

THESE

présentée par

Nathalie WENDLING

**POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I
SPÉCIALITÉ PHYSIQUE**

**DISPOSITIF DE MESURE DU POUVOIR
THERMOELECTRIQUE ET DE LA
CONDUCTIVITE THERMIQUE DE PETITS
ECHANTILLONS ENTRE 1K ET 350K :
APPLICATION A $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$**

DATE DE SOUTENANCE : le 30 Septembre 1993

**COMPOSITION DU JURY : G. CHOUTEAU (Président)
J. CHAUSSY
J. MAZUER
Y. PELLAN
A. SCHUHL**

**THESE PREPAREE AU SEIN DU CENTRE DE RECHERCHES SUR LES TRES BASSES TEMPERATURES
- CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE -**

A mes parents
et Jean-Luc

Remerciements

Ce travail a été effectué au centre de Recherche sur les Très Basses Températures. Je suis reconnaissante à Monsieur P. MONCEAU, son directeur, de m'y avoir accueilli.

Je remercie Monsieur le Professeur G. CHOUTEAU de l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

Messieurs Y. PELLAN et A.SCHUHL, se sont intéressés à ce travail et ont bien voulu participer à ce jury. Je les en remercie vivement.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à J. MAZUER qui a dirigé ce travail. Pendant ces trois années, j'ai apprécié son dynamisme et son état d'esprit qui m'ont permis de surmonter les difficultés auxquelles j'ai été confrontée. Son approche optimiste des problèmes et la confiance qu'il m'a témoignée ont été un soutien précieux.

Ce sujet a été proposé et suivi par J. CHAUSSY, je lui suis vivement reconnaissante pour son optimisme et son dynamisme qui m'ont permis de travailler dans de bonnes conditions. Sa participation à ce jury me touche vivement.

Je suis consciente que de nombreuses difficultés ont pu être surmontées grâce à J.L. BRET et B. PICOT. Leurs contributions à la conception et à la réalisation du dispositif de mesure ont été prépondérantes, je tiens à leurs exprimer ici ma reconnaissance sincère et profonde.

P. LEJAY a fabriqué les monocristaux et les céramiques. Je le remercie beaucoup pour sa disponibilité, ses nombreux conseils et la qualité de ses échantillons.

Je remercie D. BOURGAULT pour m'avoir fourni une céramique texturée.

Je suis très sensible à l'aide précieuse que J. ODIN m'a apportée par sa compétence et sa disponibilité. Je lui exprime ici toute ma gratitude.

J'exprime aussi ma sincère gratitude à M. CHARALAMBOUS pour son intérêt permanent et sa disponibilité.

Je tiens à remercier tous les chercheurs et techniciens du laboratoire pour leurs disponibilités, leurs aides et leurs encouragements, et en particulier P. PATAUD pour l'informatique, G. BATTUZ pour les traitements thermiques, P. BROSSE-MARON et L. GERMANI pour la réalisation technique, et T. FOURNIER pour les dépôts et les photos au MEB.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs B. PICHAND et M. JAUDON du service reprographie.

Je remercie enfin l'ensemble du personnel du laboratoire pour l'accueil amical et l'aide efficace qu'il m'a témoigné en toutes circonstances, et Anne Vernière pour son support moral et son aide quotidienne.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
 <u>CHAPITRE I : MESURE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE ET DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE</u>	 7
I.1 INTRODUCTION	9
I.2 LES DIFFERENTES METHODES DE MESURE	9
I.2.a : Principe	9
I.2.b : Mesure de la tension et du gradient de température	12
I.3 CARACTERISATION DU THERMOCOUPLE DE REFERENCE	14
I.3.a : Choix du thermocouple	14
I.3.b : Ensemble cryogénique	15
I.3.c : Mesure des PTE relatif et absolus du thermocouple Au/AlSi	17
I.4 CONCLUSION	29
 <u>CHAPITRE II : ETUDE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE DES FILS D'OR ET D'ALUMINIUM-SILICIUM</u>	 33
II.1 INTRODUCTION	35
II.2 EXPRESSIONS GENERALES DU PTE	35
II.3 DISPOSITIF DE MESURE	39
II.4 ANALYSE DES PTE ABSOLUS	43
II.4.a : Introduction	43
II.4.b : Résistivité et PTE d'un fil d'AlSi 1at.% entre 1.3 et 350 K	44
II.4.c : Résistivité et PTE d'un fil d'Au entre 1.3 et 350 K	53
II.5 CONCLUSION	57

<u>CHAPITRE III : DISPOSITIF EXPERIMENTAL</u>	61
III.1 INTRODUCTION	63
III.2 DISPOSTIF DE MESURE DU PTE	64
III.2.a : Canne de mesure	64
III.2.b : Porte échantillon	64
III.3 MESURE DES TENSIONS THERMOELECTRIQUES	68
III.3.a : Introduction	68
III.3.b : Principe du hacheur à transistor à l'AsGa	68
III.3.c : Réalisation	70
III.4 CONCLUSION	73
 <u>CHAPITRE IV : PREPARATION DES ECHANTILLONS</u>	 77
IV.1 INTRODUCTION	79
IV.2 CERAMIQUES ET CERAMIQUES TEXTUREES	79
IV.3 MONOCRITAUX D' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	80
IV.3.a : Sélection et fixation du cristal	80
IV.3.b : Nettoyage de la surface	82
IV. 3.c : Métallisation	83
IV.3.d : Lithoprojection	83
IV.4 FIXATION DES ECHANTILLONS	88
IV.5 CONCLUSION	92

<u>CHAPITRE V : APPLICATION A L'ETUDE DU POUVOIR</u>	
THERMOELECTRIQUE ET DE LA CONDUCTIVITE	
THERMIQUE D'ECHANTILLONS D'$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	97
 V.1 INTRODUCTION	 99
 V.2 LE COMPOSE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	 100
V.3.a : Introduction	100
V.3.b : Structure cristallographique	100
 V.3 SYNTHÈSE DES ÉCHANTILLONS	 103
 V.4 ÉTUDE DE LA RESISTIVITE	 107
 V.5 ÉTUDE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE	 113
V.5.a : Résultats antérieurs	113
V.5.b : Discussion de nos résultats	116
 V.6 ÉTUDE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE	 120
V.6.a : Comportement général en fonction de la température	120
V.6.b : Résultats	123
V.6.c : Remarque: conductivité thermique de la cyanolite	127
 V.7 CONCLUSION	 127
 CONCLUSION	 133
 <u>ANNEXE 1 : CANNE DE MESURE DE RESISTIVITE</u>	 139
 <u>ANNEXE 2 : DETERMINATION DE LA CONDUCTIVITE</u>	
DES PHONONS	141
 <u>ANNEXE 3 : CONDUCTIVITE THERMIQUE DE LA CYANOLITE</u>	 144

INTRODUCTION

Le pouvoir thermoélectrique (PTE) est parmi les propriétés de transports, une des plus sensibles à la forme de la surface de Fermi et aux mécanismes de diffusion des porteurs de charges par les autres porteurs, les phonons, les impuretés, les défauts cristallographiques.

La variation du PTE en fonction de la température est liée à celle de la résistivité, ces deux mesures sont donc complémentaires dans une étude physique. La mesure du PTE nécessite l'application d'un gradient de température le long de l'échantillon. En mesurant ce gradient de température, il est alors possible d'accéder à la conductivité thermique (CT), caractéristique de l'énergie transportée en régime non isotherme par les porteurs de charge et les phonons.

Dans le cas des supraconducteurs à haute température critique (HTC), l'étude de ces propriétés de transport a fait l'objet de nombreuses publications, tant d'un point de vue expérimental que théorique. Comme pour la résistivité, le PTE de monocristaux est anisotrope, mais les résultats publiés, notamment dans le plan ab , varient beaucoup selon les différents auteurs, sans doute à cause des différentes concentrations en oxygène mais aussi en liaison avec les qualités cristallographiques. Pour éliminer ce dernier paramètre il faudrait disposer d'échantillons quasi parfaits. A l'heure actuelle, une telle qualité ne peut être espérée que sur de très petits monocristaux.

Ce travail a porté sur la réalisation d'un dispositif de mesure du PTE et de CT d'échantillons de petites dimensions (de l'ordre de 100 à 200 μm).

Pour mener à bien ce travail il est nécessaire d'avoir résolu un certain nombre de problèmes techniques et d'effectuer des mesures préliminaires tels que :

- Étalonnage d'un nouveau thermocouple formé d'un fil d'or et d'Aluminium-Silicium, dont les dimensions sont compatibles avec la petite taille des échantillons.
- Détermination des PTE absolus de ces fils pour servir de référence à la mesure du PTE des échantillons.

- Réalisation des micro-contacts des thermocouples sur les échantillons.
- Réalisation reproductible de bons contacts thermiques entre l'échantillon, la source de chaleur et la masse thermique.

Dans le premier chapitre, après avoir décrit les différentes méthodes de mesures du PTE et de la CT, nous présentons la méthode choisie et les résultats sur le PTE relatif du thermocouple Au/AlSi.

Il nous semblait intéressant d'effectuer une étude physique du comportement de ces matériaux à partir de ces résultats, en associant aux variations du PTE avec la température celles de leurs résistivités. Après avoir résumé les expressions générales du PTE, nous présentons, dans le deuxième chapitre, nos résultats sur la résistivité et le PTE des fils d'Au et d'AlSi entre 1,3 K et 350 K.

La "canne de mesure", ainsi que le dispositif électronique de mesure de faibles tensions continues, sont décrits en troisième partie.

La quatrième partie traite des différentes procédures à suivre pour la préparation préliminaire et la mise en place d'un échantillon sur le porte-échantillon.

Pour tester notre dispositif de mesure du PTE et de la CT nous avons choisi d'étudier trois types d'échantillons d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tous synthétisés au laboratoire : une céramique, une céramique texturée sous champ et un monocristal. Le dernier chapitre présente nos mesures de résistivité, de PTE et de CT de ces trois types d'échantillons.

CHAPITRE I

MESURE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE ET DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

I-1 Introduction

La mesure du pouvoir thermoélectrique (appelé PTE dans la suite du texte) en fonction de la température, associée à celle de la conductivité électrique, permet de caractériser les mécanismes de conduction dans les solides. La détermination du PTE implique la mesure du gradient de température $\vec{\nabla}T$ existant entre les extrémités d'un échantillon et de la force électromotrice résultante. Les différentes techniques et méthodes utilisées pour la mesure du PTE sont décrites en première partie de ce chapitre.

Nous avons mesuré le PTE d'un fil d'aluminium-silicium, de diamètre 25 μm , et d'un fil d'or, de diamètre 17.5 μm , dont les résultats sont donnés en deuxième partie. Ces mesures nous permettent d'une part, d'utiliser ces fils comme matériau de référence à la mesure du PTE, et d'autre part, de déterminer le gradient de température.

Le dispositif expérimental utilisé pour nos mesures a déjà été décrit en détail. Nous en rappelons brièvement le principe en précisant les améliorations que nous avons apportées.

I-2 Les différentes méthodes de mesure

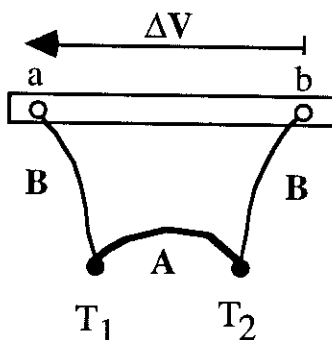
I-2-a-Principe

Le PTE absolu S (ou effet Seebeck) d'un matériau est défini par :

$$S = \frac{\vec{E}}{\vec{\nabla}T} \quad (\text{I.1})$$

où $\vec{E}$ est le champ électrique qui apparaît dans l'échantillon soumis au gradient de température $\vec{\nabla}T$.

En pratique, il s'agit de mesurer la différence de potentiel qui apparaît entre deux matériaux A et B, formant un thermocouple, dont les jonctions sont respectivement aux températures T_1 et T_2 .



A partir de l'équation (I.1), le PTE du couple (A,B) est défini:

- par la forme intégrale

$$\Delta V = V_a - V_b = \int_{T_1}^{T_2} (S_A - S_B) dT \quad (I.2)$$

- où par la forme dérivée

$$\frac{d(\Delta V)}{dT_2} = S_{AB}(T_2) = S_A(T_2) - S_B(T_2) \quad (I.3)$$

Il existe deux techniques de base pour la mesure du PTE : la méthode intégrale et la méthode différentielle [1].

Dans la méthode intégrale, la température T_1 d'une des jonctions du thermocouple est fixe, et la tension ΔV est mesurée en fonction de T_2 . La dérivée de la courbe $\Delta V(T_2)$ donne alors accès à $S_{AB}(T_2)$ puis à $S_B(T_2)$ si $S_A(T_2)$ est connu.

La mesure du PTE par la méthode intégrale s'effectue à l'aide de dispositifs de conception assez simple. La température "froide" T_1 est celle d'un bain cryogénique dans lequel une des jonctions est immergée, et dont la température n'a pas besoin d'être déterminée. Par contre, un des inconvénients de cette méthode est que, lorsque les mesures sont effectuées entre $T_1 = 4.2$ K (ou 77 K) et T_2 vers 80 K (ou 300 K), un gradient de température ΔT important est nécessaire. Cette méthode convient alors mieux pour des échantillons de grande longueur [2].

Un des exemples de dispositif expérimental utilisant la méthode intégrale est celui de Henry et Schroeder [3], qui a permis la mesure de nombreux matériaux.

La méthode différentielle consiste à appliquer un faible gradient de température $\Delta T = (T_2 - T_1)$ entre les deux jonctions, le PTE étant dans ce cas donné par la relation:

$$S_{AB}(T) = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (I.4)$$

où $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$ est la température moyenne de l'échantillon

Pour que cette relation soit valable, il faut que le gradient de température ΔT soit faible afin d'admettre une interpolation linéaire de S_B et S_A entre T_1 et T_2 .

Les premières difficultés que l'on rencontre lors de la mesure du PTE sont le maintien à une température uniforme, l'élimination des f.e.m. parasites et l'obtention d'un gradient de température constant. L'utilisation d'appareils adaptés (régulation de température, source de tension continue en opposition) permet de surmonter les deux premières difficultés.

Rowe [4] a montré que le dernier problème pouvait être résolu en soumettant l'échantillon à de très faibles échelons de température (ΔT_i) et en mesurant les variations de f.e.m. thermoélectrique correspondantes (ΔV_i). La courbe $\Delta V_i = f(\Delta T_i)$ est alors linéaire et sa pente donne le PTE de l'échantillon. Cependant ce procédé de mesure est très long car il est nécessaire d'attendre un état d'équilibre du système après chaque variation de température.

Un autre procédé de mesure, utilisé par Caskey [5], puis amélioré par Conan [6], est basé sur la mesure simultanée de ΔT et ΔV lorsque le gradient de température évolue lentement (mesure quasi-statique). L'automatisation de la mesure, et notamment l'enregistrement automatique de ΔV en fonction de ΔT a fait l'objet de nombreuses études [7-9].

Une autre technique consiste également en la mesure simultanée de ΔV et ΔT lorsque le gradient de température subit une modulation (mesure dynamique) [10-12].

Récemment, Maldonado [13] a mis au point un dispositif de mesure du PTE (et de la conductivité thermique), basé sur une méthode alternative (ou pulsée). En laissant dériver lentement la température T_0 du bain et en envoyant une impulsion de courant dans une résistance générant le gradient de température ΔT , on détecte pour ΔT et pour la tension thermoélectrique un signal exponentiel. De ces signaux, il montre qu'il est possible de déduire la conductivité thermique et le PTE de l'échantillon.

Notre méthode de mesure est basée sur la méthode statique développée par Conan [6]. Cette technique, déjà développée au CRTBT, permet la mesure simultanée du PTE et de la conductivité thermique, mais également la mesure de la résistivité [14,15].

I-2-b-Mesures de la tension et du gradient de température

Lorsqu'on applique un gradient de température le long de l'échantillon il est en général très difficile de le mesurer avec précision. On distingue alors trois méthodes pour la mesure du ΔT :

1/ mesurer la température des deux faces de l'échantillon à l'aide de sondes résistives ou de thermocouples. Cette méthode n'est pas satisfaisante car elle conduit à mesurer des f.e.m. de l'ordre du millivolt et à les retrancher pour retrouver une valeur de l'ordre du microvolt.

2/ utiliser un thermocouple monté en différentiel (figure I.1). Cette méthode a pour désavantage que l'une des extrémités du thermocouple utilisé ne peut être en contact direct avec l'échantillon sans le court-circuiter.

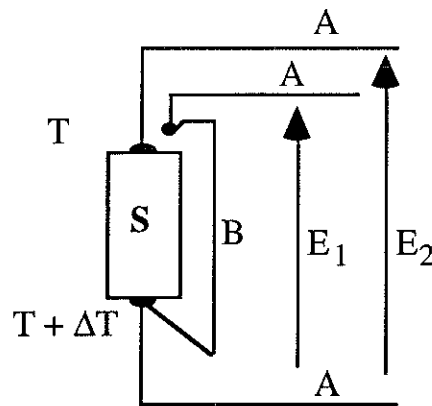


figure I.1

De la mesure de la tension thermoélectrique E_1 on déduit le gradient de température ΔT :

$$\Delta T = \frac{E_1}{S_{BA}}$$

La tension thermoélectrique E_2 sert à déterminer le PTE de l'échantillon par rapport à A:

$$S_{XA} = \frac{E_2}{\Delta T}$$

3/ monter deux thermocouples de part et d'autre de l'échantillon (figure I.2).

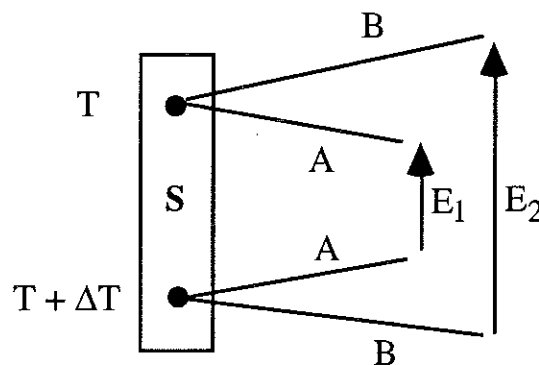


figure I.2

Les fils A et B des thermocouples sont en contact thermique et électrique direct avec l'échantillon.

La mesure des tensions thermoélectriques E_1 et E_2 nous donne :

$$E_1 = (S_X - S_A) \Delta T$$

$$E_2 = (S_X - S_B) \Delta T$$

La différence de ces deux tensions nous permet donc d'accéder au gradient de température par :

$$\Delta T = \frac{(E_2 - E_1)}{(S_A - S_B)} = \frac{(E_2 - E_1)}{S_{AB}}$$

C'est cette technique de montage des thermocouples que nous avons retenue.

I-3 Caractérisation du thermocouple de référence

I-3-a-Choix du thermocouple

Pour obtenir une bonne précision de mesure sur le gradient de température, il est nécessaire de disposer d'un thermocouple à pouvoir thermoélectrique suffisant dans le domaine de température envisagé.

De plus, pour accéder au PTE de l'échantillon il est nécessaire de retrancher de nos résultats le PTE absolu de A (ou B). Les fils du thermocouple A (ou B) doivent donc être parfaitement étalonnés afin de ne pas entraîner d'erreurs importantes dans les mesures.

Les précédentes mesures [14] ont été effectuées avec un thermocouple (AuFe 0.07% / chromel P) dont les caractéristiques (PTE relatif et absolus) ont été déterminées avec précision. Ces thermocouples sont formés de fils de diamètre 76.2 μm , leur utilisation sur des échantillons de très petites dimensions (comme les monocristaux d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$) devient difficilement réalisable.

Les appareils de soudure à ultrasons développés par l'industrie de la micro-électronique peuvent être utilisés pour réaliser des contacts sur les petits échantillons. Les matériaux de connexion, pour lesquels ils sont bien adaptés, sont en général des fils d'or (Au) de diamètre 17.5 μm et des fils d'aluminium-silicium (AlSi) de diamètre 25 μm . Par ailleurs, une technique de micro contact de fils d'or sur des monocristaux a été mise au point au laboratoire [16]. Nous avons donc décidé d'utiliser ces matériaux comme thermocouple de référence.

I-3-b-Ensemble cryogénique

Ce dispositif (figure I.3), conçu il y a quelques années au CRTBT [14], a été réalisé pour satisfaire deux conditions principales:

- Une descente assez rapide en température. Typiquement on passe de la température ambiante à 80 K en 3 heures et de 80 K à 1 K en près de 4 heures.
- Un environnement thermique adapté à une régulation en température de 1 K à 350 K.

Le montage se compose de deux vases et du calorimètre, où est placé le porte échantillon.

Le refroidissement de la température ambiante à celle de l'azote liquide (77 K) se fait par immersion du cryostat à hélium dans de l'azote liquide. Le calorimètre est mis en température plus rapidement à l'aide d'un "thermosiphon", qui contient initialement de l'azote gazeux à 15 bars. La boîte froide, le porte échantillon, les écrans radiatifs sont refroidis à l'aide du circuit C1 dans lequel circule de l'hélium gazeux refroidi à 77 K par l'échangeur E1. Ce même circuit est utilisé pour obtenir une source froide à 77 K lors des mesures entre 77 et 350 K, le cryostat à hélium étant alors rempli d'hélium liquide ce qui permet de bénéficier du cryopompage sur les parois du calorimètre.

Le calorimètre est refroidi à 4.2 K en remplissant la boîte froide d'hélium par le circuit C2 (microvanne ouverte).

La plus basse température (1 K) est obtenue en abaissant la pression du bain d'hélium dans la boîte à 1 K (microvanne fermée).

Les mesures sont effectuées au réchauffage. Des résistances chauffantes sont placées sur un des écrans thermiques, et une régulation commande l'injection de courant dans ces résistances, suivant la température du support désirée. La température du porte-échantillon est mesurée par une résistance de germanium entre 1 K et 25 K et de platine entre 25 K et 350 K.

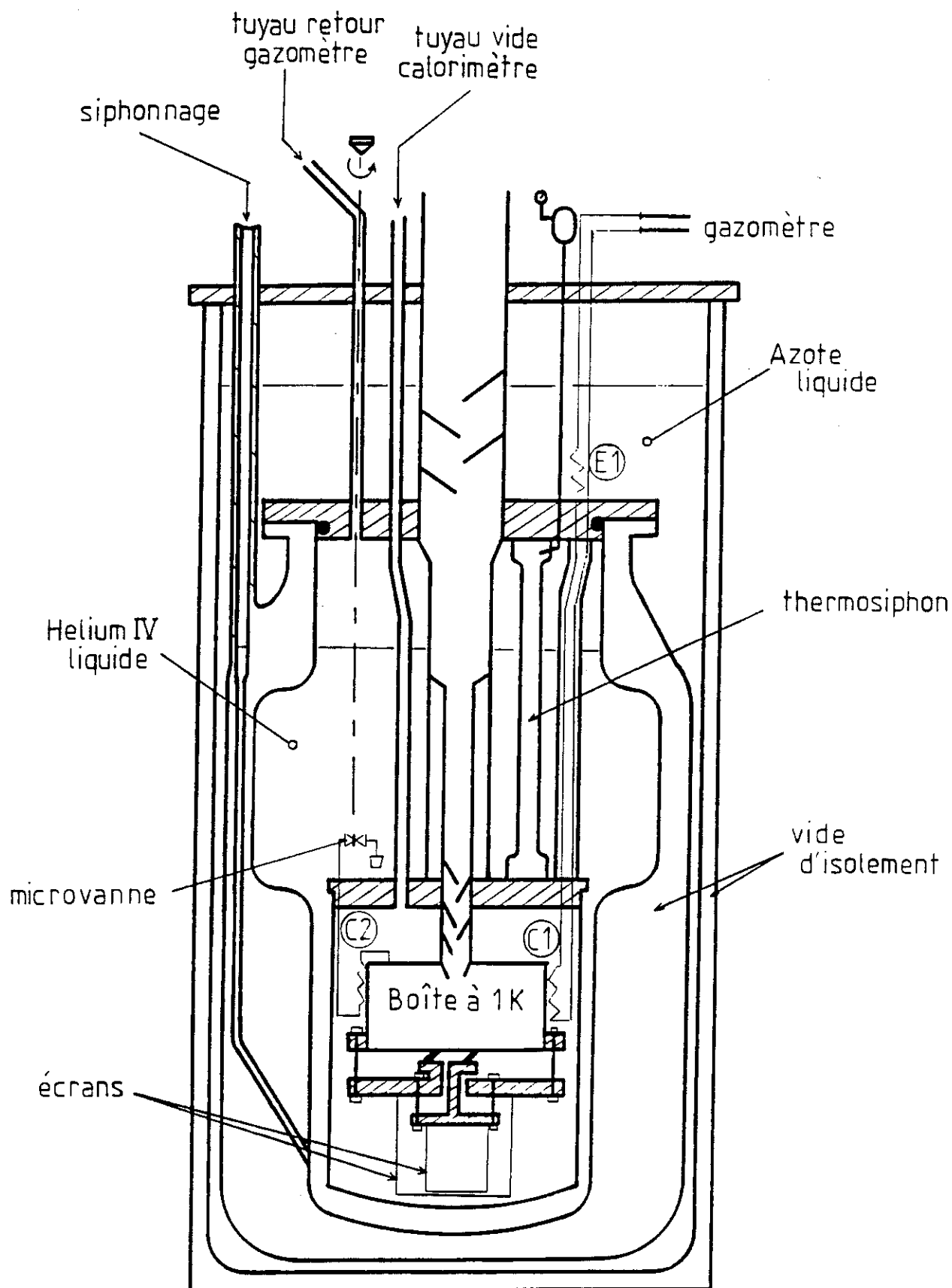


Figure I.3 : Dispositif cryogénique pour la mesure du PTE

I-3-c-Mesure des PTE relatif et absolu du thermocouple Au/AlSi

La méthode de mesure du PTE du thermocouple, ainsi que les courbes obtenues ont été présentées dans une publication que nous avons jointe en dernière partie de ce paragraphe.

Dans un premier temps, nous présentons en détail la méthode de mesure retenue, ainsi que les principaux résultats.

i) Difficultés d'une mesure simultanée des PTE relatif et absolus

Afin de déterminer le PTE absolu (et relatif) du thermocouple, nous avons utilisé le dispositif cryogénique existant pour lequel un nouveau porte-échantillon a été conçu et adapté (figure I.4).

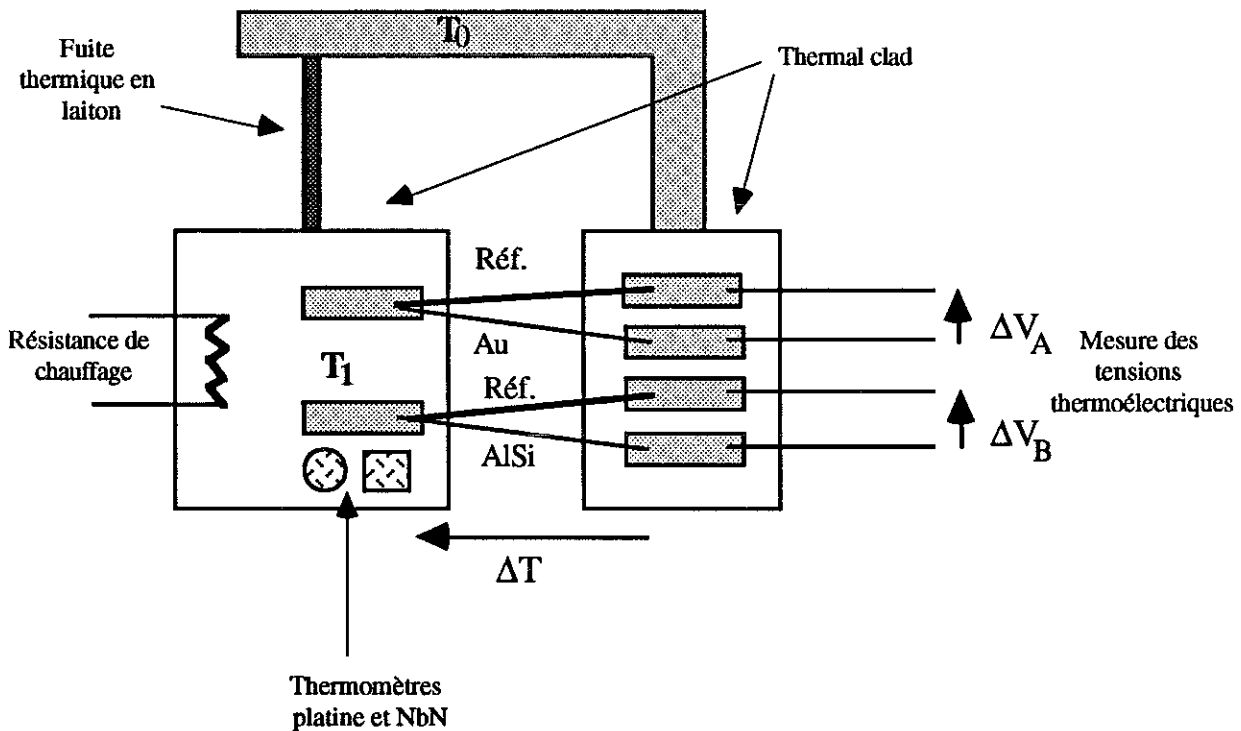


Figure I.4 : Porte échantillon pour la mesure du PTE

Afin d'accéder simultanément aux PTE relatif et absolus, il nous semblait intéressant de mesurer les PTE absolus (et donc d'accéder au PTE relatif) par rapport à un matériau de référence. En pratique, le matériau le plus souvent utilisé est le plomb, dont les valeurs sont données par la table de Roberts [17]. Les fils d'Au et d'AlSi, de

diamètres $\varnothing \approx 20 \mu\text{m}$, sont soudés aux ultrasons sur des bandes de cuivre du "thermal clad". Un "thermal clad" est un empilement d'une plaque de cuivre (épaisseur $e \approx 1.6 \text{ mm}$), d'une feuille d'isolant ($e \approx 70 \mu\text{m}$), et d'un film de cuivre ($e \approx 100 \mu\text{m}$). Le plomb, laminé en un fil de section $S \approx 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^2$, est lui collé à la laque argent (où à la colle époxy argent).

Si l'on compare la résistance de contact (figure I.5) d'un fil d'Au (ou d'AlSi) à celle d'un fil de plomb, on remarque que les deux fils ne vont pas subir le même gradient de température.

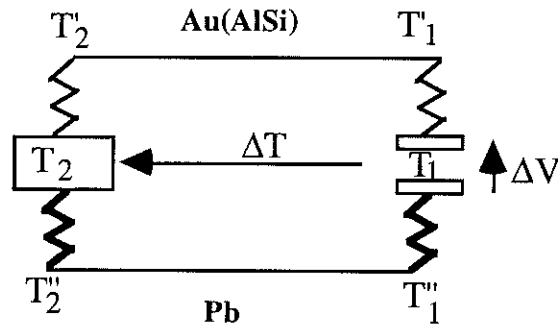


figure I.5

La mesure de la tension thermoélectrique nous donne :

$$\Delta V = S_{\text{Pb}}(T''_2 - T''_1) - S_{\text{Au}}(T'_2 - T'_1)$$

La résistance de contact au niveau des fils d'Au étant faible on a :

$$T'_2 \approx T_2 \quad \text{et} \quad T'_1 \approx T_1$$

Par contre pour le fil de plomb on a :

$$T''_2 = T_2 - \delta T_2 \quad \text{et} \quad T''_1 = T_1 + \delta T_1$$

On a donc

$$\begin{aligned} \Delta V &= S_{\text{Pb}}(T_2 - T_1) - S_{\text{Au}}(T_2 - T_1) - S_{\text{Pb}}(\delta T_2 + \delta T_1) \\ &= (S_{\text{Pb}} - S_{\text{Au}}) \cdot \Delta T - S_{\text{Pb}} \cdot \Delta T' \end{aligned}$$

En calculant le PTE par la relation ($S_{Au} = S_{Pb} - \frac{\Delta V}{\Delta T}$) on commet une erreur sur la valeur de S_{Au} calculée.

Nous n'avons utilisé ce dispositif que pour déterminer le PTE relatif du thermocouple Au/AlSi, la qualité de la résistance de contact étant dans ce cas identique (figure I.6).

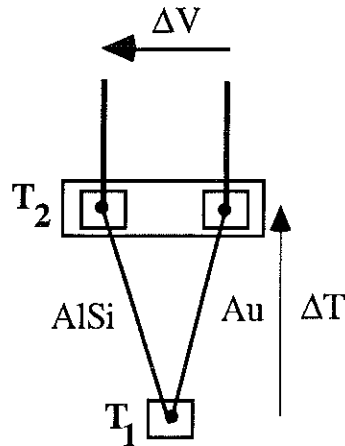


figure I.6

En mesurant la tension ΔV , ΔT étant connu, le PTE relatif du thermocouple est :

$$S_{Au/AlSi} = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

ii) Thermométrie

Cette technique nécessite la mesure de la température ainsi que celle du gradient thermique. Pour cela nous avons utilisé deux thermomètres: une sonde de platine (pour $T \geq 30$ K) et un thermomètre en nitrure de niobium (pour $T \leq 30$ K). La technique de calcul pour T et ΔT est la suivante. Les deux thermomètres sont pré-étalonnés par rapport à un thermomètre étalon.

La variation de résistance de Pt, ainsi que celle de la dérivée sont décrites par des lois :

$$R_{Pt} = f(T) \quad (I.5)$$

$$\frac{dR}{dT} = g(T) \quad (I.6)$$

En mesurant, avec un pont alternatif quatre fils, les valeurs R_1 et R_2 (quand on applique un gradient de température), on déduit à partir de la relation (I.5) les températures T_1 et T_2 correspondantes. La température moyenne du thermocouple étant $T_m = \frac{T_1 + T_2}{2}$, on déduit de la relation (I.6) la valeur $(\frac{dR}{dT})_{T_m}$, et donc l'écart de température par la relation :

$$\Delta T = \frac{|R_2 - R_1|}{\frac{dR}{dT}(T_m)}$$

Pour la résistance NbN, une étude effectuée au laboratoire [18] montre que la variation de température en fonction de la résistance est bien décrite par la loi:

$$T(R) = A_0 R^2 + B_0 R + C_0 \quad (I.7)$$

A partir de la valeur $R_m = \frac{R_1 + R_2}{2}$, et par une méthode des moindres carrés, on détermine les coefficients A_0 , B_0 et C_0 ainsi que la température moyenne T_m . La valeur de l'écart de température est simplement obtenue par dérivation de l'équation (I.7):

$$\Delta T = \frac{|R_2 - R_1|}{2A_0 R_m + B_0}$$

La tension ΔV est mesurée à l'aide d'un nanovoltmètre Tekelec, du type TE 925.

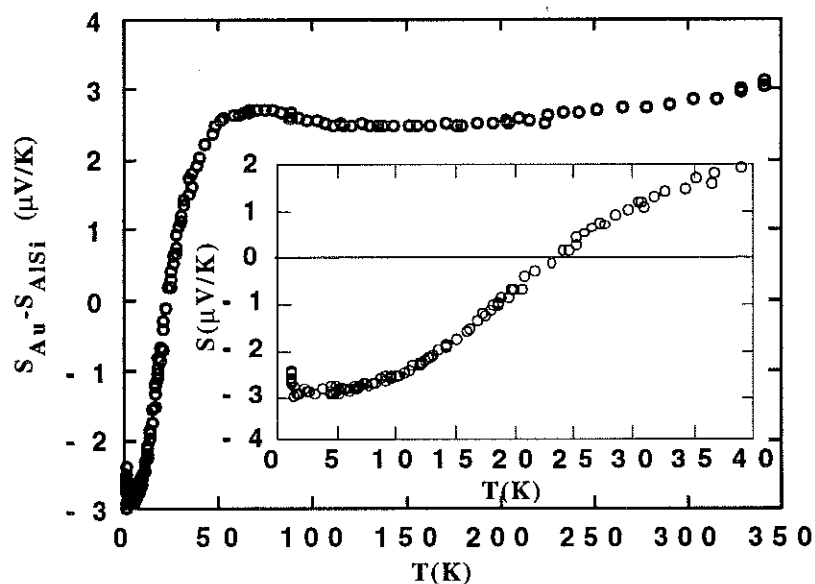
Afin de faciliter les mesures, nous avons développé et mis au point un programme informatique permettant de gérer directement les données par un micro-ordinateur (Apple II GS). La sortie analogique du

nanovoltmètre est reliée à un convertisseur analogique-numérique puis à un micro-ordinateur, permettant ainsi l'acquisition directe de la tension thermoélectrique. La valeur affichée est obtenue en moyennant le signal thermoélectrique pendant un temps t (de l'ordre de 7s). Parallèlement à cela un programme d'acquisition et de traitement des données a été mis au point, et permet ainsi l'entrée, l'analyse et le stockage de ces données. Ce programme nous permet donc de calculer directement les résultats, et de suivre ainsi le déroulement des mesures.

La mesure se fait selon les étapes suivantes :

- Prise du "faux zéro" du nanovoltmètre: V_{offset}
- Mesure de la résistance R_1
- Mesure de la puissance de chauffage: U, I
- Prise de la tension thermoélectrique: V
- Mesure de la résistance R_2

La courbe de variation de $(S_{\text{Au}} - S_{\text{AlSi}})$ en fonction de T est donnée figure I.7. Dans la zone basse température (1-20 K) et dans la zone haute température (40-350 K), les mesures effectuées par rapport à ce thermocouple pourront être analysées avec précision. Par contre dans la région 15-30 K, la valeur du PTE étant faible ($S = 0$ à $T \approx 23$ K), la sensibilité est insuffisante.



figureI.7 : PTE du thermocouple Au/AlSi

Calibration of the thermocouple Au/AlSi 1 at. %: relative and absolute thermoelectric powers

N Wendling, J Chaussy, P Lejay, J Mazuer and J Odin

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, laboratoire associé à
l'Université Joseph Fourier, BP 166, 38042 Grenoble-Cédex 9, France

Received 26 October 1992, in final form 26 February 1993, accepted for publication
15 March 1993

Abstract. We discuss the experimental arrangement for the measurements of relative and absolute thermoelectric power (TEP) of thin wires. Absolute values of the TEP of thin ($\sim 20 \mu\text{m}$ diameter) Au and AlSi 1 at.% wires are given between 1.3 and 350 K in the form of tables at low temperature and a simple analytical expression above 80 K. With this calibration the wires can be used as a reference for TEP measurements on small samples ($10\text{--}100 \mu\text{m}$) where it is difficult to work with lead which is the widely used reference. The wires can be easily bonded to the samples with thermal, ultrasonic or thermosonic bonding. Between 80 and 350 K, the TEP of Au can be represented by the simple relation $S(T) = 5 \times 10^{-3} T + 38 T^{-1}$ ($\mu\text{V K}^{-1}$) which makes gold very convenient for TEP measurements on high-temperature superconductors. As an example of an application of the calibrations, we present measurements of the TEP of a polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

1. Introduction

When measuring the thermoelectric power (TEP) and thermal conductivity (TC) of solids at low temperature, the sample usually needs to be connected to the measurement circuit through electrical connections. These leads must not induce extra terms which would result in erroneous values of the tested physical property. These problems are well known and the various experimental techniques have been extensively reviewed [1, 2]. Difficulties are increased when the dimensions of the samples fall below several tens of micrometres and when the TC is low. The thermocouples used for measuring the temperature gradients or as a reference for TEP must also be very thin and easily connected to the sample with a good electrical and/or thermal contact. One example is the measurement of the TEP of high-temperature superconductors (HTSS) [3]. High crystallographic quality HTS single crystals often have dimensions of about $100 \times 100 \times 50 \mu\text{m}^3$. For such small samples, the use of pure lead (calibrated by Roberts [4]), which is the universally accepted reference for TEP measurements, is not very easy. The difficulty lies in the preparation of thin wires of pure lead and in their connection to the crystal. Results published on the TEP of HTS crystals are generally obtained with respect to copper [5–7] or gold [8–10]. TEP calibration of these metals has been performed in the past [11–13] on high-purity samples whose TEP may be significantly different from that of less pure and strongly cold worked wires.

We have determined the relative and absolute TEP of thin wires of Au and AlSi 1 at.%. These wires are generally used in electronic circuits as electrical connections between semiconductor devices. They are very easily bonded with the use of commercially available thermosonic and ultrasonic bonding systems which are very convenient in experimental physics to connect small samples to the measurement device [14]. Before reporting our results we analyse the main problems encountered in the TEP calibration of thin wires. Our calibration is used as an example to determine the TEP of an HTS polycrystalline sample.

2. Experimental techniques and thermal contact problems

One of the easiest methods to calibrate thermocouple wires in principle is illustrated in Figure 1(a). A junction between two wires A and B is made and its temperature is increased by ΔT with respect to the two other wire ends which are regulated at T_0 . The mean temperature is $T = T_0 + \Delta T/2$, ΔT being usually less than a few per cent. Elementary analysis of this so called differential method shows that the relative TEP at the temperature T is:

$$S_{AB}(T) = S_A(T) - S_B(T) = \frac{V_A(T) - V_B(T)}{\Delta T} = \frac{\Delta V_{AB}(T)}{\Delta T}. \quad (1)$$

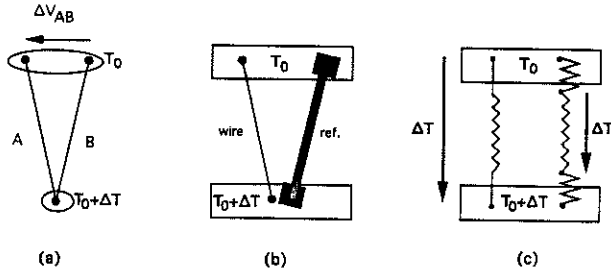


Figure 1. Schematic arrangement for the calibration of a thermocouple: (a) principle, (b) realization, (c) thermal equivalent circuit.

When one of the two TEPs is known, say $S_B(T)$, this method allows the determination of the absolute TEP of the other, $S_A(T)$. In the low-temperature range, interest in the use of HTS ceramics has been already emphasised [15]: in this case $S_B(T)=0$ for $T < T_c$, the critical temperature. One may also use pure lead, the universal TEP reference [4] as mentioned above.

In both cases, these reference materials are difficult to prepare with a cross section of less than a large fraction of a square millimetre. In our measurements, these small bars should be associated with thin wires, the diameter of which is $\sim 20 \mu\text{m}$. When we go from principle to practical realization (figure 1(b)) we face the problem of performing good thermal contacts on the two isothermal copper supports at T_0 and $T_0 + \Delta T$. Thermosonic or ultrasonic bonding is a satisfactory solution for the thin wires. For superconducting ceramics or for lead, the use of an epoxy silver paste (eccobond solder 56 C, Emerson and Cuming) is generally acceptable, but the thermal contact is always poor compared with the bonding of the wires. The equivalent thermal circuit (figure 1(c)) shows that the two materials A and B do not undergo the same temperature difference and application of relation (1) leads to an erroneous value for S_A , except when B is wholly superconducting. We have therefore only used this method to determine the relative TEP of the Au and AlSi wires ($S_{\text{Au}}(T) - S_{\text{AlSi}}(T)$), for which good thermal contact can be made for both materials by ultrasonic bonding.

The absolute values of the TEP of Au and AlSi are obtained using a modified differential method [16, 17] whose principle is illustrated in figure 2(a) and summarized below. A small ($\approx 2-3\%$) temperature difference ΔT is applied along a reference material between points M and N. Two pairs of leads made of the two wires A and B pick up the two resulting thermoelectric voltages:

$$\Delta V_A(T) = [S_A(T) - S_{\text{ref}}(T)] \Delta T \quad (2)$$

$$\Delta V_B(T) = [S_B(T) - S_{\text{ref}}(T)] \Delta T. \quad (3)$$

The previous measurement of $S_A(T) - S_B(T)$ allows the determination of ΔT by subtracting the two measured voltages $\Delta V_A(T) - \Delta V_B(T)$, and the absolute TEP $S_A(T)$ and $S_B(T)$ can be deduced from equations (2) and (3). The advantage of this method lies in the separation of the functions of the contacts between the different

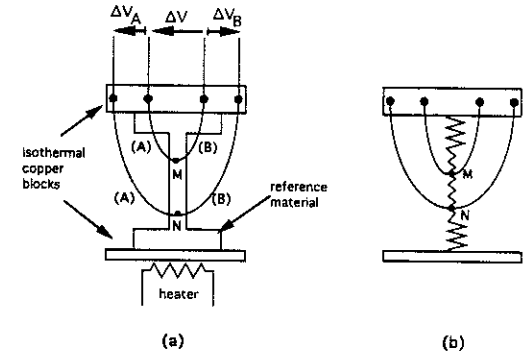


Figure 2. Schematic design of the modified differential method: (a) experimental arrangement, (b) thermal equivalent circuit.

elements (see figure 2(b)): there is significantly reduced heat transfer through the electrical contacts between the reference material and the wires A and B, and this transfer is reduced as the wires are thinner and longer. ΔT can therefore be measured in the correct way. The thermal contacts between the reference material and the isothermal copper blocks only ensure the heat transfer and do not influence the thermoelectric voltage except in modifying the mean temperature T of the reference material. The value of T can be obtained from the measurement of ΔV (see figure 2(a)).

$$\Delta V = [S_A(T_0) - S_B(T_0)] (T_M - T_0). \quad (4)$$

T_M is the temperature of the reference material at point contact M. T_M must be not too different from T_0 for equation (4) to be valid to the first order. Then $T = T_M + \Delta T/2$. It is to be noted that this experimental arrangement can be used to measure the TEP and the TC simultaneously [18]. It is similar to the so-called four-contact or four-lead method in electrical resistivity measurements.

3. Thermopower measurements of Au and AlSi wires and applications

The AlSi wire (type 1-3% from Heraeus, Germany) is $25 \mu\text{m}$ in diameter. From the manufacturer's analysis, the silicon atomic concentration is $1\% \pm 0.5\%$. Main impurities (Fe and Cu) are less than 10 ppm and total impurities are less than 100 ppm. The resistivity ratio between room temperature and liquid helium temperature is 9.15 ± 0.15 with a room temperature resistivity equal to $3.3 \pm 0.3 \mu\Omega \text{ cm}$. A superconducting transition appears at $\sim 1.23 \text{ K}$ [19]. The $17.5 \mu\text{m}$ diameter gold wire is also obtained from Heraeus (type CHTB 0.5-2.5%). From the manufacturer's analysis total impurities are less than 100 ppm, with a nominal concentration of Fe atoms less than 5 ppm. However, our resistivity measurements at low temperature together with the values of the absolute TEP lead us to think that the Fe concentration is greater and probably reaches 18 ppm [20]. We have also found that the ratio between

room temperature and residual resistivities is 27.1 ± 0.5 , with a room temperature resistivity of $2.7 \pm 0.3 \mu\Omega \text{ cm}$.

Both relative and absolute measurements of the TEP of the wires have been made with the same experimental set-up described elsewhere [18]. We first measured $(S_{\text{Au}}(T) - S_{\text{AlSi}}(T))$. The method is illustrated in figure 1. T_0 and ΔT were measured with two thermometers, a germanium resistor between 1 and 30 K and a platinum resistor from ~ 30 up to 350 K. Both resistors were previously calibrated at our laboratory against ^3He , ^4He and para- H_2 vapour pressures, and a gas thermometer. $\Delta T/T$ was typically $\sim 3\%$. The corresponding voltage delivered by the couple was measured by a nanovoltmeter (type TE92S from Tekelec, France) in which we made some internal modifications to the electronic circuit to reduce the noise to less than a few nanovolts. Our results are shown in figure 3. The relative TEP $(S_{\text{Au}}(T) - S_{\text{AlSi}}(T))$ is negative at low temperatures. It increases rapidly for $T \geq 15$ K and goes through zero at ~ 23 K. As a result there is a loss of sensitivity when measuring a small increment ΔT at a temperature T in the range 15–30 K, but a quite acceptable sensitivity is recovered in the high-temperature region. From 50 to 350 K, the TEP exhibits a smooth variation between 2.5 and $3 \mu\text{V K}^{-1}$. It is therefore a very convenient method to measure non-isothermal properties of an HTS, for example.

Knowing the relative TEP of Au versus AlSi, it is now possible to use the second method as illustrated in figure 2 to determine the absolute TEPs. The various voltages are measured by nanovoltmeters (Tekelec) identical to those described above. Experiments have been made with two reference materials, a lead wire and an HTS ceramic. We used 99.999% purity lead from Azarko (USA) delivered in the form of an extruded bar. A small piece of this bar was laminated and cut in the form of a wire 0.45 mm^2 . The wire is glued with an epoxy silver paste to the support and heater. The ends of the wire are rolled in the form of a plane spiral to increase the contact areas and reduce the thermal resistance of these contacts. The active length of the lead wire between points M and N (figure 2(a)) was $\sim 6 \text{ mm}$.

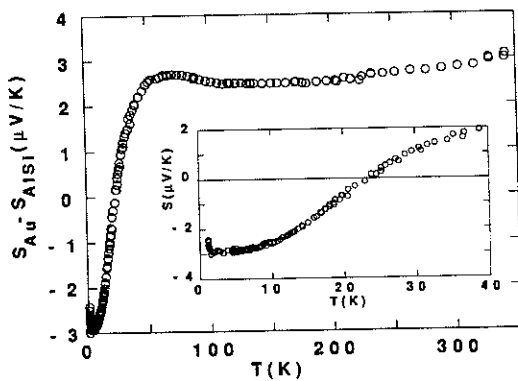


Figure 3. Variation with the temperature of the relative TEP of Au against AlSi 1 at.%. The inset shows an expansion of the low-temperature region.

The HTS reference, a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramic, was prepared in our laboratory by conventional solid state reaction, from high-purity powders of Y_2O_3 , BaCO_3 and CuO . The three components were well mixed and calcined twice in air at 875°C for 15 h and at 950°C for 18 h. After each step, the mixture was ground and homogenized. The powder was then cold pressed into a pellet 13 mm in diameter and 10 mm in length and sintered for 24 h at 950°C in a flowing oxygen atmosphere. The furnace was then cooled to room temperature at a rate of 20°C h^{-1} . The resulting pellet was cut into a small dumbbell shape (see figure 2(a)) by ultrasonic machining and bonded with the same epoxy silver paste as for lead. The cross section of the active part was 2.25 mm^2 and the active length between M and N was 3.5 mm.

Resistivity measurements (see figure 7, later) using the four-lead technique allow us to determine the critical temperature which was found to be $T_c = 93 \text{ K}$ with 10–90% width of $\sim 1 \text{ K}$. We then used the ceramic as a zero-TEP material below 90 K. For lead, the Roberts thermoelectric scale [4] was used as a reference. In the range where the two calibrations overlap more precisely between 40 and 90 K, we observed for both Au and AlSi the same systematic deviation ranging from ~ 0.10 to $\sim 0.20 \mu\text{V K}^{-1}$ between the TEP values deduced from measurements versus lead and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. We attribute this discrepancy to a modification of the TEP of lead due to the presence of a small amount of impurities, our lead being only 5N grade, compared with the 6N grade used by Roberts. Pollution of the material might also occur when laminating and cutting the wire. We have found a good overlap of our results with those for lead and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ for Au and AlSi as well when shifting upwards the values of S_{AlSi} and S_{Au} deduced from our measurements by $\sim 0.15 \mu\text{V K}^{-1}$ with respect to Pb. The results are shown in figures 4 and 5. The absence of experimental points between 15 and 35 K is due to the low value of the voltage of the couple AlSi/Au

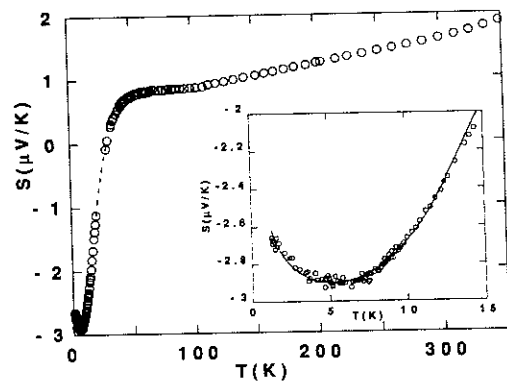


Figure 4. Variation with the temperature of the absolute TEP of the Au wire. The broken curve joins the experimental points through the temperature range where precision is poor (see text). The inset shows the low temperature region. The full curve is a fit with equation $S(T) = A_0T + BT^2 + S_0T/(T + T_0)$ [20].

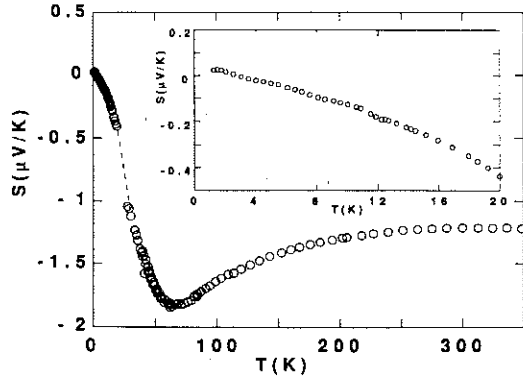


Figure 5. Variation with the temperature of the absolute TEP of AlSi 1 at.% wire. Broken curve as in figure 4. The inset shows the low-temperature region where the AlSi TEP is calculated from measurements on Au.

in this range, leading to a lack of precision in measuring ΔT . We have verified, by using the experimental arrangement illustrated in figure 1 and with Pb as reference, that there are no sharp variations in the $S(T)$ values of Au and AlSi between 15 and 35 K—in agreement with previous measurements on pure Au [12] and pure Al [21]. In the range 15–35 K, where precision is poor, experimental points are represented by a broken curve.

With both reference materials, reproducible results have been obtained on several samples taken from one spiral of each wire. It is important to emphasise that the degree of cold working may greatly influence the results at low temperature. So we conclude that for a given spiral, cold working is probably not very different for each piece of the wire. Above 35 K, the relative temperature gradient along the reference material was always less than $\Delta T/T \sim 3\%$. The accuracy of the absolute TEPs is estimated at 5%. Below 20 K we progressively increase $\Delta T/T$ up to $\sim 10\%$ at the lowest temperature to obtain a signal of several nanovolts for AlSi without noise. The precision remains unchanged for gold, but our results for AlSi obtained by direct measurements exhibit a relatively large dispersion [19] due to the low value of the TEP of AlSi at low temperature. Root mean square calculations could give a smooth curve, but we prefer to proceed to another determination of S_{AlSi} by comparing the TEP values of the couple Au/AlSi to those of Au. The results are shown in figure 5. They clearly show that the TEP of AlSi changes sign at around 3 K, to become slightly positive just above the superconducting transition.

It can be noted that an indirect verification of our calibration of $(S_{\text{Au}} - S_{\text{AlSi}})$ can be obtained by determining the thermal conductivity (TC) of lead during the second type of experiment. The only supplementary measurement is that of the electric power supplied to the heater. Our results are shown in figure 6. They are in good agreement with the published TC of pure lead [22] except in the low-temperature region and above 100 K. The low-temperature region is partly governed by impurities and it is not the purpose of this paper to

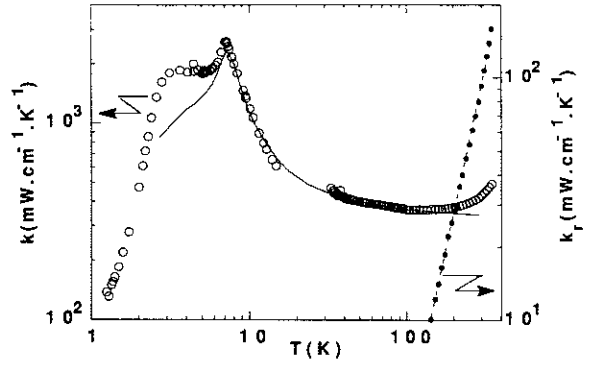


Figure 6. The thermal conductivity of lead. The full curve illustrates the results published by Childs *et al* [24]. The open circles show our experimental results. The full circles refer to the expanded scale on the right ordinate and show the difference between previous results [24] and ours. The broken line is a T^3 fit of this difference.

discuss it. The discrepancies at $T > 100$ K can be totally attributed to the extra heat transfer which cannot be neglected in our calorimeter [18], i.e. radiation between the lead and a surrounding screen regulated at T_0 . Various methods can be used to reduce this transfer [22, 23] but more sophisticated experimental arrangements are required. In our case, it may be seen that the difference between our results and those of Childs *et al* [24] is well fitted by a T^3 low derivative of the Stephan–Boltzmann law.

It is of practical interest to try to obtain simple analytical formulae for $S_{\text{Au}}(T)$ and $S_{\text{AlSi}}(T)$. From the classical phenomenological analysis [25] we can consider S as being the sum of two contributions: the diffusion S_d and the phonon drag S_{ph} TEP:

$$S = S_d + S_{\text{ph}} = A_0 T + B T^3 \quad (5)$$

where A_0 and B are constants.

S is very sensitive to the nature of the scattering centres for electrons and phonons so that simple formulae can be used only for the low- and high-temperature limits where only one type of scattering is generally present. These two regions connect in a more or less complicated way in a temperature range around $\theta_D/10$ (θ_D = Debye temperature) where $|S|$ exhibits a maximum. Furthermore for the gold wire, the presence of traces of iron introduces a third term, $S_0 T(T + T_0)^{-1}$, in relation (5) which is preponderant at low temperature [20] (S_0 and T_0 are constants). Iron is responsible for the observed negative peak at ~ 5 K. It has been shown that annealing in oxygen could greatly reduce this peak [13]—firstly in cancelling the effect of cold working and secondly and chiefly in oxidizing iron to non-magnetic states. Below 200 K for AlSi and 80 K for Au, our calibrations are represented in the form of numerical tables 1 and 2.

In the high-temperature range, we know [25] that the drag of electrons by phonons becomes limited by the phonon–phonon interaction leading to $S_{\text{ph}} \propto T^{-1}$. The diffusion term remains linear, as at low temperature,

Table 1. Values of the TEP of AlSi 1 at.% wire between 1.3 and 200 K. From 200 to 350 K, the TEP obeys $S(T) = -2 \times 10^{-3} T - 185 T^{-1}$ ($\mu\text{V K}^{-1}$).

T (K)	S_{AlSi} ($\mu\text{V K}^{-1}$)	T (K)	S_{AlSi} ($\mu\text{V K}^{-1}$)
1.3	0.025	24	-0.675
2.0	0.023	25	-0.733
2.5	0.014	26	-0.793
3.0	0.005	27	-0.852
3.5	-0.004	28	-0.912
4.0	-0.014	29	-0.970
4.5	-0.024	30	-1.027
5.0	-0.033	35	-1.272
5.5	-0.043	40	-1.441
6.0	-0.053	45	-1.570
6.5	-0.063	50	-1.680
7.0	-0.072	55	-1.762
7.5	-0.082	60	-1.813
8.0	-0.091	65	-1.835
8.5	-0.101	70	-1.833
9.0	-0.111	75	-1.811
10	-0.131	80	-1.778
11	-0.152	90	-1.702
12	-0.175	95	-1.669
13	-0.199	100	-1.640
14	-0.227	110	-1.591
15	-0.257	120	-1.543
16	-0.290	130	-1.499
17	-0.327	140	-1.459
18	-0.368	150	-1.423
19	-0.411	160	-1.391
20	-0.459	170	-1.363
21	-0.509	180	-1.339
22	-0.562	190	-1.318
23	-0.617	200	-1.315

Table 2. Values of the TEP of Au wire between 1.3 and 80 K. From 80 K to 350 K, the TEP obeys $S(T) = 5 \times 10^{-3} T + 38 T^{-1}$ ($\mu\text{V K}^{-1}$).

T (K)	S_{Au} ($\mu\text{V K}^{-1}$)	T (K)	S_{Au} ($\mu\text{V K}^{-1}$)
1.3	-2.612	17	-1.659
1.5	-2.661	18	-1.479
2.0	-2.744	19	-1.298
2.5	-2.797	20	-1.118
3.0	-2.832	21	-0.967
3.5	-2.857	22	-0.825
4.0	-2.873	23	-0.692
4.5	-2.883	24	-0.569
5.0	-2.887	25	-0.453
5.5	-2.887	26	-0.345
6.0	-2.881	27	-0.245
6.5	-2.871	28	-0.152
7.0	-2.856	29	-0.066
7.5	-2.837	30	0.014
8.0	-2.812	35	0.355
8.5	-2.783	40	0.533
9.0	-2.748	45	0.698
10	-2.661	50	0.740
11	-2.551	55	0.779
12	-2.414	60	0.804
13	-2.250	65	0.783
14	-2.055	70	0.829
15	-1.996	75	0.837
16	-1.820	80	0.875

but it is now determined by electron-phonon scattering rather than impurity scattering. The total TEP can then be written:

$$S(T) = AT + CT^{-1} \quad (6)$$

Over a limited temperature range, our experimental results obey equation (6) and the following relations can be used as standards:

$$S_{\text{AlSi}}(T) = -2 \times 10^{-3} T - 185 T^{-1} \quad (200 \leq T \leq 350 \text{ K}) \quad (7)$$

$$S_{\text{Au}}(T) = 5 \times 10^{-3} T + 38 T^{-1} \quad (80 \leq T \leq 350 \text{ K}) \quad (8)$$

with TEPs in $\mu\text{V K}^{-1}$.

The experimental arrangement illustrated in figure 2 is also available for the determination of the TEP and the TC of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramic used as a zero-TEP reference below 90 K. As an application of the above calibrations, the $S(T)$ curve is shown in figure 7. Above 90 K, we choose either Au or AlSi wire as a reference and we deduce the absolute TEP of the ceramic. The TEP is always negative over the entire temperature range in agreement with previous results [3].

4. Conclusion

Our calibration allows the use of two kinds of thin wire as reference material for TEP measurements for $1.3 < T < 350 \text{ K}$. From a practical point of view, Au and AlSi are also particularly convenient for thermal or ultrasonic welding on small samples. For measurements on HTSS, it is obvious that Au is the most suitable reference. Its calibration can be given in the form of a simple analytical formula over a wide temperature range (80–350 K). Furthermore, when the purity of the gold wire is unknown, the HTS can be used below its critical temperature to obtain a specific calibration and to compare it with the present, or other, measurements. Such comparison could give a rough estimate of the impurity concentration and help in the choice of the most suitable published calibration at higher tempera-

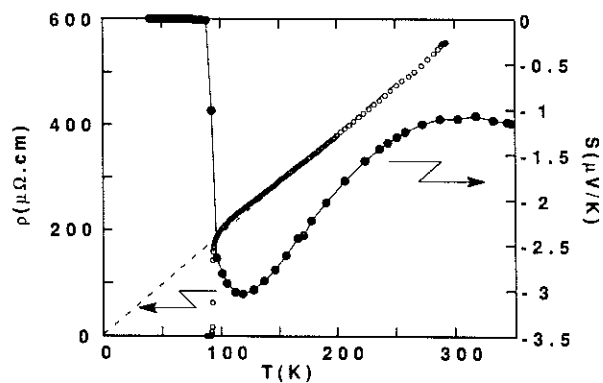


Figure 7. The variations with the temperature of the resistivity ($\circ$) and the TEP ($\bullet$) of polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. The full curve is a guide to the eye. The broken curve is a linear fit of the $\rho(T)$ curve at $T > 170 \text{ K}$ which extrapolates to 0 at $T = 0$.

ture. The use of table 1 together with formula (7) is necessary for AlSi to be taken as reference for HTSS. We have emphasised above the difficulty in obtaining direct measurements of the AlSi TEP below ~ 10 K, due to its low value. Work is in progress to perform more precise measurements with very-low-noise apparatus.

Acknowledgment

We thank B Picot for ultrasonic machining of the superconducting ceramic.

References

- [1] White G K 1979 *Experimental Techniques in Low Temperature Physics* 3rd edn (Oxford: Clarendon)
- [2] Blatt F J, Schroeder P A, Foiles C L and Greig D 1976 *Thermoelectric Power of Metals* (New York: Plenum)
- [3] Kaiser A B and Uher C 1991 *Studies of High Temperature Superconductors* vol 7 ed A V Narlikar (New York: Nova Science) p 353
- [4] Roberts R B 1977 *Phil. Mag.* **36** 91
- [5] Uher C and Kaiser A B 1987 *Phys. Rev. B* **36** 5680
- [6] Forro L, Raki M, Henry J Y and Ayache C 1989 *Solid State Commun.* **69** 1094
- [7] Cohn J L, Skelton E F, Wolf S A and Liu J Z 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13140
- [8] Sera M, Shamoto S and Sato M 1988 *Solid State Commun.* **68** 649
- [9] Wang Z Z and Ong N P 1988 *Phys. Rev. B* **38** 7160
- [10] Yu R C, Naughton, M J, Yan X, Chaikin P M, Holtzberg F, Greene R L, Stuart J and Davies P 1988 *Phys. Rev. B* **37** 7963
- [11] Crisp R S, Henry W G and Schroeder P A 1964 *Phil. Mag.* **10** 553
- [12] Pearson W B 1960 *Can. J. Phys.* **38** 1048
- [13] Crisp R S and Rungis J 1970 *Phil. Mag.* **22** 217
- [14] Charalambous M, Chaussy J and Lejay P 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 1759
- [15] Uher C 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 4636
- [16] Caskey G R, Sellmeyer D J and Rubin L G 1969 *Rev. Sci. Instrum.* **40** 1280
- [17] Conan A, Goureaux G and Zoater M 1971 *Rev. Phys. Appl.* **6** 383
- [18] Chaussy J, Guessous A and Mazuer J 1981 *Rev. Sci. Instrum.* **52** 1721
- [19] Wendling N, Chaussy J and Mazuer J 1993 *J. Low Temp. Phys.* **92** 139
- [20] Wendling N, Chaussy J and Mazuer J 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 2878
- [21] Roberts R B and Crisp R S 1977 *Phil. Mag.* **36** 81
- [22] Locatelli M, Lopez J and Nuñez-Regueiro M 1983 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **16** 479
- [23] Jesowski A, Mucha J and Pompe G 1987 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20** 1500
- [24] Childs G E, Ericks L J and Powell R L 1973 *Thermal Conductivity of Solids at Room Temperature and Below*, NBS Monograph p 168
- [25] Barnard R D 1972 *Thermoelectricity in Metals and Alloys* (London: Taylor & Francis)

I-4 Conclusion

Le dispositif de mesure nous a permis de caractériser un nouveau thermocouple Au/AlSi. La mise au point du programme informatique permettant l'acquisition et le traitement des données, a considérablement amélioré les conditions de travail.

Le PTE du thermocouple dans la zone de température 40-350 K varie peu (entre 2 et 3 $\mu\text{V/K}$), ce qui rend son utilisation intéressante. Dans la gamme 10-30 K la valeur du PTE est relativement faible. Mais ce thermocouple étant formé de fils fins se soudant facilement sur les échantillons, son utilisation présente de nombreux avantages par rapport aux autres thermocouples.

REFERENCES CHAPITRE I

- [1] G.K. White
Experimental Techniques in Low Temperature Physics
3rd ed. Clarendon Press, Oxford (1979)
- [2] F.J. Blatt, P.A. Schroeder, C.L. Foiles and D. Greig
Thermoelectric power of metals
Plenum, New York (1976)
- [3] W.G. Henry and P.A. Schroeder
Can. J. Phys. **41**, 1076 (1963)
- [4] V.A. Rowe and P.A. Schroeder
J. Phys. Chem. Solids **31**, 1 (1970)
- [5] G.R. Caskey, D.J. Sellmyer and L.G. Rubin
Rev. of Sci. Instr. **40**, 1280 (1969)
- [6] A. Conan, G. Goureaux and M. Zoater
Rev. Phys. Appli. **6**, 383 (1971)
- [7] V. Shubba and T.G. Ramesh
J. Phys. E **9**, 435 (1976)
- [8] P.C. Eklund and A.K. Mabatah
Rev. of Sci. Instr. **48**, 775 (1977)
- [9] J.P. Troadec, Dang Tran Quan and Y. Colin
Rev. Phys. Appli. **12**, 503 (1977)
- [10] D.R. Zrudsky and A.B. Showalter
Rev. of Sci. Instr. **44**, 497 (1973)
- [11] P.M. Chaikin and J.F. Kwak
Rev. of Sci. Instr. **46**, 218 (1975)
- [12] P. Dordor, E. Marquestaut and G. Vileneuve
Rev. Phys. Appli. **15**, 1607 (1980)
- [13] O. Maldonado
Cryogenics **32**, 908 (1992)
- [14] J. Chaussy, A. Guessous and J. Mazuer
Rev. of Sci. Instr. **52**, 172 (1981)
- [15] A. Guessous
Thèse de l'université scientifique et médicale et l'institut national polytechnique
de Grenoble (1982)
- [16] M. Charalambous, J. Chaussy and P. Lejay
Appl. Phys. Lett. **60**, 1759 (1992)
- [17] R.B. Roberts
Phil. Mag. **36**, 91 (1977)
- [18] F. Terki
Thèse de l'université Joseph Fourier (1993)

CHAPITRE II

ETUDE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE DES FILS D'OR ET D'ALUMINIUM-SILICIUM

II-1 Introduction

La mesure du PTE (et de la conductivité thermique) nécessite une détermination précise des PTE relatif et absolu du couple Au/AlSi.

La technique de mesure choisie nous impose, en théorie, la détermination d'un seul PTE absolu du thermocouple. Cependant, il nous semblait intéressant d'effectuer une étude approfondie des PTE absolus des deux fils du thermocouple. Le PTE absolu de l'alliage aluminium-silicium (AlSi) n'avait jamais été étudié, à notre connaissance. Celui de l'or (Au), plus étudié [1-3], est très sensible à la présence d'impuretés.

L'étude de ces PTE absolus fait l'objet des deux dernières parties de ce chapitre. Ces résultats étant présentés dans deux publications, nous les avons insérées dans les parties correspondantes.

Afin de poser les bases de l'analyse des différents résultats, on rappelle, en première partie, les expressions générales du PTE.

Le dispositif expérimental et la technique de mesure sont présentés en deuxième partie.

II-2 Expressions générales du PTE

A l'équilibre thermodynamique, en l'absence de champs extérieurs, c'est la statistique de Fermi-Dirac qui gouverne la population des électrons dans les bandes de conduction d'un métal.

Lorsque l'on applique une perturbation extérieure (gradient de température, champ électrique ou magnétique) la fonction de distribution qui détermine la densité d'états dans la bande de conduction est alors modifiée. L'équation qui régit l'évolution de la fonction de distribution sous l'effet de champs extérieurs est appelée équation de Boltzman [4-5].

A partir de cette équation et pour un matériau isotrope on détermine :

- la conductivité électronique

$$\sigma = \frac{e^2}{T} K_0 \quad (\text{II.1})$$

où e est la valeur absolue de la charge électronique

- le pouvoir thermoélectrique

$$S = \frac{1}{eT} \left[E_F - \frac{K_1}{K_0} \right] \quad (\text{II.2})$$

où E_F est l'énergie du niveau de Fermi

Les quantités K_n ($n=0$ ou 1) sont les intégrales de transport définies en fonction de l'énergie E des électrons, par:

$$K_n = \frac{-2T}{3m^*} \int_0^\infty \tau(E) E^{n+1} N(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE \quad (\text{II.3})$$

où $\tau(E)$: temps de relaxation

$N(E)$: densité des états

m^* : masse effective de l'électron

Pour les métaux, cas où le régime est dégénéré ($E_F > 5kT$), en utilisant un développement de l'intégrale (II.3) dans l'approximation métallique, on obtient pour le PTE la formule de Mott :

$$S = - \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left(\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial E} \right)_{E_F} \quad (\text{II.4})$$

où k_B est la constante de Boltzmann

Pour une bande parabolique d'électrons délocalisés on a alors :

$$S = - \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left(p + \frac{3}{2} \right) \quad (\text{II.5})$$

où p est le coefficient de dépendance en puissance de l'énergie pour le temps de relaxation ($\tau(E) \propto E^p$)

On retrouve ainsi une formule bien connue pour les métaux, à partir de laquelle on remarque que le PTE métallique de diffusion varie linéairement avec la température et prend des valeurs de quelques microvolts.

Le gradient thermique induit un transport de chaleur par les vibrations du réseau. Dans ces conditions il y a création de phonons qui participent aussi au transport, et il apparaît un courant de phonons allant

de la partie chaude à la partie froide, à l'inverse du gradient de température ∇T . Si on ne considère que les interactions électron-phonon, les électrons sont entraînés par les phonons dans le sens inverse du gradient de température. Ce phénomène de "phonon drag" s'ajoute à la diffusion des électrons, le PTE total est la somme de ces deux contributions :

$$S = S_d + S_g \quad (\text{II.6})$$

où S_d est le PTE de diffusion

S_g est le PTE de "phonon drag"

Le gradient thermique est selon l'axe x , la force exercée sur les phonons est $P_x = -\frac{1}{3} \frac{dU(T)}{dx}$, où $U(T)$ est la densité d'énergie des phonons par unité de volume. A l'équilibre cette force est compensée par une force électrostatique $F_x = -n_0 e E_x$, et on a donc:

$$n_0 e E_x = -\frac{1}{3} C_{ph} \frac{dT}{dx}$$

L'expression de S_g [6] est donnée par :

$$S_g = \frac{1}{3n_0 e} C_{ph} \quad (\text{II.7})$$

où n_0 : densité d'électrons par unité de volume

C_{ph} : capacité calorifique du réseau

Cette interprétation ne met en cause que les interactions phonon-électron (de temps de relaxation τ_{ph-e}). En fait, la valeur de S_g dépend de l'importance relative de la diffusion des phonons par les électrons par rapport à tous les autres mécanismes de diffusion des phonons par les phonons, impuretés ou défauts (de temps de relaxation τ_{ph-x}). Dans ces conditions le PTE de "phonon drag" est donné par :

$$S_g = \frac{1}{3} \frac{C_{ph}}{n_0 e} \left(\frac{\tau_{ph-x}}{\tau_{ph-x} + \tau_{ph-e}} \right) \quad (\text{II.8})$$

A haute température ($T \gtrsim \theta_D$), C_{ph} est constant et τ_{ph-e} est indépendant de la température. Les interactions phonon-phonon sont prépondérantes et on a :

$$S_g = \frac{C}{T} \quad (II.9)$$

A basse température ($T \ll \theta_D$), seules les interactions phonon-electron interviennent, le terme $\frac{\tau_{ph-x}}{\tau_{ph-x} + \tau_{ph-e}}$ est égal à 1 , on a alors :

$$S_g = BT^3 \quad (II.10)$$

D'après les relations (II.6), (II.5), (II.9) et (II.10) et dans la limite des basses et des hautes températures, le PTE total S est donné par les relations :

$$S_{BT}(T) = A_0 T + BT^3 \quad (II.11)$$

$$S_{HT}(T) = A_i T + CT^{-1} \quad (II.12)$$

où A_0 , A_i , B et C sont des constantes. Les indices (0) et (i) pour A [7] ont la même signification que la règle de Matthiessen pour la résistivité où $\rho = \rho_i + \rho_0$ avec ρ_i résistivité due aux phonons thermiques et ρ_0 résistivité due à la diffusion des ondes d'électrons par les défauts statiques.

Ces deux régions se connectent de façon plus ou moins continue autour de $\frac{\theta_D}{10}$ (θ_D étant la température de Debye), où le PTE $|S|$ atteint un maximum.

II-3 Dispositif de mesure

Pour la détermination des PTE absolus de Au et AlSi nous avons choisi le montage suivant (figure II.1).

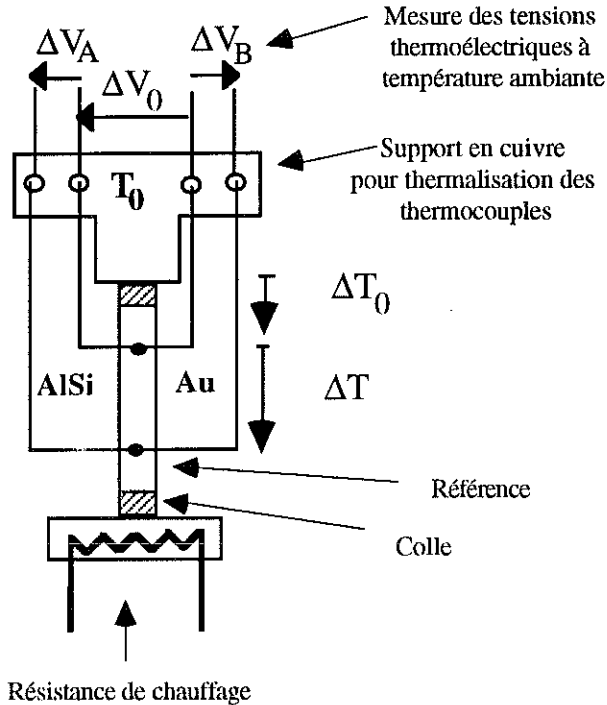


figure II.1 : Dispositif de mesure des PTE absolus

Les fils du thermocouple sont collés à la laque argent sur un matériau de référence, et les PTE absolus sont mesurés par rapport à celui-ci. Ce matériau doit être connecté thermiquement et électriquement d'un côté au porte-échantillon, et de l'autre à une résistance de chauffage. Pour cela, nous utilisons de la colle conductrice epoxy argent (Eccobond solder 56C Emerson and Cuming).

Les tensions des thermocouples sont mesurées à l'aide de nanovoltmètres Tekelec, type TE 925.

En appliquant un gradient de température ΔT de l'ordre de 2 à 3% de T , et en mesurant les trois tensions thermoélectriques :

$$\begin{aligned}\Delta V_A &= (S_{\text{AlSi}} - S_X) \cdot \Delta T \\ \Delta V_B &= (S_{\text{Au}} - S_X) \cdot \Delta T \\ \Delta V_0 &= (S_{\text{AlSi}} - S_{\text{Au}}) \cdot \Delta T_0\end{aligned}$$

On déduit :

- Le gradient de température ΔT :

$$\Delta T = \frac{|\Delta V_A - \Delta V_B|}{|S_{AlSi/Au}|}$$

- La température moyenne de l'échantillon T_m :

$$T_m = T_0 + \frac{\Delta V_0}{|S_{AlSi} - S_{Au}|} + \frac{1}{2} \cdot \Delta T$$

- Les PTE absolus des fils d'Au et d'AlSi à la température T_m :

$$S_{AlSi} = S_X + \frac{\Delta V_A}{\Delta T}$$
$$S_{Au} = S_X + \frac{\Delta V_B}{\Delta T}$$

où S_X est le PTE absolu du matériau de référence

Les sorties des nanovoltmètres sont reliées à un ordinateur permettant l'acquisition des tensions ainsi que le traitement des données. La mesure se fait selon le schéma suivant :

- Prise des "faux zéros" des trois nanovoltmètres
- Mesure de la puissance (mesure de I et U)
- Prise des trois tensions thermoélectriques
- Mesure de la température T_0

L'étude des PTE s'est effectuée selon les étapes suivantes :

1ère étape: Mesure des PTE par rapport à un barreau de plomb (Azarko 5N) de 1 K à 350 K: les valeurs de S_{Pb} étant données par la table de Roberts [8], on obtient les valeurs de S_{AlSi} et S_{Au} de 1 K à 350 K.

2ième étape : Mesure des PTE par rapport à une céramique d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ synthétisée au laboratoire. L'utilisation de supraconducteurs à haute température critique comme matériau de référence pour la mesure du PTE présente de nombreux avantages [9]. En dessous de la température critique (T_c), le PTE de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est nul, on obtient alors une mesure directe des PTE absolus de Au et AlSi de 1 K à 90 K. Dans cette zone de température, nous avons donc pu ajuster nos valeurs de S_{AlSi} et S_{Au} déduites du plomb.

Les résultats obtenus sont présentés figure II.2. Pour chaque PTE, S_{AlSi} et S_{Au} , on constate une déviation systématique se situant entre 0.15 et 0.20 $\mu\text{V/K}$ entre les deux mesures (par rapport à Pb et par rapport à l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) entre 40 K et 90 K. Nous avons attribué ce décalage des mesures par rapport au plomb, à la présence d'impuretés dans le fil. En décalant nos résultats par rapport au plomb de +0.15 $\mu\text{V/K}$, on constate qu'il y a alors un bon recouvrement des deux mesures dans la zone 40-90 K. L'absence de points entre 20 K et 30 K est due à la faible valeur du PTE relatif du thermocouple, ne permettant pas une analyse des résultats dans cette zone de température.

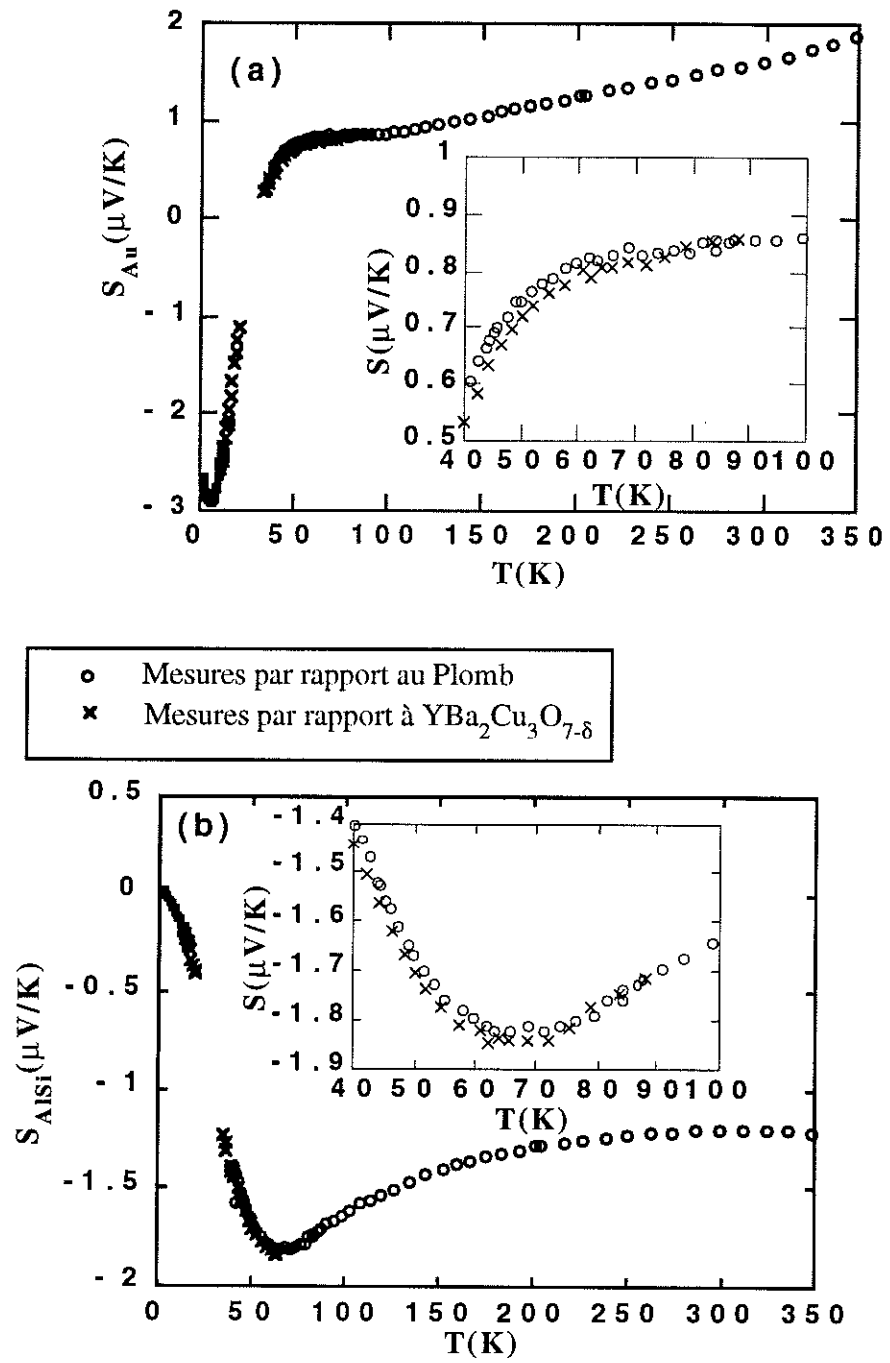


Figure II.2 (a): PTE absolu du fil Au
(b): PTE absolu du fil AlSi

II-4 Analyse des PTE absolus

II-4-a-Introduction

Pour étayer notre étude des PTE absolus, nous avons mesuré pour chaque fil du thermocouple les variations de résistivité en fonction de la température. L'ensemble de ces travaux est synthétisé dans les deux publications insérées comme paragraphes (II-4-b) et (II-4-c) de ce chapitre.

Nous résumons, ci-dessous les points principaux.

i) Fil AlSi

Selon l'analyse chimique donnée par le fabricant les fils d'aluminium ont une concentration atomique en silicium de $1 \pm 0.05\%$, les principales impuretés (Fe et Cu) ont une concentration inférieure à 10 ppm, et celle des impuretés totales est inférieure à 100 ppm.

Plusieurs propriétés de l'alliage aluminium-silicium ont été étudiées [10-15], mais peu d'études existent sur l'influence du silicium sur le PTE de l'aluminium à basse température. La loi en $A_0T + BT^3$ (relation II.11) ne s'applique à nos résultats qu'entre 4 K et 7 K. Des comportements similaires ont déjà été observés à basse température sur des alliages AlMg [16,17]. Nous avons constaté que dans cette gamme de température le signal issu du thermocouple est confondu avec le bruit, et qu'une précision de mesure supérieure à 5% est nécessaire.

ii) Fil Au

Pour les fils d'or, d'après le fabricant, les impuretés totales sont inférieures à 100 ppm, avec une concentration en fer de 5 ppm environ.

A basse température, la présence d'impuretés magnétiques (comme le fer), donne lieu à un troisième terme ($\frac{S_0T}{T+0.2}$ où S_0 est fonction du pourcentage d'atomes de fer dans l'or) dans l'équation (II.11) [18]. La concentration en fer calculée est de ≈ 18 ppm. Cette nouvelle loi représente bien nos résultats entre 1.3 K et 20 K.

La loi en $A_1T + BT^{-1}$ (relation II.12) s'applique à nos résultats sur une large gamme de température (entre 80 et 350 K).

II-4-b- Résistivité et PTE d'un fil d'AlSi 1 at.% entre 1.3 et 350 K (publication 2)

Journal of Low Temperature Physics, Vol. 90, Nos. 1/2, 1993

Thermoelectric Power and Resistivity of Al-1 at % Si Thin Wires Between 1.3 and 350 K

N. Wendling, J. Chaussy, and J. Mazuer

*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, Laboratoire Associé à l'Université
Joseph Fourier, C.N.R.S., B.P. 166, Grenoble Cédex 9, France*

(Received June 25, 1992; revised August 5, 1992)

We have measured the thermoelectric power (TEP) of a commercially available Al-1 at % Si wire, 25 μm in diameter, usually used to interconnect circuits by ultrasonic welding. Our results enable wire to be used as a reference material for thermoelectric measurements. This can be very convenient to study small samples (10–100 μm), where it is difficult to work with lead which is the widely used reference. The resistivity ratio between room temperature and 4.2 K has been determined as well as the variation of the resistivity with the temperature in the low temperature range. TEP results are discussed in the frame of the classical phenomenological model in which the TEP is the sum of a diffusion and a phonon drag terms.

1. INTRODUCTION

The thermoelectric power (TEP) of pure aluminum^{1,2} as well as that of a number of its alloys with low concentrations of magnetic^{3,4} or nonmagnetic atoms^{5–9} has been widely studied during the past 20 years. The first results on pure Al¹ which were used as a reference for Al alloys have been corrected² after a precise calibration of the TEP of lead had been performed.¹⁰ But there is a lack of results on the influence of Si alloying on the low temperature TEP of Al, although other transport properties of AlSi alloys have been published, including resistivity,^{11,12} Hall effect,^{12–14} and magnetoresistance.¹⁴ Reports are also available on the superconducting properties of fast quenched AlSi samples over a wide range of Si concentrations^{15,16} showing an enhancement of critical temperatures when increasing the solute ion concentration, with a maximum of 6.2 K for 30 at % of Si.

We have not undertaken a systematic study of the influence of Si atoms on the TEP of AlSi alloys; rather we have focused on a Al-1 at % Si polycrystalline alloy which is commercially available (type 1–3% from Heraeus, Germany) in the form of thin wire 25 μm in diameter. From the manufacturer's

analysis, the atomic Si concentration is $1\% \pm 0.05\%$. Main impurities (Fe and Cu) are less than 10 ppm and total impurities are less than 100 ppm. Such wires are often used to interconnect semiconductor devices by ultrasonic bonding.

Our measurements allow the determination of the absolute value of the TEP, so that it will be possible to use these AlSi wires as a reference to measure the absolute TEP of small samples, less than $100\ \mu\text{m}$. For such low dimensions, it is indeed somewhat difficult to prepare and to connect small wires of pure lead which is the usual TEP reference metal.¹⁰

2. PRELIMINARY RESISTIVITY MEASUREMENTS

We first measured the room temperature and residual resistivities ρ_{300} and ρ_0 of the wire. Experiments have been made on five pieces, 8–15 mm in length, by using the classical four-contacts technique. We found $\rho_{300}/\rho_0 = 9.15 \pm 0.15$. The resistivity values are known with less accuracy due to the geometrical factor. We obtained $\rho_{300} = 3.3 \pm 0.3\ \mu\Omega\text{ cm}$, in good agreement with previous results.¹² The corresponding residual resistivity leads to an increase in resistivity of $0.36\ \mu\Omega\text{ cm}$ per at % Si, a value which is 50% less than recent experimental results¹⁴ but which agrees very well with the theoretical value deduced from a free electron model.¹⁷ It has also been shown¹⁴ that the scattering on the Si atoms mainly concerns the electrons of the third zone of the Fermi surface of Al. So our results might mean that only the free electron-like portion of the Fermi surface would be of significant importance in determining the resistivity of dilute AlSi alloys, as is the case for pure Al.¹³

Our resistance measurements in the low temperature region are shown in Fig. 1. The critical temperature taken at the middle of the 10–90% resistance values is $T_c \approx 1.23\text{ K}$, with a transition width of 13 mK. The small increase in T_c with respect to the value for pure Al, although not significant, goes nevertheless in the same way as previous studies.¹⁵

3. TEP MEASUREMENTS

The experimental arrangement is based on a modified differential method described elsewhere.¹⁸ Its main feature is to apply a small ($\sim 2\text{--}3\%$) temperature gradient ΔT along a reference material, the resulting thermoelectric voltage ΔV being picked up with two leads made of the AlSi wire under study, so that

$$\Delta V = (S_{\text{AlSi}} - S_{\text{ref}}) \Delta T$$

S_{AlSi} and S_{ref} are the absolute values of the TEP of the wire and of the reference material. ΔV is measured by a nanovoltmeter (type TE925,

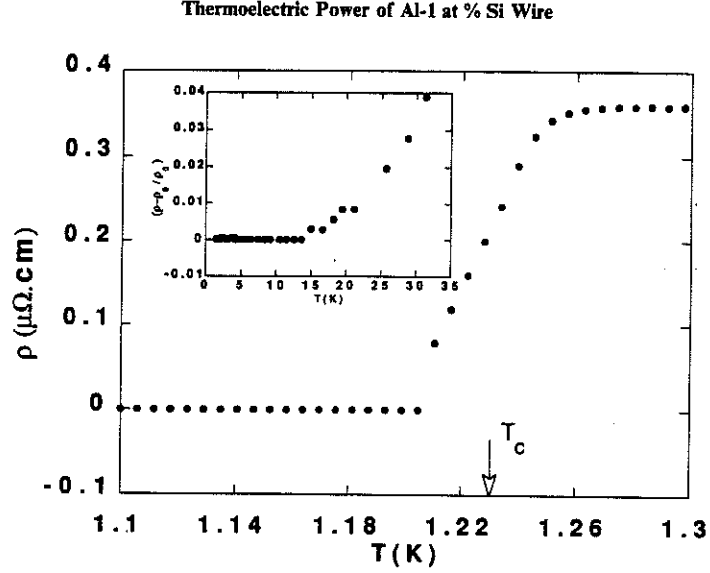


Fig. 1. The residual resistivity of the Al-1 at % Si wire. The insert shows the relative increase of the resistivity with respect to the residual resistivity ρ_0 when T is increasing.

Tekelec, France) on which we made some internal and external improvements to reduce the noise.¹⁸ ΔT is deduced from the voltage of a new AlSi/Au thermocouple previously calibrated in our laboratory.¹⁹

As a reference material, interest in the use of high critical temperature superconducting ceramics has been already emphasized.²⁰ Here, for our experiments below 80 K, a small bar of a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramic with $T_c \simeq 92$ K was prepared in our laboratory. Calibration at temperatures above $\simeq 80$ K has been done, with respect to pure lead (99.999% from Azarko, USA) and by using the Roberts' thermoelectric scale,¹⁰ as is now usual.

We also made measurements with Pb below 80 K to compare with the absolute TEP obtained from $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. A systematic deviation of $\simeq 0.15$ μV appeared between the two runs between 40 and 90 K. The same deviation is also observed when measuring a gold wire.¹⁹ We attribute the discrepancy to a modification of the TEP of lead due to the presence of a small amount of impurities, our lead being only 5N grade, compared to the 6N grade used by Roberts.¹⁰ So the values of S_{AlSi} deduced from our measurements with respect to Pb have been shifted upward by 0.15 μV . The results are shown on Fig. 2. We can see that there is a satisfying overlap of the results in the transition region between high and low temperatures. The absence of experimental points between ~ 20 and 33 K is due to the low

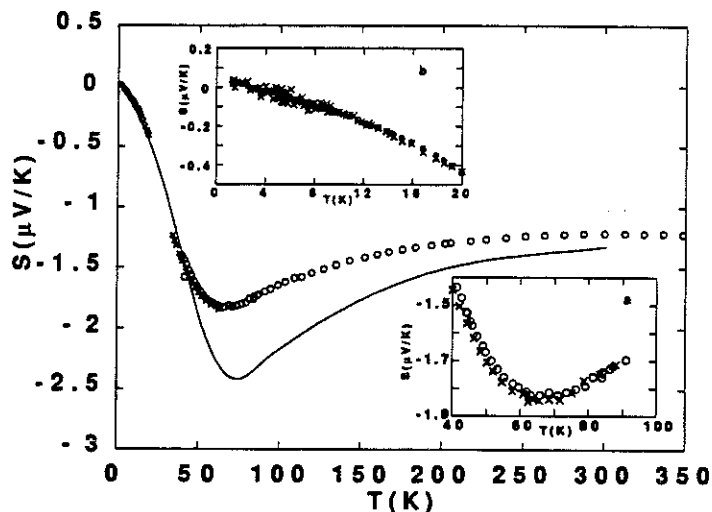


Fig. 2. Variations with the temperature of AlSi TEP. The solid line show the results for pure Al.² x, measurements with respect to superconducting ceramic YBa₂Cu₃O_{7-δ}, ○ measurements with respect to pure lead. Insert (a): overlap between the two calibrations. Insert (b): expansion of the low temperature range: (●) calibration obtained with respect to gold wire (see text).

value of the voltage of the couple AlSi/Au in this range, leading to a lack of precision in measuring ΔT .

In both configurations reproducible results have been obtained on several samples taken from one spool of wire.

Above 33 K, the relative temperature gradient along the reference material was always less than $\Delta T/T \sim 3\%$. Precision on the absolute TEP is estimated to $\sim 5\%$. Below 20 K, we progressively increase $\Delta T/T$ up to $\sim 10\%$ at the lowest temperatures, to get a signal out of the noise which was typically of several nV. Nevertheless the results obtained by direct measurements exhibit a relatively large dispersion, due to the low value of the TEP of AlSi in this range. Root mean square calculations could give a smooth curve but we prefer to proceed to another determination of S_{AlSi} by comparing the TEP values of the couple AlSi/Au with those of Au.¹⁹ The results are shown in the insert of Fig. 2. They clearly show that the TEP of AlSi changes sign at around 3 K to become slightly positive just above the superconducting transition.

4. ANALYSIS OF THE EXPERIMENTAL RESULTS

From the classical phenomenological analysis¹³ we can consider S as being the sum of two contributions: the diffusion S_d and the phonon drag S_g TEP:

$$S = S_d + S_g \quad (1)$$

S is very sensitive to the nature of the scattering centers for electrons and phonons so that simple formulae can be used only for the low and high temperature limits where only one type of scattering is generally present. We can therefore write:

$$\text{at low temperatures} \quad S_{LT}(T) = A_o T + B T^3 \quad (2)$$

$$\text{at high temperatures} \quad S_{HT}(T) = A_i T + C T^{-1} \quad (3)$$

The first and second terms express S_o and S_g respectively.

A_o , A_i , B and C are constants. The subscripts o and i for A are used as in Ref. 2 with the same signification as in Matthiessen's rule for resistivity $\rho = \rho_o + \rho_i$. These two regions connect in a more or less complicated way in a temperature range around $\theta_D/10$ (θ_D = Debye temperature) where $|S|$ exhibits a maximum.

In comparison, we have reported on Fig. 2 the values for pure Al from Ref. 2. Relation 3 is verified between 200 K and 350 K, with $A_i = -2 \text{ nV K}^{-2}$ and $C = -185 \text{ } \mu\text{V}$. The ratio S_g/S_o , of order unity at 300 K, is not very far from what has been observed for pure Al for which $A_i \simeq -3 \text{ nV K}^{-2}$ and $C \simeq -230 \text{ } \mu\text{V}$.^{1,2}

Turning now to the low temperature range, as shown on Fig. 3, it can be seen that relation (2) fits our experimental results satisfactorily only

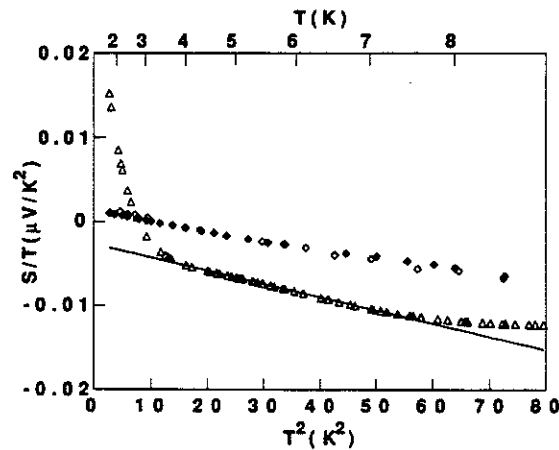


Fig. 3. S/T versus T^2 : Δ , our results for Al-1 % Si, and $\diamond$, Al-0.8 % Mg from Ref. 6. $\blacklozenge$, Al-0.5 % Mg from Ref. 8.

between 4 and 7 K. The observed deviation from linearity of the plot S/T versus T^2 implies that either S_d or S_g (or both) increase out of the validity range of Eq. (2). This has been widely observed previously on Al and its alloys on the wide of increasing temperatures^{2,6-9} more rarely and in a smoother way on the low temperature side.⁸ No interpretation has appeared to be definitive up to now. Some authors have attributed the deviation at increasing temperatures to a modification of the coefficient A_0 when the scattering of electrons by phonons becomes effective.⁶ Others have clearly invoked the variation with temperature of the coefficient B , associated with the increase of the wave vector of the thermally excited phonons. Such a long wave vector could then connect electronic states from parts of the Fermi surface having different curvatures.^{5,9}

When referring to our resistivity measurements (Fig. 1) we observe that the residual resistivity ρ_0 is already reached at 14 K. At 20 K, the ideal resistivity is only $\sim 1\%$ of ρ_0 . So the scattering on the impurity Si atoms is clearly preminent in this range and it is most unlikely that phonon scattering of electrons could modify A_0 at temperatures below 14 K. Recent theoretical calculations²¹ have confirmed that A_0 would remain constant over a wider range for impure metals. For the AlSi wire, it seems then that we have to attribute the deviation from relation (2) to the phonon drag term. We have no clear explanation for the deviations at low temperature. Similar but weaker deviations have been previously observed for a series of AlMg alloys⁸ for which the discrepancies seemed to decrease when increasing the solute concentration. More precise measurements are necessary down to the superconducting transition temperature where the TEP falls to zero to allow a determination of $S(T)$ curve at very low temperature.

From Fig. 3, we can deduce the values $A_0 = -2.7 \text{ nV K}^{-2}$ and $B = -0.16 \text{ nV K}^{-4}$. This last value is $\simeq 14\%$ greater than the B values calculated for pure Al^{2,6} and for AlMg alloys.^{6,8} In order to emphasize the modifications induced by the Si atoms on the TEP of pure Al, we have plotted (Fig. 4) the difference $\Delta S = S_{\text{AlSi}} - S_{\text{Al}}$. S_{Al} has been taken from Ref. 2. We also report for comparison previous results on Al-0.5 at % Mg obtained by direct measurement of ΔS .⁵ Both curves show the same qualitative structure typical of a number of Al-based alloys:^{5,9} a small decrease of the absolute amplitude of S at $T \lesssim 10 \text{ K}$, then an increase between 10 and 50 K followed by another decrease due to the well known reduction of the phonon drag peak by impurities.¹³ One might think that as the atomic mass increases when going from Mg to Si, but is close to that of Al, the modifications of the phonon drag TEP of Al due to these elements would remain weak, with a more sensitive influence for Si. This appears to be the case when referring to the B and ΔS values (Fig. 4). The reduction in the phonon drag peak is actually weak: for example 0.1 at % Zn or Ag⁵ induce almost the same reduction as

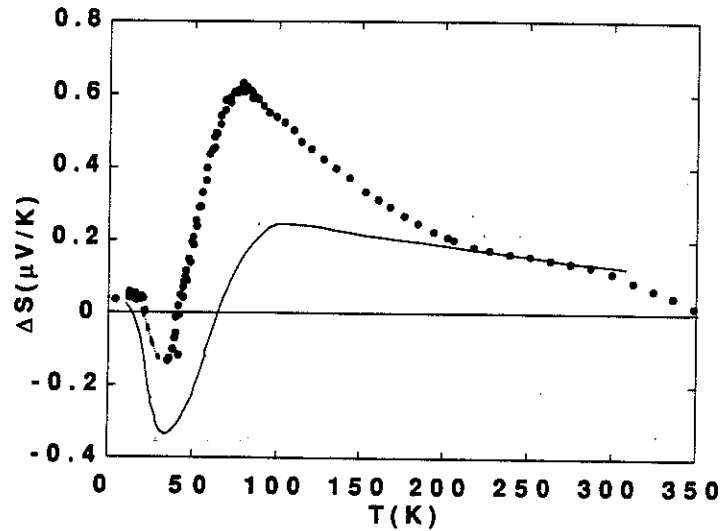


Fig. 4. Variations with the temperature of the difference $\Delta S = S_{\text{AlSi}} - S_{\text{Al}}$. The solid line shows the same difference for an Al-0.5 % Mg alloy.⁵

1 at % Si. $\Delta S > 0$ at $T \lesssim 15$ K is associated with the higher value of $A_0 \approx -2.7 \times 10^{-9} \text{ V K}^{-2}$ with respect to the corresponding value for pure Al ($-10^{-8} \text{ V K}^{-2}$ from Ref. 6). Such a tendency for A_0 to rise to positive values upon increasing solute concentration has been previously reported on AlMg^{6,8} and AlZn.⁹ This variation has been attributed to a possible clustering of the solute atoms,^{6,9} an analysis which, if it were confirmed, would be more suitable for Si, an element with a much lower solubility in Al than Mg and Zn.²² Yet the situation is far from clear since the concentration dependence of A_0 seems to be absent with Ge⁹ which also has a low solubility in Al. But it is true that the ability to form clusters is mainly related to the conditions of sample elaboration.

5. CONCLUDING REMARKS

From a practical point of view, our calibration allows the use of thin Al-1 % at Si wires as reference material for TEP measurements (Table I). Such thin wires are particularly convenient for ultrasonic welding on small samples, for which it is difficult to work with lead, the usual reference material. Their TEP exhibit a very smooth variation with temperature from 70 to 350 K. So they can be used to determine the anisotropy of the TEP of small crystals of high critical temperature superconductors. For these

TABLE I
Value of AlSi TEP between 1 and 350 K

T (K)	S_{AlSi} ($\mu\text{V/K}$)	T (K)	S_{AlSi} ($2\mu\text{V/K}$)
1.0	0.038	35	-1.272
1.5	0.031	40	-1.441
2.0	0.023	45	-1.570
2.5	0.014	50	-1.680
3.0	0.005	55	-1.762
3.5	-0.004	60	-1.813
4.0	-0.014	65	-1.835
4.5	-0.024	70	-1.833
5.0	-0.033	75	-1.811
5.5	-0.043	80	-1.778
6.0	-0.053	90	-1.702
6.5	-0.063	95	-1.669
7.0	-0.072	100	-1.640
7.5	-0.082	110	-1.591
8.0	-0.091	120	-1.543
8.5	-0.101	130	-1.499
9.0	-0.111	140	-1.459
10	-0.131	150	-1.423
11	-0.152	160	-1.391
12	-0.175	170	-1.363
13	-0.199	180	-1.339
14	-0.227	190	-1.318
15	-0.257	200	-1.315
16	-0.290	210	-1.301
17	-0.327	220	-1.281
18	-0.368	230	-1.264
19	-0.411	240	-1.251
20	-0.459	250	-1.240
21	-0.509	260	-1.232
22	-0.562	270	-1.225
23	-0.617	280	-1.221
24	-0.675	290	-1.218
25	-0.733	300	-1.217
26	-0.793	310	-1.217
27	-0.852	320	-1.218
28	-0.912	330	-1.221
29	-0.970	340	-1.224
30	-1.027	350	-1.229

materials, TEP results vary a lot among the different published papers, particularly for measurements in the *ab* plane. These variations are most likely due to the various oxygen concentrations and the crystallographic quality of the crystals, but also to the use of uncalibrated reference material. Our calibration of the AlSi wires could eliminate the influence of this last parameter. The behavior of the low temperature TEP of AlSi has to be clarified. This implies the capability to measure very low thermoelectric voltage. Work is in progress in this way to build an experimental set up with low noise and high sensitivity.

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to thank P. Lejay for elaboration of the superconducting ceramic and B. Picot for ultrasonic machining of the ceramic.

REFERENCES

1. R. J. Gripshover, J. B. Vanzytveld, and J. Bass, *Phys. Rev.* **163**, 598 (1967).
2. R. B. Roberts and R. S. Crisp, *Phil. Mag.* **36**, 81 (1977).
3. G. Boato and J. Vig, *Solid State Commun.* **5**, 649 (1967).
4. I. Holwech and V. Sollien, *Phys. State. Sol.* **34**, 403 (1969).
5. R. P. Huebener, *Phys. Rev.* **171**, 634 (1968).
6. A. R. de Vroomen, C. van Baarle, and A. J. Cuelenaere, *Physica* **26**, 19 (1960).
7. R. S. Averback, C. H. Stephan, and J. Bass, *J. Low Temp. Phys.* **12**, 319 (1973).
8. T. Fujita and T. Ohtsuka, *J. Low Temp. Phys.* **29**, 333 (1977).
9. K. Böning, *Proc. 11th International Conference on Thermoelectricity in Metallic Conductors*, F. J. Blatt and P. A. Schroeder, eds. (Plenum, New York, 1978) p. 333.
10. R. B. Roberts, *Phil. Mag.* **36**, 91 (1977).
11. F. R. Fickets, *Cryogenics* **11**, 349 (1971).
12. J. M. Bradley and J. Stringer, *J. Phys. F* **4**, 839 (1974).
13. R. D. Barnard and A. E. E. Abdel Rahiem, *J. Phys. F* **10**, 2739 (1980).
14. P. Papazisi, A. Travlos, and C. Papastaikoudis, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 6189 (1990).
15. C. C. Tsuei and W. L. Johnson, *Phys. Rev. B* **9**, 4742 (1974).
16. J. Chevrier, D. Pavuna, and F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. B* **36**, 9115 (1987).
17. Y. Fukai, *Phys. Rev.* **186**, 697 (1969).
18. J. Chaussy, A. Guessous, and J. Mazuer, *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 1721 (1981).
19. N. Wendling, J. Chaussy, J. Mazuer, to be published.
20. C. Uher, *J. Appl. Phys.* **62**, 4636 (1987).
21. W. Hänsch, *Phys. Rev. B* **31**, 3504 (1985).
22. M. Morinaga, S. Nasu, H. Adachi, J. Saito, and N. Yukawa, *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 6817 (1991).

II-4-c- Résistivité et PTE d'un fil d'Au entre 1.3 et 350 K
(publication 3).

Thin gold wires as reference for thermoelectric power measurements of small samples from 1.3 K to 350 K

N. Wendling, J. Chaussy, and J. Mazuer

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, laboratoire associé à l'Université Joseph Fourier, CNRS, 38042 Grenoble-Cédex 9, France

(Received 27 July 1992; accepted for publication 1 December 1992)

We measured the absolute thermoelectric power (TEP) of a thin gold wire between 1.3 and 350 K. Low-temperature measurements of the electrical resistivity of the wire have been performed and used to determine the Fe concentration and to discuss the low-temperature behavior of the TEP. Comparison with previous measurements on pure gold is given. With this calibration, these thin gold wires are quite suitable as reference for TEP measurements on small samples on which they can be easily bonded with thermosonic or ultrasonic bonders. More specifically these results are very convenient for thermoelectric measurements on high critical temperature superconductors, by using the relation $S(T) = 5 \times 10^{-3} T + 38 T^{-1}$ ($\mu\text{V K}^{-1}$) as a reference for the TEP of the gold leads between 80 and 350 K.

I. INTRODUCTION

Thin gold wires are commonly used in electronic circuits as electrical connections between semiconductor devices. Thermosonic and ultrasonic bonders are commercially available and can also be very convenient in experimental physics to connect small samples to the measurement circuit. It then becomes possible to measure the transport properties of samples with dimensions of the order $0.1 \times 0.1 \times 0.02 \text{ mm}^3$.¹ Field-dependent resistivity has been so measured on small crystals of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.² But when one wants to accede to the thermoelectric power (TEP) one needs a reference material the TEP of which is known. Pure lead has been the TEP reference for measurements up to 350 K for more than thirty years and the absolute scale of thermoelectricity of Roberts³ correcting the previous calibration of Christian *et al.*⁴ is now universally accepted.

Yet, for measurements on small samples, it is not very easy to prepare thin wires of pure lead and to connect them with a good electrical and thermal contact to the samples. It is of interest to us to proceed to a calibration of commercial thin gold wires which can be easily bonded. Such calibration could be very useful in eliminating a possible contribution to the discrepancy between the published results on the TEP of high critical temperature materials as it is observed for example on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.⁵ In this compound, the TEP is low (on the order a few $\mu\text{V K}^{-1}$) and it changes from negative to positive values when the oxygen concentration decreases.

The TEP of gold has already been widely studied with particular interest in the low-temperature range where dilute magnetic impurities give rise to large negative thermopower.⁶⁻¹⁰ Results on pure gold are also available up to room temperature.^{11,12} Comparison will be given with the present results which concern a less pure material with high dislocation density.

II. EXPERIMENTAL RESULTS

All our measurements have been performed on a thin gold wire 17.5 μm in diameter (type CHTB 0.5%-2.5%

from Heraeus, Germany). From purchaser's analysis, total impurities are less than 100 ppm. As a preliminary experiment we first measure the room temperature and residual electrical resistivities of 4 pieces, around 10 mm in length, by using the classical four contacts technique. We found $\rho_{300}/\rho_{4.2} = 27.1 \pm 0.5$ which is a relatively low value when referring to the relatively high purity of the material, and we expect the wire to exhibit a high dislocation density. Measurements of the variations $\rho(T)$ of the resistivity versus temperatures have been performed in the low-temperature range and reported in Fig. 1. The resistivity minimum is characteristic of the Kondo effect and is related to Fe atoms with nominal concentration, from purchaser analysis less than 5 ppm.

TEP measurements have been performed using a modified differential method described elsewhere.¹³ The main feature of this method is to apply a small (typically 2%-3%) temperature increment ΔT not to the material to be analyzed (i.e., the gold wire) but along a reference material. The resulting thermoelectric voltage ΔV is measured with a nanovoltmeter connected to the reference by two pieces of the studied Au wire so that

$$\Delta V = (S_{\text{Au}} - S_{\text{ref}}) \Delta T.$$

S_{Au} and S_{ref} are the absolute values of the TEP of the wire and of a reference material. ΔV is measured by a nanovoltmeter (type TE925, Tekelec, France) for which we proceeded to some internal and external improvements to reduce the noise.¹³ Over the whole temperature range of our experiments, ΔT is deduced from the voltage of a new AlSi/Au thermocouple previously calibrated at our laboratory.¹⁴ We briefly summarize the general behavior of this couple. Between 1.5 and 10 K, the relative TEP ($S_{\text{Au}} - S_{\text{AlSi}}$) is negative on the order of $-3 \mu\text{V K}^{-1}$. It then rapidly increases and goes through zero at $\sim 23 \text{ K}$. As a result there will be a loss of sensitivity in measuring a small increment ΔT from a temperature T in the range 15-35 K, but a quite acceptable sensitivity is recovered in the high temperature region. From 50 to 350 K, the TEP exhibits a smooth variation between 2.5 and 3 $\mu\text{V K}^{-1}$. It is very

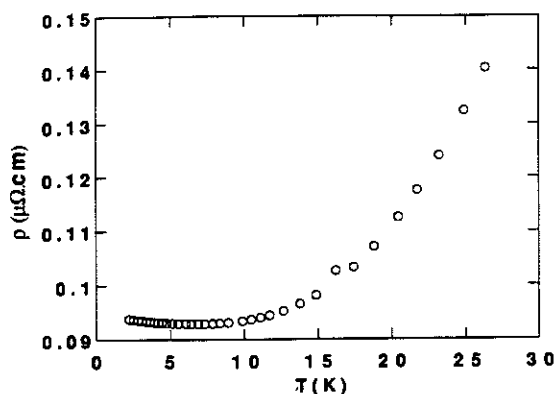


FIG. 1. Variations of the low temperature resistivity of thin gold wires as a function of temperature.

convenient in measuring nonisothermal properties of high temperature superconductors, for example.

As reference material, interest in the use of high critical temperature superconducting ceramics has already been emphasized.¹⁵ Here, for our experiments below 80 K, a small bar of a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramic with $T_c \approx 92$ K was prepared at our laboratory. Calibration at temperatures above ≈ 80 K has been made, with respect to pure lead (99.999% from Azarko, USA) and by using the Roberts' thermoelectric scale.³

We also made measurements with Pb below 80 K to compare with the absolute TEP obtained from $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. From 40 to 90 K, we observed a systematic deviation of $\approx 0.15 \mu\text{V K}^{-1}$ between the TEPs of Au vs Pb and Au versus the high temperature superconductor. The same difference is also observed from 40 K to 90 K between the TEPs of AlSi vs Pb and AlSi versus the superconducting ceramic.¹⁶ We have then attributed the discrepancy to a modification of the TEP of lead due to the presence of a small amount of impurity, our lead being only 5 N grade, compared to the 6 N grade used by Roberts.³ So the values of Au deduced from our measurements with respect to Pb have been shifted upward of $0.15 \mu\text{V K}^{-1}$. The results are shown in Fig. 2. We can see that there is a satisfying overlap of the results in the transition region between the high and low temperature. The lack of an experimental point between ~ 20 and 33 K is due to the low value of the voltage of the couple AlSi/Au in this range, leading to a decrease of precision in measuring ΔT . Out of this range, accuracy on the absolute TEP is estimated to $\sim 5\%$.

III. DISCUSSION

At low temperatures and from a semi-empirical analysis, the variations with the temperature of the TEP of noble metals containing dilute magnetic impurities, notably iron, can be expressed as the sum of three terms:

$$S(T) = A_0T + BT^3 + S_0T/(T + T_0). \quad (1)$$

The first two that we will further discuss are the classical diffusion S_d and phonon drag S_{ph} terms.¹⁷ The third, first

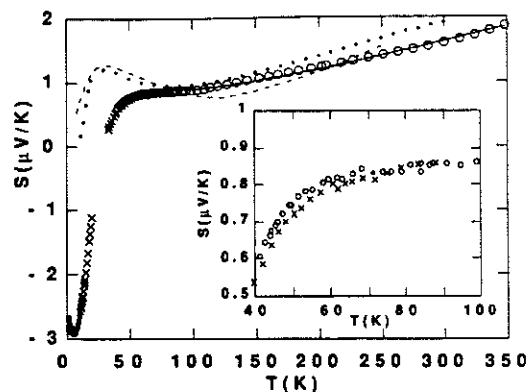


FIG. 2. Variations vs T of the TEP of gold present measurements with respect to superconducting ceramic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\times$) and to pure lead ($\circ$). The solid line is a fit of our results with the equation: $S(T) = 5 \times 10^{-3}T + 38T^{-1}$ ($\mu\text{V K}^{-1}$). Previous results on pure gold are also given: dashed line (from Ref. 11) dotted line (from Ref. 12). The inset shows the overlap between the two calibrations.

proposed by Guenault,¹⁸ is added to take account of the scattering of electrons by the moments of the localized magnetic atoms, i.e., the Kondo effect. The constant S_0 is a function of the amount of iron atoms in gold. It can be determined by using the results of Berman and Kopp,⁷ who show that the characteristic TEP of Fe in Au may be written

$$S_{\text{Fe}} = -15T/(T + 0.2) \mu\text{V K}^{-1}. \quad (2)$$

When several scattering mechanisms are involved, the Nordheim-Görter rule applies and

$$S(T) = \frac{\sum_k \rho_k S_k}{\sum_k \rho_k}.$$

In the residual resistivity range, one may separate the contribution of iron atoms from other contributions to scattering:

$$S(T) = \frac{\rho_{\text{Fe}} S_{\text{Fe}}}{\rho_{\text{mes}}} + \frac{\rho_I S_I}{\rho_{\text{mes}}} \quad (3)$$

with $\rho_{\text{mes}} = \rho_{\text{Fe}} + \rho_I$. From the work of Laborde¹⁹ we know that the specific resistivity of Fe in Au at 2 K is $1.1 \text{ n}\Omega \text{ cm}(\text{ppm})^{-1}$ with a slope equal to $0.028 \text{ n}\Omega \text{ cm K}^{-1}(\text{ppm})^{-1}$. So we deduce from our resistivity measurements (Fig. 1) that the iron concentration in the wire is around 18 ppm, which is almost four times the concentration given by the purchaser. Putting these numerical values in relation (3) and using relation (2) to calculate S_0 , we find that the contribution of Fe atoms to the TEP of the wire is around $-2.9 \mu\text{V K}^{-1}$ at 2 K. This value is not far from the measured TEP, which is in agreement with the well known predominance of the Fe scattering in this temperature range. This confirms the validity in this case of directly applying the Nordheim-Görter rule to determine the Fe concentration^{20,21} under the assumption that the TEP is totally due to Fe.

The constant S_0 in relation (1), as deduced from the above calculations is $-3.2 \mu\text{V K}^{-1}$. Relation (1) applies

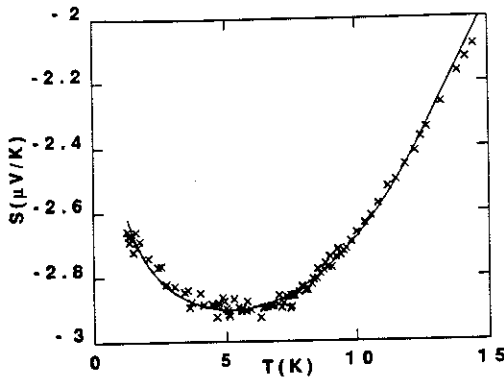


FIG. 3. Low temperature TEP of gold wire as a function of temperature. The solid line is a fit with the equation: $S(T) = -10^{-2}T + 0.38 \times 10^{-3}T^3 - 37/(T+0.2)$ ($\mu\text{V K}^{-1}$).

very well to our results between 1.3 and 13 K (Fig. 3). The best fit gives $S_0 = -3.0 \mu\text{V K}^{-1}$ which is not very far from the above result. The corresponding values of A_0 and B are, respectively, -10 nV K^{-2} and 0.38 nV K^{-4} . The first is not very significant for it is very sensitive to the temperature range for which the fit is calculated and also to the S_0 value. It is nevertheless of the same order of the theoretical value $A_0 = -\pi^2 k_B^2 / 3eE_F = -4.44 \text{ nV K}^{-1}$ for a free electrons metal (k_B is the Boltzmann constant, e the absolute value of the electronic charge; the Fermi energy $E_F = 5.5 \text{ eV}$ for gold²¹). As usual for metals,²² we have taken for the phonon drag TEP a T^3 law, which is in good agreement with our experimental results. The cubic temperature dependence arises from a simple analysis of free electrons metal, with Debye spectrum and normal processes leading to a negative value of $B = -1.57 \text{ nV K}^{-4}$ for pure gold.²¹ This sign disagreement has been previously discussed and arguments for a qualitative analysis can be found when referring to the U-process scattering by phonons of electrons from the belly region of the Fermi surface and the N process of holes from the necks.^{17,22}

Turning now to the high temperature range, we know¹⁷ that the drag of electrons becomes limited by the phonon-phonon interaction leading to $S_{ph} \propto T^{-1}$. The diffusion term remains linear in T , but its coefficient A_i is determined primarily by electron-phonon scattering. The total TEP then is

$$S(T) = A_i T + C T^{-1}. \quad (4)$$

Our experimental results obey Eq. (4) between 80 and 350 K with $A_i = 5.0 \text{ nV K}^{-2}$ and $C = 38 \mu\text{V}$. At room temperature, the phonon drag term $C T^{-1}$ in Eq. (4) contributes less than 8% to the TEP. At high temperature A_i is also positive. This change of sign with respect to the elementary free electron model has been attributed to the dependence of the mean free path of electrons versus energy²³ and the value of $A_i = 7 \text{ nV K}^{-2}$ has been determined³ from previous experiments¹² on pure gold together with $C = 50 \mu\text{V}$. These values correspond to the dotted line in Fig. 2.

IV. CONCLUDING REMARKS

When comparing the general behavior of the TEP over the whole temperature range it can be seen that both impurities and high dislocation density due to cold working lead to sensitive modifications of the TEP with respect to that of pure annealed gold.^{11,12} The discrepancy is large at low temperature where $S_d(T)$ is extremely sensitive to the amount of Fe atoms. It is also important for the phonon drag peak which is reduced and shifted to higher temperatures in connection with the larger concentration of various impurities including Fe.

From a practical point of view, our results show that the use of calibrations of the TEP of pure gold cannot be attributed without any caution to thin gold wires, even in the high temperature range. So the linear temperature variation of the TEP of gold,²⁴ sometimes attributed to gold lead in thermoelectric measurements on high critical temperature superconductors,^{25,26} does not apply to our thin gold wires for which the phonon drag term, although only 8% at room temperature, reaches 43% of the total TEP at 100 K. For less pure and cold worked material, we suggest using Eq. (4) with the above numerical values for A_i and C , i.e., $S(T) = 5 \times 10^{-3} T + 38 T^{-1}$ in $\mu\text{V K}^{-1}$, between 80 and 350 K. This calibration may be applied with confidence only to wires of the same origin and type as those presently studied. Additional measurements are necessary when using other wires.

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to thank P. Lejay and B. Picot for elaboration and ultrasonic machining of the superconducting ceramic and K. Matho for helpful discussions and careful reading of the manuscript.

- ¹M. Charalambous, J. Chaussy, and P. Lejay, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1759 (1992).
- ²M. Charalambous, J. Chaussy, and P. Lejay, *Phys. Rev. B* **45**, 5091 (1992).
- ³R. B. Roberts, *Philos. Mag.* **36**, 91 (1977).
- ⁴J. W. Christian, J. P. Jan, W. B. Pearson, and I. M. Templeton, *Proc. Roy. Soc. A* **245**, 213 (1958).
- ⁵A. B. Kaiser and C. Uher, in *Studies of High Temperature Superconductors*, edited by A. V. Narlikar (Nova Science, New York, 1991), Vol. 7, pp. 353-392.
- ⁶D. K. C. Macdonald, W. B. Pearson, and I. M. Templeton, *Proc. Roy. Soc. A* **266**, 161 (1962).
- ⁷R. Berman and J. Kopp, *J. Phys. F: Metal Phys.* **1**, 457 (1971).
- ⁸J. Kopp, *J. Phys. F: Metal Phys.* **5**, 1211 (1975).
- ⁹A. M. Guenault and D. G. Hawthorth, *J. Phys. F: Metal Phys.* **7**, L219 (1977).
- ¹⁰J. Chaussy, Ph. Gandit, K. Matho, and A. Ravex, *J. Low Temp. Phys.* **49**, 167 (1982).
- ¹¹D. K. C. Macdonald, *Thermoelectricity: An introduction to the Principles* (Wiley, London, 1962).
- ¹²R. S. Crisp and J. Rungis, *Philos. Mag.* **22**, 217 (1970).
- ¹³J. Chaussy, A. Guessous, and J. Mazuer, *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 1721 (1981).
- ¹⁴N. Wendling, J. Chaussy, and J. Mazuer (unpublished).
- ¹⁵C. Uher, *J. Appl. Phys.* **62**, 4636 (1987).
- ¹⁶N. Wendling, J. Chaussy, and J. Mazuer, *J. Low Temp. Phys.* **90**, 139 (1993).
- ¹⁷R. D. Barnard, *Thermoelectricity in Metal and Alloys* (Taylor and Francis Ltd, London, 1972).
- ¹⁸A. M. Guenault, *Philos. Mag.* **15**, 17 (1967).

Chapitre II

- ¹⁹O. Laborde, thesis, Grenoble, 1977.
- ²⁰A. M. Guenault, J. Phys. F: Metal Phys. **4**, 256 (1974).
- ²¹R. H. Dee and A. M. Guenault, J. Phys. F: Metal Phys. **7**, 153 (1977).
- ²²F. J. Blatt, P. A. Schroeder, C. L. Foiles, and D. Greig, *Thermoelectric Power of Metals* (Plenum, New York, 1976).
- ²³R. R. Bourassa, S. V. Wang, and B. Lengler, Phys. Rev. B **18**, 1533 (1978).
- ²⁴W. B. Pearson, Can. J. Phys. **38**, 1048 (1960).
- ²⁵Z. Z. Wang and N. P. Ong, Phys. Rev. B **23**, 7160 (1988).
- ²⁶M. Sera, S. Shamoto, and M. Sato, Solid State Commun. **68**, 649 (1988).

II-5 Conclusion

Le dispositif cryogénique nous a permis d'étalonner avec précision le thermocouple de référence Au/AlSi de 1.3 K à 350 K.

Les valeurs des PTE sont données par des tables à basse température et par les relations :

$$S_{\text{AlSi}}(T) = -2 \cdot 10^{-3}T - \frac{185}{T} \quad (\mu\text{V/K}) \quad \text{pour } 200 \leq T \leq 350 \text{ K}$$

$$S_{\text{Au}}(T) = 5 \cdot 10^{-3}T + \frac{38}{T} \quad (\mu\text{V/K}) \quad \text{pour } 80 \leq T \leq 350 \text{ K}$$

Leur utilisation comme référence pour la mesure du PTE des échantillons est possible. Notamment, le PTE du fil d'or étant représenté par une formule analytique simple entre 80 K et 350 K, son utilisation pour l'étude des supraconducteurs à haute température critique est particulièrement intéressante.

Pour le fil d'or, les résultats obtenus nous ont permis de déterminer la concentration en fer des fils. La valeur obtenue est plus de deux fois supérieure à celle annoncée par le fabricant.

Due à la faible valeur du PTE du fil AlSi à basse température, les valeurs obtenues sont à confirmer par une mesure de précision supérieure à 5%.

REFERENCES CHAPITRE II

- [1] R.S. Crisp and J. Rungis
Phil. Mag. **22**, 217 (1970)
- [2] J. Kopp
J. Phys. F: Metal Phys. **5**, 1211 (1975)
- [3] A.M. Guenault and D.G. Hawkesworth
J. Phys. F: Metal Phys. **7**, L219 (1977)
- [4] N.F. Mott and H. Jones
Theory of the properties of metals and alloys
Clarendon Press, Oxford (1936)
- [5] R. Barnard
Thermoelectricity in metals and alloys
Taylor and Francis, London (1972), ch. III
- [6] F.J. Blatt, P.A. Schroeder, C.L. Foiles and D. Greig
Thermoelectric power of metals
Plenum Press, New York (1976), ch. IV
- [7] R.B. Roberts and R.S. Crisp
Phil. Mag. **36**, 81 (1977)
- [8] R.B. Roberts
Phil. Mag. **36**, 91 (1977)
- [9] C. Uher
J. Appl. Phys. **62**, 4636 (1987)
- [10] F.R. Fickets
Cryogenics **11**, 839 (1974)
- [11] J.M. Bradley and J. Stringer
J. Phys. F: Metal Phys. **4**, 839 (1974)
- [12] R.D. Barnard and A.E.E. Abdel Rahiem
J. Phys. F: Metal Phys. **10**, 2739 (1980)
- [13] P. Papazisi, A. Travlos and C. Papastaikoudis
J. Phys. Condens. Matter **2**, 6189 (1990)
- [14] C.C. Tsuei and W.L. Johnson
Phys. Rev. B **9**, 4742 (1974)
- [15] J. Chevrier, D. Pavuna and F. Cyrot-Lackmann
Phys. Rev. B **36**, 9115 (1987)
- [16] T. Fujita and T. Ohtsuka
J. Low Temp. Phys. **29**, 33 (1977)
- [17] A.R. De Vroomen, C. Van Baarle and A.J. Cuelenaere
Physica **26**, 19 (1960)
- [18] A.M. Guenault
Phil. Mag. **15**, 17 (1967)

CHAPITRE III

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

III-1 Introduction

Le dispositif cryogénique, présenté au chapitre II, nous a permis d'étalonner avec précision le thermocouple de référence Au/AlSi de 1.3 K à 350 K.

Ces mesures préliminaires, nous ont permis de constater que l'application de cette technique à la mesure du PTE de monocristaux d' $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et de céramiques texturées nous impose certaines modifications :

- Ces échantillons présentant une largeur de transition supraconductrice de quelques mK et compte tenu des faibles valeurs attendues pour le PTE il est nécessaire d'obtenir une précision et une sensibilité suffisante.

- Le porte-échantillon utilisé pour les mesures préliminaires n'est pas adapté à des échantillons de petites dimensions tels que les monocristaux et les céramiques texturées.

- Le montage et le démontage des échantillons est une opération assez délicate et longue. Les techniques cryogéniques à basse température ayant évolué, il nous semblait intéressant de construire un dispositif plus simple d'utilisation.

Ce chapitre décrit les différentes parties de cette installation :

La description de la canne de mesure et du porte-échantillon fait l'objet de la première partie.

Le principe de mesure des tensions thermoélectriques par des nanovoltmètres à hacheurs AsGa fonctionnant dans l'azote, est décrit dans la deuxième partie.

III-2 Dispositif de mesure du PTE

III-2-a-Canne de mesure.

Afin de faciliter le montage des échantillons, une canne de mesure directement immergeable dans un vase d'hélium liquide (ou dans l'azote liquide) a été conçue au laboratoire (figure III.1a). Cette canne est constituée d'un tube en inox de diamètre 49 mm et de longueur 1200 mm. La partie inférieure est amovible et permet la mise en place des échantillons.

L'étanchéité de la canne se fait par un joint indium; la mise en température à 4 K de l'ensemble s'obtient en moins de deux heures.

II-2-b- Porte-échantillon.

Le porte-échantillon (figure III.1b) est constitué d'un "thermal clad" où sont soudées les sondes thermométriques résistives. Ces mesures de résistance sont faites à l'aide de ponts alternatifs "quatre fils" fabriqués au service électronique du laboratoire. Ils ont été spécialement étudiés pour la mesure et la régulation de température. La mesure est faite en "4 fils" pour éliminer les erreurs dues à la résistance des fils de liaison et en courant alternatif pour s'affranchir des problèmes dûs aux forces électromotrices qui perturbent les mesures en courant continu. Le thermomètre résistif NbN associé à une résistance de chauffage de 100 Ω permet de réguler la température entre 1 K et 350 K. L'asservissement de la température est commandé par le thermomètre NbN. La température du porte-échantillon est mesurée par une résistance de platine entre 25 K et 350 K et une résistance de germanium entre 1 K et 25 K.

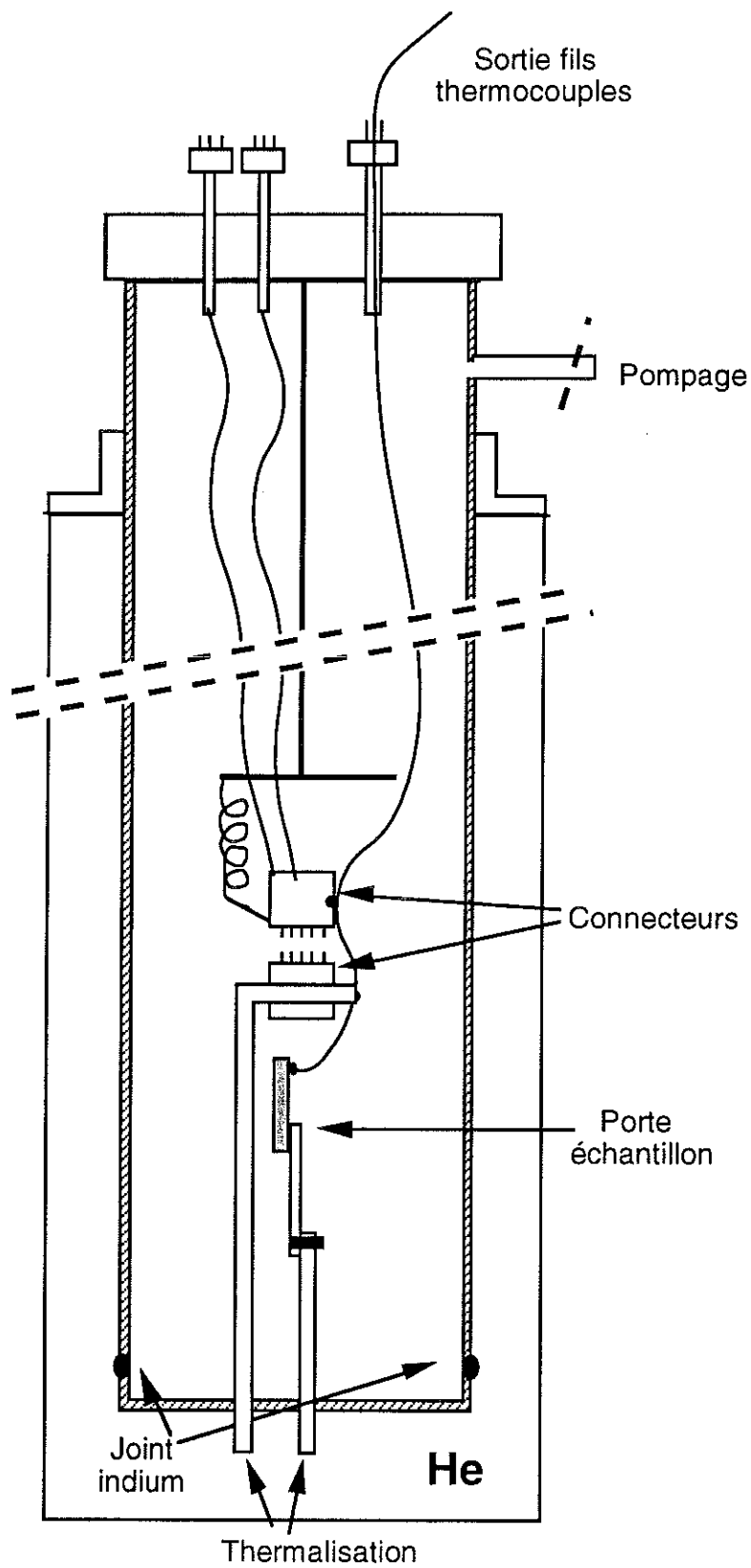


Figure III.1a : Schéma de la canne de mesure

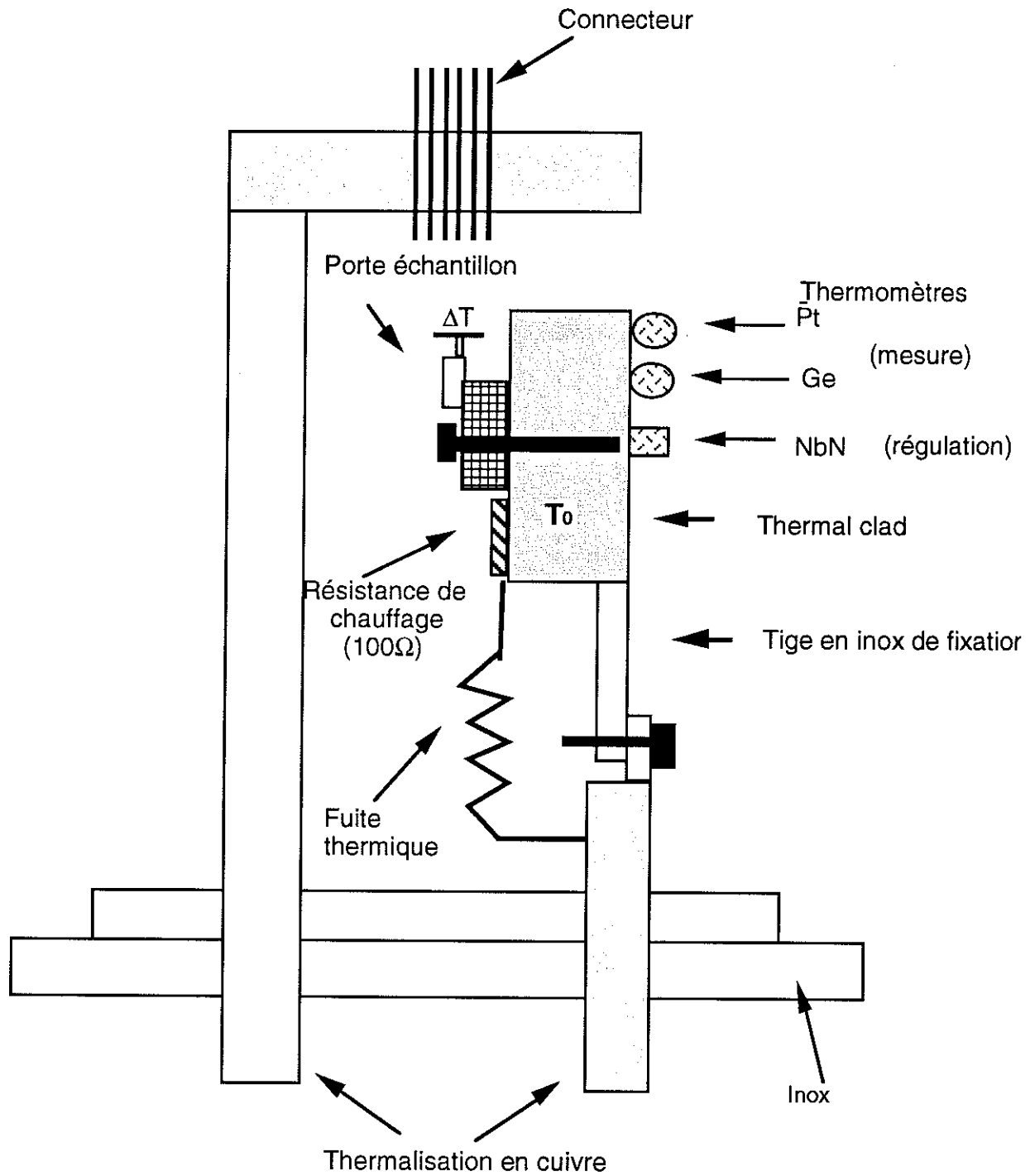


Figure III.1b : Détail du porte-échantillon

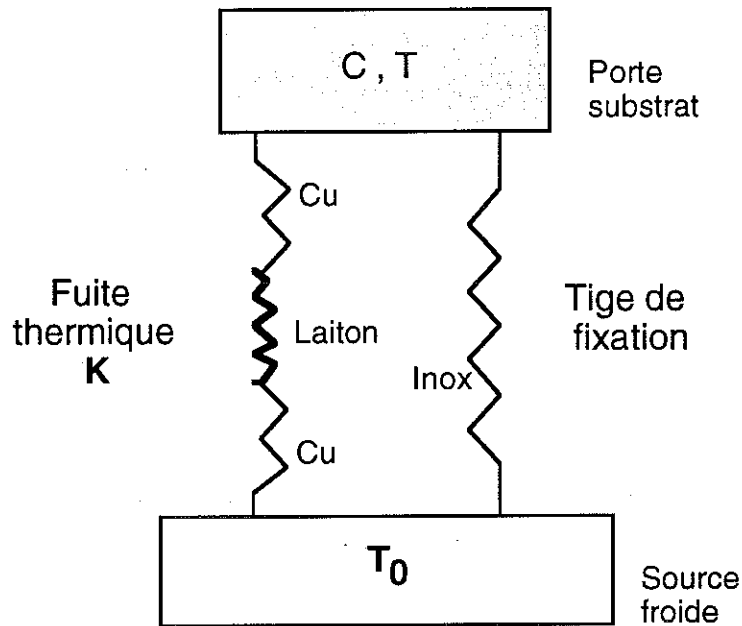


figure III.2 : Schéma thermique du porte-échantillon

Le porte-échantillon (figure III.2) est couplé à la source froide par une "fuite thermique" dont la nature et la géométrie ont été définies en fonction de la constante de temps et de la puissance de chauffage. Cette constante de temps dépend de la masse du porte-substrat, de sa capacité calorifique et de la conductance K de la fuite. La fuite thermique est constituée d'un fil de laiton (de conductance K_{laiton}) et d'un fil de cuivre (de conductance K_{cuivre}) de telle sorte que $K_{\text{laiton}} \ll K_{\text{cuivre}}$. La résistance de la fuite est $\frac{1}{K} = \frac{1}{K_{\text{laiton}}} + \frac{1}{K_{\text{cuivre}}} \approx \frac{1}{K_{\text{laiton}}}$, c'est à dire que le laiton conditionne la constante de temps et la puissance de chauffage. La masse du porte substrat est de 20 grammes, la géométrie du fil de laiton étant telle que $(S/l) = 10^{-2} \text{ cm}$, la puissance nécessaire pour réguler à 300K est de 1.7 W, et le temps de refroidissement de 30 min. En associant au laiton un fil de cuivre de diamètre 1 mm et de longueur 2 cm on a $(S/l)_{\text{cuivre}} = 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \approx (S/l)_{\text{laiton}}$. Les conductivités thermiques du laiton et du cuivre étant dans un rapport 4 c'est bien le laiton qui conditionne la constante de temps et la puissance de chauffage.

De plus, la tige en inox permettant le maintien mécanique du porte-échantillon a une géométrie $(S/l) = 8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ et comme $(k_{\text{laiton}}/k_{\text{inox}}) = 6$, la fuite thermique se fait principalement par la fuite en laiton.

Les différents fils de connexions (thermomètres, chauffage, thermocouples) ont été optimisés afin que leurs conductances thermiques soient négligeables devant celle de la fuite thermique.

III-3 Mesure des tensions thermoélectriques

III-3-a-Introduction

Pour mesurer de faibles tensions continues, inférieures au microvolt, la technique la plus répandue consiste à utiliser un hacheur (ou chopper) convertissant cette tension continue en tension alternative, puis d'élever celle-ci au moyen d'un transformateur. Le signal est alors amplifié par un amplificateur de tension alternative.

La modulation de la tension continue peut être obtenue en utilisant un relais électromagnétique se trouvant dans un bain d'hélium [1,2] ou en faisant transiter périodiquement un fil supra de l'état supraconducteur à l'état normal [3-5]. On peut aussi moduler le signal en utilisant des transistors MOS-FET refroidis à basse température [6,7].

Un nanovoltmètre à transistor à effet de champ a été mis au point au CRTBT et permet de détecter des tensions continues inférieures à 0.1 nanovolt avec une précision de quelques pour cent [8]. Le principe est donc d'utiliser un dispositif comprenant deux nanovoltmètres en parallèle pour mesurer les tensions thermoélectriques des thermocouples Au/YBCO et AlSi/YBCO.

III-3-b- Principe du hacheur à transistor à l'AsGa

Le schéma du circuit du hacheur est celui du montage en demi-pont de deux transistors à effet de champ (figure III.3a) et d'un transformateur avec enroulement à point milieu. En appliquant des créneaux de tension (de fréquence $f = 63\text{Hz}$) sur la grille des FET, on détecte à la sortie du transformateur un signal alternatif de fréquence f et d'amplitude proportionnelle au signal d'entrée continu E .

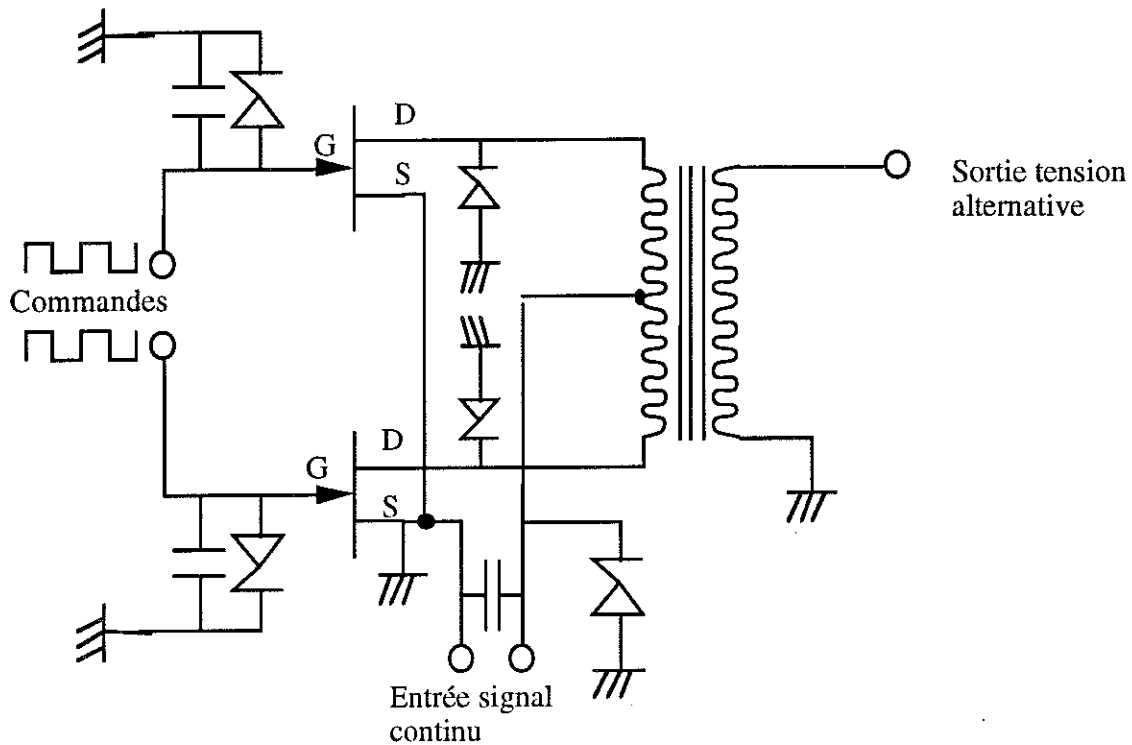


Figure III.3a : Schéma du hacheur à transistors AsGa

Les transistors FET choisis sont en arséniure de gallium (réf FLL 171ME - Fujitsu). Par rapport aux transistors en silicium utilisés jusqu'à maintenant ils présentent trois avantages :

- très faible capacité d'entrée.
- très faible courant de fuite.
- fonctionnement aux basses températures.

Des diodes zener ont été ajoutées pour protéger les transistors d'éventuelles surtensions.

Le transformateur est du type torique avec un noyau en matériau amorphe métallique (Vitrovac 6025F, Vacuumschmelze).

Pour réduire les interférences dues à des radiofréquences parasites, l'ensemble est monté dans un boîtier conducteur constituant un écran (figure III.3b). Des condensateurs de traversée étanches sont placés sur chaque entrée de fils, excepté sur le fil de sortie du secondaire. Des précautions particulières sont prises pour le montage des composants. La capacité parasite entre le circuit de commande (grille des FET) et le reste du circuit doit être la plus faible possible. A cette fin, ce boîtier comporte deux parties: une qui contient le transformateur où un disque de poral permet l'entrée d'azote, et l'autre, où sont montés les transistors, qui est sous vide. Les deux transistors sont

soudés sur des bandes de cuivre gravées sur des "sandwiches" cuivre-isolant-cuivre ("thermal clad"), et la connexion aux grilles s'effectue sur la partie supérieure, à l'intérieur d'un tube en inox constituant un écran par rapport au reste du circuit. En effet le signal de commande des gates étant de l'ordre de quelques volts et le signal d'entrée étant de quelques nanovolts, un découplage capacitif est nécessaire entre ces différents signaux.

De plus, pour réduire le plus possible les f.e.m. thermoélectriques parasites, une bonne uniformité de température doit être assurée. Ceci est obtenu par l'emploi d'un matériau bon conducteur (cuivre) pour le boîtier et une thermalisation des connexions.

Pour réduire les fluctuations de températures et le microphonisme, le transformateur et les fils (partie inférieure du boîtier) sont immobilisés en remplissant le compartiment par des micro-billes de verre.

L'ensemble de ces éléments confère à ce nouveau hacheur les avantages suivants:

- faibles signaux de décalage à l'entrée
- faible microphonisme
- faible bruit
- fonctionnement sur une large gamme de température, entre 1 et 300 K

III-3-c- Réalisation

La figure III.4 montre le schéma de principe d'un nanovoltmètre à hacheur. Les parties essentielles sont :

- Un hacheur associé à un transformateur placés dans un dewar d'azote.
- Un préamplificateur.
- Une détection synchrone (type 5610B/A NF Electronic Instruments).
- Un oscillateur qui fournit le signal de référence de la détection synchrone et la fréquence de hachage ($f = 63 \text{ Hz}$).
- Un circuit de contre réaction constitué d'un intégrateur et d'un atténuateur. Cet atténuateur est constitué d'un amplificateur à sortie en courant flottante qui débite sur une résistance d'opposition de faible valeur insérée dans le circuit d'entrée du hacheur.

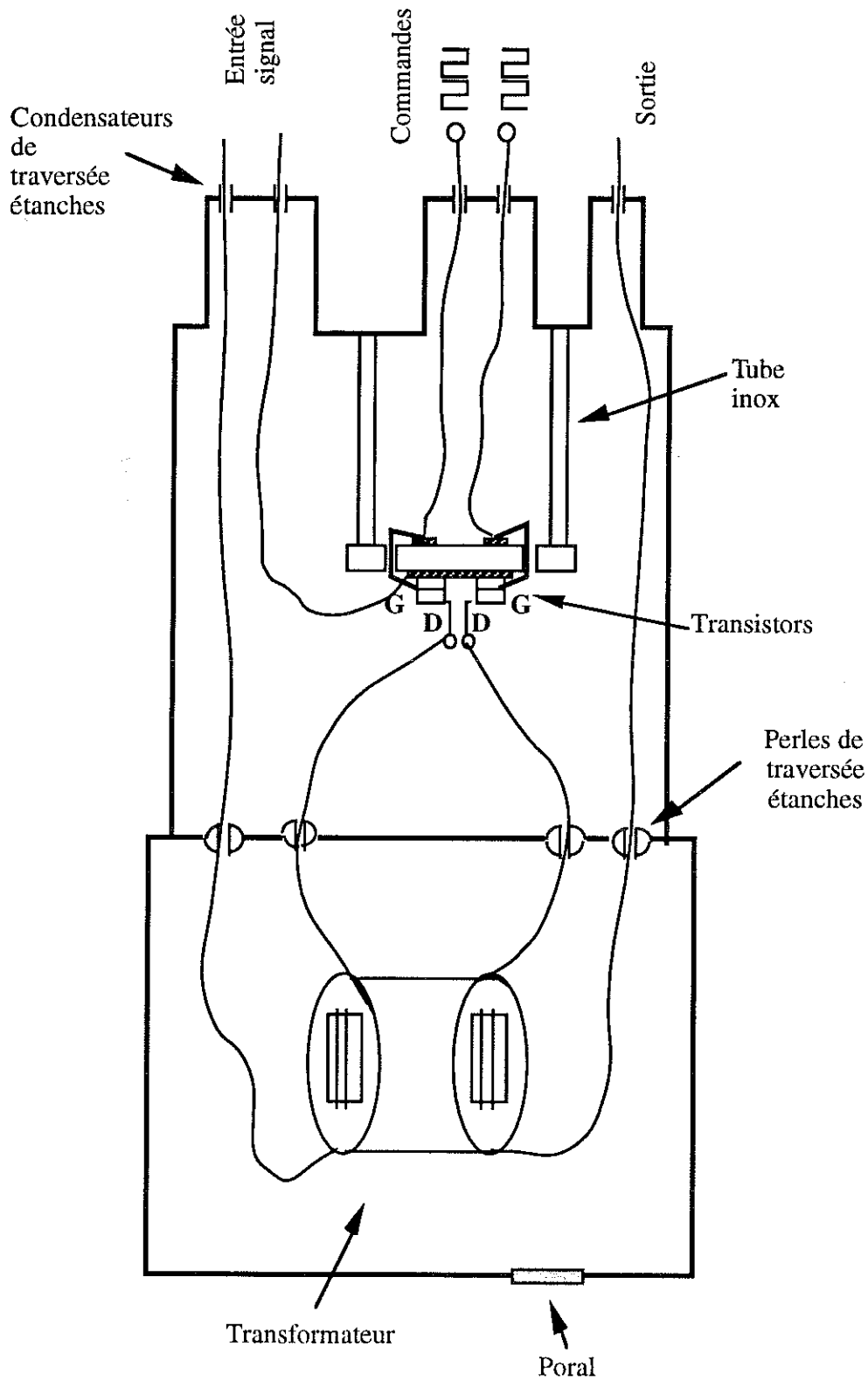


Figure III.3b : Montage d'un hacheur à transistor AsGa

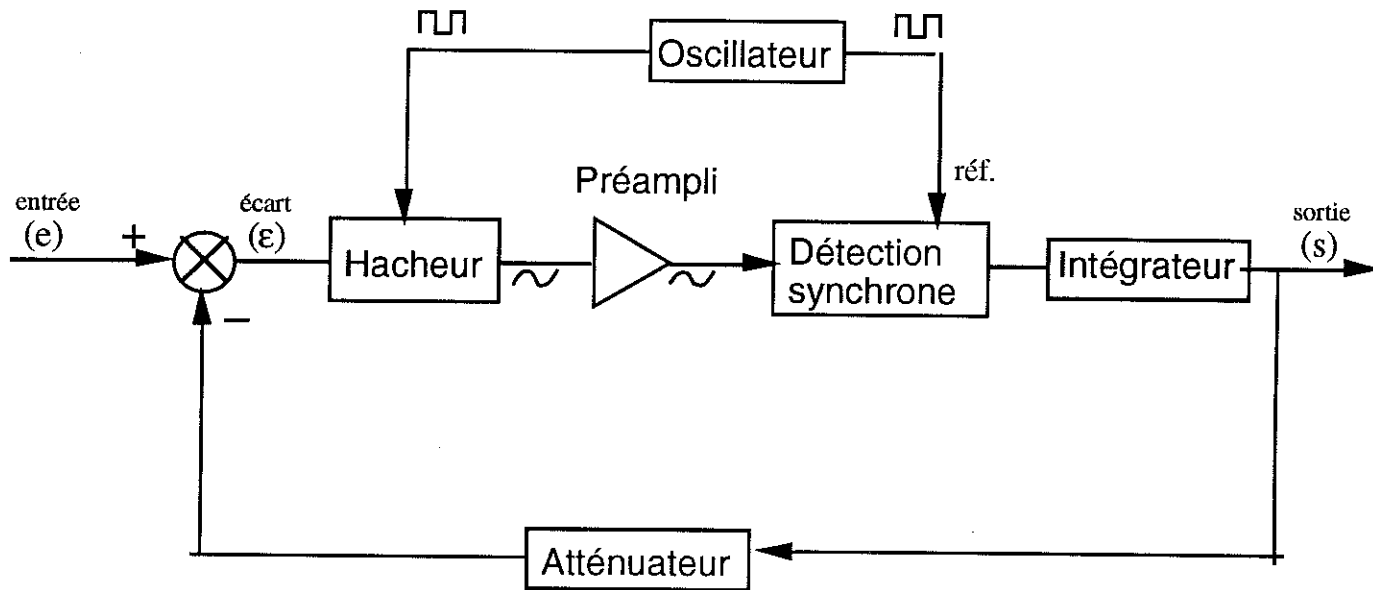


Figure III.4 : Schéma du nanovoltmètre à hacheur

Le principe de mesure est le suivant: tant que l'écart entre le signal d'entrée et celui de la contre réaction n'est pas nul, l'intégrateur reçoit un signal. Sa tension de sortie augmente ou diminue dans un sens tel que cet écart soit réduit. L'évolution se poursuit jusqu'à annulation de l'écart et la tension de sortie est alors proportionnelle au signal d'entrée dans un rapport précis indépendant du gain du hacheur. En effet, si A représente le gain de l'amplificateur à hacheur et de l'intégrateur, et β le gain de l'atténuateur, l'écart ϵ est donné par la relation:

$$\epsilon = \frac{s}{A} = e - \beta s$$

où e et s représentent respectivement le signal d'entrée et de sortie

et donc le gain du circuit est

$$G = \frac{s}{e} = \frac{1}{\beta + \frac{1}{A}}$$

Comme $A \gg \frac{1}{\beta}$ on a :

$$G = \frac{1}{\beta}$$

Le montage final est représenté figure III.5. Les deux hacheurs (H1 et H2) sont placés dans un dewar d'azote. Le hacheur H1 est mis à la masse par son propre circuit; pour ne pas obtenir une boucle de masse le hacheur H2 doit être entièrement isolé. Le signal de commande des gates de H2 est donc transmis par une fibre optique, et un générateur de créneaux isolé est placé près du circuit pour convertir le signal optique en signal électrique.

Afin d'augmenter la sensibilité on a la possibilité de travailler sur trois gammes de travail différentes, de sensibilités $\pm 1 \mu\text{V}$, $\pm 10 \mu\text{V}$ ou $\pm 100 \mu\text{V}$.

Les sorties du boîtier "intégrateur-atténuateur" sont reliées à un Apple II GS permettant la prise des tensions thermoélectriques, ainsi que l'acquisition et l'analyse des données.

L'ensemble de ces éléments confère à ce nouveau hacheur les performances suivantes:

- Bruit efficace de $200 \text{ pV}/\sqrt{\text{Hz}}$.
- Tension de décalage non compensée, ramenée à l'entrée de 200 nV à 4 K .

III-4 Conclusion

Nous avons mis au point un dispositif de mesure comprenant deux nanovoltmètres à transistors à effet de champ, montés en parallèle.

Les premiers essais montrent qu'il y a un bon découplage entre les deux hacheurs.

L'ensemble de ce montage nous permet la mesure des tensions thermoélectriques inférieures à $0.1 \mu\text{V}$, avec une précision de quelques pour cent.

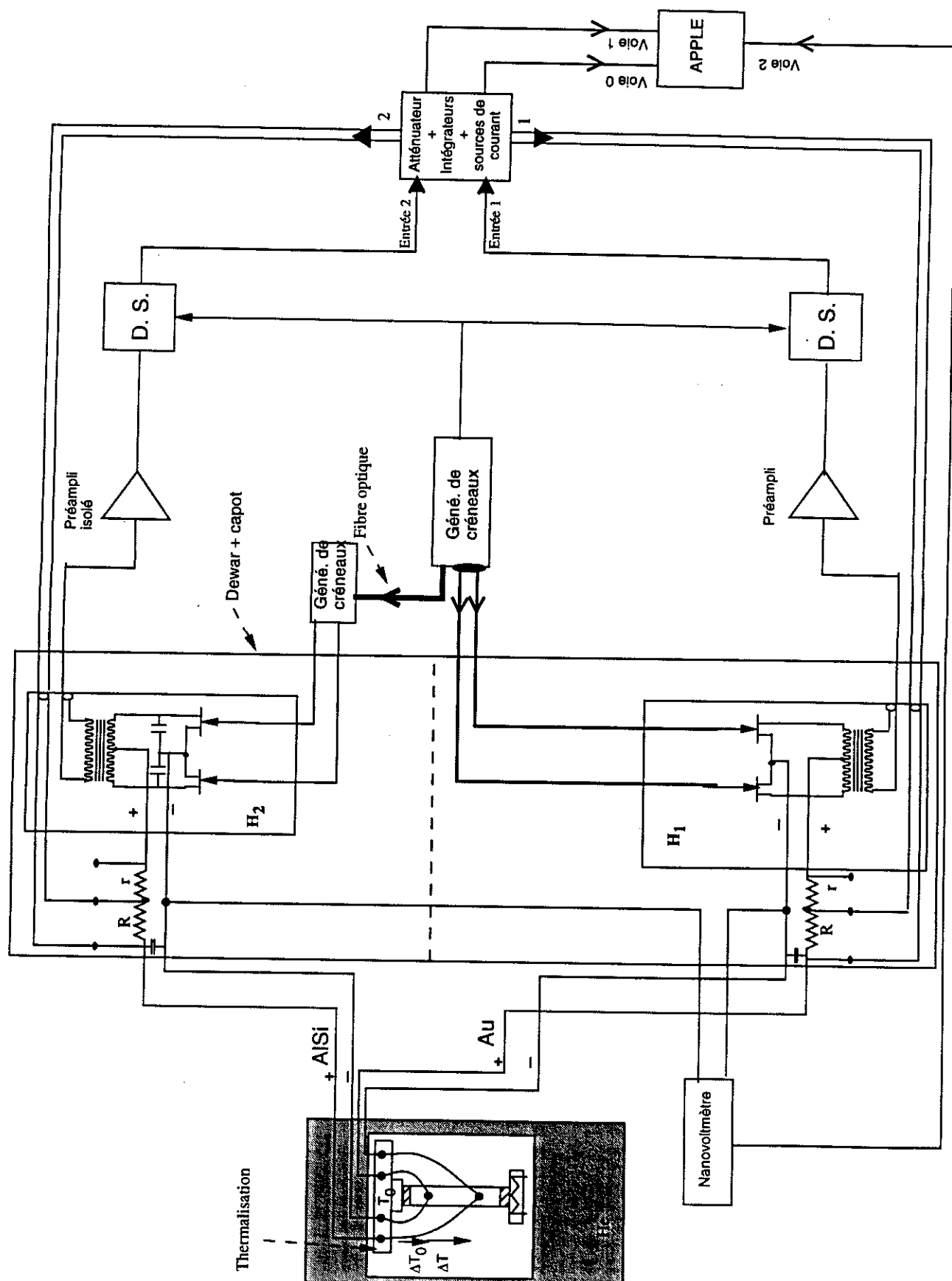


Figure III.5 : Montage des deux hacheurs

REFERENCES CHAPITRE III

- [1] M.H. Jericho and R.H. March
Rev. Sci. Instrum. **38**, 428 (1967)
- [2] N.S. Ho, R.H. Munnings and R. Fletcher
Cryogenics **9**, 380 (1969)
- [3] M. Hauschultz, N.H. Andersen and F.B. Rasmussen
J. Phys. E: Sci. Instrum. **12**, 15 (1979)
- [4] R. Fletcher and M.R. Stinson
J. Phys. E: Sci. Instrum. **12**, 92 (1979)
- [5] E.P. Vtorov and I.M. Dmitrenko
Cryogenics **7**, 207 (1967)
- [6] J.R. Anderson and D.R. Zrudsky
Rev. Sci. Instrum. **44**, 316 (1973)
- [7] N.P.S. Prothero, A.C. Swinbourne and D.J. Martin
Cryogenics **18**, 623 (1978)
- [8] J. Chaussy, J.L. Bret and B. Picot
Brevet CNRS-Framatome n°920083

CHAPITRE IV

PREPARATION DES ECHANTILLONS

IV-1 Introduction

Un des premiers problèmes à résoudre pour la mesure du PTE et de la conductivité thermique, est le contact thermique et électrique des thermocouples directement sur les échantillons. Les différents essais effectués sur nos fils d'AlSi et d'Au montrent que cette soudure n'est possible que si l'on dépose une couche métallique sur l'échantillon.

Compte tenu de la réactivité de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ avec des métaux oxydables, on est limité à l'utilisation de métaux nobles tels que l'Ag, l'Au et le Pt. Pour notre cas nous avons choisi l'Au, d'une part parce qu'il ne pollue pas la surface des échantillons, et d'autre part différents essais ont montré que les fils se soudent plus facilement sur une couche métallique d'or.

Deux méthodes de métallisation sont utilisées:

- Les dépôts par évaporation qui se font sous vide poussé ($P < 10^{-6}$ mbar).
- Les dépôts par pulvérisation qui se font à des pressions élevées ($P \approx 10^{-2}$ mbar).

Afin de caractériser les propriétés de transport de supraconducteurs d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ nous avons choisi d'étudier trois types d'échantillons, tous préparés au CRTBT:

- une céramique
- une céramique texturée sous champ
- un monocristal

La préparation préliminaire avant leur mise en place sur le porte-échantillon diffère suivant les échantillons.

IV-2 Céramiques et céramiques texturées

Pour ce type d'échantillons la technique de dépôt retenue est l'évaporation. L'avantage de cette technique est que pour les basses pressions ($P \approx 10^{-7}$ mbar), les atomes d'or ont un grand libre parcours moyen et le dépôt est directif. De plus l'aspect granuleux de l'état de surface conduit à une meilleure adhérence du dépôt. Le principe de dépôt par évaporation consiste à chauffer par effet Joule un creuset (en molybdène) dans lequel sont disposés des barreaux d'or pur (4N). A une certaine puissance $P \approx 10^2$ W, l'or fond et les atomes d'or viennent se déposer sur l'échantillon. Cette technique nous a permis de déposer des

couches d'or d'épaisseur ≈ 30 nm de bonne qualité (résistance de contact de quelques ohms) et dont l'adhérence est satisfaisante.

Les dimensions de ces céramiques ($4,8 \times 1,8 \times 0,6$ mm³ pour YBa₂Cu₃O_{7- δ} et $0,6 \times 0,8 \times 0,7$ mm³ pour YBa₂Cu₃O_{7- δ} texturé) ne nous imposent pas de procédure de lithographie pour obtenir les deux électrodes. Elles sont obtenues tout simplement en grattant l'or (en dehors des deux électrodes) avec une pointe très fine aux ultrasons.

IV-3 Monocristaux d'YBa₂Cu₃O_{7- δ}

Les monocristaux d'YBa₂Cu₃O_{7- δ} de hautes qualités cristallographiques sont de petites dimensions de l'ordre de $0,2 \times 0,2 \times 0,05$ mm³. Pour la mesure du PTE les thermocouples de référence doivent être en contact thermique et électrique directement sur l'échantillon. Pour arriver à ce résultat nous nous sommes inspirés d'une technique de lithographie à trois dimensions [1] adaptée à notre configuration. Cette préparation nécessite la maîtrise de plusieurs techniques comme la gravure ionique, la pulvérisation magnétron, la lithographie. Elle comprend différentes étapes qui sont les suivantes.

IV-3-a-Sélection et fixation du cristal

Avant de procéder à toute manipulation il est important de choisir un "bon" cristal. Les différents critères de sélection du cristal sont les suivants :

- Orientation et continuité des mâcles
- Miroir parfait et planéité
- dimensions du cristal

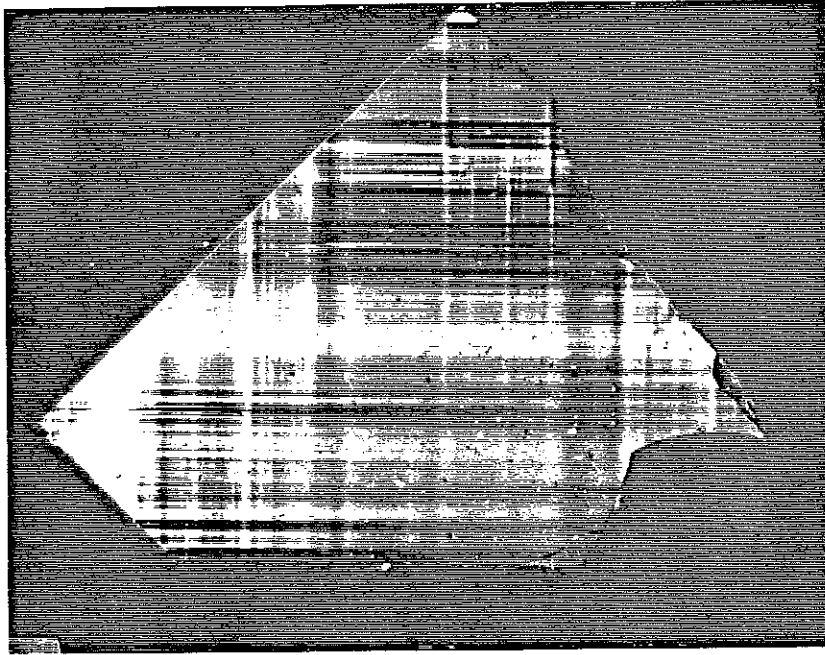
Le contrôle et l'observation de ces paramètres s'effectue à l'aide du microscope optique à haute résolution (ZEISS).

Une surface cristalline propre est une surface où l'on ne voit rien: Elle apparaît comme un miroir parfait au microscope. Si l'état de surface est altéré, on devine au microscope la présence d'une phase parasite, sous forme d'une poussière fine, qui a un aspect mat et non brillant. Cette observation préliminaire ne nous renseigne évidemment pas sur la composition chimique de la surface et d'autres analyses de surface doivent être effectuées.

L'observation des mâcles s'effectue également au microscope en lumière polarisée. Chaque partie du cristal, de part et d'autre du joint

de macle, fait tourner différemment le plan de polarisation de la lumière réfléchi. Il suffit donc de tourner l'analyseur du microscope pour "allumer" et "éteindre" les parties macées du cristal.

Nous présentons ici une photo prise dans ces conditions.



On distingue nettement des parties claires et des parties sombres, qui représentent le motif de macles du cristal. Un "bon" cristal doit présenter le même motif de macles sur les deux plans ab avec une continuité aux niveau des marches.

Pour la mesure du PTE suivant le plan ab il est important de disposer d'un cristal dont les deux marches opposées sont bien planes et dont l'épaisseur est assez grande. Cette condition est déterminante pour la réussite du collage. Les cristaux sélectionnés ont une dimension typique d'environ $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ et une épaisseur de $\approx 50 \mu\text{m}$.

L'optimisation de ces paramètres est très importante pour la suite des opérations, et garantit à peu près la réussite des contacts sur le cristal. Une fois le cristal sélectionné nous pouvons procéder à la première étape : la fixation sur une feuille d'or. Pour cela nous utilisons des plaquettes de feuilles d'or pur (99,9 %) de dimensions $6 \times 6 \times 0.1 \text{ mm}^3$, recuites sous air à 900°C pendant 1 à 2 heures (pour assurer leurs plasticité). Le cristal est ensuite posé au centre du substrat

d'or, et un petit disque de saphir ($\varnothing=3$ mm et ép.=1 mm) est posé sur le cristal et permet ainsi de créer une pression uniforme pour l'incruster dans le substrat d'or. Pour tester si le cristal tient bien, on renverse le substrat et on le secoue fortement ; si le cristal ne tombe pas, on peut procéder aux étapes suivantes sans risque de le perdre.

IV-3-b- Nettoyage de la surface

Afin d'enlever les impuretés mobiles, on effectue un nettoyage préalable dans l'alcool pur (déshydraté) associé aux ultrasons. Pour nettoyer complètement et uniformément la surface de l'YBCO, il est nécessaire de procéder à un décapage ionique. La source utilisée est du type Kauffman (Veeco SI 3) avec un diamètre de faisceau de ≈ 30 mm et de gamme d'énergie d'ions 200-800 eV. Une étude faite au laboratoire [2] montre que l'utilisation du xénon comme gaz ionisé donne les meilleurs résultats. Le décapage se fait donc sous pression de xénon ($P \approx 2.5 \cdot 10^{-4}$ mbar) en orientant le cristal de la manière suivante (Figure IV.1) :

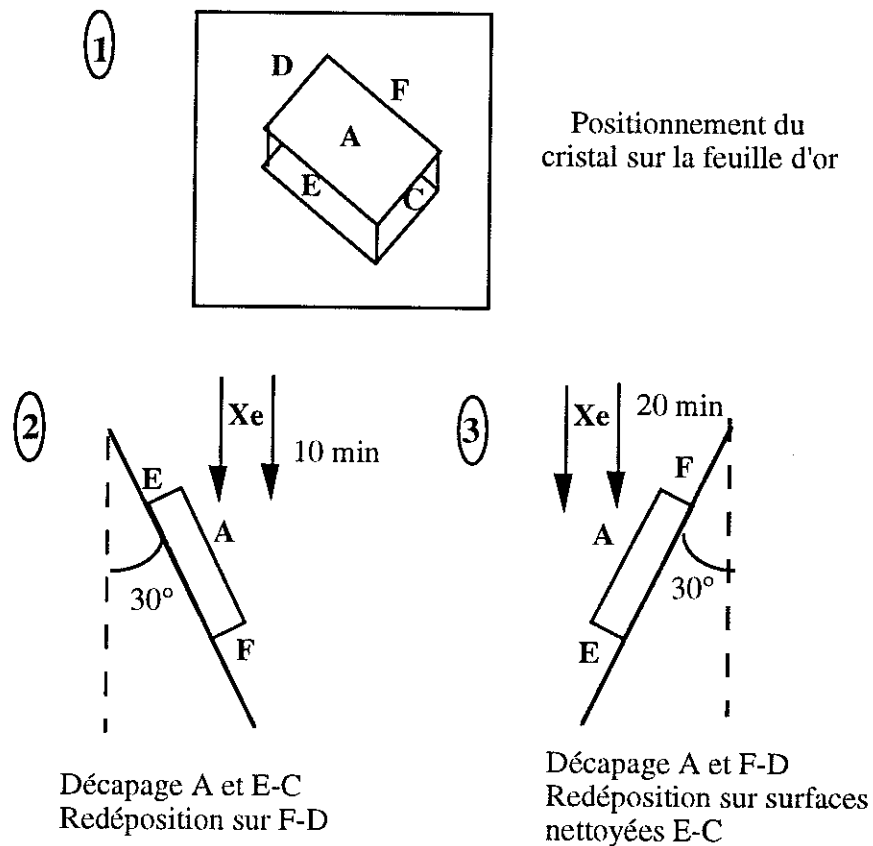


Figure IV.1 : Nettoyage ionique de la surface d'un monocristal d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Pendant l'attaque schématisée en 2, les marches F et D ne sont pas exposées au faisceau et reçoivent donc de la matière pulvérisée et redéposée, venant des alentours du cristal (feuille d'or). L'étape 3 permet de décaper à leur tour les faces F et D, les faces C et E recevant de la redéposition d'or après avoir été nettoyées.

IV-3-c-Métallisation

La surface du cristal étant nettoyée on procède à la métallisation. Afin de diminuer les risques de pollution, on procède à la métallisation en continu.

Afin d'obtenir une bonne adhérence des dépôts il est nécessaire d'effectuer un dépôt à température élevée (300 à 400 °C). En effectuant un dépôt par évaporation en chauffant sous vide on risque de polluer la surface du monocristal. Nous avons donc choisi un dépôt par pulvérisation en chauffant à 400 °C sous pression partielle d'oxygène. Le principe du dépôt par pulvérisation est le suivant. Un faisceau ionique est envoyé sur une cible en or. Ces ions pulvérisent la cible et les atomes d'or pulvérisés se redéposent sur l'échantillon placé en face de la cible. Le dépôt se fait sous pression d'oxygène ($P = 1 \cdot 10^{-2}$ mbar) en chauffant l'échantillon à 400 °C. On dépose ainsi une couche d'or d'épaisseur ≈ 36 nm et de bonne adhérence.

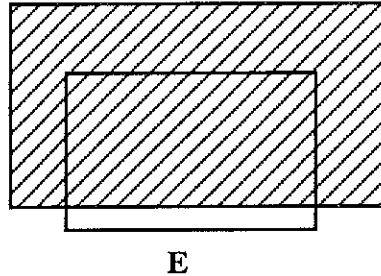
IV-3-d-Lithoprojection: gravure des deux électrodes

Pour réaliser les deux contacts, nous avons utilisé la méthode de lithographie par projection [3]. Nous utilisons pour cela le microscope optique (Zeiss) à très haute résolution et à fort grossissement. Le masque utilisé est placé au diaphragme d'ouverture du microscope, et l'image du masque, formée sur l'objet, subit une réduction fonction de la valeur de l'objectif utilisé. Lors de l'insolation il est très important de régler simultanément la netteté du masque et de l'objet. Ces pré-réglages se font sous filtre orange qui arrête les UV, auxquels la résine est sensible. Lors de l'insolation, le filtre orange est enlevé, et l'image du masque s'impressionne sur la résine qui couvre le cristal. Au développement les parties exposées seront attaquées. La procédure à suivre est donnée figure IV.2.

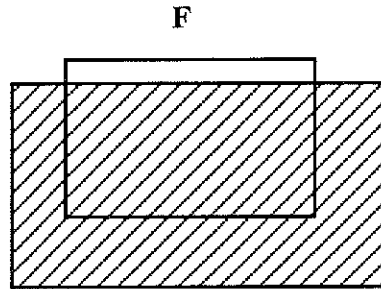
Chapitre IV

⇒ Insolation de la marche E à l'objectif 16x pendant

- 60s avec focalisation sur le cristal
- 60s avec focalisation sur le substrat d'or



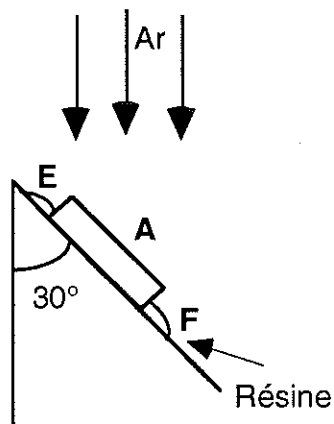
⇒ Insolation de la marche F (idem marche E)



(d) Immersion dans un développeur pur pendant ≈ 30 s.

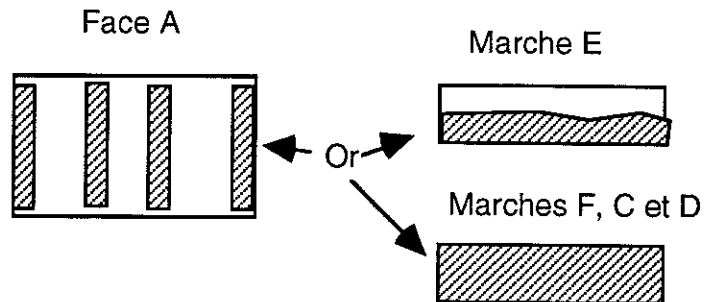
(e) Observation du résultat au microscope et recuit pendant 2 min à 120 °C.

(f) Gravure ionique de la surface et de la marche E sous pression d'argon
($P \approx 3 \cdot 10^{-3}$ mbar) pendant 10 min.



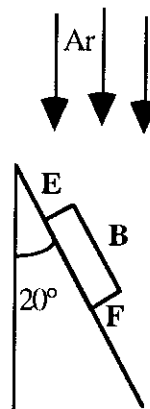
(g) Nettoyage de la résine à l'acétone

⇒ Résultat du 1er cycle:



* 2ième cycle

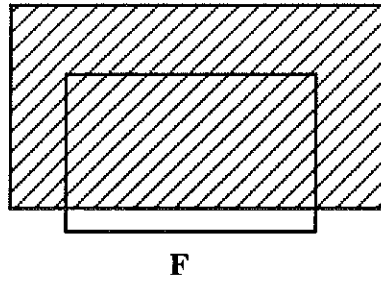
- (a) Cristal fixé sur une feuille d'or coté face B devant.
- (b) Nettoyage ionique du haut de la marche E et de la surface B (sous pression d'argon) pendant 10min.



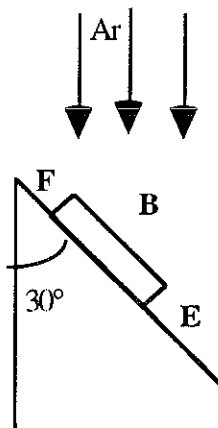
- (c) Etalement de la résine photosensible .
- (d) Lithographie sur la marche F.

⇒ Insolation de la marche F à l'objectif 16x pendant

- 60s avec focalisation sur le cristal
- 60s avec focalisation à mi-hauteur
- 60s avec focalisation sur le substrat d'or

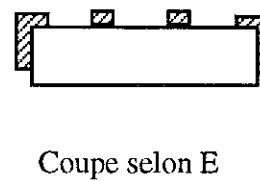
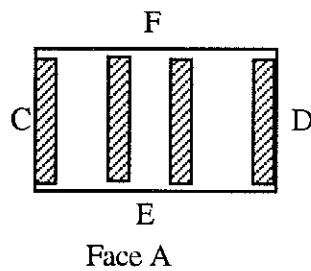


- (e) Immersion dans un développeur pur pendant ≈ 30 s.
- (f) Observation du résultat au microscope et recuit pendant 2 min à 120°C .
- (g) Gravure ionique de la marche F sous pression d'argon pendant 20 min.



- (h) Nettoyage à l'acétone de la résine

⇒ Résultat final:



Remarque: Après chaque étape, il faut bien "inspecter" le cristal au microscope afin de ne pas laisser un dépôt d'or continu sur la marche E ou F. Dans ce cas là, il faut "gratter" légèrement avec une pointe aux "ultrasons" ou refaire une étape de lithographie.

IV-4 Fixation des échantillons

Le deuxième point à réaliser est d'obtenir le collage de l'échantillon d'une part sur le porte-échantillon et d'autre part sur la résistance de chauffage. Les dimensions des céramiques et des céramiques texturées ($0,8 \times 0,8 \times 0,6 \text{ mm}^3$) nous imposent moins de contraintes sur les conditions de collage. Par contre pour les monocristaux de très petites dimensions ($200 \times 200 \times 50 \text{ }\mu\text{m}^3$), les conditions deviennent très délicates. Le collage des céramiques lors des mesures préliminaires a été effectué à la colle époxy argent. La qualité du contact thermique et électrique ayant été vérifiée lors des mesures du PTE de AlSi et Au, nous nous sommes orientés tout d'abord vers ce type de colle. Les deux surfaces de collage (support et chaufferette) nécessitent une préparation préliminaire. Le support est une petite plaque de cuivre dont l'épaisseur a été réduite à 2/10 mm du côté collage. Cette surface est polie à la pâte diamant $1 \text{ }\mu\text{m}$ afin de l'aplanir et d'enlever toute rayure.

La "chaufferette" est une jauge de contrainte de résistance $2.10^3 \text{ }\Omega$ collée sur une plaque de cuivre d'épaisseur 0.3 mm et de dimension $3.5 \times 5 \text{ mm}^2$. Sa surface a également été polie à la pâte diamant $1 \text{ }\mu\text{m}$.

Les premiers essais effectués avec cette colle n'ont pas été satisfaisants. Tout d'abord elle nécessite un temps de séchage (polymérisation de la colle) de plus de quatre heures à température ambiante. De plus lors du collage de la "chaufferette" le cristal se décolle automatiquement.

Le deuxième type de colle essayée est la cyanolite, les essais ont été satisfaisants. Les avantages sont les suivants :

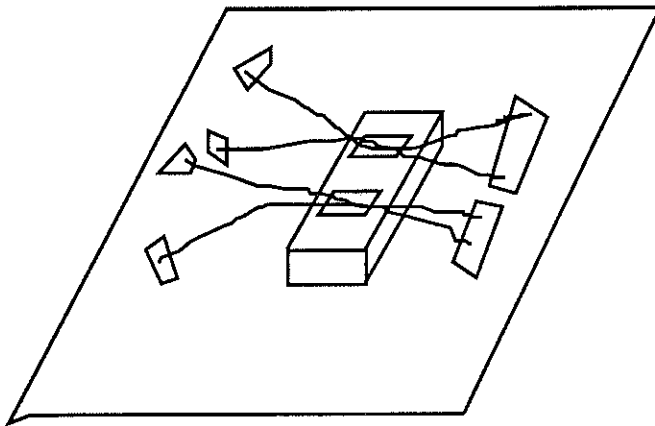
- séchage instantané
- pas de diffusion sur l'échantillon
- nettoyage facile à l'acétone
- tenue à froid satisfaisante

Par contre cette colle est isolante électriquement, ceci nous a donc conduit à caractériser nos échantillons en résistivité sur un autre dispositif de mesure décrit en annexe 1.

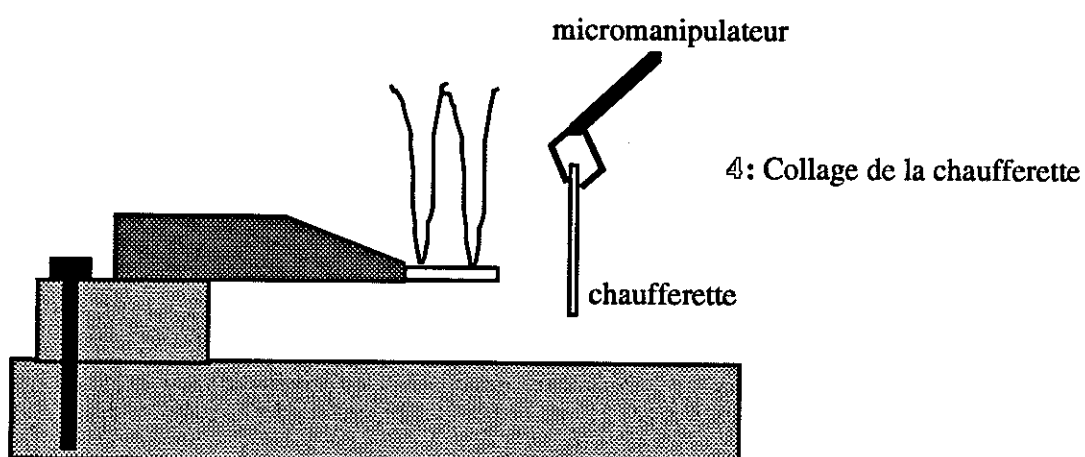
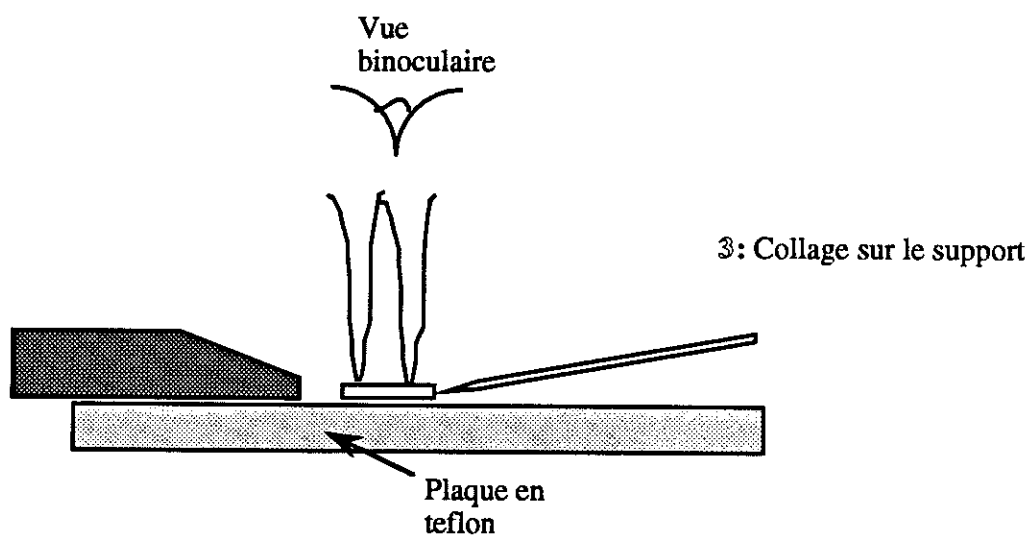
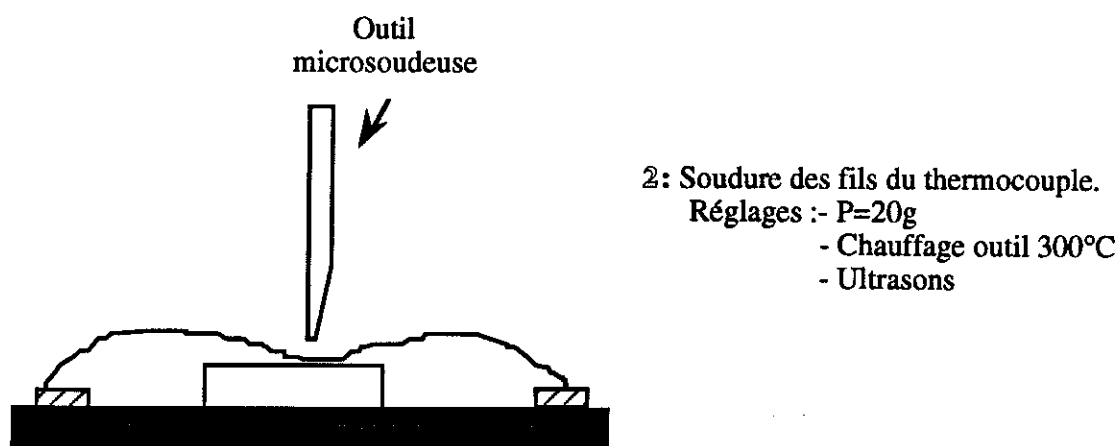
Le problème du collage étant résolu, nous avons pu mettre au point la procédure à utiliser pour la mise en place de l'échantillon. La procédure est la suivante (figure IV.3) :

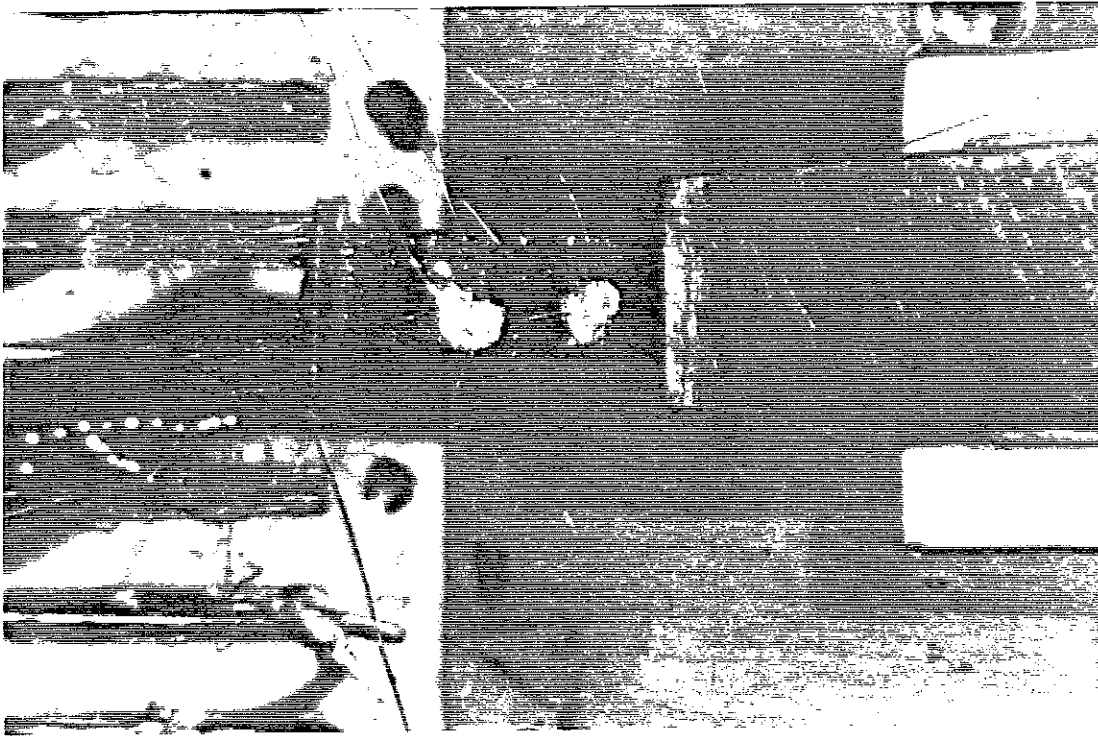
- Gravure des deux électrodes sur l'échantillon
- Prépositionnement manuel des thermocouples au dessus des deux électrodes. Les thermocouples sont maintenus en tension de chaque côté de l'échantillon.
- Soudure par thermocompression ou ultrasons des fils des thermocouples. La force appliquée est d'environ 16 à 20 grammes.
- L'échantillon ayant ses deux contacts, on le colle sur le porte échantillon en le poussant manuellement contre le support avec une pince.
- La résistance de chauffage est collée à l'aide d'un bras micromanipulateur sur l'échantillon.

Figure IV.3 : Procédure pour la fixation des échantillons



1: Prépositionnement manuel
des fils du thermocouple





Nous présentons ici la photo d'une céramique d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ collée sur le support en cuivre et sur la chaufferette. Afin de renforcer la tenue mécanique des fils du thermocouple, on a déposé deux petites gouttes de laque d'argent au niveau des points de soudure des fils.

La soudure des fils du thermocouple et le collage de l'échantillon est une opération beaucoup plus difficile dans le cas des monocristaux. Pour souder les fils du thermocouple il est nécessaire d'associer à la pression de l'outil des ultrasons (notamment pour casser l'alumine des fils d'AlSi). Si le cristal n'est pas maintenu, lorsque l'on appuie avec l'outil (avec les ultrasons), le cristal "saute" et on risque alors de le perdre !. L'idée de départ était de fixer le cristal soit sur les feuilles d'or, soit de le coller au porte-échantillon. Le cristal étant fragile, la contrainte imposée par la soudure aux ultrasons fait qu'il se casse automatiquement lorsque l'on exerce la pression de l'outil. Il faut donc trouver un système de fixation sans point d'ancrage important. La solution retenue est donnée figure IV.4.

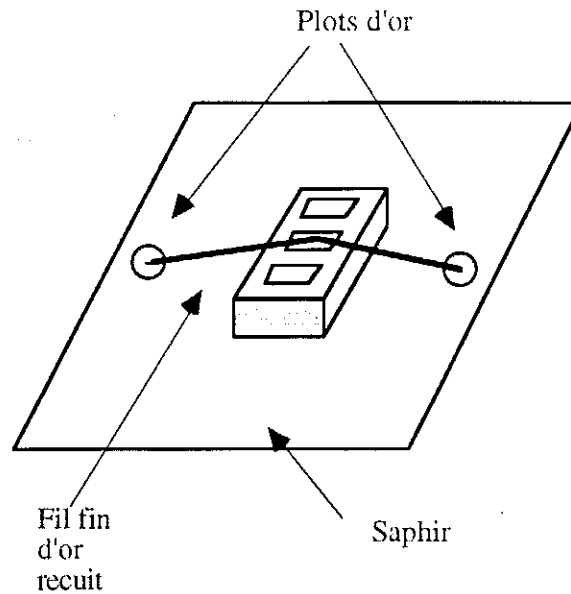


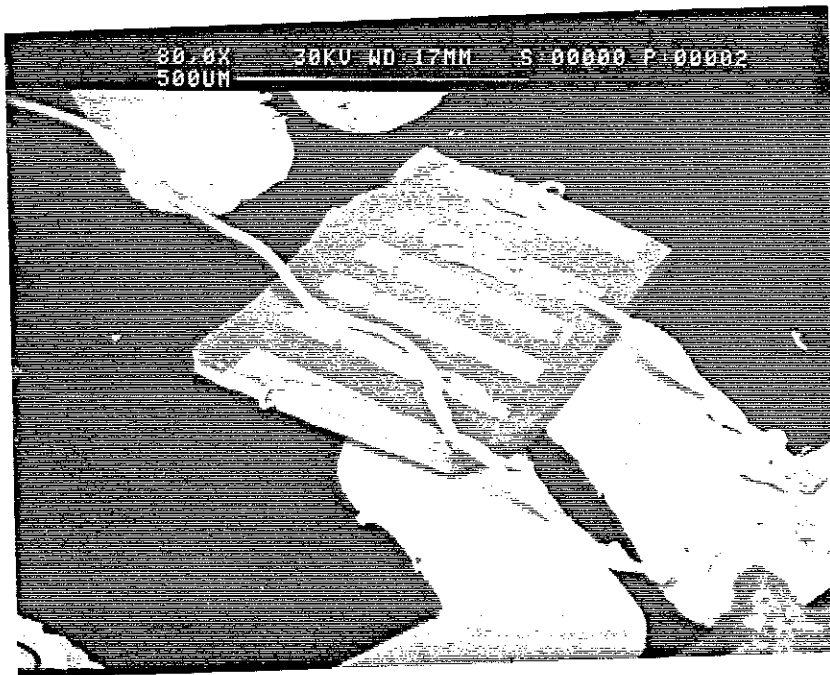
Figure IV.4: Maintien du cristal

On pose un fil d'or très fin ($\phi = 12 \mu\text{m}$), recuit à 700°C (pendant 1 à 2h.) pour le rendre plus souple, au-dessus du cristal près d'une troisième électrode. Le fil est tenu des deux côtés sur le saphir, par soudure par thermocompression sur deux plots d'or. Le fil étant très mou, la soudure sur le cristal s'effectue par simple pression ($P \approx 10 \text{ g}$), en chauffant l'outil à 400°C et sans ultrasons. Dans ces conditions le cristal est bien tenu par le fil d'or, et les soudures des thermocouples peuvent se faire sans risque de le perdre.

VI-5- Conclusion

Nous avons mis au point une méthode fiable pour la mise en place des échantillons avec ses deux contacts pour les thermocouples.

Cette méthode donne des résultats reproductibles pour les céramiques et les céramiques texturées. Pour les monocristaux, la reproductibilité (surtout pour le collage) est beaucoup plus délicate. L'utilisation d'un micromanipulateur avec des mouvements plus complexes devrait faciliter les opérations.



Nous présentons ici une photo d'un cristal d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ prise au MEB. Ce cristal est celui que nous avons utilisé pour le mesure du PTE suivant le plan ab.

REFERENCES CHAPITRE IV

- [1] M. Charalambous, J. Chaussy and P. Lejay
Appl. Phys. Lett **60**, 1759 (1992)

- [2] M. Charalambous
Thèse de l'université Joseph Fourier, spécialité physique (1992)

- [3] Material Processing Theory and Practics
Fine line lithography Vol 1, 107

CHAPITRE V

APPLICATION A L'ETUDE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE ET DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE D'ECHANTILLONS D' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

V-1 Introduction

De nombreuses études expérimentales sur le PTE de céramiques, de films et de monocristaux de supraconducteurs à haute température critique (HTC) ont déjà été effectuées et sont en partie analysées dans un article de Kaiser et Uher [1]. Dans un autre article Uher présente également les différents résultats et interprétations sur la conductivité thermique (CT) [2].

Comme pour la résistivité, le PTE des supraconducteurs HTC est anisotrope, mais les différents résultats publiés, notamment dans le plan (a,b), varient beaucoup entre les différents auteurs.

Pour tester notre dispositif de mesure du PTE et de CT nous avons choisi d'étudier trois types d'échantillons d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ qui sont tous fabriqués au laboratoire: une céramique, une céramique texturée sous champ et un monocristal.

- La mesure sur une céramique nous permet dans un premier temps de confirmer nos mesures préliminaires (voir chapitre II).

- A notre connaissance, peu de mesures sur le PTE et le CT de céramiques texturées existent. Ces échantillons sont en fait des "pseudo-monocristaux" orientés et il nous semblait intéressant de les caractériser.

- Les monocristaux, élaborés au laboratoire, sont de bonne qualité cristallographique et font l'objet de nombreuses études (résistivité dans l'état normal et dans l'état mixte [3], chaleur spécifique, effets magnéto-thermiques....). Il était donc intéressant de compléter ces études par une mesure de PTE et de CT.

Après avoir rappelé la structure cristallographique du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, nous décrivons la méthode de synthèse de nos échantillons.

Nous avons vu (chapitre II) qu'il existe une relation étroite par la formule de Mott (Relation II.4) entre le PTE et la résistivité. Nous avons dans un premier temps caractérisé nos échantillons en résistivité: cette étude est présentée dans la deuxième partie de ce chapitre.

Après un résumé des différents résultats et interprétations publiés, nous présentons nos propres résultats sur le PTE et la CT.

V-2 Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

V-2-a-Introduction

En janvier 1986, le premier indice d'une possible supraconductivité à haute température est découvert par K.A. Müller et J.G. Berdnos lorsqu'ils constatent la disparition de la résistance dans un échantillon composé d'oxyde de cuivre, de baryum et de lanthane vers 30 K. Puis, en 1987, un nouvel oxyde à base de cuivre, d'yttrium et de baryum, de formule : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, fait son apparition aux U.S.A. Il est supraconducteur en dessous d'une température de 93 K, la limite critique de température de l'azote liquide est franchie : l'hélium liquide n'est plus nécessaire à l'observation de la supraconductivité. Le record actuel de température critique de transition est détenu par un complexe d'oxyde de cuivre, de thallium, de baryum et de calcium : $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ dont le T_c est de 125 K.

Les premières recherches ont été réalisées sur des céramiques homogènes et monophasées. Des monocristaux sont donc nécessaires pour la mesure de la plupart des propriétés physiques anisotropes.

V-2-b- Structure cristallographique

Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ cristallise dans une maille de symétrie orthorhombique caractérisée par l'existence de plans Cu-O4 parallèles au plan (a,b) et de chaînes Cu-O2 le long de l'axe b (figure V.1a). Le groupe d'espace est Pmmm, et la maille élémentaire de paramètres $a = 3.82 \text{ \AA}$, $b = 3.89 \text{ \AA}$ et $c = 11.70 \text{ \AA}$ [4]. Les sites cristallographiques des différents atomes sont présentés tableau V.1.

Figures V.1: Structures des composés de la famille $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [5]

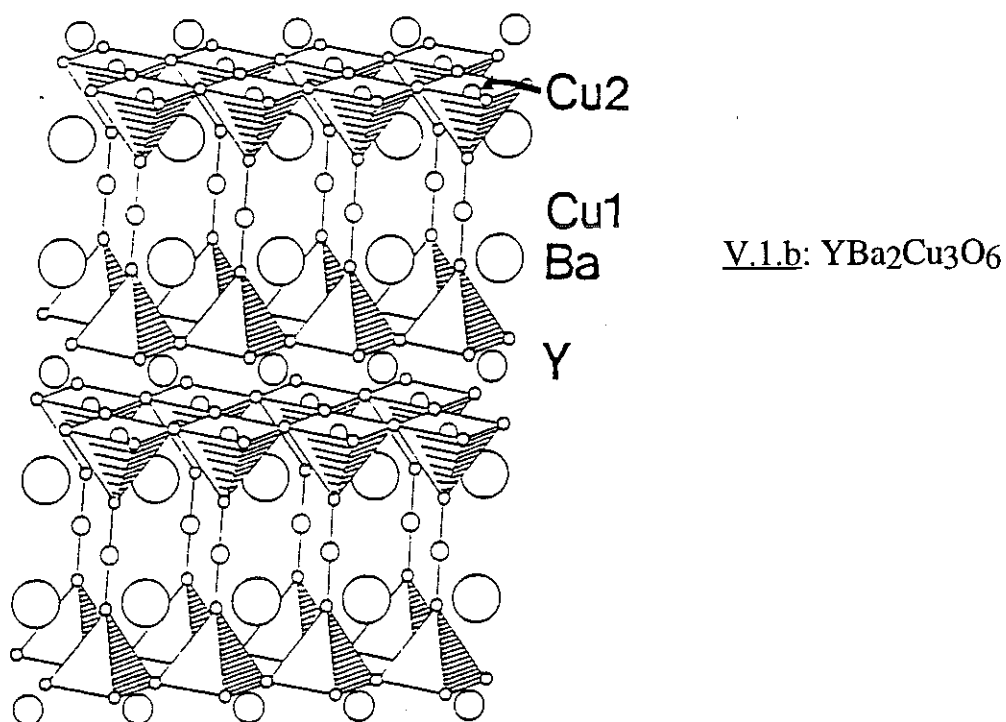
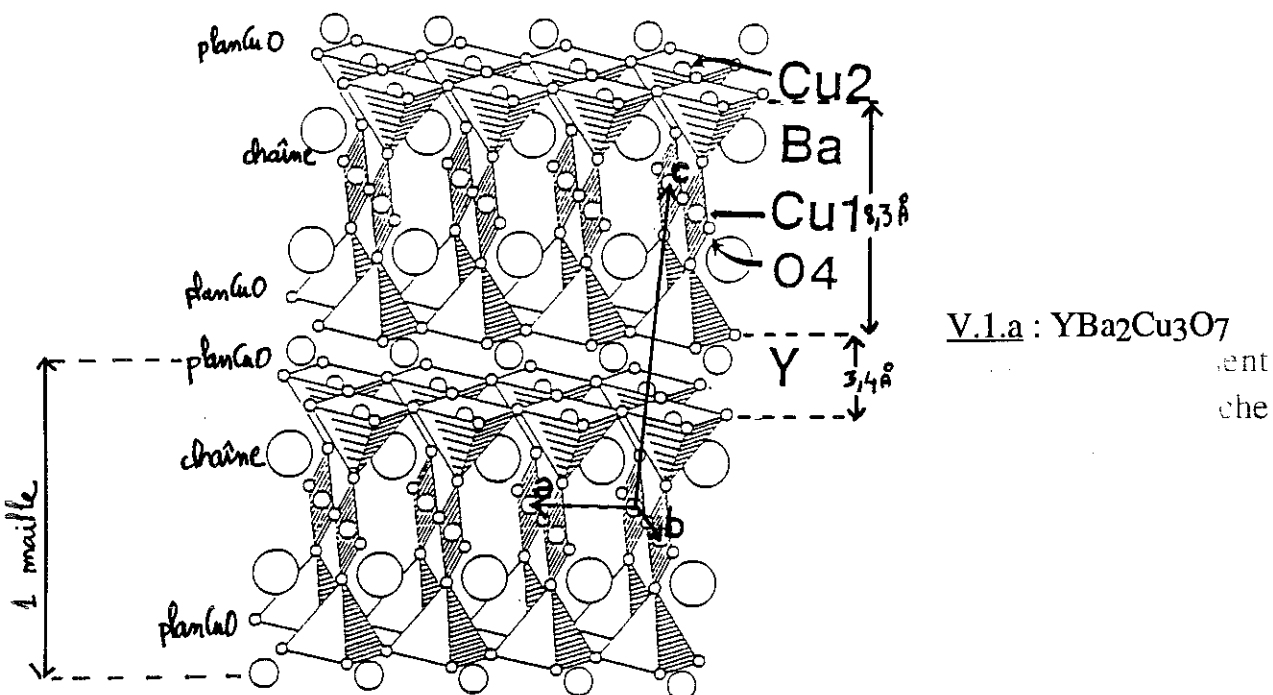


Tableau V.1 : Position des atomes pour la phase O7 (Pmmm)

Atome	Site	x	y	z
Cu1	1a	0	0	0
Ba	2t	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.1832
Y	1h	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Cu2	2q	0	0	0.3548
O1	2q	0	0	0.1593
O2	2s	$\frac{1}{2}$	0	0.3778
O3	2r	0	$\frac{1}{2}$	0.3778
O4	1e	0	$\frac{1}{2}$	0

Des études thermogravimétriques [6] ont montré que le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ peut de façon réversible, perdre et reprendre de l'oxygène en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène: la composition des composés intermédiaires peut s'écrire $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ avec δ variant entre 0 et 1.

La symétrie du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, s'obtenant à pression partielle d'oxygène nulle, est quadratique à haute température, de groupe d'espace $I/4mmm$ et les paramètres de maille valent $a=b=3.87\text{\AA}$ et $c=11.83\text{\AA}$ (figure V.1b). Cette structure se différencie de celle de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ obtenue à basse température par l'absence des atomes d'oxygène O4 situés dans les chaînes (atome Cu1) le long de l'axe b.

Selon la stœchiométrie en oxygène les propriétés physiques diffèrent :

- Le matériau est métallique et supraconducteur pour $\delta=0$.
- Il devient semi-conducteur et antiferromagnétique pour $\delta=1$.

La transition orthorhombique-quadratique n'est pas une véritable transition allotropique dans la mesure où le nombre d'atomes d'oxygène varie avec la température. Cette transition est décrite dans un diagramme (Température, Pression partielle d'oxygène) présenté figure V.2.

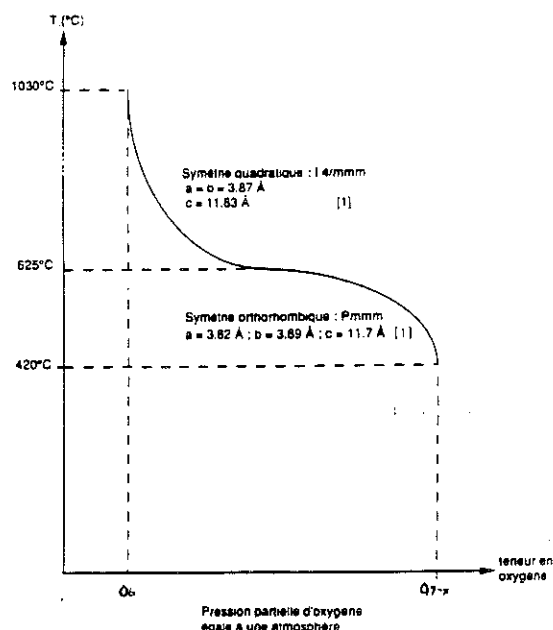


Figure.V.2: Transition orthorhombique-quadratique du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Il faut noter de plus, que la transition de la symétrie quadratique à la symétrie orthorhombique s'accompagne de la formation de mâcles qui permettent aux cristaux de s'adapter aux contraintes de cette transformation.

V-3 Synthèse des échantillons

L'étude du diagramme de phase (composition-température) de $(\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO})$ s'est révélée importante pour la préparation des échantillons [8,9]. Le diagramme (figure V.3) proposé est une coupe suivant $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_5 - (3\text{BaCuO}_2 + \text{CuO}))$ en fonction de la température, sous air. Pour une pression partielle d'oxygène inférieure, ces températures sont légèrement inférieures.

Le composé supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ fond de manière incongruente à la température de 1020°C sous air à pression atmosphérique. Ce phénomène empêche l'utilisation des méthodes classiques de cristallogénèse pour obtenir des monocristaux de la phase pure, sans inclusion de phases parasites. De plus étant donnée une cinétique de décomposition lente au-dessus de 1020°C ajoutée à une forte réactivité des composants vis-à-vis de la plupart des supports constituant les creusets utilisés, les céramiques obtenues à partir du composé pré-

réagi $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ fondu à 1050°C ont en général des mauvaises propriétés supraconductrices.

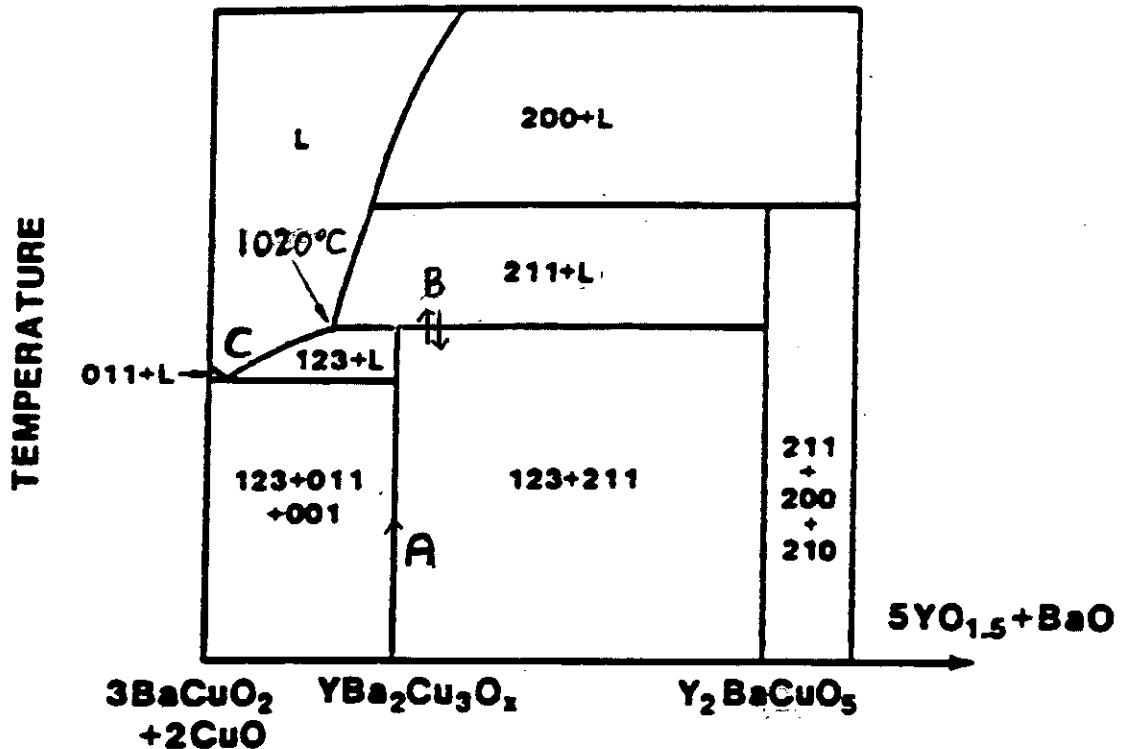


Figure V.3: Diagramme de phase (composition-température)

Les différentes voies de fabrication des matériaux utilisés au cours de ce travail sont schématisés sur le diagramme par les lettres A, B et C.

Zone A: Synthèse d'une céramique (isotrope)

Réaction à l'état solide

Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ polycristallin est synthétisé à partir de Y_2O_3 , de BaCO_3 et de CuO en poudre de haute pureté : 4N pour les deux premiers et 5N pour CuO . On mélange ces composés dans des proportions appropriées. Les poudres ainsi obtenues sont mises dans des creusets d'alumine (Al_2O_3) auxquels on fait subir un traitement thermique, la température de réaction est de 900°C sous air. Le produit obtenu est compacté dans une pastilleuse de diamètre $\varnothing=10\text{ mm}$ sous une pression uniaxiale de $\sim 2\text{ t/cm}^2$. Le produit subit ensuite une étape de frittage et d'oxygénation, dont le traitement thermique est schématisé figure V.4.

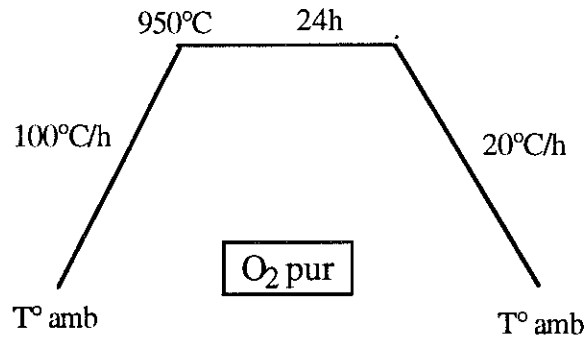


Figure V.4: Traitement thermique pour l'oxygénation et le frittage de la céramique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

On montre par les mesures de supraconductivité que ce traitement permet d'obtenir une stœchiométrie en oxygène du composé 1-2-3 proche de 7 ($T_c \approx 93 \text{ K}$).

Zone B : Synthèse d'une céramique texturée (anisotrope) par gradient de champ magnétique

Élévation d'une céramique au dessus de sa température de décomposition dans le but d'obtenir un équilibre liquide solide suivi d'un refroidissement lent.

A partir des précurseurs Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 , CuO et Ag_2O on prépare un composé 1-2-3 avec 10% d'excès en poids Y_2BaCuO_5 et 6% Ag_2O . Ce composé d'abord homogénéisé et compacté sous forme de pastille de $\varnothing=10 \text{ mm}$ sous une pression uniaxiale de 1 t/cm^2 , est orienté sous champ au cours du traitement thermique décrit figure V.5

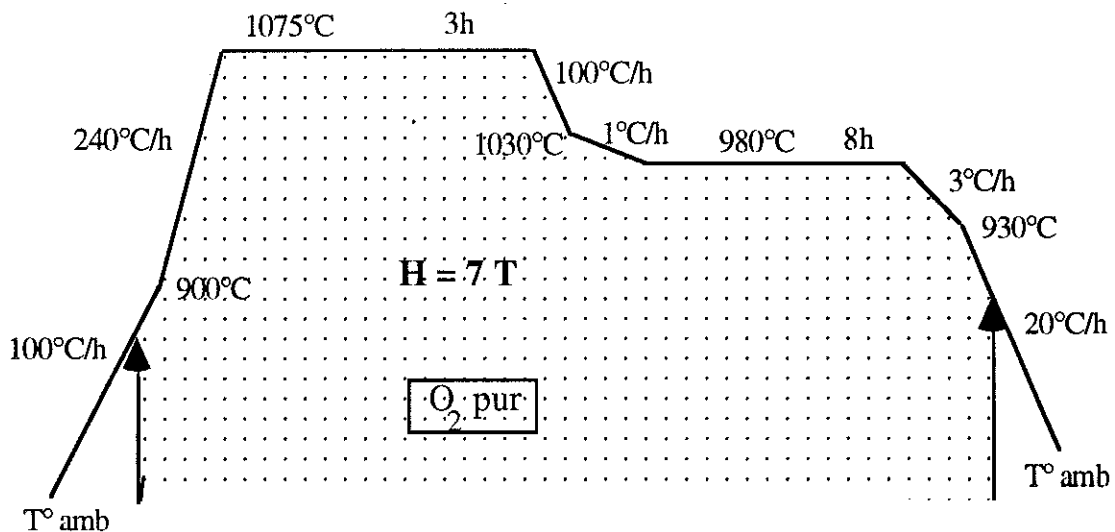


figure V.5 : Traitement thermique de la céramique texturée

Les pastilles texturées sous champs sont découpées avec l'axe de la barrette suivant les plans (a,b) et suivant l'axe c afin de pouvoir profiter des propriétés anisotropes que présente le matériau [7].

Zone C : Synthèse de monocristaux

Dans la zone C du diagramme de phase le composé 123 solide est en équilibre avec une phase liquide. Cette région du diagramme sera utilisée pour la croissance de monocristaux, le liquide assurera la fonction de flux.

Les composés BaCuO_2 et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sont synthétisés sous forme de céramiques par la méthode préalablement citée. Un mélange de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, BaCuO_2 et CuO , dans les proportions molaires 0.3-2.1-4 est préparé. Le traitement thermique est présenté figure V.6.

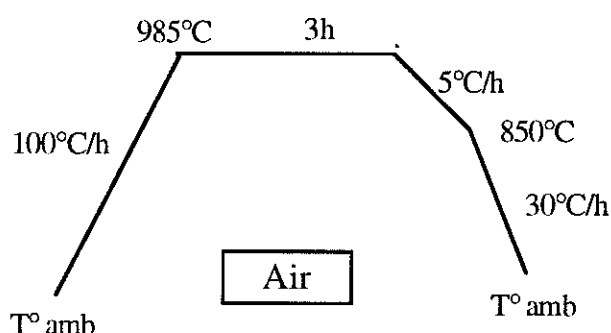


Figure V.6 : Traitement thermique pour la synthèse des monocristaux

L'or est utilisé comme matériau pour les creusets au cours de cette croissance. Une légère réaction est néanmoins observée avec les creusets, l'or se substitue partiellement (environ 2%) au cuivre dans le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, mais ne semble pas affecter ses propriétés physiques. Pour parfaire les propriétés supraconductrices, les monocristaux obtenus sont oxygénés pendant 10 jours à la température de 420°C .

V-4 Etude de la résistivité

Les valeurs de résistivité sont déterminées par une méthode directe (méthode des quatre contacts). Le dispositif de mesure est décrit en annexe 1, et nous avons caractérisé les mêmes échantillons utilisés en PTE et en CT.

Les résultats obtenus sont présentés figures V.7 et V.8.

La caractéristique principale des composés à haute température critique est leur résistivité (longitudinale) qui est linéaire en T sur un large gamme de température. Pour nos trois échantillons, la courbe de résistivité est linéaire en température, et l'extrapolation à $T=0$ passe par zéro. Cette dernière propriété, sans doute fortuite en ce qui concerne la céramique texturée, où peut être associée à la présence d'argent, traduit la bonne qualité de nos échantillons [10,11]. Pour le cristal (CR) suivant le plan ab et pour la céramique (CE), la pente de la courbe vaut respectivement $1 \mu\Omega.cm.K^{-1}$ et $1.8 \mu\Omega.cm.K^{-1}$. Ces valeurs sont similaires à celle obtenues pour des cristaux [12,13] et des céramiques [14].

La courte longueur de cohérence ζ des supraconducteurs à haute température critique ($\zeta = 20 \text{ \AA}$ pour $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) augmente de façon significative l'effet des fluctuations supraconductrices au voisinage de la transition [15-17]. Il est maintenant admis que ces effets sont responsables de "l'arrondi" observé autour de T_c dans les courbes de résistivité, de chaleur spécifique ou de susceptibilité magnétique. Certains auteurs [17-19], qui étudient ces effets de fluctuations supraconductrices sur la résistivité de céramiques d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, montrent que les différences observées (pente et valeur à 300 K) dans les courbes de résistivité au dessus de T_c , sont liées à des inhomogénéités structurales des échantillons. Ils relient la résistivité mesurée $\rho(T)$ à une résistivité intrinsèque suivant le plan ab d'un cristal "idéal" par la relation :

$$\rho(T) = \frac{1}{p} [\rho_{ab}(T) + \rho_{ct}] \quad (V.1)$$

Le facteur p ($0 < p \leq 1$) est associé à la réduction effective de la section de l'échantillon, mais aussi à une désorientation par rapport au plan ab des différents grains ou domaines maclés de l'échantillon. ρ_{ct} est la

résistivité moyenne prenant en compte la résistance de contact entre les différents domaines. Les coefficients p et ρ_{ct} sont obtenus en comparant les courbes de résistivité à celle d'un cristal ($p \approx 1$ et $\rho_{ct} \approx 0$), en se plaçant en dehors de la zone critique. Dans cette zone de température la courbe de résistivité d'un cristal est donnée par la loi :

$$\rho_{ab}(T) = C_1 + C_2 T \quad (V.2)$$

avec $C_1 = 5 \pm 15 \mu\Omega.cm$ et

$C_2 = 0.5 \pm 0.2 \mu\Omega.cm.K^{-1}$

où les valeurs de C_1 et C_2 correspondent à une moyenne des valeurs publiées [20-22].

La céramique et le cristal d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ étant issus des mêmes précurseurs nous avons comparé les deux courbes de résistivité en accord avec les lois (V.1) et (V.2).

Pour $T \geq 120$ K, en appliquant la relation (V.2) avec les coefficients $C_1 \approx 0 \mu\Omega.cm$ et $C_2 \approx 0.5 \mu\Omega.cm.K^{-1}$, on a pour la céramique et le monocristal $\rho_{ct} \approx 0$, ce qui indique que l'on a une bonne connexion intergrains dans les échantillons. Les inhomogénéités structurales (mâcles, grains) sont liées au facteur p qui vaut pour la céramique ~ 0.28 et pour le cristal ~ 0.50 .

A partir de la courbe V.7b, on détermine la valeur de la température de transition (T_c) et la valeur de la largeur de transition (ΔT_c). T_c est la température pour laquelle la valeur de la résistivité à l'état normal (R_n) est divisée par deux, et ΔT_c correspond à l'intervalle de température où la résistivité passe de $(0.1R_n)$ à $(0.9R_n)$.

Tous ces résultats sont regroupés dans le tableau V.2.

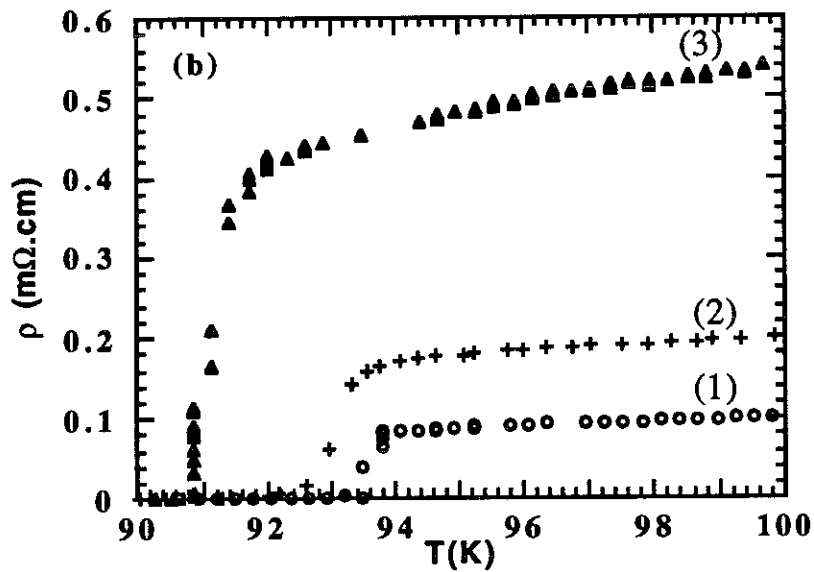
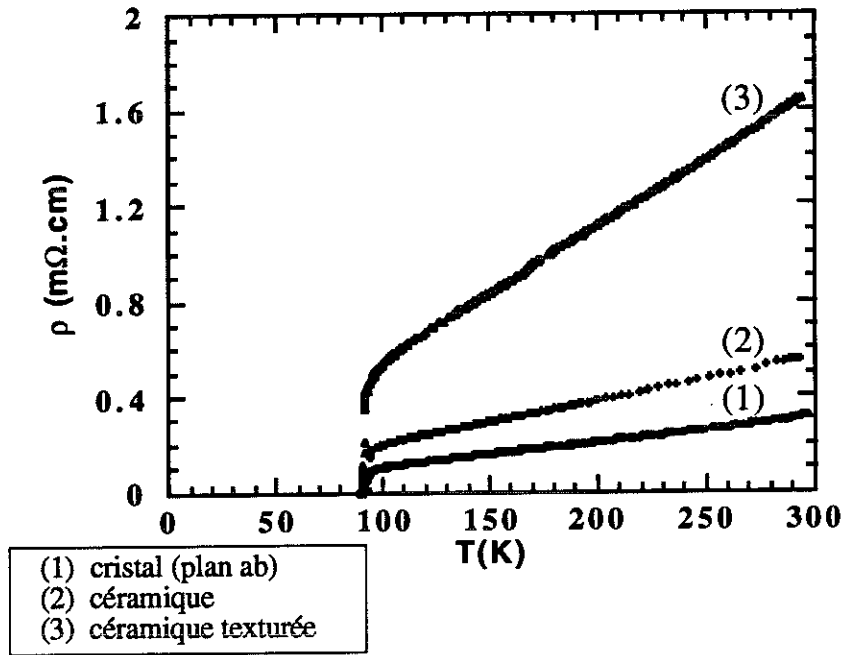


Figure V.7: Résistivité électrique des échantillons entre 80 K et 350 K

L'explication fondamentale de la proportionnalité de la résistivité à la température, telle que nous l'observons pour nos trois échantillons, n'est actuellement pas définitivement établie. Très schématiquement, nous pouvons classer les modèles proposés en 2 grandes catégories:

1°) Des modèles "classiques" de "liquide de Fermi", utilisés pour les métaux, et qui s'appliquent bien aux supraconducteurs à basses températures critiques. Mais pour les oxydes supraconducteurs, les valeurs du coefficient de couplage électron-phonon utilisées pour vérifier quantitativement les résultats expérimentaux conduisent à un T_c de seulement 35 K [23].

2°) Des modèles dans lesquels les "porteurs" forment un gaz non dégénéré de bosons [24]. Dans ces modèles "non conventionnels" les bosons sont constitués de "phonons diélectriques" couplés par paires (bipolarons), par l'intermédiaire de la distorsion du réseau [26,27]. Mott [28] propose que les polarons sont de type polarons de spin résultant de l'orientation des spins des électrons $3d^9$ de l'atome de cuivre voisin. Dans ce cas la proportionnalité de ρ à T résulte directement du mouvement diffusif des bipolarons [29] d'après la relation d'Einstein pour la conductivité σ :

$$\sigma = \frac{nq^2D}{k_B T} \quad (V.3)$$

avec D : coefficient de diffusion indépendant de T

n : densité des bosons

$q=2e$: charge du boson

Il a également été montré récemment que la diffusion des bipolarons par les phonons acoustiques donnait une résistivité proportionnelle à T [30].

Une mesure de la résistivité selon l'axe c (figure V.8) de la céramique texturée a également été effectuée. Sa variation en fonction de T est également linéaire en température. La résistivité selon l'axe c des supraconducteurs HTC est encore mal comprise. Une controverse sur la caractéristique métallique ou semiconducteur de ρ_c est apparue surtout pour le composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Il a été montré [31] que $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ a un comportement semiconducteur pour les faibles dopages [12] et métallique [32] ou semi-métallique [20] pour le dopage maximum.

Pour notre cas et pour $T \geq 120$ K la résistivité suivant l'axe c est représentée par la loi:

$$\rho_c \approx 3 + 2.5 \cdot 10^{-2} \times T \text{ m}\Omega \cdot \text{cm} \quad (V.4)$$

A 300 K, le rapport (ρ_c/ρ_{ab}) de la céramique texturée vaut ≈ 7 , ces valeurs sont beaucoup plus faibles que dans le cas des monocristaux [20,32], mais sont en accord avec des précédents résultats sur les céramiques texturés [33].

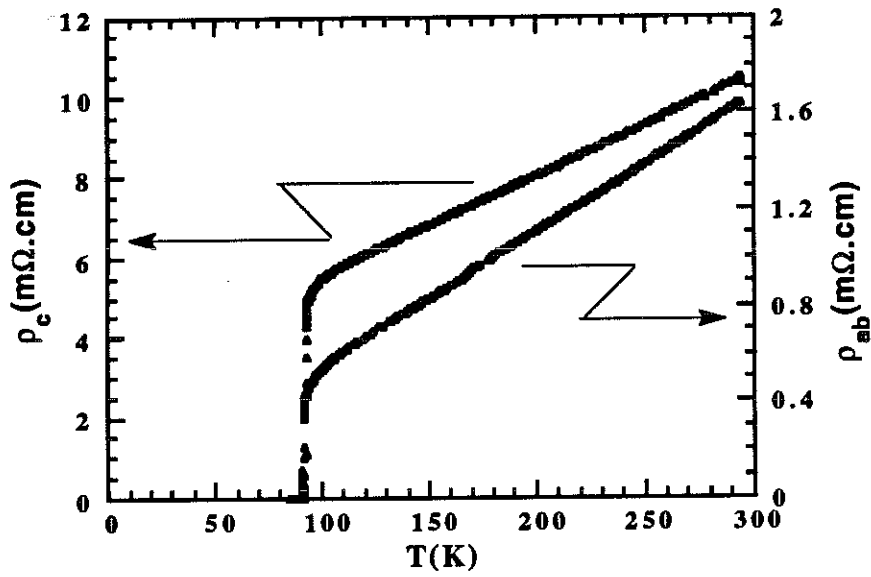


Figure V.8: Résistivité suivant le plan ab et l'axe c de la céramique texturée.

Echantillon	Température critique T_c (K)	Largeur de transition ΔT_c (K)	Résistivité à 300K ρ_{300} (m Ω .cm)	Pente de la courbe $\frac{d\rho}{dT}$ (m Ω .cm.K ⁻¹)
Cristal (CR)	93.6	0.2	0.2	1×10^{-3}
Céramique (CE)	93.0	0.5	0.56	1.8×10^{-3}
Céramique texturée (TX)	91.1	0.6	<u>plan ab</u> 1.7	5.5×10^{-3}
			<u>axe c</u> 10.6	2.5×10^{-2}

Tableau V.2 : Récapitulatif des différents résultats issus des courbes de résistivité.

V-5 Etude du pouvoir thermoélectrique

V-5-a-Résultats antérieurs

De nombreuses études expérimentales sur le PTE de céramiques, de films et de monocristaux de supraconducteurs à haute température critique, ainsi que des analyses théoriques ont déjà été effectuées [1]. En ce qui concerne plus particulièrement $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, les résultats publiés sur les céramiques, ainsi que sur les cristaux suivant le plan ab, varient beaucoup entre les différents auteurs. Si l'on excepte les premières mesures effectuées sur des échantillons dont la qualité chimique n'était sans doute pas bien maîtrisée, les variations observées semblent être directement liées à la concentration en oxygène. Ainsi le réseau de courbes obtenues sur une même céramique par Ouseph et O'Brian [34], et que nous reproduisons figure V.9, recouvre pratiquement tous les résultats publiés sur différentes céramiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, pour lesquels des PTE positifs [35-37] ou négatifs [38-40] ont été observés.

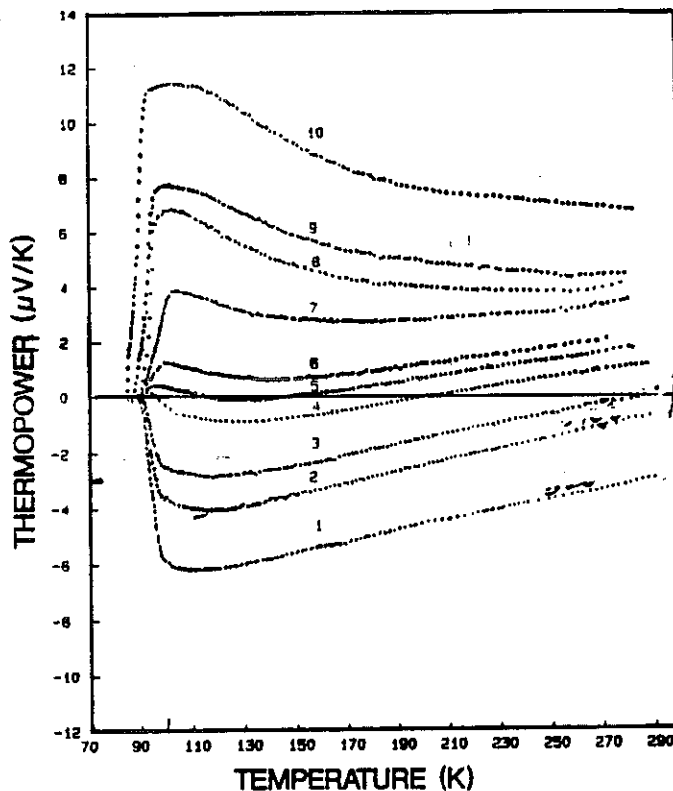


Figure V.9: Variation du PTE d'une céramique d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en fonction de la concentration en oxygène $x = 7 - \delta$ pour : Courbe 1 : $x = 7$; 2 : $x = 6.98$; 3 : $x = 6.94$; 4 : $x = 6.93$; 5 : $x = 6.91$; 6 : $x = 6.90$; 7 : $x = 6.86$; 8 : $x = 6.84$; 9 : $x = 6.83$; 10 : $x = 6.81$ [34].

Dans les expériences de Ouseph et O'Brian, la céramique d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est synthétisée par voie solide, et la concentration en oxygène est déterminée par une méthode gravimétrique (thermobalance sous atmosphère d'oxygène). La précision de la mesure sur $(7-\delta)$ est estimée à ± 0.01 . Quand δ croît de 0 à 0.19, le PTE passe de valeurs négatives (maximum de $\approx 6 \mu\text{V/K}$ à 100 K pour $\delta = 0$) à des valeurs positives allant jusqu'à $\approx +12 \mu\text{V/K}$ à 100 K pour $\delta = 0.19$. Pour $0 \leq \delta \leq 0.1$, les courbes de PTE sont parallèles entre elles et de pentes positives, et pour $\delta > 0.1$, le PTE devient positif et l'on voit l'apparition d'un pic entre T_c et 160 K. Une des conclusions que les auteurs tirent de cette étude est que les supraconducteurs HTC sont des multiporteurs. Quand δ augmente, le nombre relatif des porteurs de charge change. Ce changement associé à celui de la surface de Fermi, peut être en partie responsable du décalage régulier du PTE avec δ . Cette étude a récemment été confirmée en comparant la concentration en oxygène déduite des mesures de PTE avec celle déduite des anomalies de la courbe du cycle d'hystérésis [41].

Le PTE apparaît donc comme une grandeur encore plus sensible à la concentration en oxygène que la résistivité, voire même que la T_c [41]. Ainsi des mesures [42] effectuées sur des céramiques $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ont montré que quand δ passe de 0 à 0.1, le PTE à 300 K varie de $-2.5 \mu\text{V/K}$ à $+1.5 \mu\text{V/K}$, alors que la pente de la résistivité n'a pratiquement pas varié et que la valeur de $\rho(300 \text{ K})$ augmente de 0.6 à 0.85 m Ω .cm. Parallèlement, T_c a augmenté de 90 à 92 K. Compte tenu du fait qu'aucun facteur géométrique n'intervient dans la détermination du PTE, l'intérêt de cette grandeur comme sonde de mesure de la concentration en oxygène dans les $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est manifeste, et les résultats de Ouseph et O'Brian servent souvent de référence à ce titre [28,41,43].

De l'analyse des différents résultats sur le PTE des monocristaux on peut déduire un certain nombre d'observations:

*** Suivant le plan ab**

- PTE négatif [44-46]

Le PTE varie peu avec la température et n'excède pas une valeur de $-4 \mu\text{V/K}$ vers 100 K. Seuls Howson et Salomon [45,46] observent un pic très étroit au niveau de T_c .

- PTE positif [43,47-49]

La valeur du PTE peut varier de quelques $\mu\text{V/K}$ à $20 \mu\text{V/K}$ vers 100 K. Un pic est généralement observé entre T_c et ≈ 160 K. Pour les faibles valeurs ($\leq 5 \mu\text{V/K}$ à 100 K) le PTE varie peu avec la température, mais décroît quand T croît pour des valeurs plus fortes du PTE à 100 K.

Le PTE de monocristaux suivant le plan ab ne présente donc pas un comportement "métallique classique" pour lequel $S \propto T$.

* Suivant l'axe c

Les résultats sur le PTE selon cet axe sont beaucoup plus consistants entre eux que selon le plan ab . Le PTE est généralement positif, et croît linéairement avec la température [13,47,49,50].

Les nombreux modèles théoriques développés pour expliquer ces différentes observations, ne s'appliquent généralement qu'à des cas bien particuliers. La classification schématique fermions-bosons, que nous avons décrite dans l'étude de la résistivité pourrait être étendue au PTE. Mais alors que la résistivité reste linéaire en T dans une large gamme de concentration en oxygène, nous avons vu que le PTE évoluait beaucoup plus radicalement. Pour expliquer ces évolutions, un simple modèle de liquide de Fermi n'est pas suffisant, puisqu'il prédit un comportement linéaire en T . Dans le cas où les porteurs sont des fermions, de nombreux modèles ont été proposés. Un des plus simples consiste à prendre en compte un terme de phonon drag [43]. Parmi les autres modèles, récemment recensés [1] nous citerons: le renforcement du couplage électrons-phonons, différents modèles de bandes (multiples, étroites, semi-conductrices), des modèles de conduction par sauts et des modèles de polarons de masse effective élevée.

Dans le deuxième groupe de modèle d'une conduction par les bipolarons, le PTE est donné par la relation de Heikes [51]:

$$S = \frac{k_B}{2e} \ln\left(\frac{1-z}{z}\right) \quad (\text{V.5})$$

où z est le rapport du nombre de porteurs au nombre de sites.

Dans ce modèle $S = 0$ si tous les sites sont occupés pour $\delta = 0$, puisque alors $z = 1/2$ pour des bipolarons. Le fait qu'un PTE insensible au champ magnétique jusqu'à 30T ait été observé dans $\text{Sr}_{0.15}\text{La}_{1.5}\text{CuO}_{4+\delta}$ [44] est tout à fait en accord avec ce modèle [27,52].

La présence du pic de PTE plus ou moins arrondi au-dessus de T_c a été également beaucoup discutée [1,43,45,46]. Le pic lui même serait associé aux propriétés de transport de la phase normale [53]. Par contre l'arrondissement du pic à l'approche de la transition est attribué aux fluctuations du paramètre d'ordre supraconducteur [16]. Une étude systématique effectuée sur des échantillons $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ présentant un PTE positif, a montré que le comportement critique du PTE au voisinage mais au dessus de T_c , était entièrement dû à celui de la résistivité [37].

V-5-b-Discussion de nos résultats

Les courbes de variations du PTE en fonction de la température pour la céramique, la céramique texturée et le cristal (suivant le plan ab) sont présentées figure V.10.

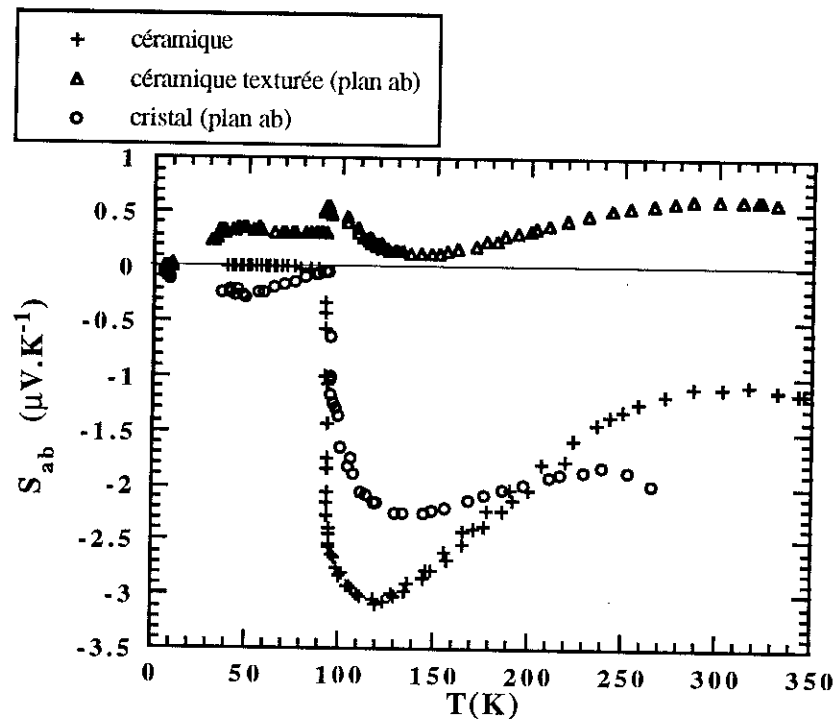


Figure V.10 : PTE des échantillons entre 5 K et 350 K

Le PTE de la céramique est négatif dans toute la zone de température, en accord avec des résultats antérieurs [38-40]. En comparant notre courbe au réseau de courbes de [34] on estime que l'écart à la stœchiométrie est de $\delta \approx 0.06$ (figure V.11).

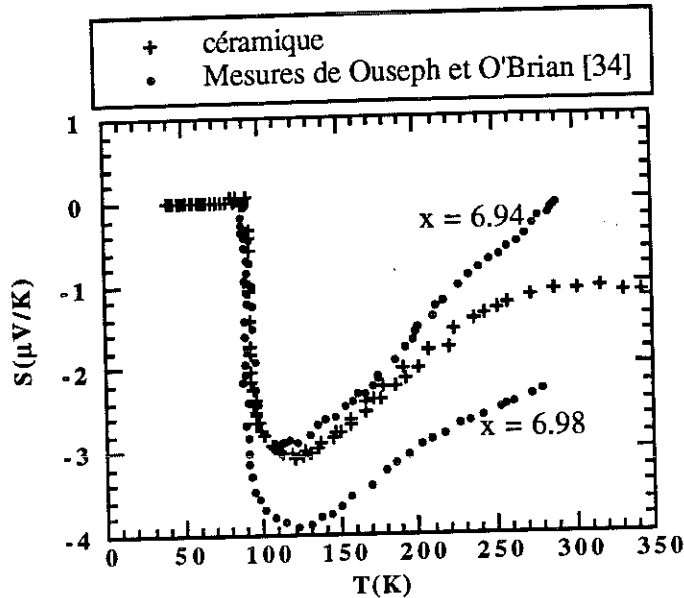


Figure V.11: PTE de la céramique

Le PTE du monocristal est également négatif dans toute la zone de température et varie peu entre 120 K et 250 K (de $-2.2 \mu\text{V/K}$ à $-1.8 \mu\text{V/K}$). Nos monocristaux sont synthétisés par une méthode de cristallogénèse par flux à haute température. Si l'on compare nos résultats à ceux de Yu [44], qui utilise des cristaux fabriqués par la même technique, on remarque qu'il y a une similitude entre ces deux mesures (figure V.12). Cela confirme bien le fait que la reproductibilité des mesures de PTE est liée à la cristallogénèse et à la concentration en oxygène.

Le PTE suivant le plan ab de la céramique texturée est lui positif dans toute la zone de température. Par comparaison à la figure V.9, nous en déduisons que $\delta > 0.1$. Ceci est bien en accord avec les mesures de résistivité qui donnent pour la céramique texturée une valeur de T_c plus faible par rapport aux autres échantillons.

Suivant l'axe c (figure V.13), en accord avec de précédentes mesures sur des monocristaux [1], le PTE croît linéairement avec la température

et atteint des valeurs de $10 \mu\text{V/K}$ à température ambiante. Nos mesures sont similaires à celles de Lu Li [48], mais la valeur à 300K est plus faible.

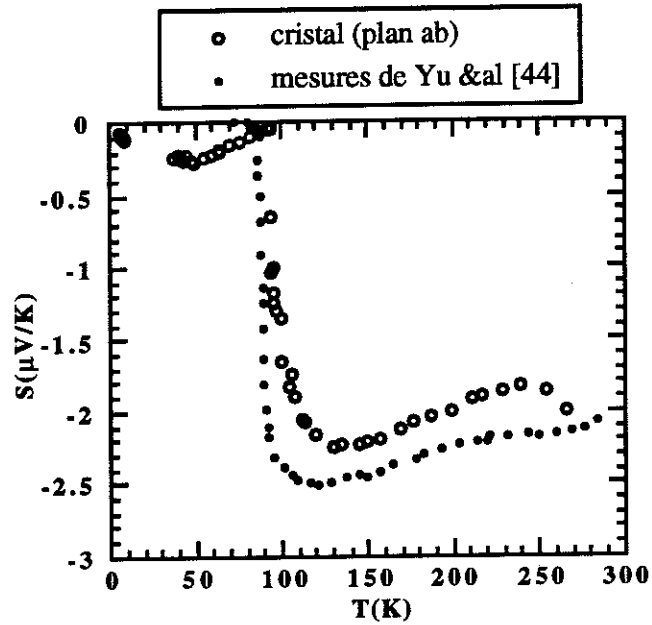


Figure V.12 : PTE suivant le plan ab du monocrital

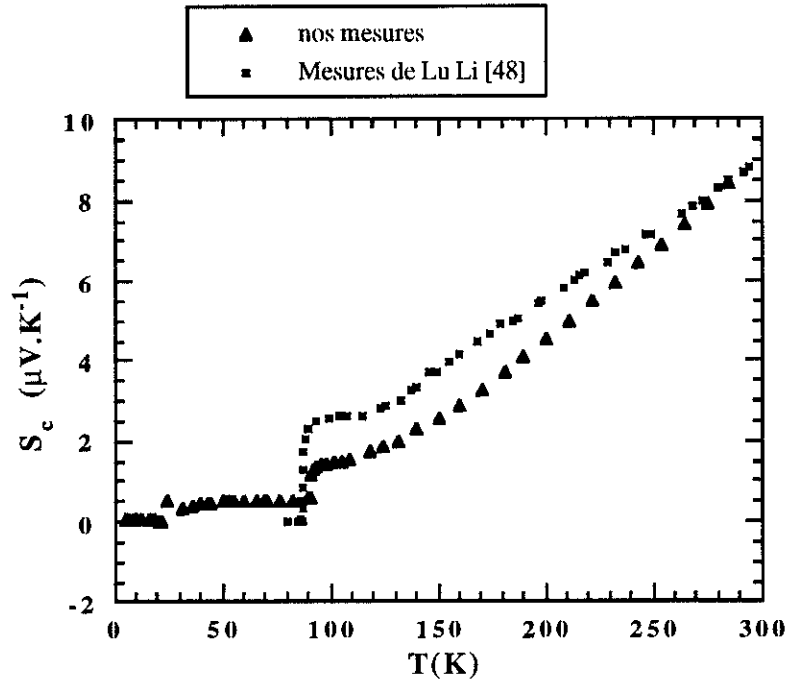


Figure V.13 : PTE suivant l'axe c de la céramique texturée

Un des points surprenant de nos courbes de PTE est que bien que la résistivité apparaisse nulle en dessous de T_C , le PTE pour $T < T_C$ pour la céramique texturée et le monocristal n'est pas nul. Certains auteurs ont déjà observé une faible valeur de PTE en dessous de T_C [54,55] attribuant ce décalage à une erreur dans l'étalonnage du matériau de référence.

Pour notre cas, les thermocouples utilisés sont calibrés. Dans cette zone de température la sensibilité de mesure est estimée à $\pm 0.1 \mu\text{V/K}$, et les valeurs des thermocouples ont été reverifiées avec la céramique d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (de PTE nul en dessous de T_C).

L'analyse des céramiques texturées montre la présence d'inclusions de phase verte (Y_2BaCuO_5), d'oxyde de cuivre (CuO) et d'argent dans la matrice $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. La quantité totale de phases parasites est estimée à 15% [56]. Les valeurs observées pour $T < T_C$ sont de $\approx 0.6 \mu\text{V/K}$ suivant l'axe c et $\approx 0.3 \mu\text{V/K}$ suivant le plan ab , et peuvent être dues à la présence de ces phases parasites. Toutefois ces résultats doivent être confirmés par des études supplémentaires. Il faudrait faire varier le pourcentage de phases parasites dans les échantillons et en étudier l'influence sur la valeur du PTE en dessous de T_C .

Pour les monocristaux, ce décalage de $\approx -0.3 \mu\text{V/K}$ qui s'annule de nouveau juste pour $T \lesssim T_C$ est plus difficile à analyser. Des analyses faites au laboratoire sur nos monocristaux montrent qu'ils ne contiennent pas de phases parasites. Par contre, on sait que la surface d'un monocristal se pollue facilement à l'air, cette pollution superficielle pourrait être la cause de ce décalage. Cependant, comme nous le verrons plus loin, les résultats de conductivité thermique pour $T \lesssim 40\text{K}$ apparaissent aussi incohérents et nous font penser plutôt à un problème d'ordre expérimental. Des mesures systématiques sur d'autres monocristaux sont nécessaires pour confirmer ce résultat.

V-6 Etude de la conductivité thermique

V-6-a-Comportement général en fonction de la température

Contrairement à la résistivité et au PTE, la conductivité thermique dans les supraconducteurs HTC, permet de fournir des informations sur les processus de transport non seulement dans l'état normal mais aussi dans l'état supraconducteur [2]. Contrairement aussi à ce que nous avons noté pour la résistivité et surtout pour le PTE, les résultats publiés aussi bien sur les cristaux que sur les céramiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ présentent des caractéristiques tout à fait similaires, en tout cas jusqu'à des températures de 100-120 K. Seules les valeurs numériques diffèrent quelque peu. Nous avons reproduit sur la figure V.14 des résultats typiques pour des échantillons de bonne qualité ($T_C > 90$ K).

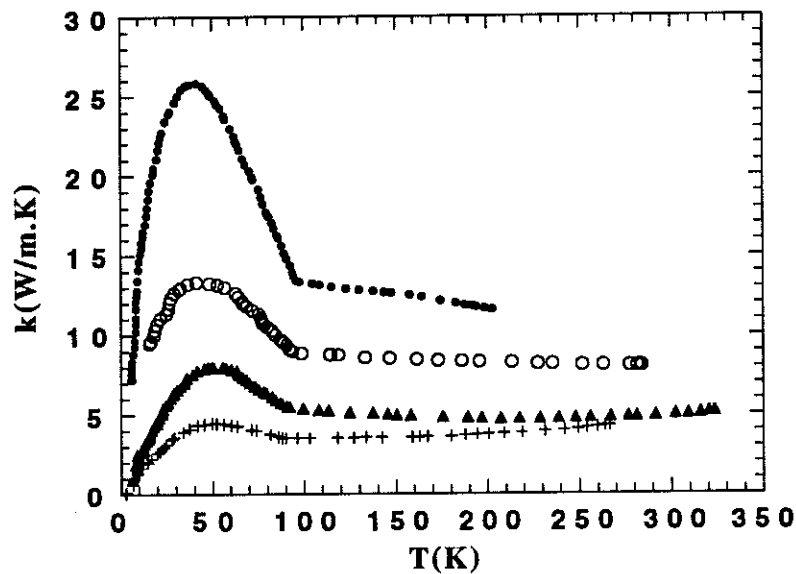


Figure V.14 : Courbes de CT d'échantillons d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$:

+ : mesures de C. Uher et al [35], $\blacktriangle$: mesures de A. Jesowski et al [59],
 $\circ$: mesures de J.L. Cohn et al [60], $\bullet$: mesures de S.O. Peacor et al [64].

En dessous de T_C , pour les céramiques et pour les cristaux selon le plan ab, on observe systématiquement l'apparition d'un maximum. Par contre dans l'état normal, les caractéristiques $k(T)$ de la CT en fonction de la

température sont beaucoup plus variées : $k(T)$ peut-être constante, décroître ou croître [35,57-61].

D'une manière générale, la conductivité thermique des solides est la somme de deux contributions indépendantes : celle des porteurs de charge k_e (appelée conductivité thermique électronique) et celle des phonons, k_{ph} :

$$k = k_e + k_{ph} \quad (V.6)$$

k_e est relié à la résistivité par la loi de Wiedmann-Franz :

$$k_e = \frac{LT}{\rho} \quad (V.7)$$

où L est le nombre de Lorenz.

On admet le plus souvent que la loi de Wiedmann-Franz reste valable pour l'état normal dans les supraconducteur à HTC [2]. Il est alors possible de calculer $k_e(T)$ à partir de $\rho(T)$ si l'on connaît L , dont la valeur dépend des mécanismes qui gouvernent le temps de relaxation dans les processus thermique et électrique. Dans le cas où ces mécanismes sont identiques, le nombre de Lorenz a la valeur idéale maximale :

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 \quad (V.8)$$

où k_B est la constante de Boltzmann
 q la charge des porteurs.

Lorsque q est égal à la charge de l'électron, on a $L = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$. Cette valeur est généralement adoptée pour donner une limite supérieure de k_e . Pour les supraconducteurs HTC, compte tenu de la forte interaction entre les porteurs de charge et les phonons, L est certainement inférieur à sa valeur idéale précédente.

Le second terme de la relation V.6, k_{ph} , caractérise la conductivité du réseau. Dans les solides cristallins, $k_{ph}(T)$ présente un maximum au voisinage de $\theta_D/10$, avec une décroissance en $\sim T^{-1}$ vers les hautes températures, associée aux interactions phonons-phonons. Aux très basses températures lorsque le libre parcours des phonons devient de l'ordre des dimensions de l'échantillon, k_{ph} est proportionnel à T^3 .

Les deux types de modèles théoriques que nous avons présentés précédemment conviennent pour expliquer le maximum de $k(T)$ observé à $T < T_c$. L'explication qui était communément acceptée [2] consistait à supposer que la conductivité thermique dans l'état normal était dominée par les phonons qui seraient diffusés de façon significative par les porteurs de charge. En-dessous de T_c , ou bien les fermions forment des paires supraconductrices, ou bien les porteurs déjà appariés (bosons) subissent une condensation de Bose. Dans les deux cas, le nombre de porteurs disponibles pour diffuser les phonons diminue brutalement, et les deux mécanismes conduisent à une diminution brutale de la diffusion des phonons et k_{ph} augmente [28,35,52]. Des calculs développés sur la base de la théorie BCS [62,63] permettent de donner une analyse quantitative des résultats expérimentaux. Un bon accord a été obtenu dans le cas des monocristaux d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [64] dans l'hypothèse d'un régime de couplage très fort ($\frac{2\Delta}{k_B T_c} = 5.6 \pm 1.1$). Cette explication a été récemment remise en cause parce qu'en contradiction avec d'autres comportements expérimentaux de la CT [65] :

- Maximum prévu pour la CT selon l'axe c [63], alors qu'expérimentalement une variation monotone est observé.
- Si la CT des phonons est limitée par la diffusion des porteurs, dans les échantillons isolants la CT devrait être du même ordre que celle du maximum dans les échantillons supraconducteurs. Or la valeur mesurée est bien plus faible [58].

Les auteurs [65] proposent alors d'expliquer le maximum de la CT en l'attribuant à la contribution électronique des plans CuO . Cette croissance de k_e dans l'état supraconducteur serait liée à la réduction brutale du taux de diffusion des quasi-particules en-dessous de T_c , en accord avec la croissance observée [66] pour la conductivité à haute fréquence ($f > 500$ GHz). Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les calculs théoriques.

L'argument d'une augmentation de k_e en-dessous de T_c a été aussi récemment utilisé dans le cadre du modèle des bosons [67]. L'accord avec des mesures de la CT dans le plan ab [61] est satisfaisant.

A ce stade de notre analyse, nous pouvons remarquer que manifestement les mesures de CT en-dessous de T_c ne permettent

sûrement pas d'apporter un élément décisif dans la détermination d'un modèle théorique de la supraconductivité à HTC.

Dans l'état normal, les deux types de modèles se différencient essentiellement au niveau de la conduction électronique, puisque le terme $(\frac{k_B}{q})^2$ du nombre de Lorenz induit un facteur 4 sur k_e quand on passe des bosons aux fermions [68]. Si l'on était capable de mesurer uniquement k_e , on pourrait donc disposer d'un moyen direct pour déterminer la nature des porteurs dans l'état normal. Le fait que dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ les CT à $T > 90$ K soient sensiblement les mêmes pour des échantillons isolants et supraconducteurs [58] peut être retenu comme un argument en faveur du modèle de bosons [28,67].

Comme les autres propriétés de transports, mais dans une moindre mesure, la CT est sensible à la concentration en oxygène des échantillons d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [59,69]. Quand δ croît de 0 à ≈ 0.5 , le maximum dans la courbe de CT est décalé vers des températures plus basses, et la valeur de la CT est diminuée. Pour des valeurs de $\delta > 0.5$, conduisant à un matériau non supraconducteur, la CT a une valeur plus faible et varie de façon monotone jusqu'à 250 K [58,69]. L'influence de la concentration en oxygène sur le terme "électronique" de la CT a également été mis en évidence sur des monocristaux et des céramiques orientées [60]. k_e peut représenter de 5 à plus de 30% de la conductivité totale, des pourcentages atteignant 55% ont été estimé sur des céramiques [58].

V-6-b-Résultats

Les résultats obtenus sur la céramique, le monocristal et la céramique texturée (dans le plan ab) sont présentés figure V.15.

Nous n'avons pas donné de valeur de la CT en-dessous de 40 K pour le cristal, car les résultats ne sont pas cohérents. Nous pensons que nous nous sommes heurtés à un problème expérimental, lié à une difficulté de montage d'un échantillon de petites dimensions ($0.2 \times 0.2 \times 0.05 \text{ mm}^3$). Il est nécessaire de réaliser d'autres mesures en améliorant la technique de fixation de l'échantillon sur le porte-échantillon et sur la chaufferette. Un second micromanipulateur sera sans doute nécessaire pour obtenir un montage sûr. Les valeurs que nous obtenons ainsi que celles relatives à la céramique sont néanmoins en accord avec les résultats publiés.

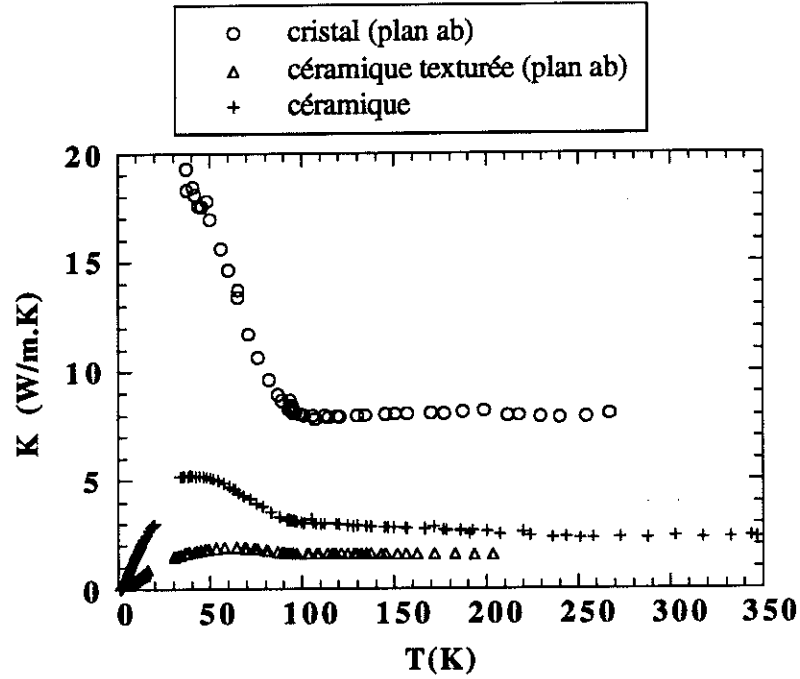


Figure V.15 : CT des échantillons entre 5 K et 350 K

Nos mesures à hautes températures ($T > 150$ K) ont été corrigées d'un terme de rayonnement. En effet, une conduction parasite due au rayonnement est difficile à éliminer du point de vue expérimental [35], sauf en acceptant une complication plus ou moins importante du dispositif [69,70]. En remarquant que ce terme de rayonnement obéit à une loi en T^3 , dérivée de la loi de Stephan-Boltzmann, la conductivité mesurée peut s'écrire :

$$k_{mes} = k_e + k_{ph} + AT^3 \quad (V.9)$$

Une analyse de nos résultats par une loi de cette forme permet d'obtenir une valeur approchée de k entre 150 et 300 K.

Au passage, nous pouvons remarquer que les écarts observés sur le comportement de $k(T)$ à $T > T_c$ entre les différents auteurs, écarts que nous avons signalés au début de ce paragraphe, peuvent en partie être attribués à la présence d'une conduction parasite de rayonnement.

Pour déterminer le terme en AT^3 , nous procédons de la manière suivante :

1°) k_e est calculé à partir de la loi de Wiedemann-Franz et de nos mesures de résistivité. Pour nos trois échantillons, nous avons vu que ρ était proportionnelle à T . Par suite, d'après la loi de Wiedemann-Franz k_e est constant et vaut :

2.45 W.m⁻¹.K⁻¹ pour le cristal selon ab

1.36 W.m⁻¹.K⁻¹ pour la céramique

0.44 W.m⁻¹.K⁻¹ pour la céramique texturée selon ab

Ces valeurs, calculées à partir de la valeur idéale du nombre de Lorenz, représentent une contribution de 30 à 35 % à la conductivité totale à 120 K. Dans le cas de la céramique, cette proportion atteint 60 % à 300 K.

2°) Pour obtenir une estimation du coefficient A (relation V.9), nous supposons que la conductivité du réseau k_{ph} est de la forme [65] :

$$k_{ph} = (W_0 + \alpha T)^{-1} \quad (V.10)$$

W_0 est un terme constant qui prend en compte les diffusions des phonons par les électrons et les défauts.

Le terme αT représente la résistivité thermique due aux processus Umklapp.

Une analyse mathématique (voir annexe 2) de la quantité ($k_{mes} - k_e$) permet alors d'obtenir une estimation du terme AT^3 que nous retranchons ensuite de nos résultats expérimentaux pour obtenir les courbes données figure V.15.

La valeur de la CT pour $T > T_c$ est pratiquement constante pour le cristal et la céramique texturée. Des comportements similaires ont été observés sur des cristaux démaclés [61,65]. Le terme électronique k_e de la CT étant lui aussi constant, nous trouvons donc que la conductivité du réseau k_{ph} est indépendante de la température dans l'état normal pour nos trois échantillons jusqu'à 250 K. Ce résultat est bien sûr à prendre avec beaucoup de prudence compte tenu de la méthode utilisée pour déterminer $k = k_e + k_{ph}$. Il est cependant en accord avec les conclusions d'analyse de mesures effectuées sur des monocristaux et des céramiques orientées [60], pour lesquels la diffusion des phonons par les défauts a été trouvée prépondérante par rapport à la diffusion phonon-phonon.

Pour la céramique texturée, nous avons pu effectuer une mesure de la conductivité selon l'axe c. Les résultats sont indiqués sur la figure V.16, en comparaison avec les valeurs de la CT selon le plan ab.

En dessous de T_c , la conductivité suivant ab présente un comportement similaire à ceux de la céramique et du cristal. Par contre suivant l'axe c, aucun pic à $T > T_c$, ni cassure à T_c n'est observé, en accord avec de précédents résultats [58]. A 100 K par exemple, la CT selon c est environ 5 fois plus petite que selon ab. De plus, le terme "électronique" vaut seulement $k_e = 4.45 \cdot 10^{-4} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce qui représente à 100 K moins de 1 % de la conductivité totale (comparé au 30 % dans le plan ab). Ce résultat est un argument en faveur d'une forte anisotropie de paramètre de couplage électron-phonon.

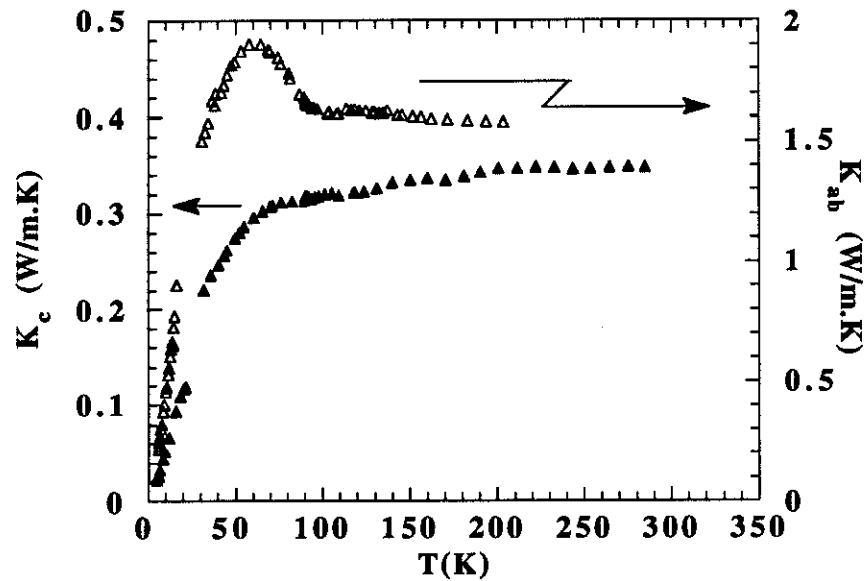


Figure V.16 : CT de la céramique texturée suivant le plan ab (Δ) et suivant l'axe c ($\blacktriangle$).

V-6-c-Remarque: conductivité thermique de la cyanolite

Cette méthode d'analyse de nos résultats nous a permis de déterminer la valeur de la conductance thermique par unité de surface du contact $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ /cyanolite /cuivre. Cette étude a fait l'objet d'un article accepté pour publication dans "Cryogenics". Une copie de cet article est donnée en annexe 3. Nous avons ainsi pu obtenir une estimation de la conductivité thermique de la cyanolite. Nous trouvons que dans la gamme 200-300 K, la valeur de $0.3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est du même ordre que celle des autres colles (graisse Apiezon et vernis General Electric) couramment utilisées à basse température.

V-7 Conclusion

Les trois échantillons d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dont nous avons mesuré les propriétés de transport présentent tous une résistivité dans l'état normal, et selon le plan ab pour les échantillons anisotropes, qui est proportionnelle à la température. Par suite, d'après la loi de Wiedemann-Franz, le terme "électronique" de leur conductivité thermique est constant. Nos mesures montrent qu'il en est sensiblement de même du terme de phonon. Ceci nous amène à conclure à une prédominance d'une diffusion des phonons par les défauts. Les valeurs négatives du PTE mesurées sur la céramique et le monocristal confirme la forte concentration en oxygène ($\delta \approx 0,06$) de nos échantillons.

L'anisotropie des propriétés a pu être mesurée sur la céramique texturée. Le PTE est la plus sensible des propriétés puisque à 200 K le rapport S_c/S_{ab} vaut ≈ 13 , alors que nous mesurons seulement ≈ 7 pour ρ_c/ρ_{ab} et ≈ 5 pour k_{ab}/k_c .

Des difficultés de montage des échantillons de petites dimensions nous ont empêché d'étudier l'anisotropie du monocristal et de tirer des conclusions en dessous de T_c . Des progrès doivent être faits dans la mise en place des échantillons si l'on veut pouvoir étudier avec précisions les PTE et la CT de petits monocristaux.

REFERENCES CHAPITRE V

- [1] A.B. Kaiser and C. Uher
High Temperature Superconductors Vol 7, 353
Nova Science Publishers (New York)
- [2] C. Uher
J. of Supercond. **3**, 337 (1990)
- [3] M. Charalambous, J. Chaussy and P. Lejay
Phys. Rev. B **45**, 5091 (1992)
- [4] R.J. Cava and B. Batlogg
Physica C **153-155**, 560 (1988)
- [5] J. Capponi, J.J. Chaillout, C. Hewat, P. Lejay, M. Marezo, N. Nguyen,
B. Raveau, J.L. Soubeyroux, J.L. Tholence and R. Tournier
Europhys. Lett. **3**, 1301 (1987)
- [6] P. Strobel, J.J. Capponi, C. Chaillout, M. Marizo and J.L. Tholence
Nature **327**, 306 (1987)
- [7] P. De Rango
Thèse de l'université Joseph Fourier (1987)
- [8] R.S. Roth, K.L. Davis and J.R. Denis
Adv. Ceram. Mat. **2**, 203 (1987)
- [9] K.G. Frare, E.G. Liniger and R.R. Clarke
J. Am. Ceram. Soc. **70**, C204 (1987)
- [10] J.R. Cooper, S.D. Oberdelli, P.A. Freeman, D.N. Zheng, J.W. Loram
and W.Y. Liang
Supercond. Sci. Techno. **4**, S277 (1991)
- [11] A. Porch, J.R. Cooper, H.M. Cheah, J.S. Edmends and J.R. Waldram
Physica B **165&166**, 1199 (1990)
- [12] S.W. Tozer, A.W. Kleinsasser, T. Penney, D. Kaiser and F. Holtzberg
Phys. Rev. Lett. **59**, 1768 (1987)
- [13] N.P. Ong, Z.Z. Wang, S. Hagen, T.W. Jing, J. Clayhold and J. Horvath
Physica C **153&155**, 1072 (1988)
- [14] R.J. Cava, B. Batlog, R.B. van Dover, D.W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist,
J.P. Remeika, E.A. Rietman, S. Zahurak and G.P. Espinosa
Phys. Rev. Lett. **28**, 1676 (1987)
- [15] J.A. Veira and F. Vidal
Phys. Rev. B **42**, 8748 (1990)
- [16] P. Clippe, C. Laurent, S.K. Patapis and M. Ausloos
Phys. Rev. B **42**, 8611 (1990)
- [17] O. Cabeza, A. Pomar, A. Diaz, C. Torron, J.A. Veira, J. Maza and F. Vidal
J. Phys.: Condens. Matter **5**, 1365 (1993)

- [18] J.A. Veira and F. Vidal
Physica C **159**, 468 (1989)
- [19] J. Maza and F. Vidal
Phys. Rev. B **43**, 10560 (1991)
- [20] S.J. Hagen, T.W. Jing, Z.Z. Wang, J. Horvath and N.P. Ong
Phys. Rev. B **37**, 7928 (1988)
- [21] T.A. Friedmann, M.W. Rabin, J. Giapintzakis, J.P. Rice and D.M. Ginsberg
Phys. Rev. B **42**, 6217 (1990)
- [22] J.P. Rice, J. Giapintzakis, D.M. Ginsberg and J.M. Mochel
Phys. Rev. B **44**, 10158 (1991)
- [23] P.B. Allen
Comments Cond. Mat. Phys. **15**, 327 (1992)
- [24] A.S. Alexandrov, J. Ranninger and S. Robaszkiewicz
Phys. Rev. B **33**, 1164 (1981)
- [26] J. Ranninger
Z. Phys. B- Condensed Matter **84**, 167 (1991)
- [27] A.S. Alexandrov and D.K. Ray
Phil. Mag. Lett. **63**, 295 (1991)
- [28] N.F. Mott
Physica C **205**, 191 (1993)
- [29] N.F. Mott
Phil. Mag. Lett. **62**, 273 (1990)
- [30] N.F. Alexandrov
J. of Low Temp. **87**, 721 (1992)
- [31] M. Charalambous
Thèse de l'université Josph Fourier (1992)
- [32] Y. Iye, T. Tamegai, T. Sakakibara, T. Goto, N. Miura, H. Takeya and H. Takei
Physica C **153-155**, 26 (1988)
- [33] D. Bourgault, M.R. Lees, P. de Rango, J.M. Barbut, D. Braithwaite, P. Lejay, A. Sulpice and R. Tournier
Proceedings of the conference TCSUH Workshop on HTS material, 307 (1992)
- [34] P.J. Ouseph and M.R. O'Brian
Phys. Rev. B **41**, 4123 (1990)
- [35] C. Uher and A.B. Kaiser
Phys. Rev. B **36**, 5680 (1987)
- [36] H.J. Trodahl and A. Mawdsley
Phys. Rev. B **36**, 8881 (1987)
- [37] O. Cabeza, A. Pomar, A. Diaz, C. Torron, J.A. Veira, J. Maza and F. Vidal
Phys. Rev. B **47**, 5332 (1993)
- [38] Z.G. Khim, S.C. Lee, J.H. Lee, B.J. Suh, Y.W. Park, C. Park, and I.S. Yu
Phys. Rev. B **36**, 2305 (1987)

- [39] S.C. Lee, J.H. Lee, B.J. Suh, S.H. Moon, C.J. Lim and Z.G. Khim
Phys. Rev. B **37**, 2285 (1988)
- [40] W.N. Kang and M.Y. Choi
Phys. Rev. B **42**, 2573 (1990)
- [41] J.L. Cohn, E.F. Skelton, S.A. Wolf and J.Z. Liu
Phys. Rev. B **45**, 13140 (1992)
- [42] J.R. Cooper, S.D. Oberdelli, A. Carrington and J.W. Loram
Phys. Rev. B **44**, 12086 (1991)
- [43] J.L. Cohn and S.A. Wolf
Phys. Rev. Lett. **66**, 1098 (1991)
- [44] R.C. Yu, M.J. Naughton, X. Yan, P.M. Chaikin, F. Holtberg and R.L. Greene
Phys. Rev. B **37**, 7963 (1988)
- [45] M.A. Howson and M.B. Salomon
Phys. Rev. B **41**, 300 (1990)
- [46] A.J. Lowe, S. Regan and M.A. Howson
Phys. Rev. B **44**, 9757 (1991)
- [47] M. Sera, S. Shamoto and M. Sera
Solid Stat. Comm. **68**, 649 (1988)
- [48] L. Li, M. Bei-Hai, L. Shu-Yuan, D. Hong-Min and Z. Dian-Lin.
Europhys. Lett. **7**, 555 (1988)
- [49] Z.Z. Wang and N.P. Ong
Phys. Rev. B **38**, 7160 (1988)
- [50] L. Shu-Yuan, L. Li, D. Hong-Min, M. Bei-Hai and Z. Dian-Lin
Int. J. of Mod. Phys. B **3**, 409 (1989)
- [51] N.F. Mott
Phil. Mag. Lett. **64**, 211 (1991)
- [52] N.F. Mott
Adv. in Phys. **39**, 55 (1990)
- [53] Cabeza
Physica C **185-189**, 5 (1993)
- [54] M.F. Crommie, A. Zettl, T.W. Barbee III and M. L. Cohen
Phys. rev. B **37**, 9734 (1988)
- [55] A.J. Lowe, S.E. Regan and M.A. Howson
Physica B **165&166**, 1369 (1990)
- [56] P. Lejay, P. De Rango, A. Sulpice and R. Tournier
J. Phys. III France **2**, 239 (1992)
- [57] J. Heremans, D.T. Morelli, G.W. Smith and S.C. Strite III
Phys. Rev. B **37**, 1604 (1988)

- [58] S.J. Hagen, Z.Z. Wang and N.P. Ong
Phys. Rev. B **40**, 9389 (1989)
- [59] A. Jezowski, J. Klamut, R. Horyn and K. Rogacki
Supercond. Sci. Technol. **1**, 296 (1989)
- [60] J.L. Cohn, S.A. Wolf, T.A. Vanderah, V. Selvamanickam and K. Salama
Physica C **192**, 435 (1992)
- [61] J.L. Cohn, E.F. Skelton, S.A. Wolf, J.Z. Liu and R.N. Shelton
Phys. Rev. B **45**, 13144 (1992)
- [62] L. Tewordt and T. Wölkhausen
Solid Stat. Comm. **70**, 839 (1989) - **75**, 515 (1990)
- [63] S. Wernbter and L. Tewordt
Phys. Rev. B **44**, 9524 (1991)
Physica C **196**, 383 (1992)
- [64] S.O. Peacor, R.A. Richardson, F. Nori and C. Uher
Phys. Rev. B **44**, 9508 (1991)
- [65] R.G. Yu, M.B. Salomon, J.P. Lu and W.C. Lee
Phys. Rev. Lett. **69**, 1431 (1992)
- [66] M.C. Nuss, P.M. Mankiewich, M.L. O'Malley, E.H. Westerwick
and P.B. Littlewood
Phys. Rev. Lett. **66**, 3305 (1991)
- [67] A.S. Alexandrov and N.F. Mott
Supercond. Sci. Technol. **6**, 215 (1993)
- [68] L. Kornblit and B. Ya. Moizhes
Physica C **176**, 295 (1991)
- [69] N.V. Zavaristkii, A.V. Samoilov and A.A. Yurgens
Sov. Phys. JETP Lett. **48**, 242 (1988)
- [70] J.H. Talpe, V.I. Bekeris, M.J. Sanchez and G. Simonelli
Rev. Sci. Instrum. **62**, 1054 (1991)

CONCLUSION

Nous avons réalisé un dispositif expérimental qui permet la mesure simultanée du PTE et de la CT entre 1.5 K et 350 K sur des échantillons de petites dimensions, de l'ordre de la centaine de microns. Dans une série de mesures préliminaires, le dispositif a été appliqué à l'étude de différents échantillons d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Pour mesurer les tensions thermoélectriques, nous avons mis au point un ensemble de deux nanovoltmètres à transistors à effet de champs fonctionnant dans l'azote, et reliés à la même source de tension continue mais sans boucle de masse. Un des hacheurs est donc complètement isolé électriquement de l'autre. Pour ceci les "portes" du transistor sont alimentées par l'intermédiaire d'une fibre optique. Les premiers essais effectués sur ce dispositif montrent que l'on a obtenu une bonne isolation entre les deux hacheurs et qu'il est possible de mesurer des tensions continues inférieures à $0.1 \mu\text{V}$. Ce système de mesure offre donc des caractéristiques qui le placent avantageusement parmi les meilleurs voltmètres.

La technique de mesure choisie nécessite l'utilisation d'un thermocouple dont les caractéristiques (PTE absolu et relatif) doivent être connues et les dimensions compatibles avec la taille des échantillons. Le thermocouple utilisé est formé d'un fil d'or de diamètre $17.5 \mu\text{m}$ et d'un fil d'aluminium-silicium de diamètre $25 \mu\text{m}$, une étude physique du comportement des deux matériaux (avec mesure de résistivité) a été effectuée. Nous avons montré, en particulier, que le PTE absolu du fil d'or ne comporte pas seulement un terme de diffusion linéaire en T , mais aussi un terme de phonon drag en T^{-1} . Ce dernier, s'il ne représente que 8% du PTE à température ambiante, atteint 43% à 100 K. Entre 80 et 350 K, le PTE du fil d'or obéit alors à une loi de la forme $(AT + CT^{-1})$ et son utilisation comme référence à la mesure du PTE de supraconducteurs HTC est particulièrement intéressante.

Nos mesures de résistivité, de PTE et de CT sur les trois échantillons d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: céramique, céramique texturée et monocristal sont tout à fait en accord avec les résultats d'autres auteurs au-dessus de T_c . Les trois résistivités sont proportionnelles à la température, ce qui est

Conclusion

une caractéristique de la bonne qualité des échantillons. La valeur négative du PTE pour le monocristal et la céramique confirme la forte concentration en oxygène ($\delta \approx 0.06$) des échantillons. L'anisotropie des propriétés de transport a été mesurée sur la céramique texturée.

En-dessous de T_c , des mesures supplémentaires sont nécessaires pour préciser les variations du PTE de la céramique texturée et du monocristal. De même, nous n'avons pas pu obtenir, dans cette gamme de température, des résultats cohérents pour la CT du monocristal. Nous avons attribué ceci à des difficultés de montage des échantillons de très petites dimensions, difficultés qui nous ont empêché d'étudier l'anisotropie du monocristal. Le collage de l'échantillon d'une part sur le porte-échantillon et d'autre part sur la "chaufferette" est une opération très délicate. L'utilisation d'un deuxième micromanipulateur avec des mouvements beaucoup plus complexes, devrait considérablement améliorer les opérations et la reproductibilité du collage.

Une fois ces problèmes résolus, le dispositif expérimental peut sans aucune modification être monté sur un des cryostats du laboratoire possédant une bobine supraconductrice qui crée des champs de quelques teslas, ce qui permettrait une étude des propriétés de transport sous champ magnétique de petits échantillons, supraconducteurs ou non.

ANNEXES

Annexe 1

Canne de mesure de résistivité

Cette canne de mesure a été construite au CRTBT et permet une mesure rapide de la résistivité. Avec cette canne on ne stabilise pas la température de l'échantillon mais on enregistre sa résistance de manière dynamique pendant le refroidissement. Pour cette raison, le porte-échantillon est couplé à la source froide avec une constante de temps élevée (30 min), de manière à obtenir un refroidissement lent.

Cette canne est très commode car elle nous permet d'obtenir de manière automatique une courbe $R(T)$ entre 77 K et 300 K en une heure environ. L'étanchéité de la canne est effectuée en bas avec un joint indium, d'application rapide à chaque changement d'échantillon. La mesure de résistivité est faite en quatre fils.

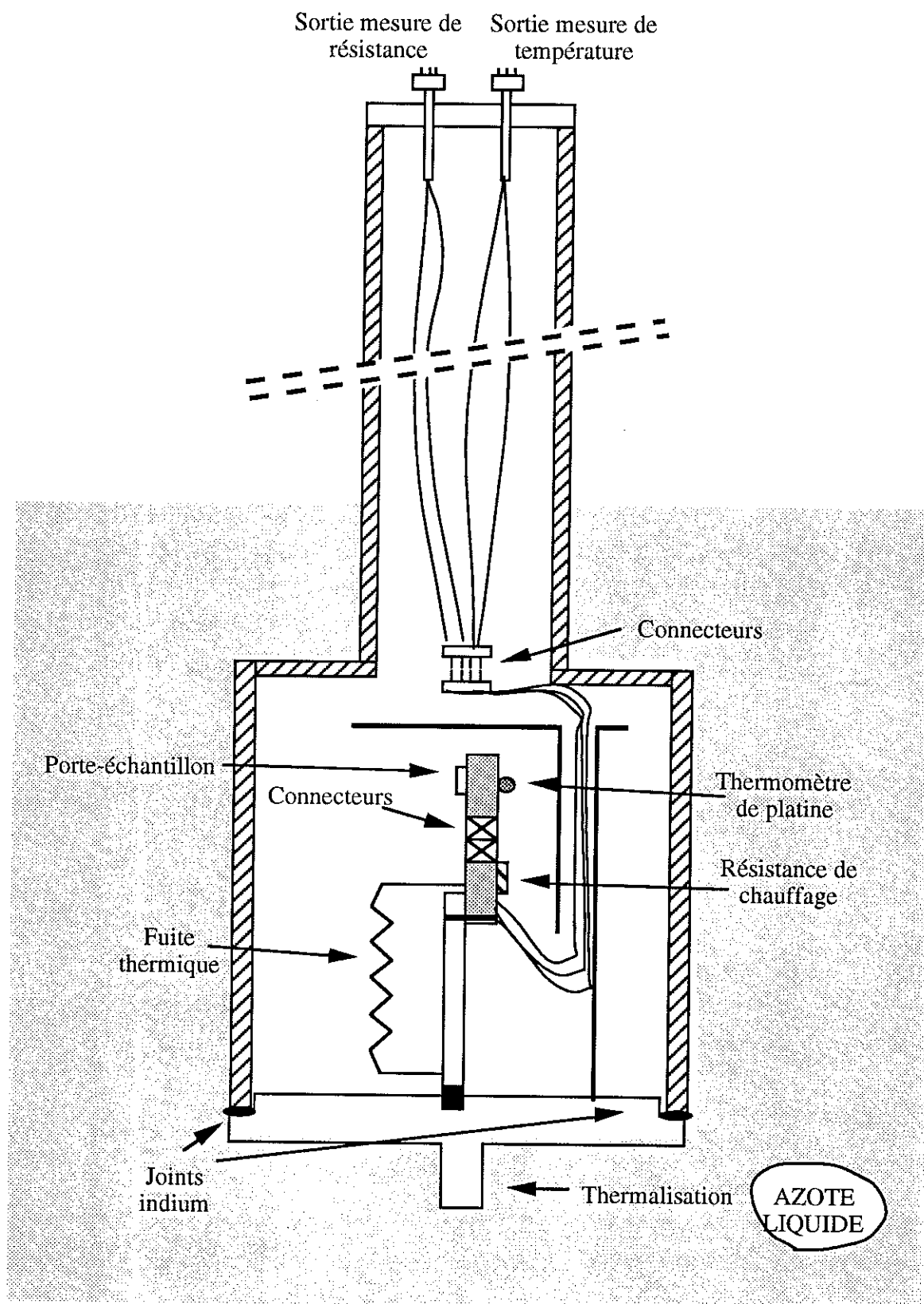


Schéma de la canne de résistivité rapide

Annexe 2

Détermination de la conductivité des phonons

Pour accéder expérimentalement à la conductivité thermique d'un échantillon, il faut éliminer toute autre cause de transfert thermique. En général, la puissance thermique qui traverse l'échantillon diffère de la puissance qu'on lui fournit. Les principales sources de pertes ont pour origine :

- Les flux parasites qui sont dus aux fils de mesure (fils des thermocouples et de chauffage).
- Les pertes par rayonnement thermique.

Les fils de connexion du chauffage et les thermocouples ont été optimisés afin que la conduction parasite de ces fils soit négligeable.

Le terme de rayonnement obéit à une loi en T^3 dérivée de la loi de Stephan-Boltzmann. A haute température ces pertes deviennent donc importantes. D'autre part, la conductivité thermique des solides est la somme de deux contributions indépendantes : celle des porteurs de charge k_e (où $k_e = \frac{LT}{\rho}$ avec L nombre de Lorenz) et celle des phonons k_{ph} . On déduit donc que la conductivité mesurée est :

$$k_{mes} = k_e + k_{ph} + AT^3 \quad (1)$$

A partir des courbes de résistivité on détermine k_e , et en traçant $(k_{mes} - k_e)$ en fonction de T , on peut accéder mathématiquement aux quantités AT^3 et k_{ph} .

En traçant les courbes de variation de $(k_{mes} - k_e)$ en fonction de T^3 (figures 1, 2 et 3), on constate que pour les trois échantillons la courbe est linéaire en T^3 , pour $T > 100$ K.

On déduit donc que k_{ph} est indépendant de la température et que le terme de rayonnement A vaut :

$A = 4.36 \cdot 10^{-7} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-4}$ pour le cristal suivant le plan ab

$A = 6.18 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-4}$ pour la céramique texturée suivant l'axe c

$A = 5.59 \cdot 10^{-7} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-4}$ pour la céramique

Pour la céramique texturée suivant le plan ab aucun terme de rayonnement n'a pu être calculé, les points de mesure s'arrêtant à 200 K.

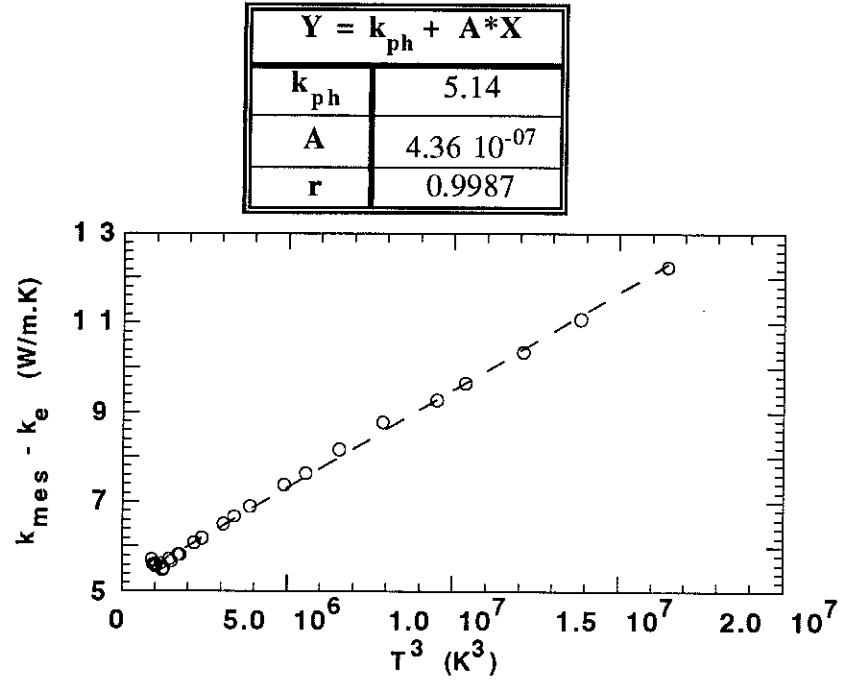


Figure 1 : CT du cristal suivant le plan ab

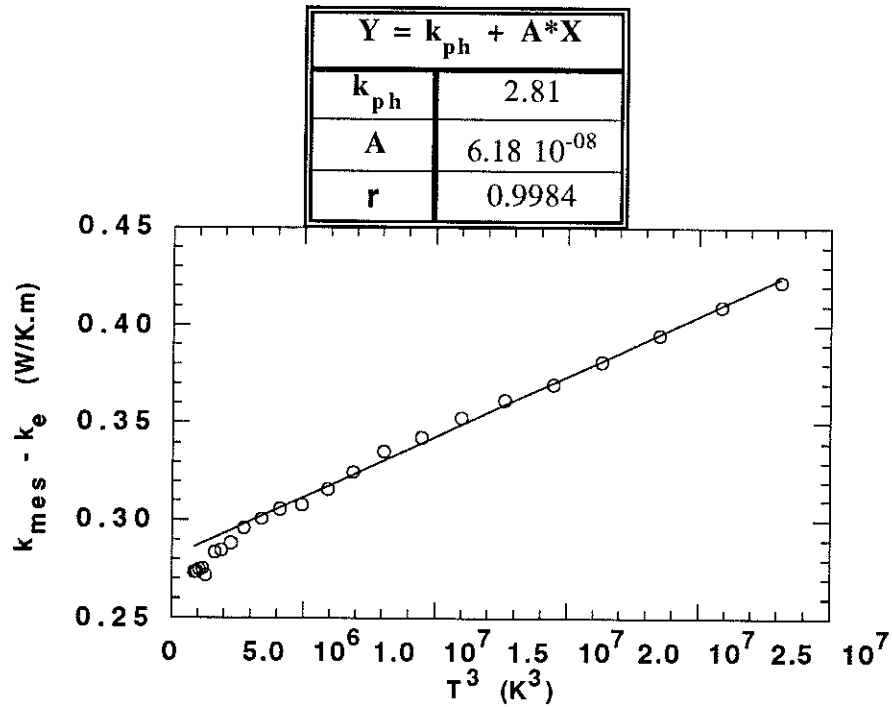


Figure 2 : CT de la céramique texturée suivant l'axe c

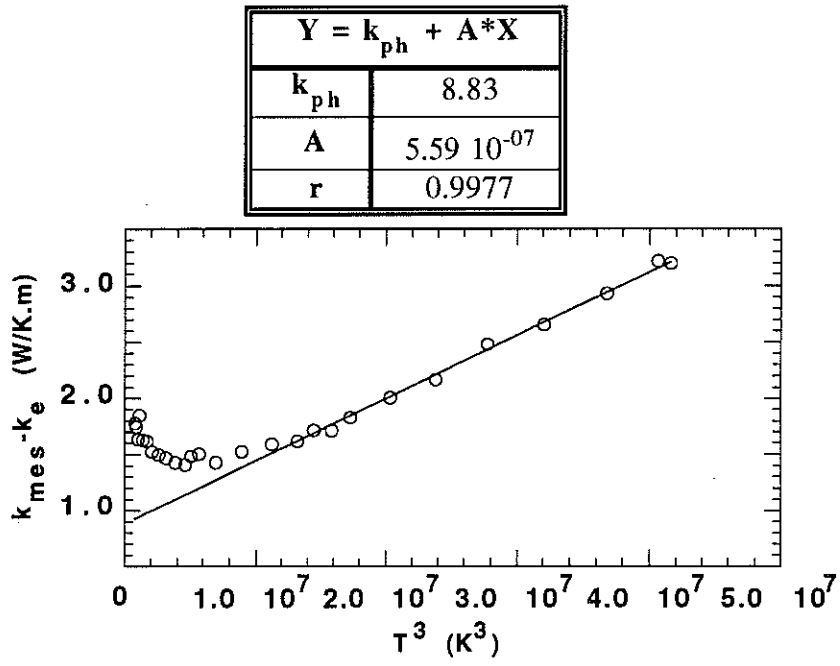


Figure 3 : CT de la céramique

Annexe 3

THERMAL CONDUCTANCE OF COPPER-CYANOACRYLATE ADHESIVE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ JOINTS BETWEEN 5 AND 300 K

N. Wendling, J. Chaussy, J. Mazuer and J. Odin

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
laboratoire associé à l'Université Joseph Fourier, C.N.R.S., BP 166,
38042 Grenoble-Cédex 9, France

Abstract :

We have measured the thermal conductance per unit area of joints made of cyanoacrylate adhesive between a copper block and various $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ samples. Below 70 K, the thermal resistance is mainly due to the interfaces between materials. A rough estimate of the bulk thermal conductivity in the high temperature range leads to the value $0.3 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$, i.e. of same order of other adhesives commonly used in low temperature experimental physics.

PACS Number : 44.30 - 66.70

A paraitre dans "Cryogenics"

To study the low temperature thermal properties of solids, the sample often need to be anchored to a support with some adhesive. The mean temperature T of the sample may be very different from that of the support, depending on the thermal resistance of the contact. Direct measurement of T is not always easy and it is often very useful to know the thermal properties of the joint. Numerous studies on the thermal boundary resistance have been published [1], mostly at very low temperature where the Kapitza resistance is predominant. Results are available on the thermal conductivity of some adhesives up to ~ 10 K and even 300 K, among which GE varnish [2], Apiezon greases [3], Stycast [4] and epoxy resin [5]. Apiezon greases cannot suffer any mechanical strength so that they cannot be used with confidence to support the samples. The three other materials need a rather long time to ensure a firm assembling.

In our case, we wished to realize the setting illustrated in fig. 1, to study the non isothermal transport properties of various $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ samples : sintered ceramics, textured ceramics and single crystals. The analysis of our results on thermal conductivity and thermoelectric power of these materials will be given elsewhere [6]. The samples could be very small, down to $0.1 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}^3$. We found that the best way to anchor them on the copper blocks was the bonding with a cyanoacrylate adhesive. This type of glue can be easily applied in the form of a thin film, due to its very low viscosity and it can be cured very quickly, in a few seconds. We used the commercially available cyanolit ref. 241 which is an ethyl based cyanoacrylate from Toguesi (Japan).

The experimental arrangement (fig. 1) allows to determine K_b , the thermal conductance per unit area of the bonding between copper and different $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compounds. We use a classical steady state method : a small electrical heater transmits a heat flux Q (W.m^{-2}) through the adhesive. A temperature difference $T_1 - T_0$ settles between the upper end of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sample at T_1 and the copper block at T_0 . K_b is then defined by the relation (1) :

$$Q = K_b(T) (T_1 - T_0) \quad (1)$$

$T = (T_1 + T_0)/2$ is the mean temperature of the adhesive film. The reference temperature T_0 is measured with secondary thermometers, a germanium resistor between 5 and 30 K and a platinum resistor from ~ 30 K to 350 K. Both resistors were previously calibrated at our laboratory against primary

thermometers. T_1 is the temperature of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sample at its upper end. It is deduced from T_0 by means of the measurements of thermoelectric voltages of calibrated thermocouples Au versus Al-1at%Si [7] :

$$T_1 - T_0 = (T_M - T_0) - (T_M - T_1) \quad (2)$$

Assuming a constant temperature gradient along the superconductor, we may write :

$$T_M - T_1 = \Delta T \cdot \frac{\ell_1}{\ell} \quad (3)$$

ℓ_1 and ℓ corresponding to the geometrical positions of the couples (see fig. 1). T_M is the temperature at the point contact M.

$$\Delta T = (\Delta V_{\text{Au}} - \Delta V_{\text{AlSi}}) / (S_{\text{Au}} - S_{\text{AlSi}}) \quad (4)$$

$$T_M - T_0 = \Delta V / [(S_{\text{Au}}(T_0) - S_{\text{AlSi}}(T_0))] \quad (5)$$

$S_{\text{Au}}(T_0) - S_{\text{AlSi}}(T_0)$ to the relative thermoelectric power of the working couple. T_M must be not too far from T_0 for the equation (5) to be valid at first order. If not, the integral form will give the right value for T_M :

$$\Delta V = \int_{T_0}^{T_M} [S_{\text{Au}}(T) - S_{\text{AlSi}}(T)] dT$$

Q is known from the measurement of the electric power P supplied to the heater. When the heat transfer from the heater to the support at T_0 occurs only by conduction through the sample and the adhesive, then $Q = P$. This is the case at low temperature, below ~ 100 K, where both conduction through the thin thermocouple wires and radiation are low. At higher temperature conduction through the couples is still weak, but the radiative heat transfer is no longer negligible and it must be subtracted from P . The analysis of our thermal conductivity measurements of the different $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ samples allows for an estimate of this parasitic radiative transfer [6]. Due to this radiative heat flux, the percentage error on K_B is not expected to be more than 25 % above 100 K. It falls to ~ 10 % at low temperature, due to the precision on the joint area.

Our results are shown on fig. 2. We can see that the thermal conductance per unit area of the boundary copper-cyanolit-YBa₂Cu₃O₇₋₈ does not vary very much from sample to sample at low temperature. With respect to the discrepancies between the thicknesses of the various adhesive films, it may be concluded that below around 70 K the major part of the thermal resistance is due to the interfaces between the materials rather than to the bulk cyanoacrylate. Comparison can be made with the boundary conductance of copper epoxy interfaces which is known up to 10 K [5] : at that temperature we measure a typical value of 600 W.m⁻².K⁻¹, which is four times lower than the epoxy copper boundary conductance. At temperatures above 70 K, the values clearly separate into two groups corresponding to layers with different thicknesses of the cyanolit film, the lowest values being for the thicker film, as expected. The three other films with the same thickness of 15±5 μm are about three times thinner.

In spite of the lack of precision in determining the thickness of the adhesive film, it seems to us of interest from a technological point of view to obtain an order of magnitude of the thermal conductivity k of the cyanolit. This can be made under the hypothesis that the interfaces contribute the same thermal resistance whatever the film thickness t is so that :

$$K_b^{-1} = K_{\text{interfaces}}^{-1} + K_{\text{adhesive}}^{-1} \quad (\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1})$$

with $K_{\text{adhesive}} = k.t^{-1}$

Applying this to both values of K_b at 200 K for example (see fig. 2) we find that the thermal conductivity of the bulk cyanolit is $k \sim 0.3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. This value is quite close to the published results for Apiezon greases ($0.2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [3] and for G.E. varnish ($0.4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [2].

We conclude that the joints with cyanoacrylate adhesive exhibit low temperature thermal properties which are very similar to those of other adhesives commonly used in low temperature experimental physics.

Figure Captions

Fig. 1 : Schematic design of the experimental arrangement for studying the thermal conductance of the upper cyanoacrylate joint.

Fig. 2 : The variation with the temperature of the thermal resistance per unit area of the joint between copper-cyanolit and various $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ samples : (+) ceramic, (o) textured ceramic, joint perpendicular to the ab plane (●) single crystal, joint perpendicular to the ab plane (▲) textured ceramic, joint parallel to the ab plane with cyanolit thickness around 3 times larger than the three others.

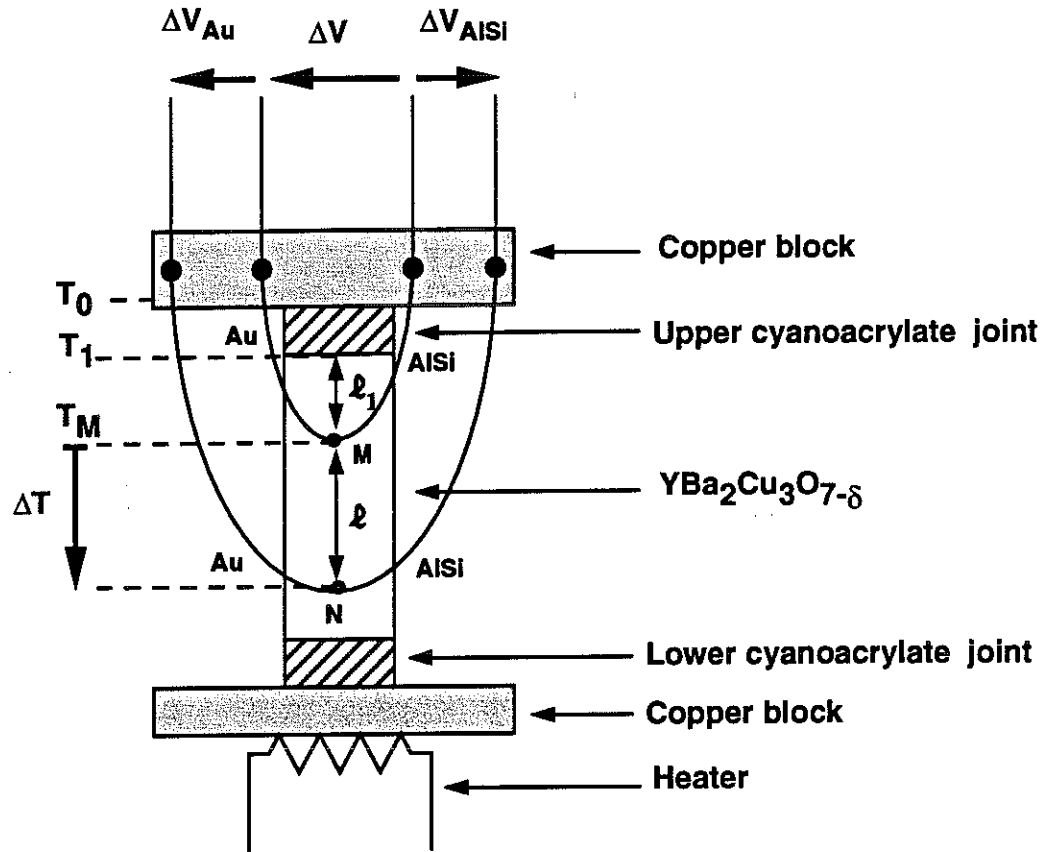


Figure 1

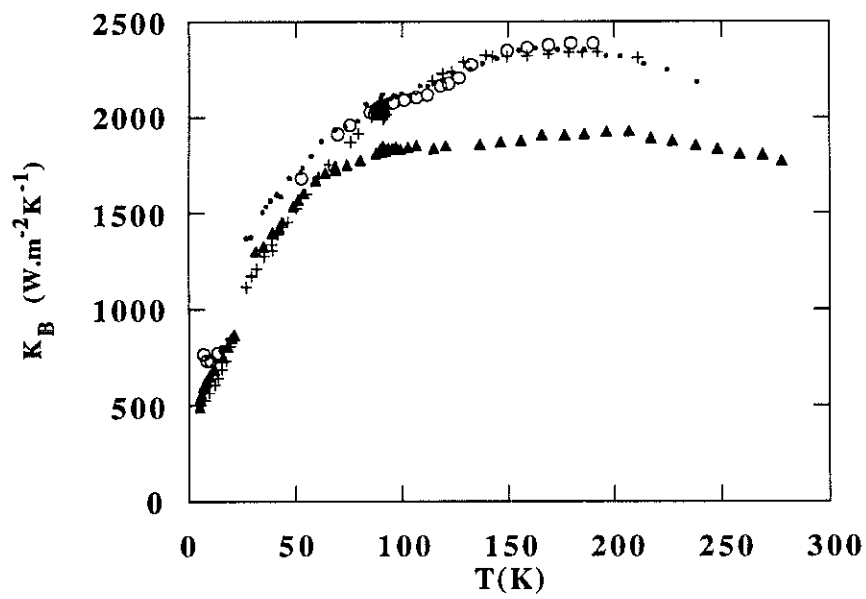


Figure 2

References

1. For a recent review, see SWARTZ, E.T. and POHL, R.O., Rev. Mod. Phys. **61** (1989) 605.
2. McTAGGART, J.H. and SLACK, G.A., Cryogenics **9** (1969) 384.
3. ASHWORTH, T., LOOMER, J.E. and KREITMAN, M.M., Adv. Cryogen. Engng **18** (1973) 271.
4. TSAI, C.L., WEINSTOCK, H. and OVERTON Jr., W.C., Cryogenics **18** (1978) 562.
5. MATSUMOTO, D.S., REYNOLDS, C.L., Jr. and ANDERSON, A.C., Phys. Rev. B **16** (1977) 3303.
6. WENDLING, N., Thesis, University J. Fourier Grenoble (1993) and to be published.
7. WENDLING, N., CHAUSSY, J., LEJAY, P., MAZUER, J. and ODIN, J., Meas. Sci. Technol. **4** (1993) 689.

