

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



جامعة سعد دحلب البليدة

UNIVERSITE BLIDA 1

FACULTE DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

PRESENTE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

MASTER

DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : PHYSIQUE

SPECIALITE : RAYONNEMENT - MATIERE

PAR : BOUKARA CHAHRAZED

Thème :

Effets du traitement thermique sur l'émission électronique des matériaux de contact à base d'argent. Analyse de données. Observations et microanalyses d'échantillons métalliques en AgSnO_2 (88/12) au MEB.

Soutenu publiquement le 25/09/2016

devant le jury composé de :

M. A. Benamar

Professeur à l'USDB

Président

M. Sidoumou

MCA à l'USDB

Examineur

M.C. Meziane

MAA à l'USDB

Co-promoteur

M. Akbi

Professeur, ENPEI, Rouiba / UMBB, Boumerdes

Promoteur

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2015-2016

MA-530-91-1

Remerciements

Je tiens à remercier sincèrement et profondément en Premier lieu mon Dieu

« Allah » Qui nous donne la vie.

Et à Notre prophète Mohamed ﷺ

Je tiens ensuite à remercier Monsieur Mohamed AKBI, professeur à l'ENPEI Rouiba et à l'Université de Boumerdes, qui a encadré ce mémoire, pour m'avoir accompagné au quotidien dans la préparation de ce

travail avec la plus grande assiduité ainsi qu'avec des qualités humaines remarquables, et dont la présence au quotidien fut un atout majeur pour la réalisation de ce travail, tant d'un point de vue scientifique que moral.

Je remercie aussi le président du jury Monsieur M. A. Benamar, professeur à l'université de Blida, pour l'honneur qu'il nous fait par sa présence.

Je remercie Monsieur M. Sidoumou, Maître de Conférences « A » à l'université de Blida de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner mon travail.

Je remercie aussi Monsieur M.C. Meziane, Maître – Assistant « A » à l'université de Blida.

Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir bien voulu accepter d'être membres du jury de ma soutenance.

Je tiens enfin à remercier tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin pour réaliser ce travail et surtout le personnel des laboratoires FUNDAPL et LASICOM à l'université de Blida, pour le temps qu'ils nous ont prodigué dans les délicates expériences.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

Chapitre 1 : Rappels théoriques de la photoémission et physique de l'arc électrique

1.1	Introduction.....	5
1.2	Rappel de la théorie de Fowler.....	11
1.2.1	L'occupation des niveaux d'une bande d'énergie.....	12
1.2.2	Variation du courant photoélectrique avec la fréquence ν et la température T.....	14
1.2.3	Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler	16
1.2.4	Méthode graphique simplifiée des courbes linéarisées de Fowler $(I)^{1/2}$	19
1.2.5	Méthode graphique simplifiée des courbes linéarisées de Fowler $(I)^{1/3}$	20
1.3	Arc électrique	22
1.3.1	Structure d'un arc électrique	22
1.3.2	Histoire d'un arc électrique à l'ouverture.....	22

Chapitre 2 : L'oxyde métallique SnO₂

2.1	Introduction.....	25
2.1.1	Les oxydes métalliques.....	25
2.1.2	Oxydes métalliques types n et types p.....	25
2.1.3	Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	25
2.2	Nature des matériaux de contact	26
2.3	Propriétés générales des matériaux de contact	26
2.4	Changements d'états.....	27
2.5	Conductivité électrique dans les alliages ou pseudo-alliages.....	27
2.6	Différents types de matériaux de contact.....	27

2.6.1	Matériaux à base d'argent.....	28
2.6.2	Argent pur ou dopé	28
2.6.3	Alliages.....	28
2.6.4	Pseudo-alliages.....	28
2.6.5	Argent - oxyde d'étain Ag-SnO ₂	28
2.7	Dioxyde d'étain SnO ₂	29
2.7.1	Structure cristalline	30
2.7.2	Propriétés physico - chimiques de SnO ₂	32
2.7.3	Propriétés électriques de SnO ₂	33
2.8	Conclusion	34

Chapitre 3 : Observations au MEB et microanalyses par EDX. Traitements thermiques des contacts. Analyse des données sur le travail de sortie des matériaux de contact en AgSnO₂

3.1	Introduction.....	35
3.2	Microscope Electronique à Balayage.....	36
3.3	Four à haute température.....	38
3.4	Analyse de l'influence du traitement thermique (chauffage) sous vide	39
3.5	Observations au MEB et microanalyses par EDS	40

Conclusion générale et perspectives..... 43

Bibliographie..... 45

Annexe..... 49

Liste des figures

Figure 1.1 : Un schéma montrant l'émission d'électrons depuis une plaque métallique. L'émission de chaque électron (ligne bleue) requiert une quantité minimale d'énergie, laquelle est apportée par un photon (ligne rouge).

Figure 1.2 : Principe de fonctionnement d'une cellule photoélectrique.

Figure 1.3 : Distribution de l'énergie des électrons de conduction d'un métal dans le modèle des électrons libres.

Figure 1.4 : Courbes de distributions spectrales du courant photoélectrique par unité d'intensité lumineuse pour des contacts vierges d'argent (pureté 99,99%), ayant subi un dégazage et un traitement thermique sous ultraviolette, à la température ambiante et une pression des gaz résiduels $P = 1.4 \times 10^{-7}$ mbar [6].

Figure 1.5 : Densité d'état en fonction de l'énergie.

Figure 1.6 : Méthode de Fowler pour la détermination du seuil photoélectrique.

Figure 1.7 : la courbe théorique de Fowler obtenue avec l'équation (1.26), avec les mesures effectuées à $T = 297$ K et $P = 1.4 \times 10^{-7}$ mbar, pour le métal de contact en ■ : Ag.

Figure 1.8 : Courbes linéarisées de Fowler (obtenues avec l'équation (1.31) de la racine carrée du courant photoélectrique en fonction de l'énergie d'un photon à $T = 297$ K et $P = 1.4 \times 10^{-7}$ mbar, pour le métal de contact en ■ : Ag.

Figure 1.9 : Courbes linéarisées de Fowler (obtenues avec l'équation (1.30)) de la racine carrée du courant photoélectrique en fonction de l'énergie d'un photon à $T = 297$ K, $T = 296$ K, $T = 296$ K et $P = 1.4 \times 10^{-7}$ mbar, pour le matériau de contact en échantillon A de AgSnO_2 (88/12) ■ :Essai N°1, ● : Essai N°8, ▲ :Essai N°10.

Figure 1.10 : Courbes linéarisées de Fowler (obtenues avec l'équation (1.31)) de la racine cubique du courant photoélectrique en fonction de l'énergie d'un photon à $T = 297$ K, $T = 296$ K, $T = 296$ K et $P = 1.4 \times 10^{-7}$ mbar, pour le matériau de contact en échantillon A de AgSnO_2 (88/12) ■Essai N°1, ● : Essai N°8, ▲ :Essai N°10 .

Figure 1.11 : Schéma de la structure d'un arc électrique

Figure 1.12 : Schéma de l'évolution d'un pont fondu symétrique

Figure 2.1 : Schéma de la structure d'un arc électrique.

Figure 2.2 : Schéma de l'évolution d'un pont fondu symétrique.

Figure 2.3 : maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain.

Figure 2.4 : diagramme schématique des processus de transition directe et indirecte dans un semi-conducteur.

Figure 2.5 : Structure de bande SnO_2 cristallin rutile d'après Robertson.

Figure 2.6 : Défaut extrinsèque à la surface du solide : cas d'un semi-conducteur type n. a et c : état initial, b et d : état d'équilibre.

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Mesure du courant photoélectrique pour Ag.

Tableau 2.1 : Propriétés physico-chimique du SnO_2 .

Introduction générale

Une bonne part de l'essor industriel du XXème siècle a pour origine l'automatisation croissante des processus de production. Cette automatisation a été rendue possible par deux avancées technologiques :

- d'une part, par l'amélioration de la qualité et de la disponibilité de l'énergie électrique ;
- d'autre part, par le développement des fonctions de commandes électriques à distance.

Le contrôle de la qualité de l'énergie électrique est assuré par les disjoncteurs. Ce sont des appareils capables de détecter un défaut de courant (surintensité, court-circuit, etc.) et d'interrompre le circuit pour protéger les personnes et les biens.

Les contacteurs, quant à eux, permettent d'interrompre ou d'établir à distance un fort courant pour, par exemple, contrôler un groupe d'appareils (moteurs, électrovannes, etc.).

Il existe un grand nombre de types de disjoncteurs et contacteurs, de structures et de technologies différentes, pour des courants d'emploi allant de 6 à plus de 3000A.

Les disjoncteurs et contacteurs contiennent des contacts électriques qui sont constitués par des alliages ou pseudo-alliages à base d'argent. Ils sont chargés d'assurer physiquement l'ouverture et la fermeture du circuit. A chaque opération, un arc électrique apparaît entre les surfaces des contacts en regard et endommage les matériaux.

Ces matériaux subissent en service des sollicitations extrêmes, avec des vitesses de montée en température supérieures, des densités de puissance supérieures à 10^{12} W/m² ainsi que des températures transitoires généralement supérieures à 2500 K. Ils sont le siège de phénomènes mécaniques, hydrodynamiques, électromagnétiques violents et complexes. Ils doivent de plus être en mesure de supporter plusieurs millions de cycles sans pour autant se souder dans les conditions de forts courants (de 30 à 38 000 A).

Il résulte de ces sollicitations de nombreux types d'endommagements : faïençage thermique, propagation de fissures de fatigue, ségrégation microscopique et macroscopique, formation de croûtes de matériau fondu et solidifié.

La miniaturisation des appareils, l'augmentation du nombre de contacts électriques dans un appareil, la recherche de matériaux de plus en plus performants pour des prix de plus en plus faibles font que les problèmes de comportement à l'usure des matériaux de contacts électriques sont plus que jamais d'actualité.

Des travaux théoriques ont montré que la température de la tache cathodique varie de 100 K lorsque le travail de sortie varie de 0,1 eV. Par conséquent, il est important de connaître cette grandeur physique avec précision. Le but de ce mémoire est de présenter la méthode développée par Mr Akbi pour la mesure du travail de sortie photoélectrique des matériaux de contact en argent-oxyde d'étain (88/12) sous ultra-vide et d'analyser les résultats obtenus dans sa thèse. Les travaux de sortie des matériaux de contacts en argent pur, l'un des métaux les plus utilisés dans les relais, et en argent oxyde d'étain Ag-SnO₂ (88/12) ont été mesurés par

effet photoélectrique, en utilisant à la fois la méthode des courbes isothermes de Fowler et la méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler ($I^{1/2}$ et $I^{1/3}$).

Parmi les matériaux les plus utilisés dans la fabrication des contacts électriques (disjoncteurs, interrupteurs), on cite l'argent, les alliages et pseudo-alliage à base d'argent. Ils constituent les contacts électriques de base utilisés dans les commutateurs automobiles et les relais, les disjoncteurs à usage domestique ainsi que les appareillages industriels à basse tension.

Aujourd'hui la durée de vie des commutateurs, des relais et des contacteurs atteint un million d'opérations de commutation électrique sans échecs, sans que les industriels comprennent les raisons de cette nette amélioration. Ces appareils électromagnétiques sont encore capables de maintenir une faible résistance de contact ainsi que des propriétés d'anti-soudure.

L'argent a une excellente conductivité électrique et thermique. Lorsque l'argent est utilisé comme un matériau de contact à arc, l'arc à haute température forme un oxyde instable qui se décompose à 400 K en dessous de la température de retour à l'état métallique. Par conséquent, les taux d'oxydation de l'argent jouent un rôle clé pour maintenir une faible résistance de surface, même dans des conditions d'arc où de nombreux autres métaux sont généralement oxydés pour former des oxydes métalliques à haute résistance. Une faible oxydation du contact est souhaitable en raison de la faible force de contact disponible pour rompre les films isolants d'oxyde et maintenir une connectivité fiable. En outre, l'argent a une bonne résistance à la soudure de sorte qu'il peut être correctement appliqué à la commutation pour des applications de moins de 20 A. Ces petits dispositifs électromécaniques ont une faible force de rupture pour ouvrir les pointes de contact, de sorte qu'une très faible soudure du contact est souhaitable.

Le travail de sortie des matériaux de contact n'a pas encore été étudié de manière suffisamment détaillée. On sait très peu de choses sur les changements du travail de sortie du matériau de contact en argent lorsqu'il est soumis à des cycles de chauffage et à des phénomènes d'arc. En outre, des calculs théoriques ont montré combien il est important de connaître les valeurs du travail de sortie du matériau de la cathode. Dans un modèle de pied d'arc, une variation de 0,1 eV donne lieu à une variation de 100 K de la température de la tache cathodique (dont la température, pour les matériaux à base d'argent est d'environ 3000 K à 5000 K). Le travail de sortie dans les modèles de pied d'arc est généralement supposé être celui du métal pur. La présence de couches d'oxydes, la quantité de gaz adsorbé sur les surfaces de contact, et la variation de la rugosité de la surface peut affecter la valeur du travail de sortie. En outre, la modélisation quantitative de la tache cathodique est un problème extrêmement complexe. Aussi, la connaissance de la variation du travail de sortie du métal de contact est nécessaire pour un bon modèle de la tache cathodique.

D'autre part, la théorie, en mécanique quantique, de l'émission de champ par effet tunnel proposée d'abord par Fowler-Nordheim [1], explique la variation du courant d'émission de champ en fonction de la tension appliquée aux bornes des contacts ouverts dans le vide.

Une forme simplifiée de leur équation est [2]:

$$\log_{10}\left(\frac{I_e}{U^2}\right) = \log_{10}\left(\frac{A_e B_1 \beta^2}{\phi d^2}\right) - \frac{B_2 \phi^{1.5} d}{2.303 \beta} \left(\frac{1}{U}\right) \quad (1)$$

où Φ est le travail de sortie, I_e est le courant d'émission, A_e est la zone d'émission, $\beta = \frac{E d}{U}$ est le facteur d'amplification de champ, E est le champ électrique, U est la tension aux bornes de l'intervalle de contact d , et B_1 et B_2 sont des constantes. Ainsi, si le courant est mesuré lorsque U varie et le graphe de $\log_{10}\left(\frac{I_e}{U^2}\right)$ en fonction de U^{-1} est réalisé, le graphe résultant donnera une ligne droite dont la pente et l'ordonnée permettront de calculer β et A_e respectivement.

Diamant a montré que l'équation de Fowler-Nordheim est très sensible à de petits changements du travail de sortie Φ . Par exemple, l'auteur indique qu'une variation de 0,75 eV de Φ donne un changement d'une décade du terme exponentiel de l'équation de Fowler-Nordheim [1]. Ainsi, dans une situation concrète, si le travail de sortie n'est pas exactement connue, le calcul du facteur d'amplification du champ β de la pente de la courbe de Fowler-Nordheim est quelque peu ambiguë.

En outre, Lindmayer a étudié l'effet du travail de sortie sur la tension de ré-allumage d'arcs entre les contacts d'Ag- oxyde métallique. Il a déclaré que la tendance générale est vers des tensions légèrement plus faibles avec des travaux de sorties plus petits. Cependant, cet auteur a noté que le rôle du travail de sortie ne peut pas être prédit quantitativement en raison de données insuffisantes [1]. Donc, pour toutes ces raisons, il est impératif de connaître cette constante physique avec une bonne précision. Ainsi, le besoin de données expérimentales fiables sur le comportement électronique obtenu dans des conditions contrôlées pour des électrodes à base d'argent, de propriétés physiques connues est souligné.

La détermination du travail de sortie est connue pour dépendre grandement à la fois de la technique utilisée et de la préparation de surface. Les méthodes expérimentales utilisées pour la détermination du travail de sortie sont la méthode photoélectrique, la méthode de différence de potentiel de contact, la méthode thermo-ionique et la méthode par émission de champ.

Néanmoins, on peut préciser que les méthodes expérimentales mentionnées ci-dessus sont classées en deux catégories, les méthodes absolues et les méthodes relatives. Les travaux de sortie peuvent être mesurés complètement par des procédés tels que l'émission de photoélectrons, l'émission thermo-ionique, l'émission d'électrons par effet de champ et ainsi de suite.

Dans le passé, l'exactitude et la vitesse de mesure ont été, cependant, assez faibles. Néanmoins, ces dernières années le plus grand soin a été utilisé pour mesurer le travail de sortie, y compris l'utilisation de l'ultra-vide et la préparation minutieuse des surfaces. En outre, l'utilisation des sources de rayonnements UV monochromatiques, nommément lampes à deutérium associés à des filtres interférentiels ayant des bandes passantes très étroites (de

l'ordre de 10 nm), avec des picoampèremètres pour les mesures de photocourant (de l'ordre de 10^{-13} A) a amélioré la précision de la méthode photoélectrique par la réduction des incertitudes sur les longueurs d'onde monochromatiques du rayonnement UV incident, et sur le photocourant, respectivement.

D'autre part, les méthodes relatives, telles que la méthode du potentiel de contact, fournissent une vitesse de mesure élevée. Toutefois, on vient de mentionner que les adsorptions du gaz ambiant peuvent entraîner des changements incontrôlés si graves que la valeur obtenue du travail de sortie est inutilisable [3]. En outre, lors de l'utilisation d'une sonde de Kelvin [4], la sonde elle-même pourrait modifier son travail de sortie de sorte que le vrai travail de sortie de la surface de l'échantillon reste obscur.

La méthode graphique des courbes isothermes de Fowler utilisée dans ce travail a l'avantage sur les techniques de différence de potentiel de contact d'être absolue et précise. Par conséquent, on peut conclure que cette méthode de Fowler est mieux adaptée pour la détermination absolue du travail de sortie, bien que la méthode de la sonde Kelvin reste un outil pratique et peu coûteux pour le dépistage rapide des différences de potentiel de contact.

En outre, les résultats obtenus par photoémission dans un environnement ultravide sont d'une grande importance et peuvent être utilisés comme base pour une nouvelle amélioration des sondes à bord des satellites. En effet, dans la recherche spatiale moderne, les matériaux de l'espace, et la tribologie de l'espace, la mesure du travail de sortie est d'un grand intérêt. Par exemple, le matériau, la géométrie et l'état de surface des sondes spatiales, utilisés pour la mesure de la température des électrons et des ions, et celle du champ électrostatique à bord des satellites, ainsi que sur les ballons et les fusées, l'ensemble se trouvant dans la magnétosphère, se caractérisent par la valeur du travail de sortie; la modification de ce paramètre est d'une importance cruciale pour la précision des mesures spatiales. En outre, dans la tribologie dans l'espace, l'état de la surface de la matière au contact (frottement, l'usure, la structure, etc) est jugé par la valeur du travail de sortie du matériau donné. Dans cet aspect, la lecture de la valeur du travail de sortie, semble être, d'une part, un indicateur de la précision des mesures dans les expériences de l'espace, et d'autre part un indicateur de l'amplitude et la direction du changement de surface [54].

Ce mémoire présente l'analyse des résultats des travaux expérimentaux réalisés par Mr Akbi, dont le but a été la mesure par effet photoélectrique du travail de sortie de contacts en argent pur utilisés dans les disjoncteurs commerciaux, grâce à l'utilisation d'une part d'un système photoélectrique fiable, associé à une source de radiations ultra-violettes monochromatiques et des techniques du vide d'autre part. Dans un premier essai du dispositif expérimental ultravide, les mesures expérimentales de ce paramètre ont été faites par rapport à des cycles de chauffage sous vide. Nous avons tenté d'en donner quelques interprétations, bien que le sujet reste assez ardu en raison de la complexité des phénomènes qui se déroulent à la surface du contact suite à un traitement thermique prolongé sous ultravide, ou bien à des arcs électriques d'ouverture.

Chapitre 1

Rappels théoriques de la photoémission

1.1 Introduction

L'effet photoélectrique désigne l'ensemble des phénomènes électriques d'un matériau provoqués par l'action de la lumière. On distingue deux cas : des électrons sont éjectés du matériau (émission photoélectrique), et une augmentation de la conductivité du matériau (photoconductivité, effet photovoltaïque).

Dans l'effet photoélectrique (EPE), toute l'énergie du photon incident se transmet à l'électron périphérique sous forme d'énergie cinétique. Une absorption partielle est caractérisée par la diffusion Compton.

En 1839, Antoine Becquerel et son fils présentent pour la première fois un effet photoélectrique. Leur expérience permet d'observer le comportement électrique d'électrodes immergées dans un liquide, modifié par un éclairage.

Ce phénomène physique a été compris et présenté en 1887 par Heinrich Rudolf Hertz qui en publia les résultats dans la revue scientifique *Annalen der Physik*.

Albert Einstein fut le premier, en 1905, à en proposer une explication, en utilisant le concept de particule de lumière, appelé aujourd'hui photon, et celle du quantum d'énergie initialement introduits par Max Planck dans le cadre de l'explication qu'il proposa lui-même pour l'émission du corps noir. Einstein a expliqué que ce phénomène était provoqué par l'absorption de photons, les quanta de lumière, lors de l'interaction du matériau avec la lumière. Cette découverte lui valut le prix Nobel de physique en 1921.

L'effet photoélectrique est l'émission d'électrons par un matériau, généralement métallique lorsque celui-ci est exposé à la lumière ou un rayonnement électromagnétique de fréquence suffisamment élevée, qui dépend du matériau.

Dans l'effet photoélectrique, on éclaire une plaque de métal et celle-ci émet des électrons. La photoélectrique est la définition des phénomènes électriques qui sont provoqués par l'action de la lumière (UV) sur la matière. La lumière est "quanta", ondes et corpuscules (petites particules) à la fois. Eclairée par une lumière de longueur d'onde adéquate, une plaque de métal éjecte des électrons, minuscules grains d'électricité : c'est l'effet photoélectrique (Fig. 1.1).

L'effet photoélectrique se produit aussi avec d'autres matériaux si la longueur d'onde est assez courte. (Plus la longueur d'onde est courte, plus l'intensité de l'onde est importante et donc plus elle est énergétique).

- Longueur d'ondes : $\lambda = c / f$
 $\left\{ \begin{array}{l} \lambda = \text{longueur d'ondes} \\ c = \text{vitesse de la lumière} \\ f = \text{fréquence} \end{array} \right.$

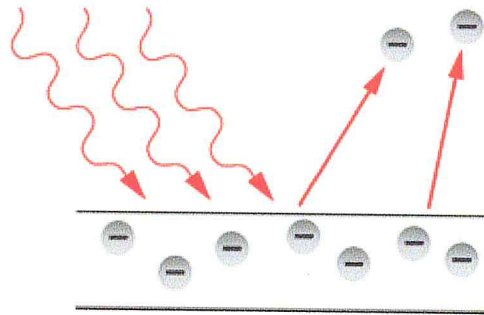


Figure 1.1 : Un schéma montrant l'émission d'électrons depuis une plaque métallique. L'émission de chaque électron requiert une quantité minimale d'énergie, laquelle est apportée par un photon.

En effet, si l'on considère la lumière comme une onde, en augmentant son intensité et en attendant suffisamment longtemps, on devrait pouvoir fournir suffisamment d'énergie au matériau pour en libérer les électrons. En montre que l'intensité lumineuse n'est pas le seul paramètre, et que le transfert d'énergie provoquant la libération des électrons ne peut se faire qu'à partir d'une certaine fréquence.

L'interprétation d'Einstein, l'absorption d'un photon, permettait d'expliquer parfaitement toutes les caractéristiques de ce phénomène. Les photons de la source lumineuse possèdent une énergie caractéristique déterminée par la fréquence de la lumière. Lorsqu'un électron du matériau absorbe un photon et que l'énergie de celui-ci est suffisante, l'électron est éjecté; sinon l'électron ne peut s'échapper du matériau. Comme augmenter l'intensité de la source lumineuse ne change pas l'énergie des photons mais seulement leur nombre, on comprend aisément que l'énergie des électrons émis par le matériau ne dépend pas de l'intensité de la source lumineuse.

L'énergie d'un photon est caractérisée par la formule $E = h \cdot \nu$, formule découverte par Einstein.

$$E = h \cdot \nu \quad \text{Avec} \quad \begin{cases} "E": \text{ correspond à l'énergie du photon,} \\ \nu \text{ (lettre grecque nu) : la fréquence,} \\ h : \text{ est la constante de Planck qui vaut } 6,626076 \cdot 10^{-34} \text{ joule-seconde [J.s].} \end{cases}$$

On constate que l'énergie du photon est proportionnelle à la fréquence et varie en fonction de la couleur.

L'effet photoélectrique consiste en une libération d'un électron lorsqu'un photon doté d'une énergie supérieure au travail de sortie arrive sur le métal. La différence entre l'énergie du photon incident et le travail de sortie est fournie à l'électron sous forme d'énergie cinétique. Le travail de sortie photoélectrique est :

$$\Phi = h\nu_0 \quad (1.1)$$

Où h est la constante de Planck et ν_0 est la fréquence minimum du photon à partir de laquelle l'émission photoélectrique se produit. Le travail de sortie est également un concept important dans la théorie de l'émission thermoélectronique. Dans ce cas, l'énergie communiquée à l'électron provient d'un échange thermique au lieu d'une interaction avec un photon. En physique du solide, le travail de sortie (parfois appelé travail d'extraction) est le travail thermodynamique minimum (c.-à-d. l'énergie) nécessaire pour arracher un électron d'un solide jusqu'à un point dans le vide immédiatement à l'extérieur de la surface du solide. Ici, «immédiatement» signifie que la position finale d'électrons est loin de la surface à l'échelle atomique, mais encore très proche du solide pour être influencée par des champs électriques ambiants dans le vide. Le travail de sortie n'est pas une caractéristique du volume d'un matériau, mais plutôt une propriété de la surface du matériau (selon la face du cristal et la contamination de la surface).

L'effet photoélectrique externe trouve sa principale application dans la cellule photoélectrique : des électrons y sont émis par un pôle, appelé la photocathode, lorsque celui-ci reçoit des radiations lumineuses. Sous l'influence d'un champ électrique, les électrons migrent alors vers l'autre pôle, appelé anode. La cellule photoélectrique permet de mesurer des variations d'intensité lumineuse. Le premier modèle fut construit en 1890.

La cellule photoélectrique est une application directe de l'effet photoélectrique : lorsque l'énergie des radiations lumineuses (photons) est supérieure à l'énergie de liaison des électrons de valence des atomes du métal, ceux-ci acquièrent une énergie cinétique et sont émis du métal, créant ainsi un courant électrique ; en revanche, lorsque l'énergie des photons incidents est inférieure à l'énergie de liaison électron-métal, les électrons restent liés aux atomes du métal, et aucun passage de courant n'est observé (Figure 1.3).

Il convient de définir le travail de sortie des électrons d'un métal à partir du modèle des électrons libres [5]. Dans un métal, un électron de la bande de conduction, en raison de l'attraction de tous les ions répartis régulièrement dans le cristal, n'est soumis en moyenne à aucune force; aussi le volume du métal peut-il être considéré comme équipotentiel et le traitement de l'électron unique plongé dans un potentiel constant représente assez bien le cas de l'électron libre du métal.

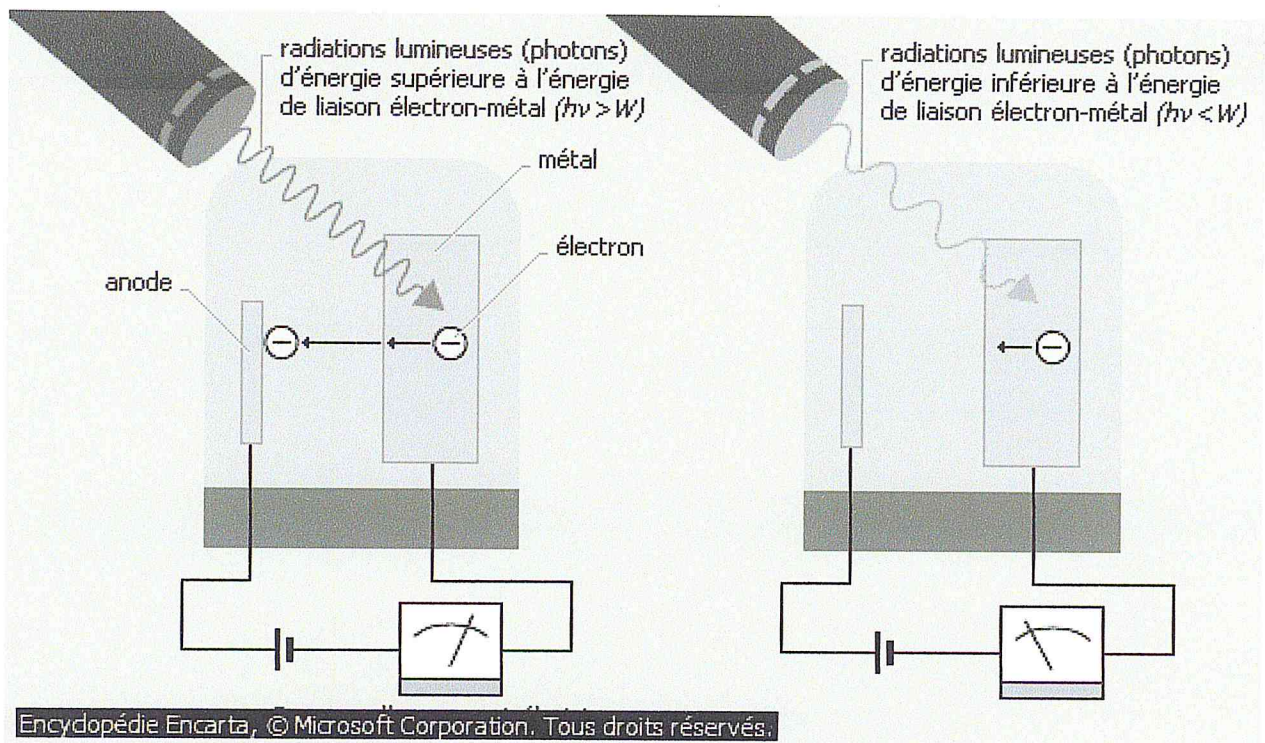


Figure 1.2 : Principe de fonctionnement d'une cellule photoélectrique

Dés que l'électron s'approche de la surface du métal, la compensation des forces attractives n'est plus parfaite et leur résultante tend à retenir l'électron dans le métal, d'autant plus qu'il est plus près de la surface. Il y a donc, près de la surface, un champ électrique dirigé vers l'extérieur, dont l'effet est de contenir les électrons à l'intérieur du métal. Pour franchir cette barrière de potentiel (Figure 1.3), un électron doit prendre une énergie cinétique égale à ce gain d'énergie potentielle :

$\Phi = e V_S$. Les quantités positives Φ et V_S sont appelées travail et potentiel de sortie ou d'extraction.

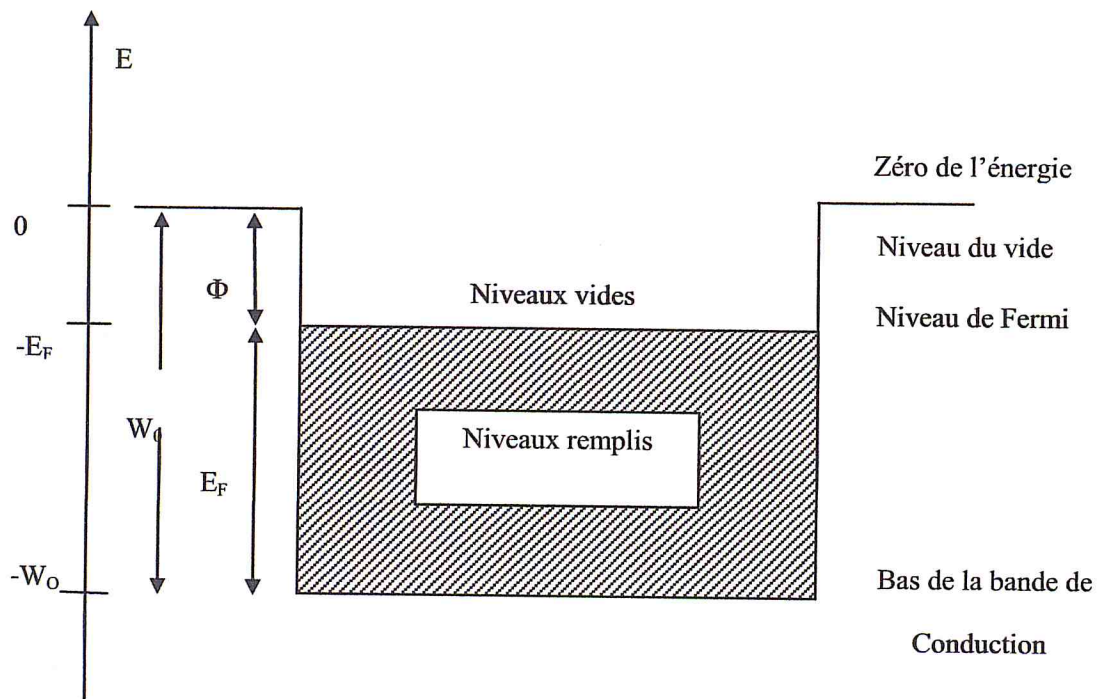


Figure 1.3 : Distribution de l'énergie des électrons de conduction d'un métal dans le modèle des électrons libres.

Trois méthodes fondamentales permettent la détermination du travail de sortie des métaux:

1. L'émission thermoélectronique :

Lorsque la surface conductrice est portée à haute température, on constate que des électrons sont expulsés dans l'espace voisin. Le phénomène est dû à l'intensité considérable que prend l'agitation thermique lorsque la température du corps s'élève.

La densité de courant de saturation est donnée par l'équation de Richardson-Dushman :

$$I = A T^2 e^{-\frac{\Phi}{kT}} \quad (1.2)$$

avec :

$A = 1,2 \cdot 10^6 \text{ A.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$: constante de universelle,

$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$: constante de Boltzmann,

$T(\text{K})$: température absolue

Φ : travail de sortie des électrons du matériau constituant la cathode.

2. L'émission photoélectrique

Lorsque la surface conductrice est soumise à l'action d'un faisceau lumineux d'énergie suffisant ($h\nu > \Phi$), on observe une émission suffisante consécutive au bombardement des photons.

Par ailleurs, on distingue trois méthodes différentes pour la détermination du travail de sortie Φ à partir des mesures de photoémission :

a) Mesure de la réponse spectrale dans la région du seuil photoélectrique

Par définition, le travail de sortie est égal à l'énergie du photon dont la longueur d'onde correspond au seuil photoélectrique $[\Phi = h\nu_s = \frac{hc}{\lambda_s}]$. Cependant en raison de la distribution de l'énergie des électrons à l'intérieur du métal, la courbe de réponse spectrale approche asymptotiquement l'axe des abscisses, plutôt que de le couper en un point précis qui correspondrait à la longueur d'onde de seuil du métal utilisé.

La courbe typique de distribution spectrale du courant photoélectrique par unité d'intensité lumineuse pour le contact vierge d'argent (pureté 99,99%) à la température ambiante, ayant subi un dégazage et un traitement thermique sous ultravide sont donnés dans la (Figure 1.4).

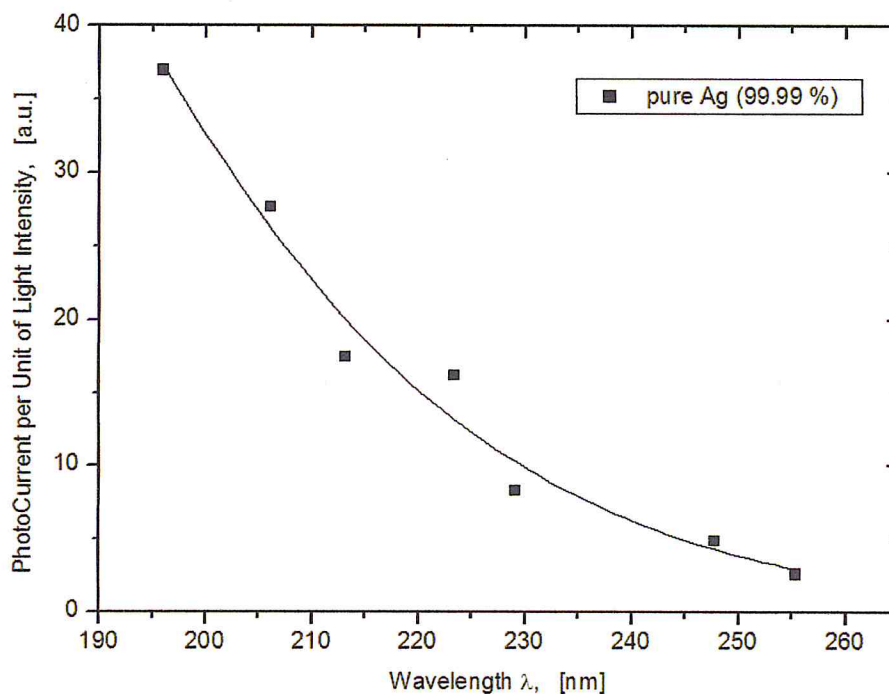


Figure 1.4 : La courbe de distribution spectrale du courant photoélectrique par unité d'intensité lumineuse pour la contact vierge d'argent (pureté 99,99%), ayant subi un dégazage et un traitement thermique sous ultravide, à la température ambiante et une pression des gaz résiduels $P = 1.4 \times 10^{-7}$ mbar [6].

En première approximation, on peut supposer que la courbe observée représente la sensibilité photo-électrique du métal de température mentionnée ci-dessus en fonction d'une radiation monochromatique de différentes longueurs d'ondes.

b) Mesure du rendement quantique en fonction de la température

Par extension de la théorie de Fowler, Dubridge [6] a développé une méthode qui permet de déterminer Φ en mesurant le rendement quantique pour une longueur d'onde proche du seuil photoélectrique en fonction de la température (courbe isochromatique).

c) Mesure de l'énergie cinétique maximale des photoélectrons

Pour une radiation monochromatique d'énergie $h\nu$, l'énergie cinétique maximale des électrons émis est égale à $h\nu - \Phi$. A partir des valeurs de $\lambda = \frac{c}{\nu}$, et de celles mesurées des potentiels d'arrêt, on peut, par extrapolation, déterminer le travail de sortie Φ .

3. Mesure de la différence de potentiel de contact

Lorsque la surface conductrice est portée à un potentiel suffisamment négatif, on observe une émission indépendante de la température, qui peut être expliquée dans le cadre de la mécanique quantique par la pénétration des électrons à travers une barrière de potentiel.

Comme on l'a vu précédemment, la différence de potentiel de contact entre deux métaux est égale à la différence de leurs travaux de sortie. Par conséquent le travail de sortie d'un métal peut être déterminé à partir des mesures de DPC, si le travail de sortie de l'autre métal est connu. L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'une erreur commise sur la valeur Φ du métal de référence conduit à des résultats erronés. La différence de potentiel de contact peut être mesurée par diverses méthodes. La plus utilisée est la méthode de Kelvin dans laquelle les deux métaux constituent les armatures d'un condensateur.

1.2 Rappel de la théorie de Fowler

L'effet de la température sur l'émission photoélectrique a été traité de façon détaillée par R.H. Fowler [7] sur la base de la théorie de Sommerfeld. Il a fait les hypothèses suivantes :

- i. Les électrons dans le métal obéissent à la statistique de Fermi-Dirac. La courbe de distribution de l'énergie de ces électrons n'est presque pas affectée par la température sauf au voisinage du maximum d'énergie (figure 1.5).
- ii. Le nombre des électrons émis par unité d'énergie lumineuse est proportionnel au nombre d'électrons dont l'énergie cinétique, normale à la surface et augmentée de $h\nu$ est suffisante pour franchir la barrière de potentiel de surface.

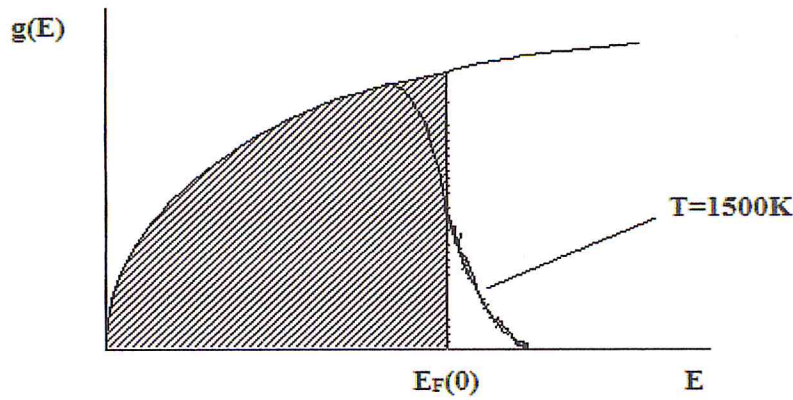


Figure 1.5 : Densité d'état en fonction de l'énergie.

1.2.1 L'occupation des niveaux d'une bande d'énergie

La fonction d'occupation de Fermi-Dirac donne pour un cristal à l'équilibre thermique la probabilité $f(E)$ qu'à le niveau d'énergie E d'être occupé par les électrons :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/kT}} \quad (1.3)$$

avec :

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

E_F : niveau de Fermi

Dans la théorie de Sommerfeld, on représente le métal par un puits d'énergie rempli de niveaux énergétiques permis aux électrons. L'énergie de ces derniers est quantifiée. En effet l'équation de Schrödinger, dans le solide de volume τ s'écrit :

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \cdot \nabla^2 \Psi = E \Psi \quad (1.4)$$

En supposant les électrons de conduction entièrement libres, on peut admettre que leur fonction d'onde est de la forme :

$$\Psi = Cte \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (1.5)$$

où le vecteur d'onde \vec{k} est tel que :

$$|\vec{k}| = k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.6)$$

Pour que la fonction d'onde Ψ soit solution acceptable du problème, il faut qu'elle vérifie deux conditions :

- La condition de normalisation $\int_{\tau} \Psi \Psi^* d\tau = 1$ qui conduit à :

$$\Psi = \left(\frac{1}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (1.7)$$

- des conditions aux limites raisonnables, admettons que le solide soit un cube d'arête L et imposons à Ψ d'être périodique, de période L, suivant x, y et z. Cette condition donne :

$$k_1 = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad n_x = 0, \pm 1, \dots$$

et des valeurs analogues pour k_2 et k_3 . Donc :

$$\begin{cases} \Psi(x, y, z) = C \cdot e^{\frac{i2\pi(n_x x + n_y y + n_z z)}{L}} \\ n_x, n_y, n_z = 0 \pm 1, \dots \end{cases}$$

D'où :
$$\Psi(x, y, z) = L^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{i2\pi(n_x x + n_y y + n_z z)}{L}} \quad (1.8)$$

Comme :
$$k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

C'est-à-dire :
$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot E$$

L'énergie se calcule donc aisément :

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = n^2 \frac{\hbar^2}{2m\tau^2/3} \quad (1.9)$$

Où $\tau = L^3$ et $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$.

La distribution des énergies E_n étant admise quasi-continue, Le nombre des électrons qui peuvent occuper la bande d'énergie E, E+dE est :

$$dn = 2 f(E) g(E) dE$$

$f(E)$ est la fonction d'occupation de Fermi-Dirac et $g(E)$ est la densité des états pour l'énergie considérée. On montre que le nombre d'états par unité de volume pour une énergie E donnée est :

$$g(E) = \frac{2\pi}{h^3} (2m^*)^{3/2} E^{1/2} \quad (1.10)$$

Le nombre d'électrons situés entre le niveau d'énergie E et E+dE est :

$$\frac{4\pi}{h^3} (2m^*)^{3/2} E^{1/2} \frac{dE}{1 + e^{(E-E_F)/kT}} \quad (1.11)$$

Le nombre des électrons par unité de volume dont la vitesse est comprise entre v et v+dv est donné par :

$$dn = \frac{8\pi m^3}{h^3} v^2 \frac{1}{1 + e^{(\frac{1}{2}mv^2 - E_F)/kT}} dv \quad (1.12)$$

Compte tenu de : $4\pi v^2 dv = dv_x dv_y dv_z$

On obtient :
$$dn = 2 \left(\frac{m}{h}\right)^3 \frac{dv_x dv_y dv_z}{e^{\frac{[\frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) - E_F]}{kT}} + 1} \quad (1.13)$$

1.2.2 Variation du courant photoélectrique avec la fréquence ν et la température T

Soit dans le métal, un électron de vitesse \vec{v} de composante v_x suivant l'axe Ox perpendiculaire à la surface émissive. L'électron est extrait du métal lorsqu'un photon qui lui cède son énergie $h\nu$, lui confère une énergie cinétique suffisante suivant Ox telle que :

$$\frac{1}{2}mv_x^2 + h\nu \geq \Phi + E_f \quad (1.14)$$

Les électrons qui sortent de la surface, en une seconde, sont ceux qui ont des vitesses v_y et v_z quelconques, dont la vitesse v_x satisfait à la relation (13) :

$$n = 2 \left(\frac{m}{h}\right)^3 \int_{v_{x \min}}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{v_x dv_x dv_y dv_z}{e^{\left[\frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) - E_f\right]/kT} + 1} \quad (1.15)$$

$$\text{Avec : } v_{x \min} = \sqrt{\frac{2(\Phi + E_f - h\nu)}{m}}$$

En utilisant les coordonnées polaires (ρ, θ) pour les intégrales portant sur v_y et v_z , le nombre des électrons par unité de volume pour une vitesse normale à la surface entre u et $u + du$ s'écrit :

$$\begin{aligned} n &= 2 \left(\frac{m}{h}\right)^3 \int_{v_{x \min}}^{\infty} v_x dv_x \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \frac{\rho d\rho d\theta}{e^{\left[\frac{1}{2}m(v_x^2 + \rho^2) - E_f\right]/kT} + 1} \\ &= \frac{4\pi kT}{m} \left(\frac{m}{h}\right)^3 \int_{v_{x \min}}^{\infty} \ln \left\{ 1 + e^{\left(E_f - \frac{1}{2}mv_x^2\right)/kT} \right\} v_x dv_x \end{aligned} \quad (1.16)$$

$$\text{En posant : } \omega = \exp \left[\frac{E_f - \frac{1}{2}mv_x^2}{kT} \right]$$

$$\text{On obtient : } -\frac{d\omega}{\omega} = \frac{mv_x}{kT} dv_x = \frac{dE_x}{kT},$$

$$\text{Avec : } E_x = \frac{1}{2}mv_x^2 \geq \Phi + E_f - h\nu$$

$$\text{Alors } n \text{ s'écrit } n = \frac{4\pi m kT}{h^3} \int_{E_{x \min}}^{+\infty} \ln \left\{ 1 + \exp \left(\frac{E_f - E_x}{kT} \right) \right\} dE_x \quad (1.17)$$

Notons ω_0 la valeur de ω pour $E_{x \min} = \frac{1}{2}mv_{x \min}^2$

$$\omega_0 = \exp \left[\frac{h\nu - \Phi}{kT} \right] = \exp \left[\frac{h(\nu - \nu_0)}{kT} \right] \quad (1.18)$$

$$\text{Donc } n = \frac{4\pi m (kT)^2}{h^3} \int_0^{\omega_0} \frac{\ln(1+\omega)}{\omega} d\omega \quad (1.19)$$

La densité de courant est :

$$J_x = \gamma en = \gamma \frac{4\pi em (kT)^2}{h^3} \int_0^{\omega_0} \frac{\ln(1+\omega)}{\omega} d\omega \quad (1.20)$$

où γ représente la probabilité qu'a chaque électron du métal d'interagir avec les photons du rayonnement incident.

On pose : $\mu = \frac{h(v-v_0)}{kT}$, alors $\omega_0 = e^\mu$

et : $y = \frac{1}{kT} \left[-(\Phi + E_f) + hv + \frac{1}{2} mV_x^2 \right]$,

avec $y > 0$ d'après l'équation

alors $\omega = e^{\mu-y}$ et $d\omega = -dy e^{\mu-y} = -\omega dy$

Donc :

$$f(\mu) = \int_0^{\omega_0} \frac{\ln(1+\omega)}{\omega} d\omega = \int_0^\infty \ln(1 + e^{\mu-y}) dy \quad (1.21)$$

La fonction universelle $f(\mu)$ se calcule aisément en considérant deux cas :

a. $\mu < 0$ ($v < v_0$) : ce qui entraîne $e^{\mu-y} < 1$ et on utilise un développement en série du logarithme :

$$\ln(1 + e^{\mu-y}) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} e^{n(\mu-y)}$$

On obtient :

$$f(\mu) = e^\mu - \frac{e^{2\mu}}{2^2} + \frac{e^{3\mu}}{3^2} - \dots \quad (1.22)$$

b. $\mu > 0$ ($v > v_0$) :

$$I_1 = \int_0^\infty \ln(1 + e^{-y+\mu}) dy = \int_0^\mu \ln(1 + e^{-y+\mu}) dy + \int_\mu^\infty \ln(1 + e^{-y+\mu}) dy$$

Pour $y < \mu$ on peut écrire :

$$\ln(1 + e^{-y+\mu}) = (\mu - y) + \ln(1 + e^{y-\mu})$$

alors : $I_1 = \int_0^\mu \ln(1 + e^{-y+\mu}) dy = \int_0^\mu (\mu - y) dy + \int_0^\mu \ln(1 + e^{y-\mu}) dy$

en posant : $y' = \mu - y$, on a $dy' = -dy$

Alors on obtient : $I_1 = \frac{1}{2} \mu^2 + \int_0^\mu \left[e^{-y'} - \frac{1}{2} e^{-2y'} + \frac{1}{3} e^{-3y'} - \dots \right] dy'$

$$= \frac{1}{2} \mu^2 + \left[\frac{1-e^{-\mu}}{1} - \frac{1-e^{-2\mu}}{2^2} + \frac{1-e^{-3\mu}}{3^2} - \dots \right]$$

$$= \frac{1}{2} \mu^2 + \frac{\pi^2}{12} - \left\{ e^{-\mu} - \frac{e^{-2\mu}}{2^2} + \frac{e^{-3\mu}}{3^2} \right\}$$

Soit : $I_2 = \int_\mu^\infty \ln(1 + e^{-y+\mu}) dy = \int_0^\infty \ln(1 + e^{-y''}) dy''$

De la même façon, on obtient :

$$I_2 = \left[-e^{-y''} + \frac{1}{2^2} e^{-2y''} - \frac{1}{3^2} e^{-3y''} + \dots \right]_0^\infty = \frac{\pi^2}{12}$$

Finalement, on trouve :

$$f(\mu) = \frac{1}{2} \mu^2 + \frac{\pi^2}{6} - \left\{ e^{-\mu} - \frac{e^{-2\mu}}{2^2} + \frac{e^{-3\mu}}{3^2} - \dots \right\} \quad (1.23)$$

La densité de courant s'écrit alors :

$$J_x = \gamma \frac{4\pi e m (kT)^2}{h^3} f(\mu) = \gamma A_0 T^2 f\left(\frac{h(v-v_0)}{kT}\right) \quad (1.24)$$

$$\begin{aligned} \text{où : } f(\mu) &= e^\mu - \frac{e^{2\mu}}{2^2} + \frac{e^{3\mu}}{3^2} - \dots & (\mu < 0) \\ &= \frac{1}{2} \mu^2 + \frac{\pi^2}{6} - \left[e^{-\mu} - \frac{e^{-2\mu}}{2^2} + \frac{e^{-3\mu}}{3^2} - \dots \right] & (\mu > 0) \end{aligned}$$

$$\text{et : } A_0 = 1,2 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$$

On remarque que lorsque $v=0$

$$J_x = \gamma A_0 T^2 \left[e^{-\frac{hv_0}{kT}} - \frac{e^{-\frac{2hv_0}{kT}}}{2^2} + \frac{e^{-\frac{3hv_0}{kT}}}{3^2} - \dots \right] \quad (1.25)$$

Si on néglige les termes d'ordre supérieurs on obtient :

$$J_x \approx \gamma A_0 T^2 e^{-\frac{hv_0}{kT}} = AT^2 e^{-\frac{\phi}{kT}} \quad (\text{Équation de Richardson}) \quad (1.26)$$

1.2.3 Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler

D'après l'équation (1.24), on peut déterminer le travail de sortie des électrons et la constante $A=\gamma A_0$ à partir des données expérimentales puisque cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} \log \frac{J_x}{T^2} &= \log A + \log f(\mu) \\ &= B + F(\mu) \end{aligned} \quad (1.27)$$

où la constante B décrit le rendement photoélectrique de la surface.

$F(\mu) = \log f(\mu) = \log f\left(\frac{h(v-v_0)}{kT}\right)$ est une fonction universelle en fonction de μ , qui a la même forme pour tous les métaux et toutes les températures.

On représente graphiquement la courbe théorique $F(\mu)$ en fonction de μ . Les valeurs observées du courant photoélectrique J_x permettent de tracer la courbe représentant $\log \frac{J_x}{T^2}$ en

fonction de $\frac{hv}{kT}$, qui est appelée la courbe expérimentale. Ces deux courbes sont identiques, on fait coïncider la courbe observée $\left(\log \frac{I_k}{I^2}\right)$ avec la courbe théorique $(F(\mu))$.

Le déplacement vertical permet de trouver B alors que le déplacement horizontal donne le travail de sortie Φ et par conséquent la longueur d'onde de seuil λ_s . La forme de la courbe théorique et la méthode de translation de la courbe observée sont indiquées par la (figure 1.6).

La méthode graphique de Fowler (figure 1.7) permet d'utiliser la totalité des points observés près du seuil, pour toute température pour déterminer le « vrai » seuil photoélectrique. On entend par « vrai » seuil celui qui serait obtenu si le métal se trouvait au zéro absolu.

Le dispositif expérimental permettant la détermination photoélectrique du travail de sortie des matériaux de contact suivant leur utilisation industrielle est décrit ailleurs [8, 9]. Nous avons rassemblé dans le tableau 1.1 toutes les données à partir desquelles une telle analyse peut être faite.

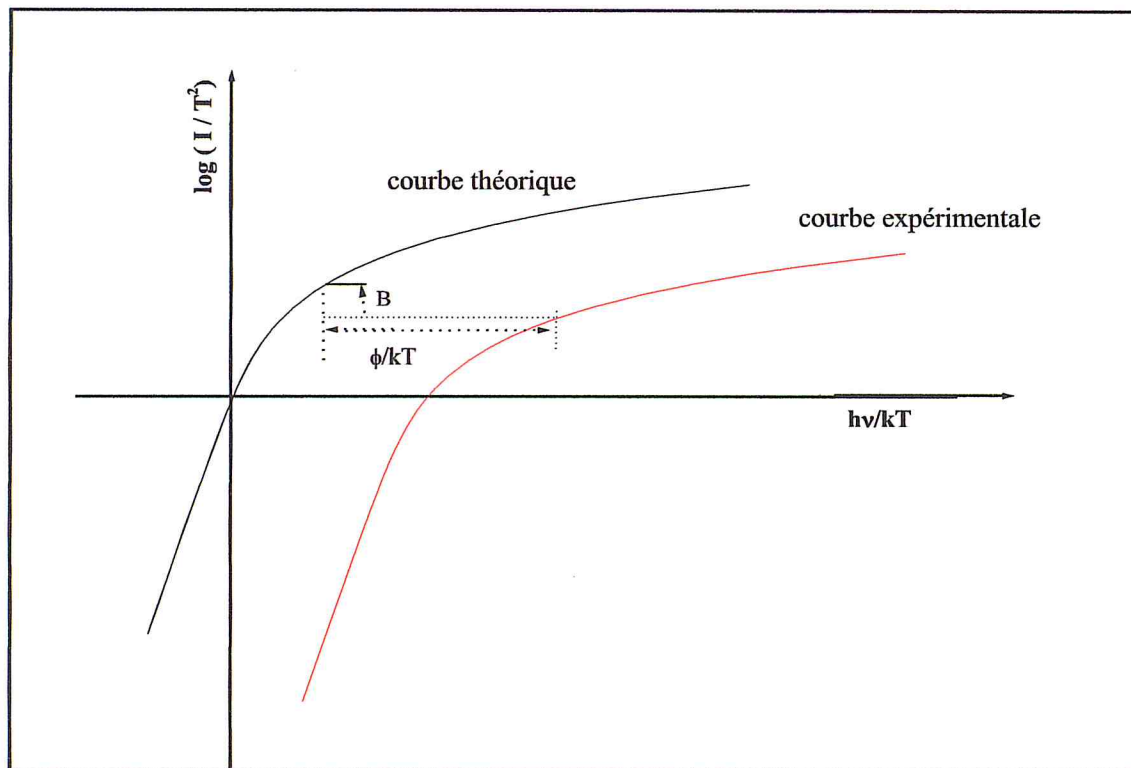


Figure 1.6: Méthode de Fowler pour la détermination du seuil photoélectrique.

Nature de la pastille de contact	Température (K)	λ (nm)	Courant photoélectrique (pA)	$h\nu/kT$	$\text{Log}(I/T^2)$	$h\nu_0/kT$	λ_0 (nm)	Φ (eV)
Argent pur (99,99%)	297	196	37	247.4	-15.4	168	288.6	4.3
		206.1	27.7	235.2	-15.5			
		213.1	17.5	227.3	-15.7			
		223.4	16.2	216.8	-15.75			
		229.1	8.3	211.3	-16.03			
		247.8	4.9	195.7	-16.25			
		255.4	2.6	189.8	-16.55			

Tableau 1.1: Mesure du courant photoélectrique pour Ag

La courbe de Fowler correspondante, pour Ag, est représentée sur la (Figure 1.7).

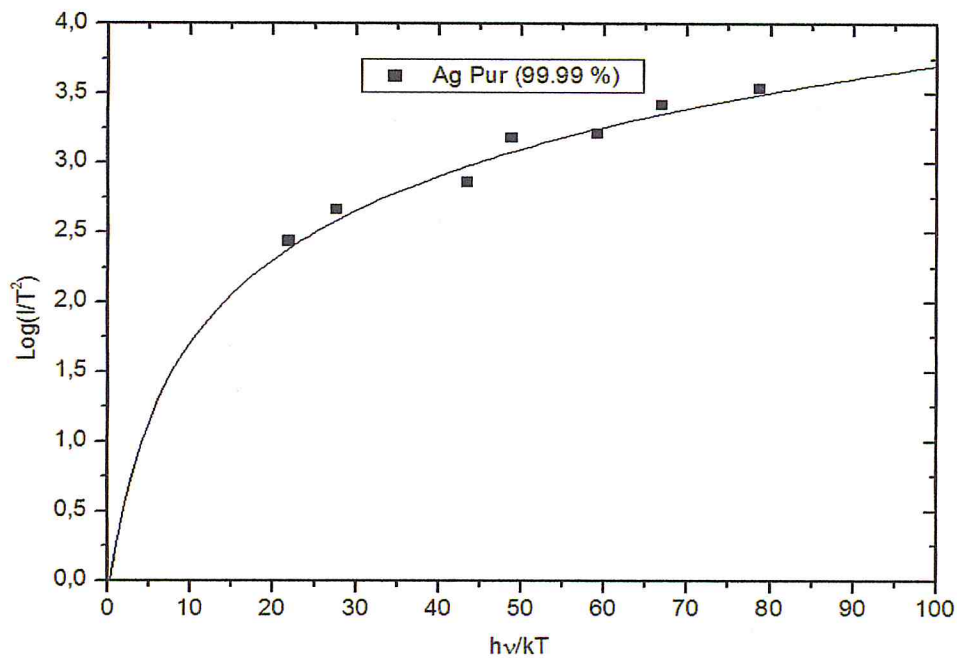


Figure 1.7 : la courbe théorique de Fowler obtenue avec l'équation (1.25), avec les mesures effectuées à $T = 297$ K et $P = 1.4 \times 10^{-7}$ mbar, pour le métal de contact en ■ : Ag.

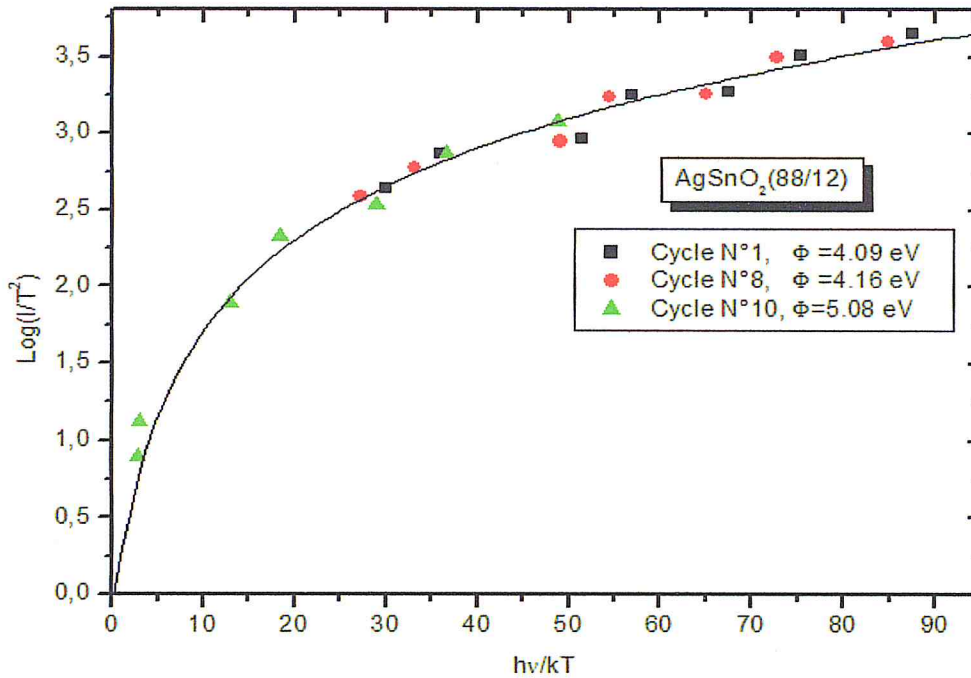


Figure 1.8 : Comparaison de la courbe théorique de Fowler obtenue avec l'équation (1.25), avec les mesures effectuées à $T = 297$ k, $T = 296$ k, $T = 296$ k et $P = 1.4 \times 10^{-7}$ mbar, pour le matériau de contact AgSnO_2 (88/12) en ■ :Essai N°1, ● : Essai N°8, ▲ :Essai N°10.

1.2.4 Méthode graphique simplifiée des courbes linéarisées de Fowler (I)^{1/2} :

Pour les grandes valeurs de μ , donc pour $T \rightarrow 0$ et $(h\nu - \Phi) > 0$,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\pi^2}{6} + \frac{1}{2} \mu^2 - \left(e^{-\mu} - \frac{e^{-2\mu}}{2^2} + \frac{e^{-3\mu}}{3^2} - \dots \right) \right) = 0 \quad (1.28)$$

de sorte que l'équation simplifiée conduit à :

$$I = \gamma \cdot \frac{4\pi em}{h^3} \cdot \frac{1}{2} (h\nu - \Phi)^2 = M(h\nu - \Phi)^2 \quad (1.29)$$

où M est défini comme la constante photoélectrique. Elle ne contient que des constantes fondamentales, à l'exception de γ , c'est à dire la probabilité qu'un électron absorbe un quantum $h\nu$.

Les mesures effectuées au cours de cette investigation ont été déterminées, en utilisant l'équation (1.29), sous la forme

$$\sqrt{I} = \sqrt{M} \cdot (h\nu - \Phi) \quad (1.30)$$

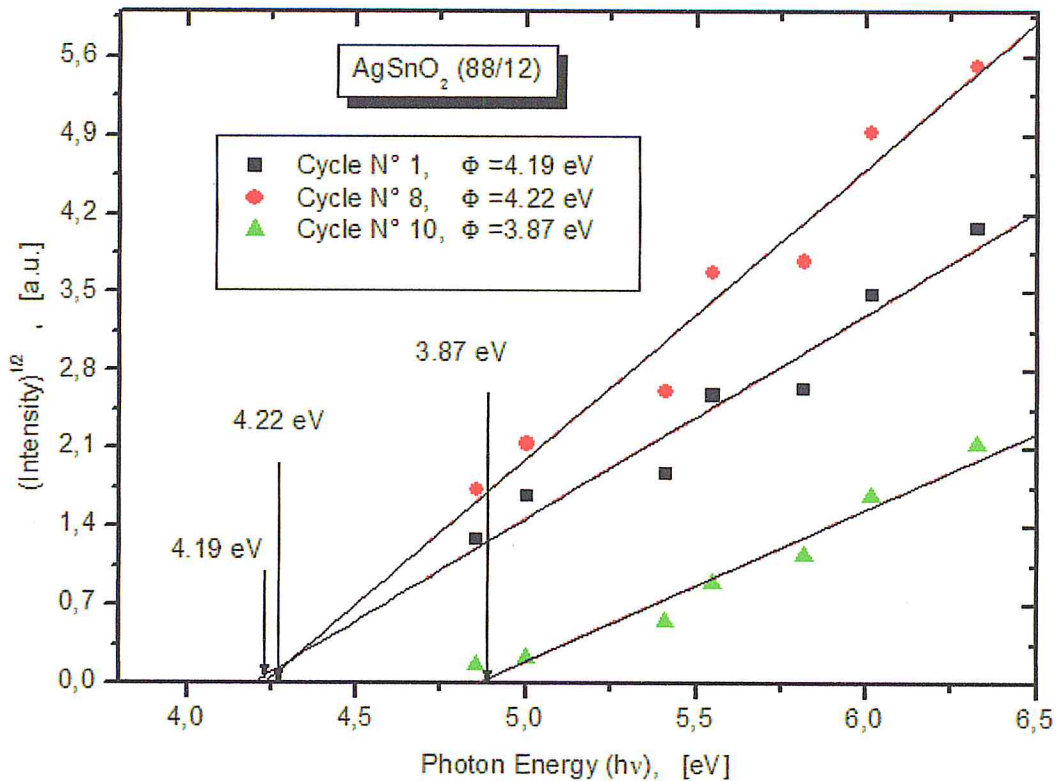


Figure 1.9 : Courbes linéarisées de Fowler (obtenues avec l'équation (1.30)) de la racine carrée du courant photoélectrique en fonction de l'énergie d'un photon à $T = 297\text{ K}$, $T = 296\text{ K}$, $T = 296\text{ K}$ et $P = 1.4 \times 10^{-7}\text{ mbar}$, pour le matériau de contact en échantillon A de AgSnO_2 (88/12) ■ :Essai N°1, ● : Essai N°8, ▲ :Essai N°10.

Ainsi, cette méthode alternative de Fowler permettant d'obtenir le travail de sortie photoélectrique consiste à mesurer le photocourant I en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ juste au-dessus du seuil photoélectrique et en extrapolant la racine carrée du courant photoélectrique à zéro.

L'utilisation de la forme $T = 0\text{ K}$ de l'équation de Fowler est maintenant systématique [8 - 9]. Dans la pratique, on peut représenter graphiquement la racine carrée de l'intensité du courant photoélectrique, en unités arbitraires, en fonction de l'énergie du photon $h\nu$, en eV, et tracer une ligne droite correspondant à ces données photoélectriques. L'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses étant bien définie, elle correspond au travail de sortie $\Phi = h\nu_0$, tandis que la pente fournit la valeur de la constante photoélectrique M .

1.2.5 Méthode graphique simplifiée des courbes linéarisées de Fowler(I)^{1/3} :

Les mesures effectuées au cours de cette investigation ont été déterminées, en utilisant l'équation (1.30), sous la forme

$$\sqrt[3]{I} = \sqrt[3]{M} (h\nu - \Phi)^{2/3} \quad (1.31)$$

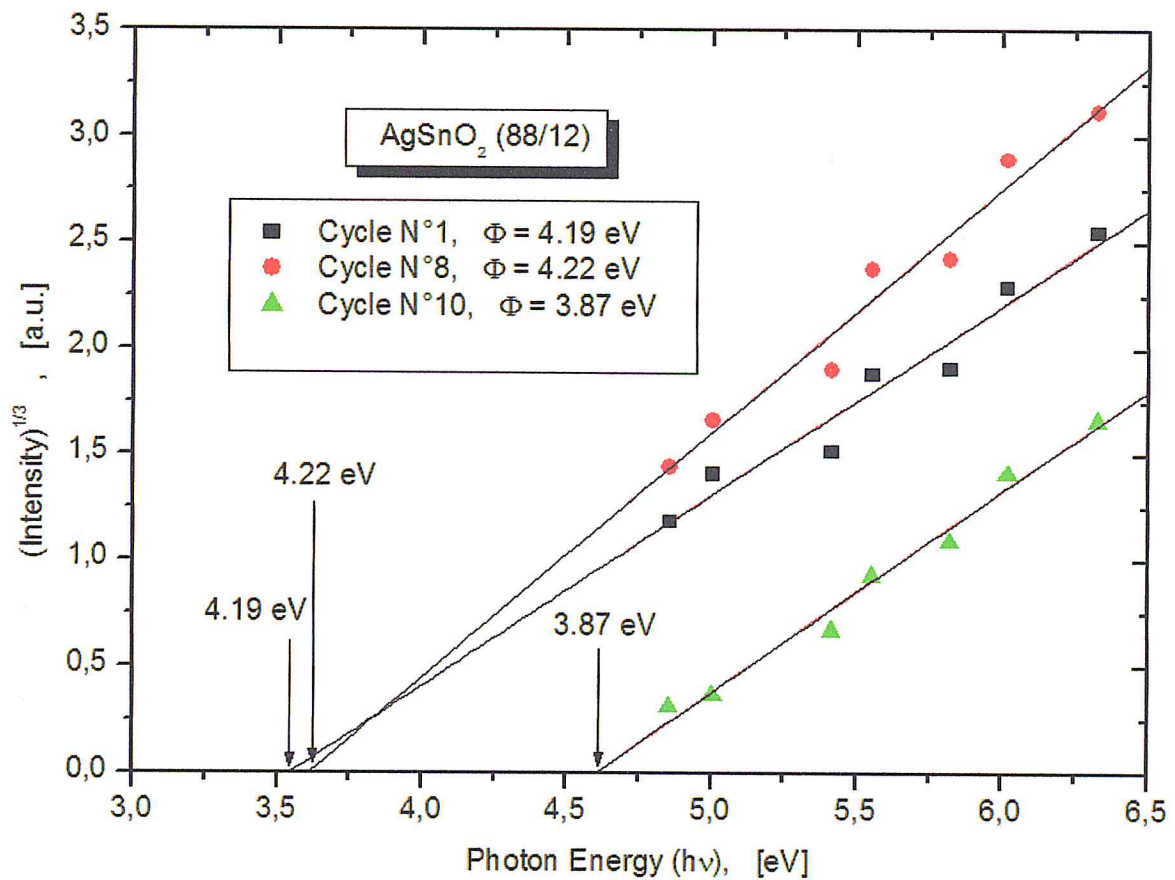


Figure 1.10 : Courbes linéarisées de Fowler (obtenues avec l'équation (1.31)) de la racine cubique du courant photoélectrique en fonction de l'énergie d'un photon à $T = 297\text{K}$, $T = 296\text{K}$, $T = 296\text{K}$ et $P = 1.4 \times 10^{-7}\text{ mbar}$, pour le matériau de contact en échantillon A de AgSnO_2 (88/12) ■ :Essai N°1, ● : Essai N°8 , ▲ :Essai N°10 .

Ainsi, cette méthode alternative de Fowler permettant d'obtenir le travail de sortie photoélectrique consiste à mesurer le photocourant I en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ juste au-dessus du seuil photoélectrique et en extrapolant la racine cubique du courant photoélectrique à zéro.

On remarque que le travail sortie obtenu par la méthode graphique des courbes isothermes de Fowler et par la méthode graphique simplifiée des courbes linéarisées de Fowler (I)^{1/2} sont proches. L'utilisation du tracé de la racine cubique du courant photoélectrique en fonction de l'énergie du photon incident ne convient pas pour nos échantillons probablement en raison de la faible proportion d'oxyde métallique.

1.3 Arc électrique

1.3.1 Structure d'un arc électrique

Un arc électrique est généralement constitué de trois grandes zones : une colonne d'arc (souvent appelée colonne positive) et deux pieds d'arcs (anodique et cathodique), comme sur la figure 1.11.

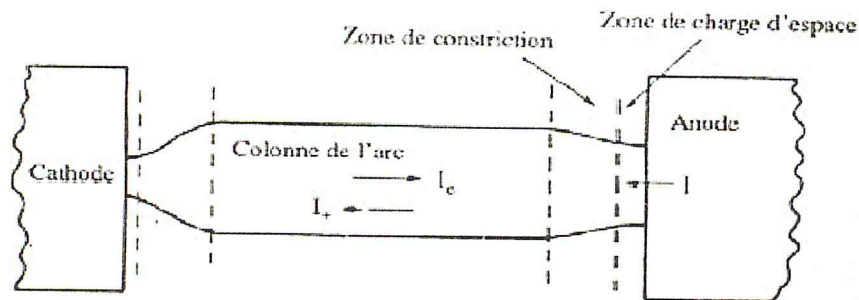


Figure 1.11 : Schéma de la structure d'un arc électrique

La colonne est souvent assimilée à un plasma cinétique globalement neutre. Dans la colonne positive, le champ électrique est constant : la tension décroît donc linéairement. La colonne contient trois types de corps : des électrons, des particules neutres ainsi que des ions positifs ou négatifs (mais avec généralement plus d'ions positifs que négatifs pour des raisons de conservation de la charge). Elle est le siège de flux contraires d'électrons et d'ions négatifs, d'une part et d'ions positifs, d'autre part.

Les pieds d'arcs sont de type anodique ou cathodique. Le modèle de BEILIS [16] présente souvent un pied d'arc cathodique comme une succession de quatre zones. Ce sont, en partant de la cathode, la zone balistique, la zone de relaxation des particules lourdes, la zone de relaxation des électrons émis et la zone d'expansion.

Pour le pied d'arc anodique, on trouve la zone de charge d'espace et la zone de perte d'énergie appelée aussi zone de constriction. Contrairement à la colonne, l'évolution de la tension avec la distance aux électrodes commence par augmenter puis diminuer. La différence de tension entre l'électrode et l'extrémité de la colonne d'arc, nommée chute anodique ou cathodique est constante pour un matériau d'électrode donné. Elle est généralement de l'ordre de quelques volts. On a donc une relation affine entre la longueur d'un arc et sa tension inter-électrodes.

1.3.2 Histoire d'un arc électrique à l'ouverture

L'évolution d'une striction électrique due à un arc est représentée sur la figure (1.12) [17].

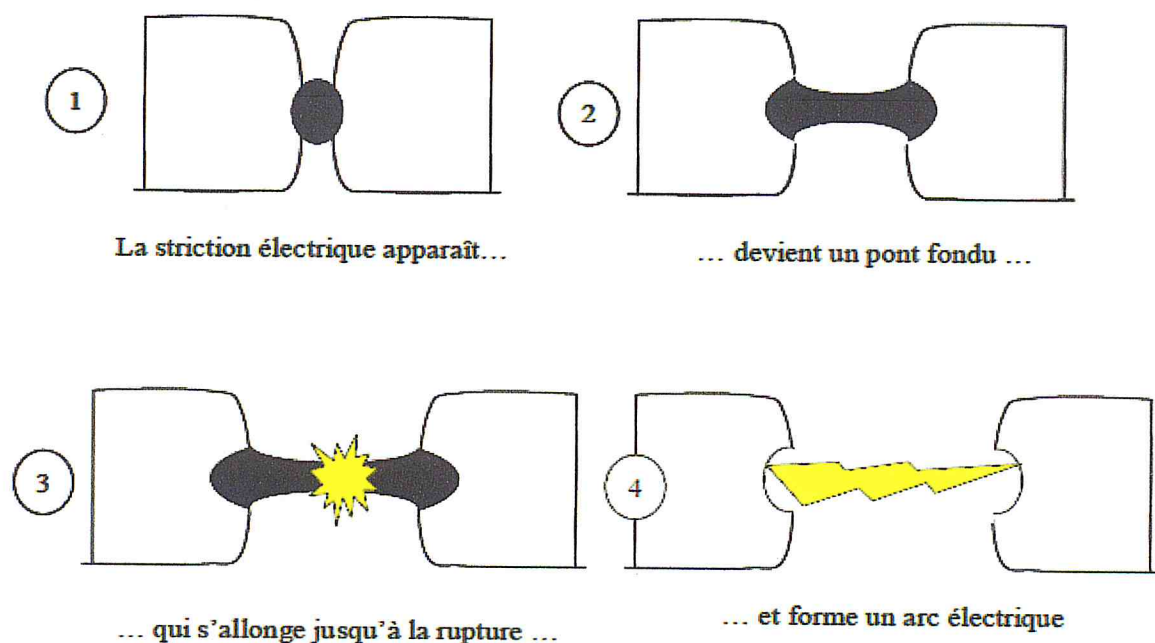


Figure 1.12 : Schéma de l'évolution d'un pont fondu symétrique

En mode passant, le courant percole à travers l'interface entre les contacts par des taches de contact. Lors de l'ouverture, leur nombre diminue ainsi que leur surface [18]. Parallèlement, leur température croît par effet Joule jusqu'à atteindre la température de ramollissement puis de fusion de l'argent [19] pour une zone elliptique dont le diamètre dépend de la température de striction, de la température de fusion, de l'intensité parcourant la striction électrique et du rapport des résistivités entre l'état solide et l'état liquide [20]. Il y a apparition d'un pont fondu entre les contacts [21]. Ce pont va s'étirer jusqu'à atteindre l'instabilité et la rupture. La tension augmente alors de la tension de fusion jusqu'à la tension d'arc (soit 0,37V pour l'argent). Le centre du pont passe à l'état gazeux et produit un plasma d'argent. Le calcul montre que les pressions d'argent gazeux sont alors de l'ordre de 1 bar [22]. Ce plasma métallique est très vite remplacé par un plasma constitué des gaz atmosphériques (azote et oxygène). La rupture du pont fondu peut conduire à une érosion importante [23].

Les contacts électriques sont le siège de nombreux phénomènes apparaissant lors de l'ouverture ou de la fermeture des circuits sous courant électrique. Ces phénomènes, de natures très diverses, conduisent à des spécifications très précises des propriétés physiques que doivent présenter les contacts. Ces caractéristiques sont d'ordre électrique, thermo-physique, mécanique ou résultent de contraintes de fabrication et de mise en forme.

Les matériaux de contact les plus utilisés comportent une matrice argent. Ce sont le plus souvent des composites à matrice métallique, comme l'argent-oxyde d'étain Ag-SnO_2 , l'argent-oxyde de zinc Ag-ZnO et l'argent oxyde de cadmium Ag-CdO . Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l' Ag-SnO_2 .

Chapitre 2

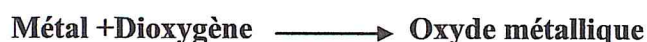
L'oxyde métallique SnO₂

2.1 Introduction

2.1.1 Les oxydes métalliques

Un métal est un corps simple, doué en général d'un éclat spécial dit métallique. Il est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité à la température ordinaire [10], il est malléable et ductile, et il possède deux propriétés chimiques caractéristiques : la formation d'oxydes et d'hydroxydes basique lorsque le métal est au degré d'oxydation +1 ou +2 et la formation de cations simples (hydratés) en solution aqueuse [11].

La plupart des métaux réagissent avec l'oxygène. Et tout métal qui réagit au contact du dioxygène (à chaud ou à froid) subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique.



2.1.2 Oxydes métalliques types n et types p

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques. La première concerne les types P (conduction par trous). Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température [12, 13,14].

La seconde famille regroupe les types N (conduction par électrons). Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption.

2.1.3 Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Il existe une famille d'oxydes, qui en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [15]. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des

semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voir même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO ($\sim 3-4$ eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et donc les rend transparents à la lumière visible. Ces TCO sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique, et nous avons citées quelques applications tels que: écrans plats, fenêtres antigel, fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...), miroirs et fenêtres électro-chromiques, écrans de contrôle tactile, protection électromagnétique, dissipation des charges électrostatiques et cellules solaires.

2.2 Nature des matériaux de contact

Les matériaux de contact électrique ont pour mission de permettre l'ouverture et la fermeture physique d'un circuit. Ils sont utilisés dans un grand nombre d'appareils électrotechniques.

Les matériaux de contact électriques à matrice argent sont utilisés dans les disjoncteurs et les contacteurs.

Nous nous sommes intéressés aux matériaux de contacts électriques à matrice d'argent, généralement utilisés pour les applications électriques utilisant des courants importants. L'argent possède les meilleures conductivités thermique et électrique, il est peu sensible à l'oxydation et sa grande ductilité permet une mise en forme aisée. En revanche, ses mauvaises propriétés mécaniques, sa propension à se souder sous fort courant font qu'il n'est jamais utilisé à l'état pur.

Nous avons étudié le matériau composite, composé d'un renfort réfractaire dispersé dans la matrice d'argent : l'argent – oxyde d'étain AgSnO_2 (88/12). Les chiffres entre parenthèses désignent les proportions massiques de Ag et de SnO_2 respectivement. Le rôle du renfort est à chaque fois d'améliorer l'endurance mécanique et le pouvoir de non-soudure.

2.3 Propriétés générales des matériaux de contact

Les matériaux de contacts doivent :

- présenter des températures de fusion adéquates ;
- avoir des conductivités électrique et thermique élevées ;
- être suffisamment inertes vis-à-vis de l'atmosphère dans laquelle ils seront placés pour éviter la formation de films isolants ;

- présenter des propriétés mécaniques suffisantes pour supporter les forces appliquées lors de l'écrasement des contacts.

2.4 Changements d'états

Les changements d'état de la matrice et du renfort conditionnent pour une bonne part les performances des contacts en présence d'arc électrique.

Les paramètres à prendre en compte sont les températures de fusion et d'ébullition de la matrice, les chaleurs latentes correspondantes, la température de vaporisation du renfort et sa chaleur latente, ainsi que les réactions éventuelles de changement de phase. Ces chaleurs latentes jouent le rôle de puits thermique en absorbant une partie de l'énergie de l'arc électrique. Les oxydes présentant des températures basses de changement d'état sont donc favorisés. Cependant, une température trop basse de changement d'état entraîne des problèmes de stabilité de l'oxyde lors de l'élaboration des pastilles de contact électrique. Elle favorise de plus le soudage et l'érosion par l'arc à cause de l'apparition en surface d'une couche de métal liquide. Une température trop haute favorise les réamorçages d'arc électrique.

2.5 Conductivité électrique dans les alliages ou pseudo-alliages

La résistivité d'un métal dopé ρ s'écrit :

$$\rho = \rho_{\text{dopant}} + \rho_T$$

Avec ρ_{dopant} : résistivité du dopant dans le métal considéré, ρ_T : résistivité du métal pur à la température T.

Un alliage peut être considéré comme un métal dopé avec un second métal. Par exemple, pour un alliage dont le métal de base a une résistivité électrique inférieure au métal d'apport (comme dans le cas des contacts électriques à base d'argent), la résistivité de la solution solide est supérieure à celle de l'alliage. Les atomes du second métal freinent les électrons, d'autant plus s'ils sont répartis de manière homogène : la détermination de ρ_{dopant} est délicate car elle dépend de la répartition du dopant.

2.6 Différents types de matériaux de contact

Les matériaux de contact ont généralement comme élément principal l'argent.

2.6.1 Matériaux à base d'argent

MICHAL et SAEGER [24] ont montré qu'il n'existe actuellement aucun matériau à base d'argent capable de satisfaire toutes les applications électrotechniques. Il existe donc une large gamme de matériaux utilisés pour permettre de répondre aux différentes exigences.

2.6.2 Argent pur ou dopé

L'argent est très bon conducteur mais sa faible résistance mécanique, sa tendance au soudage sous fort courant, son coût et surtout la faible endurance électrique des contacts d'argent font qu'il n'est jamais utilisé pur.

Il est possible de doper l'argent avec un métal dur comme le nickel. Les propriétés mécaniques sont alors améliorées mais la conductivité thermique diminue de manière très importante du fait des perturbations du réseau provoquées par le second métal. On trouve ainsi Ag-Ni (99,85/0,15) souvent appelé « argent dur ».

2.6.3 Alliages

L'ajout d'un second métal plus dur permet d'améliorer le comportement mécanique mais cela se fait au détriment de la conductivité. Ainsi, l'ajout de 15% de Cd à l'argent fait passer sa conductivité de 108% à 35%. On trouve cependant des alliages d'argent – cuivre et d'argent – palladium [25] (pour diminuer la tendance à la sulfuration de l'argent) pour les applications subissant de faibles courants comme les interrupteurs domestiques.

2.6.4 Pseudo-alliages

Les pseudo-alliages sont des matériaux qui ont une bonne tenue à la soudure, une résistance à l'érosion comparable à celle de l'Ag-SnO₂, une conductivité moins importante que celle de l'argent pur mais qui reste acceptable.

2.6.5 Argent - oxyde d'étain Ag-SnO₂

Ce composite contient des dispersoïdes d'oxyde d'étain. La céramique augmente de manière notable la résistance mécanique du contact tandis que la conductivité électrique est réduite en fonction du pourcentage en volume de SnO₂ [27], du fait du caractère isolant électrique du SnO₂. On trouve des Ag-SnO₂ (88/12) et (92/8) dans les contacteurs ou dans les relais pour automobiles [28]. L'Ag-SnO₂ seul a tendance à mal fritter en raison du peu d'affinité entre l'argent et l'oxyde d'étain. CuO, Bi₂O₃, WO₃ [29,30] ou TeO₂ [31] permettent d'améliorer la mouillabilité du SnO₂ par Ag, quelquefois au détriment des performances électriques. Un grand nombre d'éléments ont été breveté [32] mais Bi₂O₃ et CuO sont les plus

utilisés. L'Ag-SnO₂ avait initialement été développé pour remplacer l'Ag-CdO en raison des problèmes de toxicité et de pollution du cadmium. Cependant, la plus grande stabilité thermique de l'Ag-SnO₂ a entraîné une augmentation des problèmes de ségrégation, de la porosité et des phénomènes d'endommagement par fissuration [33,34] ainsi qu'une plus forte résistance de contact [35]. Ce matériau présente toutefois un meilleur comportement à la fermeture sous fort courant [36]. Enfin, le temps de stagnation de l'arc est réduit pour des contacts sains en Ag-SnO₂ [37]. Ce matériau est celui actuellement utilisé dans les contacteurs basse tension de puissance avec des proportions massiques de 8 à 15% [38] en oxyde d'étain (YAMAKASI et al. [39] ont testé des contacts ayant jusqu'à 18% en SnO₂). La proportion de SnO₂ dépend de l'application envisagée, c'est à dire du type de contacteur, du type de charge, du courant d'emploi et des contraintes de fabrication de l'appareil [40]. La tendance actuelle est à la réduction de la taille des dispersoïdes. HERINGHAUS et al. [41] ont montré qu'un espacement entre dispersoïdes inférieur à 100 nm conduit à une chute de ductilité dommageable pour l'endurance du contact.

2.7 Dioxyde d'étain SnO₂

Le dioxyde d'étain (SnO₂) connu sous le nom de cassitérite à l'état naturel, cristallise selon la structure tétragonale type rutile. C'est un important semi-conducteur de type n possédant une large bande interdite. C'est le premier semi-conducteur transparent abondamment commercialisé. Grâce à ses propriétés telles que la faible résistivité électrique, la grande transmittance optique et la grande réflectivité dans la région infra rouge, il peut être utilisé comme anode dans les batteries à base de lithium, comme électrode conductrice dans les couches minces des cellules photovoltaïques et comme réflecteur de chaleur dans les applications solaires et dans les écrans plats. Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques.

L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale. La cassitérite est un oxyde de couleur variable, allant du jaunâtre au noir, elle est connue et exploitée depuis les temps les plus anciens. Son nom (du grec kassiteros, "étain") lui a été donné par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite est connue depuis plus de 5000 ans. Elle est caractérisée par un éclat adamantin. Elle peut être transparente ou translucide. De clivage imparfait, elle est dure et lourde. L'oxyde d'étain est relativement réfractaire et fond à 1620 °C.

Le dioxyde d'étain est principalement utilisé comme oxyde transparent conducteur, comme catalyseur et comme capteur de gaz. SnO_2 possède une faible résistance électrique et une large bande interdite ($E_g = 3,6 \text{ eV}$). Il peut être utilisé comme électrode dans les cellules solaires ou dans des dispositifs optoélectroniques. SnO_2 est transparent dans le visible et possède un indice de réfraction élevé dans l'infrarouge. L'utilisation comme dépôt sur les fenêtres permet de transmettre la lumière mais de garder la chaleur à l'intérieur ou à l'extérieur des bâtiments. Il peut aussi être utilisé dans des dispositifs électro-chromes.

2.7.1 Structure cristalline

Le dioxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante [42] appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est $P4/mnm$. La maille élémentaire a pour paramètre $a = b = 0,475 \text{ nm}$ et $c = 0,318 \text{ nm}$ et contient six atomes. Chaque ion étain, Sn^{4+} , est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène, O^{2-} , tandis que chaque O^{2-} est entouré par trois Sn^{4+} situés aux sommets d'un triangle isocèle. Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement $0,071$ et $0,14 \text{ nm}$. Une représentation schématique d'une maille élémentaire de dioxyde d'étain est reportée en (figure 2.1).

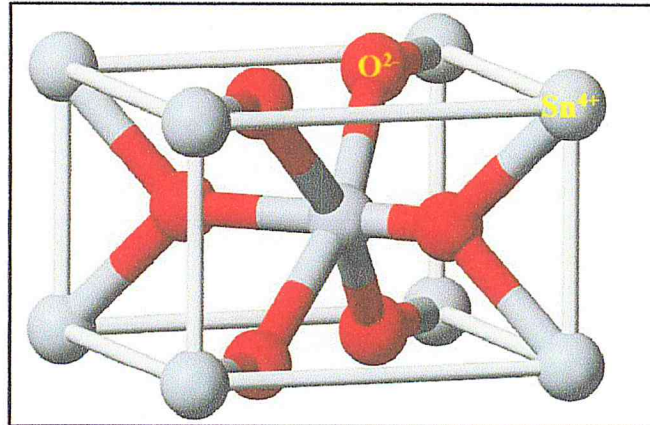


Figure 2.1 : maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain

Pour rappel, la notion de gap direct ou indirect (appelé aussi largeur de bande interdite), est liée à la position des extrema des bandes de valence et de conduction, dans le diagramme représentant ces énergies en fonction du vecteur d'onde \vec{k} . Dans le cas où ces extrema sont alignés suivant \vec{k} , la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction se fait verticalement, et la transition est dite directe (figure 2.2). En revanche,

lorsque ces extrema sont décalés, la transition se fait avec l'assistance d'un phonon, et la transition est de type indirect.

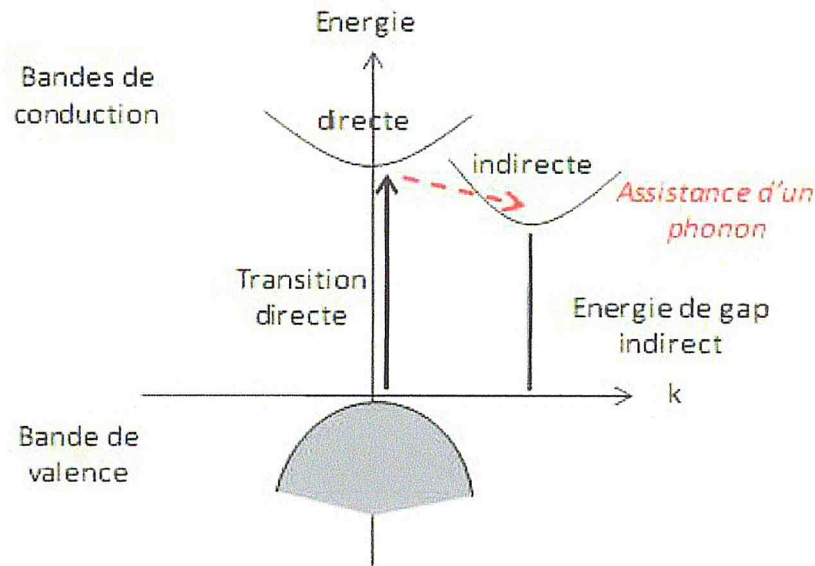


Figure 2.2 : diagramme schématisé des processus de transition directe et indirecte dans un semi-conducteur

La figure 2.3 .montre la structure de bandes de l'oxyde d'étain cristallin rutile. Il s'agit d'un semi-conducteur à gap direct, avec les extrema respectifs des bandes de valence et de conduction au centre de la zone de Brillouin Γ . La largeur de la bande interdite vaut 3,6 eV dans le matériau massif.

Dans des conditions normales, la phase la plus couramment obtenue est la phase rutile de SnO_2 . Néanmoins, une phase orthorhombique métastable peut être synthétisée à température et pression élevée (1473°C, 74 GPa) [43]. Récemment, Chen et al. ont rapporté sa formation par PLD (pulsed-laser déposition), à basse pression (0,03 Pa) et relativement basse température (320°C) [44]. En pulvérisant une cible de SnO_2 en phase rutile, par un laser excimer KrF pulsé à 10 Hz, ils ont ainsi obtenu un film dont le diffractogramme RX indiquait que les réflexions les plus intenses étaient dues à la présence de SnO_2 orthorhombique. Les analyses par spectroscopie de la structure fine d'absorption des rayons X près du seuil (XANES, X-ray absorption near-edge structure spectroscopy), ont par ailleurs montré que la sous-coordination des atomes de surface dans la phase orthorhombique introduisait davantage d'états électroniques liés à Sn, à des énergies proches du minimum de la bande de conduction. Les analyses de transmission optique révèlent un gap direct de 4,02 eV, pour SnO_2 orthorhombique, entraînant une transparence accrue par rapport au SnO_2 rutile.

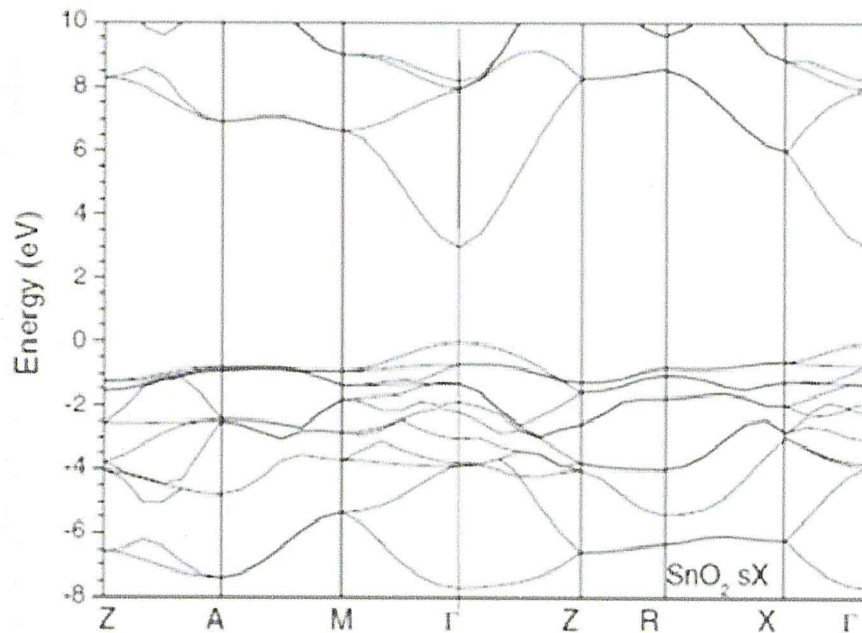


Figure 2.3 : Structure de bande SnO_2 cristallin rutile d'après Robertson [18]

2.7.2 Propriétés physico - chimiques de SnO_2

L'oxyde d'étain est un oxyde chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermiquement stable (point de fusion : 1127 °C). C'est un semi-conducteur de type n, avec une bande d'énergie interdite de 3,7 - 4,0 eV [45], de structure cassitérite, dont l'unité contient six atomes, deux d'étain et quatre d'oxygène, affichant une coordination octaédrique [46].

Selon Jarsebski et al [47] SnO_2 est l'un des rares conducteurs qui est optiquement transparent dans le domaine du visible, c'est un oxyde semi-conducteur de structure non cubique c'est-à-dire avec des orbitales d plus stables. Les auteurs [48-49] s'accordent pour désigner les lacunes d'oxygène comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans SnO_2 , le rendant sous stœchiométrique en oxygène. Il est isolant électrique à température ambiante ; cependant, préparé dans des conditions pauvres en oxygène ou dopé par le fluor, l'antimoine ou d'autres éléments (indium, molybdène, niobium, fer, ou le tantale) [50 -51], SnO_2 est un conducteur électrique. Cette conduction par dopage vient de l'augmentation des défauts ou de la formation d'états intermédiaires dans la bande interdite [52]. Par exemple il est montré que lors du dopage par le fluor, l'anion F^- remplace O^{2-} et crée plus d'électrons

libres, alors que dans le dopage avec l'antimoine, Sb^{3+} se substitue à Sn et crée des lacunes en oxygène.

Les films de SnO_2 dopés avec l'antimoine (Sb), le fluor (F), ou l'indium (In), possèdent une faible résistance électrique et une grande transmission optique [53]. Les oxydes dopés au fluor présentent également une haute réflectance infrarouge [54].

Le tableau suivant représente quelques propriétés de dioxyde d'étain :

Propriétés	Valeurs
Synonymes	Cassitérite, oxyde d'étain (IV), oxyde d'étain, dioxyde d'étain, oxyde stannique
Formule	SnO_2
Structure	Tétragonal
Poids moléculaire	150.69 g/mol
Aspect	Solide cristallin
Couleur	Blanc ou gris
Point de fusion	1500-1630 °C
Point d'ébullition	1800-1900 °C
Densité	6.90 g/cm ³
Solubilité dans l'eau	Insoluble (soluble en acide sulfurique concentré)

Tableau 2.1 : Propriétés physico-chimique du SnO_2

2.7.3 Propriétés électriques de SnO_2

En général, un semi-conducteur, imaginé infini, présente dans son volume des états énergétiques qui contribuent à déterminer son type de conduction. Ces états se forment généralement, après création de défauts structuraux provenant d'écarts à la stœchiométrie ou d'impuretés introduites par dopage.

Dans un cas réel, lorsqu'on coupe un cristal imaginé infini pour créer une nouvelle surface, des liaisons entre atomes à la surface sont brisées et des défauts de topologie (lacunes, marches) apparaissent. Ces surfaces sont qualifiées de surfaces propres et doivent être distinguées des surfaces réelles sur lesquelles des atomes provenant de la phase gazeuse environnante sont adsorbés. Dans ce cas, il apparaît alors, dans la bande interdite, des états énergétiques supplémentaires ou états de surface qui sont classés en deux catégories :

- Les états intrinsèques dus à la brusque discontinuité du réseau cristallin,
- Les états extrinsèques dus à la présence d'espèces étrangères à la surface du solide.

En présence d'un état accepteur, créé par exemple par l'adsorption d'oxygène, la surface se charge négativement et la concentration des électrons dans le semi-conducteur diminue. Dans le solide, au voisinage de sa surface, il y a donc apparition d'une zone de déplétion pauvre en porteurs majoritaires, comprenant uniquement des défauts ionisés positivement. La conductivité au voisinage de la surface est par conséquent faible. Inversement, si l'état est

donneur, créé par exemple par l'adsorption d'hydrogène, la surface se charge positivement et il y a accumulation des porteurs libres à son voisinage. Dans les deux cas, le transfert d'électrons entre le volume et la surface s'arrête lorsque les niveaux de Fermi de la surface et du solide sont égaux. Mais ce transfert aura entraîné une courbure des bandes de conduction, de valence et du niveau donneur principal afin d'assurer la continuité de ceux-ci entre la surface et le solide (figure 2.4).

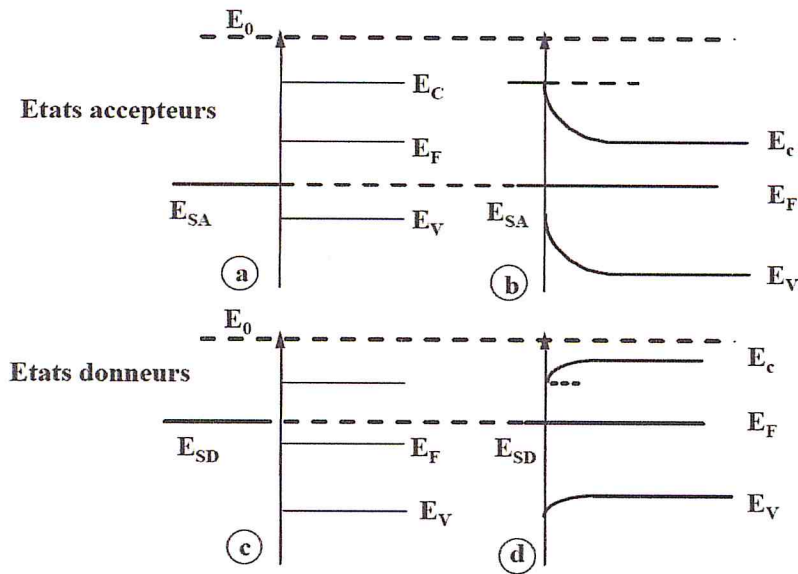


Figure 2.4 : Défaut extrinsèque à la surface du solide : cas d'un semi-conducteur type n. a et c : état initial, b et d : état d'équilibre.

2.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté quelque définition de l'oxyde métallique et les propriétés générales du SnO_2 telles que les propriétés cristallographique et physico-chimique.

Chapitre 3

Observations au MEB et microanalyses par EDX. Analyse des données sur le travail de sortie des matériaux de contact en AgSnO_2 .

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux du travail de sortie des contacts en AgSnO_2 (88/12) [2]. Les chiffres entre parenthèses désignent les proportions massiques de l'argent Ag et de l'oxyde d'étain SnO_2 , respectivement. Le programme informatique (ORIGIN) que nous avons utilisé, nous a permis de tracer les courbes expérimentales à partir desquelles nous avons obtenu les valeurs du travail de sortie. Nous avons pour cela utilisé les méthodes de Fowler suivantes :

1. La méthode des courbes isothermes de Fowler ;
2. La méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler qui consiste à tracer la racine carrée du courant photoélectrique en fonction de l'énergie du photon incident correspondant. Comme une variante à cette méthode, nous avons également tracé la racine cubique du courant photoélectrique en fonction de l'énergie du photon.

Ensuite, nous allons analyser ces données suivant les différentes conditions expérimentales, en étudiant notamment l'influence de la température et de l'arc électrique. Notre travail consiste à analyser et interpréter autant que faire se peut ces différents résultats expérimentaux obtenus par Mr Akbi en corrélation avec les observations au MEB et les microanalyses par EDX.

L'analyse de ces données a été effectuée en fonction des conditions physiques (température, conditionnement électromécanique,...) et de la composition chimique de la surface des contacts en AgSnO_2 . Dans ce chapitre, on commencera d'abord par le microscope électronique à balayage (MEB), puis on abordera l'influence du traitement thermique (chauffage) sur la composition chimique et la morphologie de la surface. Les observations au

MEB et les microanalyses par EDX nous permettront de mieux comprendre l'évolution du travail de sortie du matériau de contact soumis aux différents traitements de surface.

3.2 Microscope Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage est une méthode qui permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qu'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible (de 35 à 100 000), avec une profondeur de champ importante, ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux.



Figure 3.1: MEB FEI QUANTA 650

La microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV) et la détection d'électrons réémis par l'échantillon. Le faisceau d'électrons étant très facilement arrêté, l'analyse doit être menée dans une chambre sous vide avec tous les inconvénients que cela peut comporter: limitation de la taille d'échantillon, problèmes de charge avec les

échantillons isolants. Les interactions qui se produisent lors de l'irradiation d'un échantillon par un faisceau d'électrons sont de plusieurs sortes (Figure 3.2 (a), (b)).

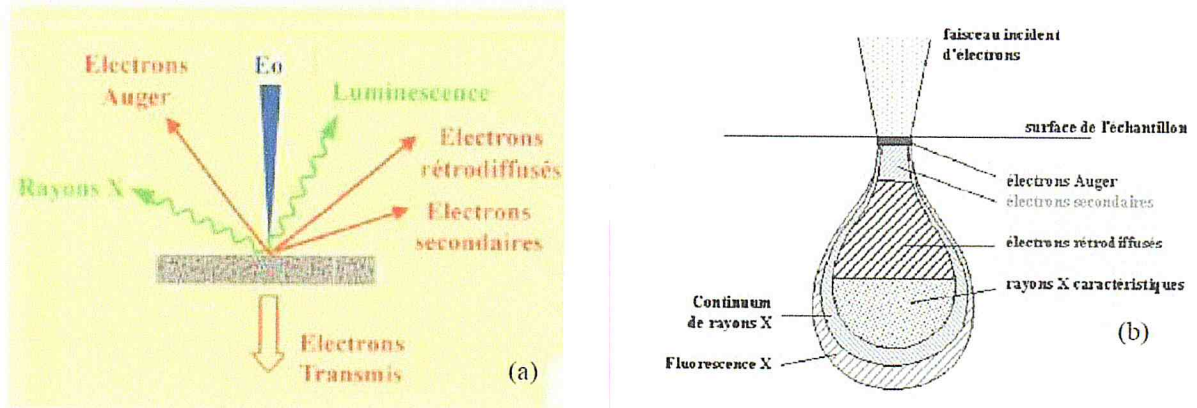


Figure 3.2: Schémas (a) des produits des interactions entre le faisceau d'électrons et la matière, (b) du volume concerné par chacune de ces interactions.

Ces électrons arrachés aux atomes par le faisceau sont de faible énergie (< 50 eV) et ont donc un libre parcours moyen dans la matière très faible (10 nm). L'image formée par ce signal donnera donc des informations de nature topographique avec une grande résolution spatiale, il est utilisé dans notre cas pour une observation globale des échantillons, particulièrement la morphologie du support oxyde. Le métal étant en faible quantité et dispersé.

La deuxième grande source de contraste de l'imagerie électronique est constituée par les électrons rétrodiffusés (B.S.E. : Back Scattering Electron) à la suite d'interactions entre l'électron incident et les champs coulombiens des nuages électroniques des atomes de la cible. Ces électrons proviennent d'un volume plus important autour du point d'impact (taille caractéristique 100 nm) du fait de leur plus grande énergie. Le contraste de l'image obtenue par la détection de ces électrons est topographique dans une faible mesure mais et surtout un contraste dit atomique ou de composition, car il est fonction du nombre de charges des atomes présents dans le pixel irradié. En effet, le rendement de rétrodiffusion augmente de façon monotone avec le numéro atomique des atomes cibles. Enfin l'échantillon irradié émet également des photons (sur un domaine qui s'étend du visible aux rayons X) qui proviennent des réarrangements du cortège électronique des atomes après une ionisation.

Nous avons utilisé un Microscope Electronique à Balayage de marque quanta FEG 650 de FEI. C'est un microscope variable de pression capable de résoudre des dispositifs à une

sur des échantillons jusqu' à 6-inch dans la taille. Le MEB est équipé de 8 détecteurs pour la formation image et l'analyse.

3.3 Four à haute température

Nous avons utilisé le four à haute température série LHT (figure 3.2), se trouvant au laboratoire de Physique des matériaux (USDB).

Les étuves de laboratoire haute température série LHT, comprennent 3 tailles d'étuves de paillasse, chacune disponible avec une température maximale d'opération de 600°C. Ces étuves offrent de hautes températures qui sont typiques des étuves industrielles, et se caractérisent par une conception compacte qui peut aller sur une paillasse.

Caractéristiques standards

- 400°C, 500°C ou 600°C températures d'opération maximum ;
- 30, 60 ou 120 litres volumes de chambre ;
- Régulateur PID R38 ;
- Gros ventilateur de convection forcée ;
- Isolation faible densité thermique pour une grande efficacité énergétique ;
- Résistant à la corrosion, intérieur en acier inoxydable brossé ;
- 2 Etagères multi-position ;
- Convient pour un fonctionnement en continu ;
- Revêtement résistant à l'usure, extérieur zingué recouvert d'un enduit époxy polyester thermolaqué.



Figure 3.3 : Four CARBOLITE type LHT

3.4 Influence du traitement thermique (chauffage) sous vide

Nous étudions dans ce paragraphe, les variations du travail de sortie d'un pseudo-alliage métallique polycristallin, à base d'argent, AgSnO_2 (88/12) en fonction des traitements thermiques de la surface.

Le phénomène régissant le changement du travail de sortie pour le pseudo-alliage AgSnO_2 est la ségrégation aux joints de grains résultant de la redistribution du soluté (ajout contrôlé ou impureté) entre les cristaux et les joints lors du traitement thermique. Pour tout matériau polycristallin, l'enrichissement en soluté aux joints a des conséquences importantes sur les propriétés structurales et fonctionnelles: fragilité ou consolidation, corrosion inter granulaire, glissement inter granulaire, modification des propriétés électriques.

Cycle	Traitement de surface	Durée du chauffage, [heures]	Durée du dégazage, [jours]	Température maximum, [K]	Température de mesure, [K]	Φ , [eV]
1	Sans chauffage	–	1	297	297	$4,09 \pm 0,03$
2	chauffage	–	1	530	297	$4,12 \pm 0,03$
3	chauffage	–	2	530	530	$3,66 \pm 0,03$
4	Chauffage	–	5	530	298	$4,14 \pm 0,03$
5	chauffage	–	5	530	530	$4,09 \pm 0,03$
6	Chauffage	2h.30m	6	700	297	$4,10 \pm 0,03$
7	Chauffage	2h.	6	530	297	$4,18 \pm 0,03$
8	Chauffage	1h.30m	7	530	296	$4,16 \pm 0,03$
9	Chauffage	2h.	7	530	530	$4,26 \pm 0,03$

Tableau 3.1 : Travail de sortie du contact en AgSnO_2 (88/12), échantillon A ;
 $P = 1.4 \times 10^{-7}$ mbar

On voit alors que les traitements thermiques deviennent un moyen de moduler les propriétés physiques d'un pseudo-alliage donné, parfois dans des proportions très importantes.

Ceci a été confirmé par les observations de la surface cathodique effectuées au microscope électronique à balayage et des analyses de la composition de la surface du contact par spectrométrie X avec un spectromètre à sélection d'énergie (EDS).

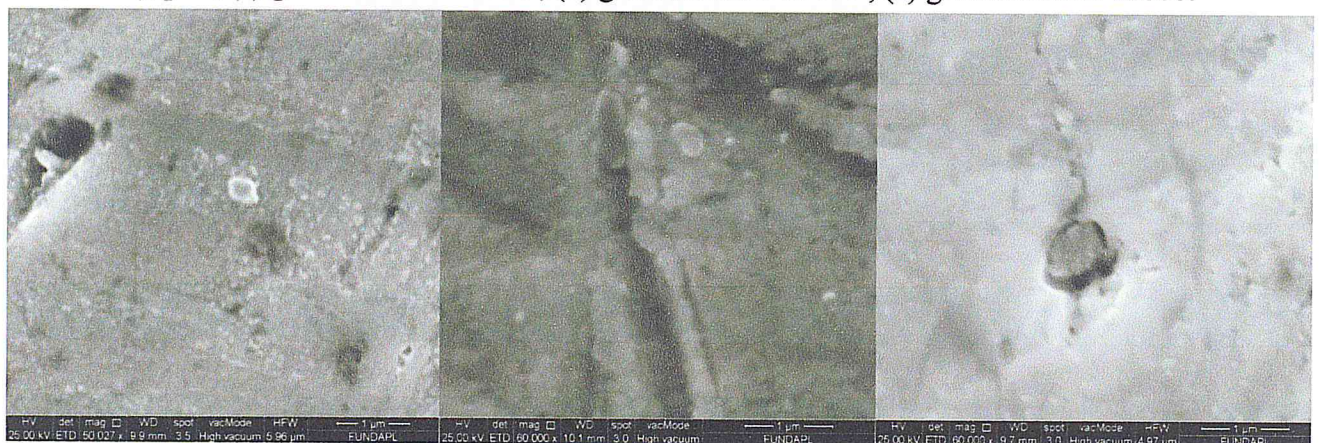
3.5 Observations au MEB et microanalyses par EDS

Le chauffage des contacts d'argent oxyde d'étain perturbe la structure cristallographique et probablement la composition chimique de la surface des contacts.



(a) Avant chauffage (b) Après chauffage à 200 °C (c) Après chauffage à 400 °C

Figure 3.4 : Observations au M.E.B. de la surface d'un contact en argent-oxyde d'étain (88/12), poli, (a) grossissement 16038, (b) grossissement 15000, (c) grossissement 15000.



(d) Avant chauffage (e) Après chauffage à 200 °C (f) Après chauffage à 400 °C

Figure 3.5 : Observations au M.E.B. de la surface d'un contact en argent-oxyde d'étain (88/12), poli, (d) grossissement 60000, (e) grossissement 50027, (f) grossissement 60000.

Les spectres d'analyses par rayons X du contact AgSnO_2 pour différents points situés sur la surface du contact, présentent plusieurs pics. La connaissance de l'énergie

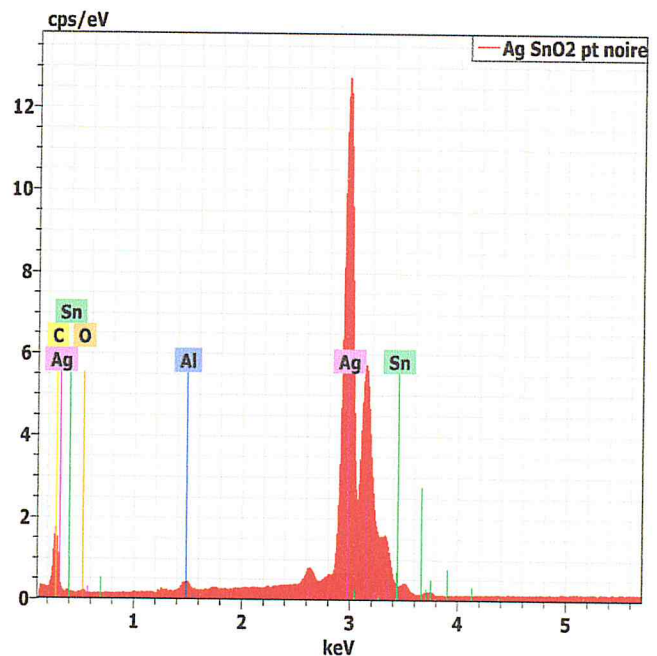
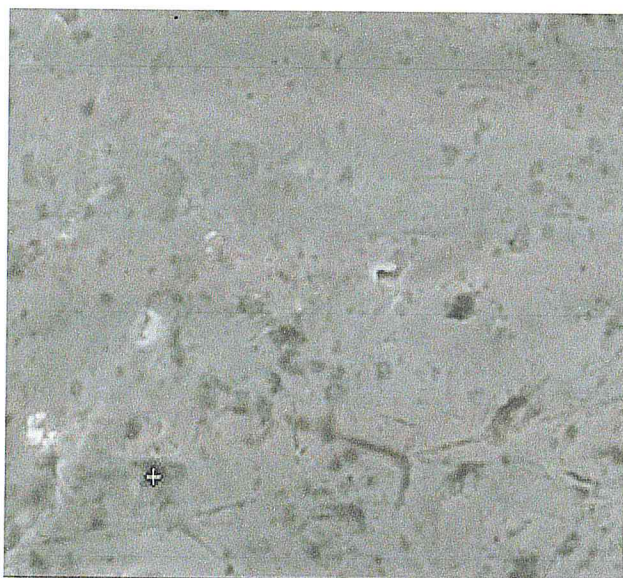
correspondante aux différentes raies émises permet de caractériser la nature des éléments contenus dans le point analysé. Ces spectres présentent en abscisse l'énergie de la raie principale et celles des raies secondaires (keV) et en ordonnée le courant mesuré sur le détecteur (en nombre de coups/nA.s) correspondant à chacune des raies.

L'analyse effectuée sur la zone sombre (a), indique un faible taux de Sn, par contre une augmentation considérable de l'Ag est à souligner.

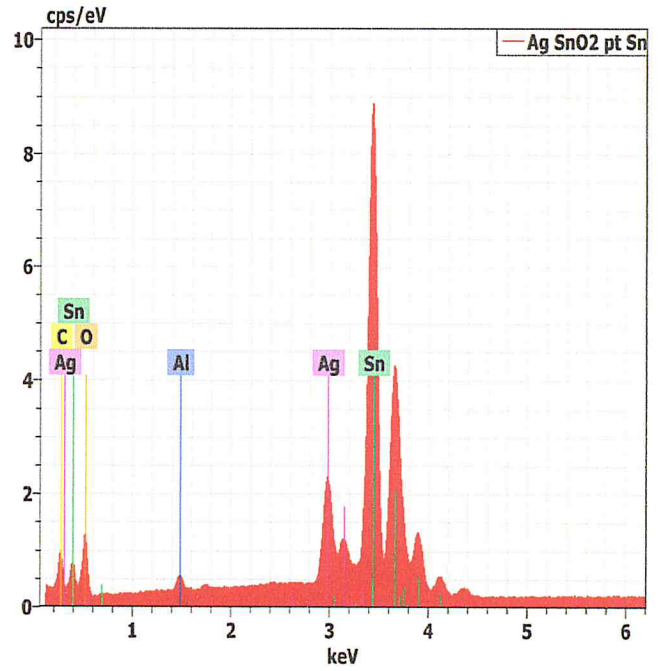
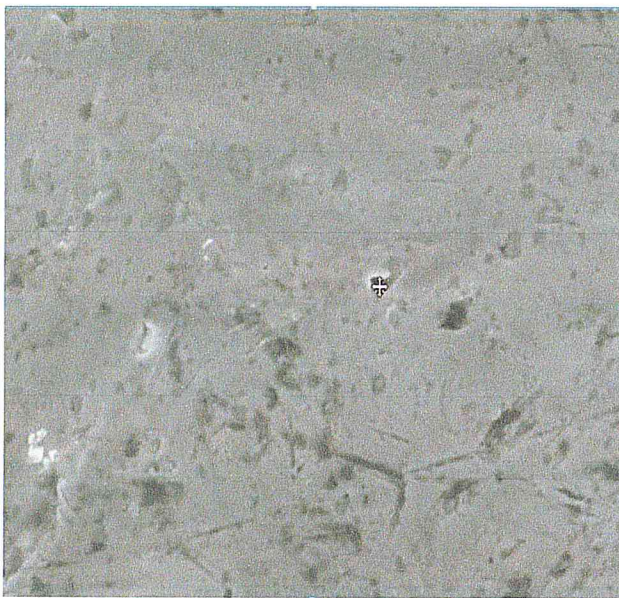
L'analyse effectuée sur la zone claire (b), montre une diminution du pic d'Ag mais par contre on observe un pic prononcé de Sn.

A partir des analyses effectuées, on remarque sur la première micrographie (figure 3.4(a)) les traces de polissage, qui se résorbent un peu après le chauffage à 200°C (Figure 3.4(b)), et disparaissent complètement après chauffage à 400°C (Figure 3.4(c)). Au cours du chauffage, les phénomènes de diffusion et d'évaporation modifie la morphologie et la structure de la surface du contact. Ainsi, on a remarqué le changement de la couleur du contact qui est devenu gris cendré. L'observation des micrographies (d), (e) et (f) nous permet de constater la disparition des nanoparticules d'étain.

Les micronalyses par EDX représentées par la figure montrent la présence de l'argent et l'étain dans des proportions variables. Les problèmes survenus au MEB, en panne pendant la dernière partie de notre stage, nous ont empêchés de terminer le travail demandé.



(a)



(b)

Figure 3.6 : Spectre d'analyse par EDX d'un contact vierge en Argent-oxyde d'étain (88/12). Avant chauffage. Deux points situés dans différents endroits en surface était analysé
M.E.B. grossissement : (a) et (b) 4000.

Conclusion générale et perspectives

Les contacts électriques à matrice d'argent sont utilisés dans les contacteurs et les disjoncteurs. Ils subissent des arcs électriques à chaque ouverture ou fermeture du circuit électrique. Ils sont évalués sur leur faible résistance, leur durée de vie en service et leur comportement dans les situations extrêmes (ils doivent notamment ne pas souder et s'éroder modérément).

Ce travail a été entrepris pour identifier les voies d'amélioration de la durée de vie en service des matériaux de contact électrique, et basé essentiellement sur une analyse des données des travaux de sortie des matériaux de contact en argent polycristallin et en pseudo-alliages à base d'argent.

Nous avons présenté quelque définition de l'oxyde métallique SnO_2 et ses propriétés générales telles que les propriétés cristallographiques et physico-chimiques.

L'analyse et l'interprétation des différentes données nous a permis d'affirmer que les changements d'état de la surface des pseudo-alliages utilisés conditionnent pour une bonne partie les performances des contacts en présence de l'arc électrique. La naissance du spot cathodique dépend du travail de sortie du matériau de contact.

La connaissance de la variation du travail de sortie du contact en argent oxyde d'étain permet de comprendre l'origine des phénomènes physiques présents, particulièrement l'évolution de la composition de la surface de travail de sortie en fonction des différentes conditions physiques. La variation du travail de sortie en fonction de la composition chimique de surface reste l'un des objets de recherches actuelles.

D'une manière générale, des mesures sont encore nécessaires pour établir une relation exacte entre le travail de sortie d'une part, la composition chimique en surface du contact, les propriétés d'évaporation et de diffusion, ainsi que la température d'autre part. On assiste depuis quelques décennies au développement de nouveaux matériaux pour des contacts électriques ayant une plus grande durée de vie couplés avec de meilleures caractéristiques fondamentales (perte de masse à la cathode, énergie totale de l'arc, résistance de contact, ...) conduisant à des contacteurs électromagnétiques plus efficaces, sans que les industriels comprennent l'origine de cette amélioration. Notre travail consiste à proposer une contribution afin de comprendre un peu mieux la physique de ces phénomènes complexes.

La modulation du travail de sortie par l'utilisation d'alliages binaires est largement appliquée en nanoélectronique (DEL organiques, MOSFET, ...), en physique médicale

(microscope électronique, tube à rayons X), en physique nucléaire (accélérateurs de particules, interrupteurs de puissance), pour l'élaboration de photocathodes à haut courant, etc.

Enfin, la recherche de matériaux de contact de plus en plus performants pour des prix de plus en plus compétitifs font que les problèmes de comportement à l'usure des matériaux de contacts électriques sont plus que jamais d'actualité. Aussi, les recherches actuelles s'intéressent-elles aux pseudo-alliages à base d'argent (AgCdO , AgZnO , AgSnO_2 ,...) dont les performances sont nettement meilleures sans que les industriels comprennent les raisons de cela.

Bibliographie:

- [1] Akbi M., A Method for Measuring the Photoelectric Work Function of Contact Materials Versus temperature, IEEE Transactions on Compon. Packaging and Manufacturing Technology., Vol. 4, no.8, August (2014), 1293-1302.
- [2] Akbi M., Détermination photoélectrique du travail de sortie des matériaux de contact suivant leur utilisation industrielle , Thèse de doctorat d'université N°570, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, (1993).
- [3] Kittel C., Introduction à la physique de l'état solide, Wiley, New-York, (1967).
- [4] Holm R., Electric Contacts Handbook, ed R Holm, Springer, New York, (1967).
- [5] Prutton M., Surface Physics, Oxford University Press, G.B. (1993).
- [6] DuBridge L. A., Phys. Rev. 39, 108–118, (1932).
- [7] Fowler R.H., Phys. Rev. 38, 45-56, (1931).
- [8] Akbi M., Détermination photoélectrique du travail de sortie des matériaux de contact suivant leur utilisation industrielle , Thèse de doctorat d'université N°570, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, (1993).
- [9] Akbi M. et Lefort A., Work function measurements of contact materials for industrial use, Journal of Physics D: Appl. Phys. 31, pp 1301-1308 (1998).
- [10] Duval C., Duval R., Dictionnaire de la chimie et de ses applications, Technique et documentation, (1978).
- [11] Shriver A., Trad A. et Fisher J., Chimie inorganique, université Deboeck, (1993).
- [12] Korotcenkov G. , Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our Choice, Materials Science and Engineering, Journal Article B: 1, (2007).
- [13] Tropis C., Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nano particulaire : Application à la détection de CO et CO₂, Université Toulouse III - Paul Sabatier, (2009).
- [14] Moseley P.T., BCT: Solid states gas sensors. Book (1987).
- [15] Jayaraj M.K. et al, Bull. Mater. Sci.25, 3, 227 (2002).
- [16] Lefort A., Effets thermiques au niveau des pieds d'arc électrique, Séminaire Centre des Matériaux Ecole des Mines de Paris, février (2004).
- [17] Doremieux J., L'érosion électrique des contacts avec transfert fin, in : Le contact électrique – phénomènes physiques et matériaux, éd. L. Féchant, Hermès, pp. 301-360,(1996) .

- [18] **Robertson, J.** Journal of physics C, 12, 4767, (1979).
- [19] **Kouakou T.-Y.**, Evolution de la tension lors de l'ouverture de contacts métalliques parcourus par un courant, Thèse, Paris 6, (1992).
- [20] **Féchant L.**, Echauffement des strictions de contact, in : Le contact électrique – phénomènes physiques et matériaux, éd. L. Féchant, Hermès, pp. 93-137, (1996).
- [21] **Davidson P.M.**, The growth of the liquid bridge in an electrical contact, British journal of applied physics, 5, pp. 189-191, (1954).
- [22] **Gaudemet F.E.**, Moins d'argent pour de meilleurs contacts. Rapport de stage d'option, Paris : ENSMP, (2001).
- [23] **Price M.J., JONES F.L.**, The electrical contact: the properties and rupture of the microscopic molten metal bridge, British journal of applied physics, 2, (4), pp. 589-596, (1969).
- [24] **Michal R., Saeger K.E.**, The application of silver-based contact materials in air-break switching devices for power engineering, in : Electrical contacts 1988, proceedings of the 34th IEEE Holm conference on electrical contacts, pp. 121-127, (1988).
- [25] **Lambert C.**, Les matériaux pour contacts massif, in : Le contact électrique – phénomènes physiques et matériaux, ed. L. Féchant, Hermès, pp. 519-571, (1996).
- [26] **Herz K., Sauter E.**, Erosion, welding and contact resistance characteristics of several powder metallurgical silver contact materials, in : Proceedings of the 12th international conference, on electrical contacts, pp.215-221, (1984).
- [27] **Féchant L.**, Appareillage électrique à BT - Généralités. Principes. Technologie. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie électrique, D 4860
- [28] **Ksiezarek S., Besztak B.**, Wires used in the production of electric contacts, Wire journal international, 33, (4), pp. 208-213, (2000).
- [29] **Heringhaus F., Braumann P., Koffler A.** et al., Quantitative correlation of additive use and properties of Ag-SnO₂-Based contact materials, in : Proceedings of the 21st international conference on electrical contacts, pp. 443-446, (2002).
- [30] **Hauner F., Jeannot D., Mcneilly K.**, Advanced Ag-SnO₂ contact materials with high total oxide content, in: Proceedings of the 21st international conference on electrical contacts, pp. 452-456, (2002).
- [31] **Lambert C., Weber D., Coupez S., Guerlet J.P.**, A new doped silver tin oxide material with improved electrical behavior, in : Electrical contacts 1989, proceedings of the 35th IEEE Holm conference on electrical contacts, pp. 69-78, Pastilles de contacts électriques 52. (1989).
- [32] **Shen Y.S., Cote W.D., Gould L.J.**, An historic review of Ag-MeO materials, in : Electrical contacts 1986, proceedings of the 32th IEEE Holm conference on electrical contacts, pp. 71-76, (1986).
- [33] **Bohm W., Lindmayer M., Clasing M.**, in: Proceedings of the international conference on electrical contacts, (1980).

- [34] Wingert P.C., Leung C. H., The development of silver-based cadmium-free contact materials, in: Electrical contacts 1988, proceedings of the 34th IEEE Holm conference on electrical contacts, pp. 31-35, (1988).
- [35] Wingert P.C., Leung C. H., Comparison of the inherent erosion behaviors of silver- cadmium oxide and silver-tin oxide contact materials, in : Electrical contacts 1986, proceedings of the 32th IEEE Holm conference on electrical contacts, pp. 63-70, (1986).
- [36] Muniesa J., Silver-tin oxide materials used in low voltage switching device. in: Electrical contacts 1990, proceedings of the 36th IEEE Holm conference on electrical contacts, pp. 139-142, (1990).
- [37] Manhart H., Rieder W., Veit C., Arc mobility on new and eroded Ag/CdO and Ag/SnO₂ contacts, IEEE Transactions on components, hybrids and manufacturing technology, 12, (1), pp. 48-57, (1989).
- [38] Lambert C., Pozarnik F., Contacts électriques - 2ème partie – Elaboration des matériaux de contact à base d'Ag par métallurgie des poudres, Revue Générale d'Electricité
- [39] Yamasaki H., Oda S., Miyakawa K., Sintered silver tin oxide materials for electrical contacts, in: Proceedings of the international conference on electrical contacts, pp. 799-808, (1980).
- [40] Huck M., Kraus A., Michal R. et al, Guidelines for the use of Ag/SnO₂ contact materials in switching devices for low-voltage power engineering, in: Proceedings of the IEEE Holm conference on electrical contacts, (1990).
- [41] Heringhaus F, Braumann P., Ruhlicke D. et al, on the improvement of dispersion in Ag-SnO₂-based contact materials, in: Proceedings of the international conference on electrical contacts, pp. 199-204, (2002).
- [42] Shief S. R., High pressure phases in SnO₂ to 117 Gpa, Phys. Rev. B 73, 14,105, (2006).
- [43] Shieh, S. Kubo, A. Duffy, T. Prakapenka, V. & Shen, G. High-pressure phases in SnO₂ to 117 GPa. Physical Review B, 73, 14105, 1, (2006).
- [44] Chen, Z, Lai, J, & Shek, C. Facile strategy and mechanism for orthorhombic SnO₂ thin film. Applied Physics Letters, 89, 231902, 1, (2006).
- [45] Amanullah F.M., Al-Mobarak M. S, Al-Dhafini A.M. and Al-Shibani K.M., Mat.chem. and Phys, 59.247,(1999).
- [46] Bernardi M.I.B, Soledate L.E., Santos I.A., Leite E.R., Longo E. and Varela J.A., Thin Solid Films, 405,228,220.
- [47] Jarzabski Z.M. and Marton J.P, J.Electrochem.Soc, 123,199C, (1976).
- [48] Kohnke .E.E, Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals, Phys. Chem.Solids, 23, 1557, (1962).
- [49] Goepel. W. Schierbaum, K. Wiemhoefer, H.D, and Maier .J, Defect chemistry of tin (IV)-oxide in bulk and boundary layers, Solid State Ionics, 32,440. (1989).
- [50] Chong H.W., Choi J.J., Kim H.P. and Chem G .S., Sensors Actuators b, 9,227,(1992).

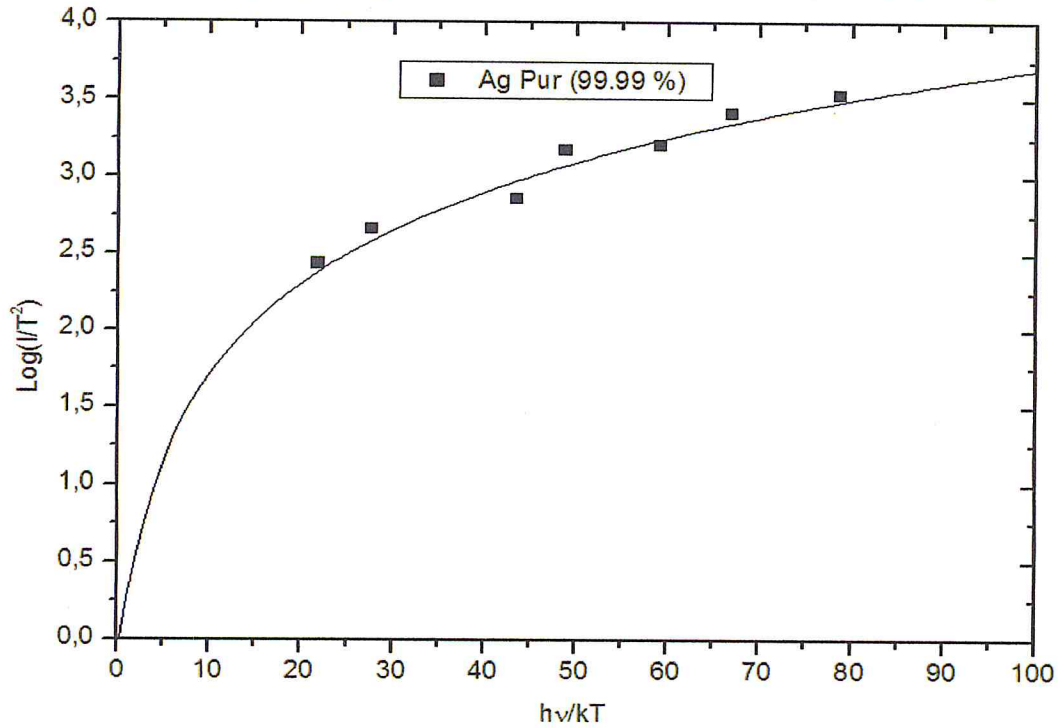
- [51] C.Las W., Dolet N., Dorodor P. and Bonnet J.P., J.APPL.Phys, 74, 6191, (1993).
- [52] Paria M.K. and Maiti, H.S. Mater J.Sci.18, 2101, (1983).
- [53] Karlsson .T, Roos A, Ribbing C.G, Sol. Energy Mat. 11,469, (1985).
- [54] Mawamburi .M, Waick el gard .E . and, Roos .A, Thin Solid Films, 374, 1, (2000).

ANNEXE

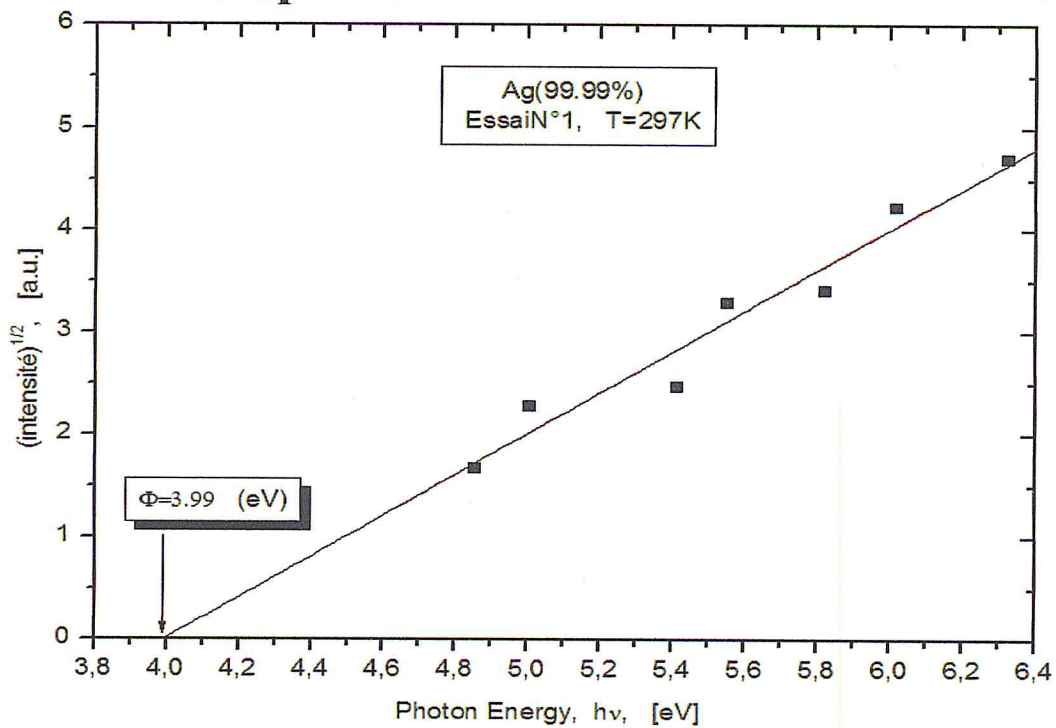
Echantillon A : Ag pur (99.99%)

Essai N° 1, Température de mesure : T=297K

1-Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



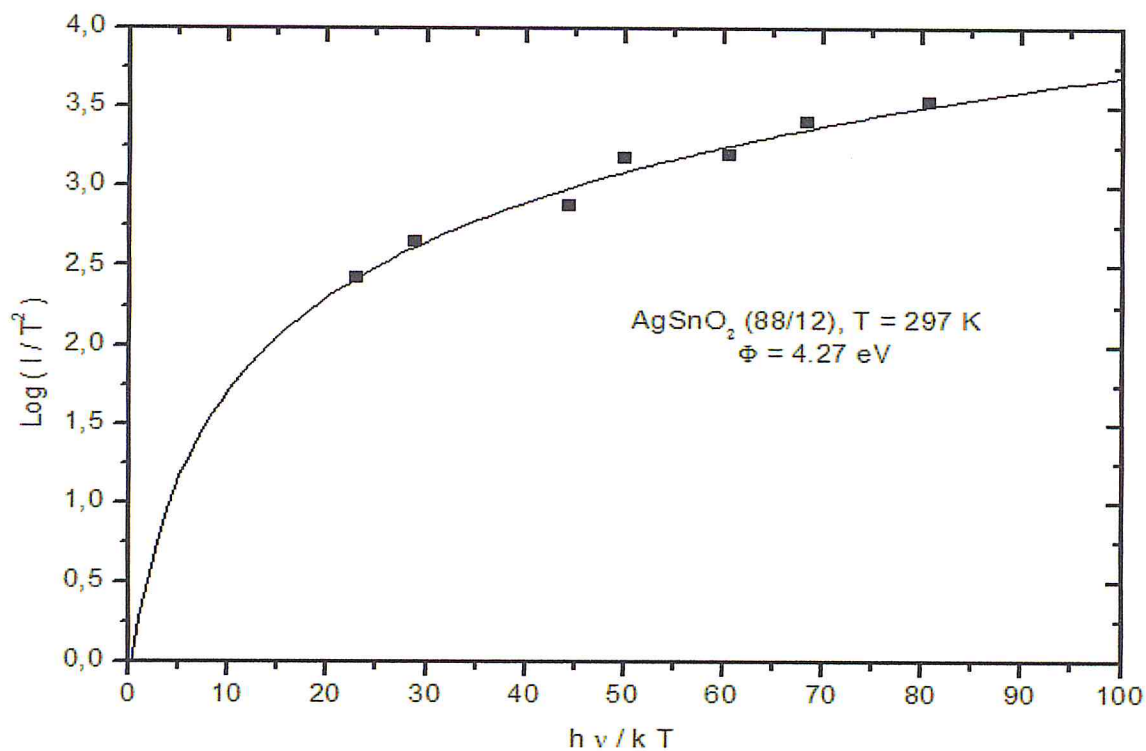
2-Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



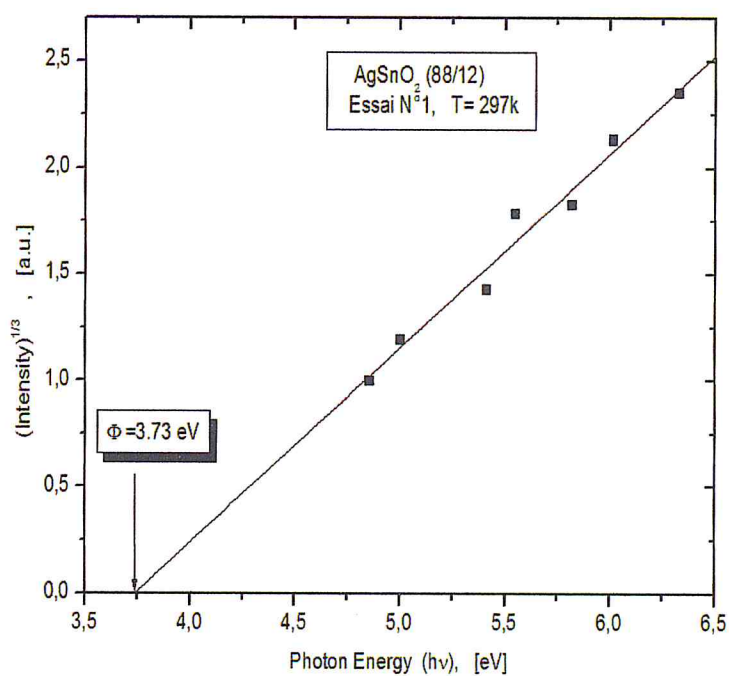
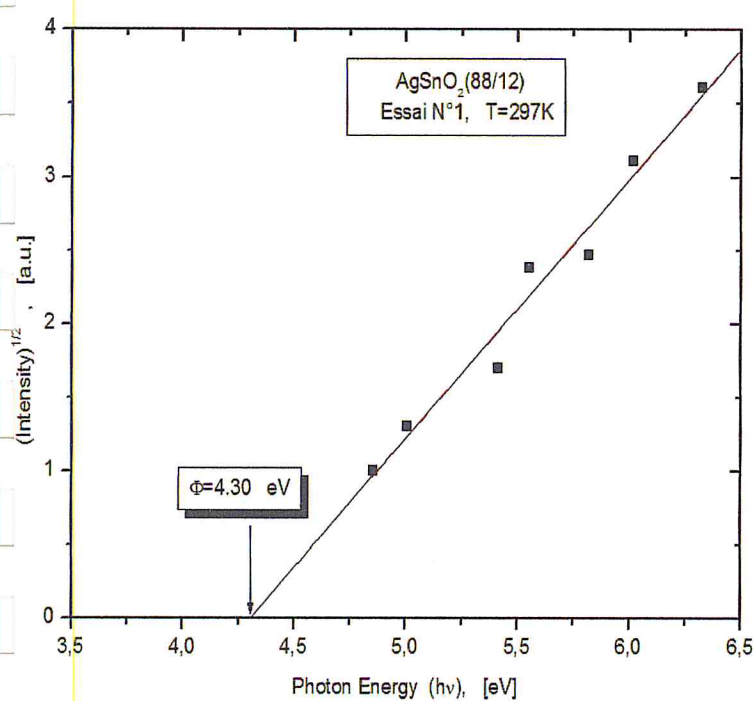
Echantillon B AgSnO_2 (88/12)

Essai N° 1, Température de mesure : $T=297$ K

1-Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



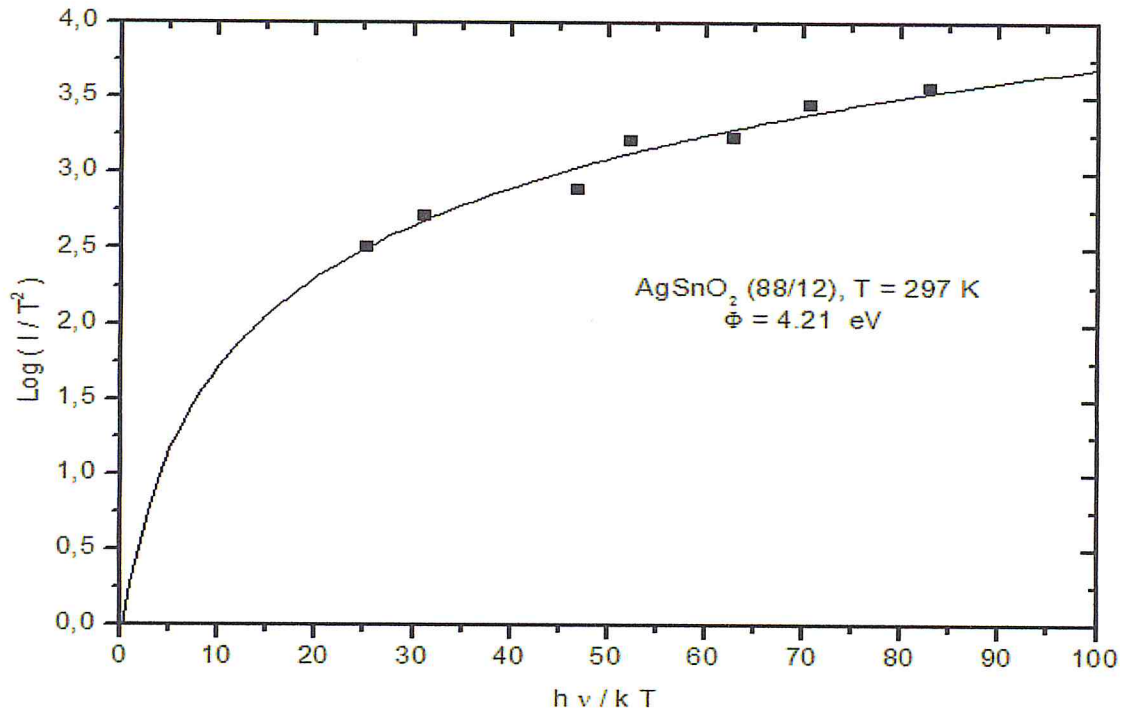
2-Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



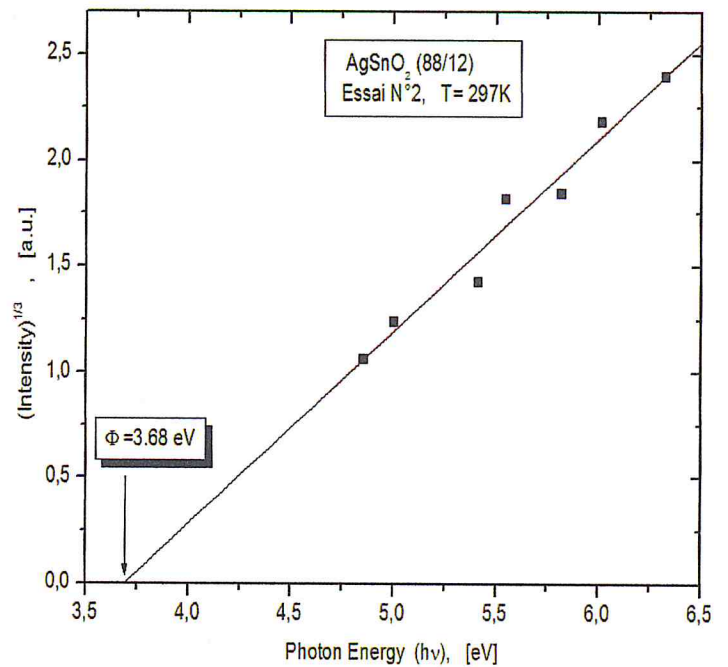
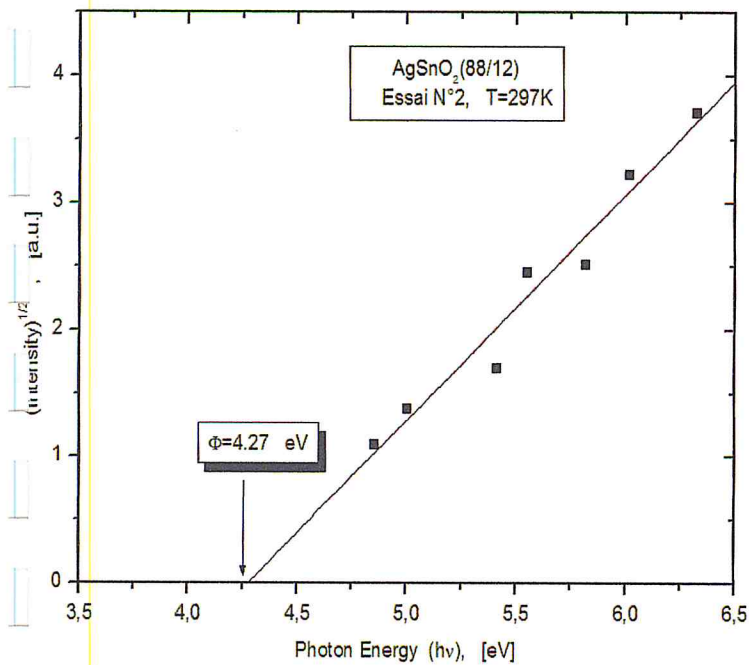
Echantillon B AgSnO_2 (88/12)

Essai N° 2, Température de mesure : $T=297\text{K}$

1-Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



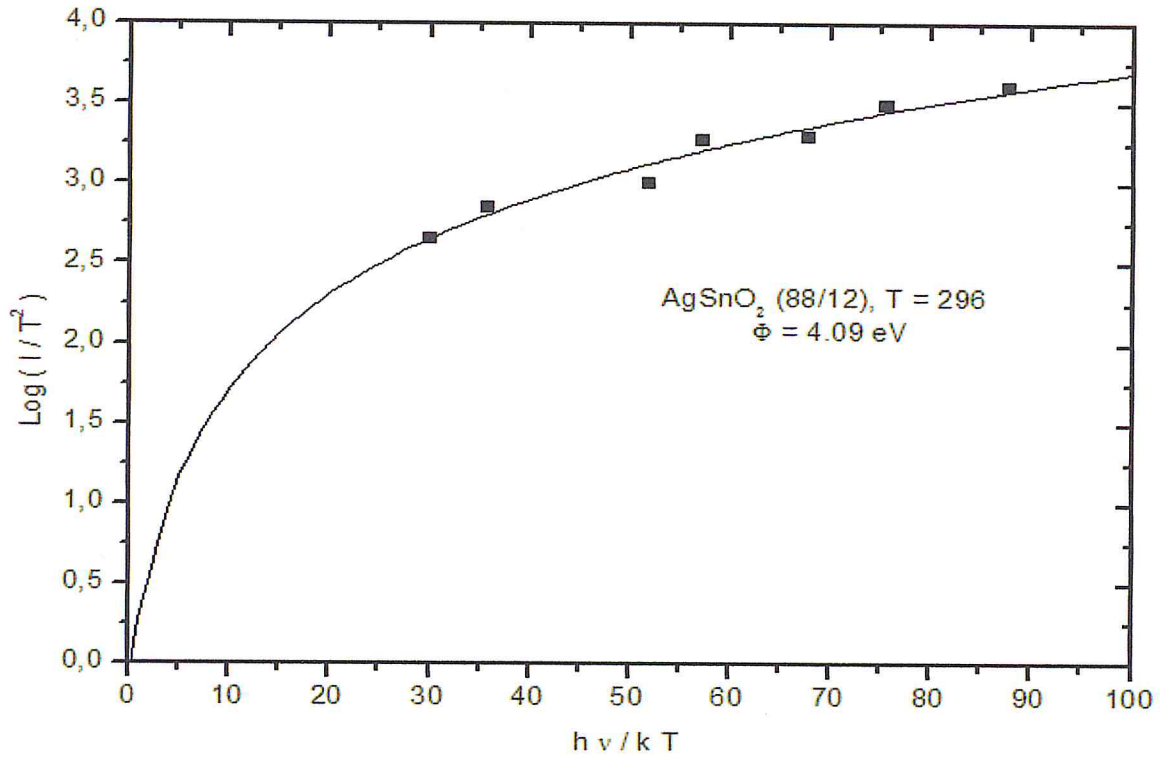
2-Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



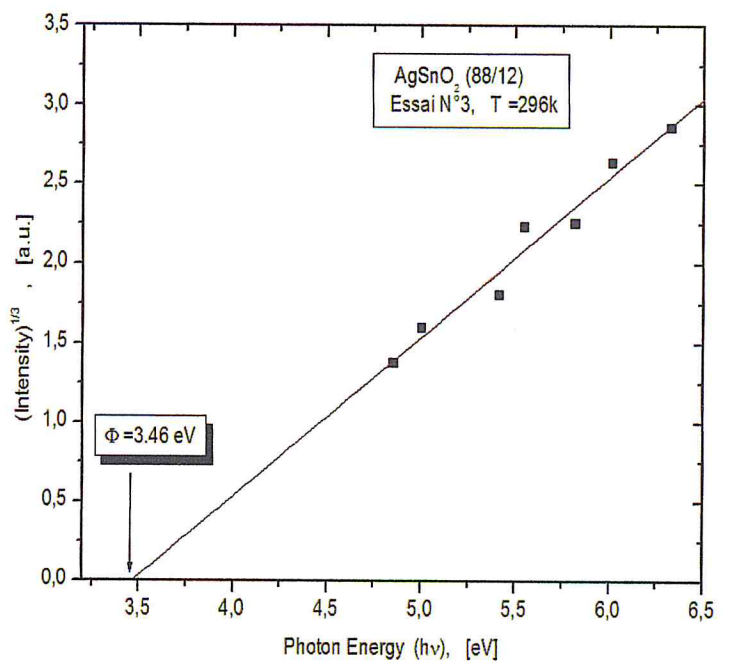
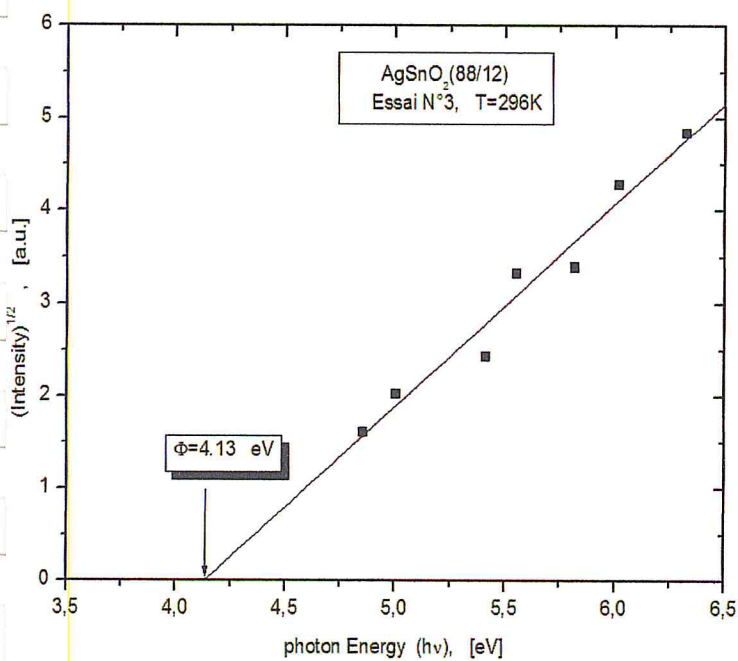
Echantillon B : AgSnO₂ (88/12)

Essai N° 3, Température de mesure : T=296K

1-Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



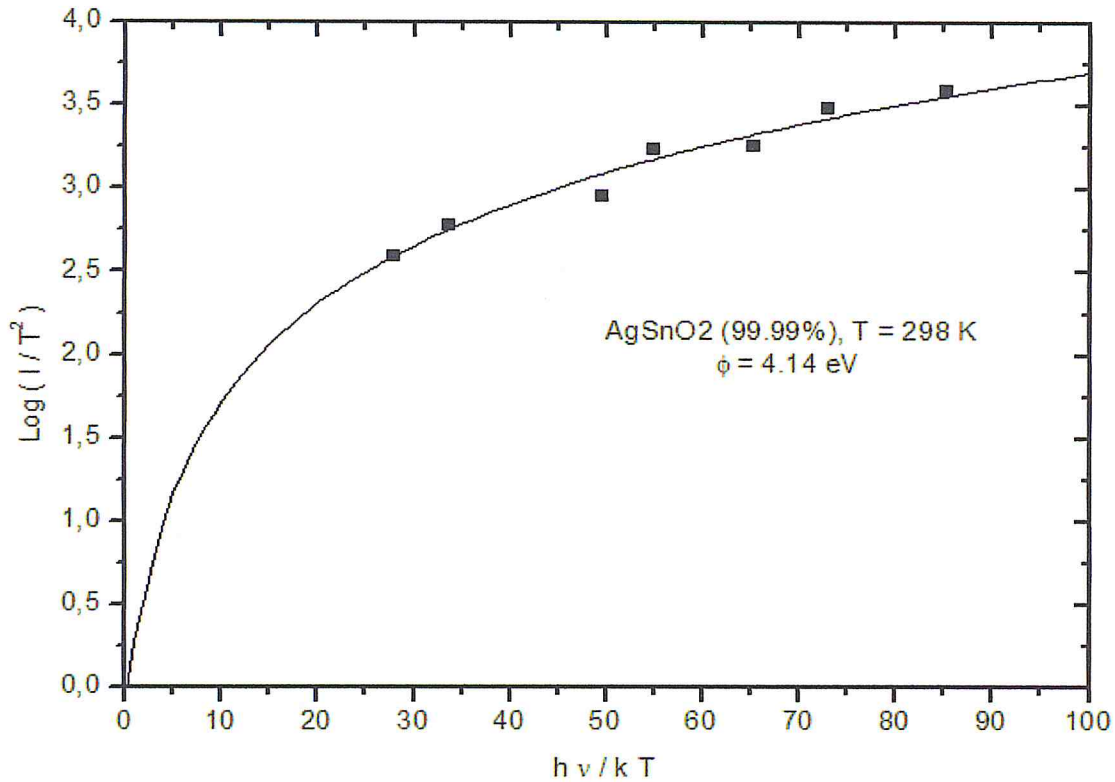
2-Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



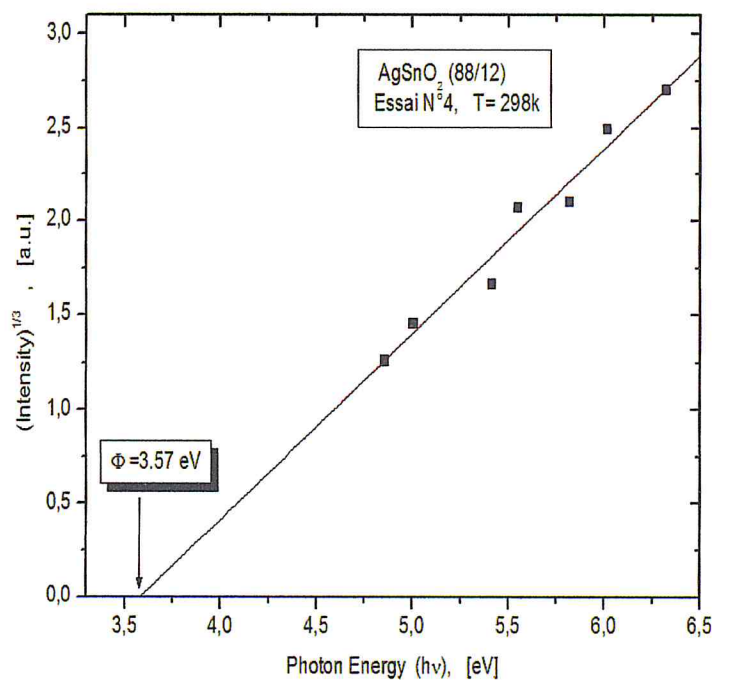
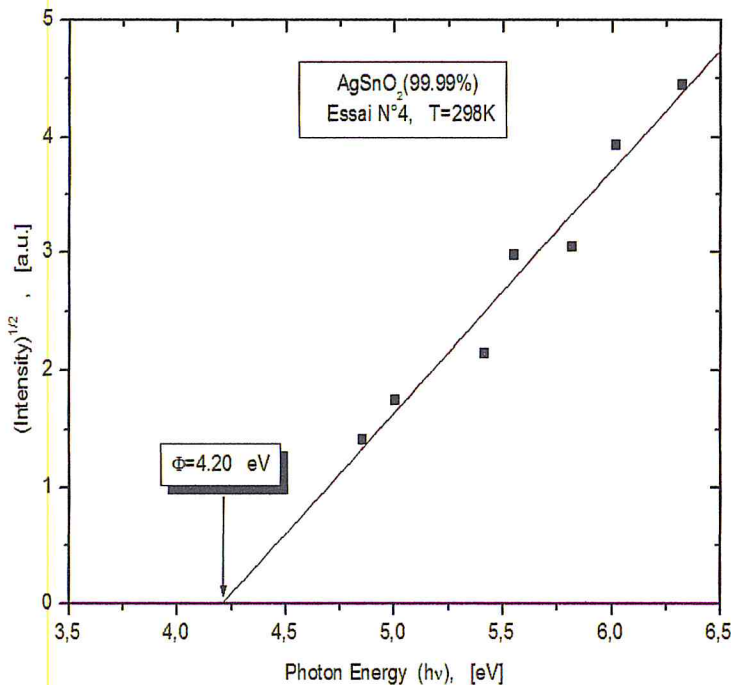
Echantillon B : AgSnO₂ (99.99%)

Essai N° 4, Température de mesure : T=298K

1-Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



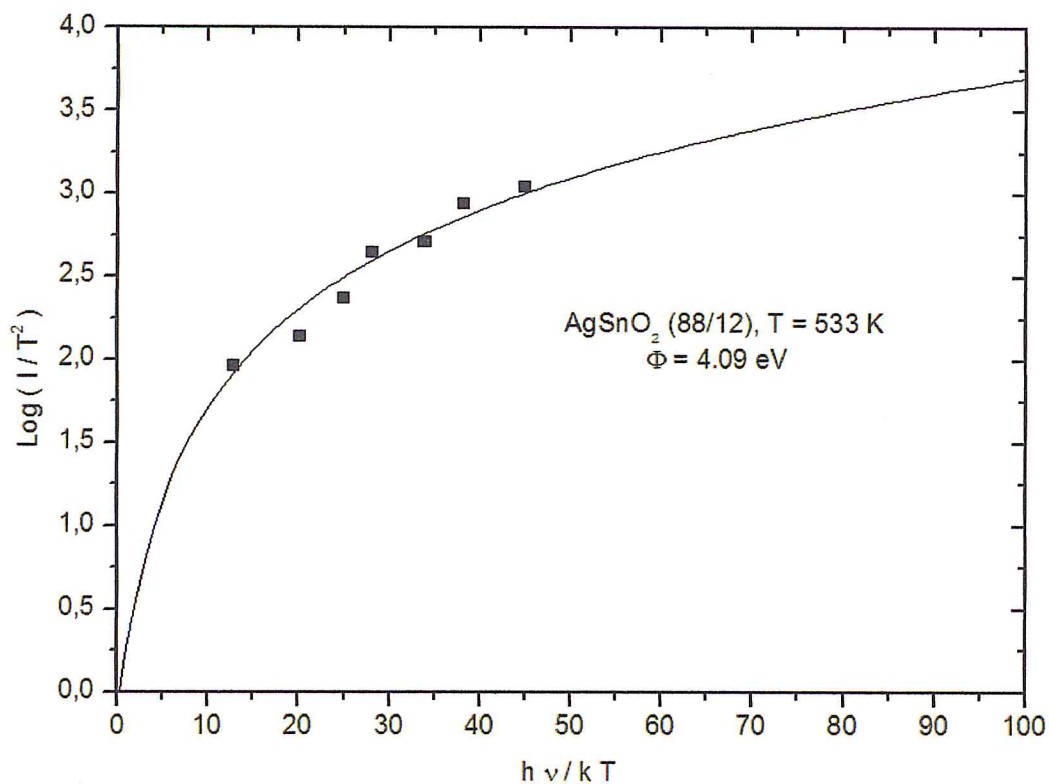
2-Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



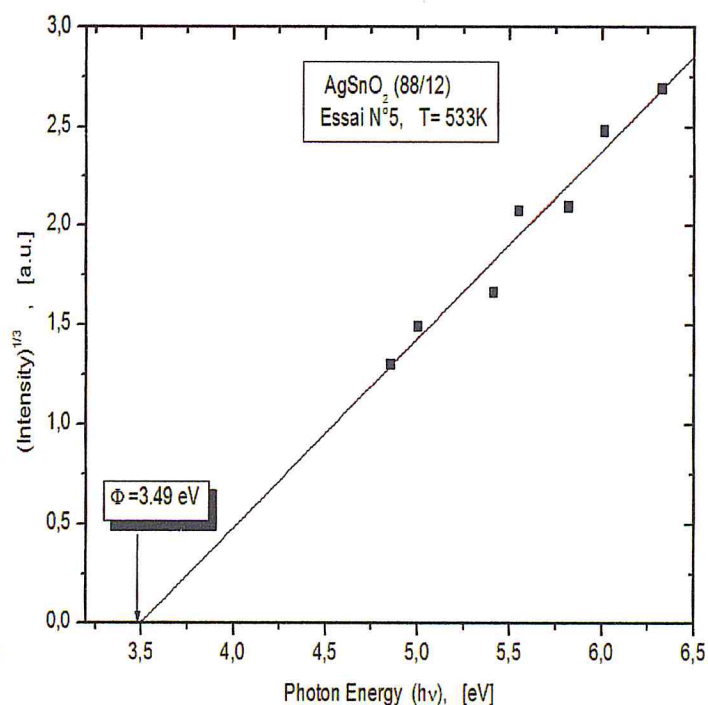
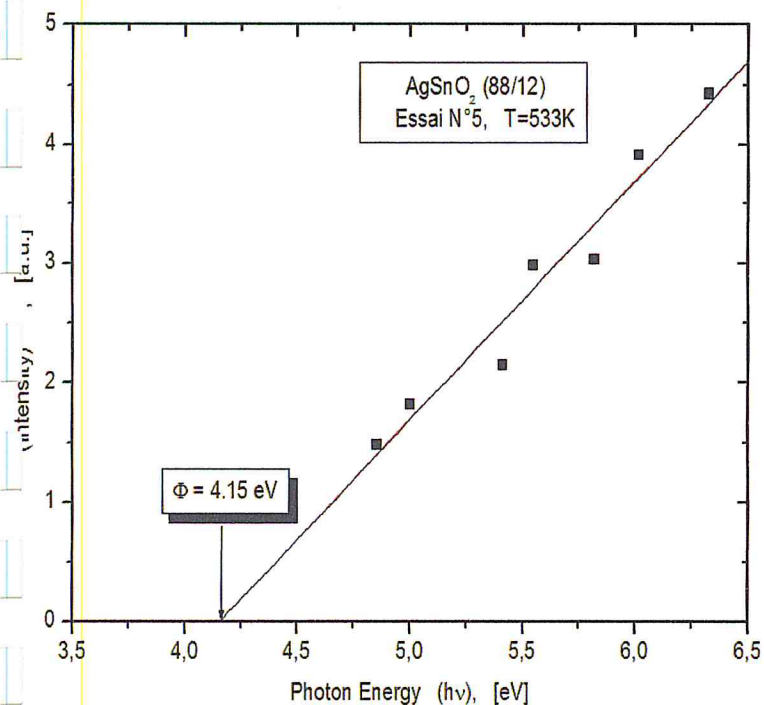
Echantillon B AgSnO_2 (88/12)

Essai N° 5, Température de mesure : $T=533\text{K}$

1-Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



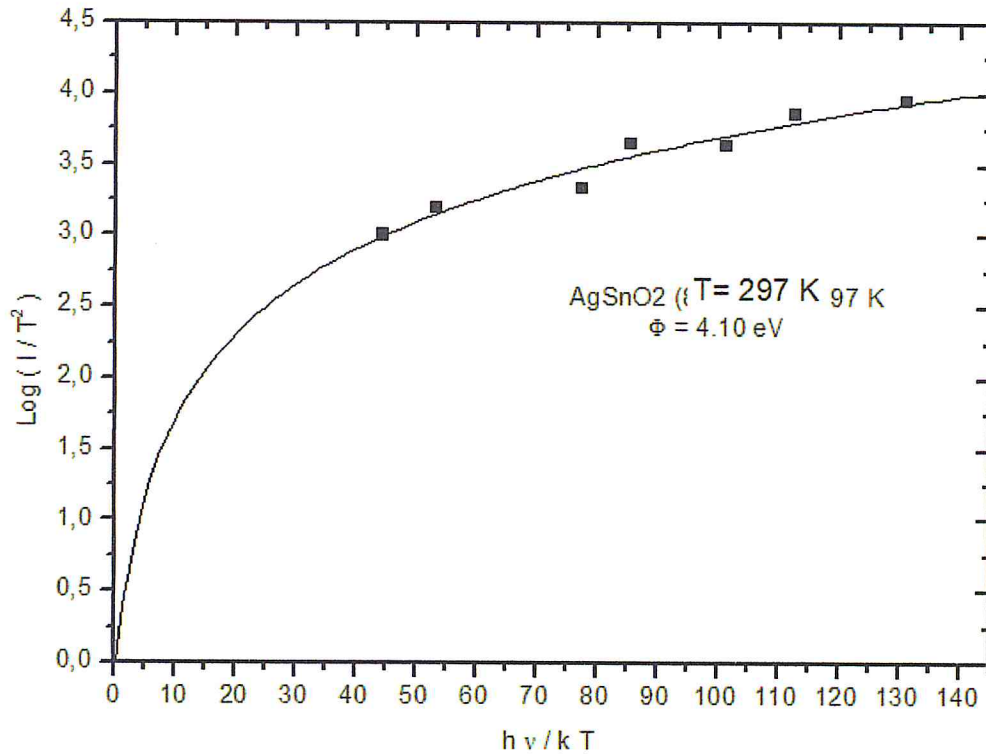
2-Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



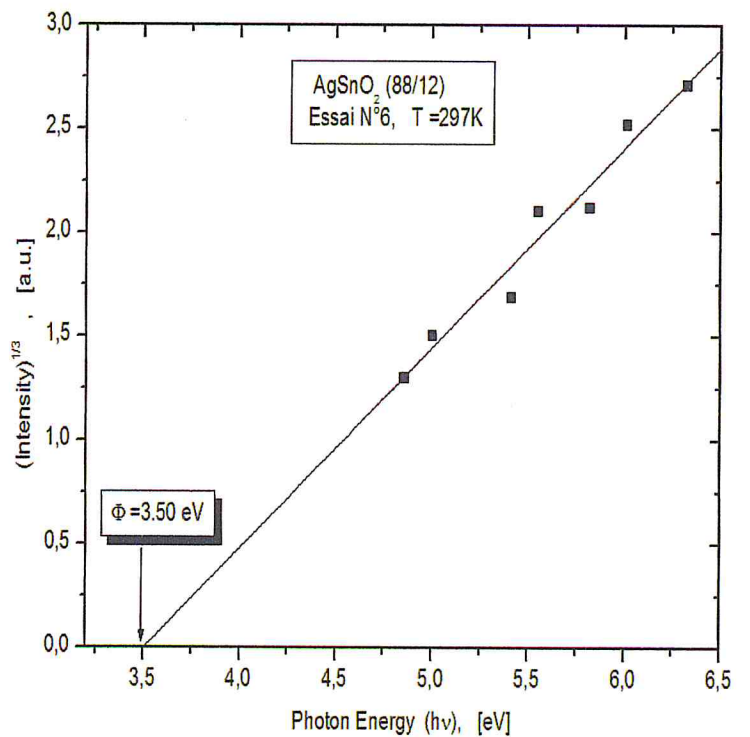
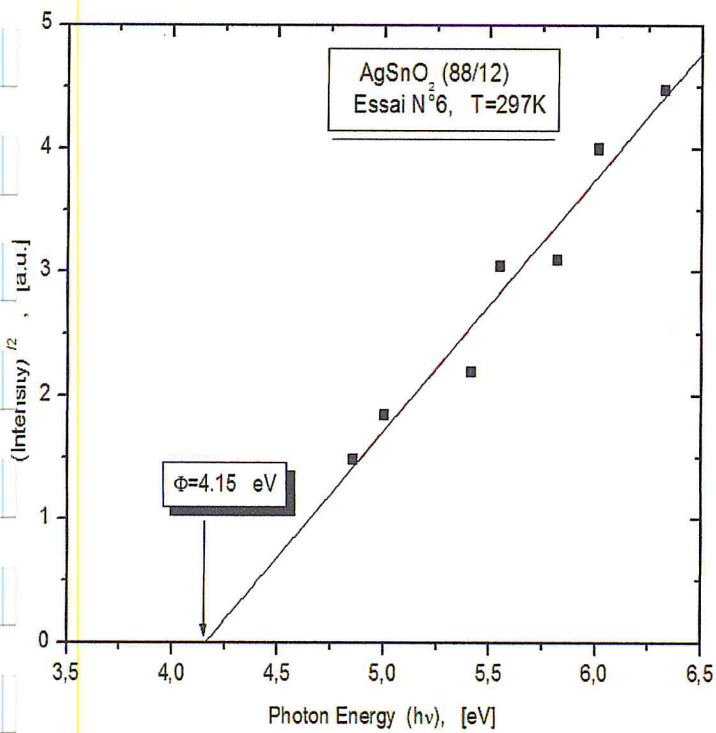
Echantillon B AgSnO₂ (88/12)

Essai N° 6, Température de mesure : T=297K

1-Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



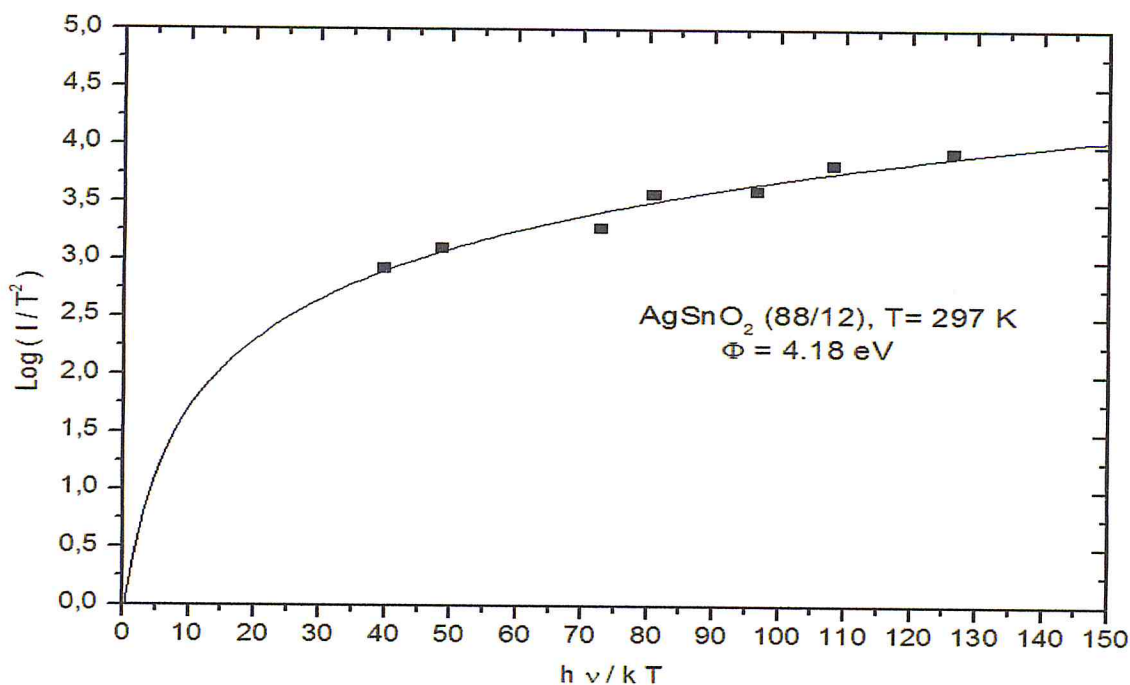
2-Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



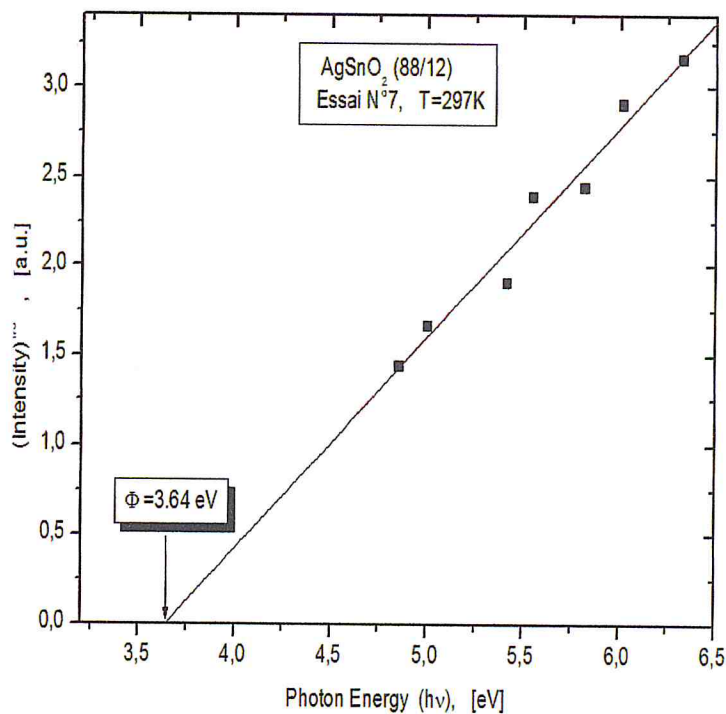
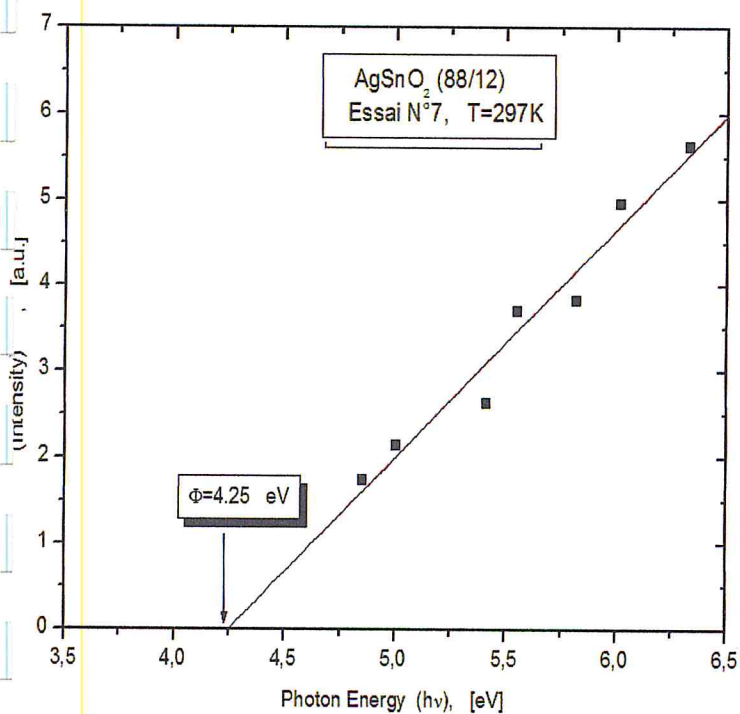
Echantillon B AgSnO₂ (88/12)

Essai N° 7, Température de mesure : T=297K

1-Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



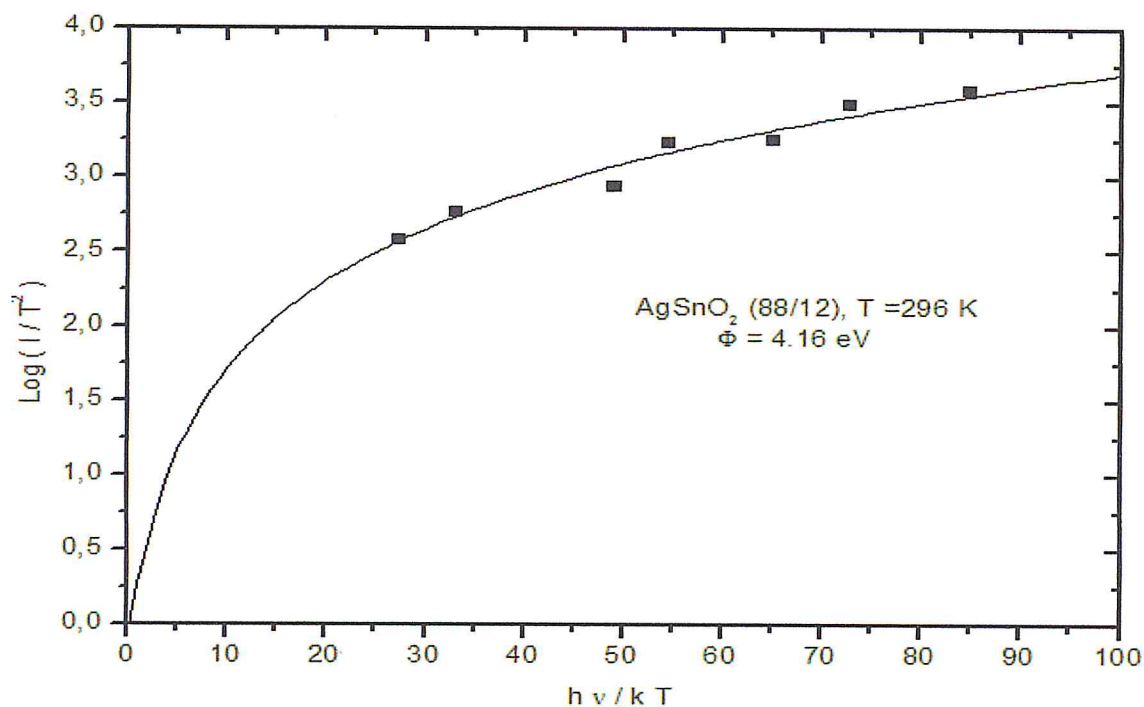
2-Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



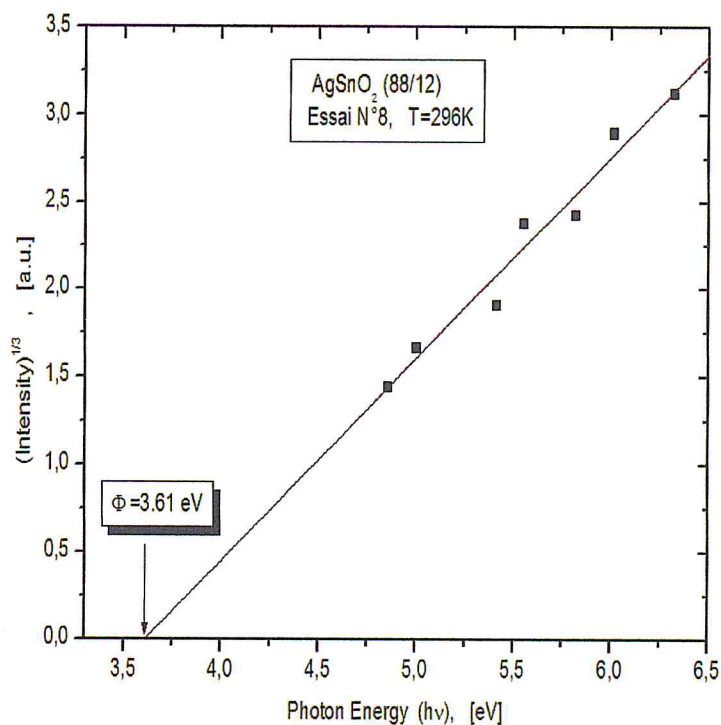
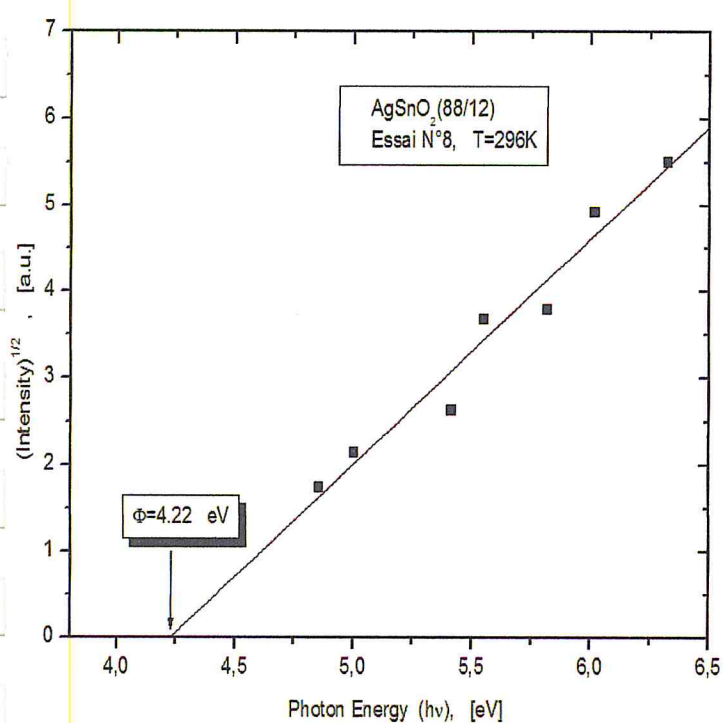
Echantillon B AgSnO_2 (88/12)

Essai N° 8, Température de mesure : $T=296\text{K}$

1-Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



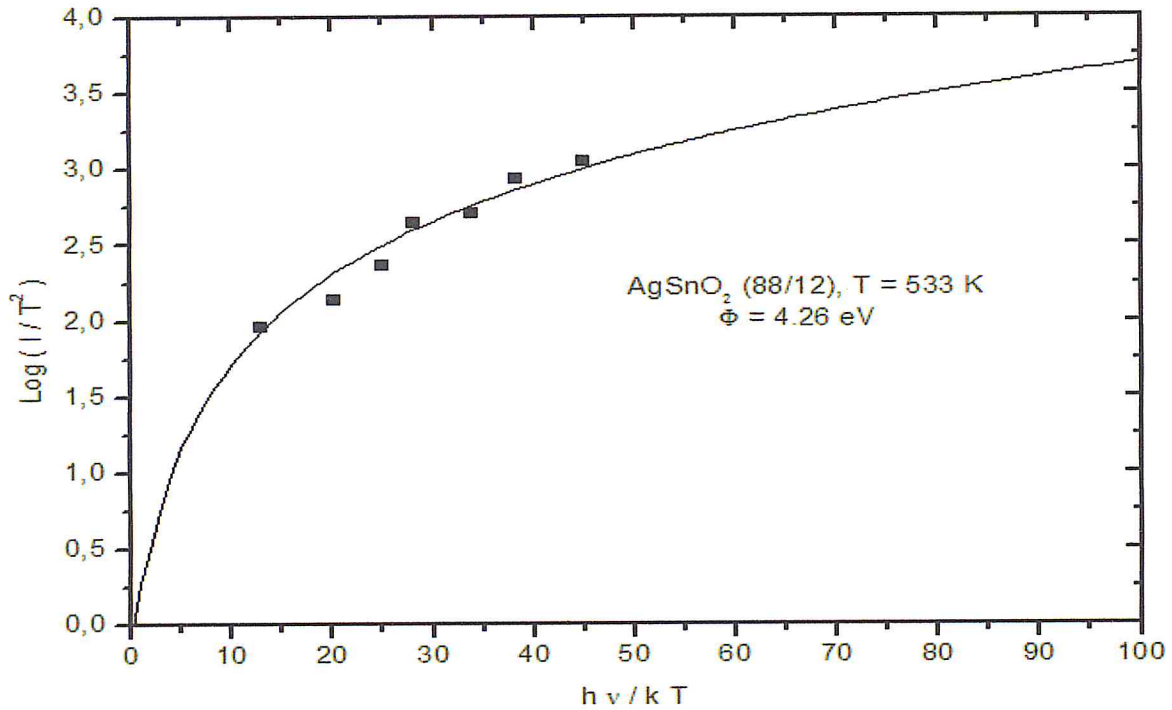
2-Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



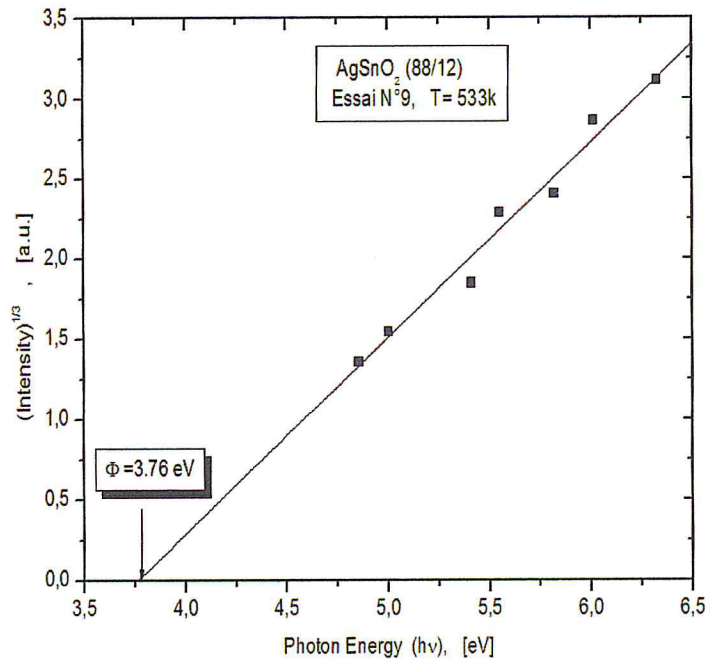
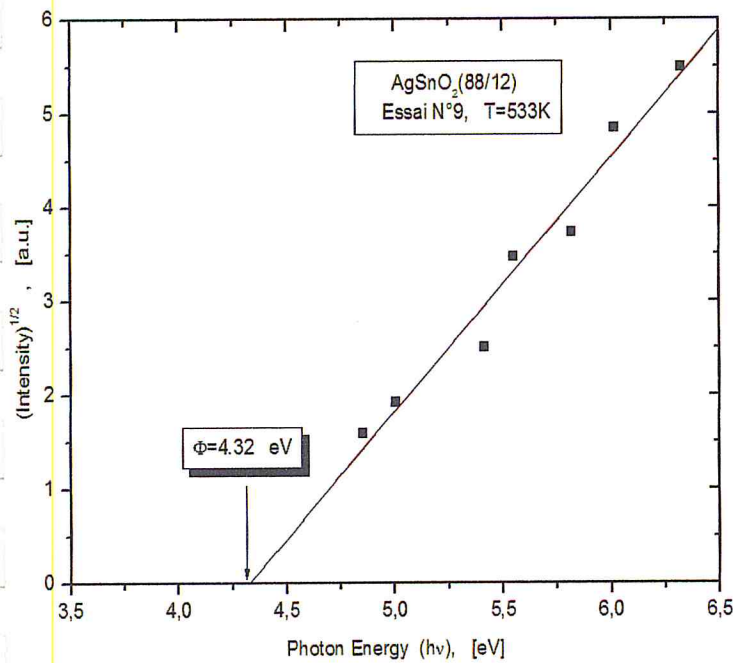
Echantillon B AgSnO_2 (88/12)

Essai N° 9, Température de mesure : $T=533\text{K}$

1-Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



2-Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



Résumé :

Les contacts électriques sont le siège de nombreux phénomènes apparaissant lors de l'ouverture ou de la fermeture des circuits sous courant. Ces phénomènes, de natures très diverses, conduisent à des spécifications très précises des propriétés physiques que doivent présenter les contacts. Ces caractéristiques sont d'ordre électrique, thermo-physique, mécanique ou résultent de contraintes de fabrication et de mise en forme. Les matériaux de contact les plus utilisés comportent une matrice d'argent. Ce sont le plus souvent des composites à matrice métallique, comme l'argent - carbone Ag-C ou l'argent - oxyde d'étain Ag- SnO₂. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'Ag-SnO₂, à l'Ag et à Cu (correspondant au support des pastilles de contact électrique). Nous avons dès lors proposé une évolution avec la température. Le premier chapitre expose les rappels théorique de la photoémission, le deuxième chapitre présente quelques définitions sur les oxydes métalliques en général et ses propriétés, et une définition sur les oxydes transparents conducteurs TCO puis une revue sur le dioxyde d'étain SnO₂ et ses propriétés essentielles. Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus et leur interprétation. A partir des clichés observés par le microscope électronique à balayage (MEB), nous pouvons conclure qu'il y a agglomération des particules dans des morphologies irrégulières, on observe aussi que l'augmentation de la température améliore la cristallinité du matériau et fait augmenter la taille de grains.

Summary:

The electrical contacts are the site of many phenomena that appear when opening or closing circuits in current. These phenomena of very different natures, leading to very precise specifications and physical property requirements for contact. These features are electrical, thermophysical, mechanical or result from manufacturing constraints and formatting. The most used contact materials include a silver matrix. These are mostly metal matrix composites, such as Silver- Carbon Ag-C or silver - tin oxide SnO₂ Ag. We are particularly interested in the Ag-SnO₂ to Ag and Cu (corresponding to the support of electrical contact pads). We have therefore proposed a change with temperature. Not clear!!!. The first chapter presents theoretical photoemission reminders, the second chapter describes some definitions on metal oxides in general and these properties, and a definition on transparent conductive oxide TCO and review the tin dioxide SnO₂ and these essential properties. The third chapter is devoted to the presentation of the results and their interpretation. From observed by scanning electron microscopy (SEM), we can conclude that there is agglomeration of the particles in irregular morphologies, also observed that increasing the temperature enhanced the crystallinity of the material and increases the grain size.

المخلص:

تعتبر نقاط اللحام الكهربائية مقرا للعديد من الظواهر التي تطرأ عند فتح أو إغلاق الدوائر الخاضعة للتيار الكهربائي. هذه الظواهر ذات طبائع جد متنوعة، و تفضي إلى مواصفات دقيقة جدا لخصائص فيزيائية تنطبق على مثل هذه النقاط. كما تكون هذه الخصائص ذات ميزة كهربائية، حرارية و ميكانيكية ناتجة عن جهود التصنيع و التشكيل. إن معظم مواد الوصل و التلحيم الأكثر استخداما تتضمن غالبا من الفضة، و هي تتمثل عادة في مركبات معدنية مثل الفضة - كربون Ag-C أو فضة أو أكسيد القصدير AgSnO₂. و قد تركز اهتمامنا خصوصا بالمركب AgSnO₂ و بالمعدنين Ag و Cu لكونهم يشكلون حوامل بؤر الوصل الكهربائي، و من ثم قمنا بعرض مجرى التطور بفعل تأثير الحرارة.

قدمنا في الفصل الأول تذكيرا لنظرية الإنبعاث الإشعاعي، كما استعرضنا في الفصل الثاني بعض التعاريف العامة حول الأكاسيد المعدنية مع إدراج خواصها، و تعريفها يخص الأكاسيد الموصلة الشفافة TCO، و من ثم لمحة عن مركب ثاني أكسيد القصدير و خصائصه الأساسية. أما الفصل الثالث فهو مكرس لعرض النتائج المحصل عليها مع تقديم تفسير لها.

من خلال معاينة الصور التي تحصلنا عليها بواسطة المسح بالمجهر الإلكتروني، توصلنا إلى الكشف عن وجود تكوم لجسيمات بمرفولوجية غير منتظمة. كما لاحظنا أن ارتفاع في درجة الحرارة يساعد على تبلور المعدن و يزيد من حجم الحبيبات المتشكلة.