

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

par

Alain BERGER

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR DE 3ème CYCLE

-:-:-:-

DISPOSITIF DE MESURE DE LA CONDUCTIBILITE THERMIQUE DE
2 K à 300 K

ETUDE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE, DU POUVOIR THERMOELEC-
TRIQUE ET DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE DU TELLURE D'ETAIN

-:-:-:-

Soutenu le 21 octobre 1970 devant la Commission d'Examen

MM. A. LACAZE	Président
F. ZADWORY	Examineurs
P. HAEN	

Doyen honoraire : Monsieur M. MORET
Doyen : Monsieur E. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	NEEL Louis	Physique Expérimentale
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique Rationnelle
	CHABAUTY Claude	Calcul différentiel et intégral
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	CHENE Marcel	Chimie Papetière
	FELICI Noël	Electrostatique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	BARBIER Reynold	Géologie Appliquée
	SANTON Lucien	Mécanique des Fluides
	OZENDA Paul	Botanique
	FALLOT Maurice	Physique Industrielle
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques
	GALVANI Octave	Mathématiques
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	TRAYNARD Philippe	Chimie Générale
	SOUTIF Michel	Physique Générale
	CRAYA Antoine	Hydrodynamique
	REULOS René	Théorie des Champs
	BESSON Jean	Chimie Minérale
	AYANT Yves	Physique Approfondie
	GALLISSOT François	Mathématiques
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques
	BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie Animale
	PILLET Emile	Physique Industrielle-Electrotechnique
	YOCCOZ Jean	Physique Nucléaire Théorique
	DEBELMAS Jacques	Géologie Générale
	GERBER Robert	Mathématiques
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	VAUQUOIS Bernard	Calcul Electronique
	BARJON Robert	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Physique
	SILBER Robert	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique

Mme DREYFUS Bernard
KLEIN Joseph
VAILLANT François
ARNAUD Paul
SENGEL Philippe
BARNOUD Fernand
BRISSONNEAU Pierre
GAGNAIRE Didier
KOFLER Lucie
DEGRANGE Charles
PEBAY-PEROULA Jean-Claude
RASSAT André
DUCROS Pierre
DODU Jacques
ANGLES D'AURIAC Paul
LACAZE Albert
GASTINEL Noël
GIRAUD Pierre
PERRET René
PAYAN Jean-Jacques
RENARD Michel
PROFESSEURS SANS CHAIRE

Thermodynamique
Mathématiques
Zoologie et Hydrobiologie
Chimie
Zoologie
Biosynthèse de la cellulose
Physique
Chimie Physique
Botanique
Zoologie
Physique
Chimie Systématique
Cristallographie Physique
Mécanique Appliquée I.U.T.
Mécanique des Fluides
Thermodynamique
Analyse numérique
Géologie
Servo-mécanisme
Mathématiques Pures
Thermodynamique

MM. GIDON Paul
Mme BARBIER M. Jeanne
Mme SOUTIF Jeanne
COHEN Joseph
DEPASSEL R.
GLENAT René
BARRA Jean
COUMES André
PERRIAUX Jacques
ROBERT André
BIARREZ Jean
BONNET Georges
CAUQUIS Georges
BONNETAIN Lucien
DEPOMMIER Pierre
HACQUES Gérard
POLOUJADOFF Michel
Mme KAHANE Josette
Mme BONNIER Jane
VALENTIN Jacques
REBECQ Jacques
DEPORTES Charles
SARROT-REYNAULD Jean
BERTRANDIAS J. Paul
AUBERT Guy

Géologie
Electrochimie
Physique
Electrotechnique
Mecanique des Fluides
Chimie
Mathématiques Appliquées
Electronique
Géologie et Minéralogie
Chimie Papetière
Mécanique Physique
Electronique
Chimie Générale
Chimie Minérale
Physique nucléaire-Génie Atomique
Calcul numérique
Electrotechnique
Physique
Chimie
Physique
Biologie
Chimie
Géologie
Mathématiques Appliquées
Physique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	RODRIGUES Alexandre	Mathématiques Pures
	MORITA Susumu	Physique Nucléaire
	RADHAKRISHNA	Thermodynamique

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	LANCIA Roland	Physique Atomique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques
MM.	KAHANE André	Physique Générale
	DOLIQUE Jean Michel	Electronique
	BRIERE Georges	Physique
	DESRE Georges	Chimie
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
	LONGEQUEUE J. Pierre	Physique
	SOHM Jean-Claude	Electrochimie
	ZADWORNY François	Electronique
	DURAND Francis	Chimie Physique
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	PFISTER Jean-Claude	Physique
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	BLOCH Daniel	Electrotechnique I.P.
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (C.S.U. Chambéry)
	SIBILLE Robert	Construction mécanique (I.U.T.)
	BRUGEL Lucien	Energétique I.U.T.
	BOUVARD Maurice	Hydrologie
	RICHARD Lucien	Botanique
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées (I.P.G.)
	MOREAU René	Hydraulique I.P.G.
	ARMAND Yves	Chimie I.U.T.
	BOLLIET Louis	Informatique I.U.T.
	KUHN Gérard	Energétique I.U.T.
	PEFFEN René	Chimie I.U.T.
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	JOLY Jean René	Mathématiques Pures
Melle	PIERY Yvette	Biologie animale
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	MOHSEN Tahain	Biologie (C.S.U. Chambéry)
	CONTE René	Mesures Physiques I.U.T.
	LE JUNTER Noël	Génie Electrique Electronique I.U.T.
	LE ROY Philippe	Génie Mécanique I.U.T.

Ce travail a été commencé dans les laboratoires de l'E.N.S.E.R.G. à GRENOBLE sous la direction de Monsieur ZADWORNY qui m'a initié à la recherche par son exemple et ses conseils. Je tiens à l'en remercier bien vivement.

Je remercie Monsieur le Professeur DREYFUS, Directeur du C.R.T.B.T. de m'avoir accueilli ensuite dans son laboratoire.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur LACAZE pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de présider le jury de thèse.

Messieurs HAEN et CHAUSSY, Chargés de Recherche au C.N.R.S., m'ont quotidiennement soutenu et aidé dans ce travail. Je leur exprime ici un cordial remerciement.

Je remercie tous les techniciens, et en particulier Monsieur REYNAUD, qui par leur haute compétence ont permis de mener à bien ce travail.

-oOo-oOo-

-oOo-

T A B L E D E S M A T I E R E S

INTRODUCTION.....

I - PRINCIPE DE MESURES, GENERALITES.....

 A - Conductivité thermique.....

 B - Pouvoir thermoélectrique.....

 C - Résistivité électrique.....

II - REALISATION D'UN SYSTEME DE MESURE DE $K(T)$ de 2 K
à 100 K.....

 A - Cryostat et cellule de mesure.....

 B - Mesure de T

 C - Mesure de T

 D - Précision sur les mesures de $K(T)$

 E - Résultats obtenus.....

III - ETALONNAGE AU THERMOMETRE A GAZ D'UN GROUPE DE MESURE
DE T et T

 A - Calorimètre d'étalonnage.....

 B - Résistance de germanium.....

 C - Résistance de platine.....

 D - Thermocouple Or-Fer (0,03 % atm. fer) -Chromel....

IV - ETUDE DE LA CONDUCTION THERMIQUE, POUVOIR THERMOELEC-
TRIQUE ET RESISTIVITE ELECTRIQUE.....

 A - Appareillage utilisé.....

 B - Résultats expérimentaux.....

 C - Analyse des résultats.....

I N T R O D U C T I O N

Les composés semi-conducteurs IV-VI présentent un intérêt particulier par leur défaut de stoechiométrie (1). Ce type de composé est très étudié depuis ces quinze dernières années et plusieurs colloques internationaux (2), (3) ont fait le point des travaux effectués à ce sujet.

Parmi ces composés le Tellure d'étain SnTe peut être préparé avec un excès de Tellure variable, ce qui se traduit par une certaine concentration en lacunes d'étain (4). Le surplus de Tellure se comporte en accepteur et est responsable de la conduction électrique du type p. Des mesures de conduction thermique, pouvoir thermoélectrique et effets Hall en fonction de la concentration en lacunes d'étain ont été faites à haute température (100K à 500K) par Damon (5) et Erasova (6). Ces mesures ont confirmées la nécessité d'utiliser un modèle à deux bandes recouvertes, et le fait que chaque lacune est à l'origine de deux porteurs de charge du type p.

De faibles dilutions de Manganèse ont été pratiquées dans la matrice SnTe pour en étudier le comportement magnétique.

M. Robot et H. Robot du C.N.R.S. de Bellevue ont obtenu des échantillons de SnTe de concentrations variables en étain et en manganèse. Une étude systématique des propriétés de ces échantillons a été entreprise.

Les propriétés magnétiques des alliages $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ avec x variant de 0,0048 à 0,159 ont été étudiées au C.N.R.S. de Grenoble (7).

Nous allons étudier un échantillon SnTe dont la concentration en porteurs, déterminée à la préparation, a été mesurée à 20°K. Elle est de 8.10^{-20} cm⁻³ porteurs positifs. Cette concentration varie très peu en fonction de la température (8) jusqu'à 300°K. Nous avons mesuré la conduction thermique, le pouvoir thermoélectrique et la résistivité électrique de cet échantillon de 2 à 300°K.

Pour cela nous avons dans un premier temps, réalisé un appareillage pour mesure de K(T) de 2K à 100K. Puis, pour rendre plus pratiques et plus précises les mesures nous avons procédé à l'étalonnage au thermomètre à gaz d'un thermocouple or-fer (0,03% atm Fe) et d'une sonde thermométrique de germanium. Finalement, nous avons mesuré la résistivité électrique d'une part, et la conduction thermique et le pouvoir thermoélectrique d'autre part.

PRINCIPE DE MESURES, GENERALITES

A - CONDUCTIVITE THERMIQUE

La conductivité thermique K est simplement définie par la relation de Fourier : $\dot{Q} = -KS \frac{dT}{dx}$ [1] quand le flux calorifique \dot{Q} s'écoule en régime d'équilibre dans la direction x à travers le tube de section S , provoquant ainsi le gradient de température $\frac{dT}{dx}$.

K dépend des processus physiques favorisant ou limitant la libre circulation de \dot{Q} et donc dépend de la température.

Pratiquement, la mesure de K à une température T_0 se fait de la façon suivante. Un flux calorifique \dot{Q} est

contraint de s'écouler dans une direction. Dans une zone médiane où le gradient de température est presque uniforme, les isothermes sont des sections droites. On mesure ΔT entre deux isothermes distantes de Δx

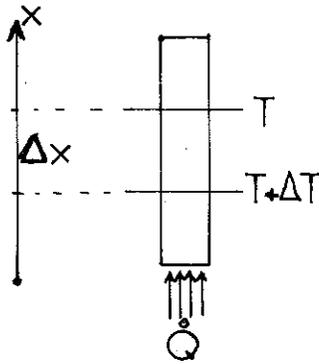


Fig. 1

Thomas (9) a calculé que dans le cas le plus défavorable, ou à une extrémité de l'échantillon, les lignes de flux sont perpendiculaires à la direction d'écoulement, la zone à gradient de température uniforme commence à une distance de l'ordre de $1,2 d$ de l'extrémité. (d est le diamètre de l'échantillon) (fig. 1). Si T_0 est la température moyenne de l'élément Δx , nous écrivons $\overline{K(T_0)} = \frac{\dot{Q}}{S} \frac{\Delta x}{\Delta T}$ -2-

Cette valeur $\overline{K(T_0)}$ trouvée par la relation (2) diffère de la définition (1). Il y a donc une erreur inhérente à la méthode et il faut certaines conditions pour la limiter. De (1) et (2) nous tirons une relation entre $\overline{K(T_0)}$ et $K(T_0)$

$$\overline{K(T_0)} = \frac{\Delta x}{S} = \overline{K(T_0)} \Delta T = \int_{T_0 - \frac{\Delta T}{2}}^{T_0 + \frac{\Delta T}{2}} K(T) dT \quad (3)$$

Prenons une expression développée de $K(T)$

$$K(T) = K(T_0) + (T-T_0) K'(T_0) + \frac{(T-T_0)^2}{2} K''(T_0) + \mathcal{E}(T-T_0)^3$$

Le calcul de l'intégrale (3) donne :

$$\overline{K(T_0)} = K(T_0) + \frac{K''(T_0)}{6} \left(\frac{\Delta T}{2}\right)^2 + \mathcal{E}' (\Delta T)^4 \quad (4)$$

L'expression (4) permet dans tous les cas un calcul de l'erreur. $K(T)$ est souvent de la forme αT^n , avec $n \leq 3$ dans le cas le plus défavorable. Ceci donne finalement

$$\frac{\Delta K}{K} \leq \frac{n(n-1)}{6} \left(\frac{\Delta T}{2T}\right)^2 \quad \text{soit} \quad \frac{\Delta K}{K} \leq \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 \cdot \frac{1}{4}$$

Plus concrètement si nous maintenons $\frac{\Delta T}{T} \leq 10^{-1}$ nous aurons $\frac{\Delta K}{K} \leq 2.10^{-3}$, ce qui est suffisant dans notre cas.

Une autre erreur plus grande mais de conséquences moins graves, est faite sur la valeur absolue de K . En effet, la mesure de deux grandeurs mal définies intervient dans le calcul de K : S et Δx . S est la section droite moyenne de l'élément Δx . Δx est difficilement mesurable car il est limité

par deux colliers de prise de température qui ont une certaine surface en contact avec l'échantillon. De plus, ils ne peuvent être rigoureusement serrés autour d'une section droite isotherme. Le collier toujours meilleurs conducteur que l'échantillon provoquera une légère déformation des lignes de flux, et prendra la température moyenne de ses différents points de contact avec l'échantillon. Nous voyons qu'il y a intérêt à prendre Δx le plus grand possible. Mais pour maintenir ΔT inférieur aux valeurs déterminées au § I A 2, il faut alors diminuer \dot{Q} , tout en le limitant à des valeurs 10^3 fois supérieures au moins aux fuites thermiques.

B - POUVOIR THERMOELECTRIQUE

Profitant de l'établissement d'un gradient de température le long de l'échantillon et de la mesure de ΔT il est possible de connaître son pouvoir thermoélectrique. Pour cela nous mesurons la f.e.m. ΔE donnée par le couple : échantillon- fils de mesures. Il suffit ensuite d'ajouter le pouvoir thermoélectrique des fils de mesures à la sensibilité $\frac{\Delta E}{\Delta T}$ du couple. Le signe du pouvoir thermoélectrique ayant une grande importance nous l'avons déterminé à la température ambiante. Il est ensuite connu à toute température par continuité. Nous avons choisi des fils de mesure de ΔE en constantan pour ne pas introduire trop de chaleur dans l'échantillon par conduction. Comme dans la mesure de $K(T)$ on mesure en réalité $\overline{S(T_0)} = \frac{\Delta E}{\Delta T}$ soit $\Delta T \overline{S(T_0)} = \int_{T_0 - \frac{\Delta T}{2}}^{T_0 + \frac{\Delta T}{2}} S(T) dT$.

Dans ce cas aussi $S(T)$ est de la forme αT^n avec $n \leq 3$ en général. Nous aurons alors de même $\frac{\Delta S}{S} \leq 2 \cdot 10^{-3}$ quand $\frac{\Delta T}{T} \leq 10^{-1}$.

Dans la mesure du pouvoir thermoélectrique n'intervient aucune considération sur Δx ou \dot{Q} . Ceci est important dans le cas de mesures simultanées de $K(T)$ et $S(T)$, car si une mesure de $K(T_0)$ paraît suspecte alors que la mesure de $S(T)$ paraît correcte, il faudra vérifier la mesure du flux \dot{Q} et ne pas incriminer la mesure de ΔT .

ou Δx

C - RESISTIVITE ELECTRIQUE

Nous avons mesuré la résistivité électrique de notre échantillon dans un cryostat décrit par TEIXEIRA (10). Cet appareil permet des mesures de 4,2°K à 300°K. Les échantillons sont mis en température par un flux d'Hélium gazeux réchauffé. La courbe a tout d'abord été tracée en prenant une valeur approximative de Δx . Nous l'avons ensuite ajustée en faisant quelques mesures de résistivité électrique au cours des mesures de $K(T)$ et $S(T)$. Ainsi, la distance Δx et son imprécision n'intervenait plus ou presque plus dans les comparaisons de $K(T)$ et $\rho(T)$.

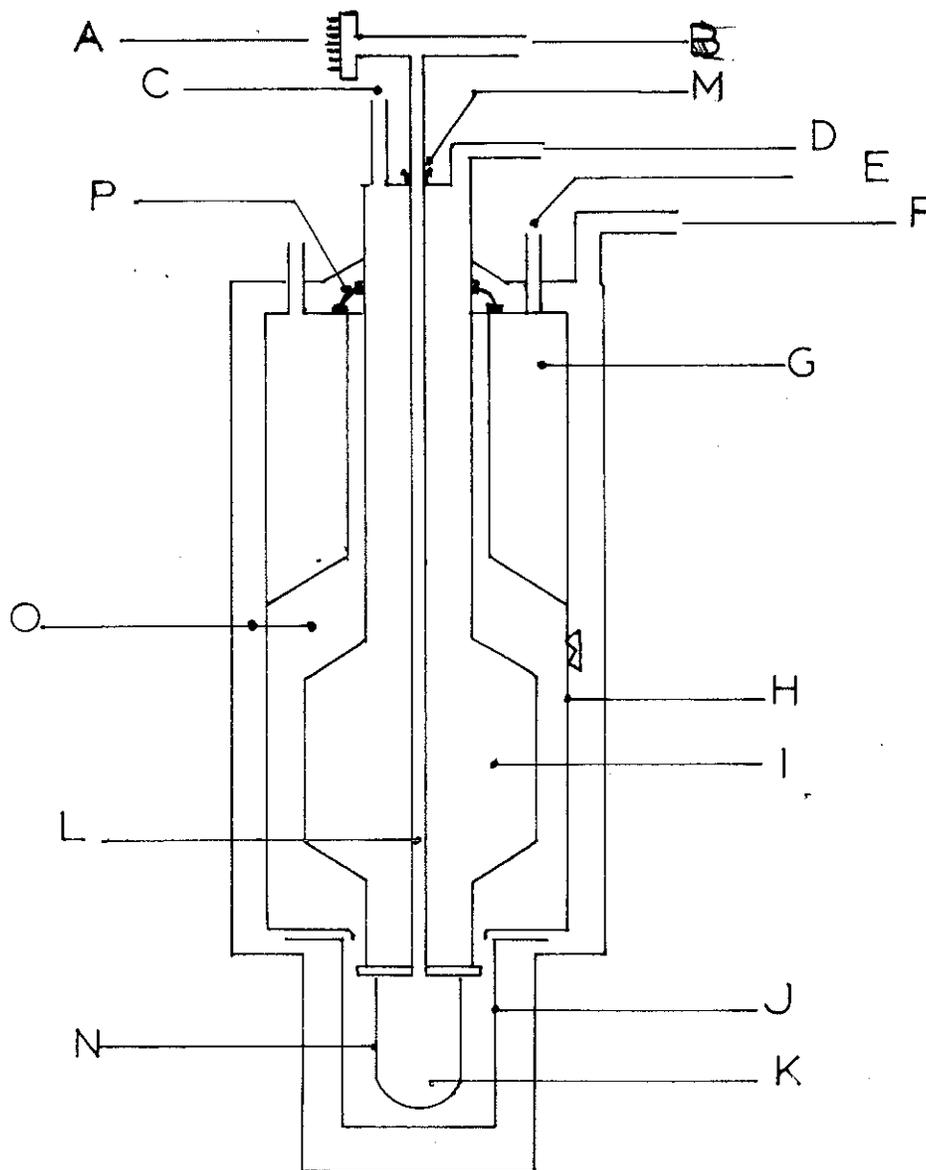


Fig. 2 - Cryostat T.B.T.

A : sortie des fils ; D, L : pompage sur calorimètre ;
 D : pompage sur bain cryogénique ; E, G : réservoir d'azote ;
 F : pompage pour vide d'isolement ; H, J : écran azote
 K, N : calorimètre ; P : tresse en cuivre .

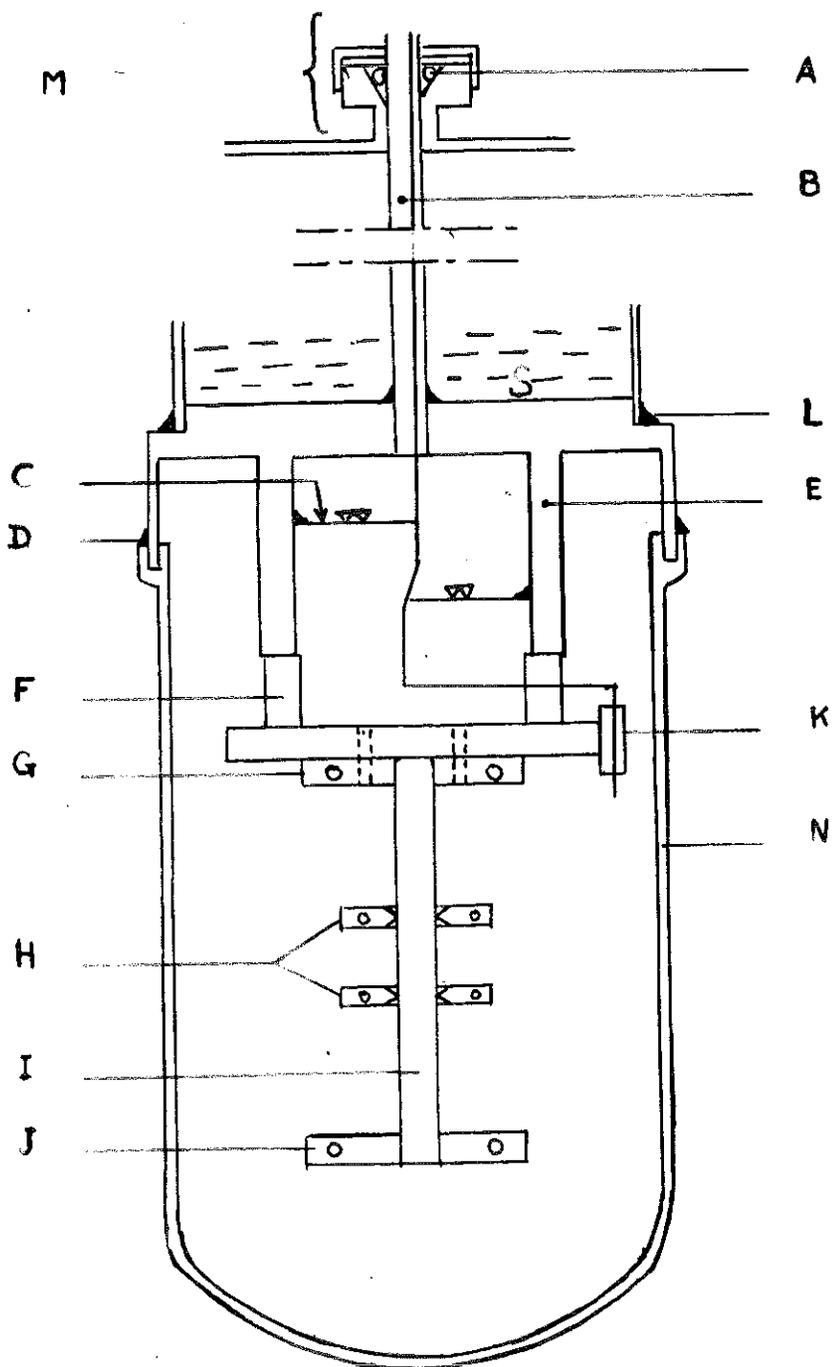


Fig. 3 - CALORIMETRE

B : tube de pompage ; L, D : soudure au métal de Wood
 E, K masse thermique ; F : fenêtre ; C : piège à radiation
 I : échantillon ; G, H, J : colliers en cuivre ; N : écran

REALISATION D'UN SYSTEME DE MESURE DE $K(T)$ DE $2^{\circ}K$ A $100^{\circ}K$

A. CRYOSTAT ET CELLULE DE MESURE

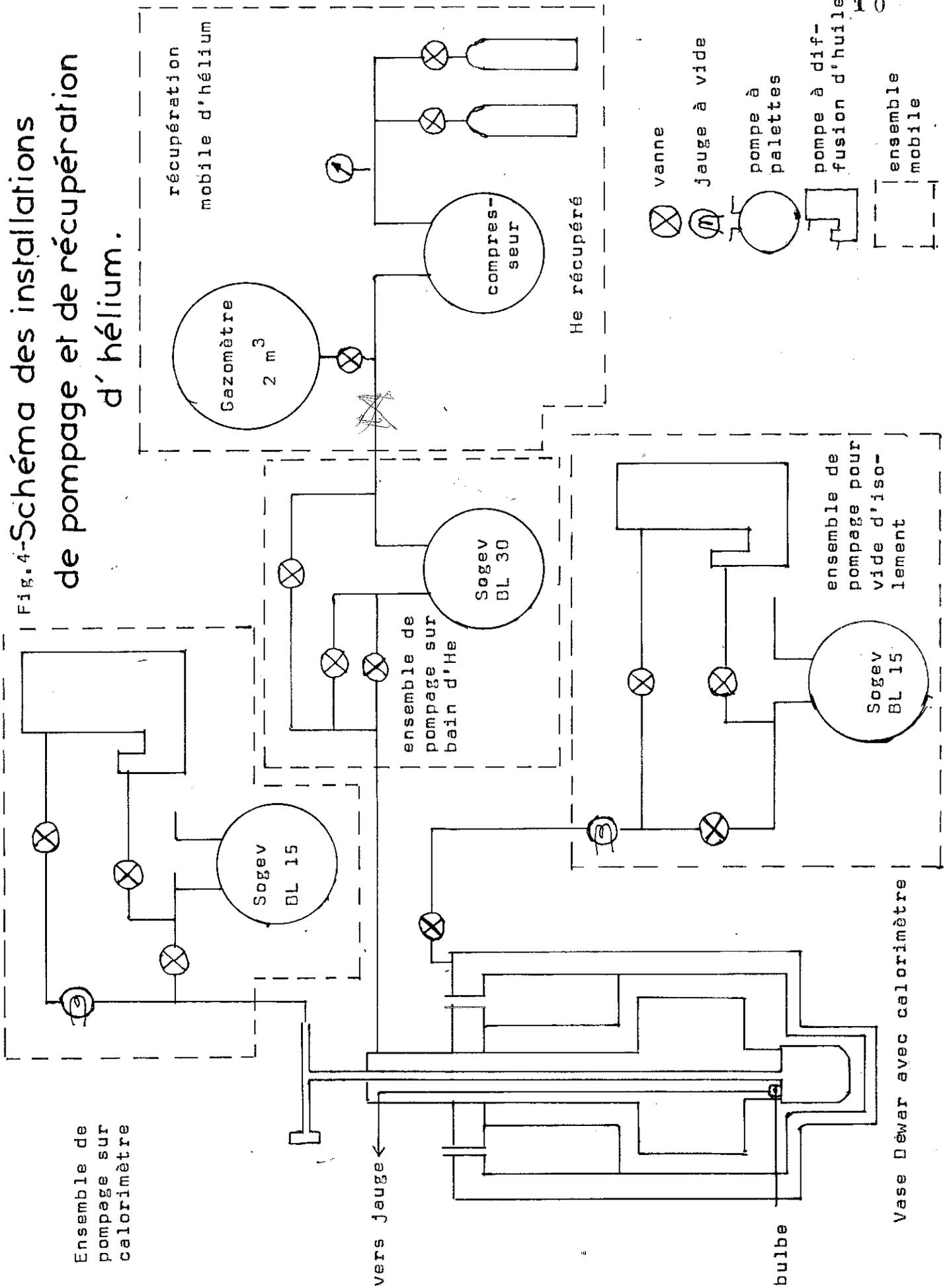
I - Le Cryostat

Le point de départ de cette installation est un cryostat à Hélium IV type T.B.T. à vide d'isolement thermique unique (fig.2). Nous y avons adjoint un calorimètre étanche construit sur nos plans (fig.n°3). Le vide d'isolement thermique étant unique, et la présence d'une paroi en inox à température ambiante dans cette enceinte provoquant un dégazage permanent et intense, (il est donc nécessaire de maintenir un pompage permanent par pompe à diffusion. On ne peut confier, comme dans certains cryostats, le maintien d'un bon vide au seul pompage cryogénique sans diminuer considérablement l'autonomie du vase.

Pour limiter les pertes par rayonnement les parois sont polies et dorées sur leur face externe. Le tube de pompage sur le calorimètre L à une extrémité à $300^{\circ}K$ et l'autre à $4,2^{\circ}K$. Or l'extrémité chaude rayonne $0,05 W/cm^2$ soit dans notre cas une puissance de $0,1 W$ qui est arrêtée par un piège (C fig. 3) avant l'arrivée dans la cellule de mesure. Nous avons évalué à $10^{-9} W$ la fraction du rayonnement non piégée.

Les pertes par conduction sont inévitables mais sont réduites au minimum par utilisation d'acier inox. Les fils de mesure contribuent de même aux pertes par conduction. Il faut tenir compte des dissipations de chaleur par effet Joule dans les fils transportant les courants. Tous les fils traversent une masse thermique K au niveau du calorimètre avant d'atteindre l'échantillon. La dissipation des calories se fait dans l'hélium via cette masse thermique en cuivre. Les fils transportant du courant sont en cuivre 5/100 mm,

Fig. 4-Schéma des installations de pompage et de récupération d'hélium.



les autres sont en constantan 5/100mm. La chaleur amenée par conduction par 10 fils de cuivre et 10 fils de constantan a été évaluée à $5 \cdot 10^{-3}$ W, en admettant que les fils qui arrivent au calorimètre par le tube à vide L, n'échangent pas de chaleur avec le bain avant la masse thermique.

Le vase central I reçoit le liquide cryogénique qui détermine la température de travail. Il contient deux litres. Le vase d'azote G contient trois litres, il est prolongé par un écran métallique H, J isotherme qui limite les échanges par rayonnement entre l'hélium et le vase central.

Le prérefroidissement du calorimètre se fait par rayonnement et conduction par la tresse P. Ce système ne permet qu'un refroidissement lent de l'ordre de 5 à 10 h. Un calcul tenant compte des pertes évaluées plus haut et de la conduction par le tube L montre que l'autonomie du vase devrait être d'une dizaine d'heures. En réalité elle est de 12 à 14 h. Ceci s'explique par le fait que les pertes par conduction sont surestimées car les tubes L arrivant dans le liquide ~~est~~ préalablement refroidi par les vapeurs. Pour travailler en dessous de $4,2^{\circ}\text{K}$, il est nécessaire de pomper sur le bain d'Hélium IV. Pour un débit de pompage donné et une vaporisation due aux pertes thermiques donnée, on atteint une température limite qui est $1,4^{\circ}\text{K}$ avec une pompe primaire à deux étages type SOGEV BL30. Cette température limite donne une bonne idée des pertes du vase.

La figure 4 donne le schéma général des installations de pompage et de récupération d'Hélium/

2 - Cellule de mesure

Cette cellule est en contact avec le bain par la surface S. L'énergie dissipée dans la cellule s'évacue donc presque uniquement par cette surface. On peut alors s'attendre à ce que, aux températures les plus basses, la

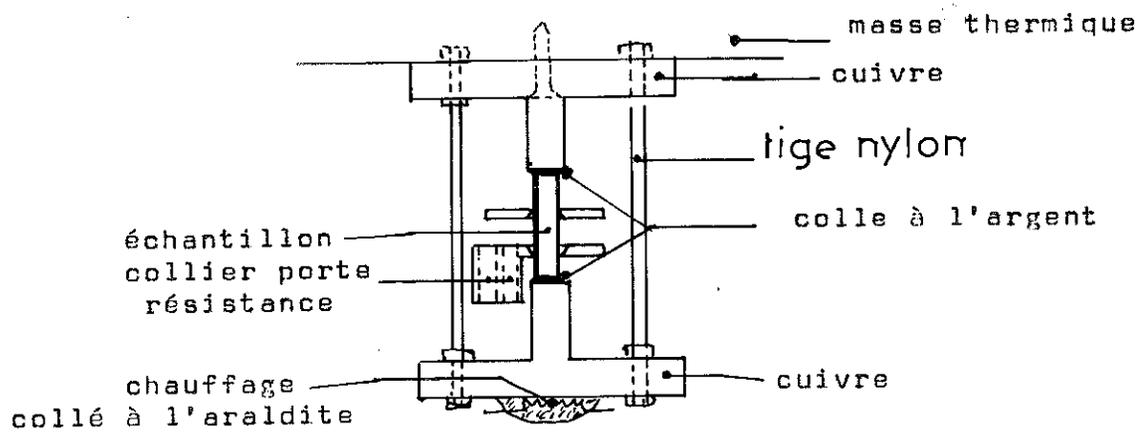


Fig: 5 Installation d'un échantillon fragile.

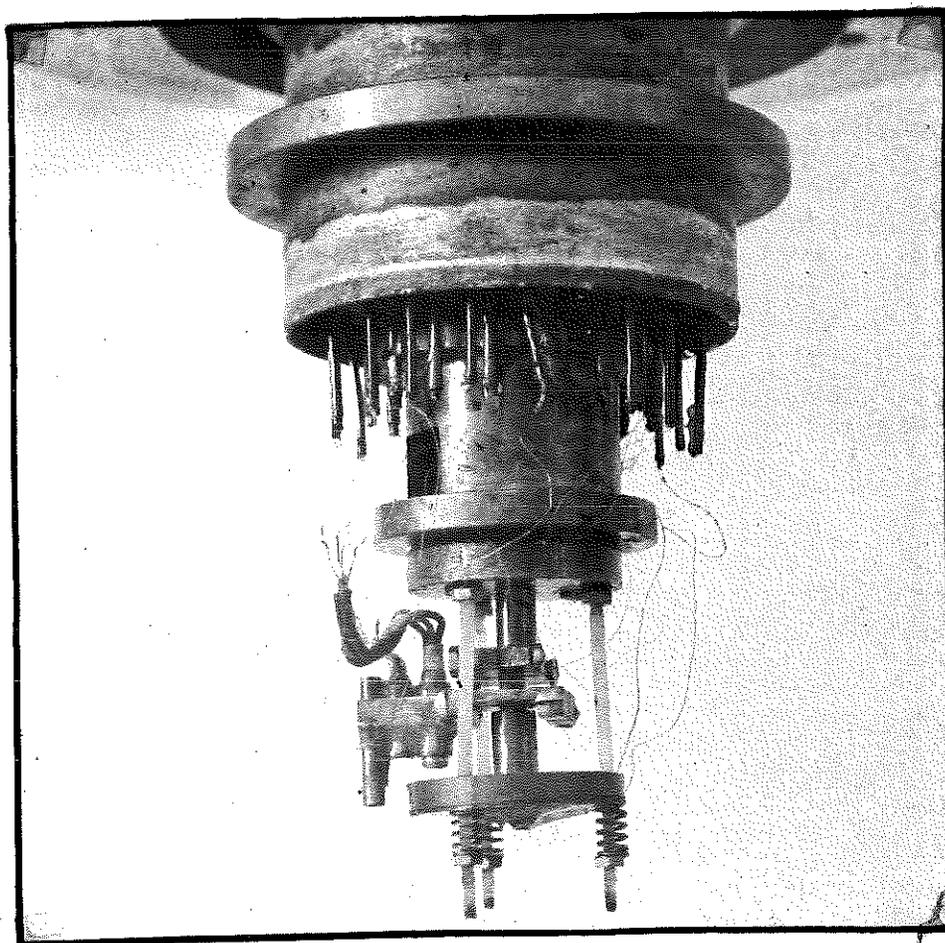


Fig : 6

température du calorimètre croisse à cause de la résistance de Kapitza quand l'énergie à dissiper est grande. Il aurait été donc préférable d'avoir un calorimètre baignant totalement dans l'hélium.

Deux cas se sont présentés pour le montage des échantillons.

- L'échantillon n'est pas fragile ; dans ce cas la figure 3 détaille son installation. Le flux \dot{Q} engendre par effet Joule dans une résistance collée sur J traverse l'échantillon.

- L'échantillon est fragile et dans ce cas la figure 5 montre le système que nous avons utilisé. Les trois tiges nylon dévient une partie du flux engendré par la résistance de chauffage. Nous devons donc faire des corrections chaque fois que ce sera nécessaire. Mais quelques constatations rendent difficiles ces corrections. Les contacts thermiques aux extrémités de l'échantillon sont faits avec de la colle à l'argent, et le collage a tendance à se fissurer au refroidissement. L'échantillon change de position en s'inclinant et les contacts deviennent médiocres. Nous avons pu avec 12 mW dissipés dans le chauffage, élever la température du collier supérieur de 4,2°K à 16°K. Par conséquent, nous pouvons penser que les tiges en nylon subissaient un fort gradient de température donc conduisaient un flux non négligeable, de même que les 4 fils allant de la masse thermique à la résistance de chauffage.

Le coefficient de dilation du nylon est important à basse température. Pour éviter la rupture des fixations des tiges en nylon et pour ne pas trop comprimer notre échantillon sous peine de l'écraser ou le déplacer il a fallu mettre des ressorts (cf. Fig. 6)

B- MESURE DE T

La mesure de la température a été confiée à une résistance de germanium. L'avantage de ces sondes thermométriques sur les résistances de carbone type Allen Bradley est leur reproductibilité. Mais il reste le problème de l'étalonnage. La loi $R(T)$ pour ce type de résistance n'est pas simple. Nous avons alors utilisé une résistance de germanium fabriquée par la C. G. E. et étalonnée dans ses laboratoires de 1,5°K à 100°K. Cet étalonnage se présentait sous la forme d'un tableau d'une cinquantaine de valeurs R_i, T_i . Pour l'utiliser totalement il a fallu trouver une méthode d'interpolation. Il ne nous a pas été possible, à cause du faible nombre de données R_i, T_i , de trouver comme l'ont fait Osborne et Donell (11) puis Shriempf (12) une loi $R(T)$ dont les coefficients seraient déterminés par une méthode de moindres carrés. Nous avons alors essayé d'utiliser des polynômes d'interpolation de degré $(n + 1)$ et ayant n racines (R_i, T_i) , avec $n \leq 4$. Ce système est peu pratique et nous avons utilisé une résolution graphique. Nous avons tracé les courbes $T(R)$ et $\frac{\Delta T}{\Delta R}(R)$ de façon à avoir par développement limité au 1er ordre, au voisinage du plus proche point (R_i, T_i) , la valeur T_j correspond à la mesure R_j .

$$T_j \approx T_i + \left(\frac{dT}{dR} \right)_{R_i} (R_j - R_i)$$

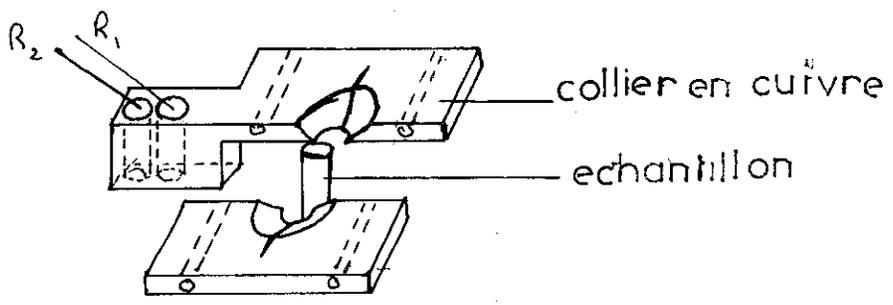
Dans certains cas, nous avons eu besoin de plus de précision. Nous avons alors calculé T'_j par interpolation linéaire. Bien entendu, la valeur réelle de T est entre T'_j et T_j . Nous avons simplement pris $\frac{T'_j + T_j}{2}$.

Nous avons dans cette méthode confondu

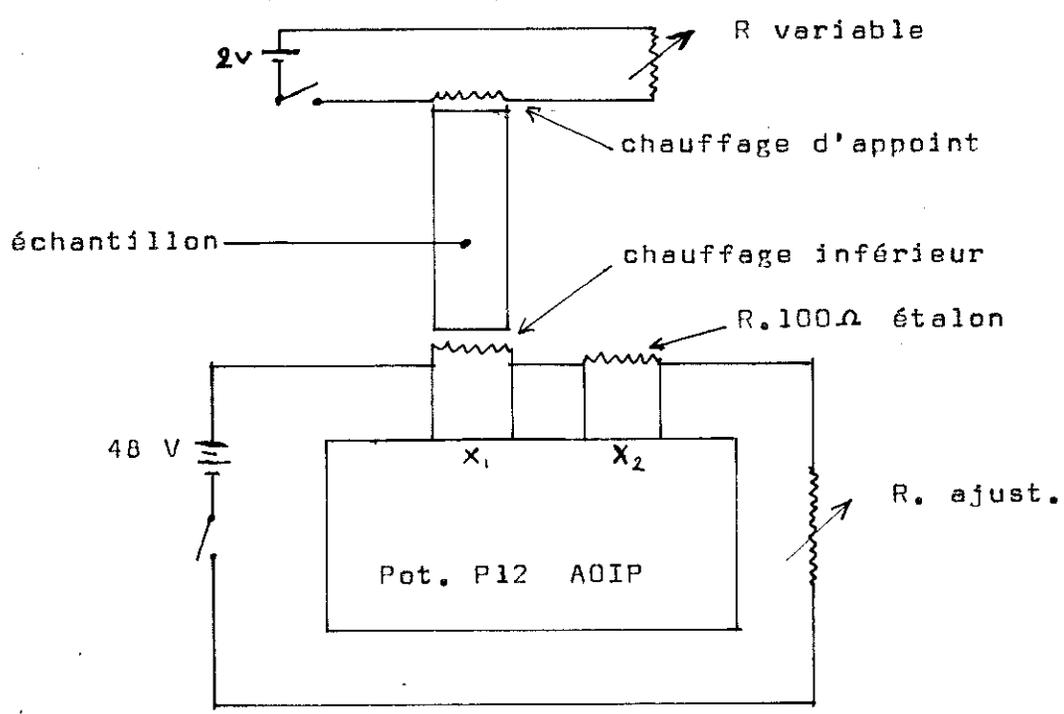
$$\frac{T_i - T_{i+1}}{R_i - R_{i+1}} \quad \text{avec} \quad \left(\frac{dT}{dR} \right)_R = \frac{R_i + R_{i+1}}{2} \quad . \quad \text{Finalement, cette méthode}$$

s'est avérée suffisante pour le calcul de T car nous n'avons

Fig: 7



Collier pour étalonnage
 $R_2(R_1)$



Mesure de la puissance de chauffage

pas besoin d'une grande précision sur T, 2 à 4 % suffisent.

C - MESURE DE ΔT

Nous avons utilisé une seconde résistance R_2 de germanium du type Honey-Well non étalonnée. Nous avons cherché dans un premier temps la correspondance $R_2(R_1)$ en le plaçant sur un même collier isotherme comme le montre la figure 7. La courbe $R_2(R_1)$ est quasi linéaire (figure 8) et nous pouvons avec une assez bonne précision ($5 \cdot 10^{-4}$) obtenir toute la valeur $R_2(R_1)$ par simple interpolation linéaire entre deux points d'étalonnage.

Pour mesurer ΔT nous avons placé une résistance sur chacun des colliers. Leur mesure donne les valeurs R_1 et R_2 . Il correspond à R_2 une valeur R'_1 , donc il correspond à ΔT une valeur $\Delta R_1 = R_1 - R'_1$. ΔT rappelons le est toujours inférieure à $\frac{T}{10}$.

D'après le tracé de $\frac{dR_1}{dT}$, nous en déduisons ΔT en écrivant :

$$\Delta T = \Delta R_1 \left[\left(\frac{dR_1}{dT} \right)_{R_1} = \frac{R_1 + R'_1}{2} \right]^{-1}$$

- Appareillage de mesure des résistances

Les résistances de germanium doivent dissiper des puissances inférieures au μW pour être dans de bonnes conditions de reproductibilité. Ceci nous oblige à utiliser de faibles courants ($5 \mu A$) quand la résistance est à très basse température. Quand la résistance diminue la tension maximum que l'on peut mesurer et par suite la précision sur une mesure de R diminuent. Nous avons mesuré les résistances au potentiomètre double MECI, suivi d'un enregistreur MECI en détecteur de zéro. L'amplificateur de l'enregistreur n'étant

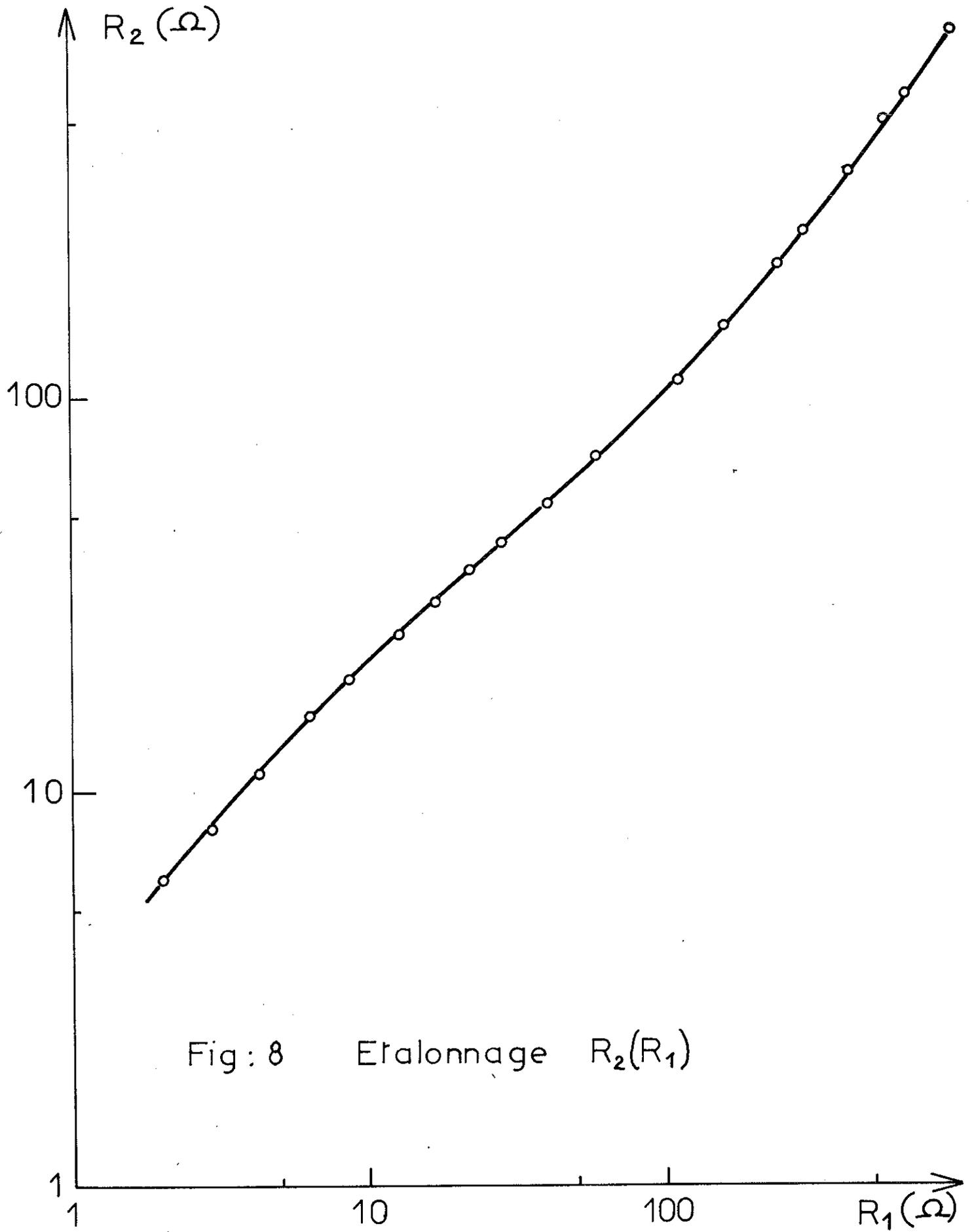


Fig: 8 Etalonnage $R_2(R_1)$

Schéma des installations des mesures électriques

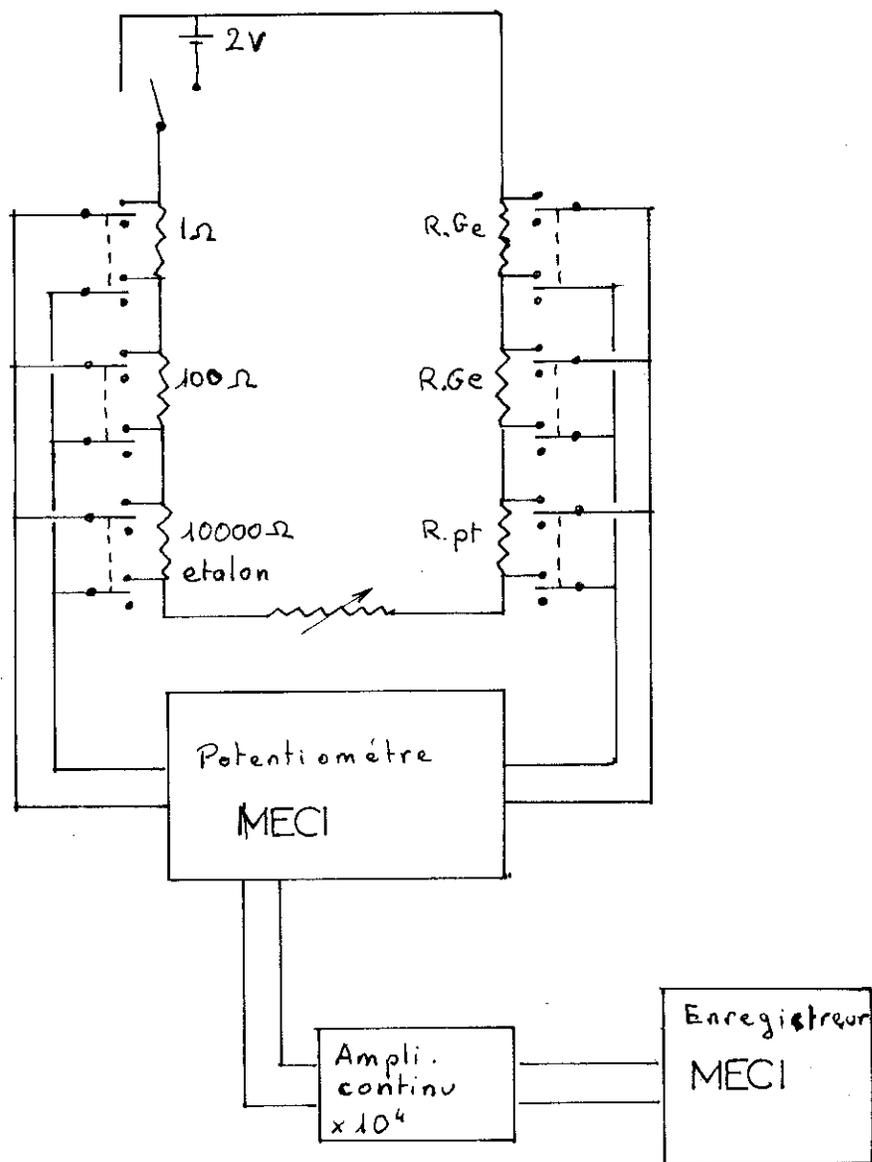


Fig: 9 Mesure des resistances
au potentiomètre MECI

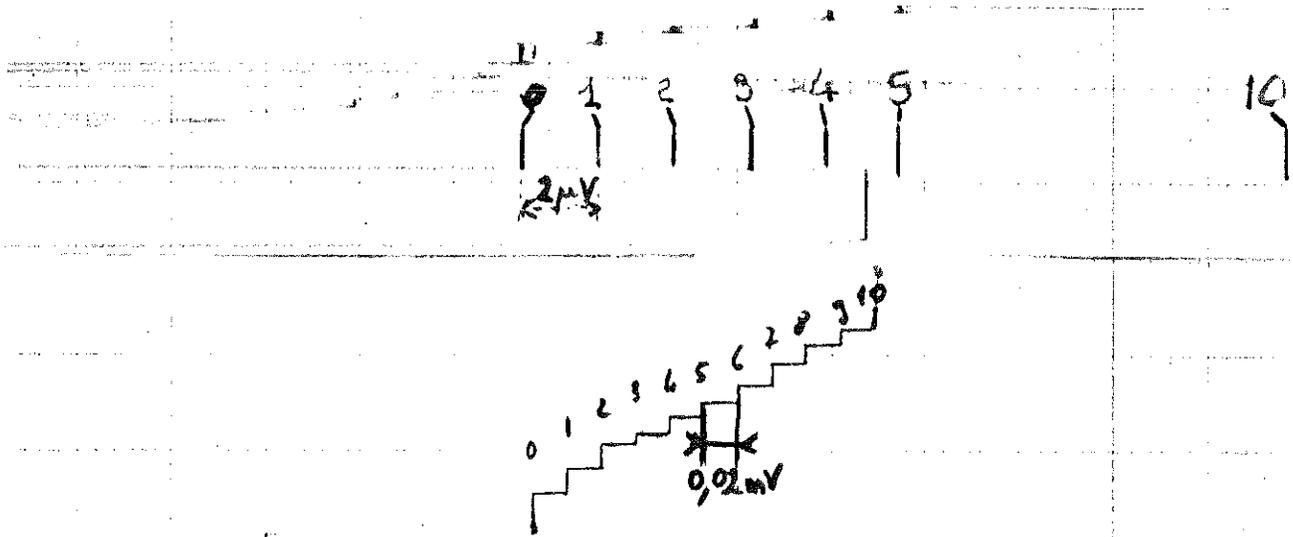


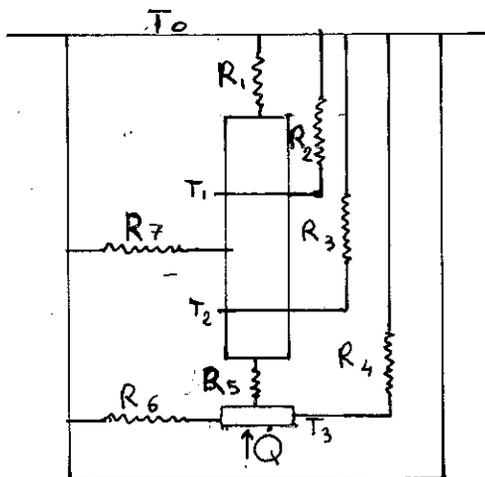
Fig: 10 Essai de linéarité
de l'amplificateur

pas suffisant, nous avons dû construire un amplificateur à courant continu à grand gain (10^4) linéaire et à faible niveau d'entrée ($0,1 \mu\text{V}$). Nous sommes partis d'un schéma de principe d'amplificateur (licence C.E.A.) destiné à avoir pour gain une puissance de 10 et un niveau d'entrée de $0,1 \mu\text{V}$. Nous avons ajouté un réglage continu de gain par dosage de contre-réaction, ce qui ne peut qu'améliorer la stabilité. Cet ensemble (fig. 9) permet des mesures de résistances avec une précision de $5 \cdot 10^{-5}$ ce qui est largement suffisant. Nous n'avons pas eu à tenir compte de sa dérive dans le temps car elle est faible. Cet amplificateur a en fait servi de détecteur de zéro à la sortie du potentiomètre et nous n'avons donc pas utilisé toutes ses performances (fig. 10).

D - PRECISION SUR LES MESURES DE $K(T)$

Nous allons examiner les causes d'erreur pouvant intervenir dans la mesure de chaque grandeur permettant le calcul de $K(T)$.

I - Imprécision sur \dot{Q}



Pour ne pas intervenir dans l'imprécision de $K(T)$, \dot{Q} doit être le flux de chaleur traversant l'élément Δx . Mais on voit sur le schéma ci-contre que \dot{Q} peut emprunter un certain nombre de fuites thermiques R_2, R_3, R_4, R_6, R_7 que nous allons évaluer. Ces fuites dépendent en partie de T_1, T_2, T_3 . Nous considérerons que $T_1 \sim T_2$ quand $T_2 - T_1 \ll \frac{T_1 + T_2}{2}$. Nous considérerons aussi que $R_1 \sim R_5 \ll R$.

Evaluation des flux fuyant par R_2 et R_3

*ne joue aucun rôle
sur Q
mais sur T*

En première approximation, ces deux flux sont égaux. D'une part, il y a dissipation par effet Joule dans les résistances. Nous la limitons toujours à $3 \mu W$ par résistances. D'autre part, il y a conduction dans 8 fils de constantan. Chaque résistance se mesure par une méthode de 4 fils, chaque fil fait 4 cm de long entre l'échantillon et la masse thermique. Un calcul donne en moyenne jusqu'à $20^\circ K$ une fuite de $2(T_1 - T_0) \mu W$. Finalement, l'erreur due à R_2 et R_3 est $6 + 2(T_1 - T_0) \mu W$.

Evaluation du flux fuyant par R_4

Deux fils de constantan $\varnothing 5/100$ de longueur 5 cm transportent le courant de chauffage. Ces fils font à peu près $200 \Omega/M$. La résistance de chauffage étant d'environ 500Ω , il y a par effet Joule : $Q \frac{200 \times 0,1}{500} = \frac{Q}{25}$ dissipés dans ces fils. On considèrera que la fuite est $\beta \frac{Q}{25}$ où β est un coefficient qui tient compte du partage de ce flux entre la masse thermique et la résistance chauffante ; nous prendrons $\beta = \frac{1}{2}$. Nous ajoutons la conduction par les 4 fils de constantan $2(T_1 - T_0) \mu W$. Nous devons aussi tenir compte du flux dévié par les trois tiges en nylon ($\varnothing 2mm$, $l = 3 cm$). Si nous estimons qu'elles sont en contact médiocre avec la résistance chauffante, elles introduisent en moyenne jusqu'à $20^\circ K$ une erreur $60 \gamma (T_1 - T_0) \mu W$. Nous faisons intervenir grossièrement ce mauvais contact par le coefficient γ .

Remarque :

Nous avons le choix au montage entre, d'une part assurer un mauvais contact entre les tiges en nylon et la résistance chauffante et ne pas tenir compte dans le calcul de K de ces fuites, et d'autre part, assurer un bon contact et faire intervenir une correction dans le calcul de K . Aucune de ces deux méthodes n'est la meilleure et nous avons opté

pour la première. Le coefficient γ est difficilement chiffrable et si l'on néglige cette erreur on trouve finalement une erreur due à R_4 : $10^{-2} \dot{Q} + 2 (T_1 - T_0) \mu W$.

Evaluation des flux fuyant par R_6 et R_7

Cette fuite est le rayonnement vers l'écran. Elle se calcule par la formule :

$$\dot{Q} = 4 \sigma S_1 \epsilon_0 T^3 \Delta T \quad \text{avec}$$

$$\text{avec} \quad \epsilon_0 = \frac{\epsilon_1 S_1 S_2}{\epsilon_2 S_2 + \epsilon_1 S_1 (1 - \epsilon_2)}$$

S_1 est la surface de l'échantillon, S_2 celle de l'écran. ϵ_1 et ϵ_2 sont leur pouvoir émissif ; ils sont généralement inférieurs à 10^{-1} . Nous prendrons donc $\epsilon_0 \leq 10^{-1}$, S_1 est au plus de quelques cm^2 . Finalement $\dot{Q}_4 \leq 10^{-10} T^3 \Delta T$ watts. Même en faisant une mesure de $K(T)$ à 60°K avec T_0 à 20°K , nous avons au pire une erreur $< 0,3 \text{ mW}$ qui est négligeable devant la puissance nécessaire pour atteindre cette température.

Bilan de ces erreurs

Finalement, nous pouvons écrire la précision sur \dot{Q} de la façon suivante :

$$\frac{\Delta \dot{Q}}{\dot{Q}} \leq 2 \cdot 10^{-2} + \frac{6 \mu W}{\dot{Q}} + \frac{(608+2)(T_1 - T_0) \mu W}{\dot{Q}}$$

On remarque un premier terme constant qui est donc l'erreur minimum que l'on puisse faire. Le deuxième terme prend de l'importance à très basses températures. Il atteint $2 \cdot 10^{-2}$ vers 2 K et 5 K. Le troisième terme n'est pas chiffrable mais

il est le seul contenant l'écart en température ($T_1 - T_0$).

2 - Précision sur ΔT

Nous avons lié le calcul de ΔT à la dérivée $\frac{dR_1}{dT}$ de notre résistance de germanium R_1 étalonnée par la C.G.E. Ces résistances, comme les résistances au carbone type Allen Bradley ont une sensibilité qui décroît très rapidement quand la température augmente. La dérivée est localement du type αT^n . Nous avons déjà vu que l'erreur faite dans ce type d'approximation est proportionnelle à $n(n-1)$. Si nous traçons la courbe $\frac{dT}{dR_1}$ en fonction de R_1 en coordonnées Log-Log nous avons localement n . Ceci nous a donné finalement une erreur systématique $\frac{d(\Delta T)}{\Delta T}$ de 0,5 % à 5 K et 1,5 % à 20 K.

Nous devons ajouter l'erreur faite en calculant $\frac{dT}{dR_1}$ qui est assimilé à $\frac{\Delta T}{\Delta R_1}$. Cette erreur est du même type que l'erreur citée précédemment. Elle se chiffre à 0,5 % à 5°K et -1,5 % à 20°K. Finalement, nous aurons une précision sur ΔT :

$$\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} \leq 1 \% \text{ à } 5^\circ\text{K} \text{ et } 3 \% \text{ à } 20^\circ\text{K}.$$

A ces erreurs systématiques doit encore s'ajouter la précision sur le calcul de ΔR_1 . Nous avons pu grâce à l'étalonnage assez précis $R_1(R_2)$ limiter cette erreur à 10^{-3} dans toute la gamme de mesure.

3 - Erreur sur le rapport $\frac{\Delta x}{S}$

Le diamètre de l'échantillon est 3,6 mm, il est connu à la fabrication à 0,1 mm près ce qui donne 6 % de précision sur S . Δx a été mesuré au cathétomètre : $\Delta x = 4,2$ mm. Plusieurs mesures faites autour de l'échantillon donnent un écart total de 0,5 mm ce qui fait une précision de 15 % sur ce rapport ($\frac{\Delta x}{S} = 4,2$).

Remarque :

Cette dernière erreur comme quelques autres

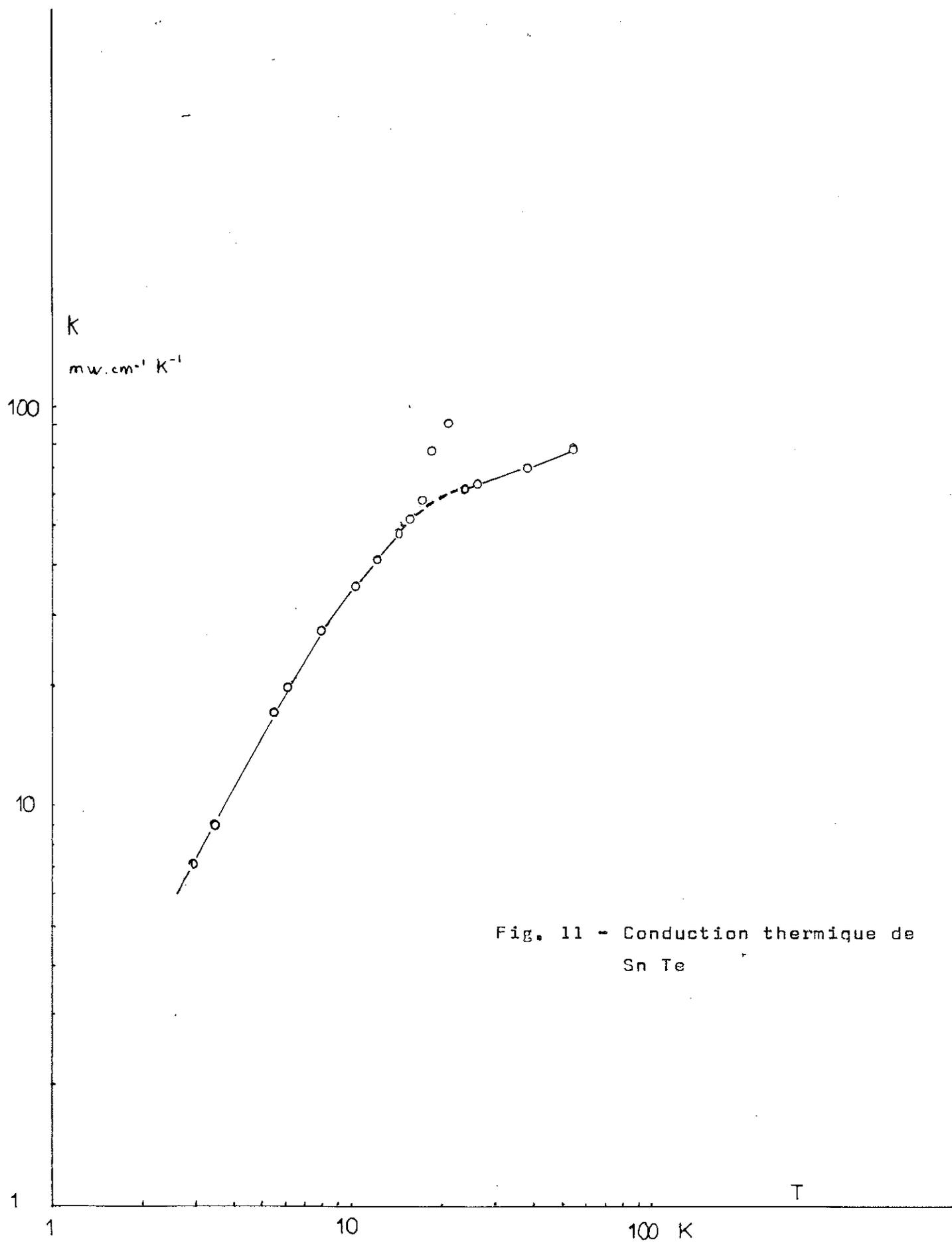


Fig. 11 - Conduction thermique de
Sn Te

décrivent plus haut agissent comme un coefficient multiplicatif inconnu sur la valeur de K . La dispersion des points de mesure donne en réalité une bonne idée de la précision sur la variation $K(T)$.

E - RESULTATS OBTENUS

Nous avons porté sur la figure 11 les valeurs $K(T)$ relevées en fonction de la température. Nous avons voulu compléter ces mesures jusqu'à 300°K et mesurer simultanément le pouvoir thermoélectrique et la résistivité électrique de cet échantillon de Tellure d'étain. Nous avons alors utilisé un groupe de mesure de température que nous avons étalonné au thermomètre à gaz, comportant une résistance au germanium pour la gamme $1,5^{\circ}\text{K} - 20^{\circ}\text{K}$ et une résistance de platine de 20°K à 300°K . Nous avons utilisé pour la mesure de T un thermocouple Or-Fer (0,03 % atm. Fer) - Chromel que nous avons étalonné de même au thermomètre à gaz.

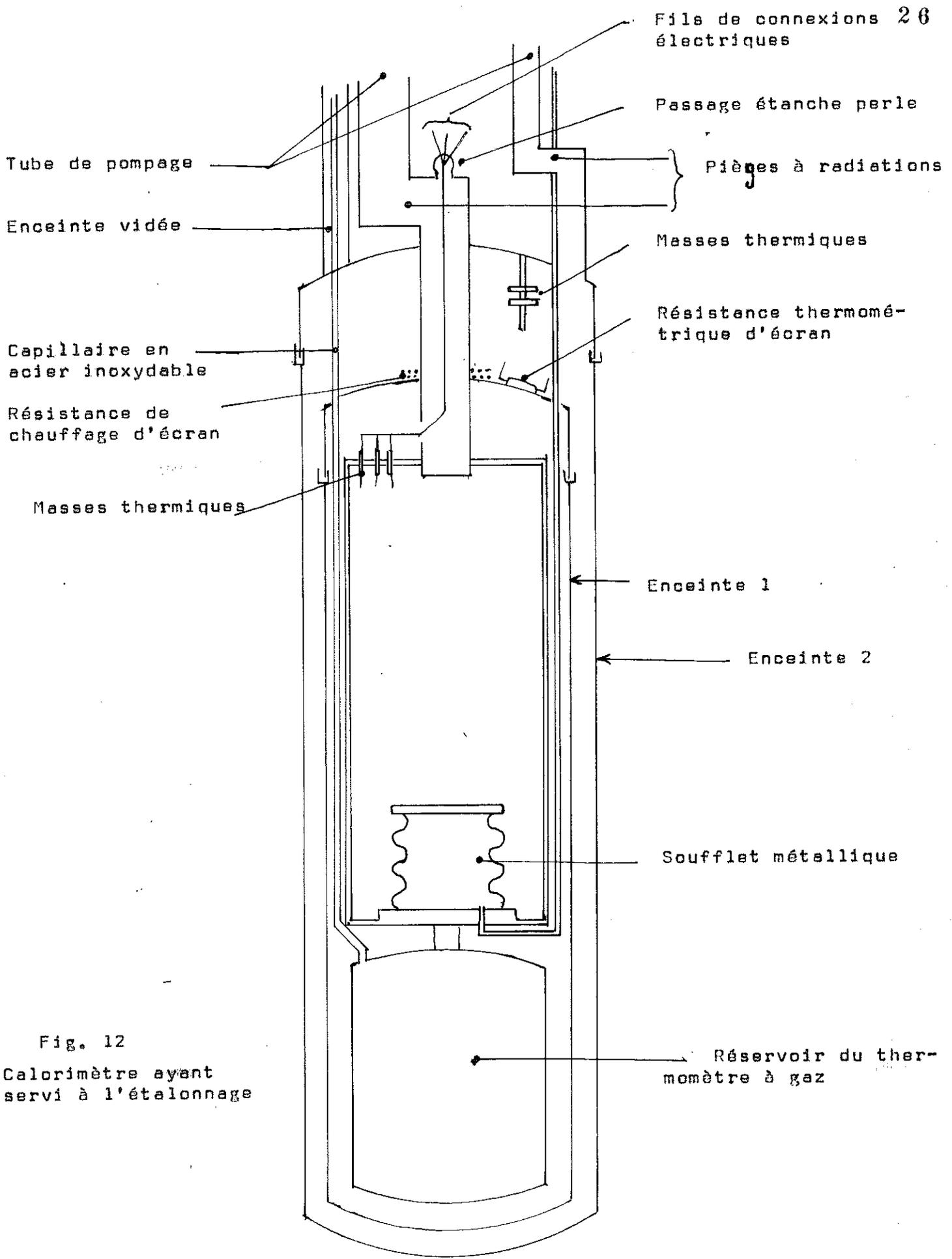


Fig. 12
 Calorimètre ayant
 servi à l'étalonnage

ETALONNAGE AU THERMOMETRE A GAZ D'UN GROUPE DE MESURE

DE T et ΔT

A - CALORIMETRE D'ETALONNAGE

Nous avons effectué ces étalonnages dans un calorimètre pour mesures de chaleurs spécifiques réalisé par M. Chaussy (12). Ce calorimètre est représenté figure 12. Nous y avons ajouté un interrupteur électrique qui sera décrit plus loin. De 1,2°K à 4,2°K le thermomètre à gaz n'est pas utilisé. L'étalonnage se fait en remplissant le calorimètre d'hélium gazeux sous faible pression et en utilisant la pression de vapeur saturante de l'hélium liquide. A 4,2°K, nous faisons le point d'étalonnage du thermomètre à gaz qui a été rempli à 300°K de façon à avoir vers 4,2°K une pression d'environ 25 cm de phtalate de butyle. Nous pouvons ainsi avec 120 cm disponibles atteindre 20°K. A cette température nous pouvons vider le thermomètre jusqu'à avoir environ 40 cm de phtalate de butyle. Ce nouveau point d'étalonnage se fait en utilisant la température de l'hydrogène pur à la pression atmosphérique. Les pressions sont lues au cathétomètre donnant théoriquement le 1/100 mm mais pratiquement nos mesures de dénivellation sont faites à 0,1 mm près. Le temps de réponse du thermomètre est souvent plus long que le temps de mise en équilibre thermique des résistances au germanium. Ceci est un inconvénient car il est difficile de suivre l'évolution de la pression du thermomètre tout en conservant son volume constant. Ceci relève de la dextérité de l'opérateur. Maintenant ce problème est résolu par des capteurs de pressions.

B - RESISTANCE DE GERMANIUM

Nous disposons de deux résistances de germanium

type C. G. E. provenant d'un même lot. Nous en avons profité pour vérifier la reproductibilité de ce type de résistance. Pour cela, sans chercher à connaître la température, nous avons relevé la courbe R_1 en fonction de R_2 après plusieurs réchauffements (plus ou moins rapides) à la température ambiante. Il s'est avéré que l'une des résistances n'offrait qu'une reproductibilité médiocre que nous avons évalué à quelques pour cent sur la température mesurée. Bien entendu, ces deux résistances ont subi le même traitement pendant leur montage. La résistance défectueuse a été donc écartée et la seconde s'est avérée reproductible dans la limite donnée par le constructeur soit 10^{-3} sur la température.

Osborne et Darell (11) ont étudié la reproductibilité au cours d'un étalonnage de trois sondes au germanium. Ils ont dû également écarter l'une de ces trois résistances pour manque de reproductibilité. Nous n'avons pu comme ces auteurs l'ont fait chercher une loi d'interpolation, par une méthode de moindres carrés. En effet, il faut un nombre important de coefficients (supérieur à 10) avec une loi bien choisie ce qui implique un grand nombre de point d'étalonnage (supérieur à 10 par coefficients) pour utiliser correctement cette méthode.

Nous avons cherché une méthode d'interpolation graphique simple, car nous n'avons pas besoin d'une grande précision sur la température. Nous avons constaté que comme les résistances de carbone, cette résistance de germanium suit en première approximation la loi $\frac{1}{T_F} = a + b \log R$, dans un domaine restreint de température. Nous avons découpé la gamme $1,4^\circ\text{K} - 20^\circ\text{K}$ en trois sous-gammes $1,4^\circ\text{K} - 4,2^\circ\text{K}$, $4^\circ\text{K} - 9^\circ\text{K}$, $9^\circ\text{K} - 20^\circ\text{K}$. On peut augmenter le nombre de sous gammes si l'on veut augmenter la précision de l'interpolation. Dans chaque sous gamme nous avons calculé a et b avec 2 points d'étalonnage puis les températures T_{Fi} telles que $(T_{Fi})^{-1} = a + b \log R_i$.

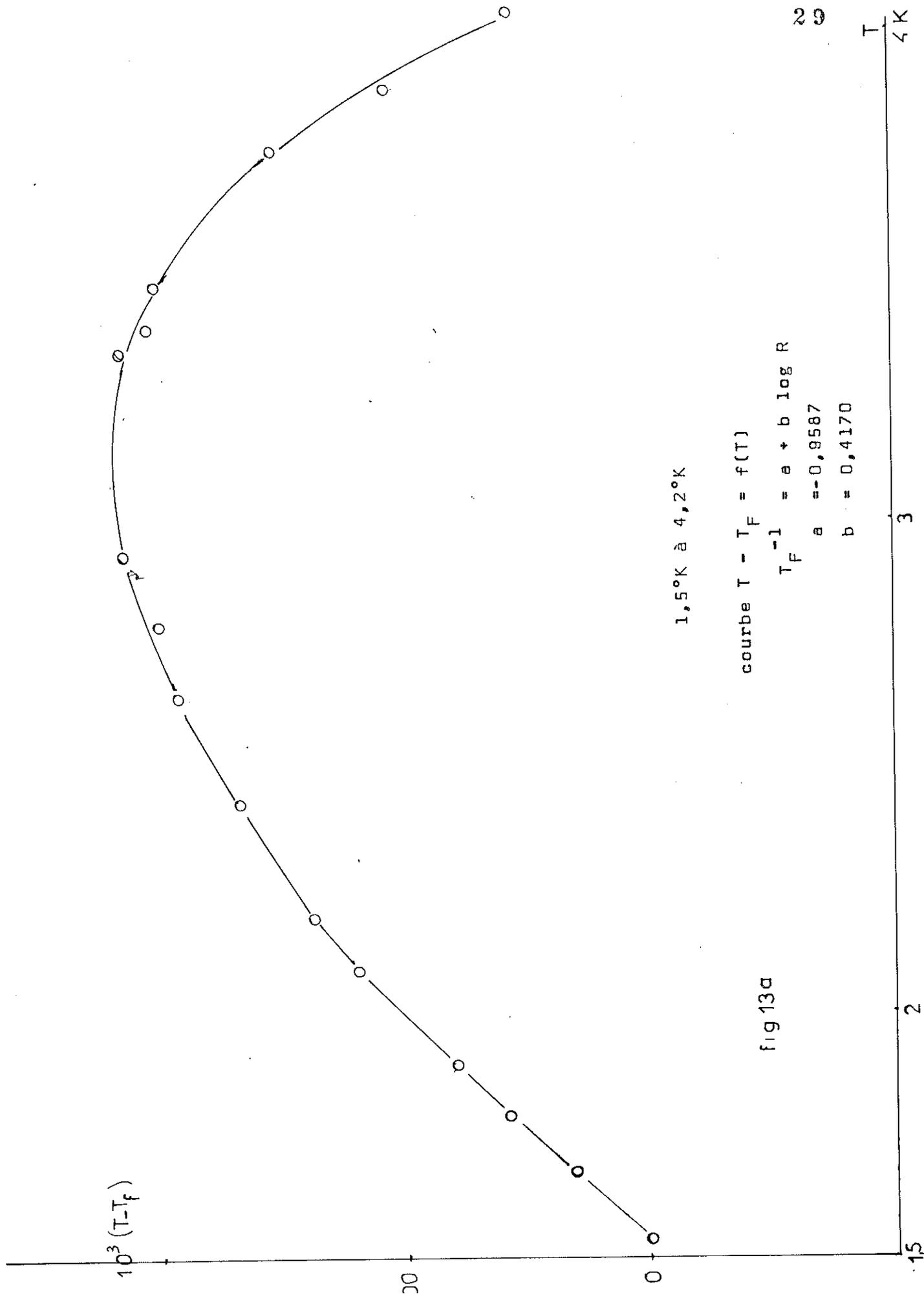
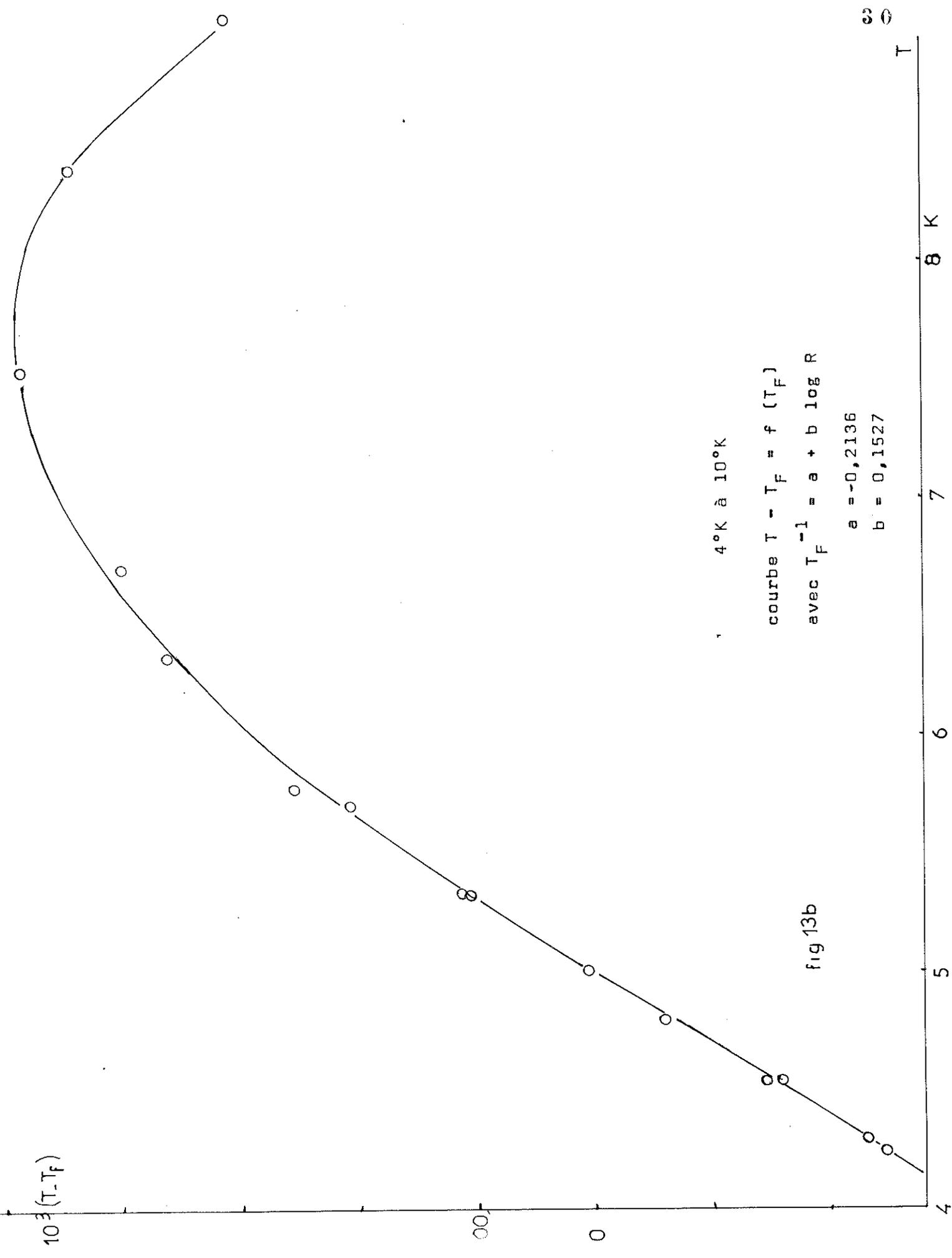
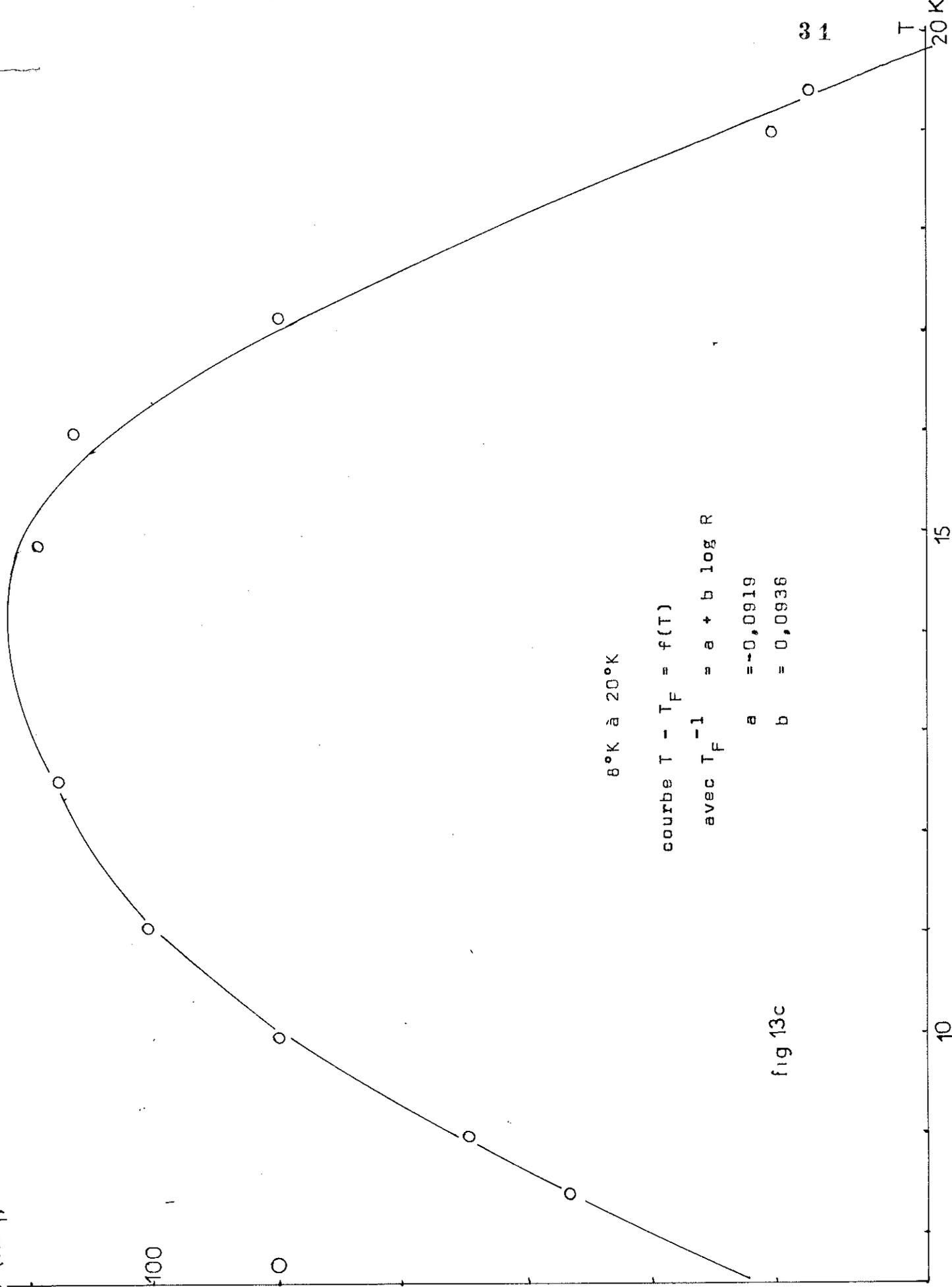


fig 13a



$10^3 (T - T_F)$

100



8°K à 20°K

courbe $T - T_F = f(T)$

avec $T_F^{-1} = a + b \log R$

a = -0,0919

b = 0,0936

fig 13c

31

T

10

15

20 K

Nous avons alors tracé le courbe d'écart la plus probable (fig.13) $\Delta = T_i - T_{Fi}$ en fonction de T . Cette façon de faire permet de voir rapidement la dispersion des points d'étalonnage. De plus, on peut remarquer si cette dispersion est aléatoire ou systématique et dans ce dernier cas nous devons conclure à une anomalie dans l'étalonnage. L'écart relatif entre chaque point d'étalonnage et le courbe tracée n'a jamais dépassé 10^{-3} .

Pour l'utilisation de cet étalonnage, en général nous mesurons une valeur R_i et nous voulons connaître la température T_i correspondante. Pour cela nous calculons T_{Fi} et nous cherchons graphiquement l'intersection de la courbe tracée

$$\Delta = f(T) \quad \text{et de la droite } \Delta = T - T_{Fi}.$$

L'intersection a lieu pour $T = T_i$.

C - RESISTANCE DE PLATINE

Ce type de résistance est suffisamment sensible à partir de 20°K . Elles ont une résistance d'environ 100Ω à la température ambiante. Le National Bureau of Standards a publié une table très détaillée du rapport $R(T)/R(0)$ en fonction de la température pour une résistance de platine de grande pureté, $R(T)$ et $R(0)$ sont les résistances à $T^\circ\text{C}$ et à 0°C . Pour utiliser ce tableau nous avons admis comme Teixeira (10) que la résistivité idéale de notre résistance (Lyon-Allemand) est avec une bonne approximation la même que la résistance du N.B.S. Par conséquent avec trois points d'étalonnage dont la résistance résiduelle suffisent à transposer nos valeurs de résistances dans le tableau du N.B.S. La résistance résiduelle a été relevée à $4,2^\circ\text{K}$ et les points d'étalonnage ont été faits à 20°K , 77°K , et 297°K .

La précision obtenue ainsi sur la mesure de la température a toujours dépassé nos besoins. Elle est au pire de $2 \cdot 10^{-3}$ à 20°K .

D - THERMOCOUPLE OR-FER (0,03 % Atm. Fer)-CHROMEL

Ce type de thermocouple étudié à l'origine par Berman (13) est le seul ayant à l'heure actuelle une sensibilité supérieure à $10 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$ à $4,2^\circ\text{K}$.

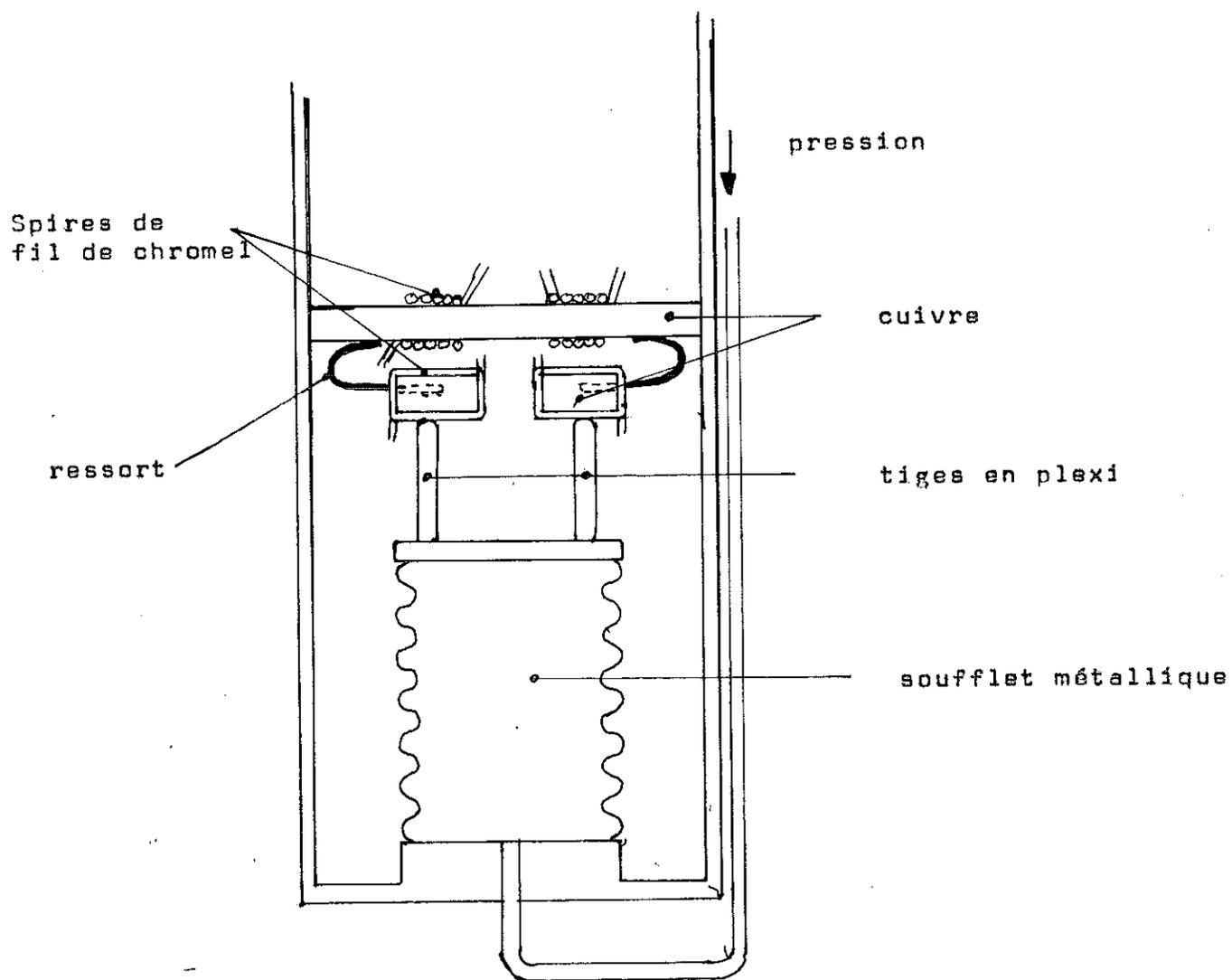
Pour mesurer ΔT nous avons voulu utiliser un thermocouple placé en différentiel entre les deux colliers de mesures. Pour cela, il faut connaître la courbe de sensibilité en fonction de la température.

Il y a deux méthodes pour obtenir cette courbe. On mesure la tension $E (T-T_0)$ pour T_0 constant et T variable, puis on relève la dérivée de cette courbe. Une deuxième méthode consiste à relever directement la tension ΔE quand il existe ΔT entre les deux soudures. Nous avons utilisé la première méthode. Une soudure est maintenue fixe et l'autre est solidaire du thermomètre à gaz. En réalité nous mesurons une tension $E' = E (T-T_0) + \mathcal{E}$, \mathcal{E} étant les tensions se développant dans les fils de mesure. Or ces tensions parasites varient avec la température, avec le niveau du bain cryogénique et par conséquent ont une dérivée $\frac{d\mathcal{E}}{dT}$ non nulle et aléatoire.

Nous avons alors tenté par l'intermédiaire d'un interrupteur électrique de mesurer les tensions \mathcal{E} . Plusieurs expérimentateurs (14) ont utilisé des interrupteurs ou des inverseurs du type ILS (interrupteur à lame souple). Mais la résistance au contact est encore trop grande devant la résistance de la source de tension à court-circuiter. De plus, on introduit de nouvelles tensions que l'on ne connaît pas, au niveau du contact et des soudures.

Nous avons profité de la présence d'un soufflet dans le calorimètre pour actionner un interrupteur qui ne

Fig. 14 - Interrupteur électrique
à action mécanique



présente pas, à priori, ces inconvénients. L'interrupteur est constitué par les fils de chromel eux-mêmes qui peuvent être mis en contact par la manoeuvre du soufflet. La figure 14 détaille l'interrupteur.

Notre interrupteur s'il paraît intéressant s'est avéré peu pratique. La compression du soufflet dégageait trop d'énergie dans le calorimètre isolé, perturbant ainsi l'équilibre thermique ou justement nous voulions mesurer les tensions parasites. Le soufflet était donc mal placé. Néanmoins, nous l'avons testé à 4,2°K. Nous avons comparé les tensions mesurées d'une part en remplissant le calorimètre d'hélium gazeux pour avoir $\Delta T = 0$ et d'autre part, en actionnant l'interrupteur dans le calorimètre vide et après avoir attendu l'équilibre thermique. Nous n'avons pas noté de différence entre ces deux mesures. La pression dans le soufflet était de 700 gr/cm². L'interrupteur a fonctionné à partir de 400 gr/cm².

La soudure à température variable du thermocouple a été plaquée sur le thermomètre à gaz avec de la graisse Apiezon, le contact thermique étant assuré sur 5 cm de longueur. La soudure froide était en contact thermique avec le chapeau du calorimètre (fig. 12). Il existe toujours une certaine résistance thermique entre la soudure et le bain, ne serait-ce que la résistance de Kapitza. Par conséquent la différence $(T - T_0)$ mesurée est supérieure ou égale à la différence de température des deux soudures. Neumayer (15) a relevé une courbe d'erreur typique due à la variation de température de soudure froide.

Nous avons, au cours d'un premier essai, relevé la courbe de sensibilité de deux thermocouples, le diamètre du fil d'or étant dans un cas 5/100 mm et dans l'autre 8/100 mm.

S $\mu\text{V}/\text{K}$

Etalonnage de thermocouple
Or-Fer (0,03 % atm. Fer), Chromel

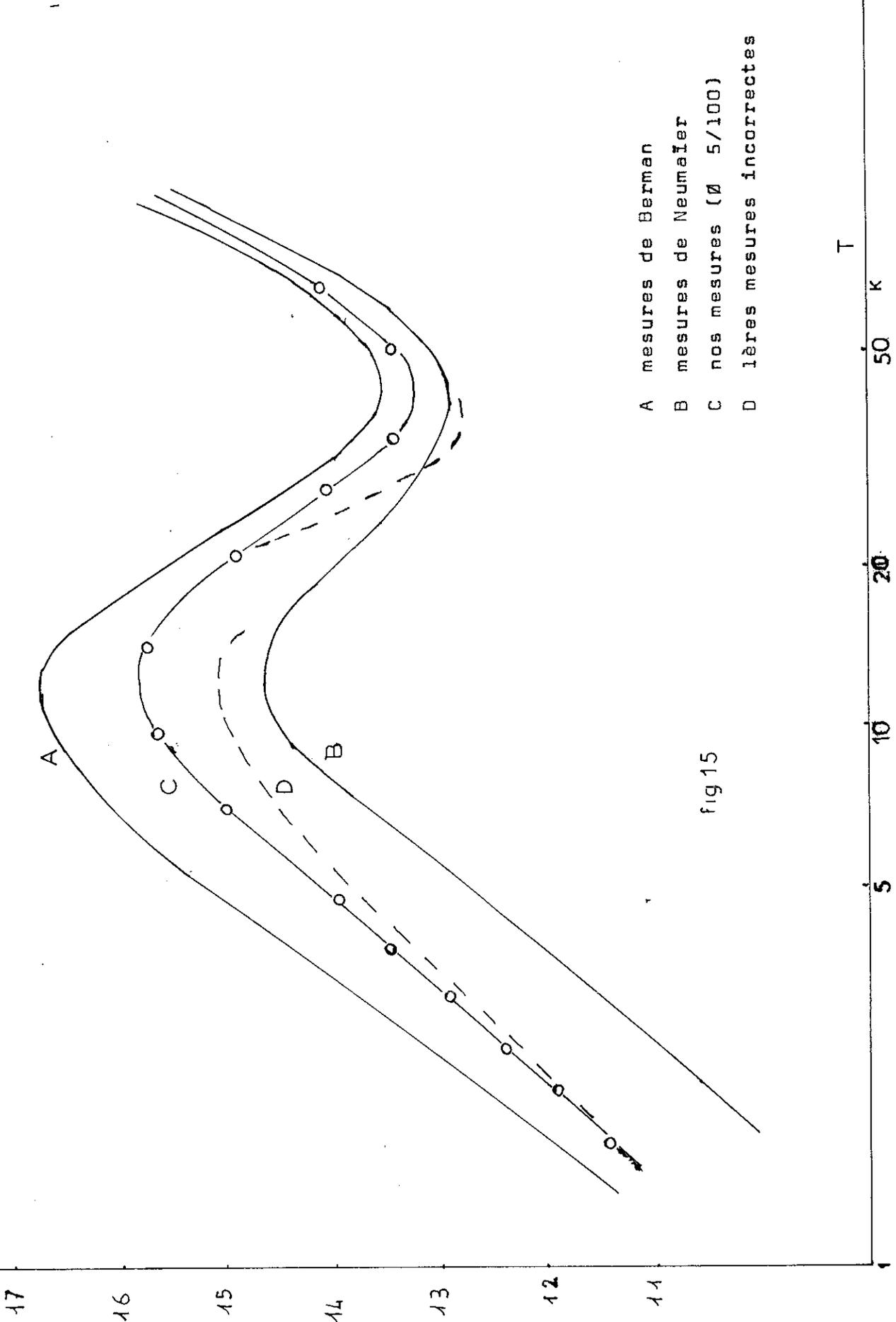


fig 15

- A mesures de Berman
- B mesures de Neumaier
- C nos mesures (\emptyset 5/100)
- D lères mesures incorrectes

Or, les deux courbes (fig. 15) s'écartaient de plus en plus des courbes de Berman, et de Neumayer. Puis vers 20°K, nous n'avons pu raccorder nos mesures faites d'une part avec $T_0 = 1,2^\circ\text{K}$ d'autre part $T_0 = 20^\circ\text{K}$. De plus, l'écart paraissait plus important avec le fil d'or de 8/100 mm. La conclusion était évidente les soudures n'étaient pas en contact suffisant avec les sources de température. Nous avons amélioré le contact de soudure froide en utilisant du mylar pour assurer l'isolement électrique. La soudure a été serrée entre deux plaques de cuivre.

Les deux soudures ont été simplement faites au métal de Wood. De 1,2°K à 4,2°K la température de soudure chaude a été déterminée à partir de la résistance au germanium préalablement étalonnée. De 4,2°K à 20°K puis de 20°K à 50°K, la température de soudure chaude a été lue au thermomètre à gaz. Nous avons appliqué les corrections propres à ce thermomètre à gaz déterminées par M. Chaussy.

Nous avons relevé une courbe $E(T - T_0)$ et calculé ensuite sa dérivée en faisant simplement $\overline{S}(T_0) = \frac{\Delta E}{\Delta T}$ avec $\frac{\Delta T}{T}$ de l'ordre de 0,1 car la variation de $E(T - T_0)$ est lente. Nous avons vérifié par un raisonnement analogue à celui du paragraphe IA₂ que ce procédé n'entraîne qu'une faible erreur.

Nous remarquons d'après la figure 15 que les trois courbes sont semblables. De plus, elles tendent vers les mêmes valeurs après 50°K ce qui est normal car le pouvoir thermoélectrique du chromel devient prépondérant. Ce dernier point est intéressant car il montre qu'on ne doit pas imputer à l'étalonnage du thermocouple des erreurs dans les mesures de la conductibilité thermique, dans cette gamme de température.

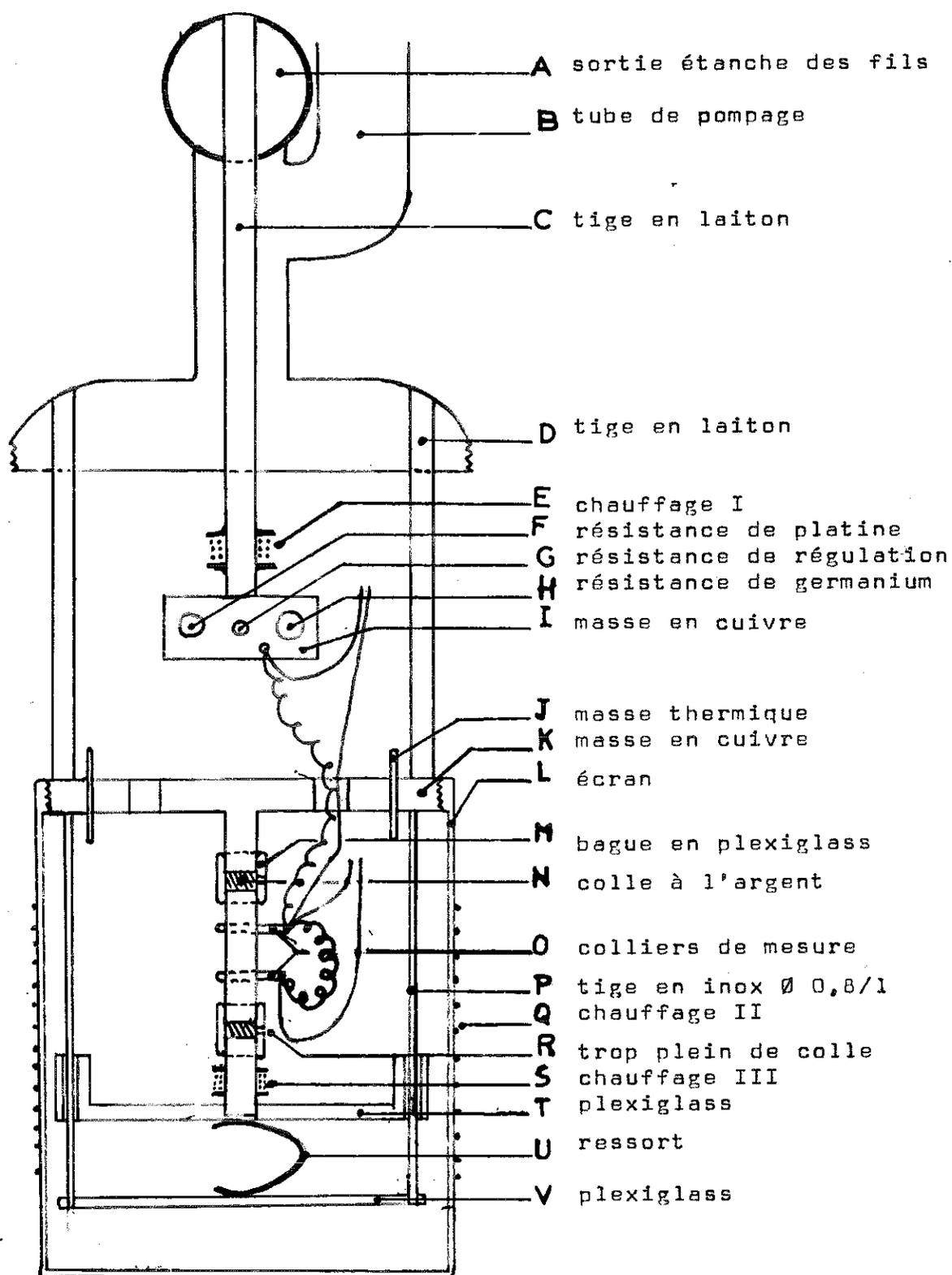
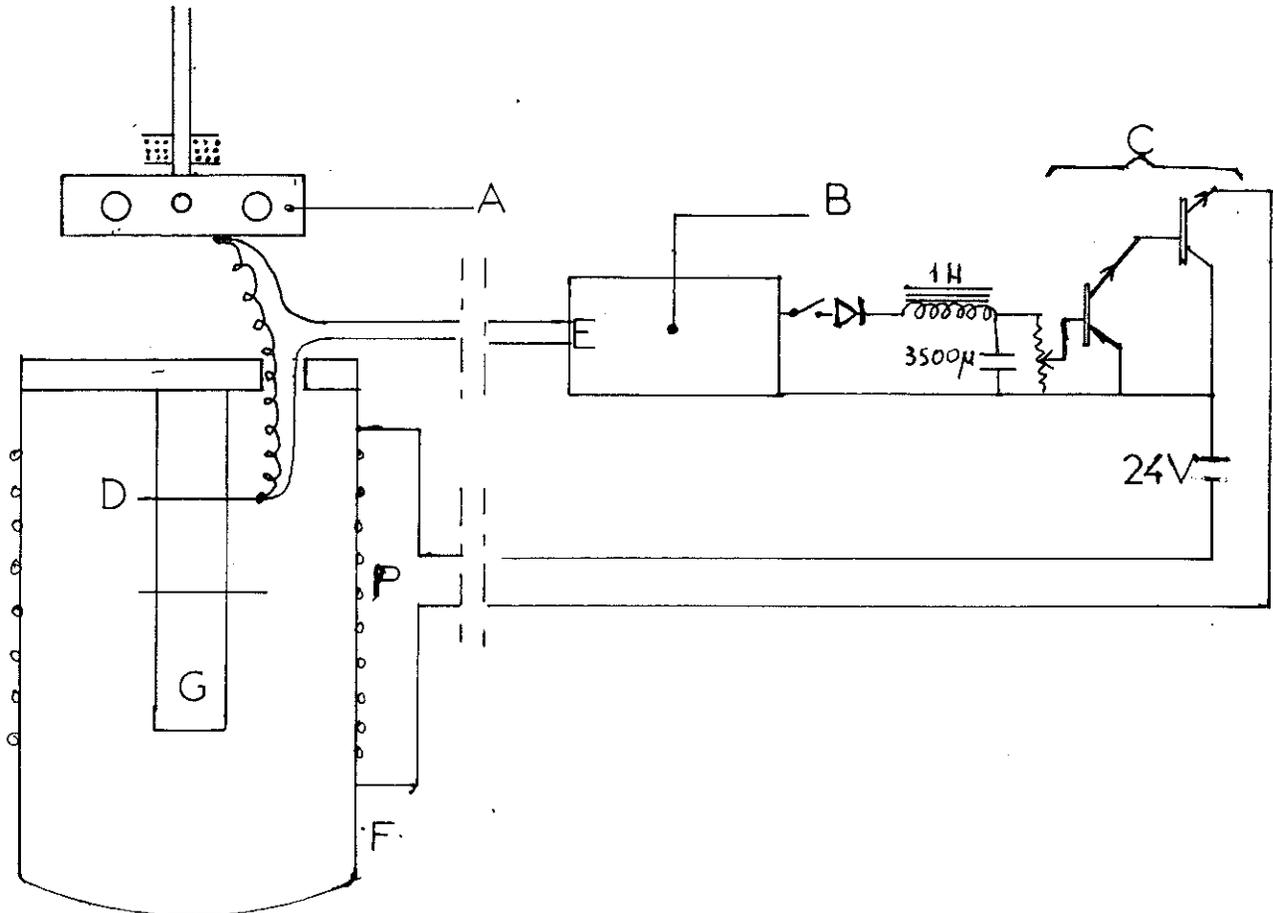


fig 16 cellule de mesure de K

FIGURE 17

A - Groupe de mesure de la température, autonome et régulé à la température T_0 .

B - Ampli Kertley détecteur de zéro modèle 148 avec un gain α .



E - Tension de Thermocouple

C - Ampli de puissance, continu, à grande impédance d'entrée avec un gain β .

D - Collier supérieur à la température T

G - Echantillon

F - Ecran

P - Puissance de chauffage de l'écran

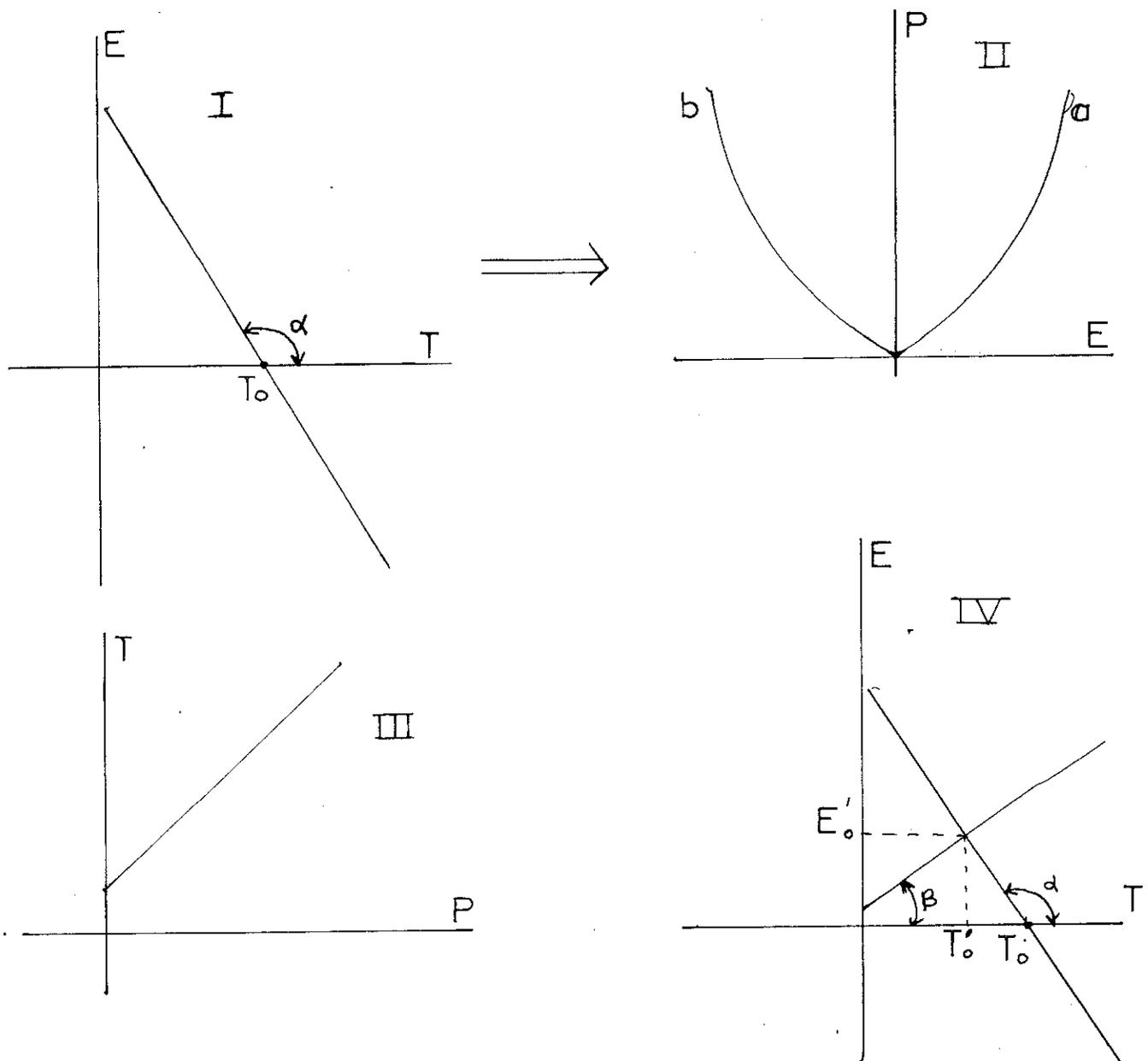


FIGURE 17 bis

- I - Tension de thermocouple fonction de la température du collier T à T_0 fixe
- II- Puissance de chauffage fonction de la tension de thermocouple. La branche b est éliminée par la diode
- III- Température fonction de la puissance de chauffage
- IV- Effets contraires entrainant la régulation à la température T'_0 . E'_0 peut être mesuré sans perturber la régulation. T'_0 peut être rapproché de T_0 en augmentant le gain des amplificateurs.

ETUDE DE LA CONDUCTION THERMIQUE,
POUVOIR THERMOELECTRIQUE ET RESISTIVITE ELECTRIQUE
de SnTe de 2°K à 300°K

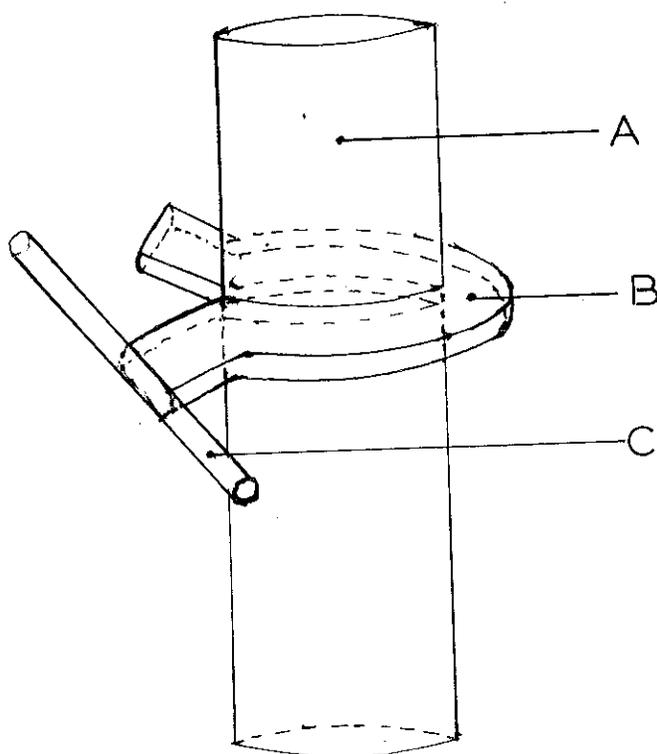
A - APPAREILLAGE UTILISE

La cellule de mesure est détaillée sur la figure 16. Pour isoler l'échantillon (\varnothing 3,6 mm, l = 12 mm) au maximum nous avons utilisé un système de mesure de la température séparée de l'échantillon. D'ailleurs, le poids d'une résistance de germanium et une résistance de platine auraient trop surchargé un collier de mesure. Nous avons donc réalisé un groupe de mesure de la température indépendant. Il est constitué d'une masse de cuivre I soudée à l'extrémité d'une tige en laiton et portée par le chauffage E à la température voulue. Cette masse isotherme contient les thermomètres. La résistance de carbone commande une régulation de température qui agit sur le chauffage E. Nous pouvons ainsi non seulement porter cette masse à la température désirée mais en plus conserver cette température stable dans le temps [16]

Pour porter l'échantillon à la température de cette masse I un thermocouple Or-Fer, Chromel branché en différentiel entre elle et le collier supérieur commande une régulation simple qui agit sur le chauffage Q jusqu'à obtenir la même température.

Cette régulation a été réalisée comme le montre la figure 17. Un amplificateur, détecteur de zéro avec possibilité de compensation, du type Keitley 148 y a trouvé un bon emploi. Nous pouvons en plus sans perturber la régulation, faire une mesure de la tension du thermocouple à condition

FIGURE 18



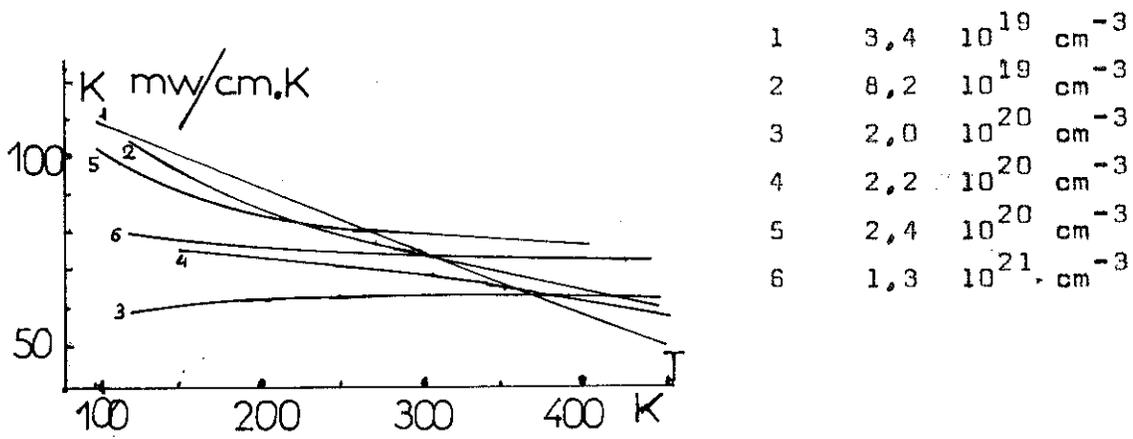
A - Echantillon

B - Collier en cuivre auto-serrant

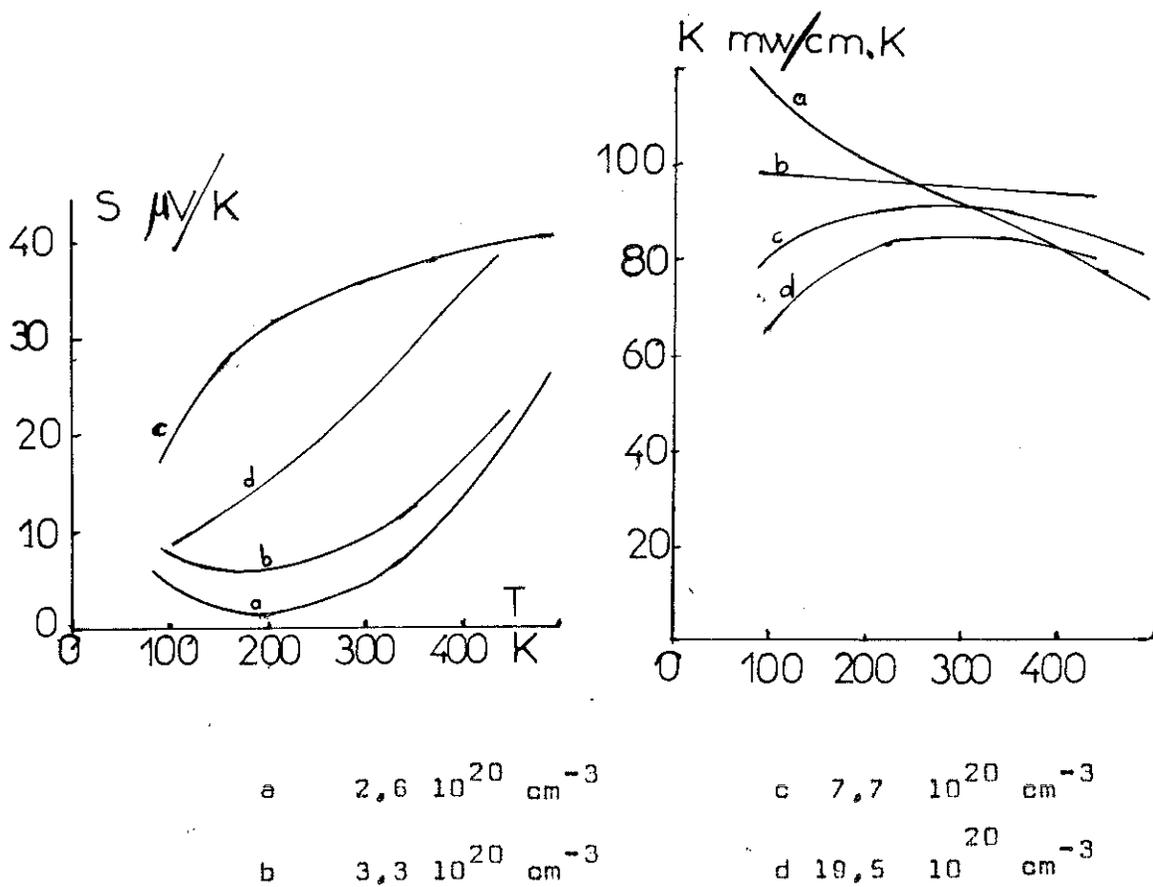
C - Tube fin en cuivre dans lequel est enfilé le thermocouple.

qu'elle soit rapide. Ce système permet de couper ou mettre le chauffage S tout en conservant l'échantillon ou du moins son collier supérieur à la même température. Pour que ce système fonctionne correctement il faut que le temps de réponse, à un déséquilibre de la régulation qui commande la température du groupe de mesure soit bien inférieur à celui de la seconde régulation. Nous pouvons ainsi mettre en route simultanément les deux régulations et ne plus intervenir jusqu'à l'équilibre désiré.

Un thermocouple Au-Fe/chomel est branché en différentiel entre les deux colliers pour mesurer ΔT . Ces colliers sont en cuivre sans vis de serrage pour ne pas cisailier l'échantillon. Seule, la rigidité du cuivre est utilisée. Ce système s'est avéré suffisant et plus sûr. Le système de fixation est détaillé sur la figure 18. Nous avons limité les fuites thermiques au niveau du chauffage S en utilisant du plexiglass et surtout un très mauvais contact thermique entre les tiges en inox et la plaquette en plexiglass T. Le collage de l'échantillon a été amélioré en le guidant par deux bagues en plexiglass percées, pour permettre l'évacuation de l'excès de colle à l'argent et éviter les fissures et la formation de bulles.



mesures de ERASOVA & KAIDANOV



mesures de D.H. DAMON

fig 19

ρ $\mu\Omega$ -cm.

100

50

0

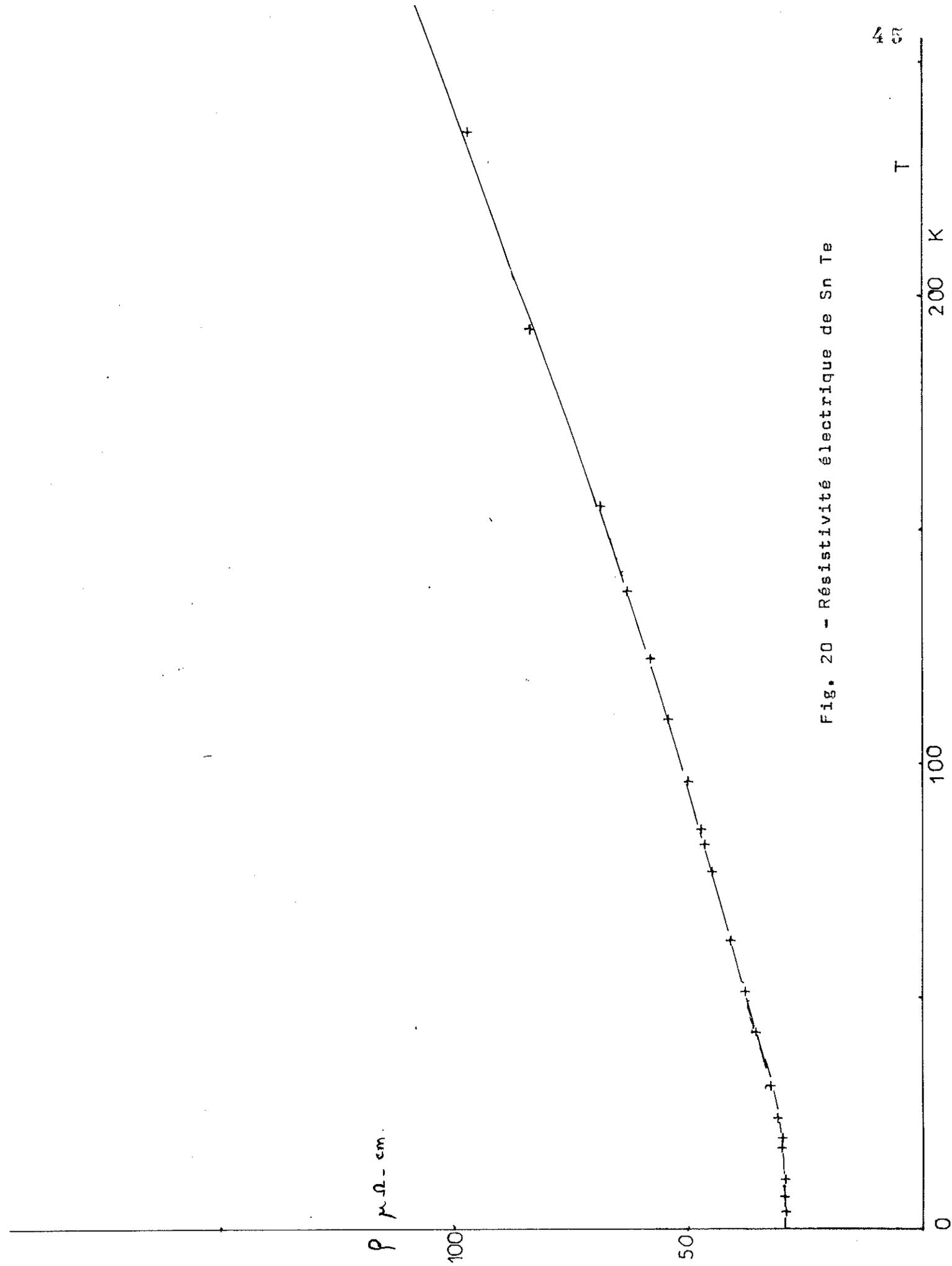
100

200 K

T

45

Fig. 20 - Résistivité électrique de Sn Te



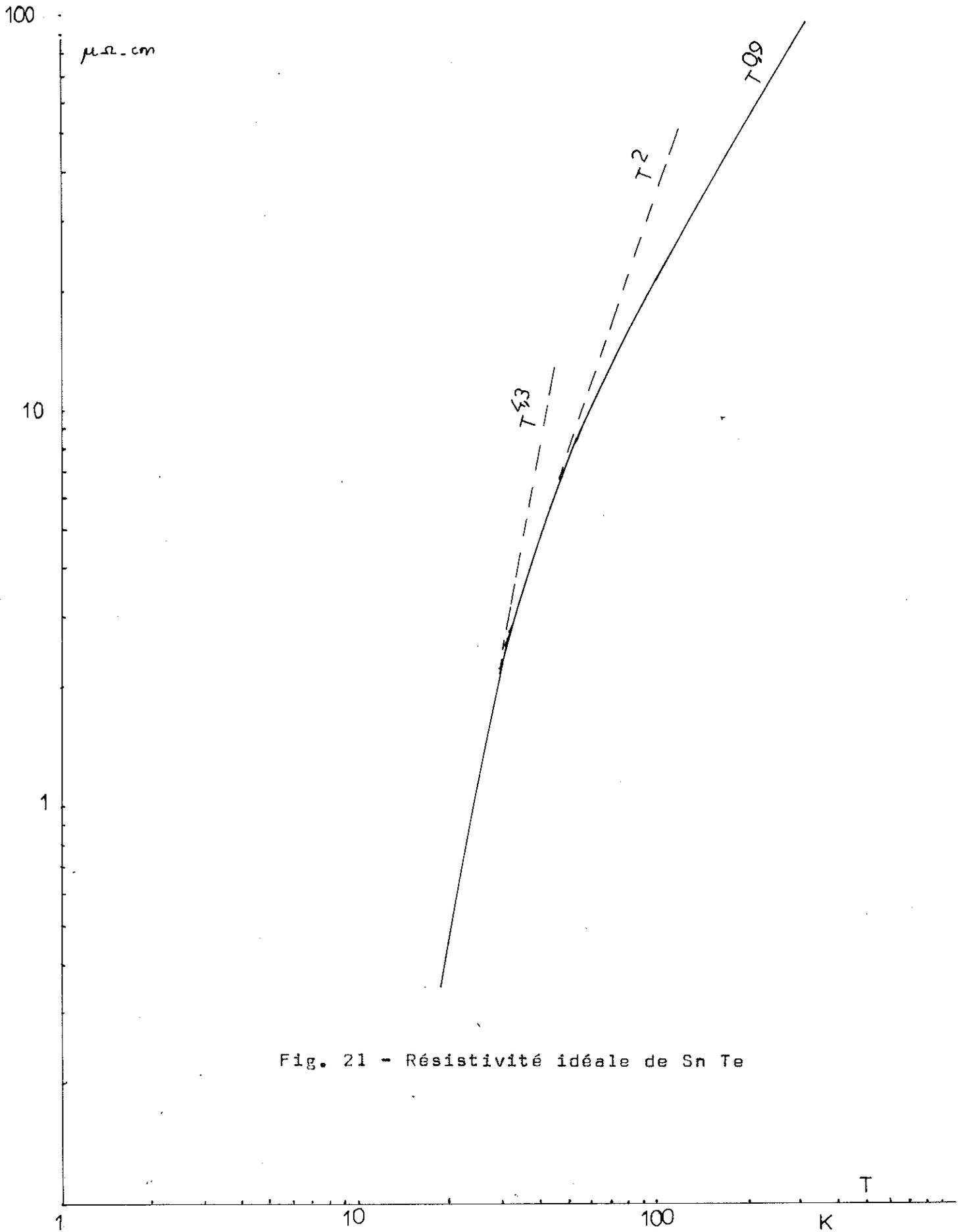


Fig. 21 - Résistivité idéale de Sn Te

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Damon (5) puis Erasova (6) ont mesuré la conduction thermique et le pouvoir thermoélectrique du tellurure d'étain de 100 K à 500 K en fonction de la concentration en porteurs. Nous reproduisons figure 19 leurs résultats. L'échantillon C étudié par Damon correspond au nôtre avec une concentration en porteurs positifs de $8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Nous pourrions donc le comparer au nôtre à haute température.

Il faut préciser que les échantillons étudiés par Damon ont été préparés comme les nôtres par fusion et traitement thermique, tandis que ceux de Erasova sont des poudres frittées.

A - RESISTIVITE ELECTRIQUE

La figure 20 représente la résistivité électrique de notre échantillon jusqu'à 300°K. La résistivité résiduelle mesurée à 4,2 K est de $29,5 \mu\Omega\text{-cm}$ et $\rho_{300}/\rho_4 = 4$. La figure 21 représente la résistivité idéale en coordonnées Log-Log de façon à faire apparaître la variation avec la température. Nous remarquons qu'à basse température cette variation est voisine de T^4 . Or, nous savons que pour un métal pur idéale est en T^5 à basse température. A haute température la variation relevée est sensiblement en T . Nous constaterons donc un comportement presque métallique de la résistivité électrique. Nous remarquerons aussi qu'à 77 K la conductivité relevée est de $2,2 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ tandis que Damon relève une conductivité de $2,1 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. L'accord est bon compte tenu de l'erreur inévitable faite sur la mesure de longueur. Nous avons vu que

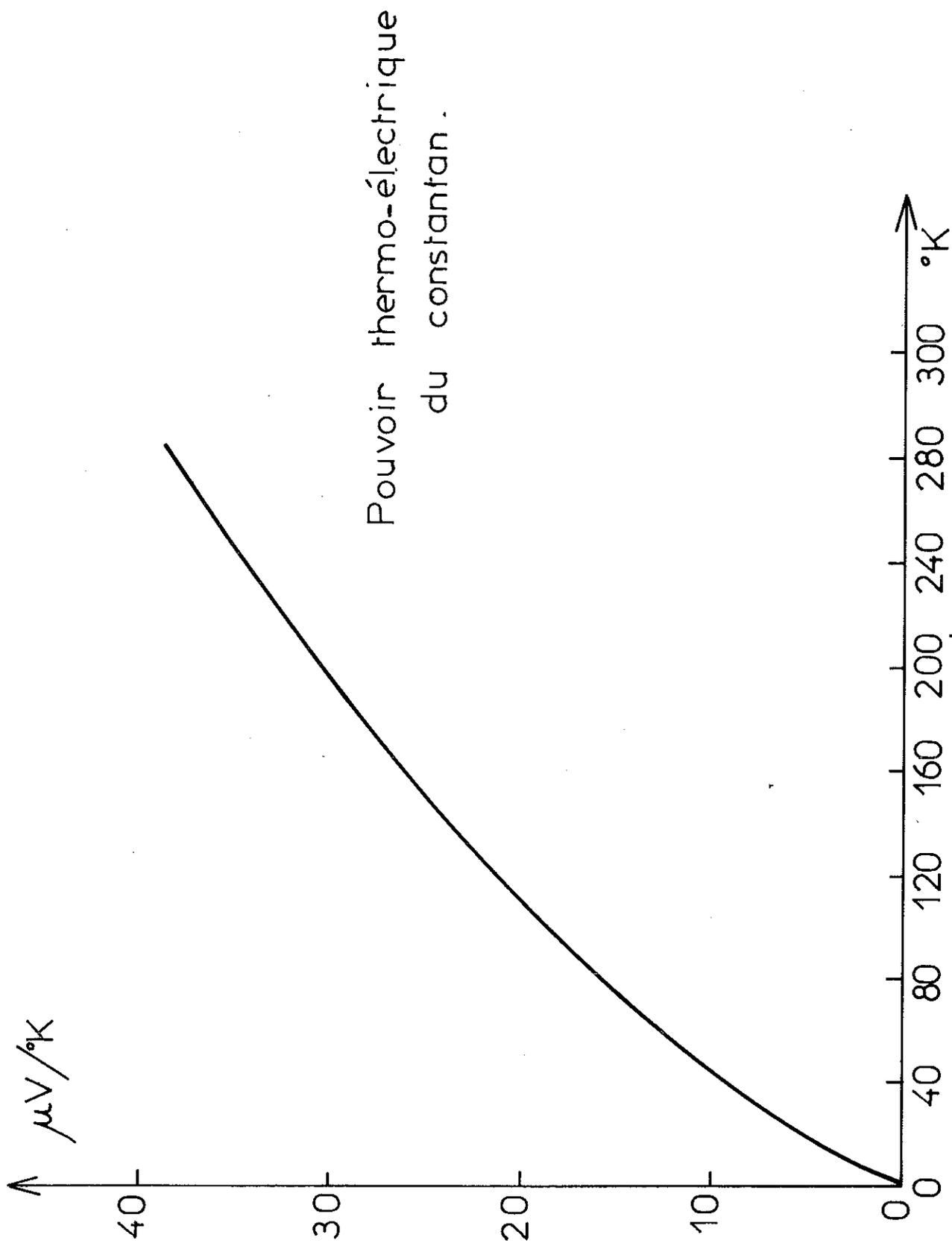
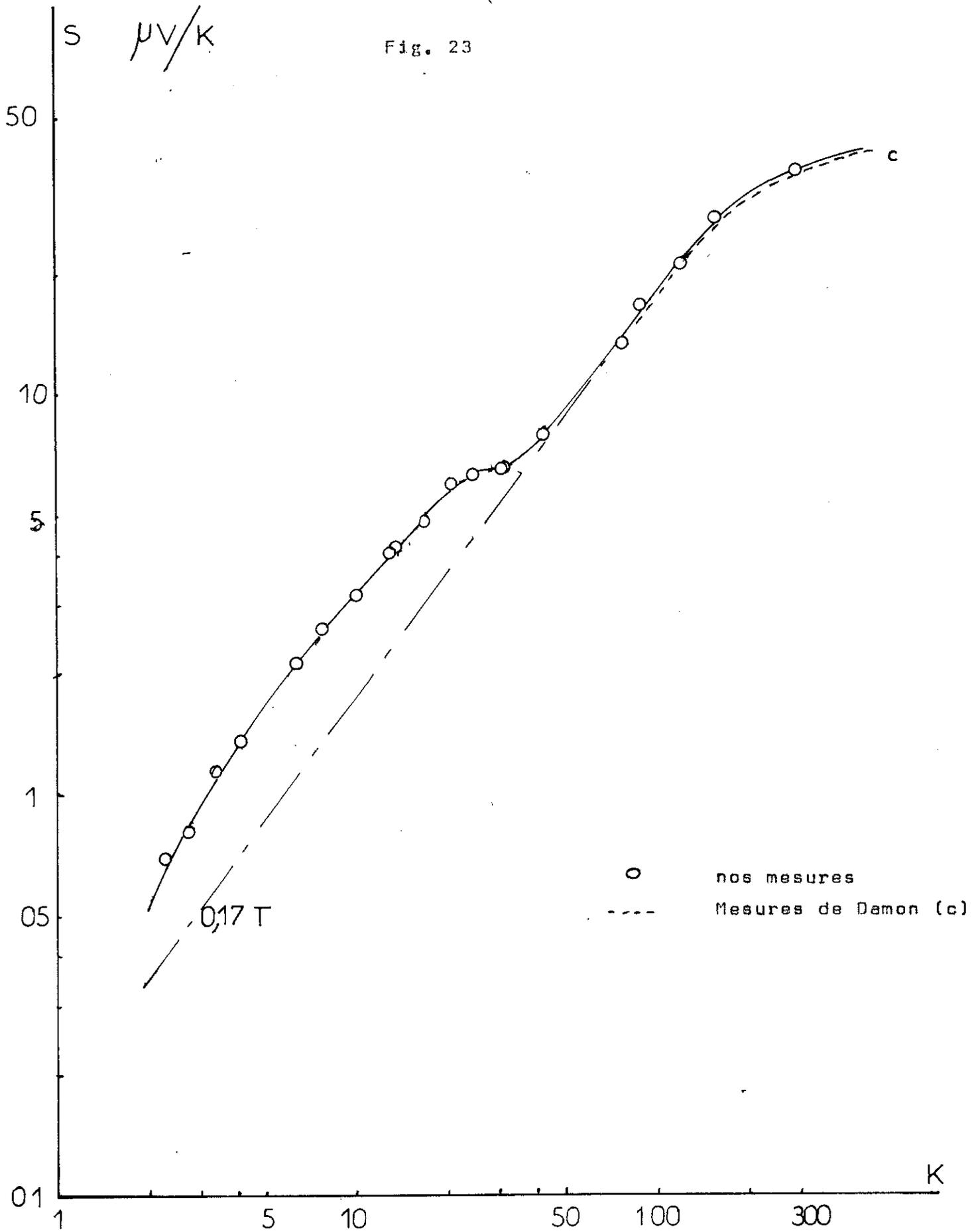
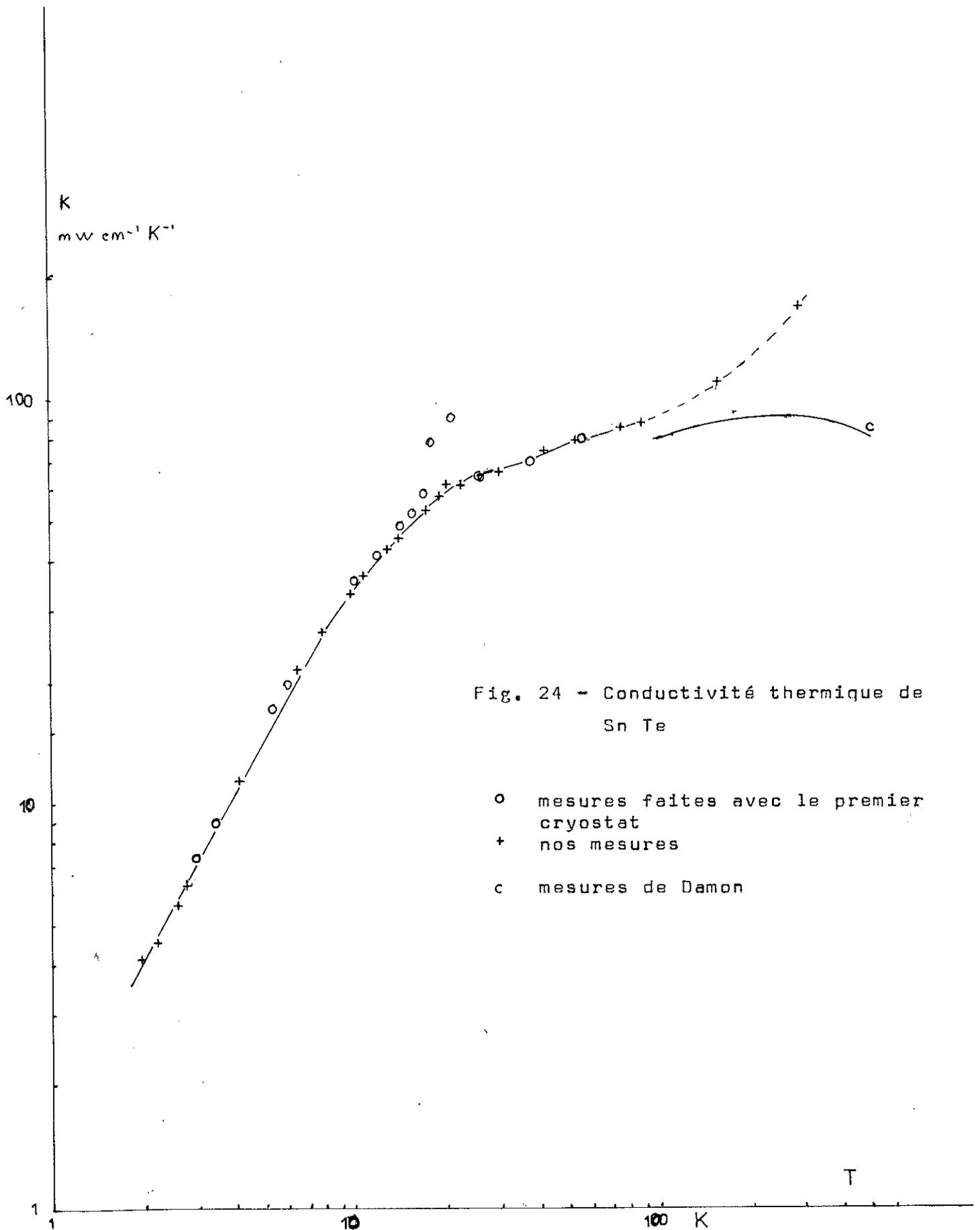


Fig. 23





cette erreur est de 5 % au moins, donc bien supérieure à l'écart entre ces deux résultats.

B - POUVOIR THERMOELECTRIQUE

Nous avons déduit le pouvoir thermoélectrique de notre échantillon de la mesure du couple échantillon-constantan. Le pouvoir thermoélectrique du constantan (fig. 22) a été obtenu en retranchant à celui du couple cuivre-constantan donné par une table du N.D.S. (17), le pouvoir thermoélectrique du cuivre mesuré par Han (18).

Nous avons porté sur la figure 23 nos mesures et celles de Damon correspondantes. L'accord ici aussi est bon jusqu'à 300 K .

C - CONDUCTIVITE THERMIQUE

Nous avons porté sur la figure 24 nos mesures de conductivité thermique jusqu'à 300 K et celles de Damon correspondantes. Nous remarquons que vers 100 K nos mesures semblent s'accorder mais nous avons relevé au-delà une conductivité thermique augmentant de façon anormale et atteignant à 300°K une valeur presque double de celle de Damon.

Nous avons tenté de rechercher sur notre appareillage ce qui peut expliquer un tel écart. A ces températures notre mesure de pouvoir thermoélectrique paraît correcte et nous n'incriminerons pas la mesure de ΔT . Seule, la mesure du flux thermique peut alors être incriminée. Nous avons, pour tenter d'évaluer les pertes par rayonnement, fait des mesures de K avec un flux faible donnant un ΔT de 1 K et un flux très intense donnant un ΔT de 20 K. Ses équilibres thermiques ont été soigneusement suivis et K est passé de $170 \text{ mW/cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$

à $180 \text{ mW.cm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Cet écart, relativement faible, concorde bien avec un calcul des pertes thermiques par rayonnement. Néanmoins, un tel résultat paraît peu probable. Pour en être certain il faudrait poursuivre la mesure au-delà de 300 K. Notre appareillage n'avait pas été conçu pour faire des mesures à hautes températures.

Cet accroissement subit de conductivité thermique se rencontre dans les semi-conducteurs ayant un faible nombre de porteurs, quand le régime de conduction intrinsèque apparaît. Dans ce cas, la conductivité électrique ne semble pas affectée tandis que la conductivité thermique accuse un net accroissement, par la création de paires électron-trou du côté chaud de l'échantillon. C'est le cas de Pb-Te et de In-Sb. Notre échantillon ne peut rentrer dans ce cadre car son grand nombre de porteurs masque un tel effet () qui a lieu d'ailleurs vers 300 à 500 K et non vers 100 K.

Nous avons porté sur la figure 24 les mesures de conductivité thermique faites sur l'appareillage décrit dans la 2ème partie. Nous devons remarquer la bonne concordance des valeurs de K malgré l'imprécision que provoque dans les deux cas la mesure du rapport $\frac{S}{\Delta x}$.

ANALYSE DES RESULTATS DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

La conductivité thermique totale K , est attribuée aux deux mécanismes suivants : vibrations du réseau K_g et mouvement des porteurs de charges K_e . On écrit qu'il y a additivité des deux processus $K = K_g + K_e$. Pour étudier le comportement du réseau, la seule solution dont nous disposons est de soustraire à K une participation électronique K_e calculée. Si nous supposons que la loi de Wiedman-Franz est suivie nous écrivons $K_e = \frac{L_o T}{\rho_o}$ ou $L_o = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot K^2$ et ρ_o est la résistivité électrique résiduelle. Deux considérations montrent qu'il n'en est pas ainsi dans les semi-conducteurs. Dans un calcul du nombre de Lorentz (20), intervient en seconde approximation un terme $(\frac{E_g}{kT})^2$ où E_g est la largeur de bande interdite. Ce terme dans un semi-conducteur peut prendre une importance considérable. D'autre part, lorsque ρ diffère de ρ_o il convient de tenir compte d'un terme W_1 introduit par l'interaction des porteurs de charges avec les phonons. Ce terme résistif intervient comme suit :

$$K_e^{-1} = \frac{\rho_o}{L_o T} + W_1$$

Mais d'après notre courbe de résistivité le rapport $\frac{\rho}{\rho_o} \cdot 100$ est faible, et par conséquent la valeur de K_e se situe entre $\frac{L_o T}{\rho_o}$ et $\frac{L_o T}{\rho}$.

Nous retrancherons donc, comme l'a fait Damon, une participation électronique $K_e = \frac{L_o T}{\rho}$, à la conductivité

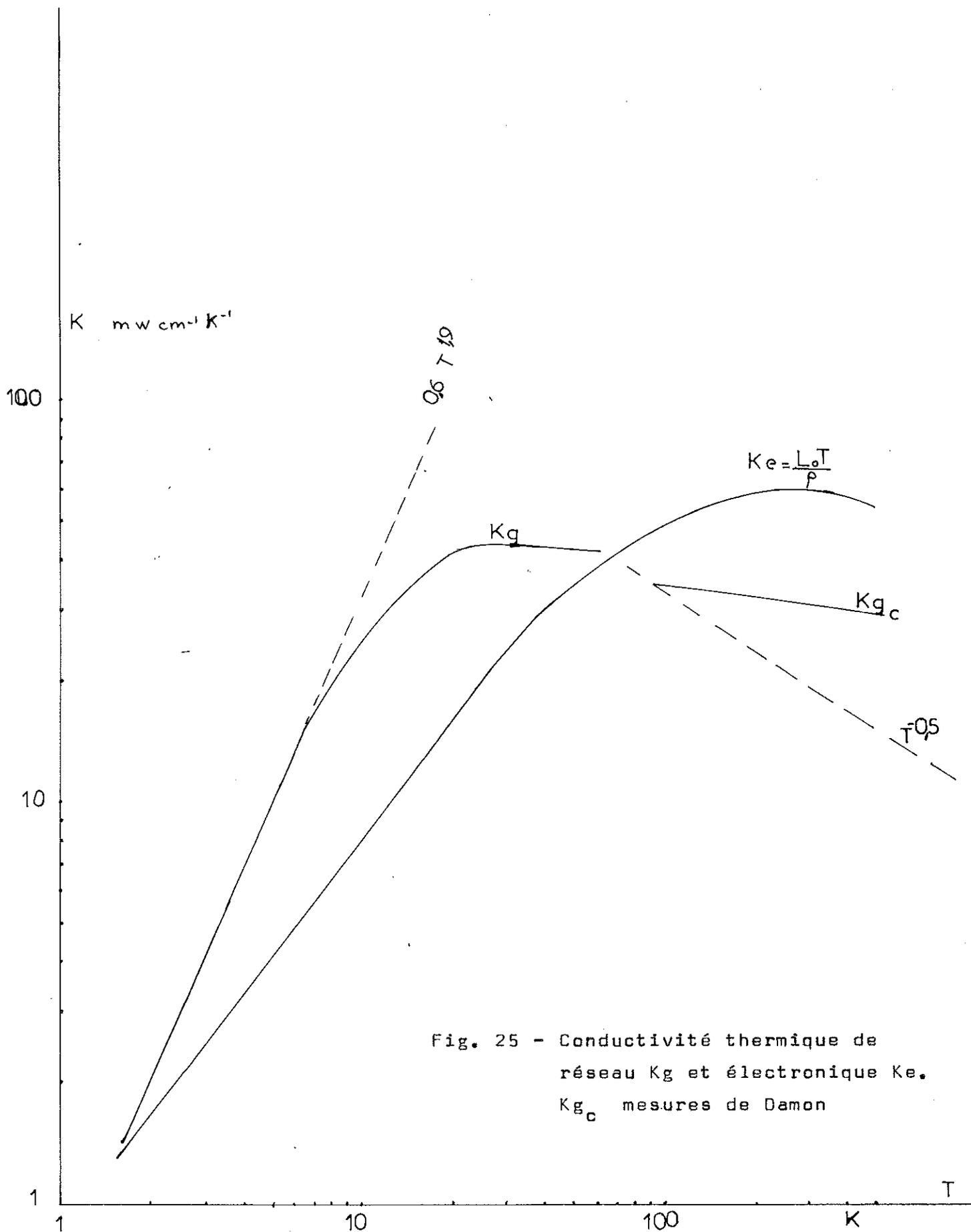


Fig. 25 - Conductivité thermique de
 réseau K_g et électronique K_e .
 K_{g_c} mesures de Damon

totale. Nous représentons sur la figure 25 les courbes $K_e = \frac{L\sigma T}{\rho}$ et K_g calculée.

Analyse de la conductivité thermique de réseau K_g

Nous remarquons qu'aux plus basses températures K_g se comporte comme T^n avec n voisin de 2. Il est classique d'observer, dans le cas d'un alliage métallique une conductivité thermique de réseau proportionnelle à T^2 , caractéristique de l'interaction des phonons avec les électrons et éventuellement les dislocations (20) (21).

L'interaction des phonons avec les limites de grains n'entre pas en jeu dans notre échantillon, même à 2 K. Les mesures de chaleur spécifique faites par Finegold (22) sur le tellure d'étain permettent de calculer un libre parcours moyen l , qui est bien inférieur aux dimensions des grains. La température de Debye trouvée par Finegold est de 140°K. La conductivité thermique du réseau s'atténue et passe par un maximum de $45 \text{ mW.cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ vers 30 K, soit environ $\frac{80}{5}$ ce qui est classique. Au-delà de cette température s'amorce la décroissance de K_g qui semble assez bien se raccorder avec la courbe de Damon, si nous ne tenons pas compte de nos mesures faites au-dessus de 100 K.

Par un calcul théorique fondé sur la théorie de Klemens de la conductivité thermique de réseau, Damon montre que K_g doit décroître en $T^{-0,5}$, à cause des processus Umklapp à trois phonons et de la diffusion efficace par les défauts ponctuels qui sont constitués dans notre échantillon par les lacunes d'étain. Nous avons tracé sur la figure 25 une courbe en $T^{-0,5}$ pour la comparer à la courbe K_g .

Nous devons noter que Erasova, un an après Damon, a trouvé que ses résultats montraient plutôt une

variation en T^{-1} . Ceci s'explique peut être par le fait que les échantillons avaient une faible concentration en lacunes d'étain et que la diffusion par les défauts ponctuels était moins efficace.

Rappelons que la conductivité thermique du réseau parfait à haute température ($T \geq \theta$) peut être calculée par une expression donnée par Klemens (21) : $K_g T = 0,95 (k/h)^3 M a \theta_D^3$ où M est ici la masse de la molécule de Sn Te. On voit donc que pour Erasova la conductivité de réseau est proche de la conductivité du réseau parfait. Il trouve ainsi que le nombre de Lorentz défini par :

$L = (K - K_g) / \sigma T (k_0/e)^2$ à 150 K passe par un minimum pour $p = 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et par un maximum pour $p = 8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ qui est la concentration de notre échantillon.

Nous reproduisons à ce sujet les résultats expérimentaux et théoriques de Damon et Erasova, sur la variation du nombre de Lorentz dans la figure 19.

Nous devons dans cette étude, rapprocher nos résultats sur Sn Te avec ceux sur le tellure de germanium, étudié par Haen à basse température (18) et Miller (23) de 100 K à 500 K. A basse température le réseau semble se comporter de la même façon. Un maximum de l'ordre de $50 \text{ mW.cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ se situe vers 45°K. Une température de Debye de 165 K a été mesurée par Finegold par étude de la chaleur spécifique.

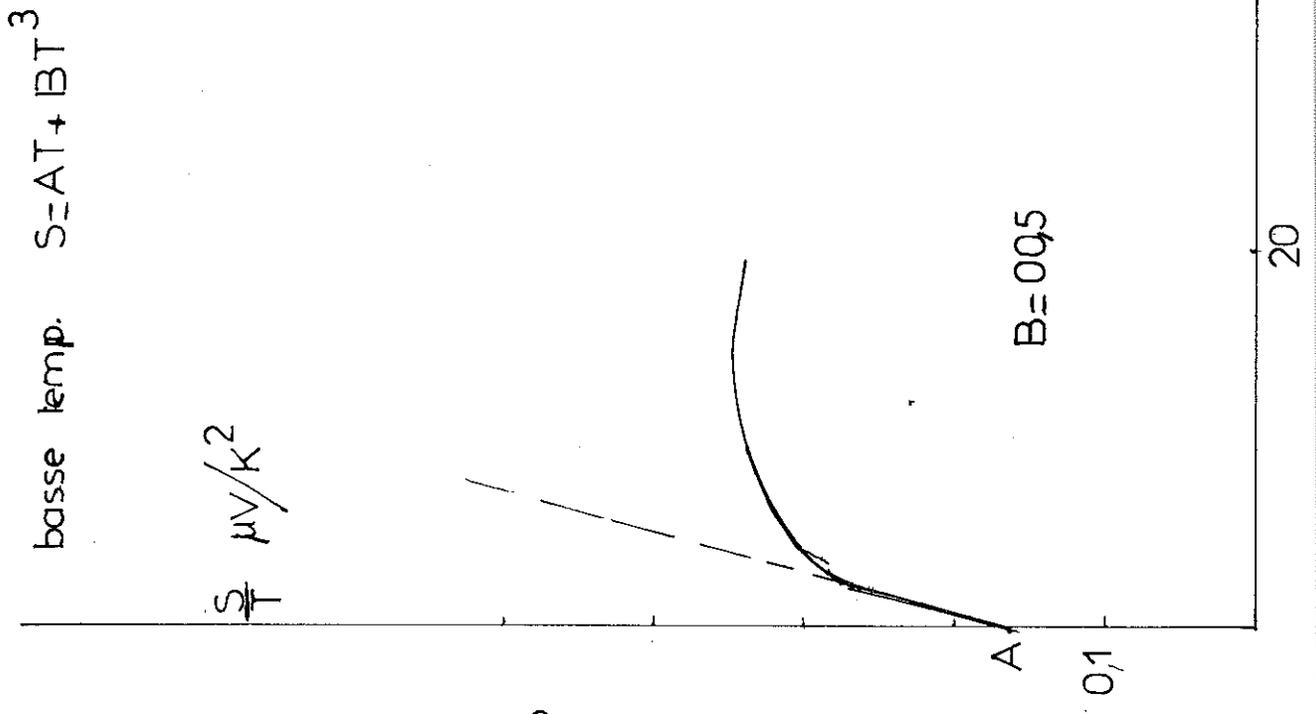
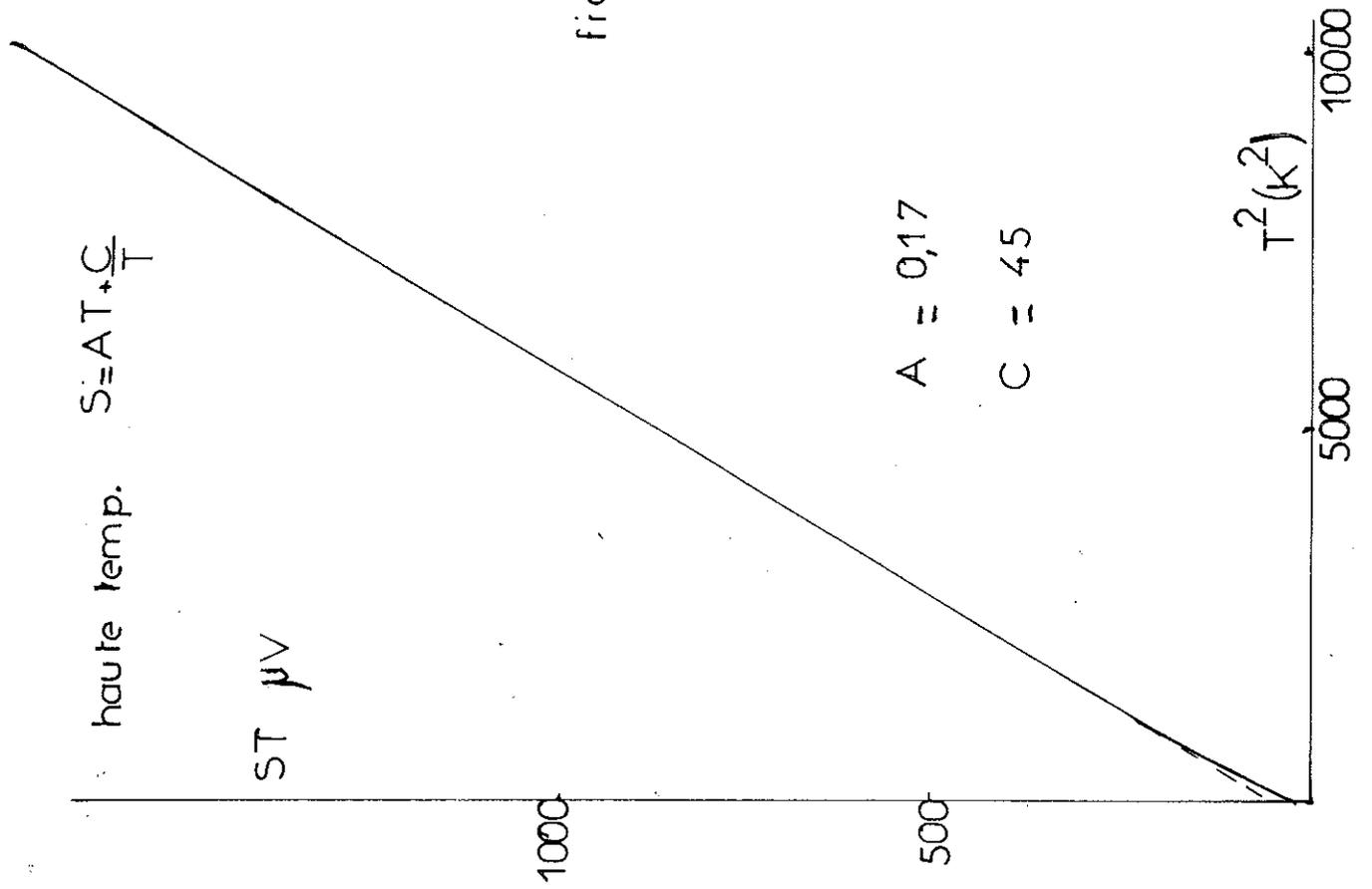


fig 26

ANALYSE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE

Le pouvoir thermoélectrique mesuré de 2K à 300K nous suggère par son allure qu'il est la somme d'un effet de diffusion et d'un effet de phonon-drag. Nous écrivons donc $S = S_d + S_g$.

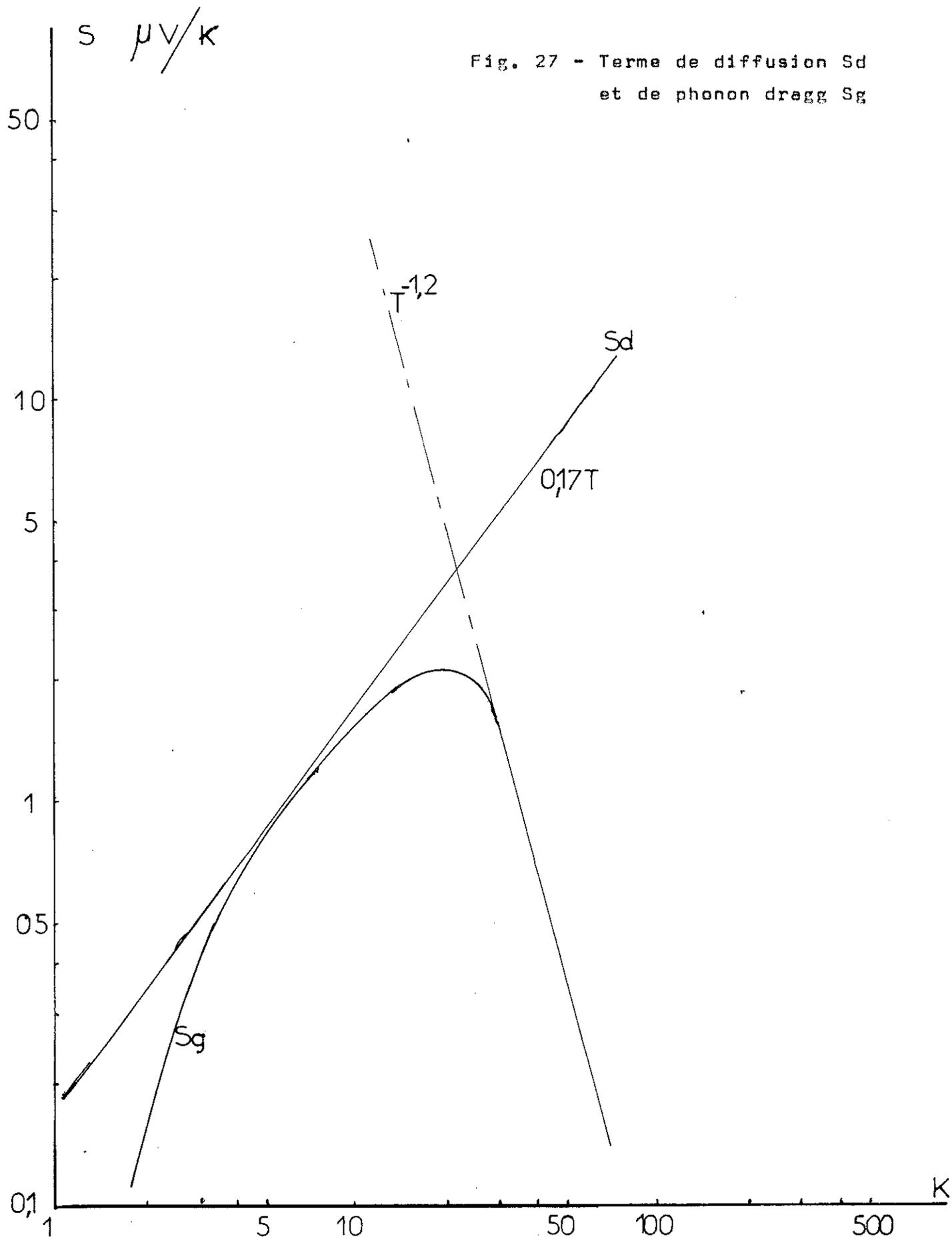
Nous écrivons aussi comme pour un métal que le terme de diffusion est proportionnel à la température, soit : $S_d = AT$. D'après les résultats de Damon, nous remarquons un comportement très variable du pouvoir thermoélectrique à hautes températures, en fonction de la concentration en porteurs. Nous considérerons que de 60K à 160K, la partie linéaire constatée est attribuée au terme de diffusion $S_d = AT$, car à ces températures, l'effet de phonon drag a disparu. D'après la théorie élémentaire (20) le terme de phonon-drag S_g venant de l'interaction électron-phonon varie en T^3 à très basse température et décroît en T^{-1} à haute température.

Finalement, nous pouvons écrire à basse température $S = AT + BT^3$ et à haute température $S = AT + \frac{C}{T}$

Les coefficients A, B et C sont rapidement déterminés en traçant $\frac{S}{T}$ en fonction de T^2 à très basse température et ST en fonction de T^2 à haute température.

La figure 26 montre ces tracés.

La détermination de B semble plus délicate, car nous n'avons pas de mesures à suffisamment basse température. Mais si nous traçons $\frac{S}{T}$ en fonction de T, nous trouvons, compte tenu de A, une droite à très basse température. Ceci ne met pas en doute le fait que l'effet de phonon-drag donne une contribution en T^3 aux très basses températures, que nous n'avons pas



atteintes.

La figure 27 donne donc les deux contributions séparées S_d et S_g .

- Pouvoir thermoélectrique de diffusion

S_d est positif comme dans les matériaux à porteurs électriques positifs. Pour un métal le pouvoir thermoélectrique de diffusion se calcule par $S_d = \frac{\pi^2}{3} \frac{k}{e} kT \left(\frac{d \text{Log } \sigma(\xi)}{d\xi} \right)_{\xi=E_F}$

Pour un modèle de porteurs libres, cette expression se réduit à : $S_d = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e E_F} \alpha$ où α varie de 1 à 3. Avec la valeur de A trouvée expérimentalement ceci nous donne une énergie de Fermi comprise entre 0,15 ev et 0,45 ev. Haen () a calculé pour GeTe une énergie de Fermi, par la formule $E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 \rho)^{2/3}$, de 0,3 ev et par suite $\alpha = 1,1$.

- Phonon drag

Mac Donald (24) indique, dans le cas d'un métal que la variation de S_g à très basses températures est donnée, en première approximation par :

$$S_g = \frac{C_g}{3ep} \frac{1}{1 + \frac{\tau_g^e}{\tau_g}}$$

On remarque donc que S_g varie comme la chaleur spécifique de réseau C_g ; donc en T^3 .

L'amplitude de S_g dépend de l'importance du temps de relaxation phonon-électron τ_g^e par rapport au temps de relaxation de toutes les autres collisions des phonons. Comme l'effet de phonon drag a une contribution non négligeable dans notre cas, nous pouvons conclure que τ_g^e / τ_g n'est pas très grand.

Le maximum de S_g se situe à 20K soit vers $\frac{\theta_D}{2}$, avec une amplitude de $2 \mu V/K$, alors que l'effet de diffusion donne à cette température une amplitude de $3,5 \mu V/K$.

Dans GeTe Haen avait relevé un effet de phonon-drag avec un maximum vers 27K et une amplitude de $4 \mu V/K$ tandis que le terme de diffusion amène à cette température une contribution de $5 \mu V/K$. L'importance relative dans son échantillon, du terme de phonon-drag est donc plus grande.

R E F E R E N C E S

- 1) A.J. STRAUSS and R.F. BREBRICK Journal de Physique
Supplément au n° 11-12, Tome 29, Nov. Dec. 1968
- 2) International Conférence of the physics of Semiconductor
Kyoto 1966, J. of physical Society of
Japan, Vol. 21 (supplément)
- 3) C.I. du C. N. R. S. Les composés semi-conducteurs IV-VI
Journal de Physique Suppl. 11-12, tome 29
Nov. Dec. 1968
- 4) R. MAZELSKY and M.S. LUBELL Adv. Chem. Ser. 39, 210 (1963)
- 5) D.H. DAMON Journal of Applied Physics Vol. 37 n° 8, 3181
- 6) N.A. ERASOVA and V.I. KAIDANOV Soviet Physics Semiconductors
Vol. 2, n° 1, July 68
- 7) J. COHEN, A. GLOBA, P. MOLLARD, H. RODOT, M. RODOT
J. Physique Supplement au n° 11, 12
Tome 29, Nov. dec. 1968
- 8) A. A. ANDREEV J. Physique, Sup. au n° 11-12, tome 29,
Nov. Dec. 1968
- 9) TOMAS thèse Grenoble 1962
- 10) J. TEIXEIRA Thèse Grenoble 1970
- 11) DARRELL et OSBORN Rev. of Scient. Instrument 38,
2, 159, 1967

- J. T. SCHRIEMPF Cryogenics Dec. 1966
- 12) J. CHAUSSY Thèse Grenoble 1967
- 13) P. BERMAN and D.J. HUNTLEY Cryogenics June 1963
P. BERMAN, J. C. F. BROCK, D.J. HUNTLEY Cryogenics Août 1964
- 14) MARCH et M. JERICH0 Rev. of Scientif. Instr. 1967
- 15) NEUMAIER C.E.A.-C.E.N.G. note P.C.B.T. 179/69
- 16) Ensemble de mesure de basse température
J.P. FAURE, C.R.T.B.T. Grenoble
- 17) Nc B.S. Report 9712
- 18) P. HAEN Thèse Grenoble 1968
- 19) Compte-Rendu Final D. G. R. S. T. Convention 61 FR 058
C. N. R. S. Bellevue
- 20) ZIMAN Electron and phonon - Clarendon Press - Oxford 1962
- 21) KLEMENS Solid State Phys. 7, 1, 1958
- 22) FINEGOLD Proceedings of the 1966 Low Temp. Calorimetry
Conference, VI, Physica 210
- Récemment publié :
- M.P. MATHUR, D.W. DEIS I.B.M. J. Res. Develop. May 1970
- 23) R.C. MILLER Thermoelectricity , Sci. and Engen.
Édité par R.R. Heikes et R.W. Ure
Interscience publishers New York 1961

24) D.K.C. Mac DONALD Thermoelectricity : an introduction to
the principles Wiley and Sons 1962