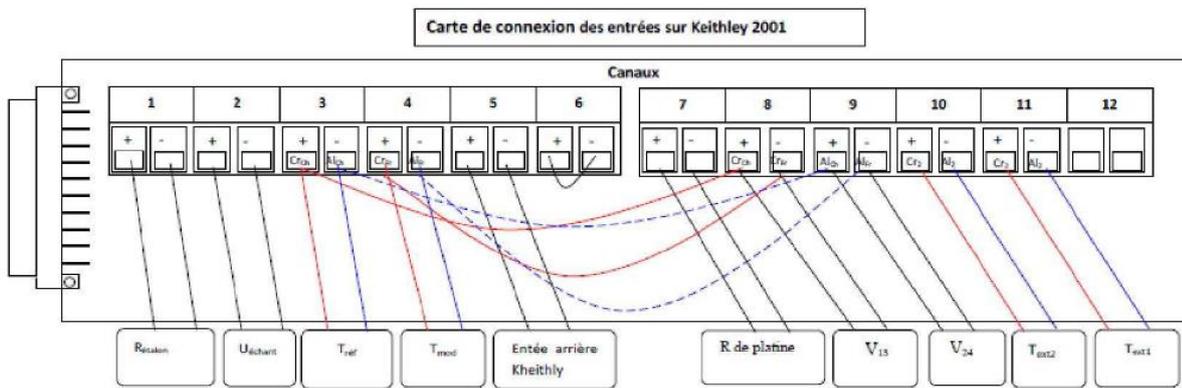
Afin d'améliorer la qualité des mesures et surtout pour supprimer les effets thermoélectriques parasites, le programme inverse le sens du courant, puis il commence les mesures et refait une autre série de mesures analogues. L'ordre des mesures est optimisé pour minimiser les erreurs.

La résistivité se calcule en passant par une moyenne des tensions obtenus avant et après l'inversion du courant de la manière suivante :

Avant l'inversion du courant on a :  $U_1 = R.I + E_{\text{effets thermoélectriques}}$

Après l'inversion du courant on a :  $U_2 = -R.I + E_{\text{effets thermoélectriques}}$

Ces effets sont constants pendant la mesure, par conséquent en effectuant la moyenne  $U_2 - U_1$  on arrive à les éliminer.



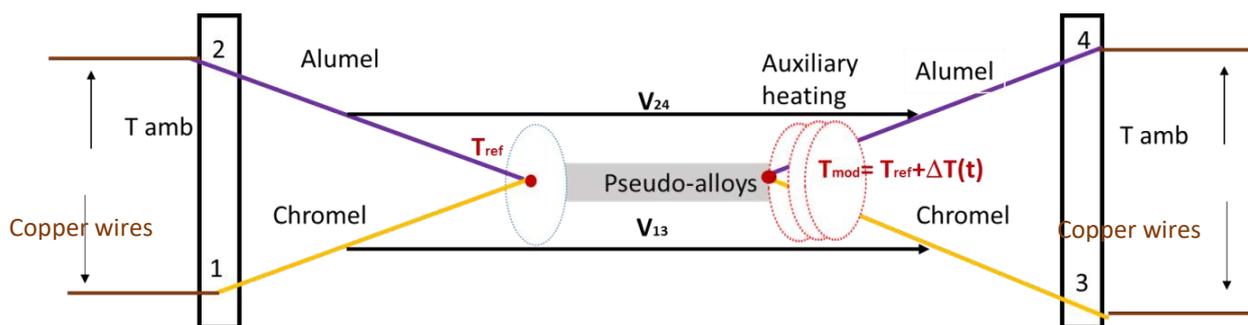
**Figure 2.3: Schéma de branchement de fils avec la carte de scanner**

### 2.2.3 Principe de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu

Le PTA peut être mesuré par deux méthodes [12,13] : la première méthode est la méthode des petits  $\Delta T$  appelée aussi méthode différentielle, la seconde méthode est celle de grands  $\Delta T$  et s'appelle méthode intégrale.

#### 2.2.3.1 Méthode des petits $\Delta T$

Cette technique [2] a été développée à Metz sur les métaux liquides [6]. Depuis quelques années cette technique a été utilisée pour effectuer des mesures sur des alliages solides. Elle consiste à appliquer une différence de température entre deux jonctions qui va engendrer une différence de potentiel également variable dans le temps (Figure 2.4).



**Figure 2.4: Schéma de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu**

Les deux tensions ( $V(t)_{24}$  et  $V(t)_{13}$ ) sont établies entre l'échantillon et deux fils de même nature. Dans notre cas on a utilisé les fils de thermocouple K (chromel/alumel). Les tensions  $V(t)_{12}$  et  $V(t)_{34}$  donnent respectivement la température de la jonction de référence et de la jonction modulée.

A partir de ces mesures le programme par la suite définit 3 coefficients de Seebeck (PTA, PTA' et PTA''), calculés par 3 méthodes différentes. Cela permet de vérifier la cohérence des résultats. Par ailleurs, dans certaines circonstances l'une ou l'autre méthode peut donner des résultats plus précis. On présente dans la Figure 2.5 le tracé qui permet de déterminer les différentes pentes à partir des quelle on détermine les différents PTA.

$$S = S_K * p + S_{chromel} \quad \text{avec } p = \Delta V_{13} / \Delta(V_{24} - V_{13})$$

$$S' = S_K * p' + S_{chromel} \quad \text{avec } p' = \Delta V_{13} / (fem T_{mod} - fem T_{ref})$$

$$S'' = p'' + S_{chromel} \quad \text{avec } p'' = \Delta V_{13} / (T_{mod} - T_{ref})$$

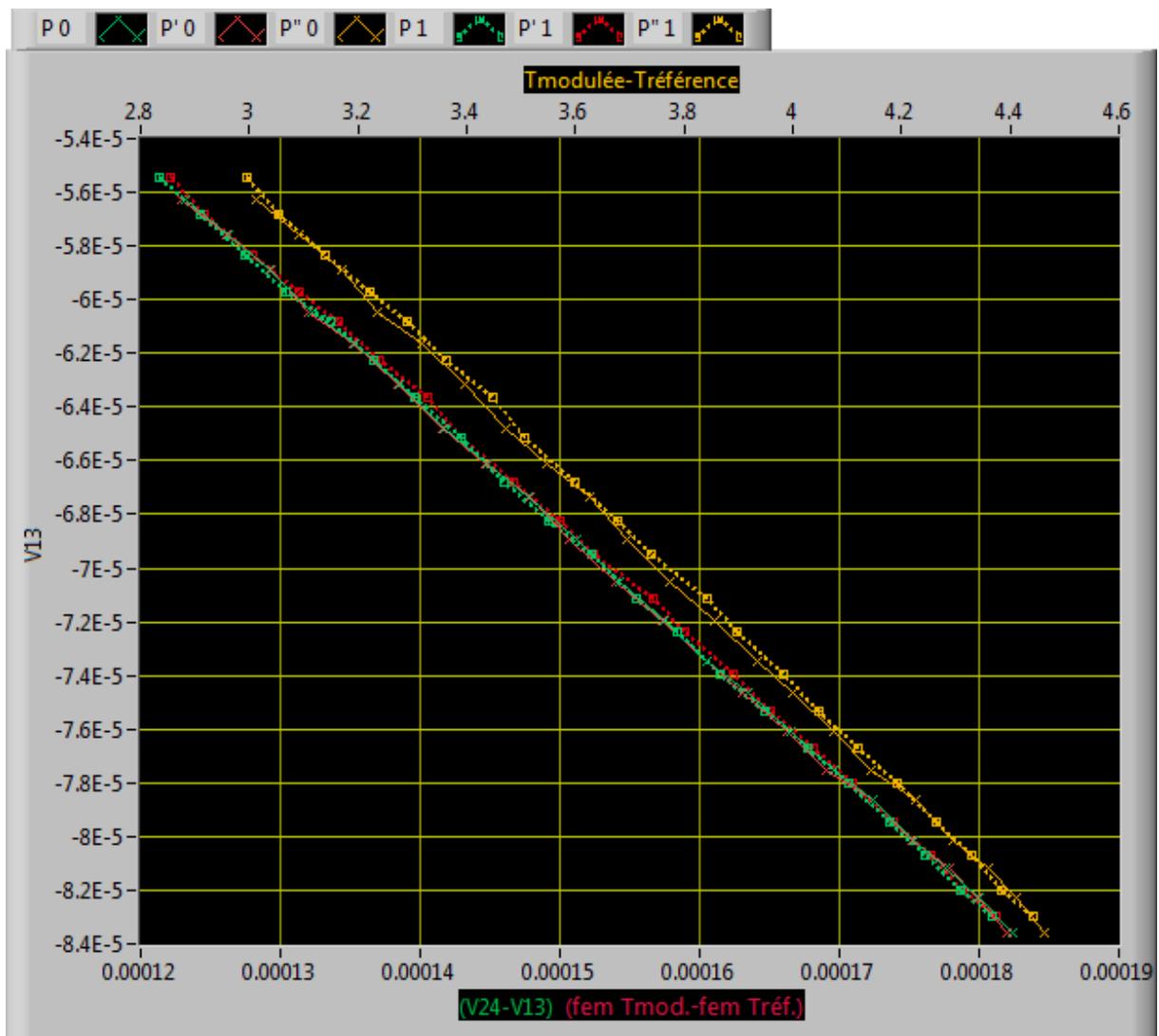


Figure 2.5: Tracé représentatif du calcul des PTA par les 3 méthodes

On donnera dans le chapitre suivant les expressions polynomiales du pouvoir thermoélectrique absolu du thermocouple K ainsi que du thermoélément « chromel ».

### 2.2.3.2 Méthode des grands $\Delta T$

Cette technique est principalement utilisée pour étalonner les thermocouples. On réalise un thermocouple entre un métal de référence dont le PTA est parfaitement connu (par exemple le platine). On mesure la fem délivrée par le couple. Le pouvoir thermoélectrique absolu est donnée par la relation suivante tels que :

$$S_{\text{échant}}(T) = S_{\text{ref}}(T) + S_{\text{échant/ref}}(T)$$

$S_{\text{ref}}(T)$  représente le pouvoir thermoélectrique absolu du corps de référence.

$S_{\text{échant/ref}}(T)$  est la dérivée par rapport à  $T$  de la force électromotrice mesurée entre les deux éléments

$$S_{\text{échant/Ref}}(T) = dE_{\text{échant/Ref}}/dT$$

Cette méthode n'est pas applicable pour tous ces échantillons, en effet il faut que les échantillons aient une grande longueur (fils) et que le matériau soit continu (sans changement de phase) entre l'intérieur du four (ou du cryostat) et la source froide (température ambiante ou °C). On ne peut pas l'utiliser pour les échantillons monocristallins en général de petite taille [14]. On représente dans la Figure 2.6 la méthode différentielle pour déterminer le pouvoir thermoélectrique absolu.

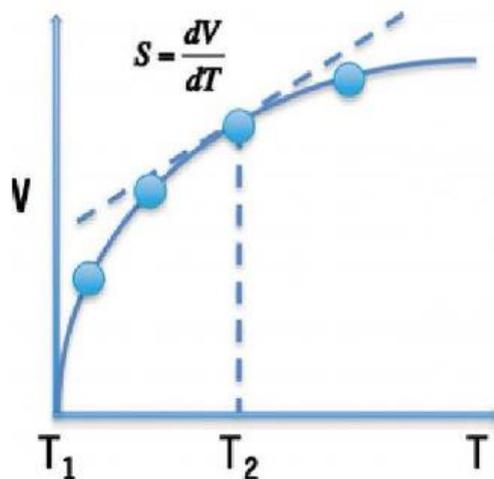


Figure 2.6: Schéma représentatif de la méthode des grand  $\Delta T$

### 2.2.3.3 Protocole de mesure de PTA par la méthode des petits $\Delta T$

Une fois la mesure de résistivité terminée, le programme coupe automatiquement le courant ayant servi à la mesure de résistivité et relance l'acquisition des mesures au niveau des différents canaux : le protocole de mesure est le suivant :

Canal 3 : Mesure de  $T_{\text{réf}} : V_{12}$

Canal 4 : Mesure de  $T_{\text{mod}} : V_{34}$

Canal 5 : Mesure de  $T_{\text{ext1}}$

Canal 6 : Mesure du courant de court-circuit

Canal 7 : Mesure de la résistance de platine

Canal 8 : Mesure de la tension  $V_{13}$  (chromel/ chromel)

Canal 9 : Mesure de la tension  $V_{24}$  (Alumel/Alumel)

Canal 10 : Mesure de  $T_{\text{ext2}}$

Après chaque demi-cycle (un cycle complet représente le chauffage + le refroidissement de  $T_{\text{mod}}$ ) le programme calcule les différentes pentes par les 3 méthodes différentes indiquées dans le paragraphe précédent. Ensuite il affiche les résultats de PTA, PTA' et PTA''. Il affiche deux résultats après la fin d'un cycle un pour  $\Delta T$  croissant et pour  $\Delta T$  décroissant.

L'utilité des deux thermocouples auxiliaires appelés thermocouples externes est le suivi et contrôle du gradient de température entre les extrémités de l'échantillon. La température de l'échantillon est obtenue à partir d'une moyenne spatiale ( $T_{\text{ref}}$  et  $T_{\text{mod}}$ ) et temporelle ( $T_{\text{mod}}^+$  et  $T_{\text{mod}}^-$ ).

$$T_{\text{échant}} = [T_{\text{ref}} + (T_{\text{mod}}^+ + T_{\text{mod}}^-)/2]/2$$

#### 2.2.4 Description du dispositif de mesure

Nous présentons notre dispositif expérimental en deux étapes, tout d'abord on va présenter le matériel électronique et dans une deuxième étape le matériel permettant de faire les mesures. En ce qui concerne la partie électronique le dispositif comporte un ordinateur équipé par un logiciel LabView sur lequel on peut sauvegarder les résultats, une carte scan insérée dans un scrutateur multimètre Keithley permet de lire les canaux relatifs aux tensions ( $V_{\text{Rétal}}$ ,  $V_{12}$ ,  $V_{34}$ ,  $V_{\text{Text1}}$ ,  $V_{\text{cc}}$ ,  $R_{\text{Pt}}$ ,  $V_{23}$ ,  $V_{24}$  et  $V_{\text{Text2}}$ ) relié avec l'ordinateur avec un câble USB. Deux sources de courant qui permettent pour l'une à alimenter le courant pour la mesure de la résistivité et pour la deuxième à alimenter l'élément chauffant auxiliaire pour faire les mesures du PTA.

Le dispositif de mesure est inséré un tube en quartz (1) muni d'un flasque en inox (2) raccordable par le biais d'un joint torique (3) à un T double (4). Ce dernier est pourvu de sorties nécessaires au vide (5), à la pression de gaz neutre (argon) (6) et à la connectique électrique (7). Un élément chauffant auxiliaire est un fil thermocoax (15) qui sert à chauffer la jonction du thermocouple modulé en température. Une canne multi trous permet de passer les fils des thermocouples entre l'extérieur et

l'intérieur du tube en quartz. Le passage étanche des 12 fils de mesure est assuré par une traversée achetée chez TC direct avec un joint pour l'étanchéité au vide et à la pression (WFR 1/2 BSPT 24 Cu-12V) (Figure 2.7). Le dispositif de mesure est celui décrit dans notre publication.

Les échantillons peuvent être des fils, rubans, plaques. Un porte échantillon (9) est fabriquée en fonction de la forme de l'échantillon afin d'optimiser les contacts. La longueur de l'échantillon est généralement de l'ordre de 3 cm, c'est une distance suffisante pour établir la différence de température créée par l'élément chauffant auxiliaire qui entoure le thermocouple modulé en température. Le porte échantillon est fixé sur un rail en inox (10) afin d'obtenir un système rigide. Les mesures de la résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu sont effectuées jusqu'à 800°C. On a utilisé un four tubulaire réalisé au laboratoire placé horizontalement. La température du four est réglée par un régulateur PID JUMO.

Les portes échantillons sont fabriqués à partir d'alumine. Nous avons essayé plusieurs modèles afin de trouver le porte échantillon le plus adapté à notre matériau. Notre échantillon a une forme géométrique d'un cylindre de diamètre 1.4 mm. Il est difficile de poser et de fixer la jonction du thermocouple. Pour cela on aplatit les bouts de l'échantillon afin d'obtenir une surface assez plate pour faciliter la fixation de la jonction qui est-elle même également aplatie (voir le chapitre 4). Les différents éléments du porte échantillon sont réalisés à partir d'alumine comprimée. Puis toutes les pièces sont mises dans un four de frittage Nabertherm. Le protocole de frittage est le suivant : une montée lente en 9 heures de la température ambiante à 300°C, puis on effectue une attente de 3 heures, ensuite une montée rapide de 300°C jusqu'à 1630°C en 10 heures. On effectue une attente de 3 heures, et enfin une descente rapide en 10 heures de 1630°C à la température ambiante. On obtient finalement un porte échantillon dur et rigide. Il est important que toutes les pièces soient traitées en même temps car on observe un retrait de l'ordre de 16%.

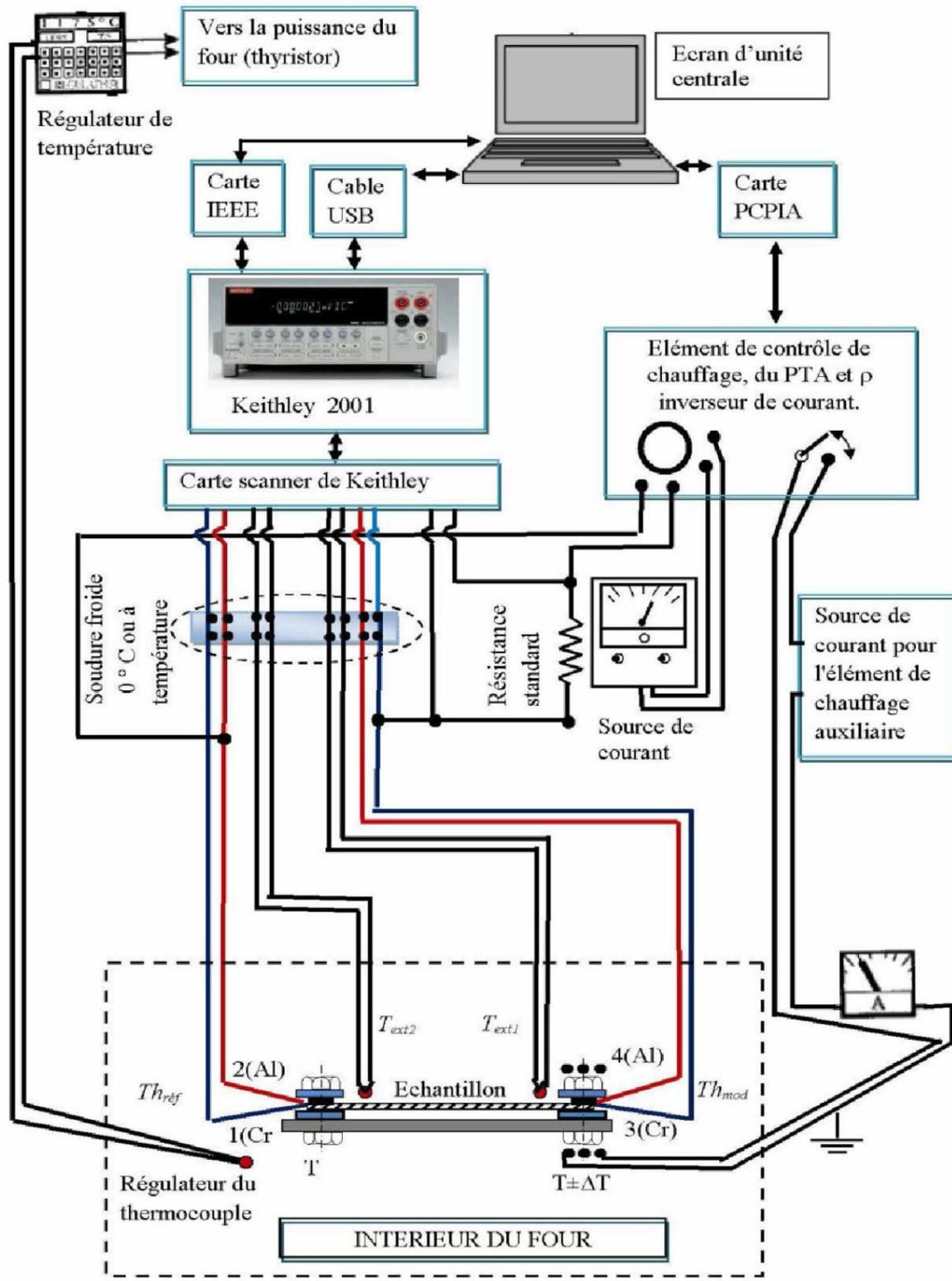


Figure 2.7: Le dispositif expérimental

## 2.2.5 Programme Labview et mesures simultanées

Notre dispositif expérimental est piloté par un programme LabView, il est capable de faire les mesures simultanées du pouvoir thermoélectrique absolu et de la résistivité. Les résultats des mesures sont enregistrés automatiquement dans 4 fichiers dont deux pour le PTA et deux pour la résistivité. Avant le démarrage du programme, l'utilisateur doit choisir les paramètres. Certains paramètres sont choisis par défaut mais peuvent être modifiés par l'utilisateur. Ceci est mis en évidence sur la Figure 2.8 :

-Choisir le multimètre Keithley utilisé (K2000, K2001 ou K2700)

-Préciser le type de la mesure (résistivité seule, pouvoir thermoélectrique seul ou les deux en même temps).

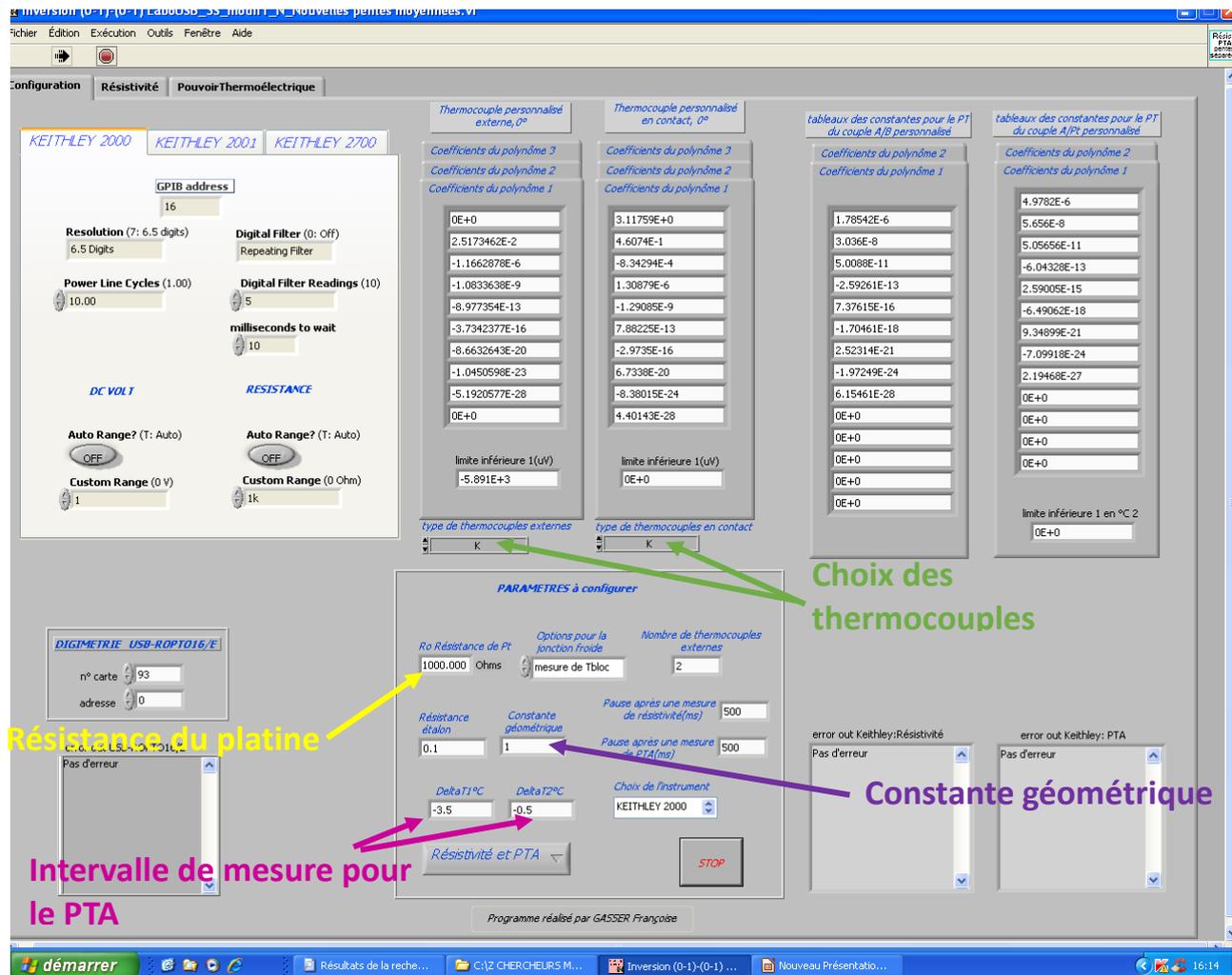


Figure 2.8: Programme de mesure (Labview)

- Introduire la constante géométrique, nécessaire pour le calcul de la résistivité.
- Introduire l'intervalle  $\Delta T_{inf}$  et  $\Delta T_{sup}$  autour de  $T_{mod}$  nécessaire pour la mesure du PTA.
- Vérifier si la valeur de la résistance étalon affichée dans le programme correspond à la valeur indiquée sur la résistance étalon.
- Choisir le type de thermocouple (K, T, J, N, E, R, S et B). Dans nos mesures nous avons essentiellement utilisé le thermocouple de type K, occasionnellement N ou T.
- Introduire la temporisation entre deux mesures.

Le second onglet concerne la résistivité. Les 10 dernières mesures apparaissent dans un tableau en même temps que l'affichage de la courbe de la résistivité en fonction de la température ou du temps (Figure 2.9). Pour améliorer la précision de mesure de résistivité on effectue une mesure préalable entre 0 et 50°C avec un dispositif spécifique permettant de meilleures mesures dimensionnelles.

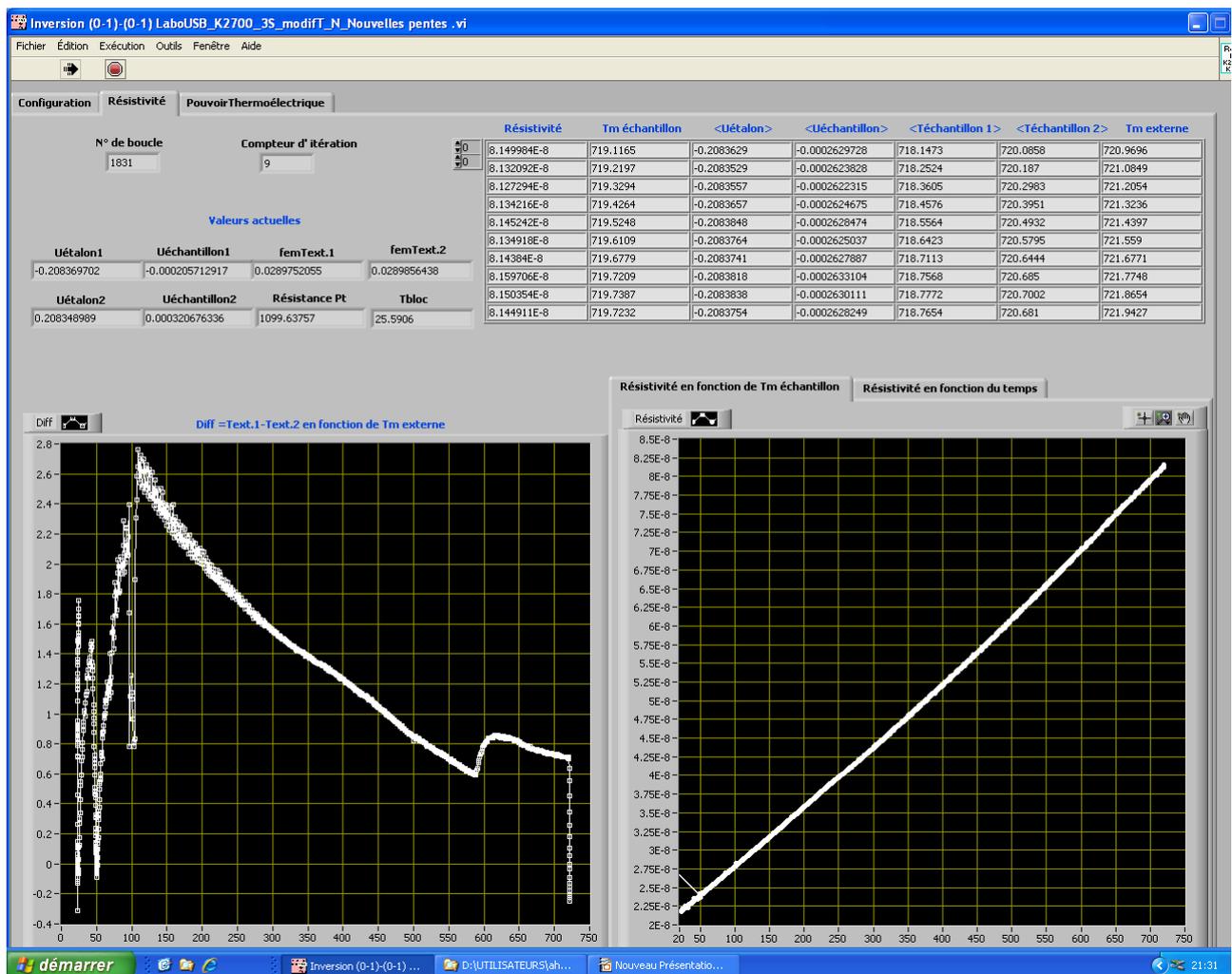


Figure 2.9: Affichage de mesure de résistivité

La précision est estimée de l'ordre de 0.5%. Dans le dispositif « haute température » on ajuste la constante géométrique de façon à obtenir, à la température de départ, exactement la résistivité des mesures réalisées à partir de l'étalonnage à température ambiante. Le 3ème onglet concerne le pouvoir thermoélectrique absolu, il affiche les dix dernières mesures de PTA, ainsi que la différence de température ( $T_{\text{réf}} - T_{\text{mod}}$ ) en fonction du nombre de mesures. Il affiche également la courbe de PTA en fonction de la température et en fonction du temps. On peut aussi afficher la courbe de  $V_{13}$  en fonction de  $V_{24} - V_{13}$  (S) de fém. ( $T_{\text{mod}}$ ) – fém. ( $T_{\text{réf}}$ ) (S') et  $T_{\text{mod}} - T_{\text{réf}}$  (S'') (Figure 2.10).

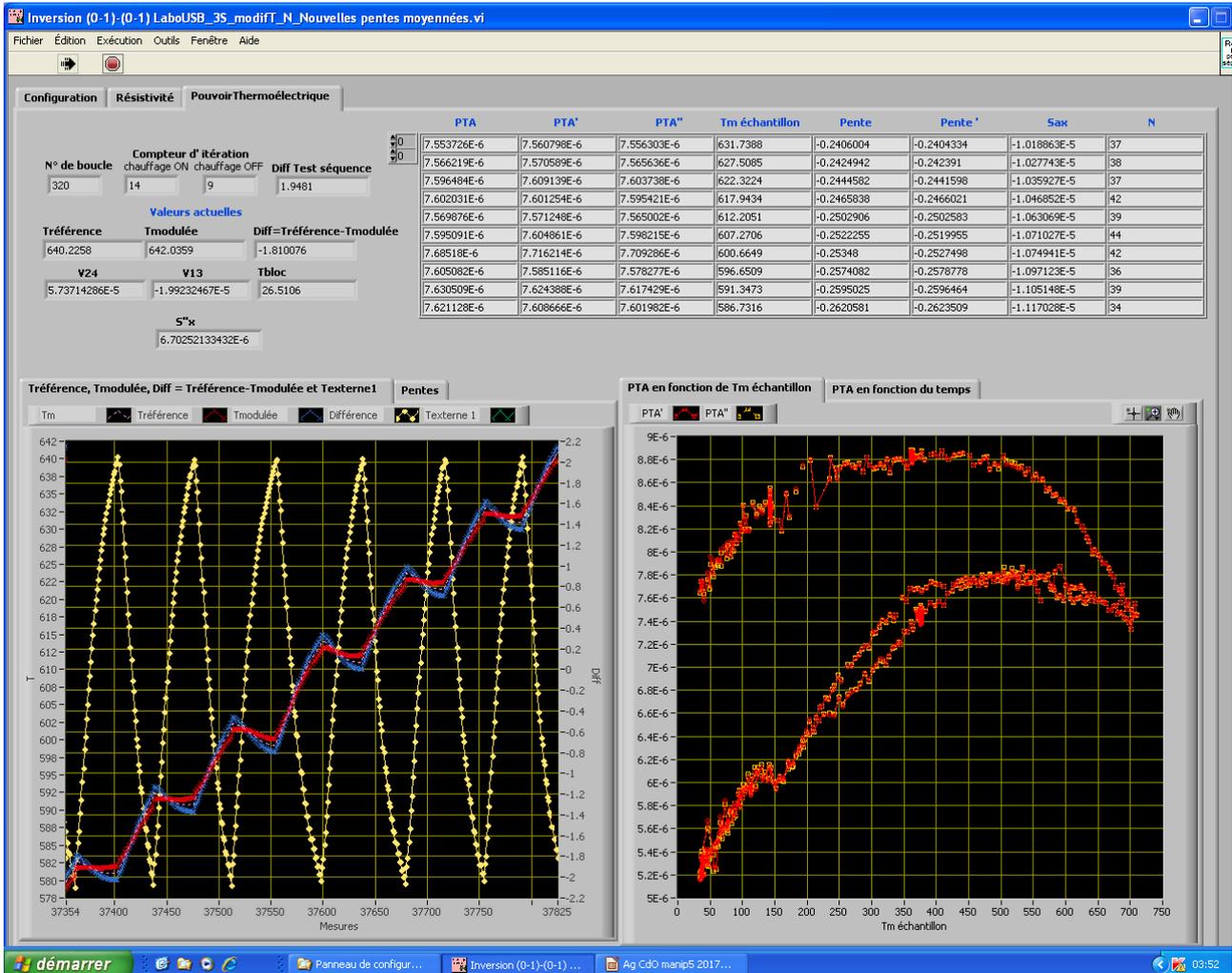


Figure 2.10: Affichage de mesure de PTA

### 2.2.6 Régulation de la température du four

Les mesures sont effectuées entre l'ambiante et 800°C. Pour cela on a utilisé un four tubulaire horizontal réalisé au laboratoire alimenté par un alternostat de tension ajustable. La température maximale de nos mesures est 800°C car l'argent fond à 960°C et nous souhaitons conserver une marge suffisante.

Notre four dispose d'un régulateur de température de type P.I.D. Le réglage des paramètres P.I.D change en fonction de la température et est modifié au cours de l'expérience. Le gradient de température le long de l'échantillon est réglé en déplaçant le four par rapport au tube en quartz (qui est fixe). Dans les mesures de PTA, la puissance de l'élément chauffant (qui sert à chauffer la jonction modulée) est ajustable dans la tranche des hautes températures. Les mesures de PTA s'effectuent avec une vitesse de montée en température de  $0.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $100^{\circ}\text{C}$  puis on augmente au fur et à mesure jusqu'à une vitesse de  $0.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . En effet une mesure de PTA peut durer plusieurs minutes (surtout à basse température) et la température globale doit à peu près rester constante pendant la mesure pour ne pas la fausser.

Pour la mesure de la résistivité seule on a utilisé un autre four également piloté par un système P.I.D, la vitesse de la montée en température est de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Une mesure dure à peu près 20 secondes.

### 2.2.7 Etude du profil du four

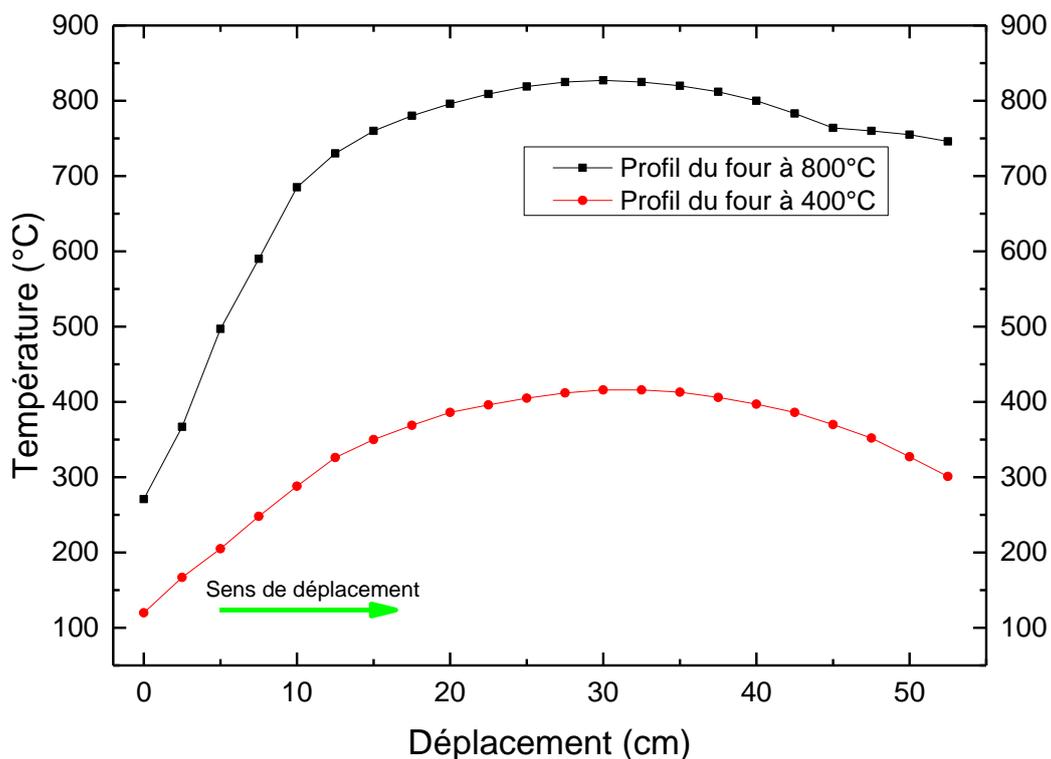


Figure 2.11: Etude du profil du four. La barre d'erreur est plus petite que la taille des points expérimentaux.

La température dans le four n'est pas homogène, et le gradient naturel n'est pas symétrique. Pour cela nous avons relevé le profil thermique du four horizontal pour déterminer l'endroit où placer le dispositif de mesure, afin d'avoir la différence de température initiale indispensable pour la mesure de PTA. Le four est régulé par un thermocouple spécifique. Le profil du four est déterminé par un thermocouple que l'on déplace à l'intérieur du tube laboratoire (Figure 2.11).

Les résultats montrent bien que la température dans le four n'est pas homogène et que le four a un profil asymétrique. La température optimale correspond à un intervalle de 30 cm.

### **2.2.8 Système de vide pression, puissance électrique et appareils de mesure**

Nous montrons dans la Figure 2.12 la photo du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de la résistivité et de PTA. Le système de vide pression et l'alimentation électrique sont localisés dans le rack (A). La partie supérieure comporte un tableau de commandes électriques (4) (Figure 2.12). Ce dernier est muni d'un dispositif de sécurité (1) (disjoncteurs), d'alternostat pour alimenter le four (2), d'une prise électrique reliée au four (4), d'un ampèremètre, d'un voltmètre (5). La partie vide pression (b) se compose d'une vanne (6) reliée à la pression, d'une vanne (7) reliée au vide, d'un manomètre (8), d'une conduite de pression (9) reliée à une bouteille d'argon, d'une pompe vide (10). Un tube de quartz (12), d'un four tubulaire (13), d'un support (14), d'un thermocouple de régulation (15). Sur la Figure 2.13 on a représenté une source de courant (17), un multimètre Keithley (18) un inverseur de courant (19), une unité centrale (20) et un écran de visualisation (21). Le dispositif de mesure est placé dans un tube en quartz introduit dans le four tubulaire. Un thermocouple de régulation spécifique est relié au régulateur Jumo. Les appareils de mesure sont composés d'un multimètre scrutateur de deux sources de courant continu, d'un système de relais ROPTO de Digimétrie pour inverser le courant pour la résistivité et couper le courant pour le PTA, d'une résistance étalon et d'un boîtier « source froide » maintenu à température constante.

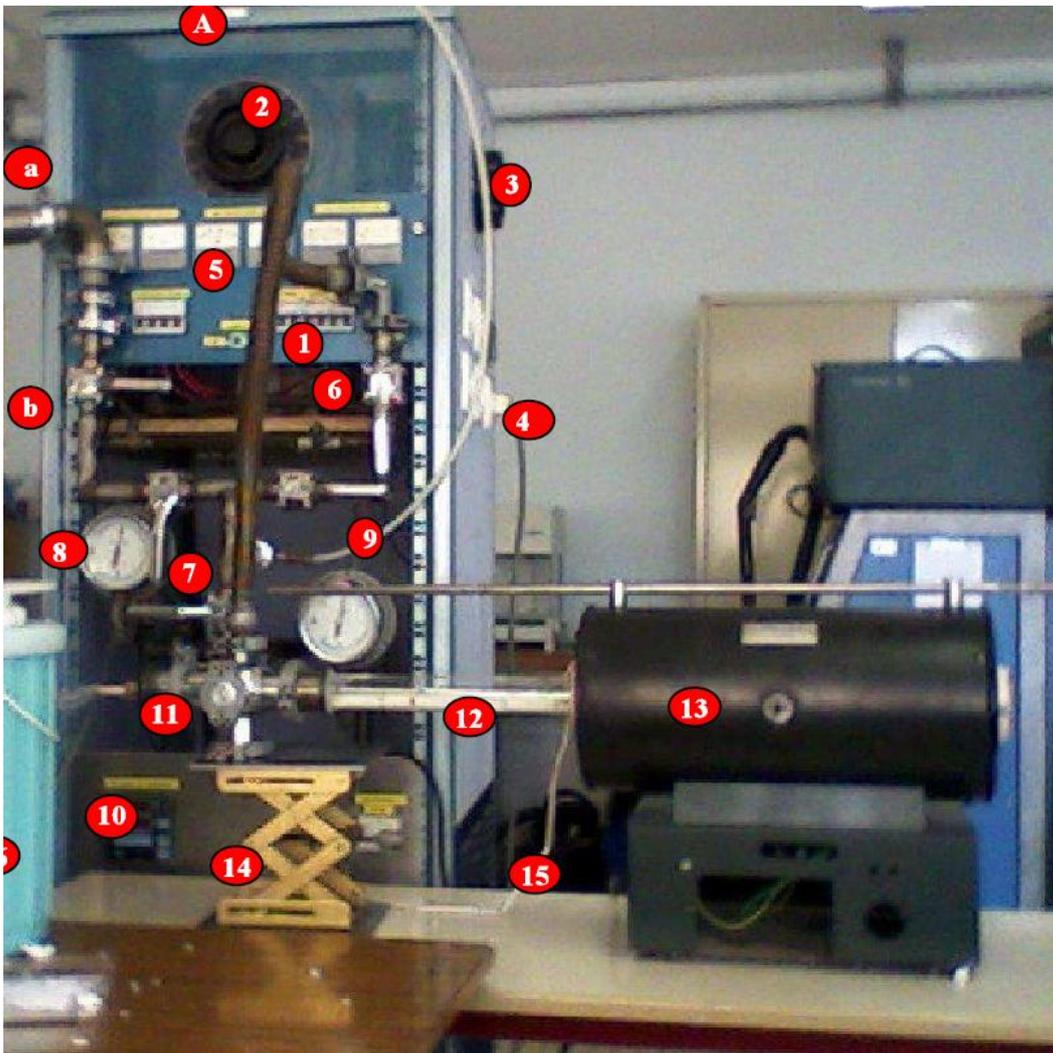


Figure 2.12: Photo 1 du dispositif expérimental

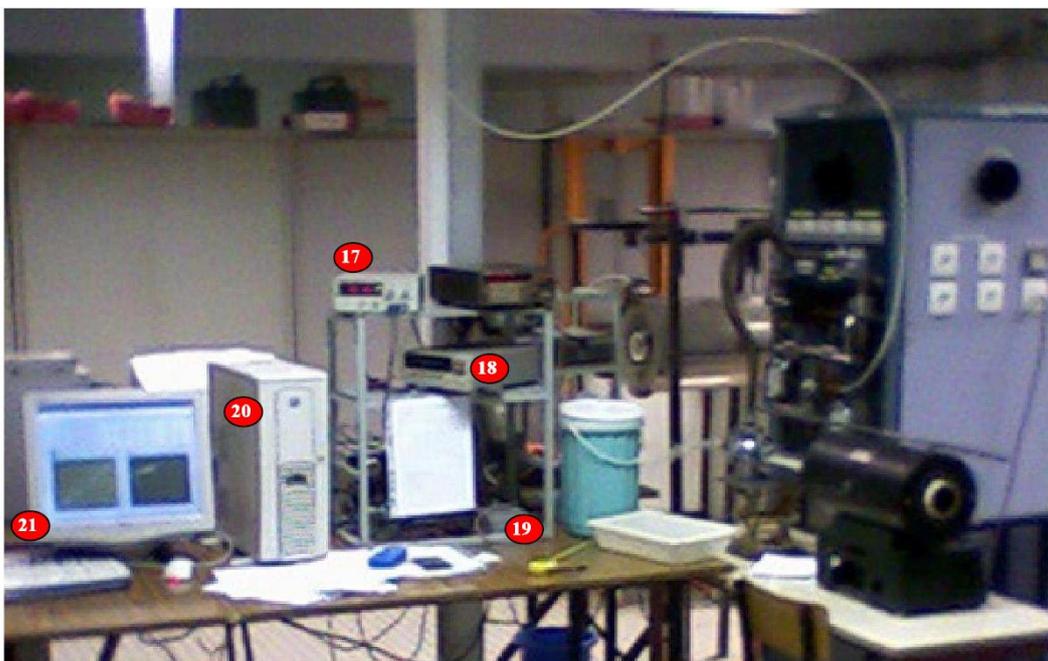


Figure 2.13: Photo 2 du dispositif experimental.

## Référence

- [1] Y. Matuyama, Sci. Rep. Tohoku, Univ. (en japonais) 16, (1927) (447-52)
- [2] J. E. Ivory, Rapid method for measuring Seebeck coefficient as  $\Delta T$  Approaches Zero Rev. Sci. Instrum. 33, (1962), (992-993).
- [3] J. G. Gasser. Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Metz, France (1981).
- [4] J. Vinckel, J. Hugel and J. G. Gasser, Electrical resistivity and absolute thermoelectric power of liquid silver-gallium alloys, Phil. Mag 73, (1994), (231-244).
- [5] ] J. G. Gasser. Thèse de 3 eme cycle, Université de Metz, France (1973).
- [6] A. Bath. Thèse de 3 ème cycle, Université deStrasbourg, France, (1983).
- [7] T. M. El Bakkali, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France (1994).
- [8] A. BenMoussa, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France (2000).
- [9] F. Sar, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France (2005).
- [10] J. Vinckel, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France (1994).
- [11] F. Gasser. Mesures automatisées de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu (Automatic measurements of resistivity and of absolute thermoelctric power) (2010). Software, registred at the Agency for the Protection of Programs, Reg. No. R.001.190009.000. S.P.2010.000.31235.
- [12] G. K. White, Experimental techniques in low temperature, Clarendon Press, London, (1959).
- [13] J. Martin, T. Tritt, and C. Uher, High temperature Seebeck coefficient metrology, J. Appl. Phys. 108 (2010), (121101 -121112).
- [14] A. Conan, G. Goureaux and M. Zoater, Nouvelle méthode de mesure rapide du pouvoir thermoélectrique aux très basses températures de petits échantillons. Application au cobalt monocristallin, Revue de Physique Appliquée, 6, (1971), (383-388).



# Chapitre 3 Le transport électronique appliqué au domaine industriel : Aspects métrologiques et appliqués

## 3.0 Introduction

Notre équipe s'est principalement intéressée aux phénomènes de transport électronique dans les métaux liquides et depuis 2010 dans les solides. Parmi les propriétés de transport électronique, figure le Pouvoir Thermoélectrique Absolu (PTA) ou coefficient de Seebeck absolu étudié dans ce rapport. Les phénomènes thermoélectriques utilisés dans ce travail sont l'effet Peltier et l'effet Seebeck. Ce sont des phénomènes réversibles. Le PTA est une grandeur physique importante que l'on peut utiliser notamment pour faire du contrôle non destructif. Pour effectuer ces mesures il est nécessaire de créer un gradient de température (variable dans le temps avec notre méthode expérimentale). Pour cela on utilise soit un élément chauffant par effet Joule (à toutes températures) soit un module Peltier (uniquement aux environs de la température ambiante). Le module Peltier a l'avantage d'être réversible : il peut à la fois chauffer et refroidir. Dans ce chapitre nous présentons dans une première étape les différents thermocouples utilisés dans l'industrie ainsi que leurs caractéristiques thermoélectriques dans le programme LabView développé par F. Gasser [1]. Dans une seconde partie nous présentons le contrôle non destructif par PTA d'échantillons industriels.

## 3.1 Echelle de thermoélectricité utilisée

Dans notre étude nous nous sommes basés sur l'ouvrage de l'ASTM. C'est un organisme de normalisation qui rédige et produit des normes techniques concernant les matériaux, les produits, les systèmes et les services. Il a été fondé en 1898 aux États-Unis sous la direction de Charles Benjamin Dudley sous le nom d'American Society for Testing Matériel (ASTM) (société américaine pour les essais des matériaux). Ses fondateurs étaient des scientifiques et des ingénieurs. Son créateur voulait réduire le nombre de ruptures de rails de chemin de fer qui arrivaient souvent dans cette industrie en pleine croissance. Le groupe développa une norme concernant l'acier utilisé pour la fabrication des rails. Aujourd'hui, ASTM International a plus de 12000 normes à son catalogue. La publication annuelle du livre des normes ASTM est composée de 77 volumes qui, pour ce qui nous concerne,

propose des expressions des polynômes des forces électromotrices (f.é.m.) de thermocouples en fonction de la température. La fonction dérivée par rapport à la température correspond au PTA du couple. Le travail a comme objectif la détermination des expressions polynomiales des différents thermocouples standards. Le détail explicite de ce calcul fera l'objet d'une publication en cours de rédaction ainsi que l'extension de l'échelle de thermoélectricité des fils composant les 8 thermocouples standards.

Comme indiqué au chapitre 1 dans le paragraphe §. 1.3.3, le coefficient de Seebeck absolu d'un élément ne peut pas être mesuré directement. Il faut passer par la deuxième relation de Kelvin (cf. § 1.3.5) et mesurer le coefficient de Thomson entre 0 K et la température souhaitée. A partir de là, on dispose des coefficients de Seebeck du plomb [2] du cuivre [3], de l'or [3], du platine [3 et 4] et du tungstène [4] (cf. § 1.3.5). Le PTA du platine est bien connu dans la plus large gamme de température (273K-1600K) et sert de référence à l'ASTM. Dans les tables de l'ASTM on trouve les expressions polynomiales des f.é.m. des thermocouples B, E, J, K, N, R, S et T ainsi que les expressions polynomiales des thermo éléments constitutifs des 8 thermocouples cités ci-dessus par rapport au platine. A titre d'exemple BP désigne l'élément positif du couple B, BN désigne l'élément négatif du couple B. Les f.é.m. relatives au platine sont explicitées algébriquement : BP vs Pt, Pt vs BN, JP vs Pt, Pt vs JN, KP vs Pt, EP vs Pt, Pt vs KN, NP vs Pt, Pt vs NN, TP vs Pt, Pt vs TN et Pt vs EN. Les éléments TN et EN (constantan) sont identiques ainsi que KP et EP (chromel). L'ASTM ne donne qu'une seule table pour KP et EP vs Pt. Les éléments EN et JN (constantan) sont aussi identiques mais leur domaine de température est différent. Le couple Pt vs JN est caractérisé par une seule table entre -210°C et 760°C tandis que le Pt vs TN est représenté par deux tables entre -270° et 0°C d'une part et 0°C à 1000°C d'autre part.

Les coefficients de Seebeck des 8 thermocouples standards sont obtenus par la dérivation des f.é.m. des couples correspondants. Le coefficient de Seebeck absolu du platine est celui dû à Roberts [3] et 4] par mesure d'effet Thomson. Il a été étendu dans la publication d'Abadlia dont nous utilisons l'expression analytique [5]. Les coefficients de Seebeck des 11 autres fils constituant les 8 thermocouples standards sont obtenus par dérivation des f.é.m. par rapport au platine dont il est fait état ci-dessus puis en soustrayant (algébriquement) le PTA du platine. Notre programme LabView de mesure de résistivité et PTA utilise les f.é.m. d'un parmi les 8 thermocouples standards pour mesurer les températures. Il utilise aussi le PTA d'un parmi les 8 thermocouples et, par convention, le PTA du thermo élément positif correspondant au thermocouple choisi pour mesurer le PTA de l'échantillon.

## 3.2 Thermocouples standards

### 3.2.1 Thermocouple N (Nicrosil / Nisil)

Le thermocouple N est composé du nicrosil (thermo élément positif), et du nisil (thermo élément négatif). Le nicrosil est un alliage de nickel + chromel (14%) +silicium (1.5%) tandis que le nisil est un alliage de nickel + silicium (4.5%) + magnésium (0.1%).

Le domaine de température du couple est compris entre -270 et 0°C d'une part et de 0°C à 1300°C d'autre part. Dans son ouvrage l'ASTM présente deux polynômes pour les couples NP vs Pt et Pt vs NN, le premier concerne les basses températures de -200°C à 0°C tandis que le second couvre le domaine de température de 0 à 1300°C.

Il présente plusieurs caractéristiques telles que :

- \* Stabilité supérieure aux autres thermocouples courants.
- \* Bonne tenue au cyclage thermique.
- \* Bonne tenue aux radiations ionisantes.
- \* Utilisation sous atmosphère inerte ou oxydante.
- \* Voué à remplacer le thermocouple K, voire d'autres thermocouples courants.

Son inconvénient est qu'il est cassant une fois chauffé.

### 3.2.2 Thermocouple K (Chromel / Alumel)

Le thermocouple K est le plus connu. Il est composé du chromel (thermo élément positif), et de l'alumel (thermo élément négatif). Le chromel est composé d'un alliage de nickel + chrome, et l'alumel est composé d'un alliage de nickel + aluminium (5%) + silicium. Le domaine de température du couple est compris entre -270°C et 0°C d'une part et de 0°C à 1372°C d'autre part. Dans son ouvrage l'ASTM présente deux polynômes pour les couples KP vs Pt et Pt vs KN, le premier concerne les basses températures de -270°C à 0°C tandis que le second couvre le domaine de température de 0 à 1372°C.

Le thermocouple K présente les caractéristiques suivantes :

- \* Stabilité moins satisfaisante que d'autres thermocouples : son hystérésis entre 300 °C et 550 °C provoque plusieurs degrés d'erreur. Au-dessus de 800 °C, l'oxydation provoque progressivement sa dérive hors de sa classe de tolérance, mais nous ne l'avons utilisé qu'en atmosphère neutre (argon).

- \* Bonne tenue aux radiations.
- \* Utilisation sous atmosphère inerte ou oxydante.
- \* Thermocouple le plus courant. Il est bon marché.

### 3.2.3 Thermocouple J (Fer / Constantan)

Le thermocouple J est composé de fer comme thermo élément positif et de constantan (alliage de nickel et de cuivre) comme élément négatif. Le thermocouple E comporte également ce thermo élément. Le domaine de température du couple est compris entre -210 et 760°C d'une part et de 760°C à 1200°C d'autre part. Les thermo éléments JP vs Pt et Pt vs JN sont définis dans le domaine de température de -210 à 760°C par un seul polynôme chacun.

Dans son article de synthèse, Vedernikov [5] reporte le PTA du fer jusqu'au point de fusion. Le point de Curie à 760°C (passage d'une structure BCC ferromagnétique à une structure BCC paramagnétique) se traduit par un changement de pente du PTA. Le passage de BCC vers FCC à 910°C se traduit par une discontinuité du PTA d'environ 7 $\mu$ V/K. Ceci a été observé par cinq publications différentes reportées par Vedernikov. Ceci n'est pas observé dans les tables de l'ASTM et du NIST. Cette incohérence devra être levée.

Ce thermocouple peut être utilisé dans une atmosphère inerte ou réductrice, il se dégrade rapidement en milieu oxydant au-delà de 400°C, il s'oxyde en milieu humide.

### 3.2.4. Thermocouple B (Platine-Rhodium 30% / Platine-Rhodium 6%)

Le thermocouple B est composé de platine-rhodium 30% comme thermo éléments positif, et platine-rhodium 6% comme thermo élément négatif. Le domaine de température du couple est compris entre 0°C et le point de fusion de l'antimoine (630.615°C) d'une part et du point de fusion de l'antimoine à 1820°C d'autre part. Dans son ouvrage l'ASTM présente deux polynômes pour les couples BP vs Pt et Pt vs BN, dont le premier couvre le domaine de 0°C jusqu'à 630.615°C, et le deuxième de 630.615°C jusqu'à 1820°C. Ce thermocouple a une mauvaise précision en dessous de 600°C.

### **3.2.5 Thermocouple R (Platine-Rhodium 13% / Platine)**

Le thermocouple R est composé de platine-rhodium 13% comme thermo éléments positif et de platine pur comme thermo élément négatif. Le domaine de température du couple est compris entre  $-50^{\circ}\text{C}$  et  $1064.18^{\circ}\text{C}$  (point de fusion de l'or), de  $1064.18^{\circ}\text{C}$  à  $1664.5^{\circ}\text{C}$  et de  $1664.5^{\circ}\text{C}$  à  $1768.1^{\circ}\text{C}$  (point de fusion du platine). Ce thermocouple a des f.é.m., légèrement plus élevées que le thermocouple S. Il présente une stabilité plus grande que le thermocouple S.

### **3.2.6 Thermocouple S (Platine-Rhodium 10% / Platine)**

Le thermocouple S est composé de platine-rhodium 10% comme thermo élément positif et de platine pur comme thermo élément négatif. Le domaine de température du couple est compris entre  $-50^{\circ}\text{C}$  et  $1064.18^{\circ}\text{C}$ , de  $1064.18^{\circ}\text{C}$  à  $1664.5^{\circ}\text{C}$  et de  $1664.5^{\circ}\text{C}$  à  $1768.1^{\circ}\text{C}$ . Ce thermocouple présente une résistance élevée à la corrosion et à l'oxydation, mais il se pollue facilement.

### **3.2.7. Thermocouple T (Cuivre / Constantan)**

Le thermocouple T est composé du cuivre comme thermo élément positif et du constantan comme thermo élément négatif. Le domaine de température du couple est compris entre  $-270^{\circ}\text{C}$  et  $400^{\circ}\text{C}$ . Dans son ouvrage l'ASTM présente deux polynômes pour les couples TP vs Pt et Pt vs TN, le premier concerne les basses températures de  $-270^{\circ}\text{C}$  à  $0^{\circ}\text{C}$ . Le second couvre le domaine de température de  $0$  à  $400^{\circ}\text{C}$  pour le cuivre et de  $0^{\circ}\text{C}$  à  $1000^{\circ}\text{C}$  pour le constantan. Ce thermocouple présente une répétabilité exceptionnelle de  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$  de  $-200^{\circ}\text{C}$  à  $200^{\circ}\text{C}$ . Le cuivre présente une importante conductivité thermique.

Le thermocouple T a été utilisé dans notre capteur de Contrôle Non Destructif (CND).

### **3.2.8. Thermocouple E (Chromel / Constantan)**

Le thermocouple E est composé du chromel comme thermo élément positif et du constantan comme thermo élément négatif. (Ces deux thermo éléments existent déjà dans les thermocouples K et T). Le domaine de température du couple est compris entre  $-270$  et  $1000^{\circ}\text{C}$ . Les domaines de température d'EP vs Pt et de Pt vs EN sont déjà indiqués dans le paragraphe du thermocouple T et dans le paragraphe du thermocouple K. Ce thermocouple peut être utilisé sous une atmosphère inerte ou oxydante.

De façon générale, les thermocouples n'ont pas obligatoirement une composition fixe. Il faut simplement que la f.e.m. thermoélectrique soit conforme à la norme.

### 3.3 PTA des 12 fils composant les 8 thermocouples standards

On trouve rarement dans la bibliographie le PTA des fils de thermocouples, très rarement sous forme tabulée et parfois sous forme de courbes. Parmi les 12 fils des thermocouples standards on trouve trois métaux purs (fer, cuivre et platine). Des PTA des métaux purs ont été étudiés par Rudnitskii en 1956 plutôt pour les aspects fondamentaux que métrologiques [7]. On y trouve le PTA du fer, et du platine. La précision concernant le fer n'est pas très bonne. Cusack en 1958 a publié les PTA du cuivre et du platine, déterminés par effet Thomson [8]. Roberts en 1981 et 1985 [3 et 4] a donné le PTA du cuivre et du platine à partir des meilleures mesures d'effet de Thomson. Les résultats de Roberts définissent l'échelle de thermoélectricité. Burkov a tabulé le PTA de plusieurs métaux [9]. Il reporte le PTA du fer dû à Foiles et du cuivre dû à Rudnitskii [7].

En ce qui concerne les alliages nous avons trouvé le PTA sous forme tabulée dans le livre de Bentley [10] concernant les fils à base de nickel (chromel, alumel, nicrosil et nisil) et les différents fils à base de platine (Pt, Pt-Rh<sub>6</sub>, Pt-Rh<sub>10</sub>, Pt-Rh<sub>13</sub> et Pt-Rh<sub>30</sub>). Nous n'avons pas trouvé de données tabulées récentes et fiables concernant le fer et le constantan. Des résultats sous forme de graphe existent pour le constantan [11].

Comme indiqué plus haut nous avons d'abord dérivé les expressions polynomiales des couples Pt-X de l'ASTM, puis soustrait le PTA du platine écrit sous forme polynomiale [4] et obtenons les PTA des thermo éléments également sous forme polynomiales. Les représentations graphiques de nos calculs apparaissent sur les Figures 1, 2 et 3. Nous avons comparé nos résultats avec les résultats tabulés et représentons la différence sur les Figures 4 et 5. La différence avec la table de Bentley est inférieure à 0.1μV/K qui est la résolution des données tabulées de Bentley. La différence est plus grande pour le fer (>1 μV/K).

Nous pouvons conclure que les résultats de Bentley sont exacts, à 0.1μV/K près, mais ne sont données qu'à quelques températures (tous les 200°C) et qu'avec une résolution de 0.1μV/K.

La disponibilité des PTA des 12 fils de thermocouples sous forme polynomiale permettrait de constituer n'importe quel thermocouple par association de deux de ces 12 fils.

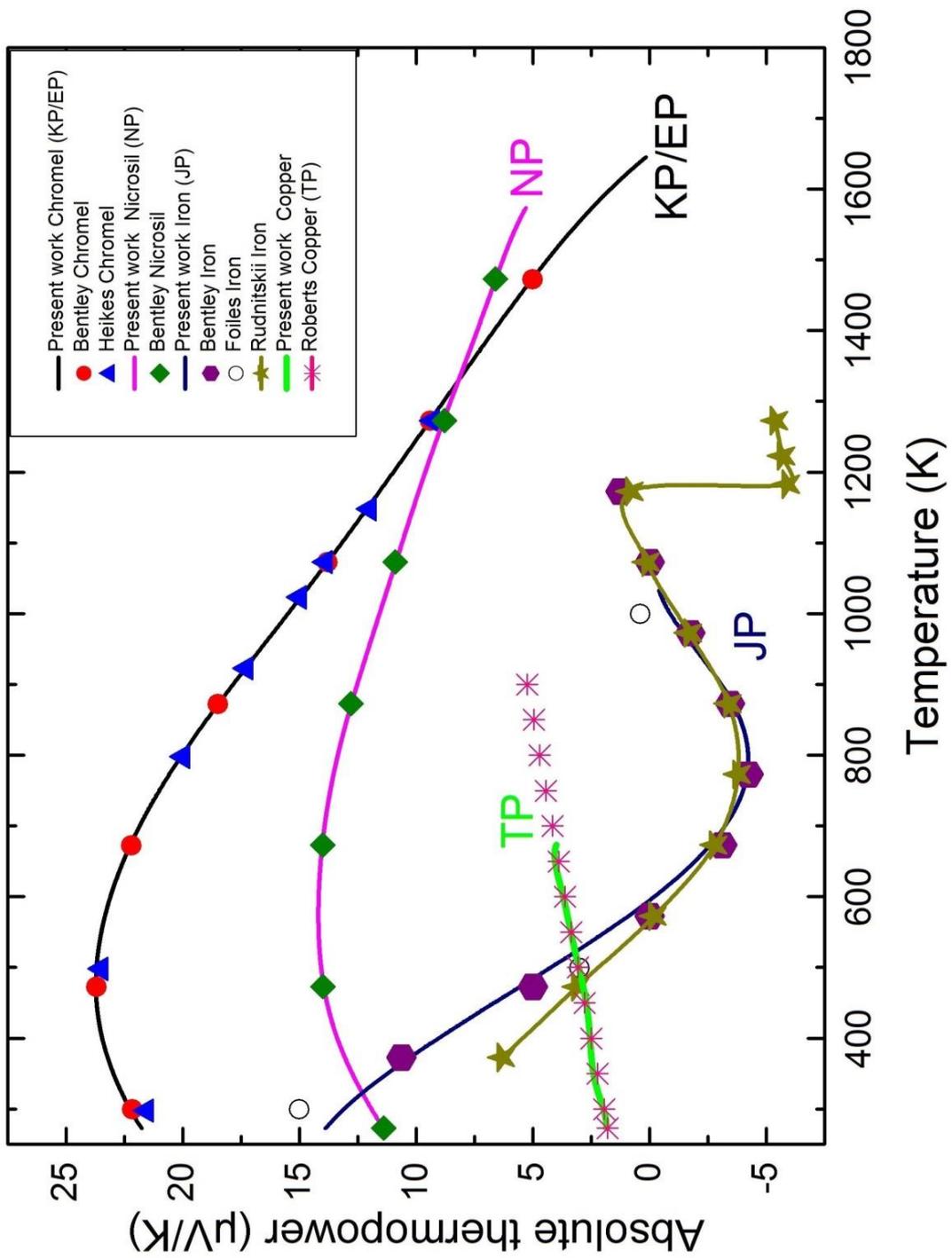


Figure 3.1: PTA des thermo éléments positifs

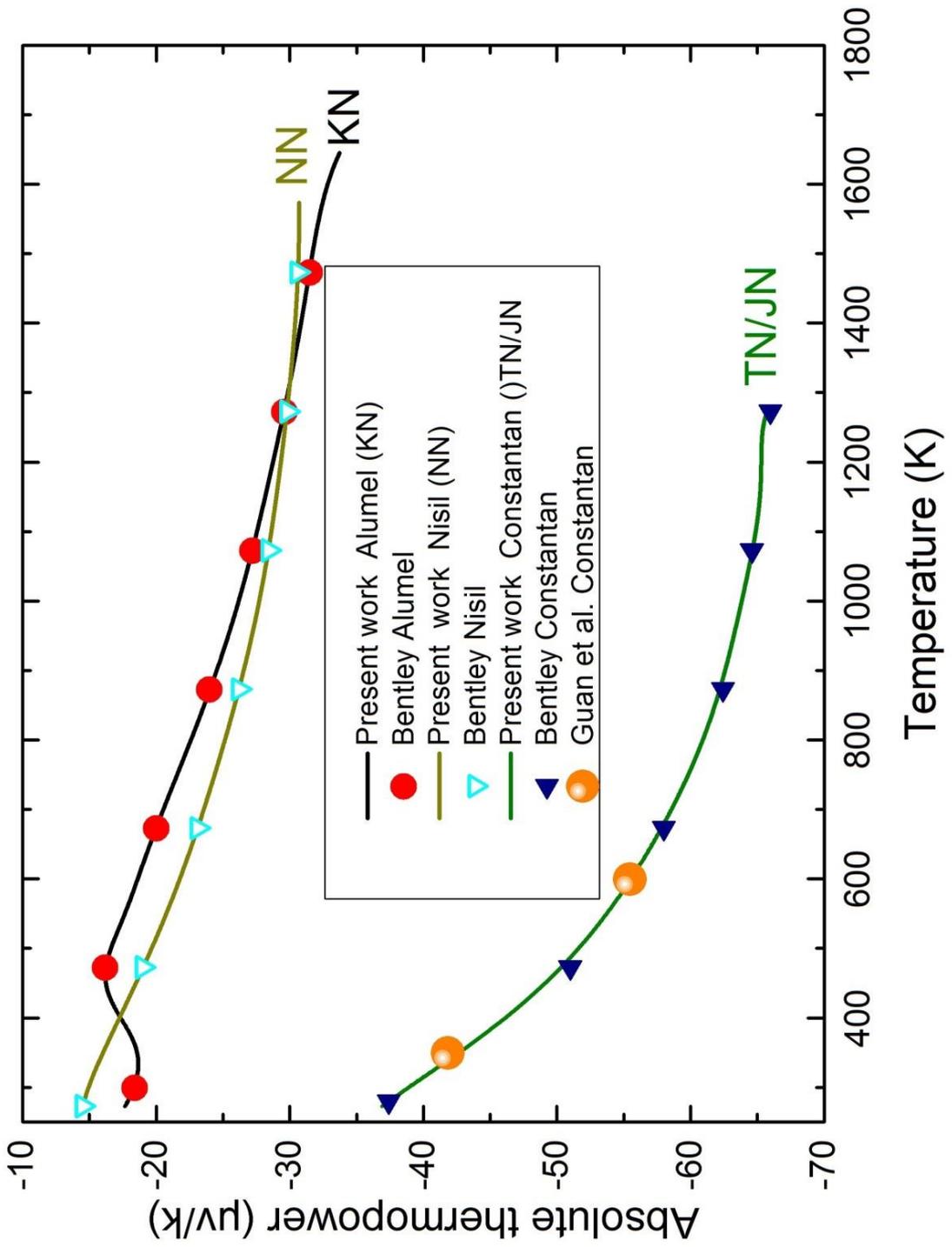


Figure 3.2: PTA des thermo éléments négatifs

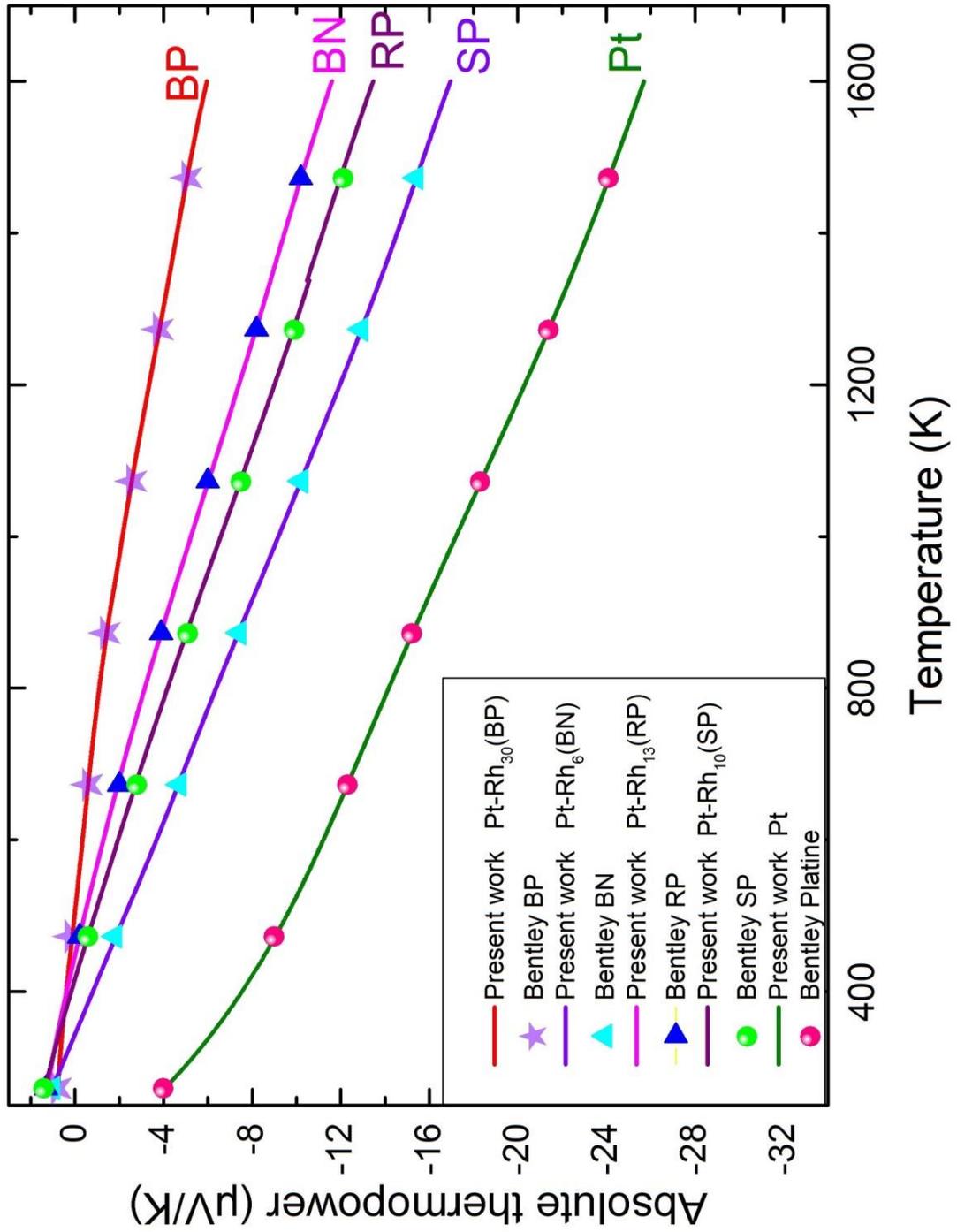


Figure 3.3: PTA des thermo éléments à base de platine

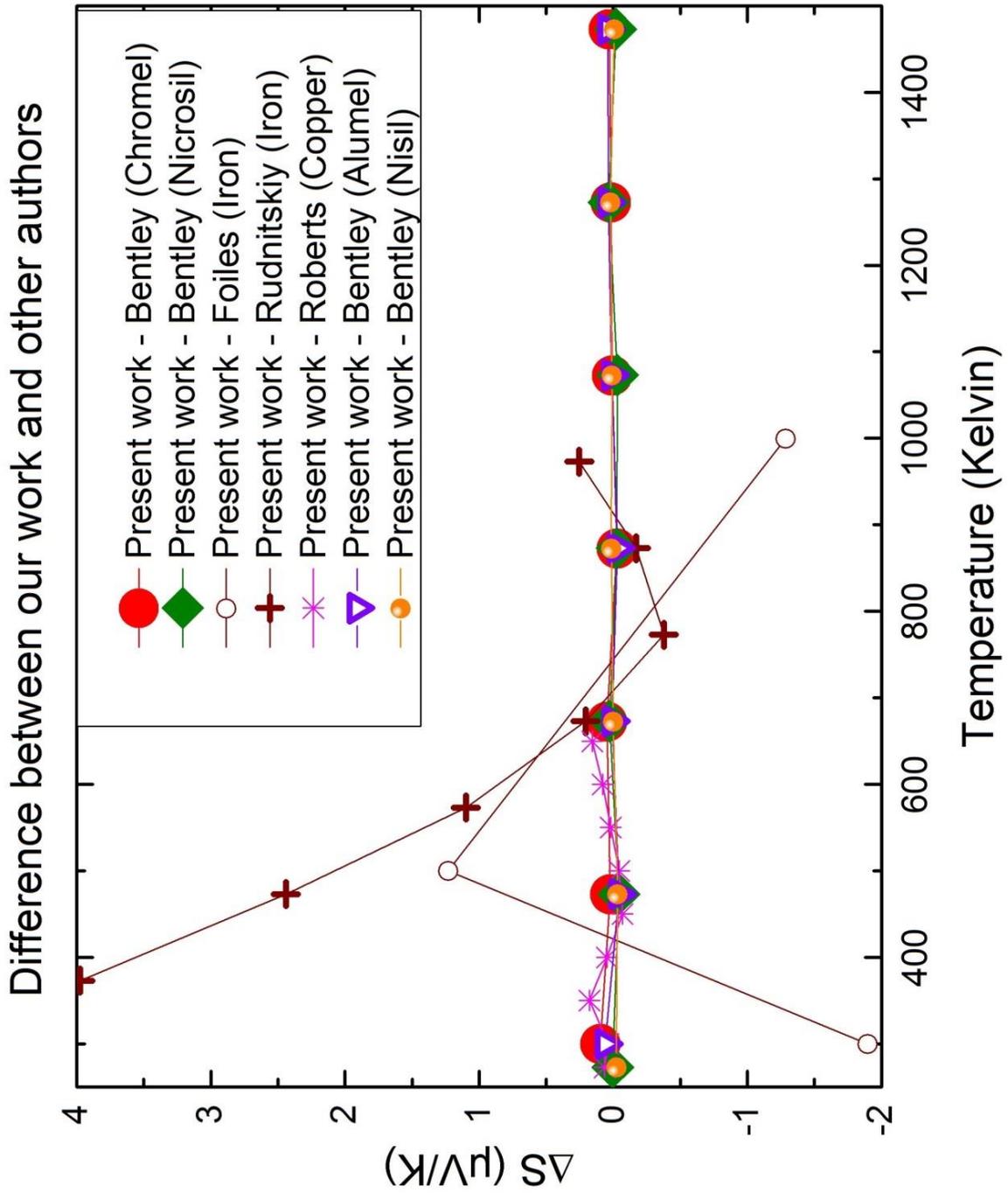


Figure 3.4: Différence entre nos calculs et ceux d'autres auteurs (fils positifs et négatifs)

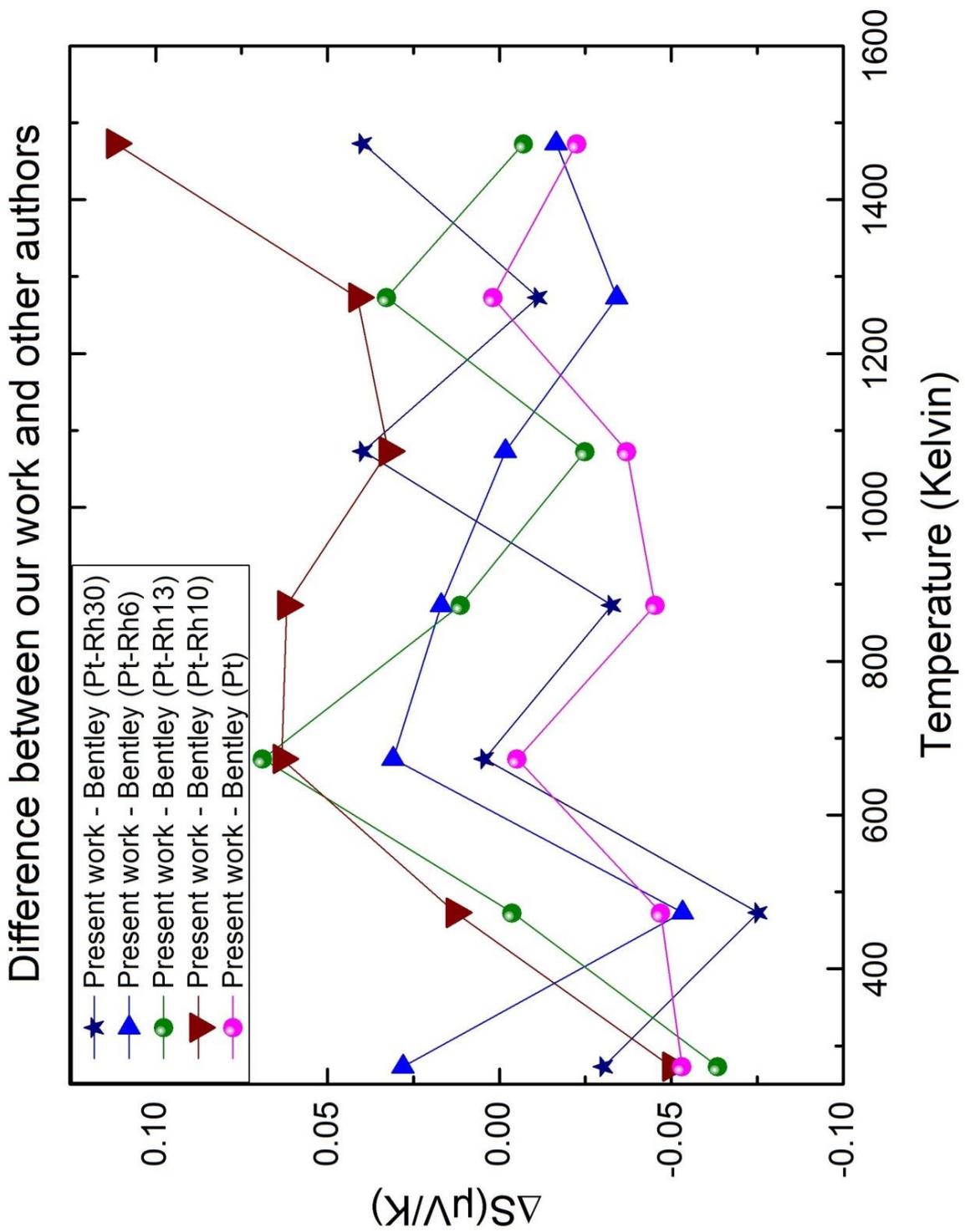


Figure 3.5: Différence entre nos calculs et ceux de Bentley (fils à base de platine)

### 3.4 Cas spécifique du thermocouple K

Le thermocouple K est le seul thermocouple dont la f.é.m. n'est pas intégralement représentée par une expression polynomiale. Ceci est dû à l'alumel pour lequel l'ASTM ajoute à l'expression polynomiale de la f.é.m. une fonction gaussienne non nulle. Sa dérivée (le PTA) est aussi une gaussienne multipliée par une fonction linéaire. Elle a une valeur non nulle entre 125 et 400°C. Sur l'ensemble des mesures effectuées au laboratoire avec deux fils de thermocouple d'alumel d'origine différente, on observe à chaque fois un « creux » dont la profondeur dépend de l'échantillon dans ce même domaine de température (cf. Figure 3.6). Nous avons montré par exemple dans le cas de  $Ni_{33.3}Zr_{67.7}$  [12] que la même mesure effectuée avec du nicrosil/nisil ne présentait pas cette anomalie (Figure 3.6). Pour résoudre ce problème j'ai mesuré le PTA de nos fils d'alumel avec un couple nicrosil/nisil et ai pu montrer que le PTA de l'alumel n'est pas celui déduit à partir des tables de l'ASTM entre 100°C et 400°C. Nous avons défini une nouvelle fonction sous la forme d'une combinaison de trois gaussiennes qui représente à environ  $\pm 0.02 \mu V/K$  près le PTA de l'alumel mesuré. Pour ré-étalonner le PTA de l'alumel (qui est négatif), et par conséquent aussi du thermocouple chromel/alumel, nous avons considéré que le PTA se décompose en deux contributions : une contribution polynomiale P et une contribution gaussienne G. La contribution polynomiale représente plus de 90% de la contribution totale. Nous pouvons écrire :

$$S = - (P + G)$$

Qui se décline en :

$$S_{Exp} = - (P + G_{Exp})$$

$$S_{ASTM} = - (P + G_{ASTM})$$

$$S_{Ce\ travail} = - (P + G_{Ce\ travail})$$

$S_{Exp}$  est la valeur mesurée du PTA de l'alumel.  $S_{ASTM}$  est la valeur déterminée du PTA de l'alumel à partir des tables ASTM.  $S_{Ce\ travail}$  est la valeur déterminée dans le cadre de ma thèse. Dans les 3 cas, nous prenons la même fonction pour la contribution polynomiale.

Nous avons tracé sur la Figure 3.7  $G_{Exp}$ ,  $G_{ASTM}$  et  $G_{Ce\ travail}$ .  $G_{Exp}$  est obtenu en soustrayant algébriquement l'expression polynomiale P au PTA mesuré du fil d'alumel  $S_{Exp}$ .

$G_{ASTM}$  est la fonction à une gaussienne déduite de l'expression de la formule de l'ASTM.

Enfin  $G_{Ce\ travail}$  est la combinaison de trois gaussiennes que nous avons ajusté sur la fonction correspondante expérimentale  $G_{Exp}$ . Ces 3 fonctions sont tracées sur la Figure 3.7.

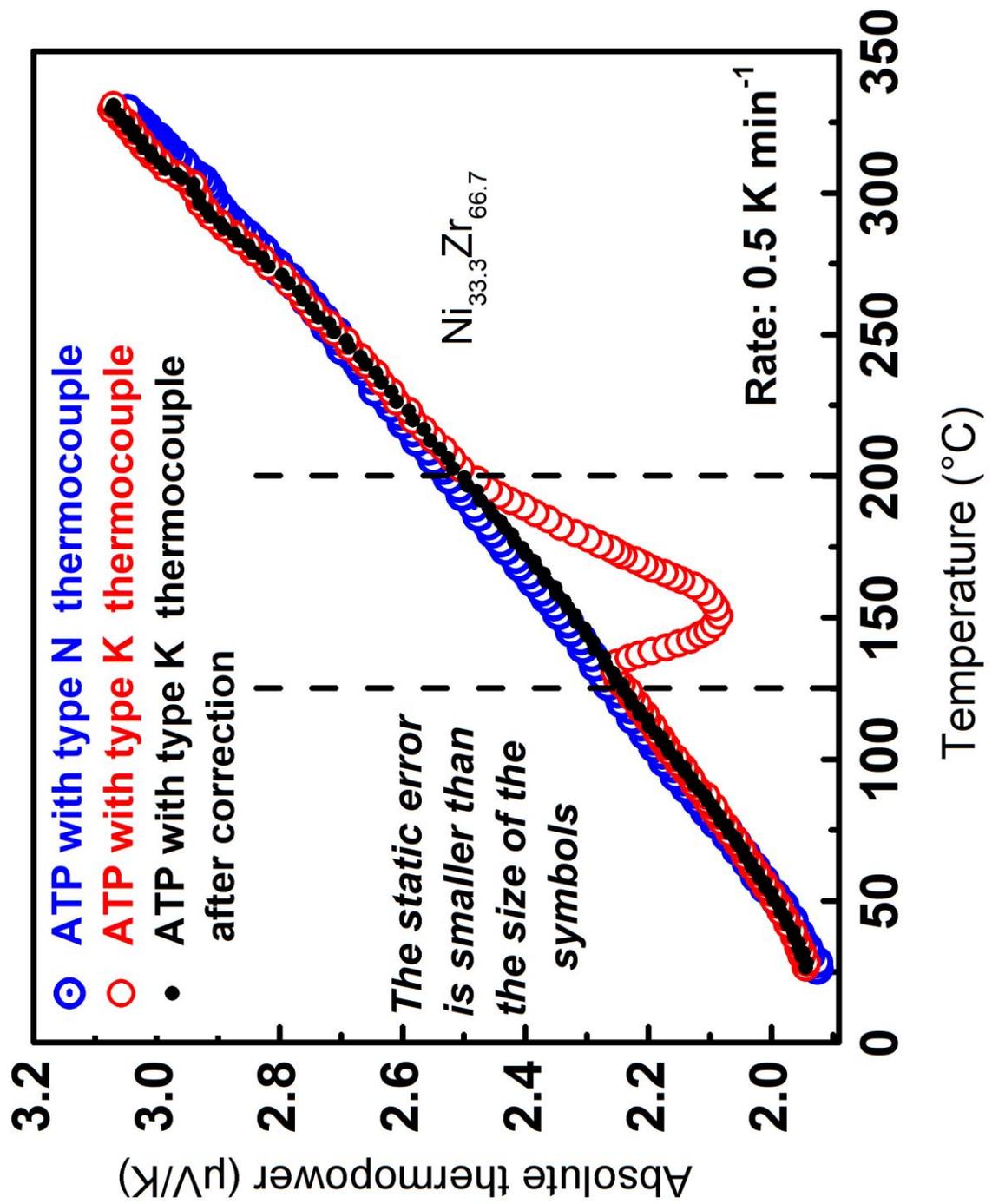


Figure 3.6: Comparaison des PTA du  $\text{Ni}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$  mesurés avec un thermocouple K, avec un thermocouple N ainsi qu'avec un thermocouple K dont le PTA a été corrigé [11]

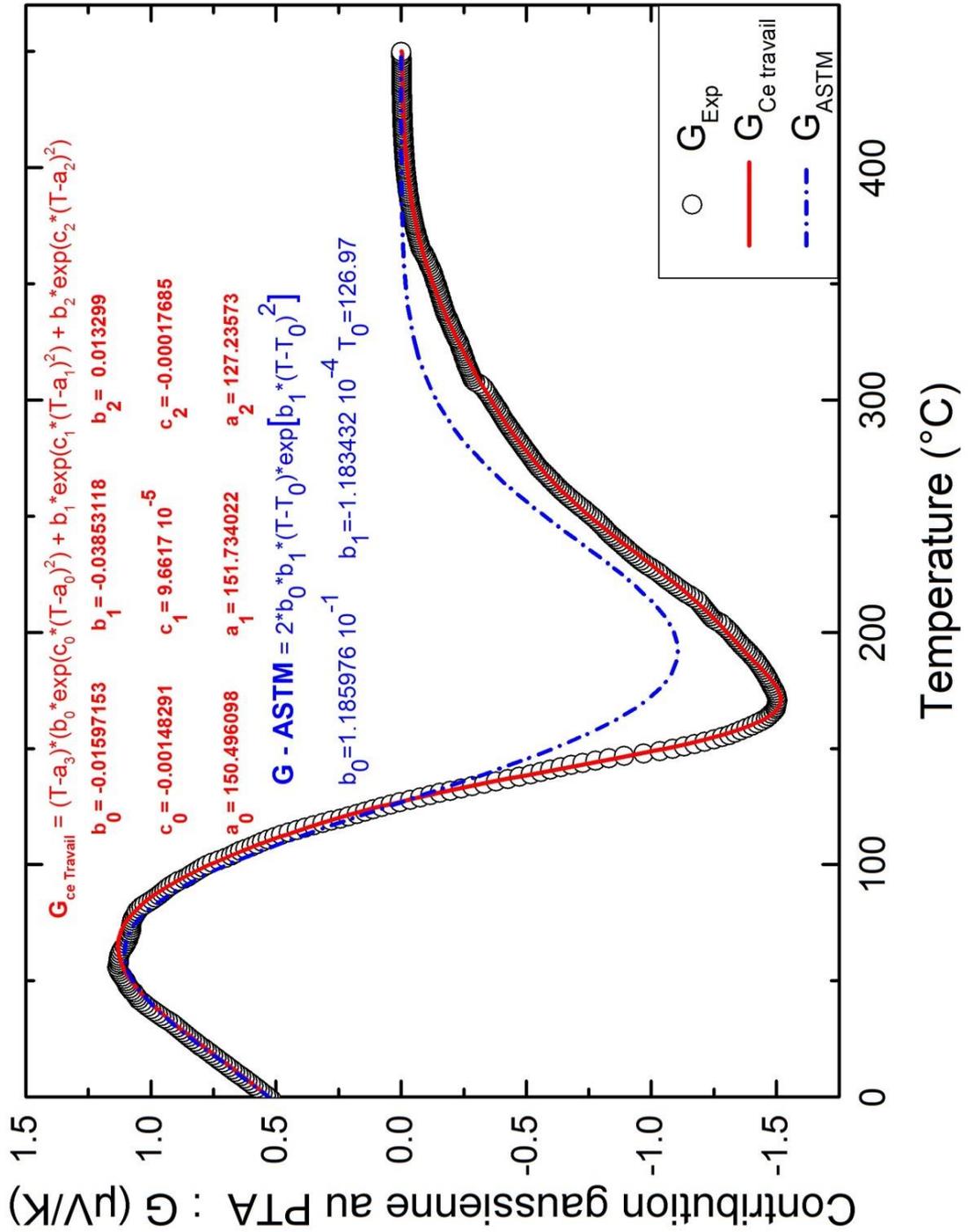


Figure 3.7: Comparaison des contributions gaussiennes au PTA de l'alumel

Comme on peut le constater sur la Figure 3.7, notre ajustement ( $G_{Ce \text{ travail}}$ ) représente très bien nos expériences. La différence avec la contribution de l'ASTM est importante puisqu'elle peut atteindre  $0.6\mu\text{V/K}$ . Cette différence impacte le PTA du couple chromel alumel  $S_K$  ainsi que le PTA de l'alumel  $S_{\text{alumel}}$ . Elle est multipliée par la pente  $p$ ,  $p'$  ou  $p''$  (cf. § 2.3.1) et impacte par conséquent différemment les différents matériaux étudiés. Ceci nous a permis de corriger nos mesures et d'obtenir le même PTA lorsqu'on prend le thermocouple K et le thermocouple N (Figure 3.6) [12].

L'étalonnage par rapport au cuivre, dont le PTA est bien connu et qui fait partie des quelques métaux dont le PTA est obtenu par effet Thomson, permet d'estimer l'erreur systématique à environ  $\pm 0.1\mu\text{V/K}$  (Figure 3.8 et 3.9) tandis que les fluctuations de PTA, lorsque les conditions expérimentales sont optimales, sont de l'ordre de  $\pm 0.03\mu\text{V/K}$  (erreur accidentelle).

Il est clair que l'alumel que l'on peut acheter dans le commerce n'est pas équivalent à celui qui a permis au NIST de déterminer l'expression analytique. Certains auteurs ont attribué cela à des impuretés dans l'alumel qui ont un effet sur la variation de PTA dû point de Curie.

Il est clair que notre correction donne un résultat compatible avec celui obtenu en utilisant un thermocouple N à la fois pour  $\text{Ni}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$  (Figure 3.6) et pour le cuivre (Figure 3.8).

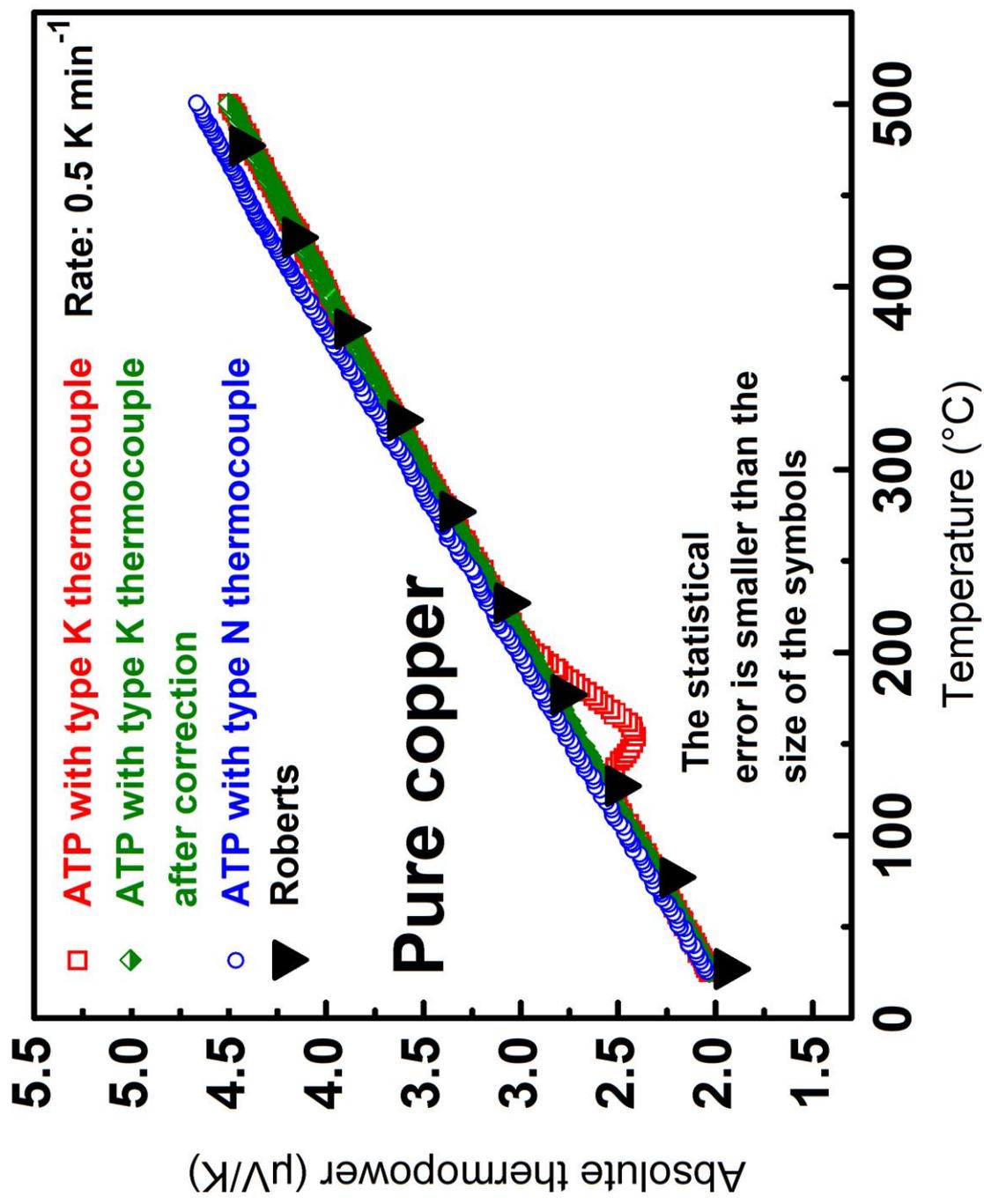


Figure 3.8: Mise en évidence de la correction effectuée et la comparaison avec les résultats du Roberts pour le cuivre pur [11].

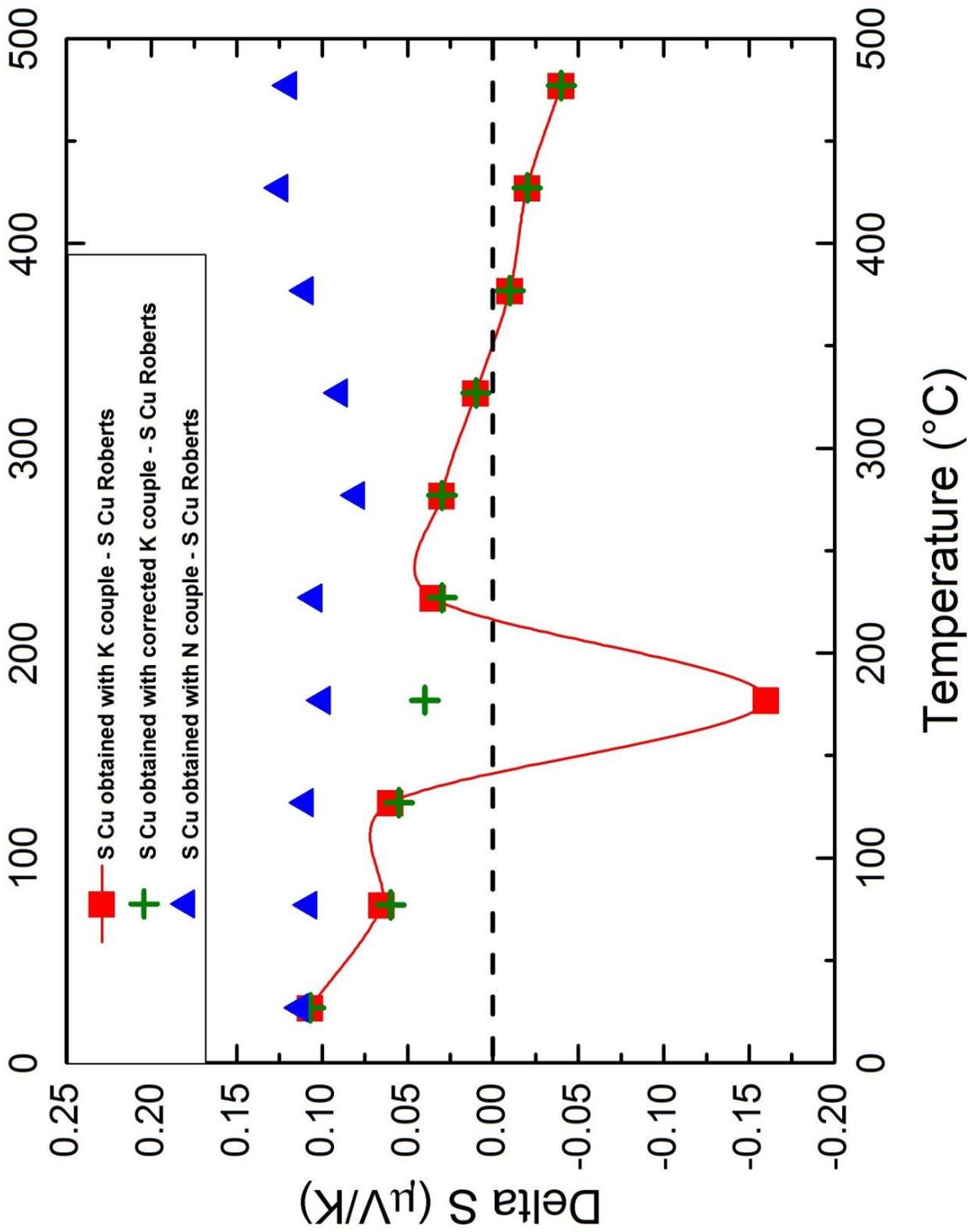


Figure 3.9: Différence entre notre PTA du cuivre et celui de Roberts. Effet de la correction [11]

### 3.5 Mesure du PTA à température ambiante : contrôle non destructif

#### 3.5.1 Capteur de mesure de mesure

La connaissance très précise du PTA des fils de thermocouples nous a permis de réaliser un capteur permettant de déterminer le coefficient de Seebeck du matériau sur lequel il est posé. La précision du PTA est de l'ordre du dixième de  $\mu\text{V}/\text{K}$  et la résolution atteint quelques (de 1 à 3) centièmes de microvolts/K.

La mesure du pouvoir thermoélectrique est effectuée en utilisant un transducteur chauffé/refroidi par un module Peltier. Le transducteur a été conçu et fabriqué dans notre laboratoire, il est constitué de deux blocs de laiton servant de réservoir de chaleur. Deux ressorts permettent d'appliquer une jonction de thermocouple contre le métal et des aimants appliquent le transducteur sur l'élément à mesurer (Figure 3.10 et 3.11) (lorsqu'il est magnétique). Si l'échantillon n'est pas magnétique nous utilisons d'autres méthodes de fixation (pinces, ressorts, colliers, scratch...).



**Figure 3.10: Dispositif de mesure, vue de profil**



**Figure 3.11: Dispositif de mesure, vue de face**

Le module Peltier est alimenté en courant continu passant alternativement dans un sens puis dans l'autre. La chaleur/froid froid/chaleur produit par le module Peltier chauffe/refroidit la jonction entre le thermocouple de mesure et l'échantillon à mesurer. Le thermocouple qu'on a utilisé est de type T (cuivre/constantan) son domaine de température d'usage varie de  $-200^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $+400^{\circ}\text{C}$ . Ce thermocouple est isolé par une gaine en téflon pour éviter tout contact électrique. Le thermocouple est relié à un microvoltmètre scrutateur qui va mesurer les tensions et qui est piloté par le programme LabView.

La mesure de PTA de l'échantillon d'Arcelor est calculée selon la formule suivante :

$$S = S_{\text{Cu-Cst}} / (p-1) - S_{\text{Cu}} \quad p \text{ représente la pente du rapport } \Delta V_{24} / \Delta V_{13}.$$

$\Delta V_{24}$  et  $\Delta V_{13}$  sont les tensions (variables dans le temps) mesurées par le microvoltmètre entre les fils de thermocouples de même nature.

### 3.5.2. Résultats : Etudes du PTA des échantillons

Les échantillons que nous avons mesurés dans ce travail sont des échantillons d'acier utilisés par Arcelor (Figure 3.12) qui ont, pour certains, été oxydés. Afin d'obtenir des résultats précis, nous les avons décapés avec du papier émeri.



**Figure 3.12: Modèle échantillon Arcelor**

Toutes les mesures sur les différents échantillons d'Arcelor, sont effectuées à la température ambiante. Nous avons aussi testé quelques échantillons (oxydés) et on a les a comparés avant et après les avoir nettoyé avec du papier émeri. On peut classer nos résultats en deux catégories : échantillons qui ont un pouvoir thermoélectrique élevé de l'ordre de  $10\mu\text{V/K}$  et d'autres qui ont un pouvoir thermoélectrique moins élevé de l'ordre 1 à quelques  $\mu\text{V/K}$ . Le signe du PTA peut être positif ou négatif pour les métaux comme pour les semi-conducteurs (cf. §1.3.2). Nous remarquons que pour tous les échantillons mesurés à deux endroits différents, les résultats sont très voisins (Figure 3.13). Par ailleurs il y a une stabilité au cours du temps de la valeur mesurée du pouvoir thermoélectrique. Le tableau 1 présente les résultats.

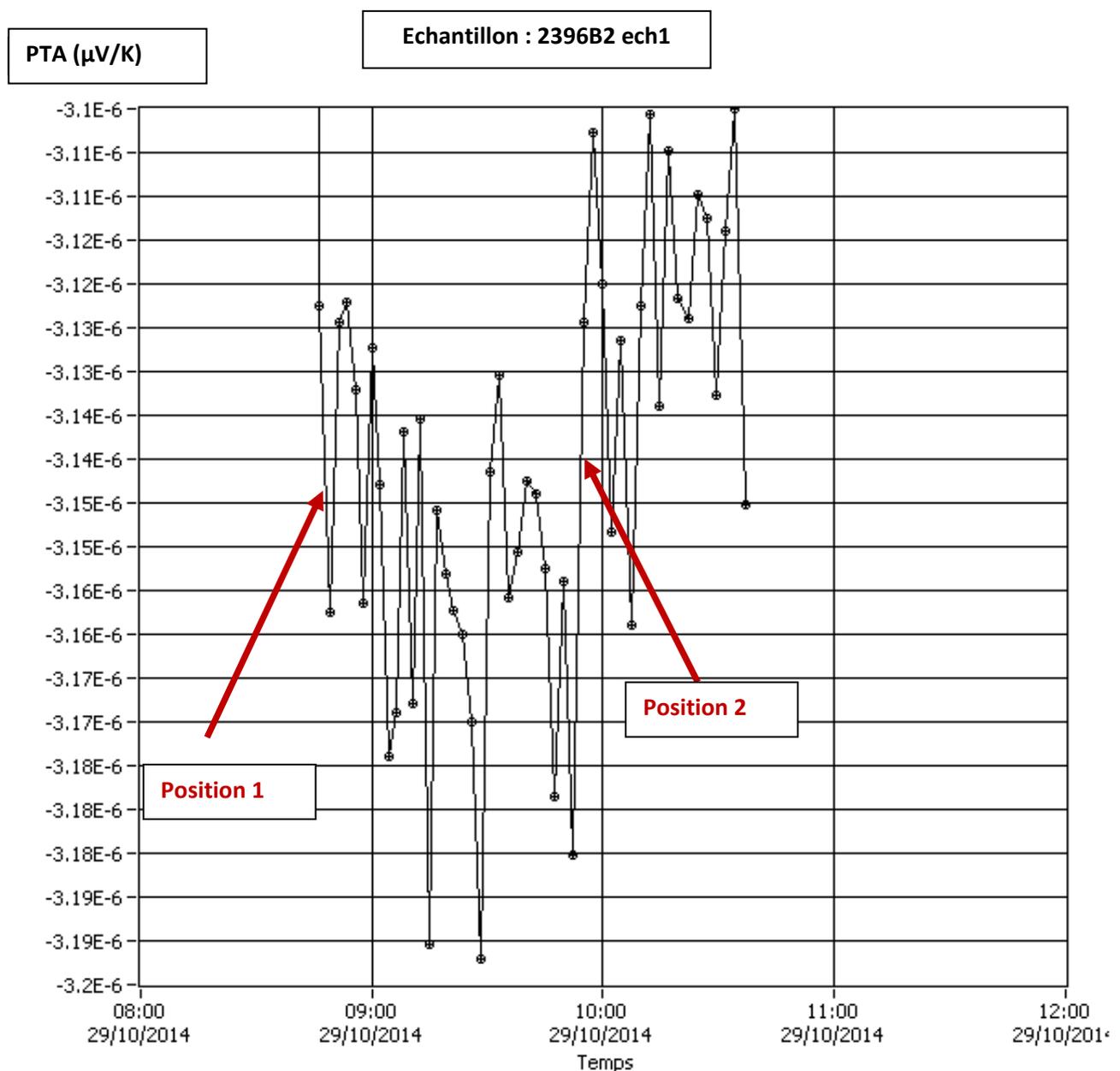


Figure 3.13: Stabilité des mesures du PTA

On remarque que, quel que soit la valeur du PTA, positive ou négative, cette valeur est stable au cours du temps. Compte tenu de l'échelle utilisée les fluctuations sont de  $\pm 0.02 \mu\text{V/K}$ , tandis que la dérive thermique est de l'ordre de  $0.04 \mu\text{V/K}$ .

<b>Echantillon</b>	<b>Valeur moyenne de PTA (<math>\mu\text{V/K}</math>) (<math>\pm 0.1\mu\text{V/K}</math>)</b>
<b>2397C1</b>	<b>10.20</b>
<b>2376D1 ech1</b>	<b>8.40</b>
<b>2376D1 ech2</b>	<b>8.50</b>
<b>2431C3 ech1</b>	<b>-2.68</b>
<b>2431C3 ech2</b>	<b>-2.70</b>
<b>2396B2 ech1</b>	<b>-3.15</b>
<b>2396B2ech1</b>	<b>-3.046</b>
<b>A5856 ech1</b>	<b>-1.62</b>
<b>A5856 ech2</b>	<b>-1.66</b>
<b>1819B1</b>	<b>-9.04</b>
<b>AR1503</b>	<b>11.0 (*)</b>
<b>A5235</b>	<b>7.94</b>
<b>AN1263</b>	<b>10.9 (*)</b>
<b>AT1128</b>	<b>4.46</b>
<b>AT0222</b>	<b>10.45</b>
<b>AR1126</b>	<b>-1.43</b>
<b>AS1622</b>	<b>5.06</b>
<b>AR1630</b>	<b>6.70</b>

**Tableau 3.1: Résultats de mesures de PTA des échantillons d'Arcelor**

Compte tenu de la résolution des mesures, il est parfaitement possible d'identifier les alliages. Arcelor nous a appris par la suite que certains échantillons avec des références différentes étaient en fait les mêmes et nous avons pu les identifier en aveugle grâce au PTA.

Le tableau ci-dessus montre les résultats sur ces échantillons. Nous remarquons que le PTA est plus stable pour les échantillons qui ont subi un nettoyage au papier émeri. On peut conclure que le PTA d'un échantillon ne doit être mesuré qu'après avoir enlevé la couche d'oxyde ou de calamine. Nous avons comparé deux échantillons avec une couche d'oxyde avec ceux qui sont ont été nettoyés avec du papier émeri (Tableau 3.2).

<b>Echantillon</b>	<b>Valeur minimale de PTA en <math>\mu\text{V/K}</math></b>	<b>Valeur maximale de PTA en <math>\mu\text{V/K}</math></b>
<b>AR1590</b>	<b>11.20</b>	<b>11.40</b>
<b>AR1590 Oxydé</b>	<b>8 10</b>	<b>9.15</b>
<b>AR2395</b>	<b>6.78</b>	<b>6.80</b>
<b>AR2395 Oxydé</b>	<b>4.37</b>	<b>5.96</b>

**Tableau 3.2: Comparaison entre les échantillons oxydés et non oxydés**

La mesure du pouvoir thermoélectrique absolu ou coefficient de Seebeck des échantillons d'Arcelor entre dans un cadre industriel et scientifique. L'étude du PTA en fonction du temps à température ambiante a montré une stabilité parfaite sous réserve que la surface soit désoxydée au papier abrasif.

## Référence

- [1] F. Gasser. Mesures automatisées de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu (Automatic measurements of resistivity and of absolute thermoelectric power) (2010). Software, registered at the Agency for the Protection of Programs, Reg. No. R.001.190009.000. S.P.2010.000.31235.
- [2] R. B. Robert, The absolute scale of thermoelectricity, *Phil. Mag.* 36, (1977), (91-107).
- [3] R. B. Robert, The absolute scale of thermoelectricity II, *Phil. Mag.* B43, (1981), (1125-1135).
- [4] R. B. Robert, F. Righini and R. C. Compton, The absolute scale of thermoelectricity III, *Phil. Mag.* 52, (1985), (1147-1163).
- [5] L. Abadlia, F. Gasser, K. Khalouk, M. Mayoufi and J. G. Gasser, New experimental methodology, setup and LabView program for accurate absolute thermoelectric power and electrical resistivity measurements between 25 and 1600K: Application to pure copper, platinum, tungsten and nickel at very high temperature, *Rev. Sci. Instrum.* 85, (2014), (095121- 0951211).
- [6] B. M. Vedernikov, The thermoelectric powers of transition metals at high temperatures, Institute for semiconductors of the academy of sciences of the USSR, Leningrad 187, (2006), (337-370).
- [7] A. Rudnitskii, Thermoelectric properties of the noble metals and their alloys, Moscow (1956).
- [8] N. Cusack et P. Kendall, The Absolute Scale of Thermoelectric Power at High Temperature, *Proc. Phys. Soc. London* 72, (1958), (898-901).
- [9] A. T. Burkov et M. V. Vedernikov, Thermoelectric Handbook, Macro to Nano, CRC Press, United States of America, (1995).
- [10] R. E. Bentley, Theory and Practice of Thermoelectric Thermometry Handbook of Temperature Measurement, Springer, Australia, (1998).
- [11] A. Guan, H. Wang, H. Jin, W. Chu, Y. Guo, and G. Lu, An experimental apparatus for simultaneously measuring Seebeck coefficient and electrical resistivity from 100 K to 600 K, *Rev. Sci. Instrum.* 84, (2013), (043903 – 043905).
- [12] B. Smili, A. Messaoud, W. Bouchelaghem, L. Abadlia, N. Fazel, A. Benmoussa, I. Kaban, F. Gasser, J.G. Gasser, Temperature dependence of the electrical resistivity and absolute thermoelectric power of amorphous metallic glass  $\text{Ni}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$ , *Journal of Non-Crystalline Solids*, 84, (2018) (352-360).





## **Chapitre 4 Le transport électronique dans AgNi (90/10)**

**Ce chapitre fait l'objet d'une publication dans**

**« Journal of alloys and compounds »**

**739 (2018) 407-417)**

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.140>



## A new high temperature design to determine electrical and thermal conductivities and thermoelectric power. Applications to the sintered composite AgNi (90/10) “pseudo-alloy”



A. Messaoud<sup>a, b, c</sup>, N. Fazel<sup>a</sup>, L. Garoux<sup>d</sup>, F. Gasser<sup>a</sup>, R. Ben Younes<sup>b</sup>, J.G. Gasser<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie et Physique, Approches Multiéchelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC), Institut de Chimie Physique et Matériaux, Université de Lorraine, 1 boulevard Arago, 57078 Cedex 3 Metz, France

<sup>b</sup> Unité de Recherche Mathématique, Informatique et Physique, Faculté des Sciences de l'Université de Gafsa, Campus Universitaire Sidi Ahmed Zarroug, 2112 Gafsa, Tunisia

<sup>c</sup> Ecole Doctorale, Faculté des Sciences de Bizerte, Zarzouna 7021, Tunisia

<sup>d</sup> Institut Jean Lamour, UMR 7198, Université de Lorraine, CNRS, 1 bd Arago, CP87811, 57078 Metz Cedex, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 October 2017

Received in revised form

7 December 2017

Accepted 14 December 2017

Available online 27 December 2017

#### Keywords:

Electrical contact material  
Absolute Thermoelectric Power (ATP)  
Seebeck coefficient  
Thermopower  
Electrical resistivity  
Electrical conductivity  
Thermal conductivity  
Pseudo-alloy  
Silver  
Nickel  
Sintered material  
Composite alloy

### ABSTRACT

The aim of this paper is the description of a new high temperature design, tested up to 1100 °C, to measure electronic transport and to determine, for the first time to our knowledge at high temperatures, the electronic transport properties of a “pseudo alloys”, i.e. the silver nickel (90/10) one, which is used in contact materials for electrical engineering. Nickel and silver are mutually insoluble in liquid state. Thus, the alloy cannot be obtained by solidification. The solid is realized by sintering silver and nickel micrometric grains. This “pseudo alloy” is used in electrotechnics. To do these measurements, we had to develop a new experimental design that we describe, in order to measure very small resistance/resistivity up to 700 °C.

We measure the electrical resistivity and the Absolute Thermoelectric Power (A.T.P. also called absolute thermopower or absolute Seebeck coefficient) of the Ag-Ni pseudo-alloy between room temperature and 700–800 °C. We determine the electronic thermal conductivity, using the Wiedemann–Franz law in the same temperature range. The electronic transport measurements do not only characterize the resistivity, the thermopower and the thermal conductivity for themselves, they also characterize change of phases happening in the solid. Indeed electronic transport is a probe of the state of matter and of its changes. For pseudo alloys, electronic transport properties allow also to determine ageing effects as function of temperature and of time through a drift of these properties.

The variation of resistivity and thermopower are represented and discussed. Our results show that the thermal conductivity of the Ag-Ni “pseudo-alloy” is only 10% below that of the best thermal conductor (pure silver). We also observe, after two temperature cycles up to 700 °C that the thermal conductivity increases of about 1%. We compare the SEM micrographs of the samples before and after heating. Finally we showed that the behavior of a pseudo-alloy is different from that of an alloy and we interpret this behavior semi quantitatively.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Electrical “contact materials” are used in many electrical components, for example, relays, contactors, circuit breakers, switches, etc. The required properties for these materials are high electrical

conductivity, high hardness, and good wear resistance. Among the different metals, pure silver has the highest electrical and thermal conductivity. The addition of nickel increases the hardness but decreases the electrical and thermal conductivity.

Silver and nickel have no mutual solubility in the liquid state. “Pseudo-alloys” are elaborated by sintering using the powder metallurgy process in order to get the “contact materials”, like silver-nickel and different silver-oxide pseudo-alloys. The produced material is dense and theoretically free of porosity. To our

\* Corresponding author.

E-mail address: [jean-georges.gasser@univ-lorraine.fr](mailto:jean-georges.gasser@univ-lorraine.fr) (J.G. Gasser).

knowledge, the electrical resistivity of Ag-Ni has never been studied except at room temperature. The resistivity is estimated to  $2.0 \mu\Omega \text{ cm}$  by Doduco Company [1] and from  $1.8 \mu\Omega \text{ cm}$  to  $1.9 \mu\Omega \text{ cm}$  in Braunovic et al. book [2]. We found no experimental values for the Absolute Thermoelectric Power at any temperature. The thermal conductivity of pure silver has the highest known value ( $433 \text{ W/m/K}$ ) at room temperature [3]. The AgNi (90/10) alloy (in wt %) has a thermal conductivity of  $350 \text{ W/m/K}$  at room temperature, according to Ksiazkiewicz [4] who cited a technical report that we did not find [5]. We found no other experimental result for AgNi (90/10) at any temperature. The samples studied have been provided by Metalor company.

Giordanengo et al. [6] showed that for good conductors, the thermal conductivity of liquid metals like copper can be calculated from the electrical conductivity and the thermopower with the same accuracy as direct measurements of thermal conductivity.

We present in the § 2 our new high temperature experimental setup, then in § 3 the results of our measurements (ATP and electrical resistivity) and deduce the thermal conductivity. Finally, we present in § 4 the SEM micrographs of the alloy before and after heating to understand what happened after heating. We discuss our results in § 5 and try to interpret the anomaly of a pseudo-alloy compared to a classical alloy. We conclude in § 6.

## 2. Description of the high temperature measurements device

A first experimental methodology and setup have been described in a previous work [7]. Some parts are identical. In present work, we complete the description and indicate the main modifications of the design to adapt it to very low resistivity samples. In Fig. 1, we give the electric diagram of the measurement system. The computer is linked to the Keithley multimeter by an IEEE-488 to IEEE-488 cable. A GPIB interface IEEE plug in card is put into a slot of the computer. Our Keithley multimeter is equipped with an IEEE-488 connector. More recently, we replaced the plug in card + wire by an USB to GPIB interface adapter KUSB 488. We used two direct current sources. One is used to measure the resistivity and the second to supply the auxiliary heating element creating the temperature gradient necessary to measure the thermopower. We use USB ropto 16 device of “Digimétrie” company to establish and cut the current using eight of the twelve relays available. We also managed our circuit to invert the current in the sample by opening and closing different relays. This allows, when measuring resistivity, to suppress the parasitic thermoelectric voltages, which appear necessarily when there is an (even small) temperature difference. The current to measure the resistivity passes through a standard resistance ( $0.1$  or  $1\Omega$ ) in series with the unknown resistance (our sample). To measure the resistivity of a sample it is necessary to measure its resistance i.e. the current and the voltage. The current is determined by measuring the voltage at the standard resistance (channel 1). The voltage is measured directly at the sample (channel 2 or 9 following the design used). Our multimeter uses a 10 channels scanner card to measure 4 temperatures, 4 potentials, a platinum thermistance (channel 7) put in the cold junction block and a pair of short circuited copper cables from the multimeter to the cold junction (channel 6).

We determine the temperature of the “cold junction” by an accurate  $1000 \Omega$  platinum resistance by a two wires method. The platinum resistances comes from Jumo Company. The accuracy follows the international norm EN 60 751. We bought 1/3 DIN B PCA 1.2005.10S. chips, which are their most accurate resistances. The temperature accuracy is  $\pm (0.10 + 0.0017 \cdot T_C)$  after the documentation which can be found on Jumo's internet site.

A short-circuited pair of copper wires (channel 6) between the multimeter and the cold junction allows us to subtract the

resistance of the wire in series with the  $1000 \Omega$  platinum resistance in order to minimize temperature errors. It is also used to get the zero of the voltage. All copper wires between the multimeter and the cold junction are exactly identical (in length and diameter). We use a pair of pure thermoelectric copper wires for all channels. The connections to the sample are described on Fig. 2. The same wires are used to measure resistivity and thermopower. The wires are connected in different manners in the cold junction (as indicated on Fig. 1) and are linked to different channels in the scanner card. Two thermocouples are in physical, thus electrical, contact with the sample. The first corresponds to the “reference temperature”  $T_{\text{ref}}$  (channel 3) and the second to a “modulated temperature”  $T_{\text{mod}}$  (channel 4). This last temperature is modulated around the reference temperature by the auxiliary heating element. The thermocouple wires go from the experiment in the furnace to the “cold junction” (which is in fact very near room temperature). The cold junction is not at constant temperature, but it is uniform and the temperature changes very slowly. It is measured at each measurement cycle. This allows to take into account the very small variation of the temperature of the “cold junction”.

With the method of Ivory [8], that we also even used [7] to measure the thermopower, it is necessary to measure the voltages between identical wires of the two thermocouples (channel 8 and 9). We measure (see Fig. 2) both the voltage drop between one kind of wires (the positive one of the couple i.e. chromel in present work: channel 8) and the temperature gradient between  $T_{\text{mod}}$  (channel 4) and  $T_{\text{ref}}$  (channel 3). Two external (not in contact) thermocouples complete our measurements (channel 5 and 10). They are not represented on Fig. 2.

The same connections are also used to measure the resistivity using the so called “four probe method”. Therefore we used the (same) wires of the thermocouples  $T_{\text{ref}}$  and  $T_{\text{mod}}$ . The current passes through the positive wires of the thermocouple (in present work chromel). The voltage is measured between the two other wires: the negative wire of the thermocouple, (alumel in present work). This device was used for our first measurements on pseudo alloys. We got good results for the thermopower but not for the resistivity. Indeed for silver alloys the measured resistance was very low ( $\approx 0.0004 \Omega$  at room temperature). We had an important problem of accuracy. We analyzed it and concluded that this method is not a true “four probe method” as described in the bibliography since the current and potential electrodes are welded together to form a thermocouple. The small resistances of the thermocouple ball and of the contact resistances are in series with the sample and thus are measured together with it. Our measurements give  $\approx 0.005 \Omega$  (thus twelve times greater than that of the sample!). This technique can only be used when the sample resistance is higher than  $1\text{--}10 \Omega$  (i.e. semi-conductors or thin metallic samples). With this “4 probe technique” the voltage is measured on channel 9.

To measure simultaneously thermopower and the very low resistivity of AgNi alloy, we introduced in this design two supplementary electrodes between the two thermocouples. We have added a specific measurement of the resistivity voltage on channel 2 when we use what we now call our “6 probe technique” for very low resistances (see the part of Fig. 1 called “sample”). With this device, we are able to measure, accurately, simultaneously resistivity and thermopower. It has been tested up to  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

We also developed a simpler device for measuring resistivity alone (Fig. 3) that we call “true 4 probe design”. We have no thermocouple ball. We use chromel for current wires and alumel for potential wires. As we do not measure thermopower and thus do not need to create a temperature gradient, we managed the position of the system in the furnace in order to have a uniform temperature over the whole sample (lower than  $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ). The temperatures  $T_{\text{ref}}$  and  $T_{\text{mod}}$  are measured between the chromel and

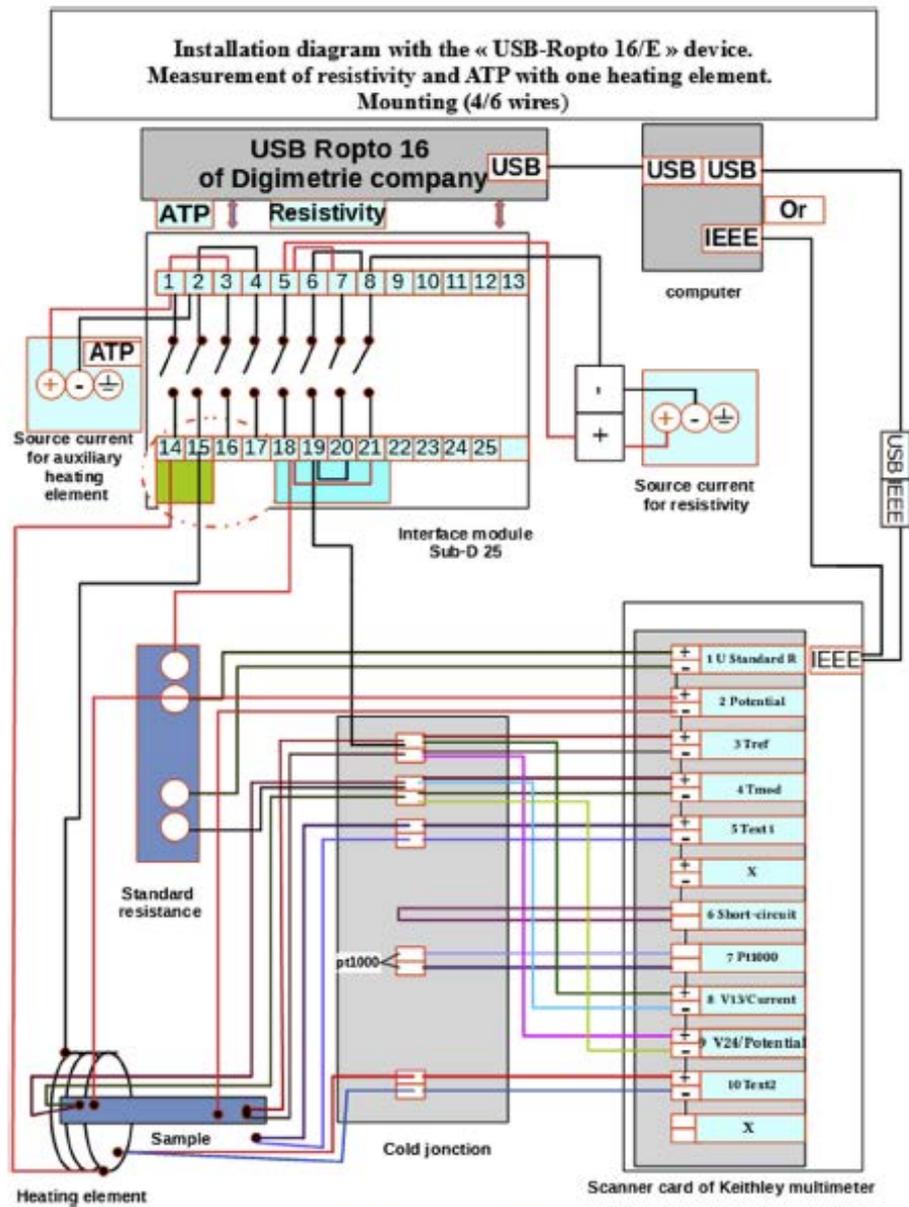


Fig. 1. Experimental setup.

## Principle of the measurement of ATP

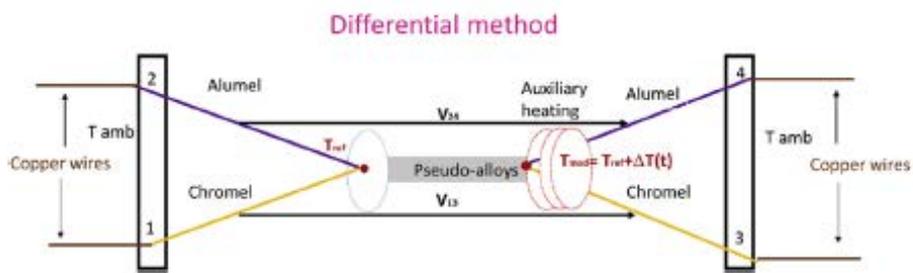


Fig. 2. Principle of measurements of Absolute Thermoelectric Power (ATP).

## Principle of experimental determination of very small resistances

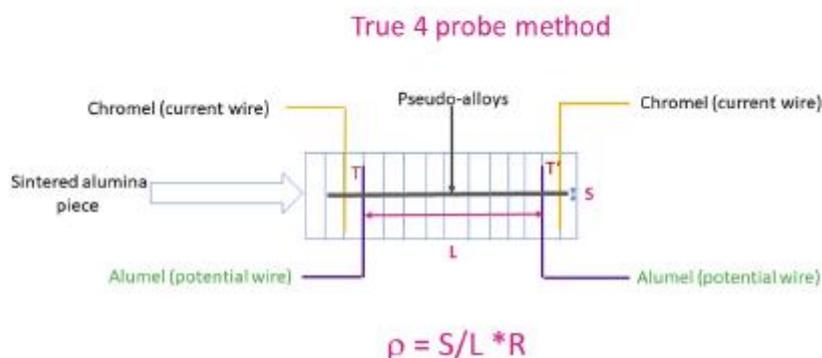


Fig. 3. Principle of experimental determination of very small resistances.

the alumel wires. The contact is established through the pseudo alloy and gives an accurate measurement of the temperature since the temperatures of the two wires are nearly identical. The parasitic e.m.f. of the couple chromel/pseudo-alloy and pseudo-alloy/alumel can be considered as negligible (intermediate metal law).

In an earlier work (Fig. 2c of reference [7]), we ensure the electrical contact between the thermocouple and the ribbon (sample) with screws and nuts pressing two flat parts of refractory iron NS30 refractory alloy. This arrangement does not introduce errors if the thermocouple has only one contact point with the sample. This was very difficult to achieve with the cylindrical shape of the presently used pseudo alloys samples. In present work, we replaced the NS30 alloy by 6 pure alumina pieces at the shape that we need. We realized them with 1000 bar compressed alumina powder and sintered them after that at 1630 °C (see the photo on Fig. 4). The design used for A.T.P and resistivity with our "4 probe technique" is represented on Fig. 5. As commented before, the resistivity did not give good results, but the thermopower was reliable.

The resistivity is first calibrated around room temperature with a design where distances between electrodes are very accurate (Fig. 6). A block of PVC with holes every 8.00 mm has been machined. The electrical contact is punctual. We estimate the accuracy on the geometric constant  $l/s$ , where  $l$  is the distance between potential electrodes and  $s$  is the section of the sample, to about 0.5%. The resistivity of this sample is measured accurately



Fig. 4. Pieces of sintered alumina.



Fig. 5. Device for ATP measurement of AgNi sample.



Fig. 6. Bloc of PVC to determine accurately the resistivity of samples at room temperature (0–50 °C).

between 0 and 50 °C. We determine a linear relation to characterize it.

The new design for measuring only resistivity at high temperature, our "true four probe" method is represented on Fig. 7. When we use our alumina high temperature device, we adjust exactly the geometric constant " $l/s$ " in the program to obtain the same resistivity as that measured previously more accurately with the PVC block at the temperature at which the measurements start (near room temperature).

The high temperature design was put into a quartz tube under argon atmosphere. A PID temperature controller is used for the temperature regulation. The whole design and quartz tube can be moved in order to choose the best natural temperature gradient



Fig. 7. Measurement of the resistivity: alumina pieces, sample, chromel and alumel wires.

necessary for thermopower measurements. It must neither be too high, nor too low. One of the main problems of such measurements is to ensure a good electric contact between the electrodes and the sample. In the bibliography, the contacts are ensured [8–17] through springs which are put in the cold part of the measurement device, since springs can in general not be used at high temperatures. An exception is iridium or tungsten-rhenium [12]. Another important problem is what Iwanaga et al. [13] called “the cold finger” i.e. the temperature is not measured at the same place than the potential (see Fig. 2 of Iwanaga et al. [13]). Among the different experimental designs, most of them measure the thermopower with a constant difference of temperature postulating that when  $\Delta T = 0$  then  $\Delta V = 0$  [9–12,14–17].

Since the year 1975, our laboratory [18–20] uses the (varying with time) small  $\Delta T$  method to measure the thermopower. This technique is based on Ivory’s paper [8] and its main advantage is to suppress parasitic voltages and effects of dissymmetry in the thermoelectric characteristics of the two thermocouples. It was mainly the case when they have been heated during a given time at high temperatures with a different drift for the thermoelectric characteristics of each of the two thermocouples. Only Iwanaga et al. [13] use the “slope method” with a peak to peak  $\Delta T$  of 10–20 °C. Our  $\Delta T$  is never higher than 4 °C. We did not use any spring in our device. However, the alumina pieces are squeezed together with screws and nuts and we use the elasticity of alumina to ensure the contact. In his review paper, Martin et al. [11] recalled that the thermocouple, in contact with the material to study, must be chemically inactive. Iwanaga et al. [13] suggested using refractory metals like tungsten and niobium and introducing a barrier against chemical reaction like graphite foils or grafoil sheets. Alumina is not reactive with most of the metals even at high temperatures.

The absolute thermopower of a metal cannot be measured directly. One can only measure the difference of thermopower between two metals (a couple). To make our ATP experiment we measured the variation of e.m.f. between one of the thermocouple wires (the positive one chromel in present work) and the metal to be measured. The derivation of the curve relatively to the temperature gives the thermopower of the couple. To obtain the absolute thermoelectric power of the unknown element, we must subtract the absolute thermoelectric power of chromel. The e.m.f. of the wires of the eight normalized thermocouples relatively to platinum have been measured by the NIST (see monograph 175 [21]). The actualized values can be found in the annual book of ASTM standards [22]. The derivation of the e.m.f. from temperature gives the thermopower of the couple (platinum–chromel in present work). If we subtract the ATP of platinum (formula 5 of ref. [7]) we obtain the ATP of chromel.

It is only possible to obtain the Absolute Thermoelectric Power (ATP) of a metal or an alloy indirectly by measuring the Thomson coefficient “h” of this metal. For this, it is necessary to carry out very

difficult calorimetric studies in a very large temperature range. This has only been done for several metals including platinum. From the Thomson coefficient “h” we can obtain the absolute thermoelectric power or absolute Seebeck coefficient “S” by using the second Kelvin law:

$$SA(T) = \int_0^T \frac{hA(T)dT}{T} \quad (1)$$

The Thomson coefficient must be measured from 0 K to temperature T. Only few Thomson coefficients of metals have been determined. The most accurate results are those of Roberts [23–25], which now define the scale of thermoelectricity for lead, copper, gold, platinum, and tungsten. It replaces the earlier Cusack scale of thermoelectricity [26].

In our previous work [7], we recalled our new polynomial expression of the ATP of pure platinum, which was used to define the ATP of the thermocouple wires (chromel and alumel) from the NIST e.m.f. of the Pt/Cr and Pt/Al couples. Their polynomial expressions are introduced in our LabVIEW program, written by Dr. F. Gasser [27]. The LabVIEW program has been described in Ref. [7]. All measurements are recorded in four files. The experiments can be followed on several graphs plotted on the computer screen, resistivity and thermopower as function of time and of temperature. We can measure either the resistivity alone or the thermopower alone or both properties simultaneously.

### 3. Our new experimental results

#### 3.1. Calibration of the resistivity around room temperature

Independently of the very low value of our samples, our high temperature design does not allow a measurement with an accuracy better than 20% (Fig. 5) or 5% (Fig. 7) due to the difficulty to measure very accurately the distance between the two potential electrodes. With our PVC blocks the distance between potential electrodes ( $\approx 30$  mm) is measured very accurately. The contacts are punctual. The diameter ( $\approx 1.4$  mm) is the mean value of 20 measurements and is measured with a palmer with a resolution of 1  $\mu$ m. The overall accuracy is estimated to 0.5%. Having the geometrical parameters, measuring the current and the voltage, we can determine the resistivity which is represented on Fig. 8. The samples under study have a concentration of 90/10 wt%. Their

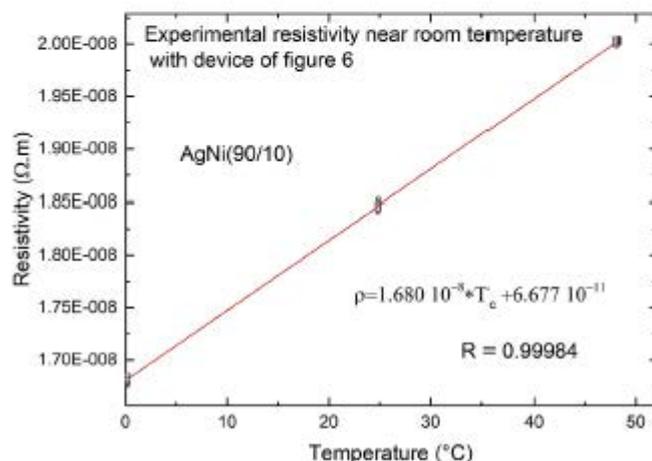


Fig. 8. Experimental result of the resistivity between 0 and 50 °C obtained with the device of Fig. 6.



measured. To characterize the accuracy of the thermopower measurements, it is more pertinent to estimate the error in absolute rather than relatively (in %) since its value can be positive, negative or even near zero. The accuracy of the measurement has reached 0.06  $\mu\text{V/K}$  [7] by comparing with pure copper derived from Thomson measurements by Roberts [24] (which is excellent). Our four measurements have been represented on Fig. 11. For pseudo alloys, the scattering of the measurements is higher than for pure copper but the difference with the mean fitted curve is never greater than 0.25  $\mu\text{V/K}$  (green continuous line on Fig. 11). The fitted curve has been represented by the following equation.

$$S = 1.274 + 6.663 \cdot 10^{-3} \cdot T_C - 2.120 \cdot 10^{-5} \cdot T_C^2 + 7.045 \cdot 10^{-8} \cdot T_C^3 - 6.283 \cdot 10^{-11} \cdot T_C^4 \quad (4)$$

With a correlation coefficient of 0.998, which is not as good as for resistivity. The thermopower measurement needs much more time since the slope of the temperature with time must be lower than 0.5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  to make accurate measurements. We often stayed at constant temperature during the night (11 h) or even the weekend (60 h).

Our whole thermopower measurements needed 250 h compared to 60 h for the resistivity. The drift of the ATP at 308  $^\circ\text{C}$ , in the second temperature decrease, during 11 h is of about 0.07  $\mu\text{V/K}$ . We observed also a drift at constant temperature (230  $^\circ\text{C}$ ), when waiting during 60 h, but the drift disappears by heating or cooling again as well at 230  $^\circ\text{C}$  as at 308  $^\circ\text{C}$ . Unlike pure silver, the thermopower of the pseudo alloy presents a maximum as for nickel [7] but at a higher temperature (630  $^\circ\text{C}$ ). The change of slope is smoother. The change of sign of the thermopower temperature coefficient of pure nickel corresponds to its Curie point (359  $^\circ\text{C}$ ). There is probably no alloying effect since nickel and silver are mutually insoluble. The change of sign of the pseudo-alloy's thermopower temperature coefficient is not yet understood.

We represent on Fig. 12 the ATP of pure silver, pure nickel, and of AgNi (90/10) pseudo-alloy. Having no theory to calculate the ATP of pseudo-alloys, we first combine linearly the ATP of pure nickel and of pure silver. We weight the thermopower of Ni and Ag by their atomic % concentration. A change of slope is observed at the Curie point of pure nickel, which is not observed in our experimental result. It is surprising since the pseudo-alloy is a mix of pure silver

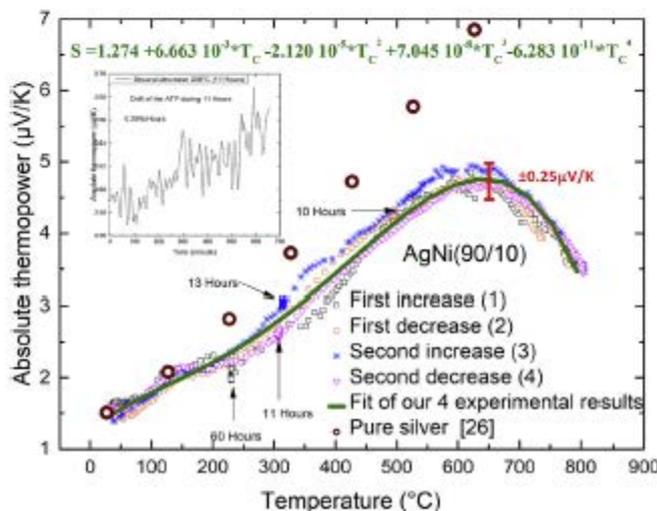


Fig. 11. Experimental result of the ATP of AgNi (90/10) pseudo-alloy from room temperature to 800  $^\circ\text{C}$ .

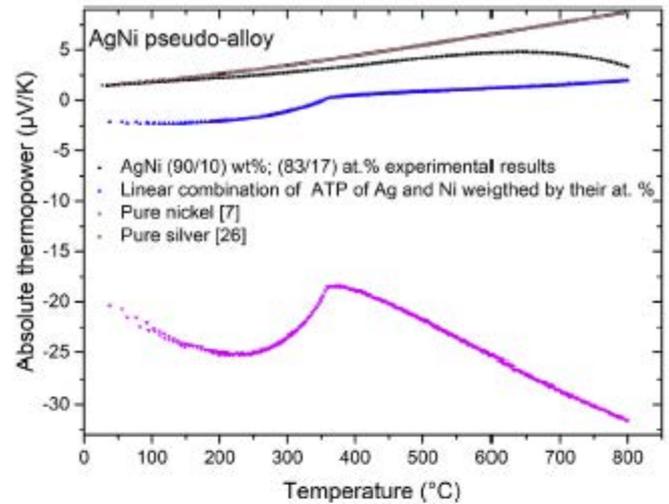


Fig. 12. Linear combinations of the thermopower of pure silver and pure nickel weighted by the atomic % concentration. Comparison with the experimental values of the pseudo-alloy and with those of pure silver and nickel.

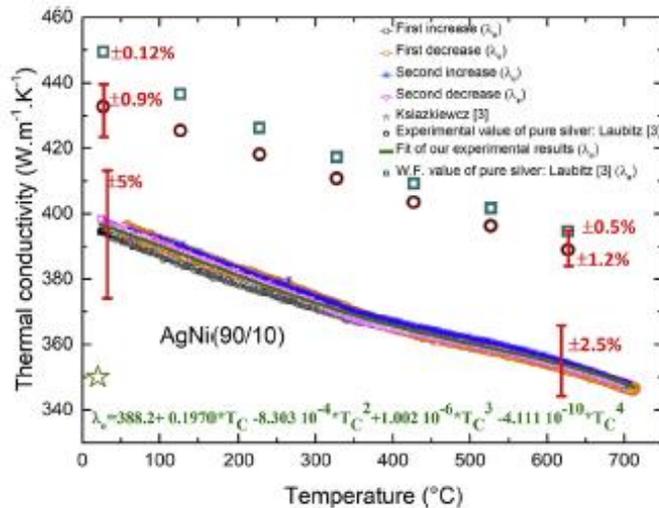
and of pure nickel grains. Nickel and silver have a phase diagram indicating their mutual insolubility. So it is likely that there is no interdiffusion thus no alloying effect. We also observe that the experimental thermopower is nearer to the silver value than to the interpolated value as for resistivity. We did not find for thermopower a reference to a law analogous to the Nordheim's rule. Nevertheless, Ziman [28] represents in Fig. 129 a concave curve for the thermopower of Cu-Ni and in Fig. 130 for Ag-Au. It seems probable that a law analogous to Nordheim's rule also exist for ATP. This amplifies also the anomalous behavior of the Ag-Ni pseudo-alloy. A concentration of current lines in silver can explain, as for resistivity, that the ATP measurement does less "feel" the presence of nickel since it is 4.5 (at room temperature) and 7 times (at 627  $^\circ\text{C}$ ) less conducting than silver. However we do not understand the change of slope occurring above 600  $^\circ\text{C}$  which is very different from the pure silver ATP. One can wonder if the change of slope of thermopower is due to a magnetic mechanism (drift of the Curie point?) or to a structural one. More experiments are necessary such as magnetic susceptibility or perhaps atomic structure as function of temperature.

### 3.4. Thermal conductivity

The two main contributions to the thermal conductivity come from the electrons and from the lattice (phonons) ( $\lambda_{\text{total}} = \lambda_e + \lambda_p + \dots$ ). The remaining terms can come from electron-electron scattering and other negligible effects like ionic diffusion. We recommend to read Cook et al. review [32] where there synthesize their different publications in the field. As has been discussed for liquid metals and alloys [6], the contribution of electrons increases with the electrical conductivity. Silver and silver alloys are among the best electrical conductors thus the ion lattice contribution (phonons) is probably negligible. Exactly a relation between electronic transport properties [6,32,33] gives the electronic contribution to the total thermal conductivity. We can write:

$$\lambda_e = \left[ (L_0 - S^2) T \right] / \rho = (L_0 - S^2) \cdot T \sigma \quad (5)$$

where  $\lambda_e$  is the electronic thermal conductivity,  $\rho$  is the electrical resistivity,  $\sigma$  is the electrical conductivity and  $S$  is the absolute Seebeck coefficient. The temperature  $T$  is in Kelvin.  $L_0$  is the



**Fig. 13.** Thermal conductivity of AgNi (90/10) pseudo-alloy from room temperature to 700 °C. Our results are obtained with equation (6) and are noted  $\lambda_e$ . We compare with the experimental thermal conductivity of Laubitz (open circles, color "wine") and with that we calculate by W.F equation from their electrical resistivity measurements (open squares, color green).

Sommerfeld value of the Lorentz number,  $L_0 = 1/3 (\pi k_B/e)^2 = 2.443 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ .

If we neglect the  $S^2$  term (0.1% of  $L_0$  in our case), this expression simplifies to:

$$\lambda_e = L_0 T / \rho = L_0 T \sigma \quad (6)$$

The Wiedemann-Franz law is defined by:

$$\lambda_{\text{total}} = L T / \rho = L T \sigma \quad (7)$$

where  $\lambda_{\text{total}} = \lambda_e + \lambda_p + \dots$  and  $\sigma$  is the electrical conductivity. This equation defines  $L$  the Lorentz number that may be different from  $L_0$  the Sommerfeld value of the Lorentz number.

The ratio  $L_0/L$  defines the departure of the W.F. law from the nearly free electron model. For pure silver  $L_0/L$  varies between 0.961 and 0.985 [3]. We reasonably postulate that, in AgNi, the total thermal conductivity is near the electronic one like pure silver.

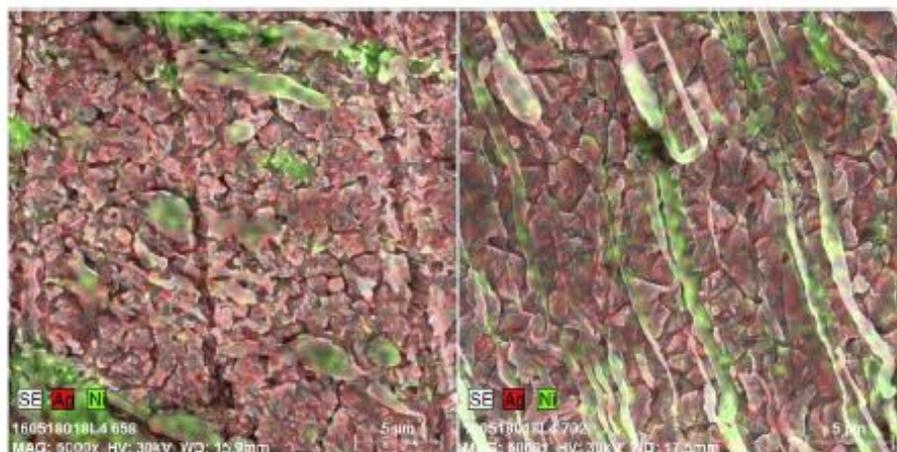
The electronic thermal conductivity deduced from the electrical resistivity is represented on Fig. 13 together with the experimental thermal conductivity of pure silver and to the thermal conductivity estimated by Ksiazkiewicz [4]. As for resistivity and thermopower, we calculate a mean value of the thermal conductivity that is represented by

$$\lambda_e = 388.2 + 0.1970 * T_C - 8.303 \cdot 10^{-4} * T_C^2 + 1.002 \cdot 10^{-6} * T_C^3 - 4.111 \cdot 10^{-10} * T_C^4 \quad (8)$$

with a coefficient of correlation 0.9944. The variation of the thermal conductivity is of about 15% (Fig. 13) between room temperature and 700 °C while the variation of the electrical resistivity is of 300%. This comes mainly from the term  $T$  in the Wiedemann Franz law. It is thus easier to analyze changes occurring in the thermal conductivity than in the electrical resistivity. We also represent on Fig. 13 the thermal conductivity of pure silver obtained from direct measurements [3] as well as that we deduced from the resistivity [3] by equation (6). The W.F formula overestimates the experimental thermal conductivity of 3.9% at 300 K and 1.5% at 900 K (see Fig. 7 of Laubitz [3]). Laubitz estimates the accuracy of their thermal conductivity measurements to 1.2% and that of their electrical resistivity to 0.5%. Taking into account the accuracy of the W.F ratio of Laubitz (Fig. 7 of ref. [3]) and applying roughly the same to AgNi, we can give an estimation of the accuracy of our thermal conductivity to about 5% at room temperature and 2.5% at high temperatures.

#### 4. Microscopic examination of the pseudo alloy before and after our measurements

The morphology and chemical composition of the AgNi alloys were investigated before and after electronic transport measurements using Scanning Electron Microscope (SEM) coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) (TESCAN VEGA3 SB, Bruker Nano XFlash Detector 410-M). The samples were embedded in Struers Specifix20 mounting epoxy and polished using Struers Dap-6 manual preparation system. Then, they were treated with a mixture of ammonium hydroxide and hydrogen peroxide. This chemical treatment allows to make appear the silver grain boundaries. The SEM micrographs and EDX analysis are respectively presented on Figs. 13 and 14. Whatever the thermal



Not heated sample

Heated sample

**Fig. 14.** SEM photographs.

treatment, the chemical composition of AgNi is about 90 wt % for silver and 10 wt % for nickel (see Fig. 15). Well-defined silver grains (represented by red color) with a size around 2–5  $\mu\text{m}$  were revealed. For nickel, we have got needles (green color) of about 20–40  $\mu\text{m}$  long and 2–5  $\mu\text{m}$  width. We cannot observe significant changes before and after the experiment. This is compatible with the results obtained by electronic transport measurements.

## 5. Discussion

The electronic transport coefficients (electrical conductivity, thermal conductivity and thermoelectric power) are a probe of the state of the matter in the same way as measurements by electron, X-ray or neutron scattering [34]. They also make it possible to characterize phase changes, reversible or non-reversible. Unlike the DSC, it is possible to study changes without the temperature varying. That is what we did by leaving the material at constant temperature for durations of 10–60 h. The electronic transport properties of the pseudo-alloy studied vary only from about 1% to 2% for the electrical and thermal conductivity for our 4 measurements whereas it is not possible to demonstrate variation for the absolute Seebeck coefficient given the accuracy of the measurements, unlike other pseudo-alloys that we have studied (unpublished results).

Abdalia et al. [7] have shown that resistivity can characterize the Curie point of nickel by the change of its temperature coefficient at 359 °C (Fig. 12 of ref. [7]). Concerning ATP its temperature coefficient changes of sign at the same temperature (Fig. 9 ref. [7]). The nickel ATP [7] is represented in Fig. 12. We cannot detect a change in the slope of the resistivity and of the ATP of the pseudo-alloy at the Curie point of nickel. Yet the pseudo-alloy consists of nickel grains separated from silver grains due to the homocoordinated character of the AgNi alloy. This is also confirmed by the SEM images which show the high stability of this pseudo-alloy before and after heating.

Returning to Fig. 12 we represented the ATP of silver [26], nickel [7] and of the pseudo-alloy. We could have expected that the ATP of the pseudo-alloy would be intermediate between that of nickel and that of silver. We have represented in a very “crude” way a linear interpolation of the ATP of the nickel and of the silver weighted by their respective atomic concentrations. The result is very surprising because the ATP of the pseudo-alloy is very close to that of pure silver at low temperature. To understand this behavior we can recall that the thermopower of the sample is deduced from the measurement of the e.m.f. appearing between one reference electrode at  $T_1$  and the second reference electrode at  $T_2$  touching the sample.

$$E = \int_{T_1}^{T_2} S_{\text{sample}}(T) dT \quad (9)$$

If the sample is homogeneous, all paths are equivalent and provide the same EMF. If the sample is heterogeneous, we have to weight all possible current paths from  $T_1$  to  $T_2$  through the sample. Some paths encounter a nickel grain (more resistive) some other can include only silver grains. The number of current lines through silver grains is 4–7 times more important since the conductivity of silver is 4–7 times greater than that of nickel. One understands easily why the thermopower of the pseudo-alloy is near to that of silver at low temperature taking into account the ratio of conductivities even discussed in § 3.2.

On Fig. 16 we plot the thermal conductivity as function of temperature. As observed above the variation is only of 15% over the temperature range. This is due to the term  $T$  in equation (6). By plotting straight lines (in dark blue and red) we put in evidence a linear behavior between 50 °C and 300 °C and between 370 °C and 620 °C. A change of slope appears between 300 °C and 370 °C (near the Curie point) and above 610 °C.

The thermal conductivity (deduced from the resistivity measurements) is likely more sensitive to very small variations which

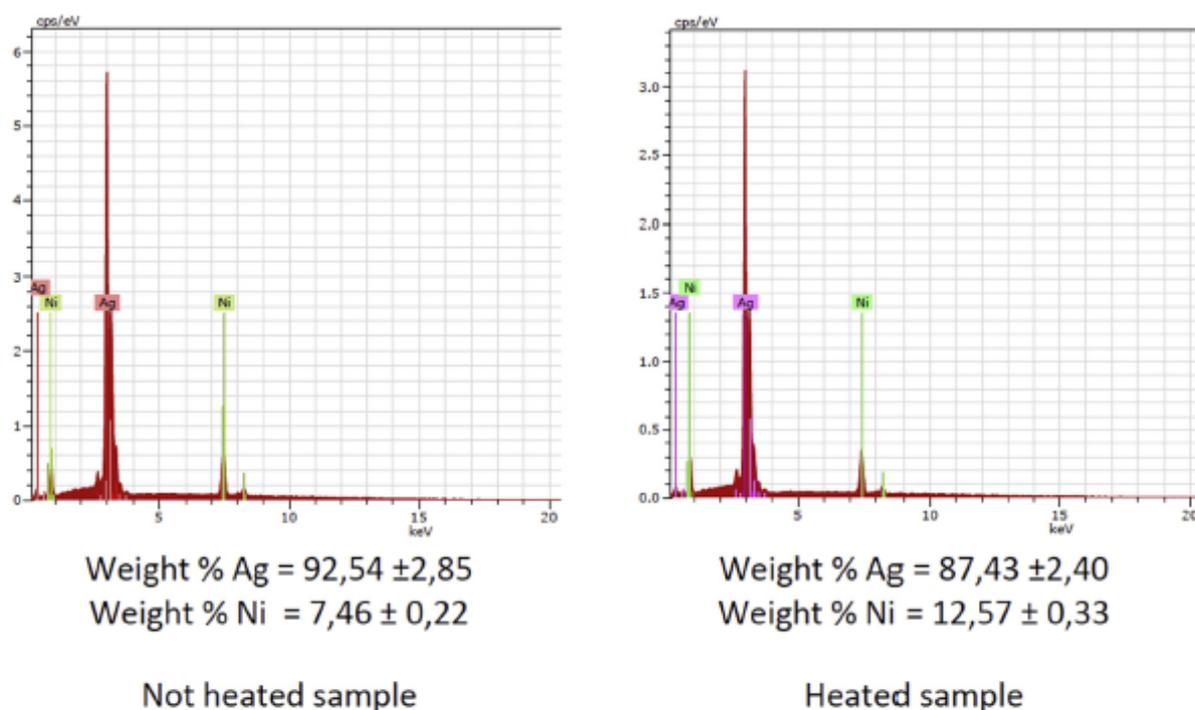


Fig. 15. EDS photographs.

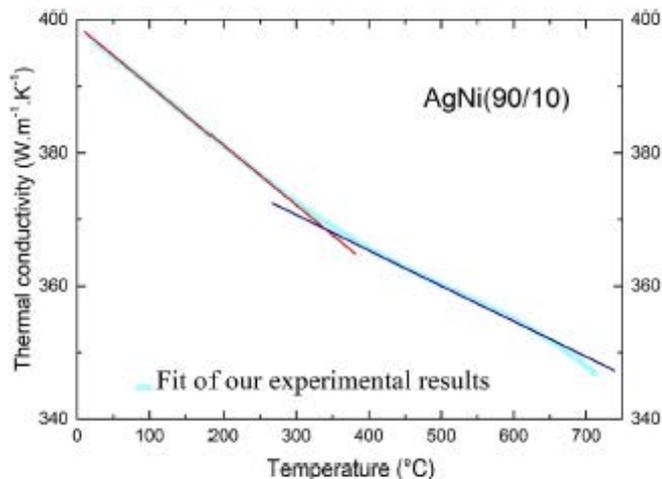


Fig. 16. Plot of thermal conductivity. Departure from the linearity.

have not been seen with resistivity. The second change of slope appears also with thermopower.

On the linear interpolation of ATP (Fig. 12), we clearly see the effect of the Curie point near 359 °C. It disappears completely in the experimental ATP of the pseudo-alloy measurements.

It is more surprising that at high temperature the ATP clearly deviates from that of silver and that its temperature coefficient changes sign at 630 °C (Fig. 11) and becomes negative (as for nickel above the Curie!) point. The reason for the sign change is not clear. Different hypotheses can be envisaged, such as the influence of the character of sintered material of the silver grains compared to the “dense” silver measured by Laubitz. Another hypothesis could be considered. It corresponds to a shift of the Curie point of the nickel grains embedded in a silver matrix but the importance of the shift surprises us. One can also invoke the displacement of the Fermi energy of the pseudo-alloy with respect to the peaks of one of the structure factors of this pseudo-alloy which often explains this type of behavior for liquid metal alloys [35]. None of these hypothesis satisfies us fully.

## 6. Conclusion

In present work we have described a new experimental design to measure very low resistive materials and have tested it from room temperature to 700 °C. Except electrical and thermal conductivity at room temperature, no experimental data at all exist to our knowledge for the AgNi pseudo-alloy at high temperatures while no experiments exist for Seebeck coefficient even at room temperature.

The electrical and thermal conductivities are very near those of pure silver whose Lorentz number varies between and 0.961 and 0.985 times the Sommerfeld value of the Lorentz number  $L_0$ . We consider that equation (6) gives the thermal conductivity of AgNi with an excellent accuracy (5% at low temperature and 2.5% at room temperature) near that of pure silver.

We showed that the property of the pseudo-alloy is not simply a linear interpolation of that of pure metals. We do not see the Curie point of nickel in the pseudo-alloy which is present in the pseudo-alloy since nickel needles have been observed by SEM.

The thermopower of AgNi is unexpectedly near that of pure silver at low temperatures. We explain it by a concentration of the current lines in silver avoiding nickel grains, in the ratio of their conductivities.

We could not give an unambiguous explanation for the change

of temperature coefficient of thermopower at high temperatures. Magnetic susceptibility measurements are necessary.

## Acknowledgments

We thank Dr. Christine Bourda of Metalor Company for providing the pseudo-alloys. We also thank Pr. Mohamed Akbi for attracting our attention on the interesting behavior of pseudo-alloys.

## References

- [1] <http://www.doduco.net>.
- [2] M. Braunovic, N.K. Myshkin, V.V. Konchits, *Electrical Contacts Materials: Fundamentals, Applications and Technology*, Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
- [3] M.J. Laubitz, Transport properties of pure metals at high temperature. II. Silver and gold. *Can. J. Phys.* 47 (1969) 2633, <https://doi.org/10.1139/p69-322>.
- [4] A. Książek, Contact materials used in low-voltage relays. *Comput. Appl. Electr. Eng.* 13 (2015). <https://www.infonap.pl/resource/bwmeta1.element.baztech-0a70b726-b6e7-407d-b4f8-6aa357b44544>.
- [5] A.G. *Elesta Elektrotechnik, Informacja Techniczna*, 2002 (in polish).
- [6] B. Giordanengo, N. Benazzi, J. Vinckel, J.G. Gasser, L. Roubi, Thermal conductivity of liquid metals and metallic alloys. *J. Non-Cryst. Sol.* 250–252 (1999) 377, [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00268-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00268-9).
- [7] L. Abadla, F. Gasser, K. Khalouk, M. Mayoufi, J.G. Gasser, New experimental methodology, setup and Labview program for accurate absolute thermoelectric power and electrical resistivity measurements between 25 and 1600K: application to pure copper, platinum, tungsten and nickel at very high temperature. *Rev. Sci. Instrum.* 85 (2014), 095121, <https://doi.org/10.1063/1.4896046>.
- [8] J.E. Nory, Rapid method for measuring Seebeck coefficient as  $\Delta T$  approaches zero. *Rev. Sci. Instrum.* 33 (1962) 992, <https://doi.org/10.1063/1.1718048>.
- [9] Z. Zhou, C. Uher, Apparatus for Seebeck coefficient and electrical resistivity measurements of bulk thermoelectric materials at high temperature. *Rev. Sci. Instrum.* 76 (2005), 023901, <https://doi.org/10.1063/1.1835631>.
- [10] H.J. Kim, J.R. Slazza, Y. Park, G.C. King, S.H. Choi, A. Nagavalli, System to Measure Thermal Conductivity and Seebeck Coefficient for Thermoelectrics. NASA/TM–2012–217791. <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20130001757>.
- [11] J. Martin, T. Tritt, C. Uher, High temperature Seebeck coefficient metrology. *J. Appl. Phys.* 108 (2010), 121101, <https://doi.org/10.1063/1.3503505>.
- [12] A.T. Burkov, A. Heinrich, P.P. Konstantinov, T. Nakama, K. Yagasaki, Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100–1300K. *Meas. Sci. Technol.* 12 (2001) 264, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/12/3/304>.
- [13] S. Iwanaga, E.S. Toberer, A. Lalonde, G.J. Snyder, A high temperature apparatus for measurements of the Seebeck coefficient. *Rev. Sci. Instrum.* 82 (2011), 063905, <https://doi.org/10.1063/1.3601358>.
- [14] M. Gunes, M. Parlak, M. Ozenbas, An instrument for the high temperature measurement of the Seebeck coefficient and electrical resistivity. *Meas. Sci. Technol.* 25 (2014), 055901, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/25/5/055901>.
- [15] S. Singh, S.K. Pandey, Fabrication of simple apparatus for the Seebeck coefficient measurement in high temperature region. *Measurement* 102 (2017) 26–32, <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.01.049>.
- [16] J. Mackey, F. Dynys, A. Sehirlioglu, Uncertainty analysis for common Seebeck coefficient and electrical resistivity measurements systems. *Rev. Sci. Instrum.* 85 (2014), 085119, <https://doi.org/10.1063/1.4893652>.
- [17] O. Rouleau, E. Aleno, Measurement system of the Seebeck coefficient or of the electrical resistivity at high temperature. *Rev. Sci. Instrum.* 84 (2013), 105103, <https://doi.org/10.1063/1.4823527>.
- [18] Thèse de doctorat: Armand Bath, Contribution à l'étude du pouvoir thermoélectrique du zinc du cadmium et de leurs alliages à l'état liquide, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1975.
- [19] A. Bath, R. Kleim, Apparatus for thermoelectric power on metal and alloys in the liquid state. Application to antimony and cadmium antimony alloys. *Rev. Phys. Appl.* 14 (1979) 595, <https://doi.org/10.1051/rphysap/01979001404059500>.
- [20] A. Bath, J.G. Gasser, J.L. Bretonnet, R. Blanchin, R. Kleim, Electrical resistivity and thermoelectric power of liquid Ge-Sb and Pb-Sb alloys. *J. Phys. Colloq.* 41 (CB) (1980) C8-519, <https://doi.org/10.1051/jphyscol:19808131>.
- [21] G.W. Burns, M.G. Scroger, G.F. Strouse, M.C. Croarkin, W.F. Guthrie, Temperature-electromotive Force Reference Functions and Tables for the Letter-designated Thermocouple Types Based on the ITS-90, National Institute of Standards and Technology NIST monograph (175), Washington, 1993.
- [22] Annual book of American Society for Testing and Materials (ASTM), 03, General Methods and Instrumentation, Temperatures Measurement, vol. 14, 1995, Sec. 14.
- [23] R.B. Roberts, The absolute scale of thermoelectricity. *Philos. Mag.* 36 (1977) 91, <https://doi.org/10.1080/0018087708244450>.
- [24] R.B. Roberts, The absolute scale of thermoelectricity II. *Philos. Mag. B* 43 (1981) 1125, <https://doi.org/10.1080/01418638108222579>.
- [25] R.B. Roberts, F. Righini, R.C. Compton, The absolute scale of thermoelectricity III,

- Philos. Mag. B 52 (1985) 1147, <https://doi.org/10.1080/0141863810822579>.
- [26] N. Cusack et, P. Kendall, The absolute scale of thermoelectric power at high temperature, Proc. Phys. Soc. Lond. 72 (1958) 898, <https://doi.org/10.1088/0370-1328/72/5/429>.
- [27] F. Gasser, Mesures automatisées de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu (Automatic measurement of resistivity and of absolute thermoelectric power), 10 May 2010. Software, registered at the Agency for the Protection of Programs, Reg. No. R.001.190009.000. S.P.2010.000.31235.
- [28] J. Ziman, Electrons and Phonons, Clarendon press Oxford first published 1960, published in the Oxford Classics Series, 2001.
- [29] C.H. Johansson, J.O. Linde, Röntgenographische und elektrische Untersuchungen des Cu-Au-Systems, Ann. Phys. 417 (1) (1936) 1–48, <https://doi.org/10.1002/andp.19364170102>.
- [30] S. Kasap, C. Koughia, H.E. Ruda, Electrical Conduction in Metals and Semiconductors, Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, 2017, pp. 19–45, [https://doi.org/10.1007/978-0-387-29185-7\\_2](https://doi.org/10.1007/978-0-387-29185-7_2).
- [31] C.Y. Ho, M.W. Ackerman, K.Y. Wu, T.N. Havill, R.H. Bogaard, R.A. Matula, S.G. Oh, H.M. James, Electrical resistivity of ten binary alloy systems, J. Phys. Chem. Ref. Data 12 (1983) 183–322, <https://doi.org/10.1063/1.555684>.
- [32] J.G. Cook, G.H. Fritsch, in: R. Ohse (Ed.), Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of the Alkali Metals, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1985.
- [33] F. Sar, J.G. Gasser, Electronic transport properties of liquid Ga–Zn alloys, Intermetallics 11 (11–12) (2003) 1369, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2003.09.007>.
- [34] I. Kaban, K. Khalouk, F. Gasser, J.-G. Gasser, J. Bednarcik, O. Shuleshova, I. Okulov, T. Gemming, N. Mattern, J. Eckert, In situ studies of temperature-dependent behavior and crystallisation of Ni<sub>36.5</sub>Pd<sub>36.5</sub>P<sub>27</sub> metallic glass, J. Alloys Compd. 615 (2014) S208–S212, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.259>.
- [35] J.G. Gasser, Understanding the resistivity and absolute thermoelectric power of disordered metals and alloys, J. Phys. Condens. Matter 20 (2008), 114103, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/11/114103>.

# **Chapitre 5 Le transport électronique dans les pseudos alliages argent-oxydes : Ag-ZnO (92/8), Ag-SnO<sub>2</sub> (88/12) et Ag-CdO (85/15)**

## **5.0 Introduction**

Les pseudo-alliages à base d'argent sont utilisés principalement comme matériaux de contact électrique. Les propriétés électriques et thermiques de ces alliages sont mal connues. Malgré leurs importances dans le domaine électrique, nous n'avons pas trouvés dans la bibliographie d'études concernant les propriétés du transport électrique à une température autre que la température ambiante. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié ces pseudo-alliages de la température ambiante jusqu'à 700°C. Dans ce chapitre nous nous intéressons aux alliages d'argent et d'oxydes Ag-ZnO (92/8), Ag-SnO<sub>2</sub> (88/12) et Ag-CdO (85/15). Les pourcentages sont massiques. La résistivité n'a été étudiée que par P.B. Joshi et al. [1] à température ambiante pour Ag-ZnO et Ag-CdO. Concernant le PTA aucune valeur n'a pas été trouvée, même à température ambiante. Nous présentons dans ce chapitre les résultats des travaux expérimentaux de résistivité et de PTA des différents pseudo-alliages. Nous en déduisons la conductivité thermique électronique grâce à l'équation de Wiedemann-Franz et nous présentons les clichés effectués par MEB avant et après le chauffage.

## **5.1 Etalonnage de résistivité des différents alliages**

Comme le but de ce travail est d'effectuer les mesures à haute température, et afin d'assurer une bonne précision de mesure, nous avons étalonné notre échantillon aux alentours de la température ambiante. Le but de cette opération est d'assurer une bonne précision de mesure à haute température. En effet l'étalonnage (très précis) permet à température ambiante de vérifier ou corriger la constante géométrique et de l'ajuster exactement dans le dispositif à haute température (moins précis) grâce à une équation linéaire déterminée à partir des mesures de l'étalonnage.

L'étalonnage de ces pseudo-alliages est effectué dans le domaine de température de 0 à 50°C, les mesures sont effectuées à partir de la méthode de 4 points à l'aide du dispositif décrit dans le chapitre 4.

On met le porte échantillon et l'échantillon dans un tube en PVC placé dans un seau rempli de glaçons. Lorsque la température est stabilisée on lance des mesures très fréquentes (toute les minutes), jusqu'à avoir une centaine de mesures. On arrête les mesures et on remplit le seau d'eau. On introduit un chauffage thermostatique qu'on règle à 25°C puis à 50°C. Dès que le système atteint l'équilibre

thermique nous lançons des mesures fréquentes jusqu'à avoir une centaine de mesures. Nous avons donc trois « paquets » de plusieurs dizaines de points de points aux trois températures et l'on recherche la droite de régression linéaire passant au plus près de ces points. Les lois linéaires déterminées pour chaque alliage ont un coefficient de corrélation très proche de 1. Nous présentons dans le tableau ci-dessous les équations des résistivités ainsi que les coefficients de corrélation de chaque alliage.

Pseudo-alliage	Loi de la résistivité déterminée à partir de l'étalonnage	Coefficient de corrélation R
Ag-ZnO	$\rho = 1.94397E-8 * T_C + 7.38183E-11$	0.99989
Ag-SnO2	$\rho = 2.05297E-8 * T_C + 7.9456E-11$	0.99985
Ag-CdO	$\rho = 1.9745E-8 * T_C + 7.66295E-11$	0.99993

**Tableau 5.1: Les lois de résistivité déterminées à partir de l'étalonnage entre 0°C et 50°C**

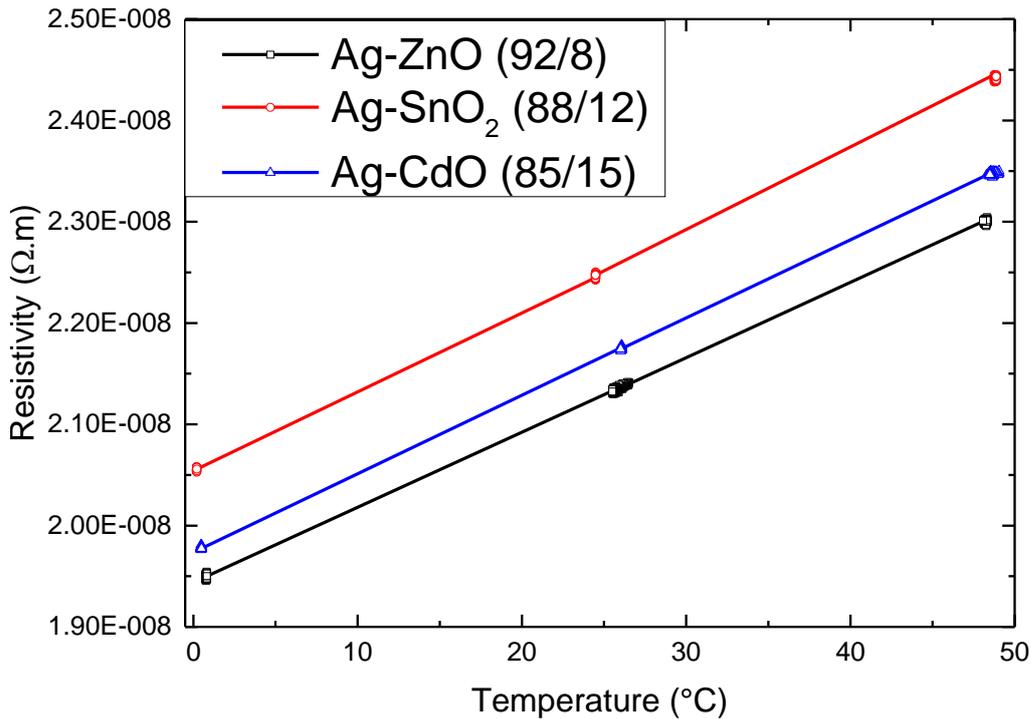
Nous présentons sur la Figure 5.1 ci-dessous les courbes de la résistivité en fonction de la température (aux alentours de la température ambiante) pour les différents pseudo-alliages.

## 5.2 Résultats à haute température

### 5.2.1 Ag-ZnO (92/8)

#### 5.2.1.1 Résistivité

Nous avons expliqué en détail la technique de mesure de résistivité dans le chapitre précédent. Elle est effectuée grâce à la vraie technique des 4 points.



**Figure 5.1: Courbe d'étalonnage de résistivité d'Ag-ZnO, Ag-SnO<sub>2</sub> et Ag-CdO**

L'échantillon a subi deux cycles de chauffage de la température ambiante jusqu'à 700°C avec une vitesse comprise entre 0.5°C/min et 1°C/min. La valeur à 700°C est 3.6 plus grande que la valeur à température ambiante. Les montées et les descentes sont bien superposées. La valeur de Joshi [1] donnée à température ambiante est en accord avec nos résultats (Figure 5.2). Nous effectuons, après la deuxième montée, une attente de 11 heures à 700°C. Nous remarquons une très faible dérive de 0.04%/heure (voire le graphe insérée dans la Figure 5.2). Nous avons effectué un ajustement polynomial d'ordre 3 de ces mesures. Le coefficient de corrélation obtenu est  $R = 0.99991$  (nous avons exclu la deuxième descente car elle présente quelques accidents).

$$\rho = 1.945 \cdot 10^{-8} + 7.154 \cdot 10^{-11} \cdot T_C + 1.221 \cdot 10^{-14} \cdot T_C^2 + 2.204 \cdot 10^{-19} \cdot T_C^3 \quad (1)$$

Cette expression caractérise la résistivité mesurée (sans tenir compte de l'effet de dilatation qui ne pourra être prise en compte que lorsqu'elle aura été déterminée). Nous présentons aussi sur la Figure 5.2 les mesures de l'argent pur de Laubitz [2]. On constate que l'argent est 24% moins résistif qu'Ag-ZnO à température ambiante et 20% moins résistif à 627°C.

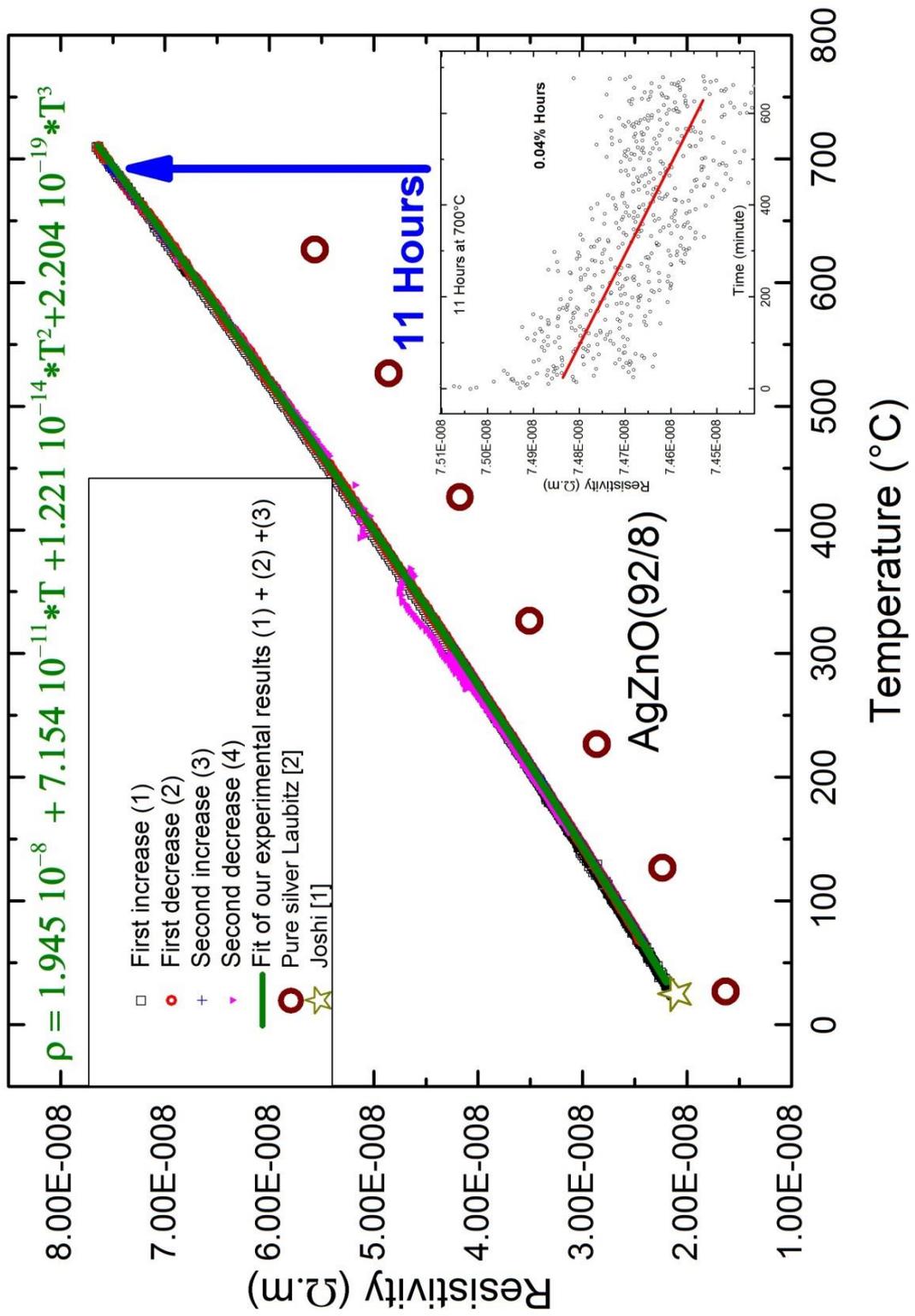


Figure 5.2: Courbes de résistivité d'Ag-ZnO de 25°C à 700°C

### 5.2.1.2 PTA

Nous avons effectué deux cycles de chauffage de la température ambiante jusqu'à 700°C. La vitesse de la montée est lente jusqu'à 100°C (0.2°C/min). On accélère au fur et à mesure jusqu'à une vitesse de 0.7°C/min. La première montée, la première descente et la deuxième montée sont pratiquement superposées. Nous remarquons que le PTA à température ambiante a une valeur positive 5.8μV/K. Elle est 3.6 fois plus grande que la valeur du PTA de l'argent pur. Le PTA d'Ag-ZnO augmente en fonction de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale de 7.2μV/K vers 400°C puis il descend progressivement et atteint la valeur de la température ambiante à 700°C. Le comportement du PTA d'Ag-ZnO est totalement différent de celui de l'argent pur qui augmente linéairement en fonction de la température (Figure 5.3). Nous n'avons pas pu trouver d'explication à ce comportement anormal.

A la deuxième montée nous effectuons une attente à 700°C durant 39 heures. On remarque que le PTA dérive d'une façon très claire. En effet il commence à diminuer rapidement d'un pourcentage de 0.6%/heure puis il continue à diminuer moins rapidement avec un pourcentage de 0.4%/heure. (Graphe inséré dans la Figure 5.3).

La seconde descente est décalée vers le bas en raison de l'attente effectuée à 700°C. Elle a la même forme que les précédentes mesures (Figure 5.3).

### 5.2.1.3 Conductivité thermique

La conductivité thermique chez les bons conducteurs (par exemples l'argent, ou les alliages à base d'argent...) comme notre cas est limitée à la contribution des électrons. La conductivité thermique électronique s'écrit [4,5 et 6] :

$$\lambda_e = [(L_0 - S^2) T] / \rho = (L_0 - S^2) \cdot T \sigma \quad (2)$$

$\lambda_e$  représente la conductivité thermique électronique,  $\rho$  est la résistivité électrique,  $\sigma$  la conductivité électrique,  $S$  est le coefficient de Seebeck et  $L_0$  est la valeur de Sommerfeld du nombre de Lorentz défini par  $1/3 (\pi k_B / e)^2 = 2.443 \cdot 10^{-8} \text{W}\Omega\text{K}^{-2}$ .

En négligeant le terme  $S^2$  l'équation (2) se simplifie en :

$$\lambda_e \approx L_0 T / \rho \approx L_0 T \sigma \quad (3)$$

Le terme  $S^2$  représente au maximum  $3.2 \cdot 10^{-3}$  par rapport à  $L_0$ .

La loi de Wiedemann-Franz est définie par l'expression suivante :

$$\lambda_{\text{total}} = L T / \rho = L T \sigma \quad (4)$$

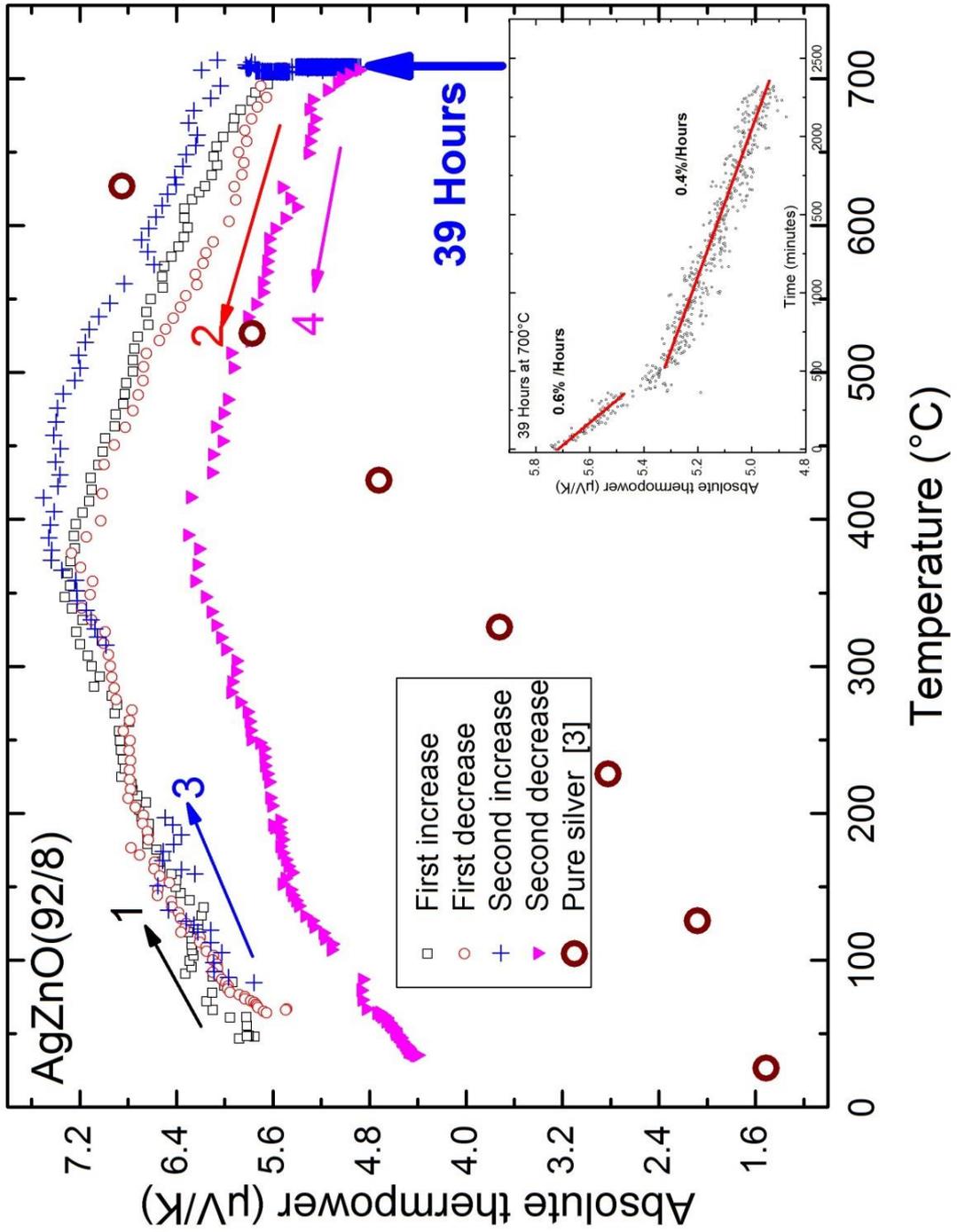


Figure 5.3: Courbes de PTA d'Ag-ZnO de  $25^{\circ}\text{C}$  à  $700^{\circ}\text{C}$

$\lambda_{\text{total}}$  représente la conductivité thermique totale et  $L$  est appelé le nombre de Lorentz de l'alliage. Il est quasiment égal à  $L_0$  dans les cas des métaux (pour l'argent pur  $L/L_0$  varie entre 0.961 et 0.985 [2]).

La conductivité thermique électronique est calculée finalement selon l'équation (3). La courbe est représentée dans la Figure 5.4. Nous avons déterminé un polynôme de degré 3 avec un coefficient de corrélation  $R = 0.97421$  qui caractérise les 3 premières mesures. Nous constatons que la conductivité thermique d'Ag-ZnO est plus faible que la conductivité de l'argent pur de 25%.

Nous omettons la 2ème descente en raison de la dérive à 700°C durant 39 heures.

## 5.2.2 Ag-SnO<sub>2</sub> (88/12)

### 5.2.2.1 Résistivité

Le principe de mesure est toujours le même. Ag-SnO<sub>2</sub> a subi 3 cycles de chauffage de la température ambiante jusqu'à 700°C avec la même vitesse de montée qu'Ag-ZnO. La première montée, la première descente et la deuxième montée sont quasiment superposées. On observe néanmoins que les courbes s'écartent au-dessus de 600°C. Nous avons effectué un ajustement polynomial, de ces 3 premières mesures, avec un polynôme de degré 3. Le coefficient de corrélation est  $R = 0.99916$ .

$$\rho = 2.062 \cdot 10^{-8} + 7.617 \cdot 10^{-11} \cdot T_C + 1.035 \cdot 10^{-14} \cdot T_C^2 + 3.350 \cdot 10^{-18} \cdot T_C^3 \quad (5)$$

La valeur à 700°C est 3.7 fois plus grande que la valeur à température ambiante. Nous traçons dans le même graphique les valeurs de l'argent pur. A température ambiante nous constatons qu'Ag-SnO<sub>2</sub> est 26% plus résistif que l'argent pur, et de 23% à 627°C (Figure 5.5).

Après la deuxième montée nous avons effectué une attente de 9 heures à 700°C. Cette attente entraîne une dérive très claire vers des résistivités plus élevées. En effet elle passe de  $8.36 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$  à  $9.82 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$  soit 1.7%/heure. (Figure 5.5). La seconde descente est alors largement au-dessus des mesures précédentes. Nous avons effectué une 3ème montée en température. Elle est quasiment superposée avec la deuxième descente, une légère déviation apparaît à partir de 600°C. La 3ème descente est légèrement au-dessus de la 3ème montée. On note que la dérive apparaît au-dessus de 600°C. La résistivité du pseudo-alliage à température ambiante après la dérive est pratiquement deux fois plus grande qu'au point de départ.

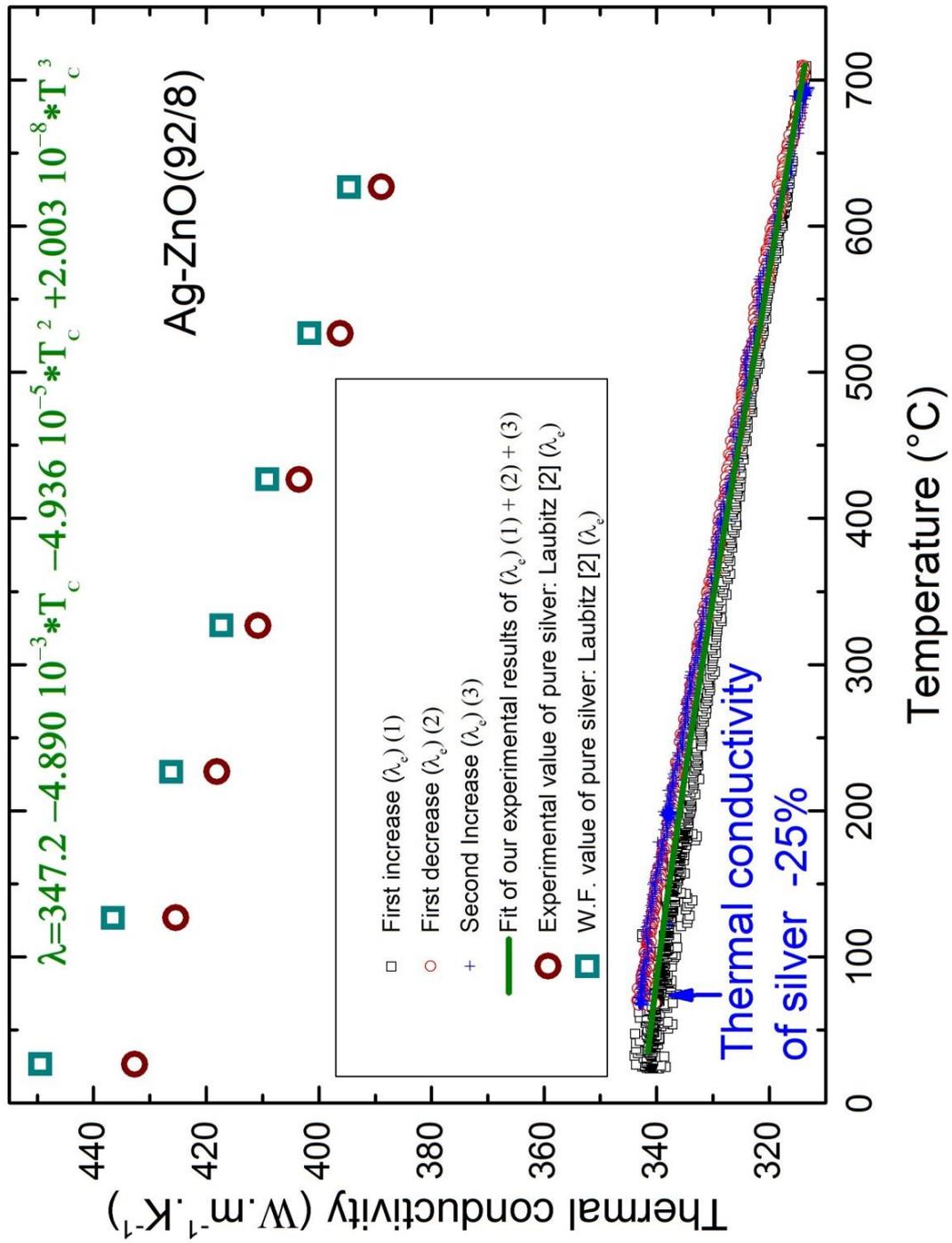


Figure 5.4: Courbes de conductivité thermique électronique d'Ag-ZnO de 25°C à 700°C

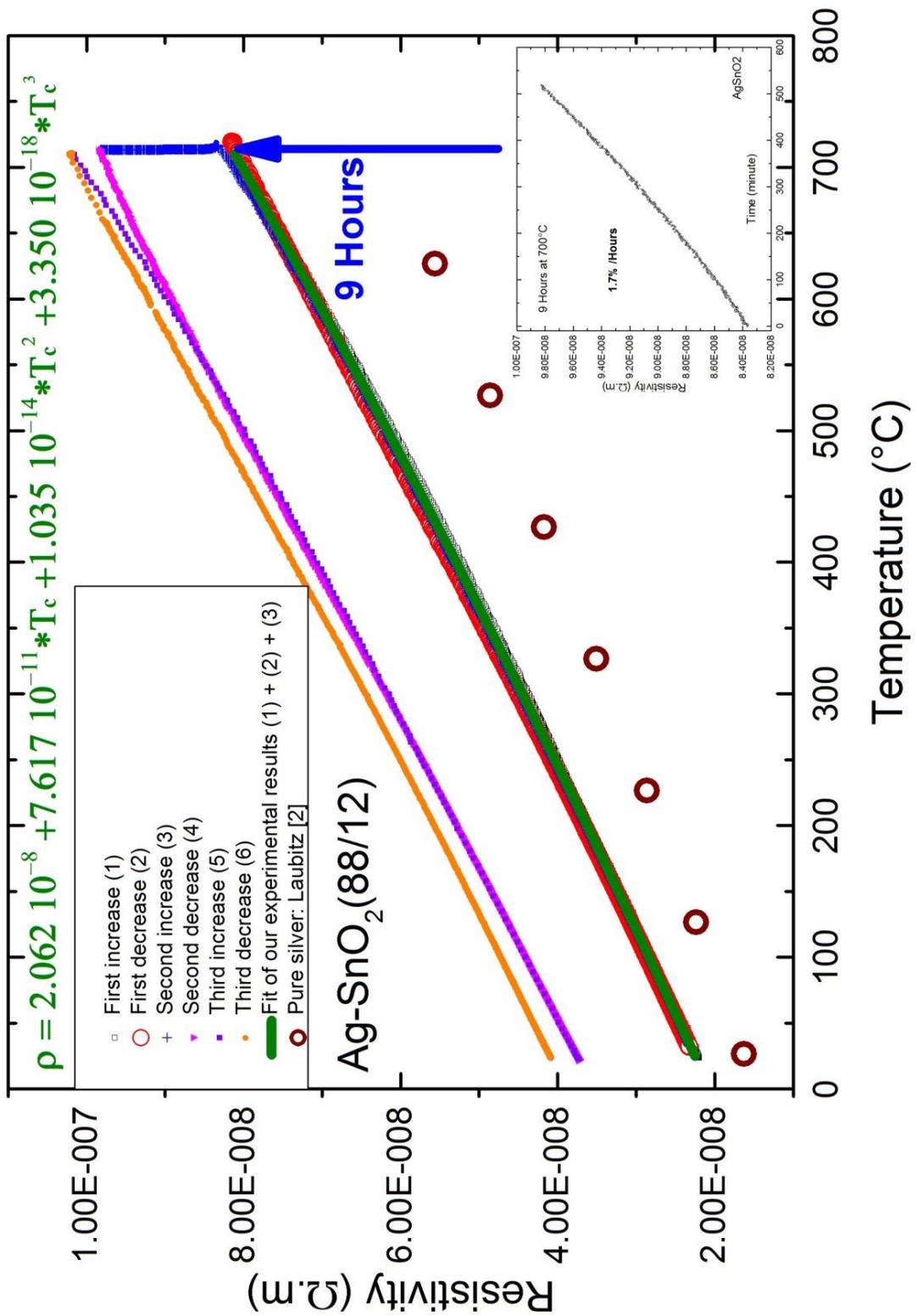


Figure 5.5: Courbes de résistivité d'Ag-SnO<sub>2</sub> de 25°C à 700°C

### 5.2.2.2 PTA

Pour le PTA nous avons effectué deux cycles de chauffage de la température ambiante jusqu'à 700°C (Figure 5.6). Nous remarquons que le PTA d'Ag-SnO<sub>2</sub> a quasiment le même comportement qu'Ag-ZnO, en effet le PTA augmente en fonction de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale de 7.25  $\mu\text{V/K}$  aux alentours de 375°C puis il descend progressivement jusqu'à 700°C où il atteint une valeur de 5  $\mu\text{V/K}$ . La première descente et la deuxième montée sont superposées. La première montée est au-dessus de la première descente et de la seconde montée jusqu'à 600°C puis elles se superposent. (Figure 5.6).

Nous avons tracé les données de Kendal pour l'argent pur dans le même graphe, on constate que le PTA d'Ag-SnO<sub>2</sub> est 3.3 fois plus important que le PTA de l'argent pur à température ambiante, tandis qu'à 627°C c'est l'argent pur qui est 1.2 fois plus grand qu'Ag-SnO<sub>2</sub>.

Nous avons effectué à la deuxième montée puis une attente de 20 heures à 700°C. Cette attente engendre une dérive atypique de PTA vers le bas puis vers le haut. En effet le PTA diminue en fonction du temps de 3%/heure durant les 6 premières heures puis il se stabilise pendant une heure ensuite il augmente de 3%/heure jusqu'à une valeur stable (Figure 5.6). Bien que composé à 88% d'argent, le pseudo-alliage a un comportement totalement différent d'un métal pur.

### 5.2.2.3 Conductivité thermique

La conductivité thermique électronique a été calculée de la même manière qu'Ag-ZnO et Ag-Ni. Nous avons tracé sur la même figure la conductivité thermique d'Ag-SnO<sub>2</sub> et nous avons comparé avec les données de l'argent pur de Laubitz (Figure 5.7).

Nous constatons que la conductivité thermique d'Ag-SnO<sub>2</sub> est inférieure (de 30%) à celle de l'argent pur. Après les 3 cycles de chauffage et l'attente effectuée à 700°C pendant la deuxième montée la conductivité thermique d'Ag-SnO<sub>2</sub> est de 55% inférieure à celle de l'argent pur.

Nos mesures montrent de façon claire que le pseudo-alliage évolue à partir de 600°C (voir par exemple la résistivité de la deuxième descente et la troisième montée). Les propriétés sont extrêmement différentes pour un pseudo-alliage laissé quelques heures à 700°C.



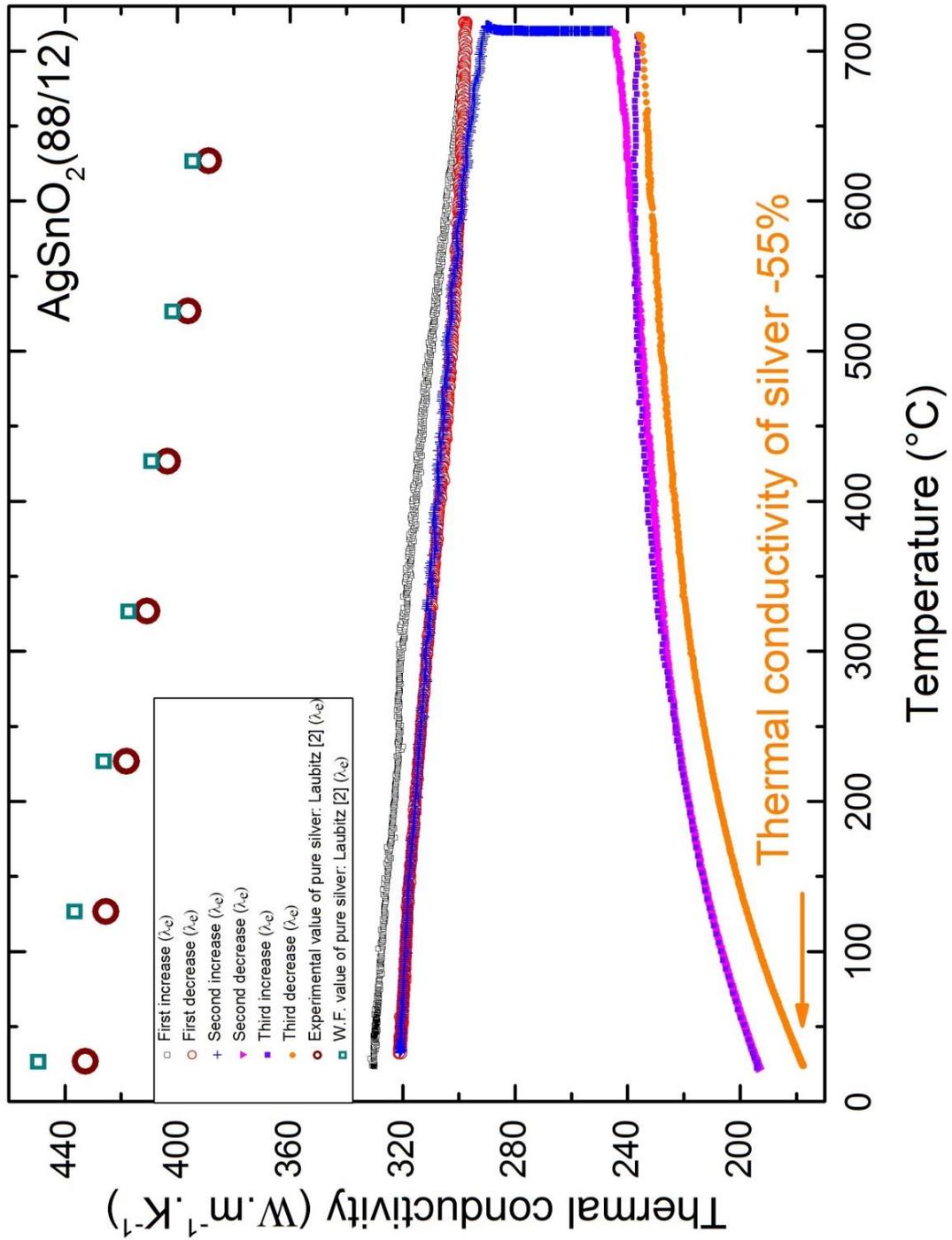


Figure 5.7: Courbes de conductivité thermique électronique d'Ag-SnO<sub>2</sub> de 25°C à 700°C

### 5.2.3 Ag-CdO (85/15)

#### 5.2.3.1 Résistivité

Ag-CdO a subi deux cycles de chauffage de la température ambiante jusqu'à 700°C. A température ambiante on remarque que la valeur donnée par Joshi [1] est en accord avec nos résultats. La valeur à 700°C est 3.6 fois plus grande que celle à température ambiante.

La première montée, la première descente et la deuxième montée sont superposées. Nous avons effectué un ajustement polynomial de degré 3 pour ces 3 mesures. Le coefficient de corrélation obtenu est  $R=0.99934$  (Figure 5.8).

$$\rho = 1.976 \cdot 10^{-8} + 7.435 \cdot 10^{-11} \cdot T_C + 5.470 \cdot 10^{-15} \cdot T_C^2 + 6.651 \cdot 10^{-18} \cdot T_C^3 \quad (6)$$

Nous avons tracé dans la même figure les données de l'argent pur. On constate qu'à température ambiante Ag-CdO est 1.3 fois plus résistif que l'argent pur, et il est 1.25 fois plus résistif à 627°C.

Nous avons effectué après la deuxième montée à 700°C une attente de 13 heures. Cette attente donne naissance à une dérive de la résistivité. En effet la résistivité augmente clairement pendant cette attente, de 0.5%/ heure. La deuxième descente est clairement au-dessus des mesures précédentes (Figure 5.8).

#### 5.2.3.2 PTA

Le PTA a subi 4 cycles de chauffage de la température ambiante jusqu'à 700°C. A température ambiante il a la valeur la plus élevée des 4 alliages étudiés,  $7.7 \mu\text{V/K}$  soit 5.13 fois plus grande que le PTA de l'argent pur.

Au niveau de la première montée Ag-CdO a quasiment le même comportement que Ag-ZnO et Ag-SnO<sub>2</sub>. Il augmente en fonction de la température jusqu'à 375°C, puis il descend progressivement et à 700°C atteint à peu près la valeur de la température ambiante (Figure 5.9). Lorsqu'on entame la première descente la courbe est largement en dessous de la première montée (le PTA à température ambiante de la première montée est 1.5 fois plus grand). On remonte une deuxième fois jusqu'à 700°C, on remarque que la deuxième montée est superposée à la première descente. On descend après 8 heures d'attente à 700°C, lors de laquelle on a observé une dérive. La deuxième descente est largement en dessous de la deuxième montée. On remonte une troisième fois on remarque, qu'on est superposé avec la deuxième descente. On descend après 53 heures d'attentes à 700°C, nous sommes encore une fois en dessous de la mesure précédente. On remonte une quatrième fois on constate que la montée se superpose avec la 3eme descente. On descend après 17 heures d'attente à 700°C on

remarque que la 4<sup>ème</sup> descente est légèrement en dessous de la 4<sup>ème</sup> montée. Le PTA diminue au fur et à mesure après chaque cycle et il s'approche de la valeur de l'argent pur en effet il atteint une valeur de 2.2  $\mu\text{V/K}$  à la fin du 4<sup>ème</sup> cycle soit 3.5 fois inférieure que la valeur de départ et 1.4 fois plus grand que l'argent pur (Figure 5.9).

L'étude en fonction du temps à température constante à 700°C est analysée dans la Figure 5.10. Nous avons ajouté les différentes périodes d'attente à 700°C sur la même courbe en fonction du temps. Le PTA diminue de 0.8%/heure pendant la première attente de 8 heures. Ensuite il diminue de 0.29%/heure lors de la deuxième attente qui a duré 53 heures et enfin de 0.1%/ heure pendant la dernière attente de 17 heures.

### **5.2.3.3 Conductivité thermique**

La conductivité thermique électronique d'Ag-CdO a été calculée de la même manière que pour les autres pseudo-alliages. Nous avons tracé dans la même courbe la conductivité thermique d'Ag-CdO et comparé avec les données de l'argent pur de Laubitz (Figure 5.11). Nous constatons que la conductivité thermique d'Ag-CdO est inférieure de 30% de celle de l'argent pur. Après les 2 cycles de chauffage et l'attente effectué à 700°C pendant la deuxième montée la conductivité thermique d'Ag-CdO est 25% inférieure à la valeur de départ.

Contrairement à Ag-Ni (90/10), on observe très clairement un « vieillissement » de tous les échantillons Ag-oxyde. Ag-SnO<sub>2</sub> est celui qui est le plus sensible au facteur temps le plus puisque sa résistivité est doublée après nos différents cycles de mesure. Sa conductivité est également très fortement réduite.

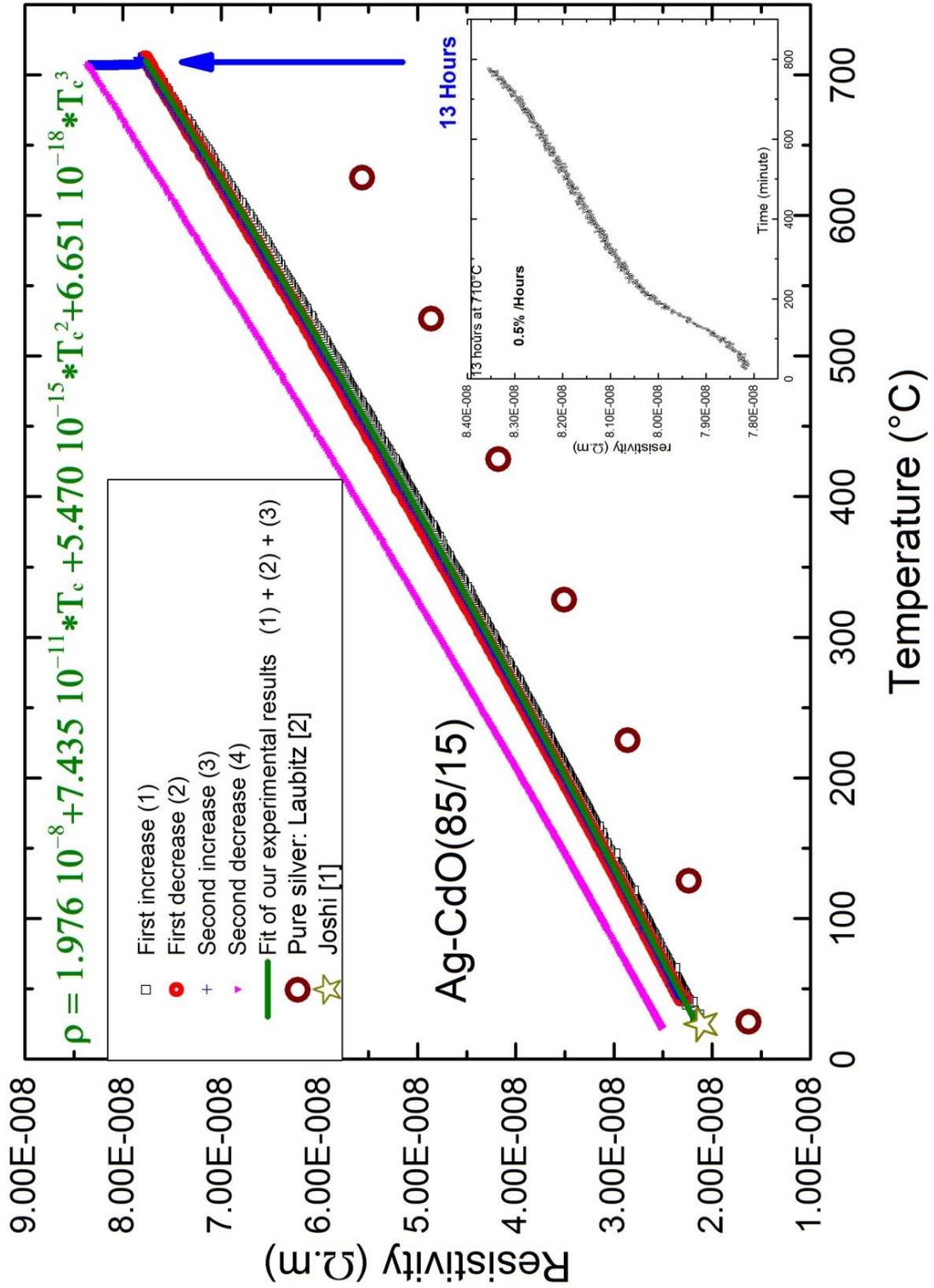


Figure 5.8: Courbes de résistivité d'Ag-CdO de 25°C à 700°C

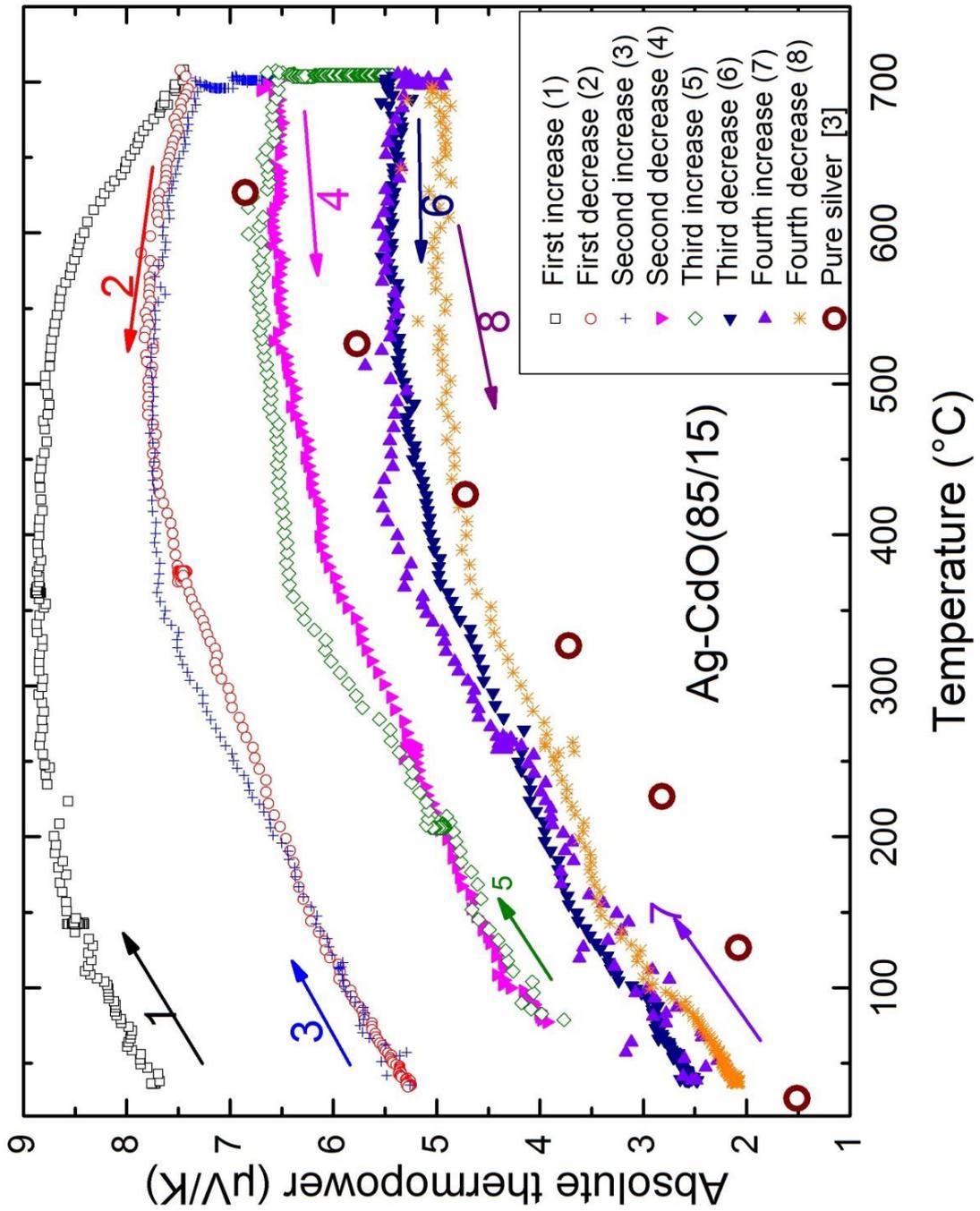


Figure 5.9: Courbes de PTA d'Ag-CdO de 25°C à 700°C

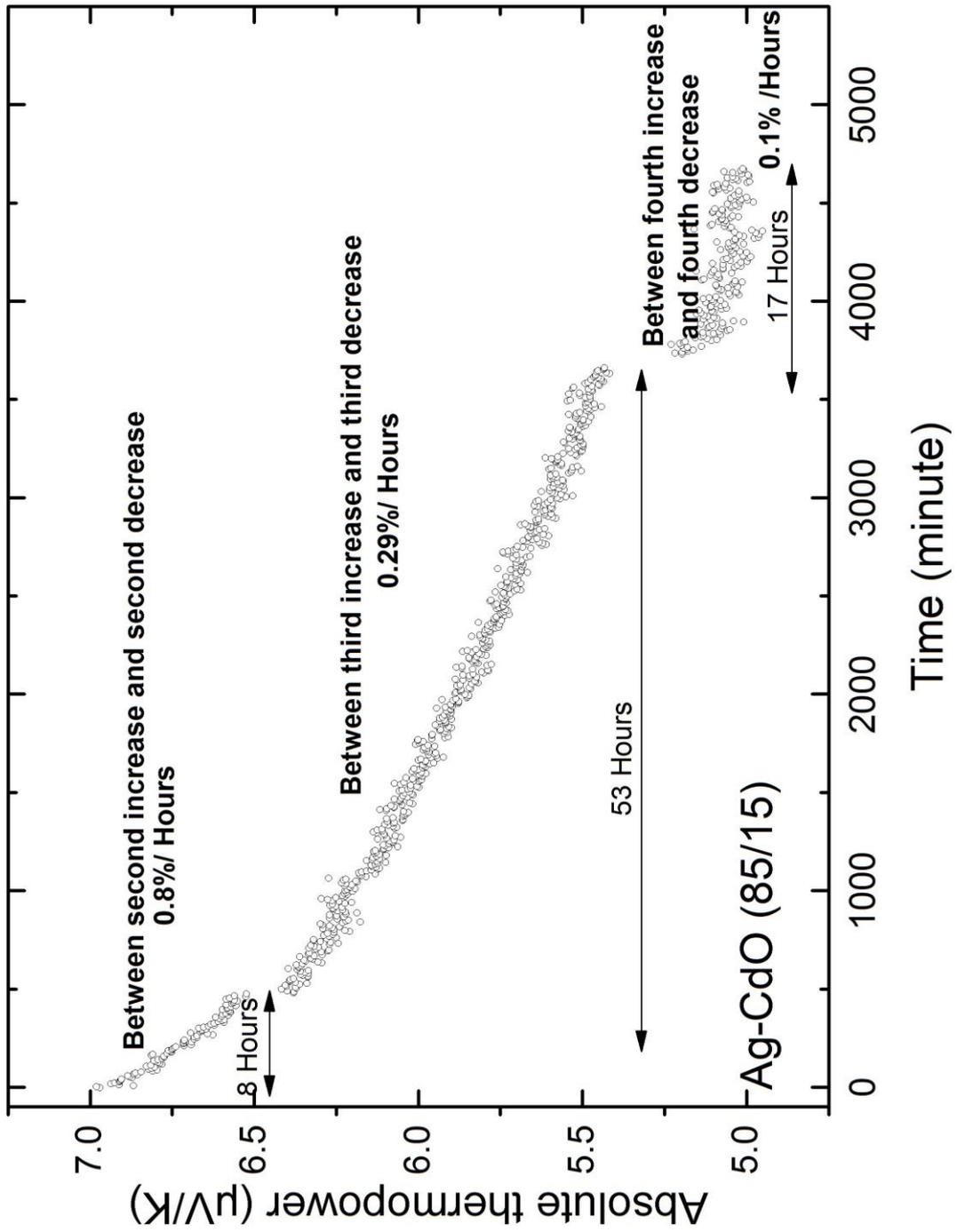


Figure 5.10: Evolution du PTA d'Ag-CdO en fonction du temps à température constante à 700°C

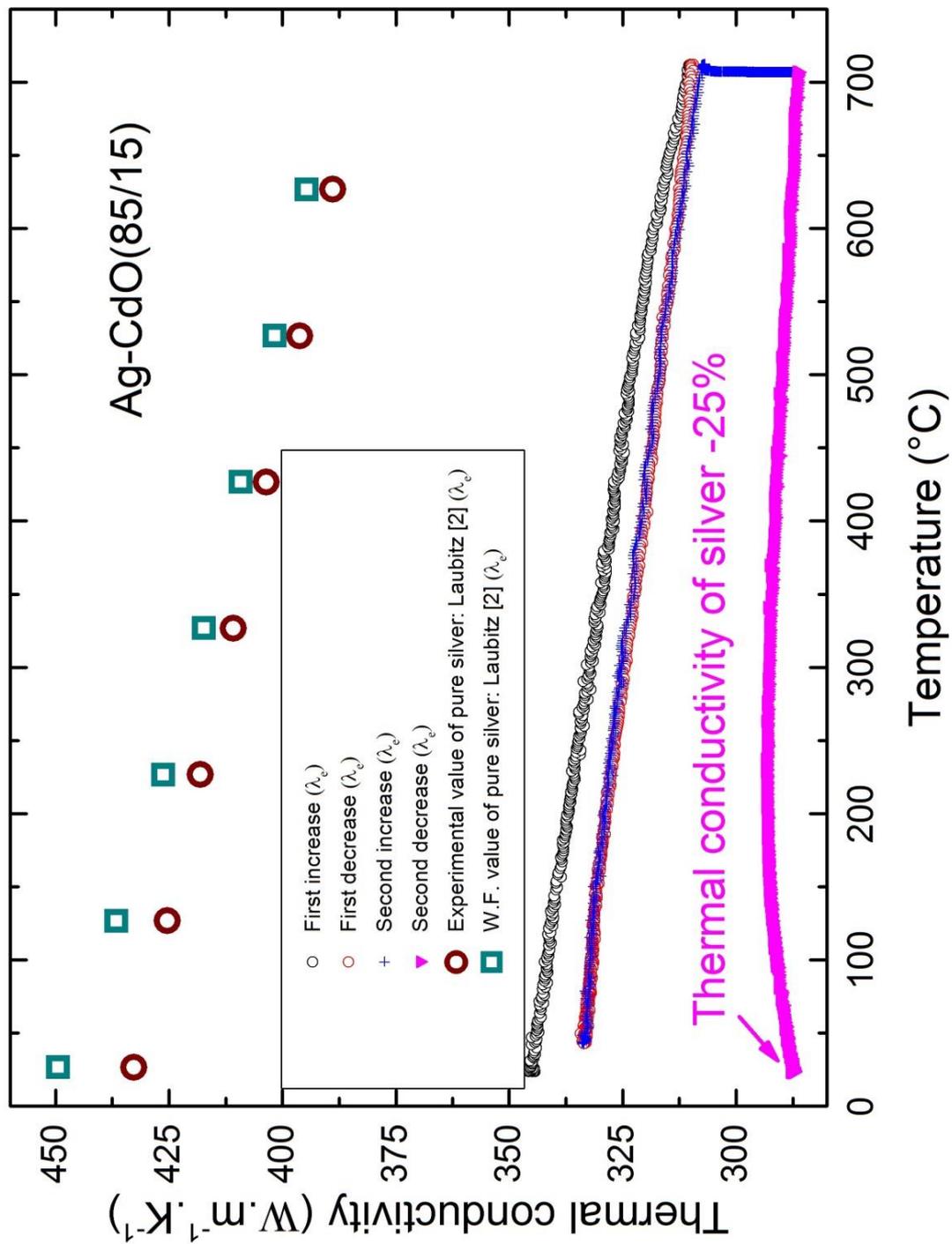


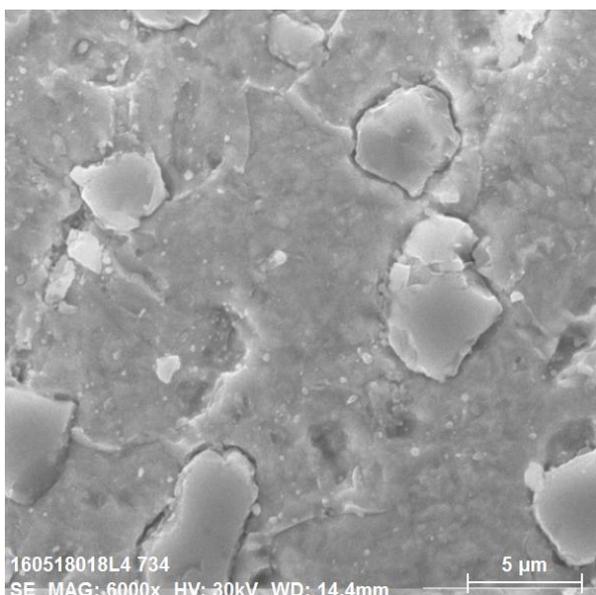
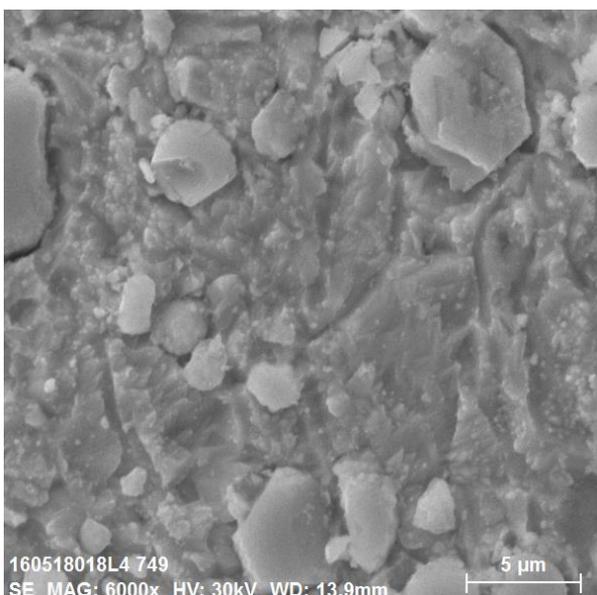
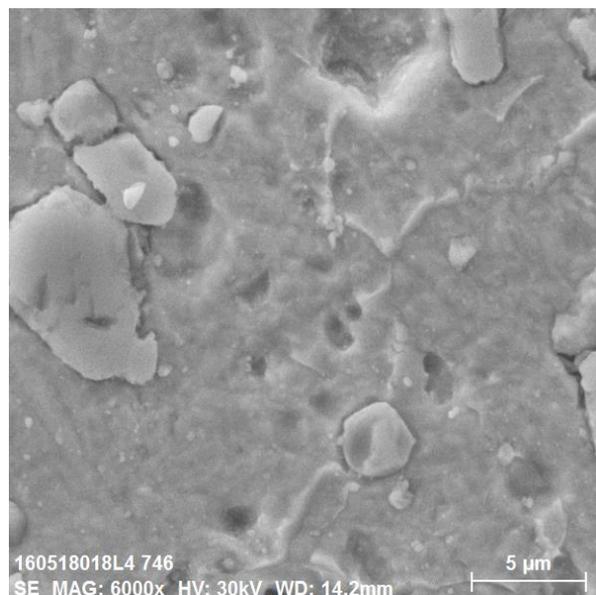
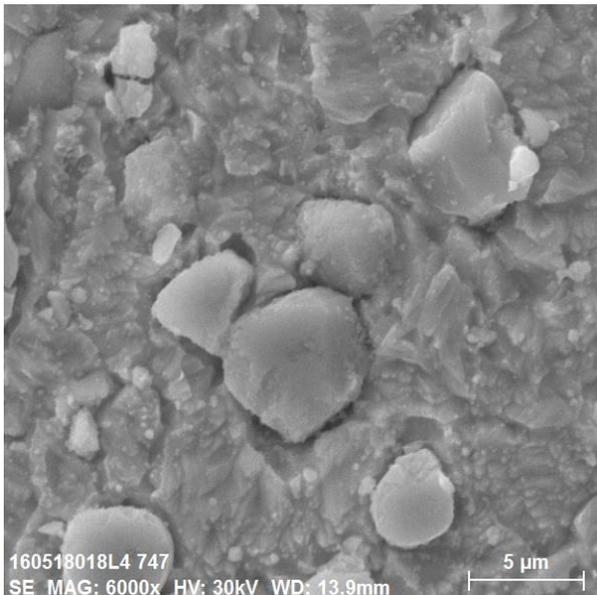
Figure 5.11: Courbes de conductivité thermique électronique de 25°C à 700°C

#### 5.2.3.4 Examen de la surface par MEB et EDS. Tentative d'interprétation du vieillissement.

J'ai représenté sur les Figures 5.12 différents clichés MEB d'échantillons du pseudo alliage Ag-SnO<sub>2</sub> non chauffé (à gauche) et chauffé (à droite). Les clichés à droite donnent l'impression d'avoir « fondu », ce qui ne peut normalement pas être le cas car la température maximale atteinte était de 700°C alors que la température de fusion de l'argent est de 960°C. On observe aussi moins de petits grains et qui de plus sont moins « anguleux ».

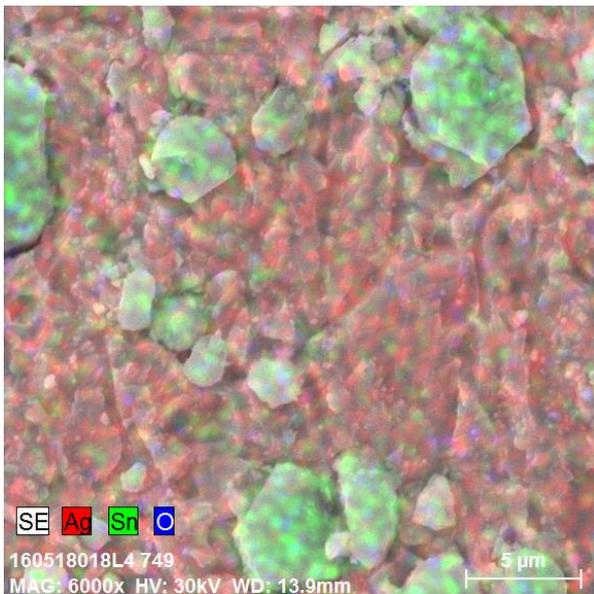
Une analyse par EDS a été effectuée sur différents clichés avec une (grande) surface de 62500 microns carrés (250\*250 μm). Il apparaît une diminution de la masse d'oxygène qui passe de 9.05 wt% à 7.18 wt% soit une perte de 21% de l'oxygène. Nous avons envisagé, pour l'expliquer, une décomposition de SnO<sub>2</sub> à 700°C en O<sub>2</sub> et en étain « métal ». Cette hypothèse pourrait être corrélée à des travaux antérieurs du laboratoire [7] sur les pseudos « transformations de phase de métaux liquides » de la littérature. Ils ont été interprété par la création de bulles (qui ont été observées « visuellement ») suite à un dégazage de l'alliage lié soit à des gaz adsorbés, soit à la décomposition d'oxydes, au-dessus d'une certaine température. Si cette interprétation est correcte, cela libérerait de l'étain métallique qui se dissoudrait dans l'argent, entraînant une augmentation importante de la résistivité d'une part car la résistivité de l'étain est huit fois supérieure à la résistivité de l'argent et en plus en raison de la règle de Nordheim. Cette décomposition aurait l'avantage d'expliquer l'importante dérive en température de la résistivité du pseudoalliage à 700°C. Kim et al. [8] ont montré une réduction rapide de SnO<sub>2</sub> en présence d'une atmosphère réductrice d'hydrogène à différentes pressions partielles. Ils ne donnent pas de résultats en atmosphère neutre (argon dans notre cas). Moreno et al. [9] ont pu montrer que le composé SnO se transformait en SnO<sub>2</sub> + Sn métallique sous atmosphère d'argon. La réaction semble se terminer vers 500°C. Batzill et Diebold ont écrit un article de synthèse de 108 pages intitulé « *The surface and materials science of tin oxide* ». Dans le § 4.2.1 ils discutent de la transformation de SnO<sub>2</sub> sous vide et en fonction de la température en utilisant la spectroscopie d'ions d'hélium. Ils indiquent que la composition de la surface change entre 337 et 387°C. La perte d'oxygène se poursuit à plus haute température. Batzill et al. [10] indiquent par ailleurs que SnO<sub>2</sub> est en équilibre avec la pression partielle d'oxygène. Cox et al. [11] précisent que chauffer un cristal de SnO<sub>2</sub> sous vide enlève de l'oxygène en surface. Dans notre cas la pression partielle d'oxygène est nulle (100% d'argon) et l'on peut envisager la décomposition de SnO<sub>2</sub> en Sn métallique + de l'oxygène sous forme de gaz dans l'enceinte. Dans le cas d'un monocristal, la déplétion d'oxygène se limite à la surface. Dans notre cas nous avons affaire à des grains micrométriques dont le rapport surface/volume est notablement plus important que les échantillons de Cox. Enfin il a été signalé un effet catalytique du palladium et de l'argent dont les effets sont difficiles à cerner dans notre cas de figure.

Pour résumer:  $\text{SnO}_2$  est en équilibre thermodynamique avec l'oxygène gazeux. Lorsque l'équilibre est rompu (pression partielle d'oxygène nulle), il est clair que  $\text{SnO}_2$  se décompose. Ce qui est moins évident est d'estimer cet effet quantitativement. Il est certain que si, comme nos résultats d'EDS semblent l'indiquer, 20% de l'oxygène présent passe sous forme de gaz, une quantité non négligeable d'étain devient métallique et forme un alliage avec l'argent. La règle de Nordheim nous amènerait alors à une augmentation de résistivité compatible avec l'ordre de grandeur de nos mesures. Il reste néanmoins des doutes qui ne peuvent pas être levés pour le moment et nécessitent d'autres investigations. Nous observons également une dérive de la résistivité pour Ag-CdO et une dérive du PTA pour tous les pseudo-alliages. Il reste à démontrer que la dérive du PTA est due à la même cause.

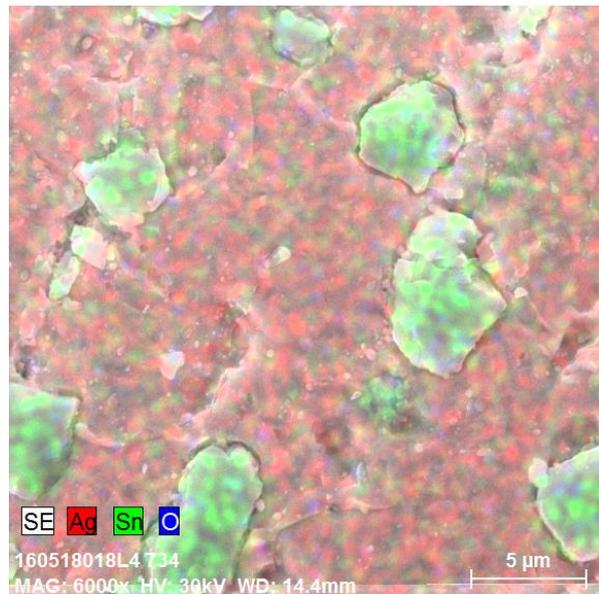


**Echantillons non chauffés**

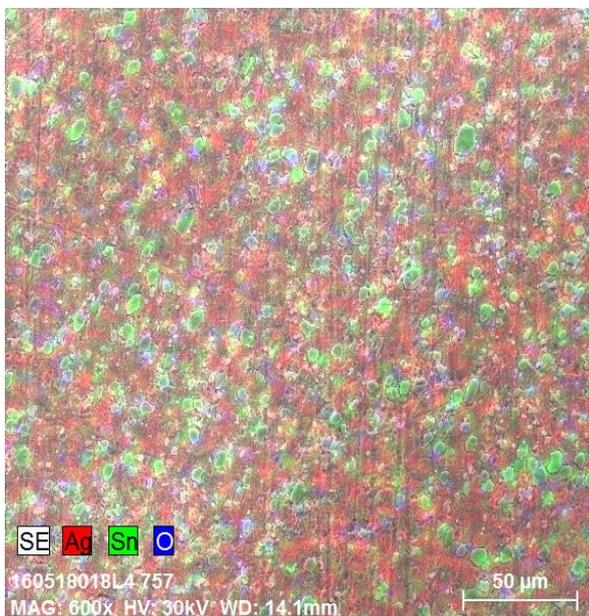
**Echantillons chauffés à 700°C**



**Echantillon non chauffé**

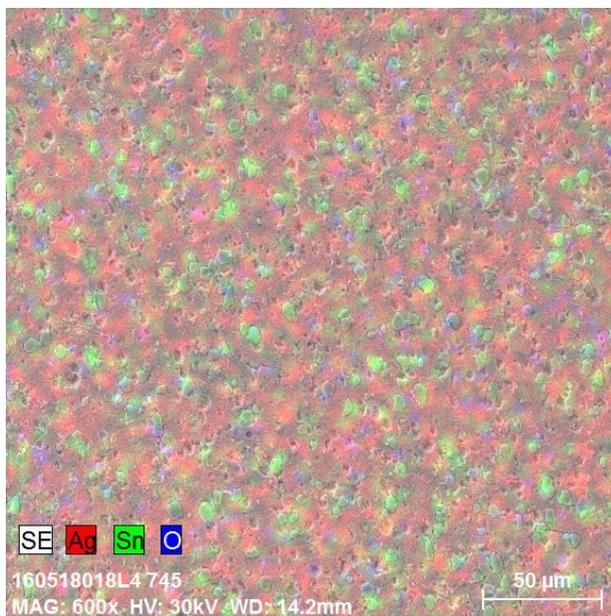


**Echantillon chauffé**



**Echantillon non chauffé**

**Concentration mesurée en O<sub>2</sub> (wt%) : 9.2%**



**Echantillon chauffé à 700°C**

**Concentration mesurée en O<sub>2</sub> (wt%) : 7.1%**

**Figure 5.12: Clichés au microscope électronique à balayage de l'échantillon Ag-SnO<sub>2</sub> (88/12). A gauche nous avons 4 clichés de l'échantillon non chauffé, à droite 4 clichés de l'échantillon chauffé pendant 9 heures à 700°C.**

Pour conclure, la décomposition de SnO<sub>2</sub> sous l'effet de la température serait susceptible d'expliquer à la fois la morphologie des clichés MEB et l'augmentation de résistivité. Néanmoins cet effet n'a pas été prouvé quantitativement dans la littérature c'est-à-dire sous les mêmes conditions de température et d'atmosphère.



## Références

- [1] P. B. Joshri, R. H. Patel, P. S. Krishnan, V. L. Gadgeel, V.K. Kaushik and P.R. Ramakrishnan, Powder metallurgical silver-metal oxide electrical contacts by an electroless coating process, *advanced powder technol*, 7 (1996), (121-130).
- [2] M. J. Laubitz, Transport properties of pure metals at high temperature. II. Silver and gold, *Canadian Journal of Physics*, 47, (1969), (2633-2644).
- [3] N. Cusack et P. Kendall, The Absolute Scale of Thermoelectric Power at High Temperature, *Proc. Phys. Soc. London*, 72, (1958), (898-901).
- [4] B. Giordanengo, N. Benazzi, J. Vinckel, J. G. Gasser, L. Roubi, Thermal conductivity of liquid metals and metallic alloys, *J. Non-Cryst. Sol*, 377, (1999), (377-383).
- [5] J. G. Cook and G. H. Fritsch, *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of the Alkali Metals*, ed. R. Ohse (Oxford: Blackwell Scientific Publications), Oxford, (1985).
- [6] F. Sar and J. G. Gasser, Electronic transport properties of liquid Ga-Zn alloys, *Intermetallics*, 11, (2003), (1369-1376).
- [7] K. Khalouk, M. Mayoufi and J.G. Gasser, Are there phase transitions in liquid metallic alloys? *Philosophical Magazine*, 90, (2010), (2695-2709).
- [8] B. S. Kim, J. C. Lee, H. S. Yoon and S. K. Kim, Reduction of SnO<sub>2</sub> with hydrogen, *Materials Transactions*, 52, (2011), (1814-1817).
- [9] M. S. Moreno, R. C. Mercader and A. G. Bibiloni, *J. Phys. Condens. Matter*, 4, (1992), (351-355).
- [10] M. Batzill and U. Diebold, *Progress in Surface Science*, 79, (2005), (47-154).
- [11] D. F. Cox, T. B. Fryberger, and S. Semancik, Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO<sub>2</sub>(110)-1 X 1 surface, *Physical Review B*, 38, (1988), (2072-2083).



## Conclusion générale et perspectives.

L'essentiel de ce travail concerne les propriétés de transport électronique en tant que tels et ses aspects métrologiques pour caractériser les matériaux. Nous avons aussi fait appel à la microscopie électronique à balayage couplée à l'EDS pour tenter de comprendre le comportement atypique des pseudo-alliages que nous avons étudiés.

Dans le premier chapitre nous avons rappelé la définition des différentes propriétés classées sous le vocable de « transport électronique ». Nous avons notamment explicité le concept de pouvoir thermoélectrique absolu, concept mal connu et propriété spécifique d'un élément, en comparaison avec la différence de pouvoir thermoélectrique, qui elle est bien connue et est utilisée abondamment en thermométrie par thermocouple. Nous avons donné les relations, d'une part entre l'effet Seebeck absolu (ou PTA) et l'effet Peltier absolu (première relation de Kelvin), et d'autre part entre l'effet Thomson d'un corps et son effet Seebeck absolu (2<sup>ème</sup> relations de Kelvin). Nous avons aussi relié la conductivité thermique d'origine électronique à la conductivité électrique et au coefficient de Seebeck absolu et son approximation par la loi de Wiedemann-Franz. Cette approximation est justifiée par le fait que la contribution du PTA est très faible (~0.1%). De plus pour des corps aussi conducteurs que l'argent, Laubitz a montré que la contribution électronique à la conductivité thermique totale est de l'ordre de 98%. Les autres contributions notamment celle due aux phonons n'excèderaient donc pas 2%. Il est très probable que cela vaut aussi pour les pseudo-alliages. Toutes ces relations sont indispensables à une bonne compréhension du comportement des matériaux. Il serait intéressant que ceci soit confirmé par des mesures directes de conductivité thermique.

Dans le deuxième chapitre, nous avons sommairement décrit les différents matériaux objet de la partie principale de l'étude à savoir les « pseudo-alliages » à base d'argent utilisés en électrotechnique pour les contacts électriques. Nous avons ensuite décrit le dispositif expérimental ainsi que les méthodes de mesures particulières de résistivité et de coefficient de Seebeck absolu. Dans ce travail nous avons utilisé pour la première fois au laboratoire trois nouvelles méthodes de détermination du pouvoir thermoélectrique absolu ( $S$ ,  $S'$ ,  $S''$ ) définies au § 2.3.1. La quasi égalité des résultats permet d'évaluer la cohérence des mesures.

Dans le troisième chapitre, nous faisons une étude critique des données de base pour déterminer le pouvoir thermoélectrique absolu, à savoir l'étalonnage par le NIST (National Institute of Standards and Technology) des 8 thermocouples standards (B, E, J, K, N, R, S, et T) et des 11 fils de thermocouples par rapport au « platine 67 », étalon de la thermoélectricité.

Les tables du NIST sont republiées chaque année par l'ASTM (American Society for Testing and Materials). Les tables du NIST/ASTM concernent les relations entre les forces électromotrices, en fonction de la température, délivrées par les thermocouples :  $E(T)$  et réciproquement  $T(E)$ . Pour obtenir les expressions algébriques des pouvoirs thermoélectriques absolus des 11 fils de thermocouple standard, nous avons exprimé de façon analytique le pouvoir thermoélectrique de ces couples, puis soustrait le pouvoir thermoélectrique absolu du platine que nous avons dû recalculer au préalable. C'est à notre connaissance la première fois que ces résultats sont donnés. Nous avons aussi été obligés de corriger la fonction concernant l'alumel qui ne correspond pas aux données déduites de celles du NIST/ASTM avec nos thermocouples. Grâce à cette nouvelle expression analytique, nos mesures ont été rendues cohérentes (cf. Figures 3.6 et 3.7 du chapitre 3 et la publication qui vient d'être acceptée au JNCS : référence 11 du chapitre 3). Nous avons aussi décelé une erreur flagrante pour la fém. du couple platine-fer et du couple fer-constantan se traduisant sur le PTA du fer. En effet les calculs à partir du NIST/ASTM ne font pas apparaître une discontinuité du PTA de  $7 \mu/K$  à  $910^\circ C$  lors de la transition BCC-FCC. Nous venons d'acheter du fil de thermocouple pour le ré étalonner entre  $760^\circ C$  et  $1200^\circ C$ . Une publication est en cours de rédaction pour redéfinir l'échelle de thermoélectricité des 12 éléments composants les fils des 8 thermocouples standards. Nous avons enfin utilisé le dispositif expérimental pour des mesures à caractère industriel, à savoir être en mesure de contrôler la conformité de tôles d'acier par rapport aux normes. Enfin nous avons été amené à apporter des corrections à l'échelle internationale de thermoélectricité.

Dans le quatrième chapitre, nous décrivons, pour la première fois, les propriétés de transport électronique (résistivité, coefficient de Seebeck absolu, conductivité thermique) du pseudo-alliage Ag-Ni entre l'ambiante et  $700^\circ C$ . Ces deux métaux étant totalement immiscibles, ils ne peuvent être élaborés qu'à partir de la métallurgie des poudres. Nous n'avons trouvé aucune référence bibliographique concernant ces propriétés à l'exception de la résistivité à température ambiante. Nous avons aussi décrit un nouveau dispositif expérimental mis au point lors de ce travail permettant de mesurer des résistances extrêmement basses (inférieur au demi-milli ohm) car l'argent est le corps le plus conducteur et parmi tous les métaux a la résistivité la plus petite. La résistivité en fonction de la température (Figure 9) est nouvelle ainsi que le PTA en fonction de la température (figure 11) et la

conductivité thermique (figure 13). Contrairement aux pseudo-alliages comprenant des oxydes de métaux (chapitre 5) nous n'observons qu'un vieillissement infime pendant le recuit à 700°C durant 15 heures. Nous avons aussi découvert un comportement anormal de la résistivité du pseudo-alliage par rapport aux alliages « normaux ». En effet ces derniers obéissent à la règle de Nordheim qui se traduit par un fort maximum de la résistivité au milieu du diagramme de phase que Ziman (Electrons and phonons Clarendon press Oxford 1995) décrit sur la Figure 103 dans son chapitre 9.2 « residual resistance in alloys ». La résistivité de l'alliage suit une « parabole inversée », courbe convexe illustrée notamment avec le système Cu-Ni. La règle de Nordheim est concrétisée par une forte augmentation de la résistivité (+ 13  $\mu\Omega$  cm par rapport à l'interpolation linéaire dans le cas Cu<sub>90</sub>-Ni<sub>10</sub>). Au contraire, nous observons expérimentalement une résistivité expérimentale du pseudo-alliage Ag-Ni (90/10) qui se retrouve 7  $\mu\Omega$  cm en dessous de l'interpolation linéaire à 627°C (Figure 10, paragraphe 4). Le comportement des pseudo-alliages est donc totalement différent de celui des alliages classiques. Ceci est le signe d'un probable phénomène de percolation à plus haute concentration.

Enfin la résistivité est une grandeur sensible au passage du point de Curie. Cela se traduit par un changement de pente de la résistivité comme on peut le voir sur la courbe du nickel (chap. 4, fig. 10). Le point de Curie est visible sur l'interpolation linéaire des résistivités de l'argent et du nickel. Il disparaît par contre totalement sur la courbe expérimentale du pseudo-alliage Ag-Ni bien que la microscopie à balayage et l'analyse EDS mettent en évidence des grains de nickel.

Dans le cinquième chapitre, nous décrivons les propriétés de transport électronique de trois pseudo-alliages métal/oxyde en l'occurrence Ag-ZnO (92/8), Ag-SnO<sub>2</sub> (88/12) et Ag-CdO (85/15) entre l'ambiante et 700°C. Les pourcentages entre parenthèses sont des pourcentages massiques. Il n'existe aucune donnée dans la littérature. Nous avons constaté que les résistivités augmentent de façon quasi linéaire avec la température. Pour Ag-ZnO, comme pour Ag-Ni, la résistivité ne dérive pas à haute température. Ceci n'est pas le cas pour Ag-CdO et Ag-SnO<sub>2</sub>. On observe une faible dérive avec la température à partir de 600°C. La courbe à la descente n'est pas totalement superposée avec celle à la montée. Un phénomène nouveau apparaît pour ces deux alliages à savoir une dérive en fonction du temps à la (haute) température constante de 700°C pendant 9 heures. L'échantillon chauffé Ag-SnO<sub>2</sub> est deux fois plus résistif que l'échantillon initial à température ambiante.

Nous avons envisagé différents mécanismes pouvant expliquer cela: une réaction d'oxydoréduction avec réduction de SnO<sub>2</sub> et oxydation d'argent, mais les analyses chimiques par EDS et les enthalpies de mélange ne confirment pas cette hypothèse. Une autre hypothèse serait un endommagement

d'origine mécanique (fissures, craquelures, augmentation des joints, de grains...) mais cela reste à prouver. Enfin une décomposition de  $\text{SnO}_2$  en oxygène gazeux et en étain métallique (qui s'allierait immédiatement avec l'argent) serait susceptible d'expliquer la forte augmentation de résistivité. D'un point de vue industriel il est clair que l'alliage Ag- $\text{SnO}_2$  vieillit moins bien que Ag-ZnO. Cela se traduit également pour la conductivité thermique qui diminue à  $700^\circ\text{C}$ .

Le PTA des pseudo-alliages est très différent de celui des métaux purs pour lesquels il est une fonction quasi linéaire de la température (Figure 5.3, 5.6 et 5.9) alors que celui des pseudo-alliages ressemble à une parabole convexe avec un maximum entre  $300^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ . Nous n'avons pas d'explication à cela. Dans tous les cas une dérive du PTA avec le temps est observée et cette propriété semble plus sensible au vieillissement que la résistivité.

Enfin, il serait intéressant d'étudier des différentes compositions du même alliage afin de mettre éventuellement en évidence un effet de percolation et de corréler les propriétés de transport électronique à l'évolution des microstructures.

Pour résumer cette conclusion :

- Nos mesures très précises nécessitent d'affiner l'échelle internationale de thermoélectricité et de rectifier quelques erreurs y figurant.
- Un nouveau dispositif expérimental avec des pièces en alumine élaborées en fonction de la forme de l'échantillon a été mis au point.
- Les propriétés de transport électronique (résistivité, coefficient de Seebeck, conductivité thermique) de pseudo-alliages en fonction de la température ont été mesurées pour la première fois au monde.
- Les pseudo-alliages ont un comportement en composition n'obéissant pas à la règle de Nordheim.
- Certains pseudo-alliages « vieillissent » avec le temps et ceci d'autant plus que la température est élevée.
- Le « vieillissement » est observé en résistivité pour deux pseudo-alliages sur quatre (Ag- $\text{SnO}_2$  et Ag-CdO).
- Le vieillissement est observé en PTA pour tous les pseudo-alliages à base d'oxydes.