



N° d'ordre :

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

Université de M'sila
Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

KABACHE SABAH

THEME

Titre

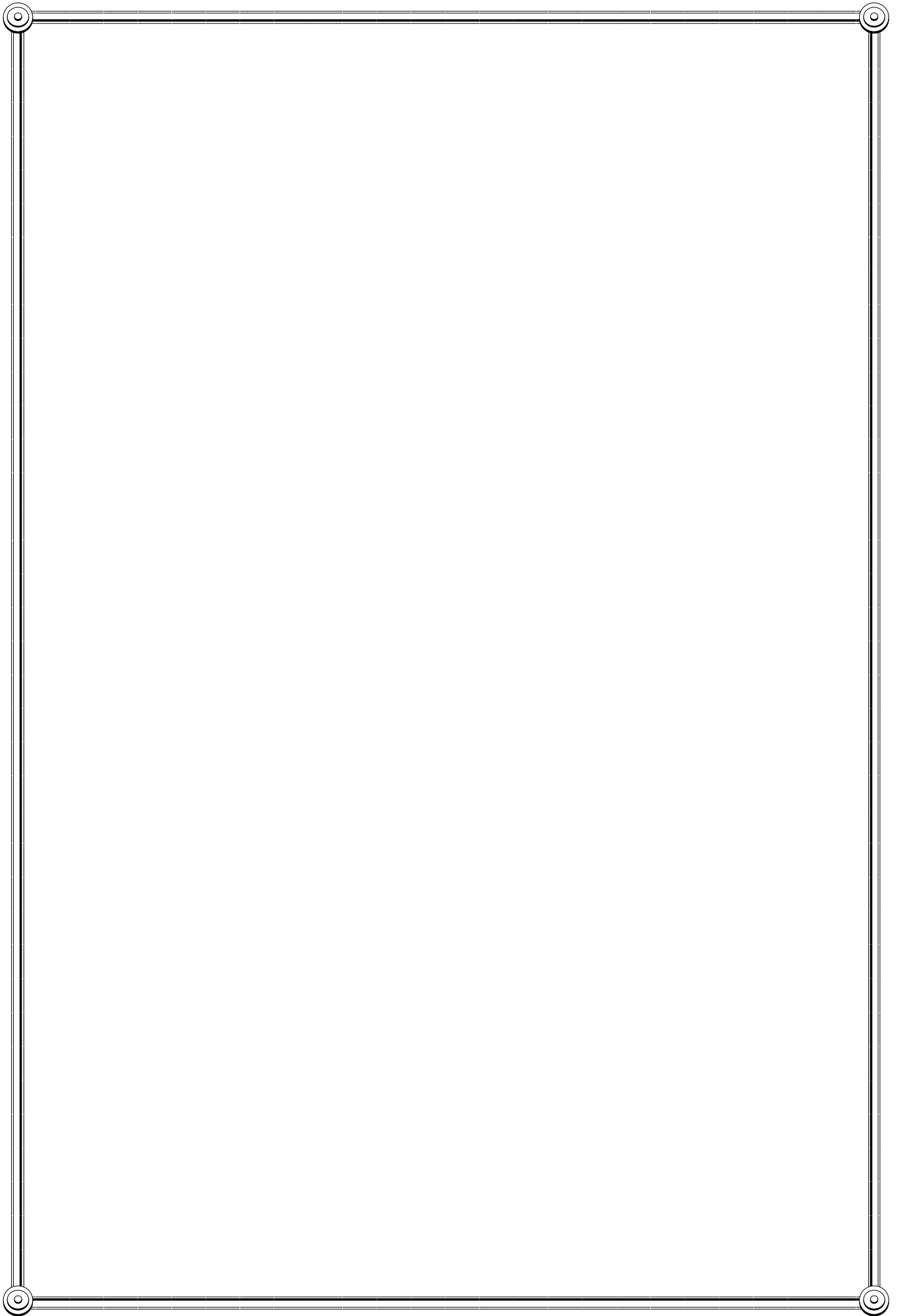
**Propriétés photoélectriques et optiques de surfaces métalliques
polycristallines d'argent**

Soutenue le : 11/06/2014

Devant le jury composé de :

M. SALMI	MCB Univ. de M'sila	Président
M. AKBI	MCA Univ. de Boumerdes	Rapporteur
M. BENHAMIDA	MCA Univ. de M'sila	Examineur
A. BOUCHOU	MAA USTHB (Alger)	Examineur

Promotion Juin 2014



Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur Mohamed AKBI, qui durant cette année, a dirigé ce mémoire.

J'adresse mes plus vifs remerciements à monsieur Mohamed SALMI, Maître de Conférences « B » à l'Université de M'sila, d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de ma thèse .

J'exprime tous mes remerciements à toute la famille pédagogique du master Matériaux. J'associe à ces remerciements tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire par leur aide et surtout par leur bonne humeur.

Et pour finir, je remercie mes proches qui m'ont soutenu dans l'effort : mes parents, mes sœurs, mes frères et surtout MOHMED ET FATIMA qui ont su m'encourager durant toutes ces années et merci aussi à mes amis DJEMAA GANDOZ.

Mille excuses pour tous mes manquements...

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction

générale.....1

Chapitre 1 : Rappels théoriques de la photoémission

1.1	Introduction	6
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.....	20

Chapitre 2 : Effets de la température et du traitement thermique sous ultravide sur le travail de sortie de l'argent polycristallin

2.1	Introduction	22
2.2	Description sommaire du dispositif expérimental.....	24
2.3	Influence de la température	25
2.4	Influence du chauffage sous ultravide.....	29

Chapitre 3 : Effet des arcs électriques dans l'air sur le travail de sortie des contacts en argent polycristallin

3.1	Introduction	33
3.2	Influence des arcs de coupure dans l'air	33
3.3	Observations au MEB et microanalyses par EDS.....	38
3.4	Influence des nanoparticules additives sur l'émission électronique	41

Conclusion générale et perspectives.....	42
Bibliographie.....	43
Annexe.....	44

Introduction générale

La nature du matériau de contact joue un rôle clé pour déterminer les caractéristiques physiques des arcs électriques et en particulier celles liées à l'émission électronique. Les propriétés mécanique et thermodynamique ainsi que les propriétés d'émission électronique de ces alliages complexes restent encore inconnues par manque de données expérimentales précises et fiables.

Le but de ce mémoire est de présenter le développement d'une méthode pour la mesure du travail de sortie photoélectrique des matériaux de contact en argent polycristallin et l'analyse des résultats obtenus dans la thèse de Mr Akbi. Dans un premier essai du dispositif expérimental ultravide, les travaux de sortie des matériaux de contacts en argent pur, l'un des métaux polycristallins les plus utilisés dans les relais, 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.

Les techniques du vide sont indispensables pour obtenir une pression de gaz résiduelle d'environ 5×10^{-9} mbar, permettant des mesures photoélectriques précises et fiables du travail de sortie. Le travail de sortie mesurée à la température ambiante pour un contact polycristallin Ag (tel que disponible dans le commerce) passe de 3,70 eV avant chauffage, à 4,30 eV et finalement se stabilise au voisinage de 4,26 eV après plusieurs traitements thermiques sous vide à 533 K et 773 K. La valeur du travail de sortie obtenu, soit $(4,26 \pm 0,03)$ eV, est en bon accord avec les résultats trouvés dans la littérature. Cela montre que la méthode expérimentale est valide et le dispositif expérimental utilisable.

En outre, les mesures photoélectriques en fonction de la température ont montré une diminution linéaire du travail de sortie du matériau de contact en argent avec l'augmentation de la température, c'est à dire le coefficient de température $\alpha = \frac{d\phi}{dt}$ est constant et négatif :

$$\alpha = -4.58 \cdot 10^{-4} \text{ eV} / \text{K} \text{ dans la gamme de température de l'expérience [300 K – 780 K].}$$

Parmi les matériaux les plus utilisés dans la fabrication des contacts électriques (disjoncteurs, interrupteurs), on cite l'argent et les alliages 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. 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 de phénomènes d'arc. En outre, les calculs théoriques effectués au laboratoire (LAEPT, Clermont –Ferrand, France) ont montré combien il est important de connaître les valeurs du travail de sortie du matériau de la cathode. Dans ce 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 proposé d'abord par Fowler-Nordheim [8] et 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 [4]:

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

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 $\frac{1}{U}$ 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. 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 [8] 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. 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 obtenus 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 spectroscopie de photoélectrons résolue en angle, la méthode de différence de potentiel de contact, la méthode thermo-ionique, la méthode par émission de champ et la diode (un champ de freinage) méthode. Ce n'est pas l'objectif de ce travail de faire un examen complet de toute

la littérature disponible, mais le lecteur qui s'intéresse à plus de détail doit se reporter aux excellents articles de Rivière [8] et Haas / Thomas [8].

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 pauvres. 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 grave que la valeur obtenue du travail de sortie est inutilisable [10]. En outre, lors de l'utilisation d'une sonde de Kelvin [11], la sonde elle-même pourrait modifier son travail de sortie afin 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 contacts.

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.

Ce mémoire présente l'analyse des résultats des travaux expérimentaux réalisés par Mr Akbi, dont le but a été, outre l'utilisation d'un système photoélectrique fiable, associé à une source de radiations ultra-violettes monochromatiques, la mesure par effet photoélectrique du travail de sortie de contacts en argent pur utilisés dans les disjoncteurs commerciaux. 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 est par définition l'émission d'électrons par un métal sous l'action de radiations lumineuses. Plus généralement, l'effet photoélectrique recouvre plusieurs phénomènes d'interactions de la lumière et de la matière, où des photons cèdent leur énergie à des électrons. On distingue ainsi l'effet photoélectrique externe, appelé aussi photoémission, et l'effet photoélectrique interne qui comprend la photoconductivité, l'effet photovoltaïque et la photo-ionisation. L'effet photoélectrique fut découvert en 1887 par Heinrich Hertz, lors de ses travaux sur l'électromagnétisme. En 1900, le physicien allemand Lenard montra que seules les radiations de faible longueur d'onde peuvent provoquer la photoémission, quelle que soit l'intensité du rayonnement incident. Cette caractéristique du phénomène ne pouvait s'expliquer à la lumière de la physique classique, qui considère le rayonnement électromagnétique comme une onde.

Mais en 1905, Einstein parvint à interpréter ces résultats grâce à la théorie des quanta formulée quelques années plus tôt par Planck. Il proposa en effet de concevoir la lumière comme un flux de particules (les photons), dotées d'une énergie dépendant de la longueur d'onde du rayonnement, et non de son intensité. Ainsi, chaque photon possède une énergie E , telle que $E = h\nu$, où h est la constante de Planck et ν la fréquence du rayonnement. Einstein comprit que l'effet photoélectrique se traduit par l'absorption de certains photons par le métal : si l'énergie d'un photon est supérieure à l'énergie liant un électron à un atome du métal, cet électron peut alors quitter son orbitale atomique, acquérant une énergie cinétique et créant un courant électrique. Grâce à ses travaux sur l'effet photoélectrique, Einstein reçut le prix Nobel de physique en 1921 et contribua fortement, par ses explications, au développement de la théorie quantique.

Depuis sa découverte par Hertz au XIX^{ème} siècle, la photoémission n'a cessé d'être liée au développement de la physique et à celui des techniques et technologies de l'industrie électronique. En effet, si elle a été découverte par l'un des derniers grands physiciens classiques, alors qu'on ignorait encore l'électron, elle fût associée directement à la naissance

de la physique moderne grâce à Einstein qui introduisit la notion révolutionnaire de photon et de seuil photoélectrique.

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, en mécanique quantique, le travail de sortie est l'énergie minimum, mesurée en électronvolts, nécessaire pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi d'un métal jusqu'à un point situé à l'infini en dehors du métal (niveau du vide). Le travail de sortie est approximativement la moitié de l'énergie d'ionisation d'un atome libre du même métal.

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 1.1).

Il convient de définir le travail de sortie des électrons d'un métal à partir du modèle des électrons libres [1]. 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.

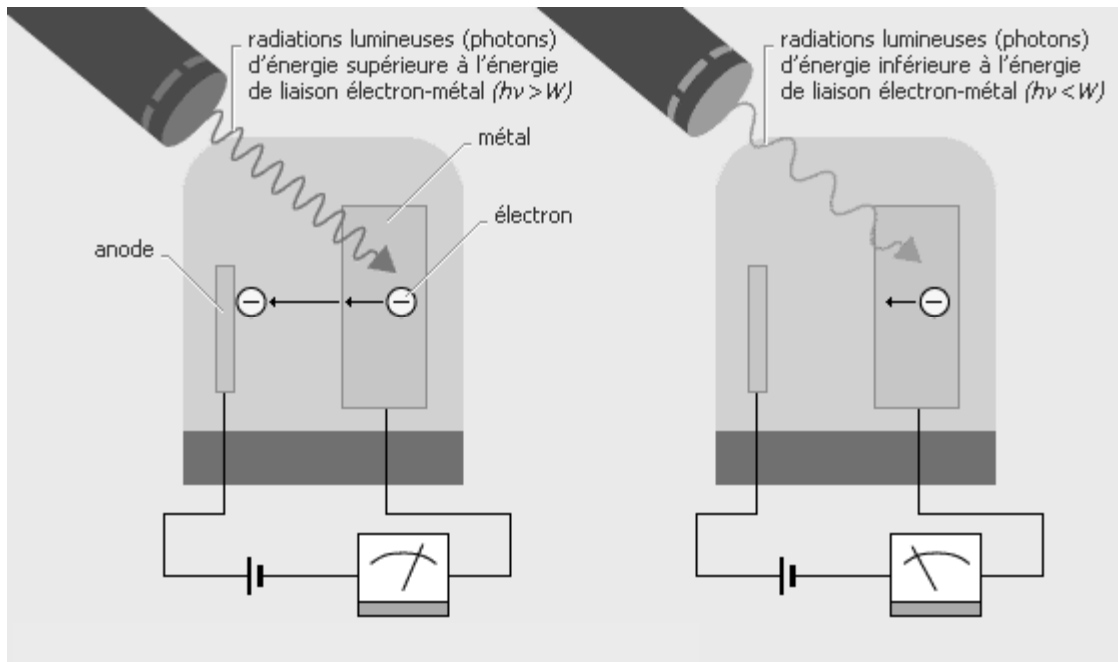


Figure 1.1 : Principe de fonctionnement d'une cellule photoélectrique

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 1.2), 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.

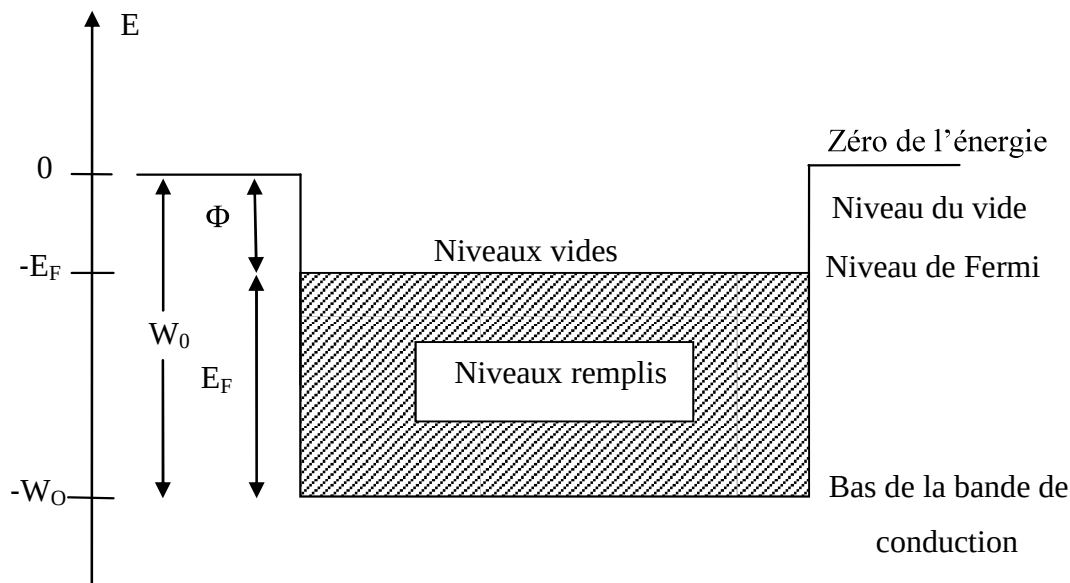


Figure 1.2 : Distribution de l'énergie des électrons de conduction d'un métal dans le modèle des électrons libres.

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.

Dans un métal, le nombre des électrons qui sont capables de franchir la barrière de potentiel et de sortie dans le vide augmente rapidement avec l'élévation de la température T , en accord avec l'équation de Richardson-Dushman :

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

Par conséquent le travail de sortie, Φ peut être tiré de la pente de la droite obtenue en traçant $\ln \frac{1}{T^2}$ en fonction de $\frac{1}{T}$. Pour obtenir des déterminations précises de Φ , des corrections doivent être faites pour tenir compte des faibles variations de Φ avec la température, de l'influence du champ électrique accélérateur permettant à l'anode de collecter les électrons (effet Schottky). Cette méthode s'applique principalement pour les métaux à points de fusion élevés. Ce n'est pas le cas de l'argent et de ses composites.

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 $\left[\Phi = h\nu_s = \frac{hc}{\lambda_s} \right]$. 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.

Des courbes typiques de distributions spectrales du courant photoélectrique par unité d'intensité lumineuse pour des contacts vierges d'argent (pureté 99,99%) et de nickel (pureté 99,99%) à la température ambiante, ayant subi un dégazage et un traitement thermique sous ultravide sont donnés dans la Figure 1.3. En première approximation, on peut supposer que les courbes observées représentent la sensibilité photo-électrique du métal aux températures mentionnées ci-dessus en fonction d'une radiation monochromatique de différentes longueurs d'ondes.

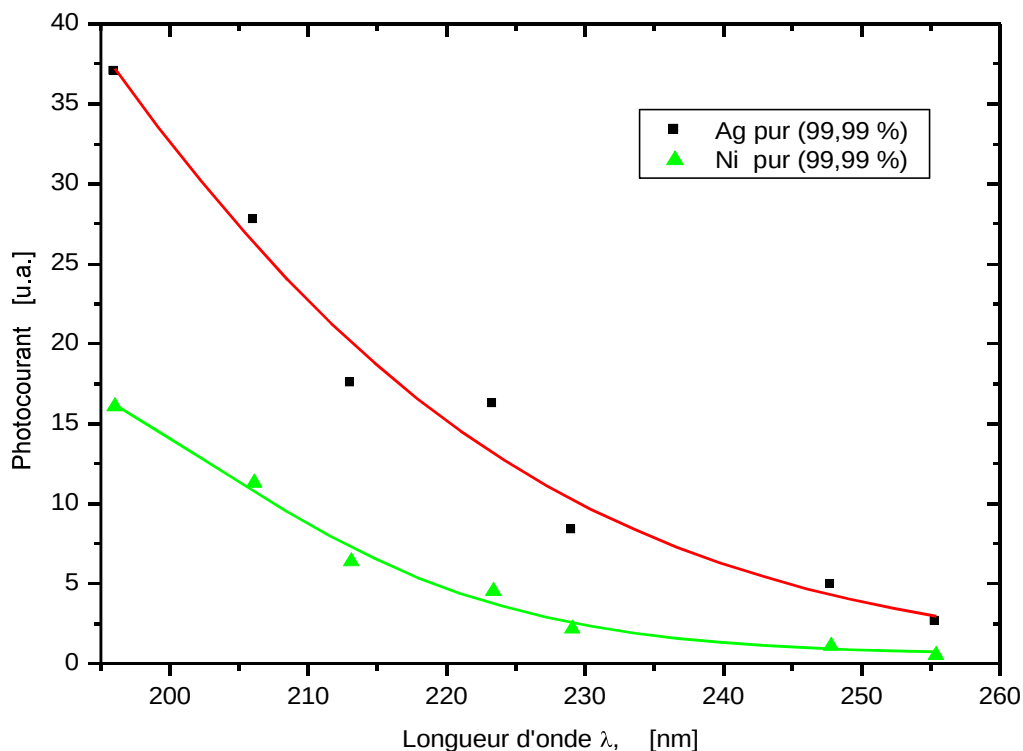


Figure 1.3 : Courbes de distribution spectrales du courant photoélectrique par unité d'intensité lumineuse pour des contacts vierges d'argent (pureté 99,99%) et de nickel (pureté 99,99%), ayant subi un dégazage et un traitement thermique sous ultravide, à la température ambiante et une pression des gaz résiduels $P = 1.4 \times 10^{-7}$ mbar [6].

b) Mesure du rendement quantique en fonction de la température

Par extension de la théorie de Fowler, Dubridge [2] 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 [3] 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 1.4).
- 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.

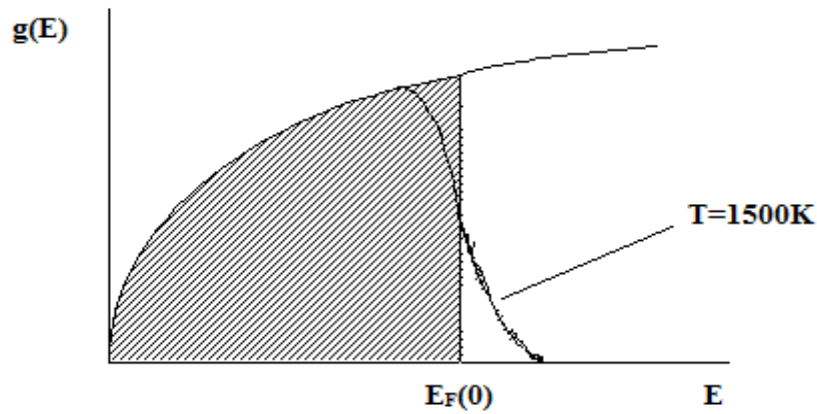


Figure 1.4 : Densité d'état en fonction de l'énergie.

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 :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/kT}} \quad (1.2)$$

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 :

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \cdot \nabla^2 \Psi = E \Psi \quad (1.3)$$

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

$$\Psi = \text{Cte} \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.4)$$

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

$$|\vec{k}| = k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.5)$$

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 :

$$\Psi = \left(\frac{1}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.6)$$

– 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 :

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

$$\text{D'où :} \quad \Psi(x, y, z) = L^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{i2\pi(n_x x + n_y y + n_z z)}{L}} \quad (1.7)$$

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

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

L'énergie se calcule donc aisément :

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = n^2 \frac{\hbar^2}{2m\tau^2/3} \quad (1.8)$$

$$\text{où } \tau = L^3 \text{ et } n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2.$$

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 :

$$g(E) = \frac{2\pi}{\hbar^3} (2m^*)^{3/2} E^{1/2} \quad (1.9)$$

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

$$\frac{4\pi}{\hbar^3} (2m^*)^{3/2} E^{1/2} \frac{dE}{1 + e^{(E-E_F)/kT}} \quad (1.10)$$

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

$$dn = \frac{8\pi m^3}{\hbar^3} v^2 \frac{1}{1 + e^{(\frac{1}{2}mv^2 - E_F)/kT}} dv \quad (1.11)$$

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

On obtient :

$$dn = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \frac{dv_x dv_y dv_z}{e^{\frac{\left[\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) - E_F \right]}{kT}} + 1} \quad (1.12)$$

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 :

$$\frac{1}{2} m v_x^2 + h\nu \geq \Phi + E_f \quad (1.13)$$

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 (12) :

$$n = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int_{v_{x \min}}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{v_x dv_x dv_y dv_z}{e^{\left[\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) - E_F \right] / kT} + 1} \quad (1.14)$$

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 du s'écrit :

$$\begin{aligned} n &= 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int_{v_{x \min}}^{\infty} v_x dv_x \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \frac{\rho d\rho d\theta}{e^{\left\{ \frac{1}{2} m (v_x^2 + \rho^2) - E_F \right\} / kT} + 1} \\ &= \frac{4\pi kT}{m} \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int_{v_{x \min}}^{\infty} \ln \left\{ 1 + e^{\left(E_F - \frac{1}{2} m v_x^2 \right) / kT} \right\} v_x dv_x \end{aligned} \quad (1.15)$$

En posant: $w = \exp \left[\frac{E_f - \frac{1}{2} m v_x^2}{kT} \right]$

On obtient : $-\frac{dw}{w} = \frac{m v_x}{kT} dv_x = \frac{dE_x}{kT}$,

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

Alors n s'écrit : $n = \frac{4\pi m kT}{h^3} \int_{E_{x \min}}^{+\infty} \ln \left\{ 1 + \exp \left(\frac{E_f - E_x}{kT} \right) \right\} dE_x \quad (1.16)$

Notons w_0 la valeur de w pour $E_{x \min} = \frac{1}{2} m v_{x \min}^2$

$$w_0 = \exp\left[\frac{h\nu - \Phi}{kT}\right] = \exp\left[\frac{h(\nu - \nu_0)}{kT}\right] \quad (1.17)$$

Donc
$$n = \frac{4\pi m (kT)^2}{h^3} \int_0^{w_0} \frac{\ln(1+w)}{w} dw \quad (1.18)$$

La densité de courant est :

$$J_x = \gamma en = \gamma \frac{4\pi em (kT)^2}{h^3} \int_0^{w_0} \frac{\ln(1+w)}{w} dw \quad (1.19)$$

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

On pose : $\mu = \frac{h(\nu - \nu_0)}{kT}$, alors $w_0 = e^\mu$

et : $y = \frac{1}{kT} \left[-(W_s + E_f) + h\nu + \frac{1}{2} m V_x^2 \right],$

avec $y > 0$ d'après l'équation (12)

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

Donc :

$$f(\mu) = \int_0^{\omega_0} \frac{\ln(1+\omega)}{\omega} d\omega = \int_0^\infty \ln(1 + e^{\mu-y}) dy \quad (1.20)$$

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

a. $\mu < 0$ ($\nu < \nu_0$) : 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 :

$$f(\mu) = e^\mu - \frac{e^{2\mu}}{2^2} + \frac{e^{3\mu}}{3^2} - \dots \quad (1.21)$$

b. $\mu > 0$ ($\nu > \nu_0$) :

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

Pour $y < \mu$ on peut écrire :

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

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

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

Alors on obtient :

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \frac{1}{2}\mu^2 + \int_0^\mu \left[e^{-y'} - \frac{1}{2}e^{-2y'} + \frac{1}{3}e^{-3y'} - \dots \right] dy' \\
 &= \frac{1}{2}\mu^2 + \left[\frac{1-e^{-\mu}}{1} - \frac{1-e^{-2\mu}}{2^2} + \frac{1-e^{-3\mu}}{3^2} - \dots \right] \\
 &= \frac{1}{2}\mu^2 + \frac{\pi^2}{12} - \left\{ e^{-\mu} - \frac{e^{-2\mu}}{2^2} + \frac{e^{-3\mu}}{3^2} \right\}
 \end{aligned}$$

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

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 :

$$f(\mu) = \frac{1}{2}\mu^2 + \frac{\pi^2}{6} - \left\{ e^{-\mu} - \frac{e^{-2\mu}}{2^2} + \frac{e^{-3\mu}}{3^2} - \dots \right\} \quad (1.22)$$

La densité de courant s'écrit alors :

$$J_x = \gamma \frac{4\pi em(kT)^2}{h^3} f(\mu) = \gamma A_0 T^2 f\left(\frac{h(v-v_0)}{kT}\right) \quad (1.23)$$

$$\text{où : } f(\mu) = e^\mu - \frac{e^{2\mu}}{2^2} + \frac{e^{3\mu}}{3^2} - \dots \quad (\mu < 0)$$

$$= \frac{1}{2}\mu^2 + \frac{\pi^2}{6} - \left[e^{-\mu} - \frac{e^{-2\mu}}{2^2} + \frac{e^{-3\mu}}{3^2} - \dots \right] \quad (\mu > 0)$$

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

On remarque que lorsque $v = 0$

$$J_x = \gamma A_0 T^2 \left[e^{-\frac{hv_0}{kT}} - \frac{e^{-\frac{2hv_0}{kT}}}{2^2} + \frac{e^{-\frac{3hv_0}{kT}}}{3^2} - \dots \right] \quad (1.24)$$

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

$$J_x \approx \gamma A_0 T^2 e^{-\frac{hv_0}{kT}} = AT^2 e^{-\frac{\Phi}{kT}} \quad (\text{Équation de Richardson}) \quad (1.25)$$

1.2.3 Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler :

La méthode expérimentale est basée sur la théorie de Fowler [3]. Fowler a développé une théorie de la distribution d'énergie des électrons, basée sur l'hypothèse que les électrons libres dans un métal obéissent à la statistique de Fermi-Dirac. Si une cathode métallique est éclairée par de la lumière ultraviolette de fréquence ν , alors la théorie de Fowler de l'effet photo-

électrique de surface des métaux conduit à l'équation suivante pour le photocourant I qui atteint l'anode filiforme en platine :

$$I = \gamma \cdot \frac{4\pi em (kT)^2}{h^3} \cdot f(\mu) = \gamma A_0 T^2 f\left(\frac{h(\nu - \nu_0)}{kT}\right)$$

$$= \gamma A_0 T^2 f\left(\frac{\pi^2}{6} + \frac{1}{2}\mu^2 - \left(e^{-\mu} - \frac{e^{-2\mu}}{2^2} + \frac{e^{-3\mu}}{3^2} - \dots\right)\right) \quad (1.26)$$

où A_0 est la constante thermoionique de Dushman, T la température absolue de la surface émettrice, γ est la probabilité de photoionisation, et $f(\mu)$ est une fonction croissante de la variable :

$$\mu = \frac{h(\nu - \nu_0)}{kT} \quad (1.27)$$

À partir des résultats expérimentaux, on utilise l'équation (1.26) pour la détermination d'une part, du travail de sortie $\Phi = h\nu_0$ de la surface de la cathode en métal et de la constante $A = \gamma A_0$, d'autre part. A cet effet, la méthode de Fowler peut être utilisée pour l'analyse graphique des courbes expérimentales. En prenant les logarithmes de l'équation (1.26), on a :

$$\left. \begin{aligned} \text{Log}\left(\frac{I}{T^2}\right) &= \text{Log } A + \text{Log } f(\mu) \\ &= B + F(\mu) \end{aligned} \right\} \quad (1.28)$$

où B est une constante indépendante de la fréquence ν et de la température T . La constante B représente le rendement photoélectrique de la surface; il dépend de l'absorption optique de l'échantillon et le rendement photoélectrique de la surface ainsi que de la probabilité d'échappement des photoélectrons. $F(\mu) = \text{Log } f(\mu) = \text{Log } f\left(\frac{h(\nu - \nu_0)}{kT}\right)$ est une fonction universelle de μ ; elle a la même forme pour tous les métaux et toutes les températures.

La courbe théorique de Fowler est tracée en fonction de μ . Lorsque les valeurs observées du photocourant I sont tracées sous la forme de $\text{Log}\left(\frac{I}{T^2}\right)$ en fonction de $\frac{h\nu}{kT}$, elles devraient donner une courbe ayant la même forme que la courbe théorique $F(\mu)$ par rapport à μ . Ces deux courbes sont de formes similaires; la courbe expérimentale $\text{Log}\left(\frac{I}{T^2}\right)$ doit, après un déplacement parallèle à elle-même, coïncider avec la courbe théorique $F(\mu)$.

La translation verticale nécessaire pour faire coïncider les deux courbes donne B , mais elle est peu importante, alors que la translation horizontale, égale à $\frac{h \nu_0}{kT}$, donne la fréquence de seuil ν_0 et par conséquent le travail de sortie Φ de la surface du métal. La détermination du décalage horizontal permet de trouver la fréquence de seuil et par conséquent la longueur d'onde de seuil λ_0 . Toutefois, cette procédure dépend de l'appréciation et du bon jugement de l'observateur ainsi que de son tact et de son sens intuitif de ce qui est juste ou appropriée.

Afin de minimiser ces erreurs et d'exploiter rapidement les résultats de nos mesures, nous avons développé une méthode informatisée. Le logiciel créé transfère les dépendances spectrales expérimentales des photocourants vers la courbe théorique de Fowler en utilisant la méthode des moindres carrés.

A cet effet, il est nécessaire d'introduire dans le programme d'ordinateur les données expérimentales suivantes: la température de l'échantillon (qui doit être maintenue fixe au cours de l'expérience), la longueur d'onde du rayonnement incident et le photocourant correspondant. Ensuite, il serait possible de superposer les deux courbes, et d'obtenir le travail de sortie et la constante de Fowler B . 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 1.5.

La méthode graphique de Fowler (Figure 1.5) 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 nombre important de résultats expérimentaux obtenus par plusieurs auteurs démontre que la méthode de Fowler de courbes isothermes est largement utilisée et appliquée. Le dispositif expérimental permettant la détermination photoélectrique du travail de sortie des matériaux de contact suivant leur utilisation industrielle est décrit ailleurs [4, 5, 8]. Nous avons rassemblé dans le tableau 1.1 toutes les données à partir desquelles une telle analyse peut être faite.

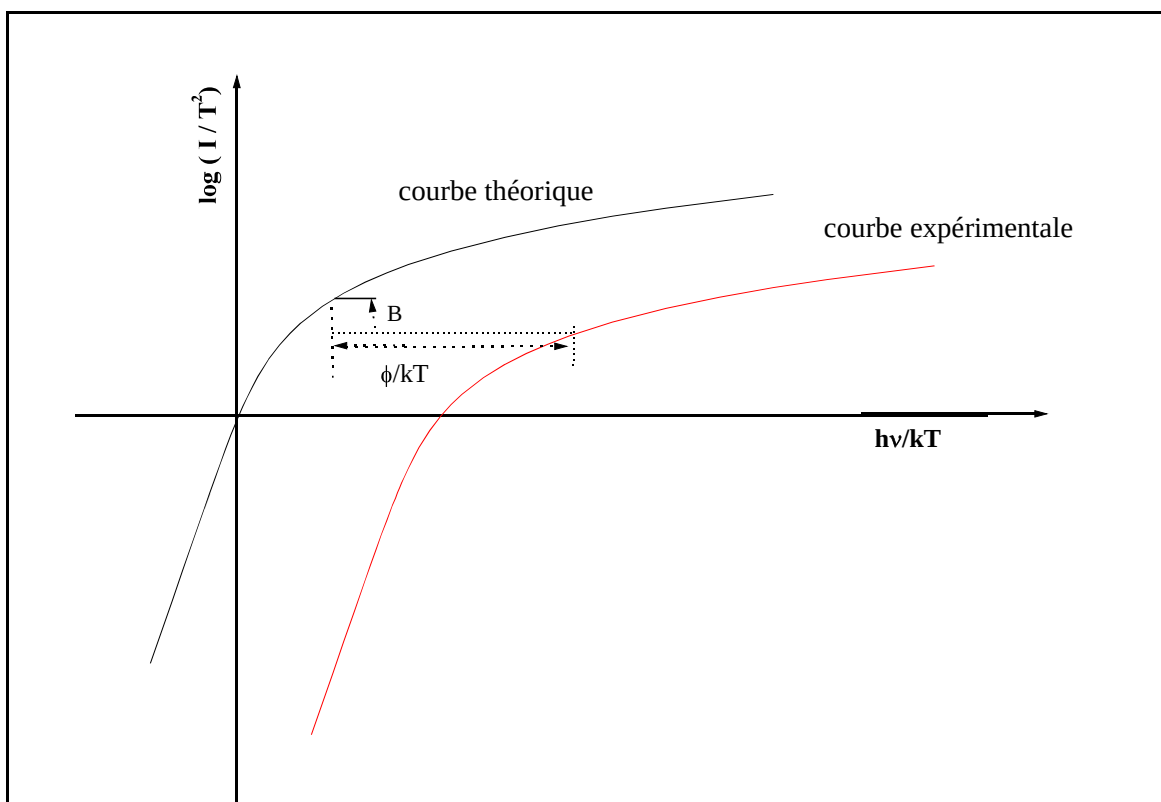


Figure 1.5 : Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler.

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			
Cuivre pur (99,99%)	297	196	21.8	247.4	-15.60	173	280.1	4.43
		206.1	16.2	235.2	-15.75			
		213.1	9.8	227.3	-15.95			
		223.4	8.1	216.8	-16.05			
		229.1	4.2	211.3	-16.30			
		247.8	1.5	195.7	-16.70			
		255.4	1.1	189.8	-16.90			
Nickel pur (99,99)	297	196	16.1	247.4	-15.75	176.2	275.2	4.51
		206.1	11.3	235.2	-15.90			
		213.1	6.4	227.3	-16.15			
		223.4	4.55	216.8	-16.30			
		229.1	2.2	211.3	-16.60			
		247.8	1.1	195.7	-16.90			
		255.4	0.55	189.8	-17.20			

Tableau 1.1: Mesure du courant photoélectrique pour Ag, Cu et Ni [5].

Les courbes de Fowler correspondantes, pour Ag, Cu et Ni, sont représentées sur la figure 1.6.

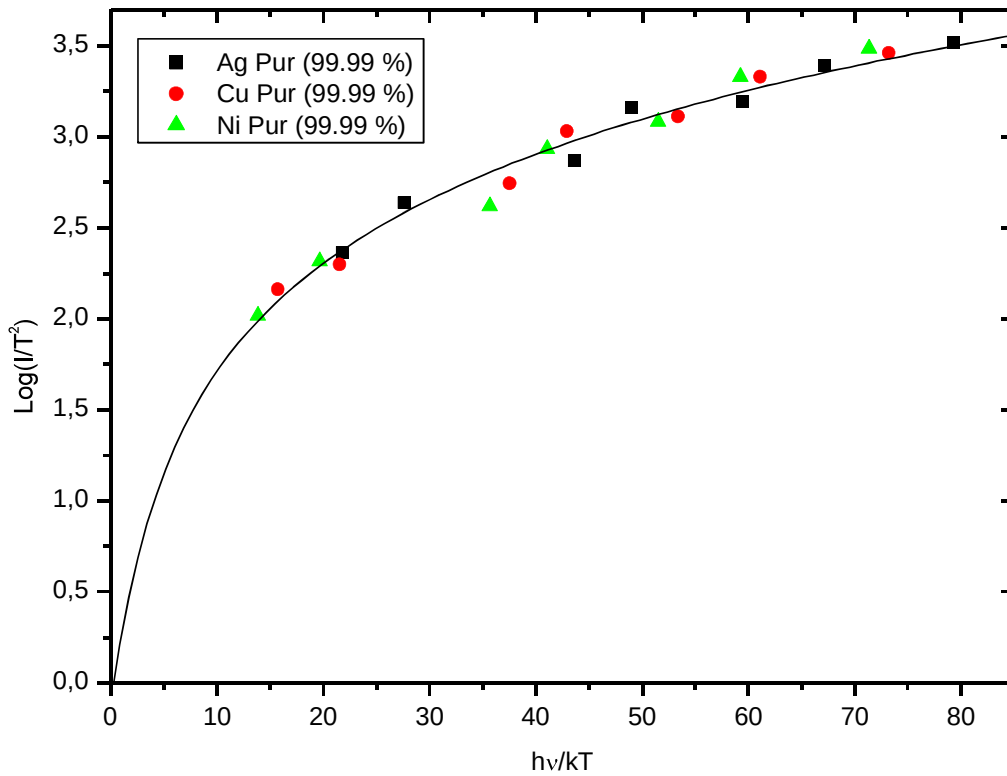


Figure 1.6 : Comparaison de la courbe théorique de Fowler obtenue avec l'équation (1.26), avec les mesures effectuées à $T = 297 \text{ K}$ et $P = 1.4 \times 10^{-7} \text{ mbar}$, pour les matériaux de contact en ■ : Ag, ● : Cu, ▲ : Ni [5].

1.2.4 Méthode graphique simplifiée des courbes linéarisées de Fowler :

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

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\pi^2}{6} + \frac{1}{2} \mu^2 - \left(e^{-\mu} - \frac{e^{-2\mu}}{2^2} + \frac{e^{-3\mu}}{3^2} - \dots \right) \right) = 0 \quad (1.29)$$

de sorte que l'équation simplifiée conduit à :

$$I = \gamma \cdot \frac{4\pi em}{h^3} \cdot \frac{1}{2} (h\nu - \Phi)^2 = M(h\nu - \Phi)^2 \quad (1.30)$$

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 (1.30), sous la forme

$$\sqrt{I} = \sqrt{M} \cdot (h\nu - \Phi) \quad (1.31)$$

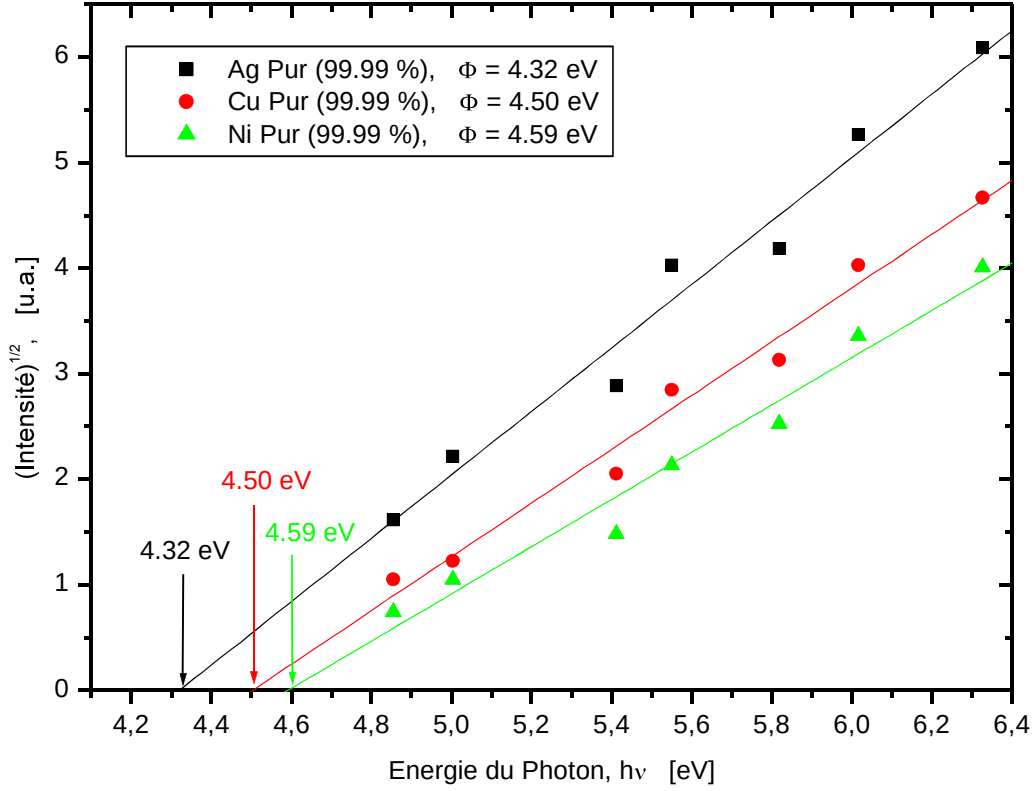


Figure 1.7 : Courbes linéarisées de Fowler (obtenues avec l'équation (1.31)) de la racine carrée du courant photoélectrique en fonction de l'énergie d'un photon à $T = 297$ K et $P = 1.4 \times 10^{-7}$ mbar, pour les matériaux de contact en $\blacksquare$: Ag, $\bullet$: Cu, $\blacktriangle$: Ni [5].

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 $T = 0$ K de l'équation de Fowler est maintenant systématique [20 - 22]. 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 .

Chapitre 2

Effets de la température et du traitement thermique sous ultravide sur le travail de sortie de l'argent polycristallin

2.1 Introduction

Le travail de sortie est une caractéristique importante de l'état de surface des métaux et des alliages ; il détermine leurs propriétés d'émission électronique [1, 10, 11]. Le travail de sortie, désigné par Φ et mesuré en électronvolts, est égal au travail minimum qui doit être effectué pour enlever un électron de la surface du métal à 0 K. Le travail de sortie comporte deux termes: un terme de volume en raison du fait que l'environnement de l'électron est différent dans le solide et le vide, et un terme de surface qui résulte de l'existence, dans la zone de surface d'un moment dipolaire. Le terme de surface dépend de l'arrangement des atomes sur la surface de contact et également de la distribution de potentiel d'atomes étrangers adsorbés ou fixés par des liaisons chimiques. Le travail de sortie d'un métal est extrêmement sensible aux conditions chimiques et physiques de sa surface. De petites quantités de contaminants présents sur une surface peuvent invalider les mesures du travail de sortie. En outre, des mesures de travail de sortie sur des alliages sont l'objet de complications dues au fait que la composition de surface de l'alliage peut être sensiblement différente de la composition en volume.

Par conséquent, le travail de sortie diffère d'une surface à une autre pour la même catégorie de matériaux de contact. Par conséquent, il peut être déduit de nos enquêtes que l'état des pastilles de contacts change avec la procédure de nettoyage de surface. Ainsi, celle-ci affecte son travail de sortie. La procédure de nettoyage utilisée dans cette étude pour nettoyer la surface du contact d'essai est constituée de cycles de chauffage sous vide. De toute évidence, la question s'est posée de savoir le nombre de cycles de nettoyage par traitement thermique sous vide nécessaires pour nettoyer les contacts lors de cette expérimentation. La mesure de la variation du travail de sortie de la surface de contact fournit la réponse à cette question. Donc, le degré de propreté de la surface du contact est indiqué par la variation du travail quand le métal a été nettoyé. Le point à partir duquel le travail de sortie devient stable

suite à un nettoyage supplémentaire par traitement thermique sous vide a été considéré comme correspondant à la surface la plus propre. Le contact n'a pas subi de traitement mécanique (pas de polissage) ou électrique. Il est utilisé à l'état brut, tel que fabriqué par SAMEC (Courville-sur-Eure, France).

Malgré d'intenses recherches au cours des dernières décennies, il faut reconnaître que peu a été connu sur le travail de sortie des contacts électriques alliés et leur dépendance vis à vis de la composition de la surface. L'une des principales difficultés dans l'étude des changements du travail de sortie est la ségrégation de surface qui se produit au cours du traitement thermique dans le vide, et donc modifie la composition chimique de la surface du contact. D'autre part, la contamination de la surface du contact électrique augmente son travail de sortie. Les espèces de contaminants les plus courantes sont des oxydes formés au cours des processus de diffusion thermique et de dégazage sous vide. Pour la plupart des métaux, les valeurs expérimentales et théoriques des valeurs des travaux de sortie ont été déterminées de façon fiable [12, 14]. Malheureusement, à l'heure actuelle, les données des travaux de sortie pour les alliages argent-métal (Ag-Me) et les pseudo-alliages tels que l'argent-oxyde métallique (Ag-MeO) ne sont toujours pas disponibles.

Des études théoriques effectuées au Laboratoire Arc Electrique et Plasmas Thermiques (LAEPT, France) ont montré que l'absence de mesures précises des travaux de sortie des électrons peut entraîner des erreurs importantes sur les paramètres physiques des pieds d'arc tels que la température, le rayon de tache cathodique, le champ électrique, etc. Par exemple, une augmentation de 0,1 eV du travail de sortie entraîne une augmentation de la température de la cathode de 100 K pour un arc électrique parcouru par un courant de 1000 ampères. Par conséquent, les mesures du travail de sortie par l'émission photoélectrique devraient résoudre cette incertitude.

Pour obtenir une meilleure compréhension de l'émission d'électrons se produisant dans une cathode en alliage métallique soumise à un dégazage sous vide et à un traitement thermique, les techniques de photoémission qui ont été développés dans les années soixante sont utilisées conjointement avec la méthode de Fowler de courbes isothermes [13, 14] pour déterminer avec précision le travail de sortie de la cathode. Dans un article précédent de Mr Akbi [6], les effets des traitements de surface par dégazage sous vide sur le travail de sortie de l'alliage argent-nickel Ag-Ni (70/30) ont été décrits. Le but de ce travail est de mesurer et d'expliquer le phénomène de l'émission d'électrons se produisant à la surface de contact en argent pur (99.99%). Un microscope électronique à balayage (MEB) ainsi qu'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie ont été utilisés pour l'analyse de la morphologie et de la

microstructure. La méthode de Fowler de courbes isothermes, ainsi que la méthode simplifiée des courbes linéaires de Fowler sont utilisées pour étudier l'effet du traitement thermique dans un environnement ultravide (UHV) sur la morphologie de surface, la microstructure, et le travail de sortie de l'argent pur : Ag(99.99%). Ce travail tente également d'expliquer la corrélation entre le travail de sortie et la morphologie de la surface des contacts lorsqu'ils sont soumis à un traitement thermique sous vide. Par conséquent, le rôle des nanoparticules métalliques utilisées comme additifs lors de la fabrication des pastilles de contact sera plus clairement définie.

2.2 Description sommaire du dispositif expérimental

L'essentiel de notre travail porte sur l'analyse de données du travail de sortie de matériaux de contact en argent polycristallin (pureté 99.99%) soumis à différents traitements industriels (électrique, mécanique, thermique, etc...). Rappelons que ces données sont fournies par Mr. M. Akbi qui a adapté et mis en œuvre un dispositif expérimental (voir photographie, Figure 2.1). Sa description a été donnée dans les documents précédents [15 - 18]

Le dispositif expérimental est composé essentiellement des éléments suivants qui sont présentés à la Fig. 1:

- une chambre à vide ultra-élevé et de son système de pompage associé,
- un système de cuisson pour la chambre UHV et les pompes,
- un système de chauffage des électrodes dans des conditions ultra-vide,
- un dispositif utilisant une source de lumière et des filtres UV pour exciter la surface de contact de test par rayonnements ultraviolets monochromatiques,
- des appareils pour la mesure du courant photoélectrique (quelques picoampères) et l'installation de commande.

Est également représenté sur la Fig. 2.1, le blindage électromagnétique en laiton installé autour du dispositif expérimental qui permet la mesure du courant photoélectrique en éliminant les fluctuations et en diminuant le bruit de fond. La bouteille d'azote utilisée pour « casser » le vide, avant d'ouvrir le hublot en quartz et de mettre le récipient à la pression atmosphérique, n'apparaît pas sur cette photographie. Il faut noter aussi que le couvercle en laiton avant a été enlevé pour avoir une vue de la chambre UHV expérimental.



Figure 2.1 : Photographie du dispositif expérimental (LAEPT, Clermont-Ferrand, France).

2.3 Influence de la température

Des courbes typiques de distributions spectrales de courants de photoélectrons d'un contact vierge en argent (pureté 99,99 %), ayant subi un dégazage et un traitement thermique sous ultravide, à $T = 300\text{ K}$, $T = 530\text{ K}$ et $T = 780\text{ K}$, et $P = 1.4 \times 10^{-7}\text{ mbar}$, sont données dans la Figure 2.2.

En première approximation, on peut supposer que les courbes observées représentent la sensibilité photoélectrique du métal aux températures mentionnées ci-dessus en fonction des radiations monochromatiques de différentes longueurs d'onde. Lors de la détermination du travail de sortie pour un contact en argent polycristallin (il s'agit d'un contact commercial vierge, c.à.d. n'ayant subi aucun conditionnement industriel), à ces températures, le courant photoélectrique émis est mesurée en fonction de l'énergie des photons incidents.

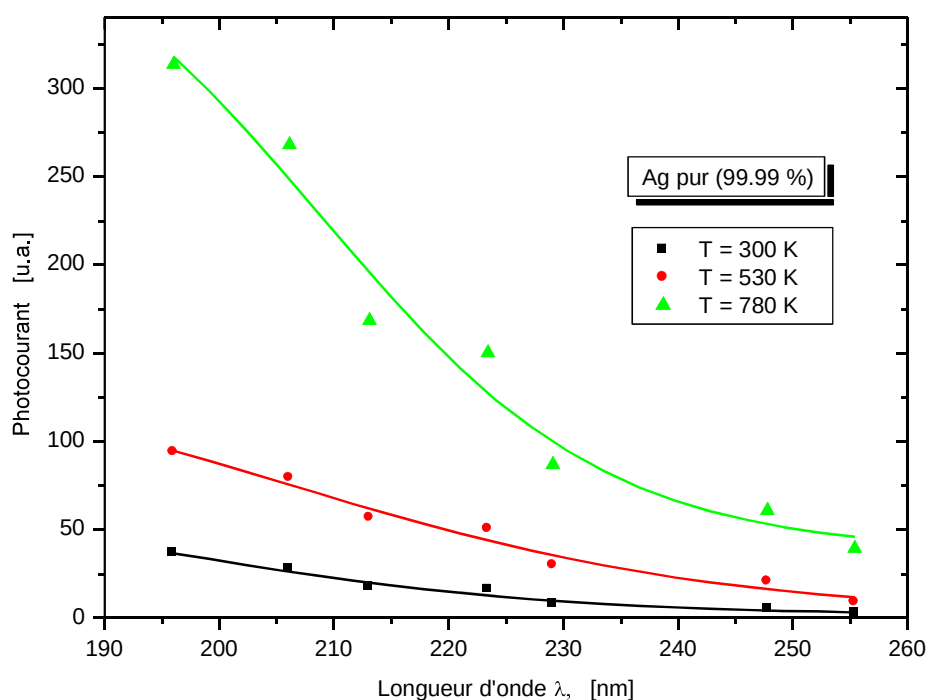


Figure 2.2 : Courbes de distribution spectrales du courant photoélectrique par unité d'intensité lumineuse pour un contact vierge en argent (pureté 99,99%), pour les températures ■ : T = 300 K, ● : T = 530 K, ▲ : T = 780 K [8].

Les données expérimentales mises à notre disposition par Mr Akbi, ont été évaluées à l'aide de la méthode graphique de Fowler de courbes isothermes ainsi que de la méthode graphique simplifiée des courbes linéarisées de Fowler. Ces courbes sont présentées en annexe de ce mémoire. Les travaux de sortie ont été déterminés avec une précision de moins de un pour cent et comparés avec les résultats donnés par d'autres auteurs.

Une courbe isotherme typique de Fowler est représentée sur la figure 2.2 pour le contact vierge Ag soumis à un chauffage dans un environnement ultravide. La ligne en trait continu représente la courbe théorique. Les points correspondants aux valeurs expérimentales ont été déplacés pour se mettre sur la courbe. Les travaux de sortie obtenus à partir de cette courbe sont les suivants : $4,26 \pm 0,03$ eV à T = 300 K, $4,15 \pm 0,07$ eV à T = 530 K et $4,04 \pm 0,08$ eV à T = 780 K. Il est intéressant de souligner à partir de mesures photoélectriques que le travail de sortie des contacts en argent diminue linéairement lorsque la température augmente, c'est à dire que le coefficient de température est constant et négatif.

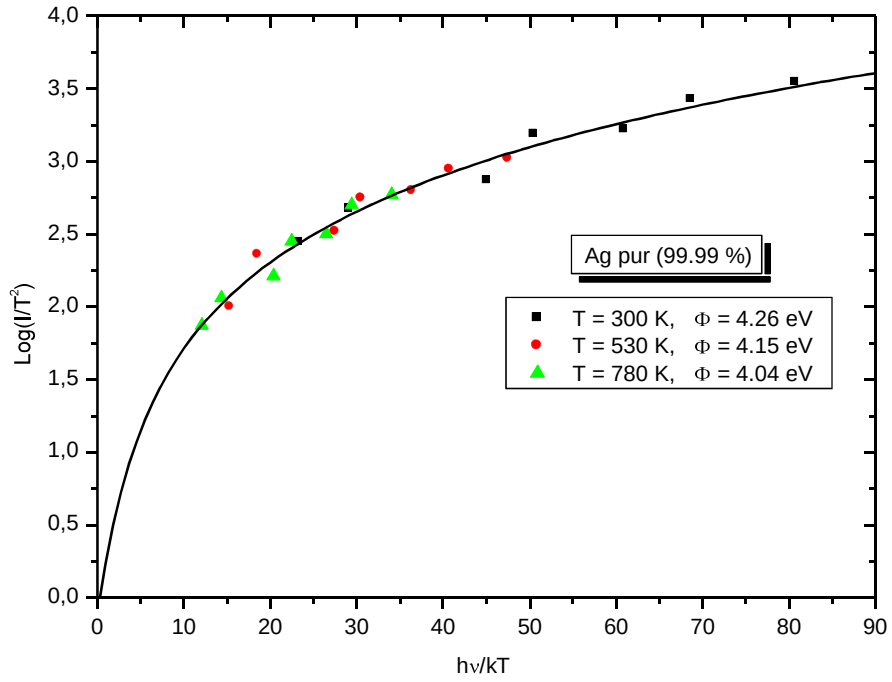


Figure 2.3 : Comparaison de la courbe théorique de Fowler avec les mesures effectuées à $T = 297 \text{ K}$ et $P = 1.4 \times 10^{-7} \text{ mbar}$, pour un contact vierge en argent (pureté 99,99%), pour les températures ■ : $T = 300 \text{ K}$, ● : $T = 530 \text{ K}$, ▲ : $T = 780 \text{ K}$ [8].

La figure 2.3 montre la dépendance du travail de sortie du contact en argent polycristallin en fonction de la température. Le coefficient de température obtenue pour le contact d'argent polycristallin $\alpha = -4.58 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ est dans la gamme de température $[300 \text{ K} - 780 \text{ K}]$ de l'expérimentation. Il peut être déduit de nos mesures que α pour l'argent pur (99,99%) est égal à -5.315 K où $k = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$, en bon accord avec la règle générale selon laquelle α pour les métaux purs est généralement inférieur à $\pm$ quelques constantes de Boltzmann. En outre, on remarque que ceci est approximativement en accord avec les résultats expérimentaux sur l'argent, mais un peu en dessous des prédictions théoriques.

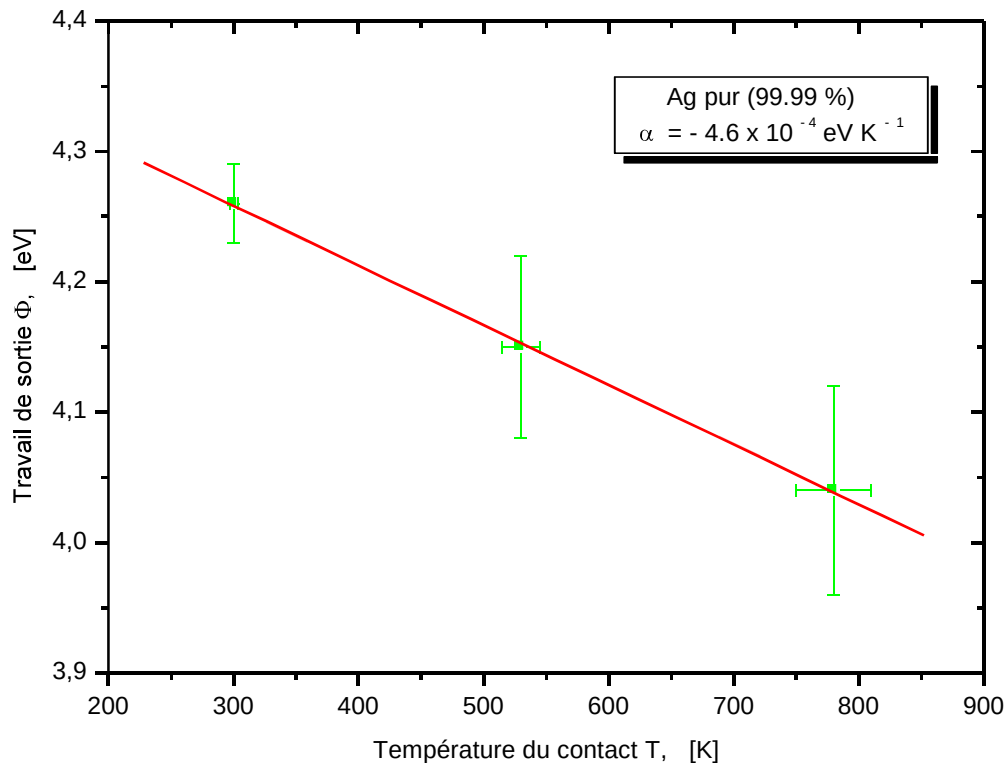


Figure 2.4 : Dépendance du travail de sortie en fonction de la température pour le matériau de contact Ag(99.99%), correspondant aux résultats obtenus dans la Figure 2.1 ; le coefficient de température est $\alpha = -4.58 \cdot 10^{-4} \text{ eV} / \text{K}$ dans la gamme de température expérimentale [300 K – 780 K] [8].

En parallèle avec la méthode graphique des courbes isothermes de Fowler [3] , nous avons utilisé la procédure équivalente qui consiste à tracer la racine carrée du photocourant en fonction de l'énergie des photons incidents [13-14]. Des courbes linéarisées typiques de Fowler, correspondant aux résultats obtenus pour la Figure 2.3, sont représentées sur la Figure 2.5.

La précision de la méthode est également inférieure à $\pm 0,03 \text{ eV}$. Les travaux de sortie obtenus à partir des courbes linéarisées de Fowler sont égaux à $4,30 \pm 0,03 \text{ eV}$, $4,08 \pm 0,07 \text{ eV}$ et $4,08 \pm 0,08 \text{ eV}$, pour $T = 300 \text{ K}$, 530 K et 780 K , respectivement. Les deux derniers résultats sont similaires ; ils sont quelque peu ambiguës puisque les courbes Fowler

isothermes donnent des valeurs distinctes du travail de sortie, soit $4,15 \pm 0,07$ eV et $4,04 \pm 0,08$ eV pour $T = 530$ K et 780 K, respectivement. Cependant, concernant les résultats obtenus, il est intéressant de souligner qu'il existe un écart pour l'argent d'environ $0,04$ eV; la question qui se pose est de savoir si la version simplifiée de la méthode de Fowler introduit des erreurs dans les résultats.

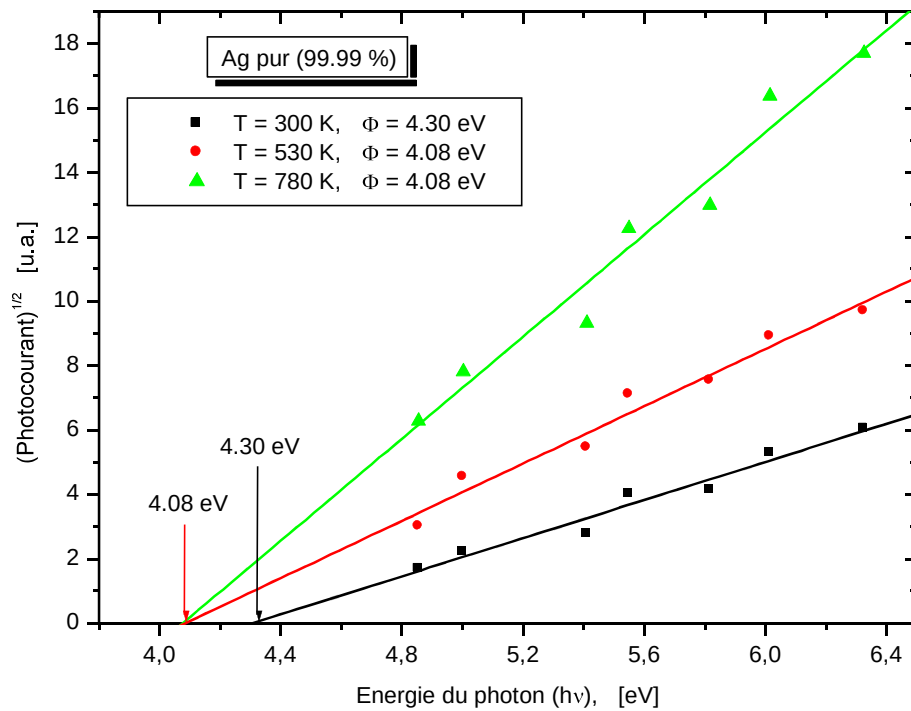


Figure 2.5 : Courbes linéarisées de Fowler de la racine carrée du courant photoélectrique en fonction de l'énergie des photons incidents à $T = 297$ K et $P = 1.4 \times 10^{-7}$ mbar, pour un contact vierge en argent (pureté 99,99%), pour les températures

■ : $T = 300$ K, ● : $T = 530$ K, ▲ : $T = 780$ K [8].

2.2 Influence du chauffage sous ultravide

Afin de mesurer de manière fiable le travail de sortie du contact en argent pur, la question était de connaître le nombre de cycles de nettoyage par traitement thermique sous vide nécessaires pour nettoyer l'échantillon. Cette réponse a été déterminée en chauffant le contact et la mesure du travail de sortie après chaque étape de chauffage sous vide. Les résultats de ces mesures effectuées à la température ambiante sont présentés dans la Figure

2.6. Si l'on fait abstraction du premier cycle où le contact en argent brut n'a pas été chauffé, seules les mesures ayant lieu après chauffage sous vide sont présentées, parce que la surface du contact après le chauffage est à l'état propre. Le premier cycle de chauffage sous vide (température de 533 K, durée de chauffage de 6 heures) du contact produit une augmentation soudaine du travail de sortie. Le travail de sortie Φ a augmenté ainsi de 3,70 eV à 4,03 eV, puis à 4,25 eV. Après un deuxième cycle de chauffage (température de 533 K, durée de chauffage de 24 heures), le travail de sortie du contact en argent prend une première valeur de 4,30 eV, puis 4,24 eV et se stabilise finalement à 4,26 eV. Après trois cycles répétés de chauffage ayant duré 14h pour une température de 533 K pendant les 10 premières heures et 773 K pour les quatre dernières heures, le travail de sortie prend les valeurs de 4,25 eV et 4,24 eV.

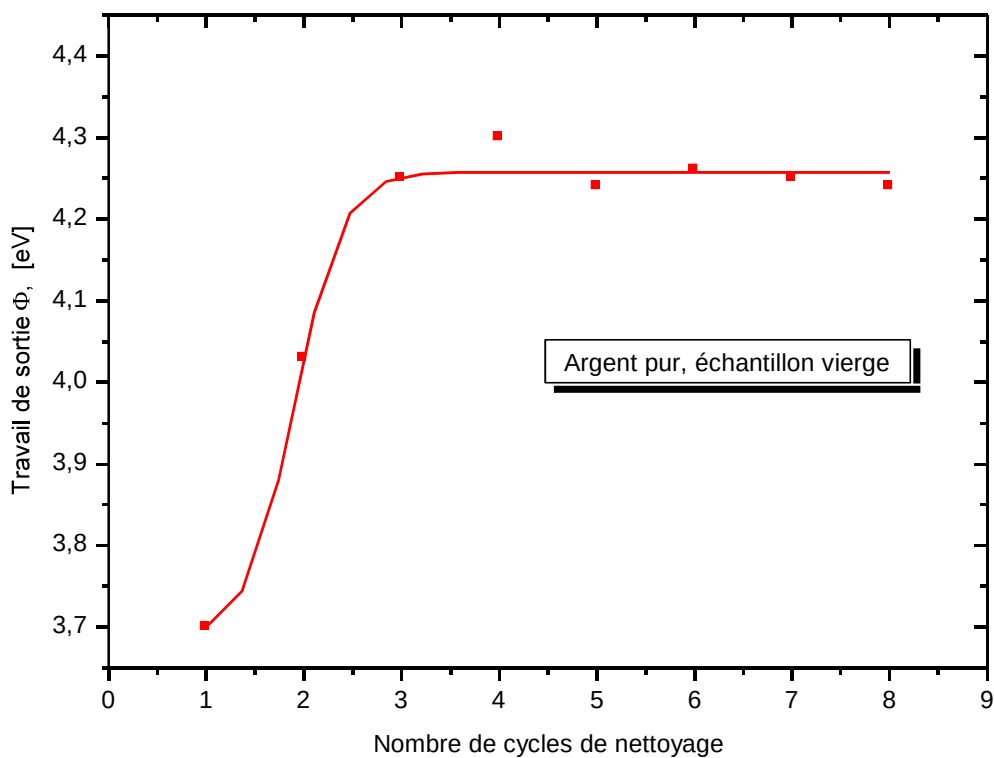


Figure 2.6: Effet du traitement thermique de surface sur le travail de sortie d'un contact vierge en argent (contact électrique trouvé dans le commerce), dégazé sous ultravide, après 9 cycles de traitements de surface et 8 jours de dégazage sous ultravide, à différentes températures.

La reproductibilité de la même valeur du travail de sortie après d'autres cycles de chauffage sous vide indique que la surface peut être considérée comme étant dans son état le plus propre et être relativement exempte de contamination après le cinquième cycle de nettoyage. Par conséquent, on peut déduire à partir de cette étude que, quand une valeur stable de Φ est atteinte, la décontamination de la surface de contact est terminée. En outre, il faut noter qu'un total de huit jours était la durée nécessaire de cette série de mesures. Celles-ci ont été effectuées pendant des temps courts (moins d'une demi-heure par test). A partir de ces investigations, il est nécessaire de souligner que le travail de sortie pour le contact en Ag polycristallin a augmenté de 3,70 eV à température ambiante et avant chauffage, à 4,30 eV, et enfin s'être stabilisée au voisinage de 4,26 eV après plusieurs traitements thermiques sous vide à 530 K et 780 K. Ces résultats nous disent que la surface propre est essentielle pour obtenir un travail de sortie fiable. En outre, ils indiquent que le travail de sortie d'un matériau de contact lorsque la surface est propre est supérieure à celui qu'elle a quand elle est vierge (tel qu'on la trouve dans le commerce) en accord avec les données obtenues par de nombreux auteurs comme discuté ci-dessous.

2.3 Discussion

Les études sur les propriétés photoélectriques de l'argent ont été réalisées par de nombreux auteurs et diverses autres valeurs ont été rapportées. Eastman [13] détermine les travaux de sortie de films polycristallins de métaux de transition et de métaux nobles à température ambiante en utilisant la méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler. Il a trouvé pour l'argent polycristallin $\Phi = 4,0 \pm 0,15$ eV.

Winch [8] a déterminé la courbe de réponse spectrale de l'argent polycristallin en fonction de la longueur d'onde des rayonnements incidents. Le travail de sortie obtenu par ce procédé est égale à $4,73 \pm 0,07$ eV à température ambiante. Blackmer et Farnsworth [8] ont étudié la dépendance de Φ (pour un film d'argent) en fonction du type de support. Ils ont mesuré Φ pour l'argent polycristallin, après un chauffage total de 250 heures. Ils ont trouvé qu'il avait augmenté pour prendre la valeur de $4,68 \pm 0,01$ eV. Ils ont trouvé que le dépôt d'argent sur le quartz ou le molybdène dégazé provoque une diminution du travail de sortie qui prend la valeur de 4,41 eV.

Farnworth et Winch [8] ont déterminé le travail de sortie des faces (100) et (111) du monocristal d'argent à l'aide de la méthode de Fowler et ont comparé les résultats obtenus avec les mesures de différence de potentiel de contact déterminées par la méthode de Kelvin.

Le travail de sortie est de $4,81 \pm 0,01$ eV pour la face (100), et de $4,75 \pm 0,01$ eV pour la face (111). Ces valeurs ont été obtenues après chauffage pendant plus de 2000 heures à différentes températures jusqu'à l'obtention de la couleur rouge visible sur le contact chauffé.

Fomenko [12] prévoit une valeur $\Phi = 4.30$ eV obtenue par émission thermoionique pour l'argent polycristallin. Rivière [8] a donné des valeurs comprises entre 4,2 et 4,4 eV pour le travail de sortie de films d'argent polycristallin déposé sur du verre ou du quartz. Chelveyohan et Mee [8] ont déterminées par effet photoélectrique les travaux de sortie des faces (110) , (100) et (111) de monocristaux d'argent qui ont été nettoyés par bombardement d'ions argon et chauffés dans l'ultravide. Les travaux de sortie de ces cristaux étaient égaux à $4,14 \pm 0,04$ eV, $4,22 \pm 0,04$ eV et $4,46 \pm 0,02$ eV, respectivement. La variation relative du travail de sortie qu'ils ont mesurées sur des monocristaux d'argent pour les faces cristallines s (111) , (100) et (110) fait suite à l'ordre attendu ($\Phi_{(111)} > \Phi_{(100)} > \Phi_{(110)}$), en accord avec les analyses expérimentales sur les matériaux monocristallins [20,30,32] ainsi que la corrélation de Smoluchowski du travail de sortie avec la densité des atomes de surface [8] : plus dense est la face cristallographique, plus grand est le travail de sortie. De plus, les auteurs ont souligné l'importance d'éliminer la contamination par le soufre, qui diffuse à partir du volume du cristal; une telle contamination augmente le travail de sortie de quelques dixièmes d'un eV.

Dweydari et Mee [8] ont tracé les courbes isothermes de Fowler pour déterminer le travail de sortie des faces cristallines (110) , (100) et (111) d'argent à la température ambiante. Les valeurs trouvées sont respectivement de 4,52, 4,64 et 4,74 eV avec une incertitude de 0,02 eV sur chaque valeur. Ces valeurs augmentent avec la densité atomique de la surface , comme prédit par Smoluchowski [8] . Les monocristaux d'argent ont été nettoyés par bombardement électronique et par bombardement ionique d'argon dans des conditions d'ultravide. Le travail de sortie de la face cristalline (111) de l'argent à la température ambiante, mesuré de façon photoélectrique, a été ($4,74 \pm 0,02$) eV. L'adsorption d'oxygène a provoqué une augmentation du travail de sortie d'environ 0,4 eV . Dweydari et Mee ont obtenu également la valeur $\Phi = 4,26 \pm 0,02$ eV pour un film épais d'argent polycristallin déposé sur un substrat de quartz à la température ambiante [8]. Cette valeur est en accord avec un certain nombre de valeurs de différences de potentiel de contact obtenues sur des films d'argent polycristallin évaporé sous vide, tels que ceux de Rivière [8] 4,31 eV et Hopkins et Rivière [8] 4,30 eV .

Quarante ans avant la présente étude, Haque et Fritz [8] ont étudié les changements des travaux de sortie des matériaux de contact. La technique du potentiel retardant utilisant un faisceau d'électrons a été utilisé pour déterminer les changements du travail de sortie sur les matériaux de contact suivants : Pd , Au, Ag et Pd -Ag 40 % (Pourcentage atomique). Les changements de composition de surface ont été créés par chauffage par traitement thermique et bombardement ionique d'argon et étudiés par spectroscopie d'électrons Auger. Ces auteurs ont mesuré $\Phi_{Ag} = 3,94$ eV et ont noté l'augmentation de cette valeur à 4,33 eV lorsque la surface Ag est constituée d'oxyde d'argent et de sulfure d'argent, après un chauffage à environ 873 K.

Plus récemment, M. Uda et al ont mesuré par la méthode photoélectrique les travaux de sortie de films d'argent traité thermiquement à des températures allant de la température ambiante à 773 K [8]. Le travail de sortie de Ag polycristallin a augmenté de 4,35 à 4,64 eV après un chauffage à 773 K pendant 1 h.

Le travail de sortie pour le contact d'argent vierge soumis à différents cycles de chauffage sous ultravide, déterminée ici dans ce travail, comme étant égal à $4,26 \pm 0,03$ eV à température ambiante, est en accord avec le résultat de Dweydari et Mee [8] . Les résultats présentés dans ce mémoire (voir en annexe) montrent l'influence du traitement thermique sous vide sur le travail de sortie du contact d'argent. Celui-ci est très sensible aux conditions de surface de l'échantillon. En effet, cette dernière peut être recouverte de couches atomiques ou moléculaires d'impuretés telles que CO , H₂, H₂O , O₂, N₂ et CO₂ [8]. Des phénomènes de diffusion et d'évaporation des impuretés et des atomes contaminants, influent sur la valeur du travail de sortie. En effet, au cours du traitement par chauffage, du gaz diffuse à la surface à partir de l'intérieur du volume du contact et s'évapore. En outre, d'autres études valent la peine d'être effectuées sur la corrélation entre la rugosité de surface et le travail de sortie des électrons.

Chapitre 3

Effets des arcs électriques dans l'air sur le travail de sortie des contacts en argent polycristallin

3.1 Introduction

La nature des matériaux de contact joue un rôle crucial sur les caractéristiques de l'arc électrique [15] et en particulier l'émission électronique et l'érosion du contact. L'argent et ses alliages sont les matériaux les plus utilisés dans les contacts électriques (disjoncteurs, interrupteurs ...). Actuellement nouveaux types de contact avec une longévité accrue ont été commercialisés mais les fabricants n'ont pas suffisamment de connaissances sur cette amélioration.

Notre étude porte principalement sur la détermination photoélectrique du travail de sortie pour les matériaux de contact utilisés dans des conditions industrielles. Dans ce mémoire, nous présentons les expériences réalisées avec des contacts électriques en Ag polycristallin (pureté 99.99%). Les travaux de sortie des électrons des contacts d'argent ont été mesurés par effet photoélectrique, en utilisant la méthode de Fowler des courbes isothermes ainsi que la méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler. Les techniques ultravide ont été utilisées pour obtenir une pression du gaz résiduel d'environ 5×10^{-9} mbar permettant d'effectuer des mesures précises et fiables des travaux de sortie par la méthode photoélectrique.

En outre, nous avons porté notre attention sur le phénomène de l'émission d'électrons qui se produit dans une électrode composite soumise à des traitements électromécaniques de surface. L'influence du traitement industriel (polissage, chocs mécaniques et arcs électriques dans l'air) des contacts métalliques en argent polycristallin sur le travail de sortie est étudiée expérimentalement et analysée dans ce mémoire.

3.2 Influence des arcs de coupure dans l'air

Dans le but d'étudier les effets des arcs électriques de coupure sur le travail de sortie des matériaux de contact en argent polycristallin (pureté 99.99%), les contacts ont été dans un

contacteur expérimental (voir photographie, Figure 3.1) fonctionnant de façon répétée dans l'air (atmosphère du laboratoire).



Figure 3.1 : Photographie du contacteur expérimental

Le travail d'extraction des électrons de la surface d'un contact en argent, déterminé à la température ambiante, a été trouvé égal à $(4,26 \pm 0,03)$ eV. Après étuvage de la chambre à vide à une température de 200°C , pendant 24 heures, le travail de sortie du contact vierge réalisé en argent polycristallin (d'aspect brillant), déterminée à la température ambiante devient égal à 4,30 eV, en bon accord avec les résultats déjà obtenus [6].

Afin d'étudier les effets de l'arc électrique sur le travail de sortie, les échantillons d'argent ont été soumis à des arcs électriques dans l'air, à pression atmosphérique et température ambiante, et après cela, introduit dans la chambre à vide du dispositif expérimental pour la mesure du travail de sortie. Les expériences décrites dans ce paragraphe ont été réalisées avec des contacts Ag (99,99%). La composition du matériau de chaque paire de contacts testé restait toujours la même. Toutefois, seules les cathodes ont été étudiées. Pour obtenir un très bon vide pour les mesures du travail de sortie, il est nécessaire de nettoyer le contact avant de faire la mesure. Il est évident que la valeur de la mesure ne doit pas être la même si l'oxyde créé sur la surface est resté sur elle.

Après un conditionnement par 100 arcs d'ouverture, ce contact (cathode) est remplacé dans l'enceinte à vide, qui va être de nouveau étuvée, dans les mêmes conditions. Le travail de sortie trouvé, après refroidissement, est égal à $\Phi(100 \text{ arcs}) = 4,26$ eV. On constate donc

qu'après 100 arcs, le travail de sortie du contact d'argent reste voisin de celui du contact non conditionné. Après le recommencement des mêmes opérations, avec cette fois-ci un conditionnement supplémentaire de 400 arcs des mêmes électrodes, le travail de sortie de la cathode monte à $\Phi_1(500 \text{ arcs}) = 4,50 \text{ eV}$ (Figures 3.2), valeur obtenue par la première méthode de Fowler et $\Phi_2(500 \text{ arcs}) = 4,51 \text{ eV}$ (Figure 3.3), valeur obtenue en utilisant la méthode simplifiée de Fowler.

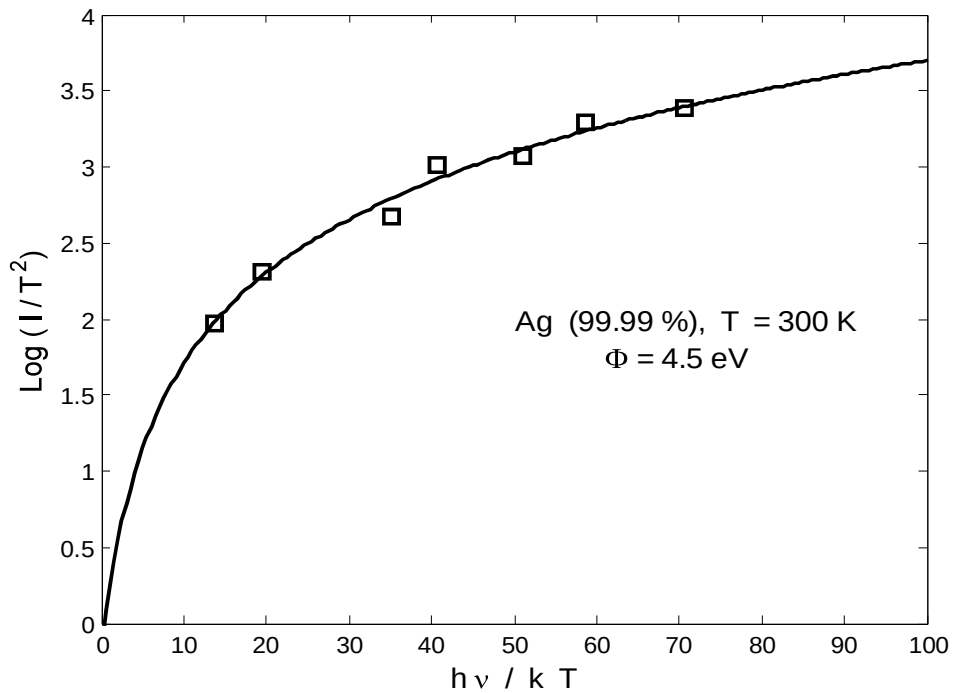


Figure 3.2 : Comparaison de la courbe théorique de Fowler avec les mesures effectuées à $T = 300 \text{ K}$ et $P = 1.4 \times 10^{-7} \text{ mbar}$, pour un contact en argent (pureté 99,99%) conditionné par 500 arcs d'ouverture.

Cette augmentation serait probablement due à l'oxydation de la surface érodée du contact suite aux nombre d'arcs effectués. Dans ce cas, l'augmentation du travail de sortie est due à l'inclusion progressive de l'oxyde d'argent sur la surface du contact. Généralement, le travail de sortie d'un oxyde métallique est supérieur à celui du métal correspondant en raison de la variation du niveau de Fermi. Comme le métal est oxydé, il perd ses électrons au profit de l'oxygène résultant en une baisse du niveau de Fermi.

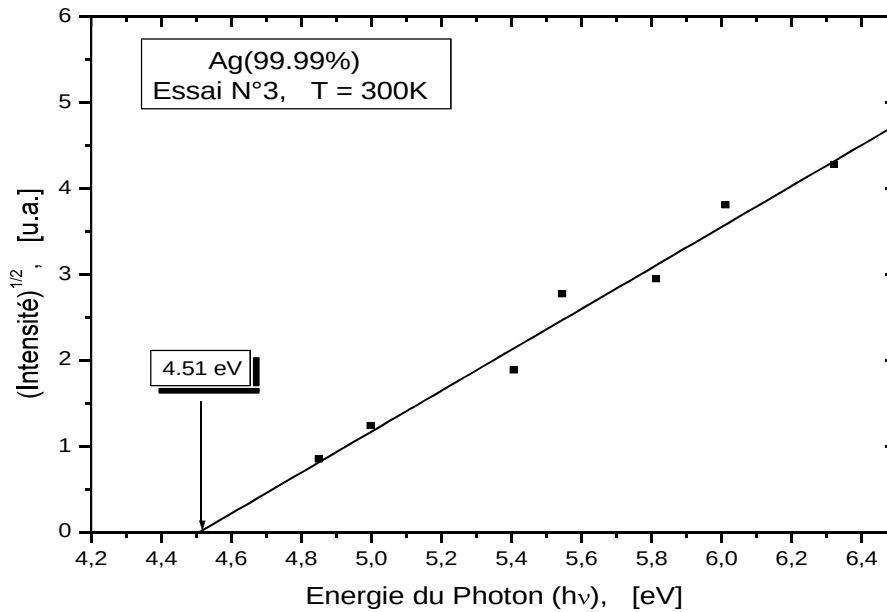


Figure 3.3 : Courbes linéarisées de Fowler de la racine carrée du courant photoélectrique en fonction de l'énergie des photons incidents à $T = 297 \text{ K}$ et $P = 1.4 \times 10^{-7} \text{ mbar}$, pour un contact en argent (pureté 99,99%) conditionné par 500 arcs d'ouverture.

Après un conditionnement par 1000 arcs, du même contact, qui a donc subi à nouveau 500 autres arcs électriques, le travail de sortie chute à $\Phi_1(1000 \text{ arcs}) = 4,14 \text{ eV}$ (Fig. 3.5), valeur obtenue par la première méthode de Fowler et $\Phi_2(1000 \text{ arcs}) = 4,14 \text{ eV}$ (Figure 3.5), valeur obtenue par la deuxième méthode de Fowler. Après un conditionnement par 1000 arcs d'ouverture, la surface du contact est fortement endommagée. Il est intéressant de souligner que lorsque la rugosité de la surface du contact augmente, le travail de sortie diminue.

La tache cathodique (la surface érodée du contact) est vraisemblablement constituée d'une couche d'oxydes sous forme de petites surfaces réparties au hasard. Ce sont des facettes du cristal ayant différentes orientations et de nature variable, auxquelles correspondent des travaux de sortie passant des valeurs les plus basses aux plus élevées.

Les microanalyses de surface faites par le MEB et le spectromètre EDS montrent l'évolution de la composition de la surface de ces contacts utilisés dans des conditions industrielles, et permettent de donner quelques preuves des différents phénomènes observés.

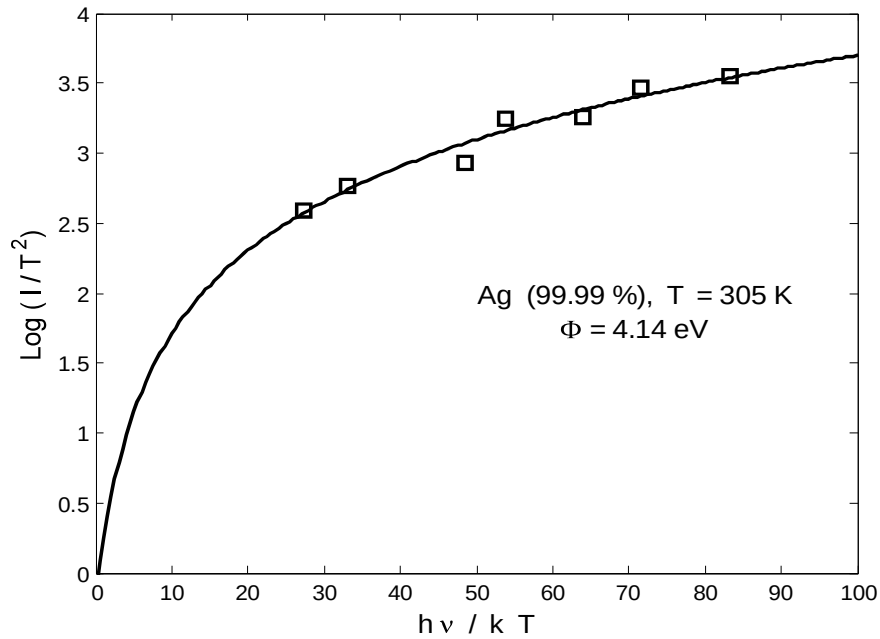


Figure 3.4 : Comparaison de la courbe théorique de Fowler avec les mesures effectuées à $T = 300$ K et $P = 1.4 \times 10^{-7}$ mbar, pour un contact en argent (pureté 99,99%) conditionné par 1000 arcs d'ouverture.

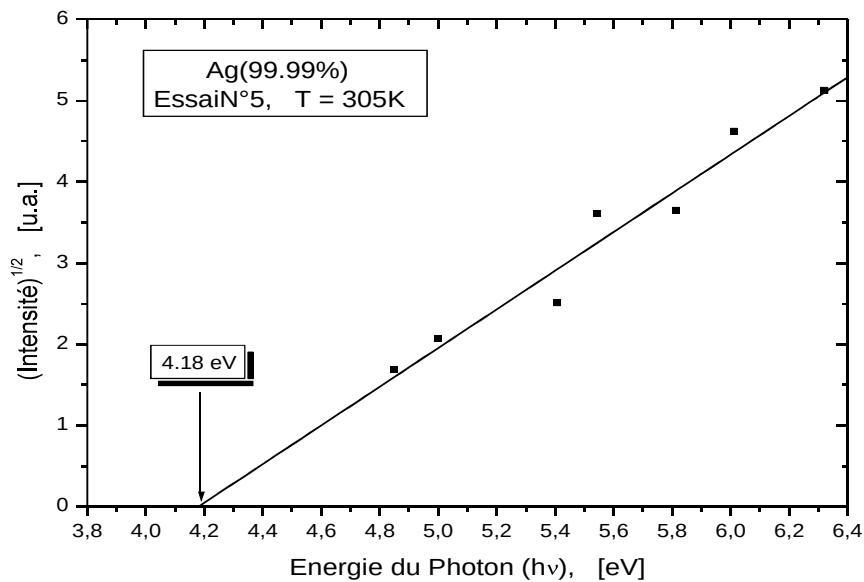


Figure 3.5 : Courbes linéarisées de Fowler de la racine carrée du courant photoélectrique en fonction de l'énergie des photons incidents à $T = 297$ K et $P = 1.4 \times 10^{-7}$ mbar, pour un contact en argent (pureté 99,99%) conditionné par 1000 arcs d'ouverture.

3.3 Observations au MEB et microanalyses par EDS

Le conditionnement des contacts d'argent par des arcs électriques d'ouverture perturbe la géométrie, la morphologie et la structure cristallographique des contacts. On observe une couche brunâtre qui recouvre partiellement après (100 arcs) et totalement (après 500 arcs) la surface de la cathode. Les contacts présentent une fusion superficielle au centre de leur surface avec projection rasante de gouttelettes (voir Figure 3.6).

Les spectres d'analyses par rayons X du contact d'argent conditionné par 500 arcs, pour différents points situés au bord et au centre 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.

Le premier point analysé situé dans une zone claire en bordure de l'échantillon renferme différents éléments en quantités variables (Figure 3.6.a). Par ordre d'importance, on peut citer l'argent, le carbone, l'oxygène, le sodium, l'aluminium, etc... Le pic d'aluminium correspondrait à des traces d'alumine Al_2O_3 suite au polissage du contact. Le deuxième point analysé situé dans une zone plus sombre au bord du contact d'argent, conditionné par 500 arcs d'ouverture (Figure 3.6. b) présente les mêmes éléments avec une légère prédominance de la raie de carbone. Le troisième point analysé situé sur une gouttelette de métal fondu déposée en bordure du contact (Figure 3.6.c) montre l'émergence de la raie du sodium ; celle du carbone ayant pratiquement disparue. L'énergie de la raie de l'argent est réduite de moitié. Les trois photographies prises au MEB correspondent à un agrandissement x 2000.

L'examen du centre du contact d'argent, conditionné par 500 arcs, montre une surface présentant des fissures, de petites vagues figées et très peu de gouttelettes déposées (Figure 3.7).

Les spectres d'analyse des différents points situés au centre du contact, représentés par les figures 3.7.a, 3.7.b et 3.7.c, montrent une prédominance de l'argent et l'absence des additifs. Ces derniers ont migré vers la périphérie du contact et se sont également évaporés. On assiste donc à un nettoyage de la cathode par des arcs électriques d'ouverture. Celui-ci commence par le centre du contact et s'étend en périphérie au fur et à mesure que le nombre d'arcs d'ouverture augmente.

Les gouttelettes déposées en bordure du contact laissent supposer de fortes éjections de métal liquide dès qu'un bain fondu suffisant se forme sur la surface de l'électrode.

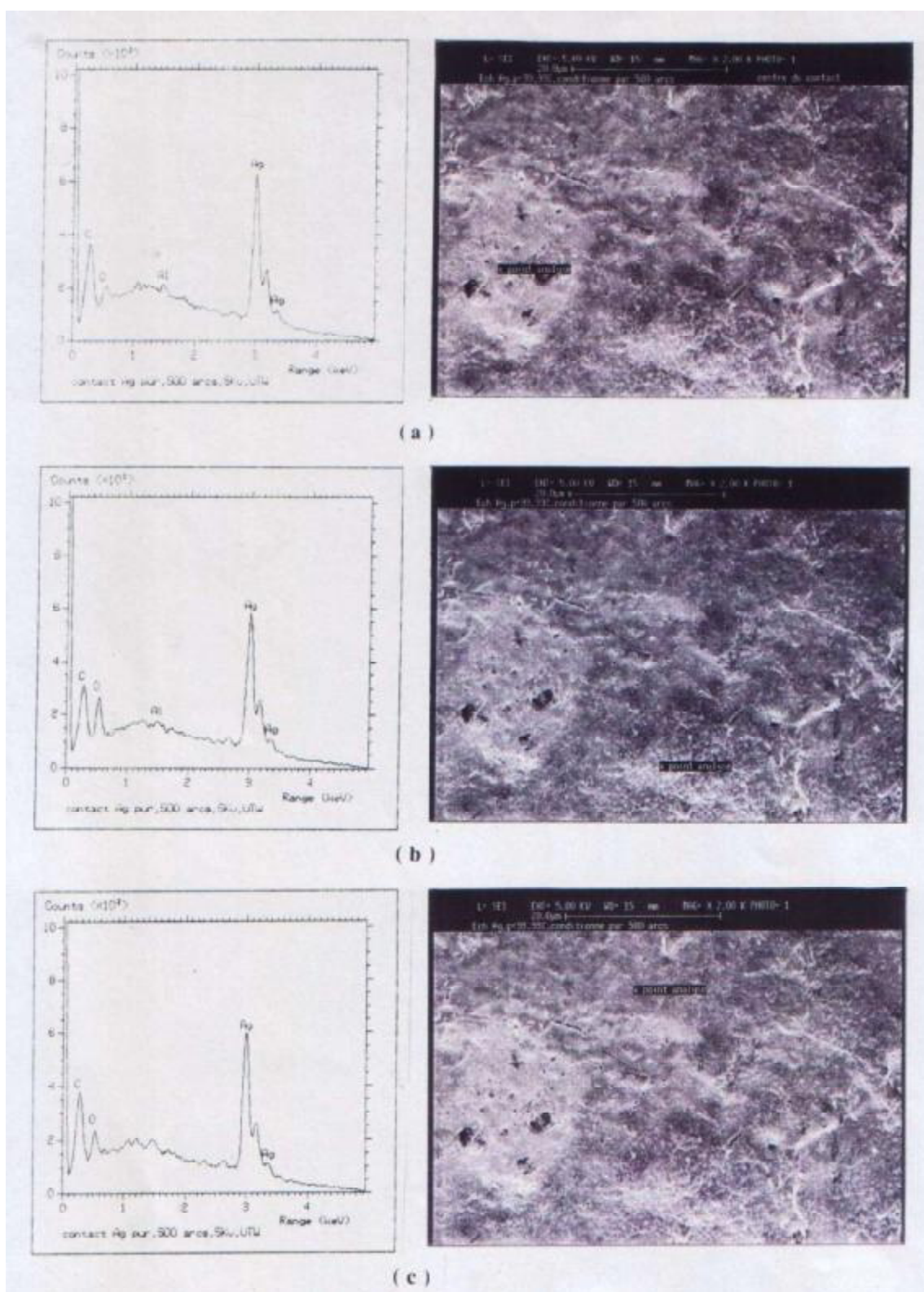


Figure 3.6 : Surface centrale d'un contact d'argent conditionné (500 arcs),
(analyses par rayons X, MEB grossissement x 2000).

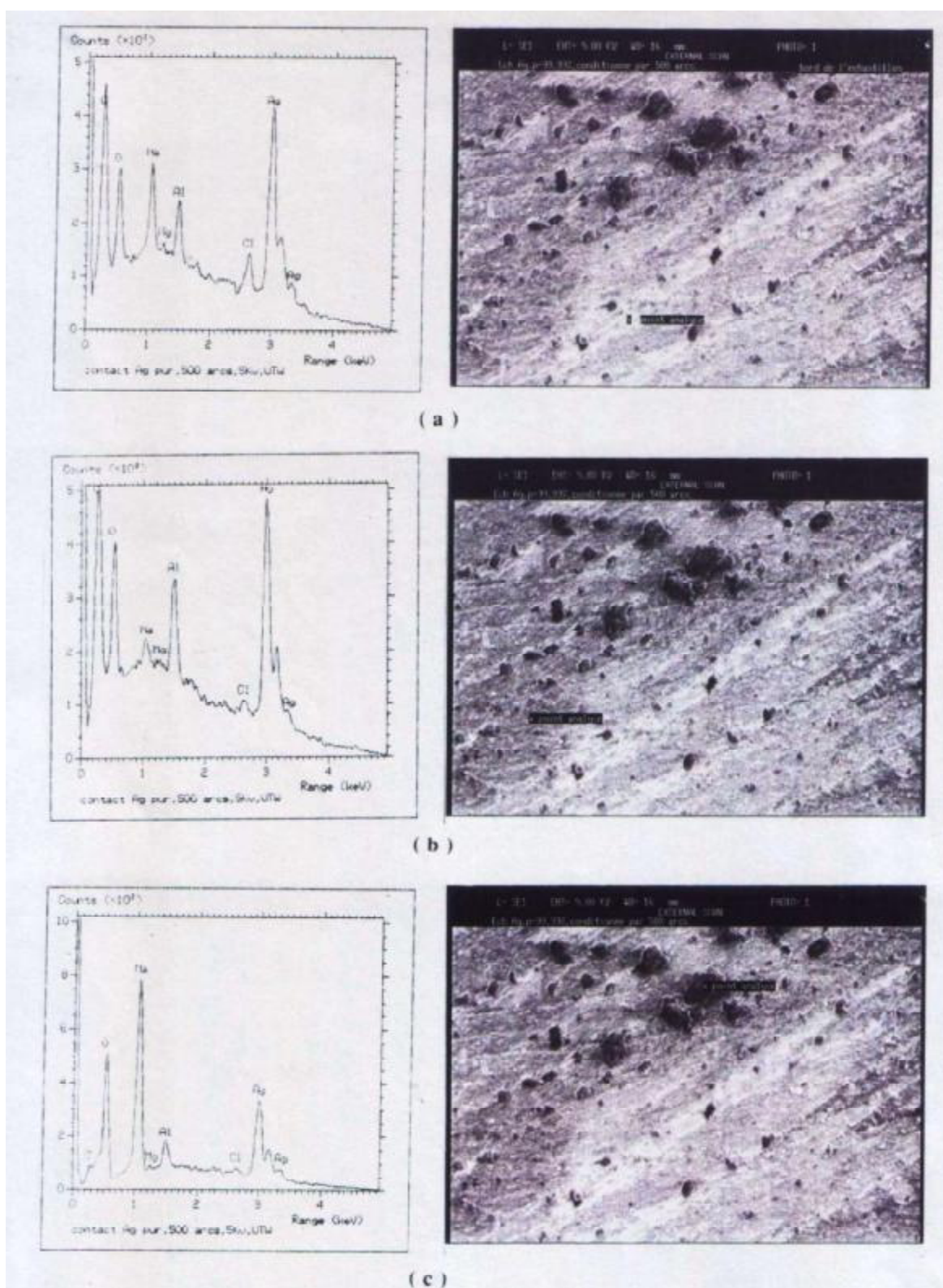


Figure 3.7 : Surface périphérique d'un contact d'argent conditionné (500 arcs), (analyses par rayons X, MEB grossissement x 2000).

3.4 Influence des nanoparticules additives sur l'émission électronique.

Des quantités généralement faibles d'impuretés telles que le sodium et le chlore sont utilisées par les fabricants lors de la production des pastilles de contact. Ces nanoparticules additives sont mélangées avec de l'argent par la métallurgie des poudres classique. Il faut noter, par exemple, que les additifs Na, même en quantités ppm, peuvent augmenter considérablement l'émission thermoïonique. En effet, il faut indiquer que même quelques centaines de ppm de sodium peuvent changer le travail de sortie des matériaux en argent contenant des additifs [16]. L'additif alcalin a été ajouté au matériau de contact sous forme de sel au cours du processus de mélange (Na_2SO_4 , K_2CO_3 , et Li_2CO_3). Selon ces auteurs, en l'absence de données, il est possible d'utiliser l'estimation, en supposant que l'émission dans un matériau composite est conforme à la loi de mélange [6]:

$$J_T = 1.2 \cdot 10^{-6} T^2 \left[(1 - a_i) \exp\left(-\frac{e\Phi_A}{kT}\right) + a_i \exp\left(-\frac{e\Phi_i}{kT}\right) \right] \quad (3.1)$$

où Φ_A est le travail de sortie du métal de base, Φ_i est le travail de sortie de l'additif, a_i est la proportion d'additif, k est la constante de Boltzmann, e est la charge de l'électron, et T est la température absolue. Ainsi,

pour Ag pur	$J_T = 5.103 \text{ Am}^{-2}$
Ag + 460 ppm de Na	$J_T = 10^6 \text{ Am}^{-2}$.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail est basé essentiellement sur une analyse des données des travaux de sortie des matériaux de contact en argent polycristallin utilisés dans la fabrication des pastilles de contact pour les équipements électriques tels que les relais, les disjoncteurs et les contacteurs qui subissant de forts courants lors des fermetures et des ouvertures dans les circuits électriques.

L'analyse et l'interprétation des différentes données nous a permis d'affirmer que les changements d'état de la surface des 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 polycristallin 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 et en volume, les propriétés d'évaporation et de diffusion, ainsi que la température d'autre part. La compréhension de ces caractéristiques devrait conduire 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.

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. Des investigations en cours menées par un doctorant tentent de répondre à ces préoccupations.

Bibliographie:

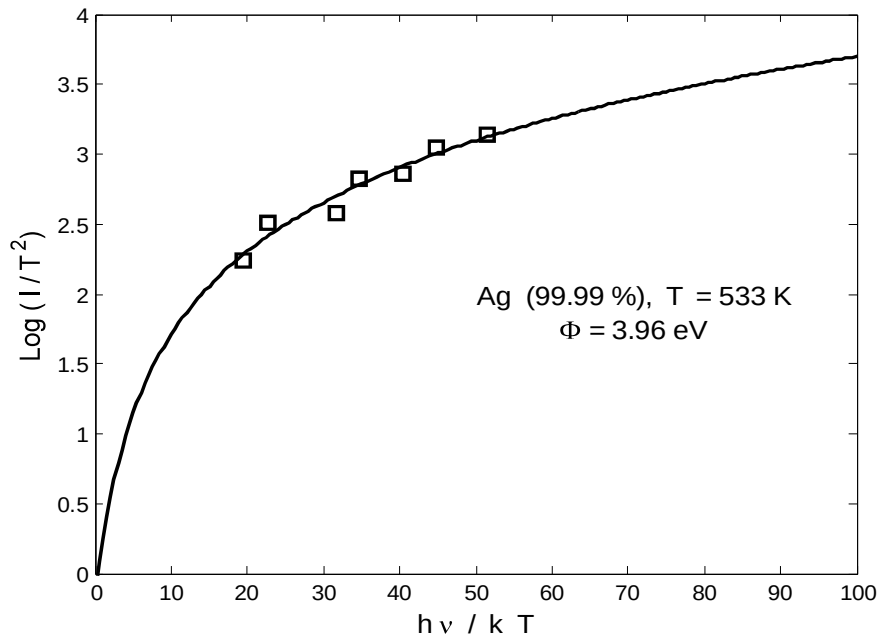
- [1] **Prutton M.**, "Surface Physics", Oxford University Press, G.B. (1993).
- [2] **DuBridge L. A.**, Phys. Rev. 39 (1932), 108–118.
- [3] **Fowler R.H.**, Phys. Rev. 38, (1931), 45-56.
- [4] **Akbi M.**, "Détermination photoélectrique du travail de sortie des matériaux de contact suivant leur utilisation industrielle ", Thèse de doctorat d'université N°570, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, (1993).
- [5] **Akbi M., Lefort A.**, Journal of Physics D: Appl. Phys. 31, (1998), 1301-1308.
- [6] **Akbi M., Bouchou A., Ferhat-Taleb M.**, Vacuum 101 (2014), 257 - 266.
- [7] **Akbi M., Bouchou A., Zouache N.**, Appl. Surf. Sci. 303 (2014), 131-139.
- [8] **Akbi M.**, "A Method for Measuring the Photoelectric Work Function of Contact Materials Versus temperature", accepted, IEEE Transactions on Compon. Packag., Manuf. Technol., (2014).
- [9] **Akbi M.**, "Effects of Arcing in Air on the Microstructure, Morphology and Photoelectric Work Function of Contact Materials: a Comparative Investigation between Pure Silver and Silver-Metal Alloys", submitted to IEEE Transactions on Plas. Sci. , (2014).
- [10] **Kittel C.**, "Introduction à la physique de l'état solide", Wiley, New-York, (1967).
- [11] **Holm R.**, Electric Contacts Handbook, ed R Holm, Springer, New York, 1967.
- [12] **Fomenko V. S.**, Handbook of Thermionic Properties, Plenum, New York, 1966.
- [13] **Michaelson H. B.**, J. Appl. Phys. 48 (1977), 4729–4733.
- [14] **Eastman D. E.**, Phys. Rev. B 2 (1970), 1–2.
- [15] **Vacquié S.**, "L'arc électrique ", Techniques d'ingénieur, d324, (1980).
- [16] **Bentounes H. A., Muniesa J.**, 13th Conference on Electric Contacts, Lausanne (1986) 176.

ANNEXE

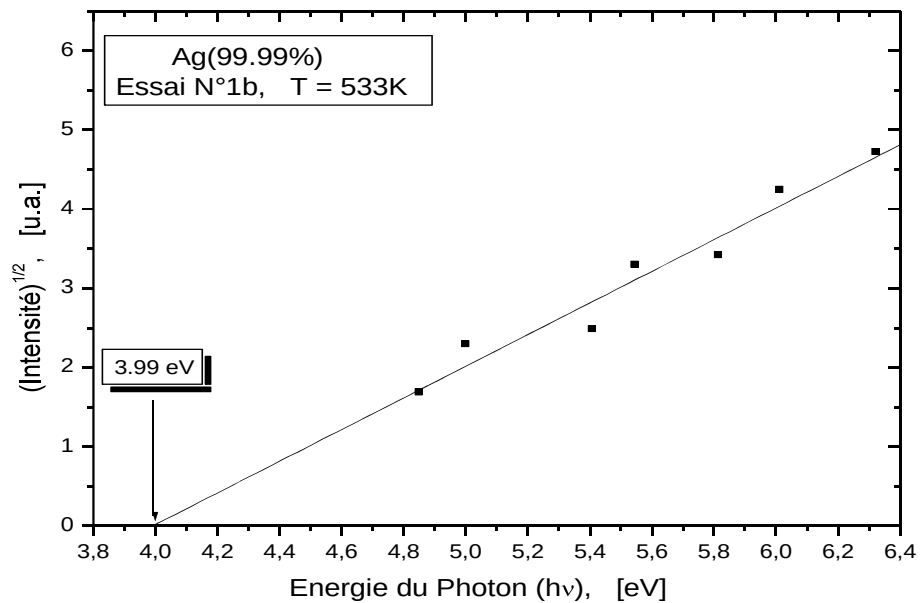
Annexe 1: Echantillon A : Ag pur (99.99%)

Essai N°1b, Température de mesure : $T = 533\text{ K}$

I. Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



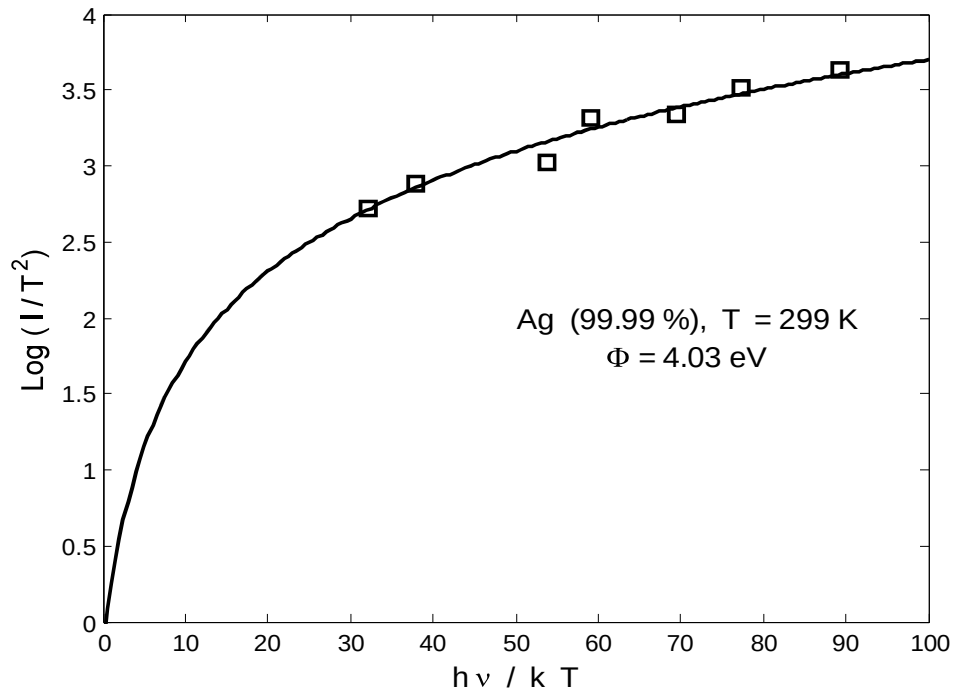
II. Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



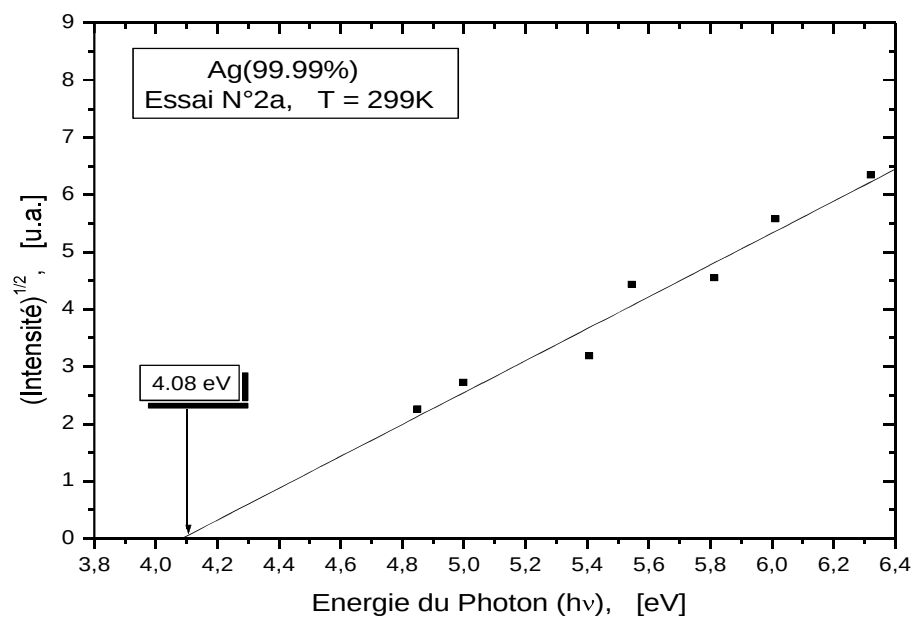
Echantillon A : Ag pur (99.99%)

Essai N°2a, Température de mesure : $T = 299 \text{ K}$

I. Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



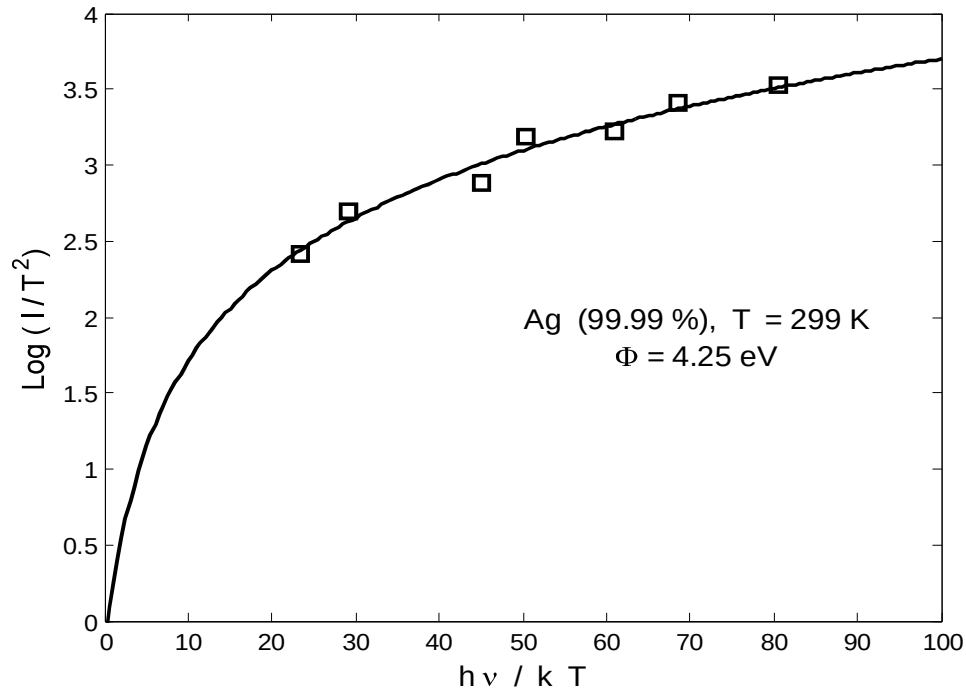
II. Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



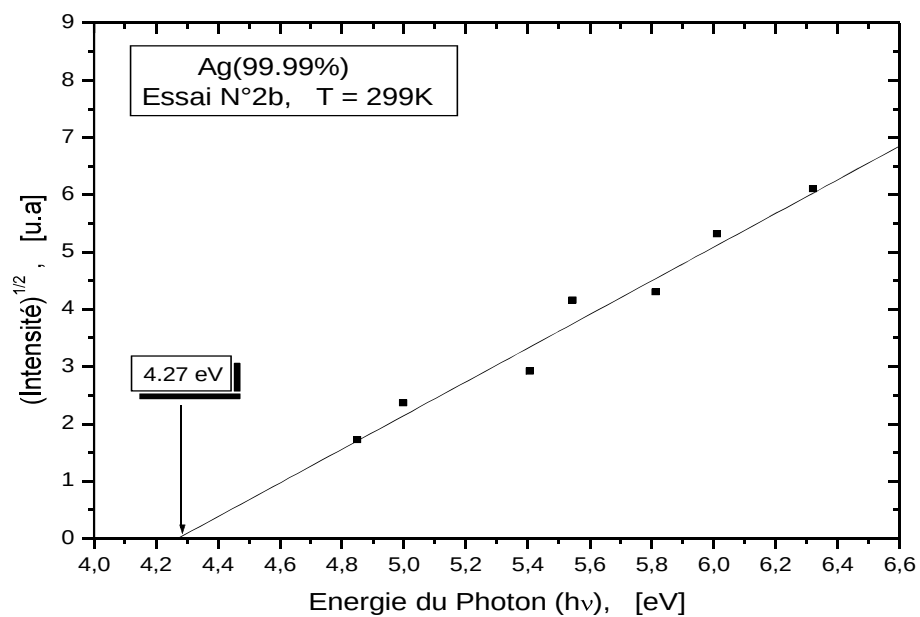
Echantillon A : Ag pur (99.99%)

Essai N°2b, Température de mesure : $T = 299 \text{ K}$

I. Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



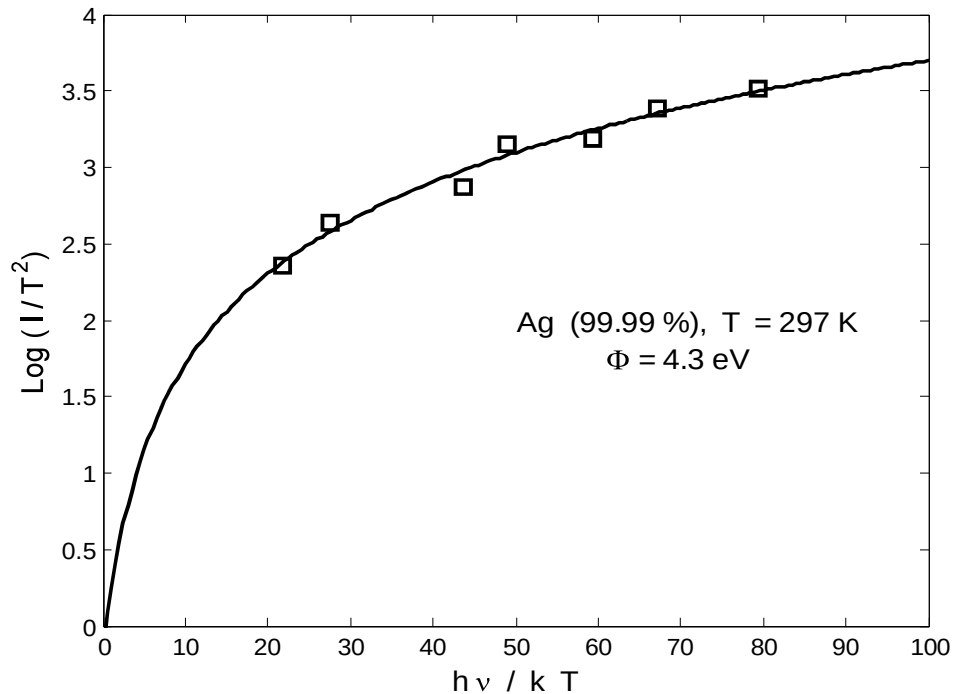
II. Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



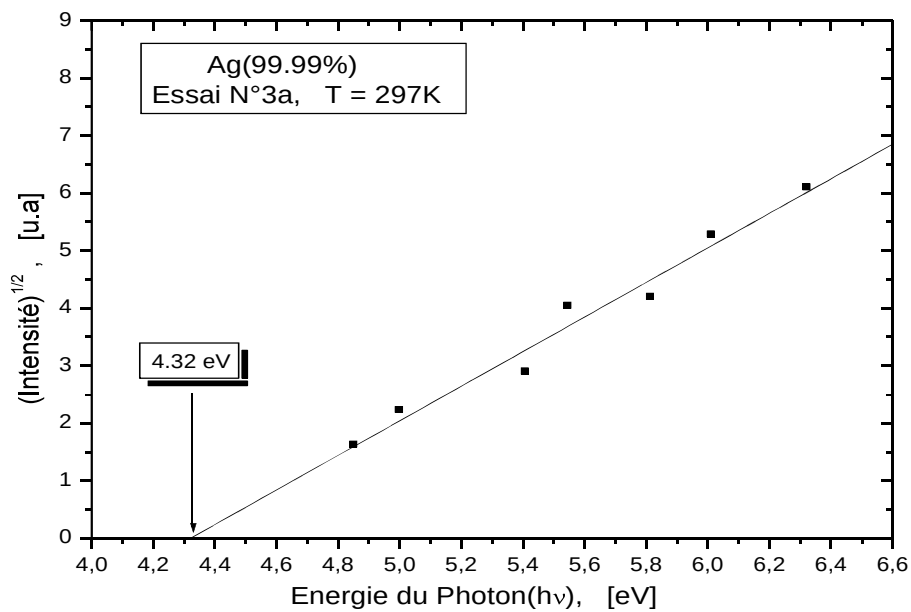
Echantillon A : Ag pur (99.99%)

Essai N°3a, Température de mesure : $T = 299 \text{ K}$

I. Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



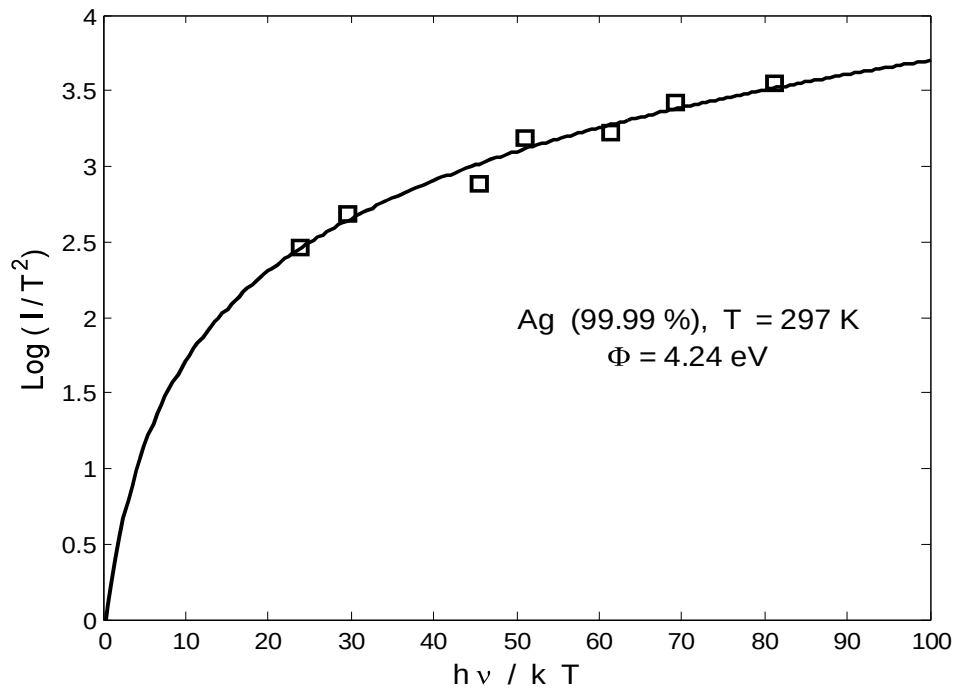
II. Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



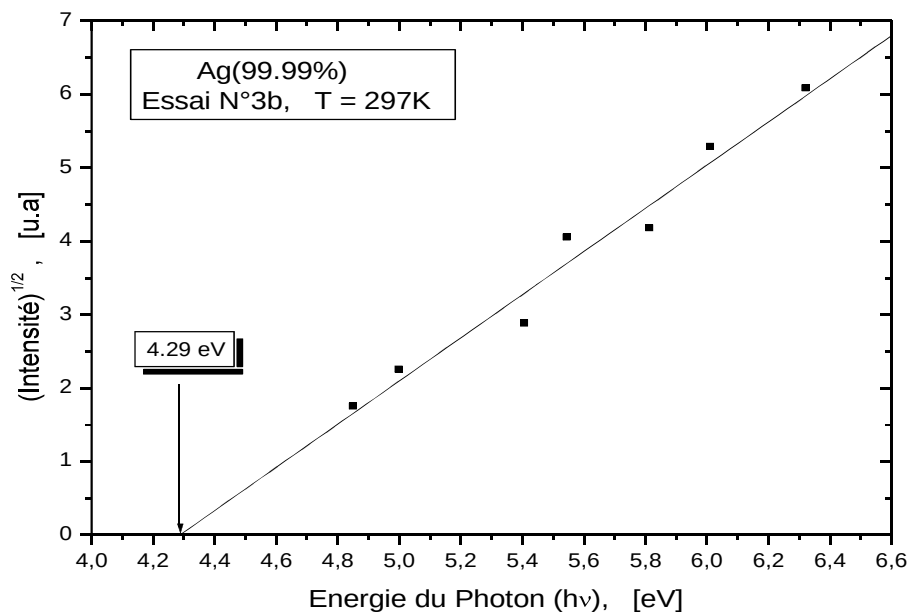
Echantillon A : Ag pur (99.99%)

Essai N°3b, Température de mesure : $T = 299 \text{ K}$

I. Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



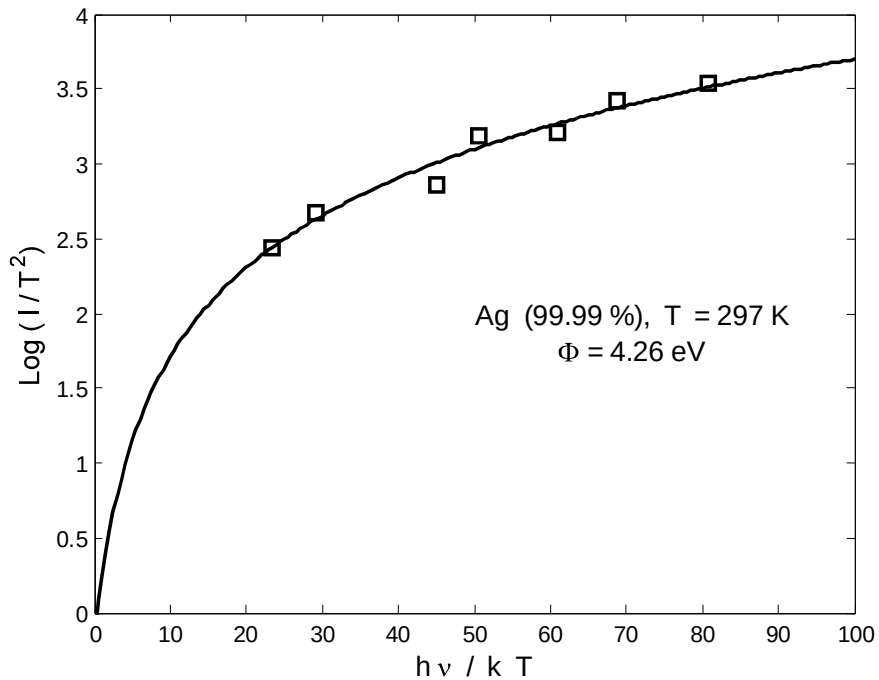
II. Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



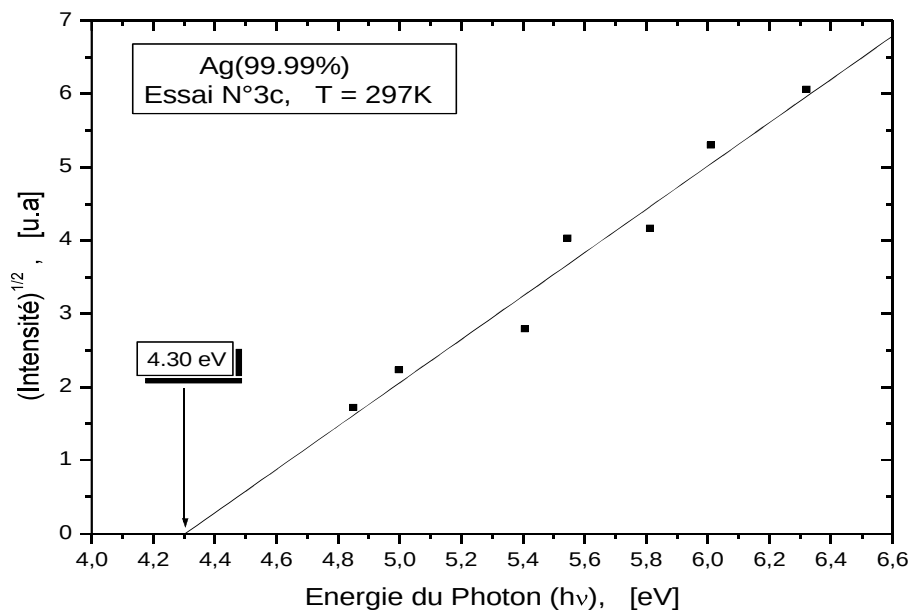
Echantillon A : Ag pur (99.99%)

Essai N°3b, Température de mesure : $T = 297 \text{ K}$

I. Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



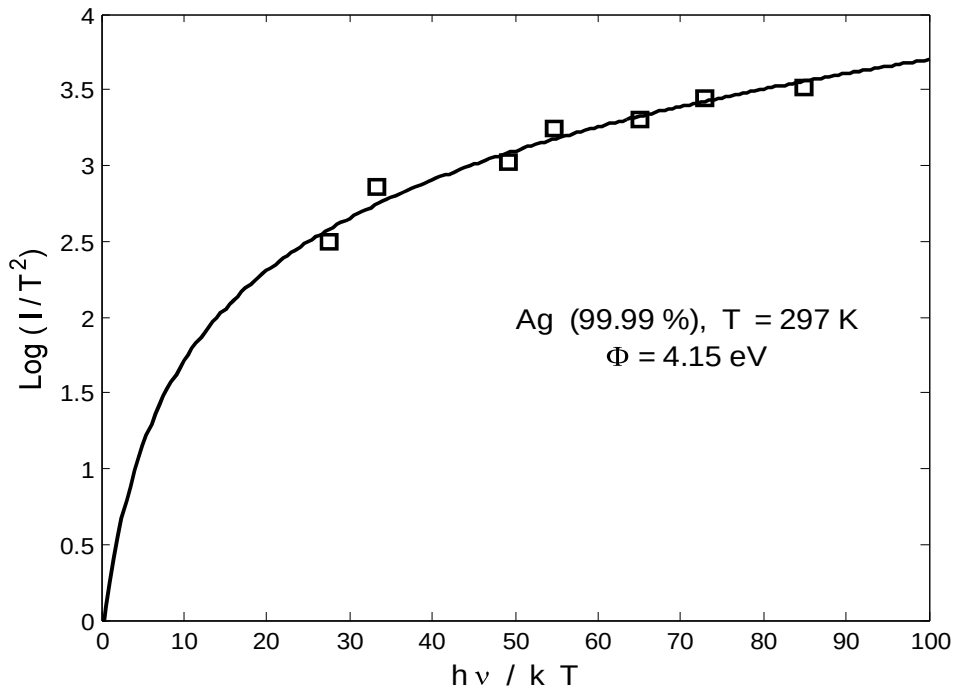
II . Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



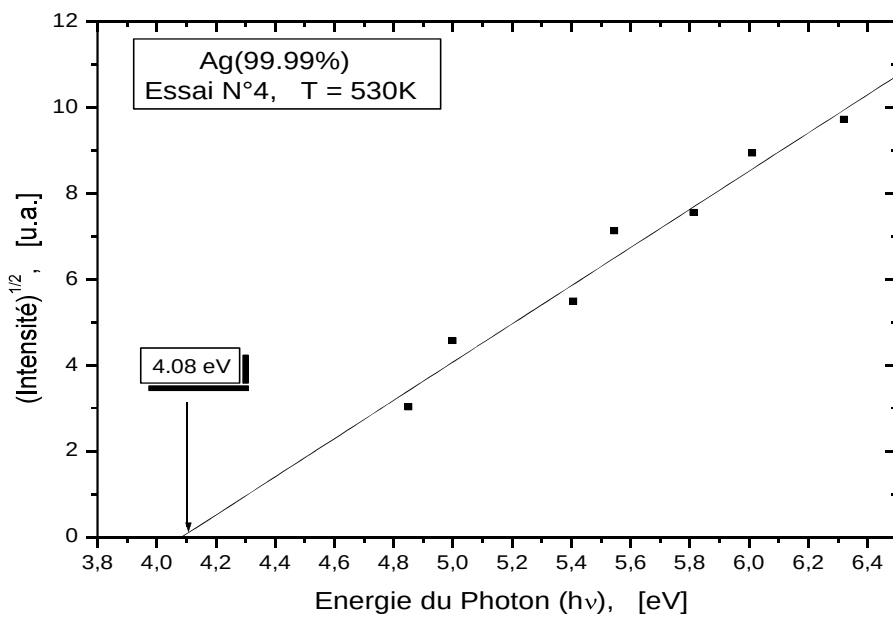
Echantillon A : Ag pur (99.99%)

Essai N°4, Température de mesure : $T = 530 \text{ K}$

I. Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



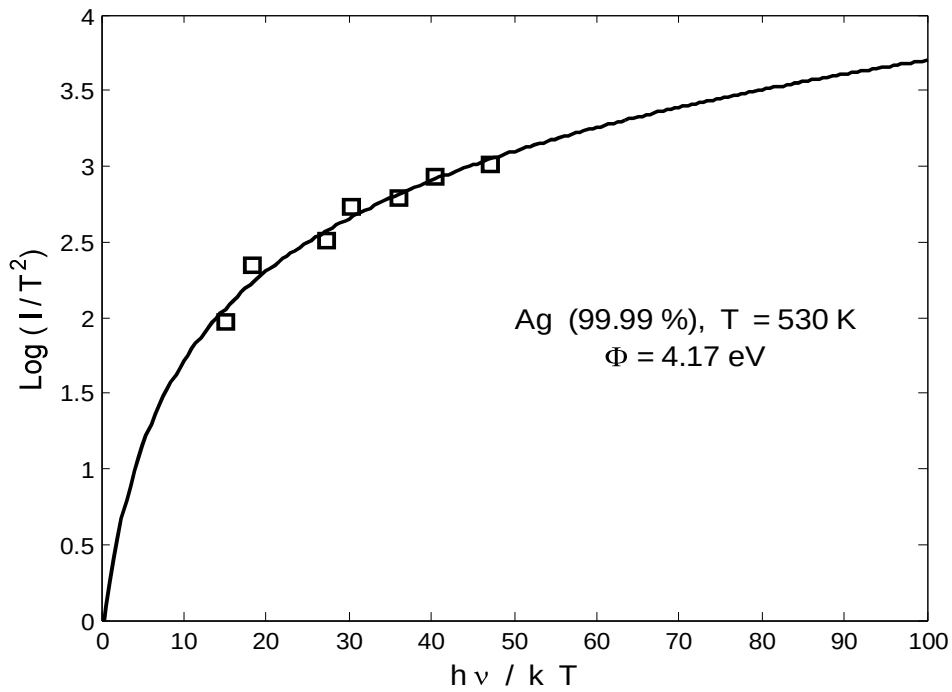
II. Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



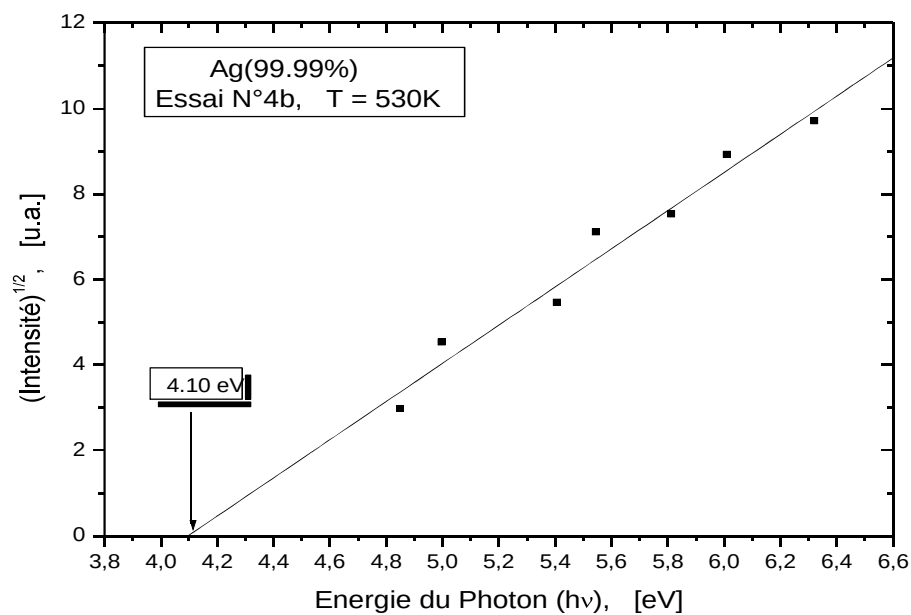
Echantillon A : Ag pur (99.99%)

Essai N°4b, Température de mesure : $T = 530 \text{ K}$

I. Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



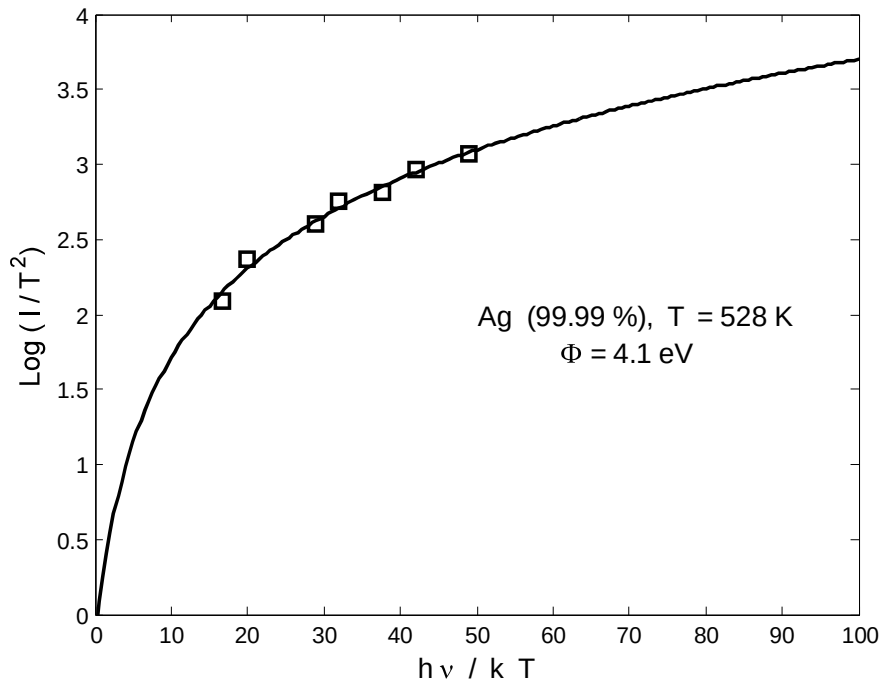
II. Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



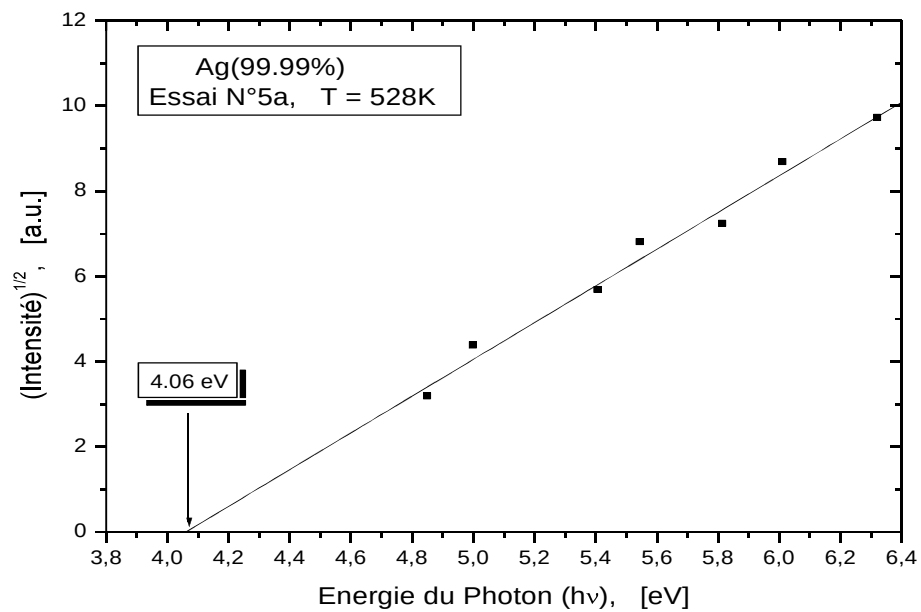
Echantillon A : Ag pur (99.99%)

Essai N°5a, Température de mesure : $T = 528 \text{ K}$

I. Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



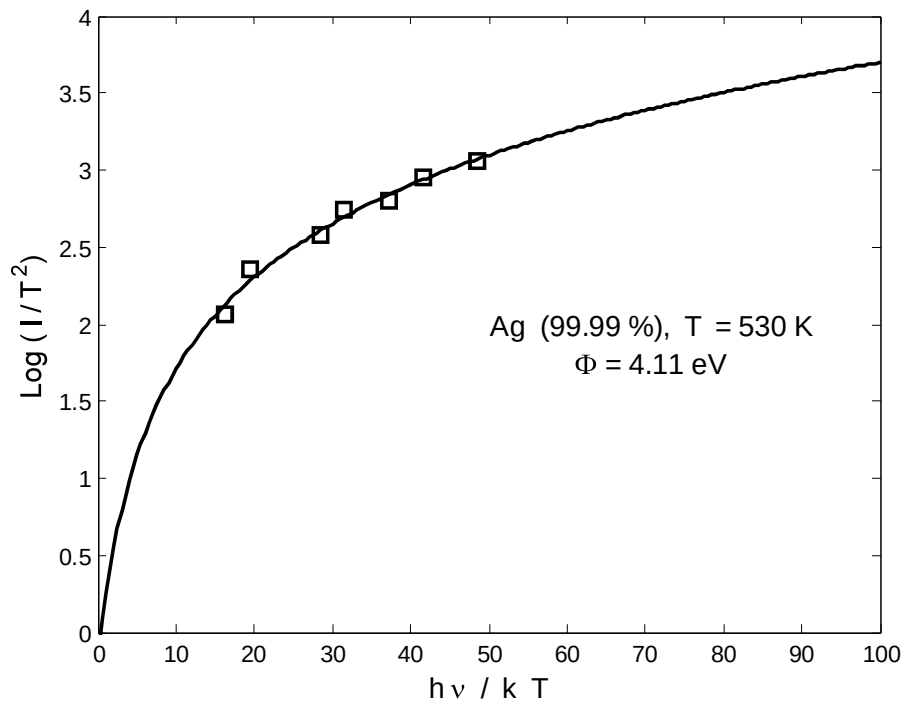
II. Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



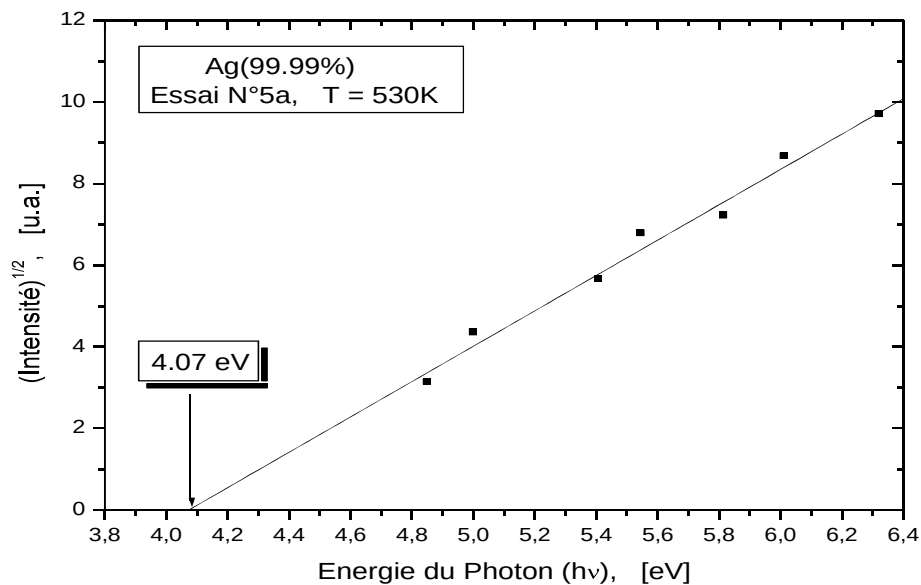
Echantillon A : Ag pur (99.99%)

Essai N°5a, Température de mesure : $T = 528 \text{ K}$

I. Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



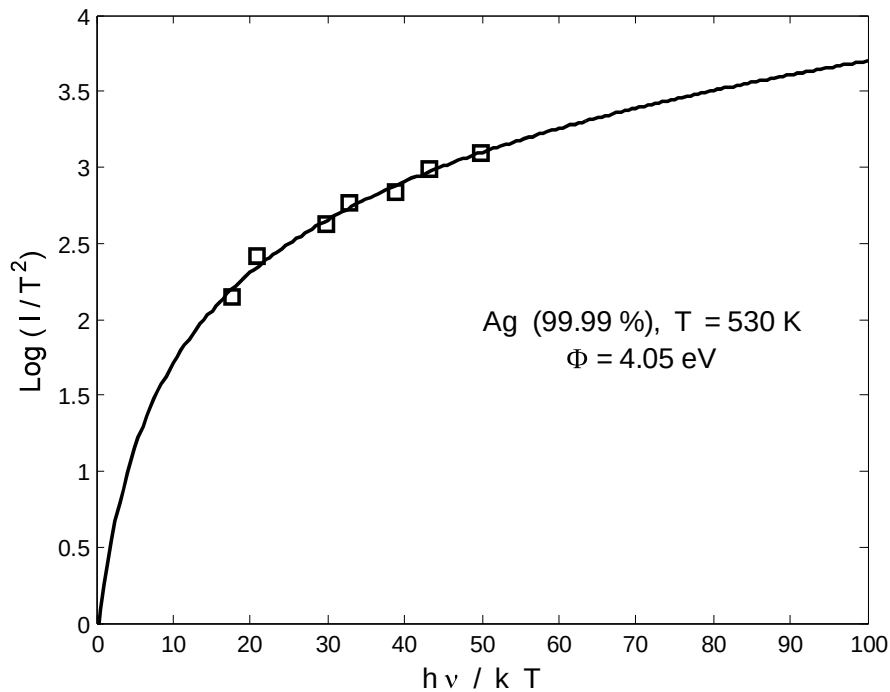
II. Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



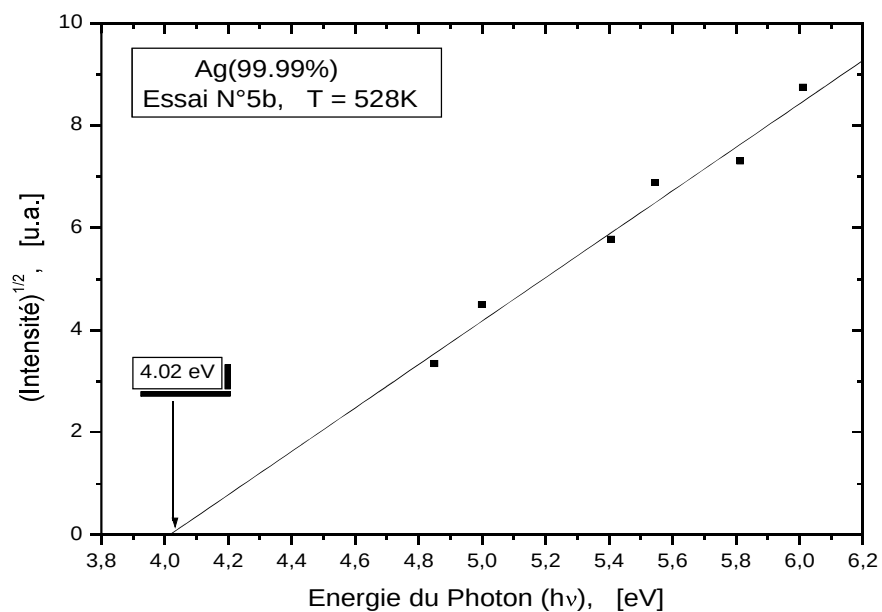
Echantillon A : Ag pur (99.99%)

Essai N°5b, Température de mesure : $T = 530 \text{ K}$

I. Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



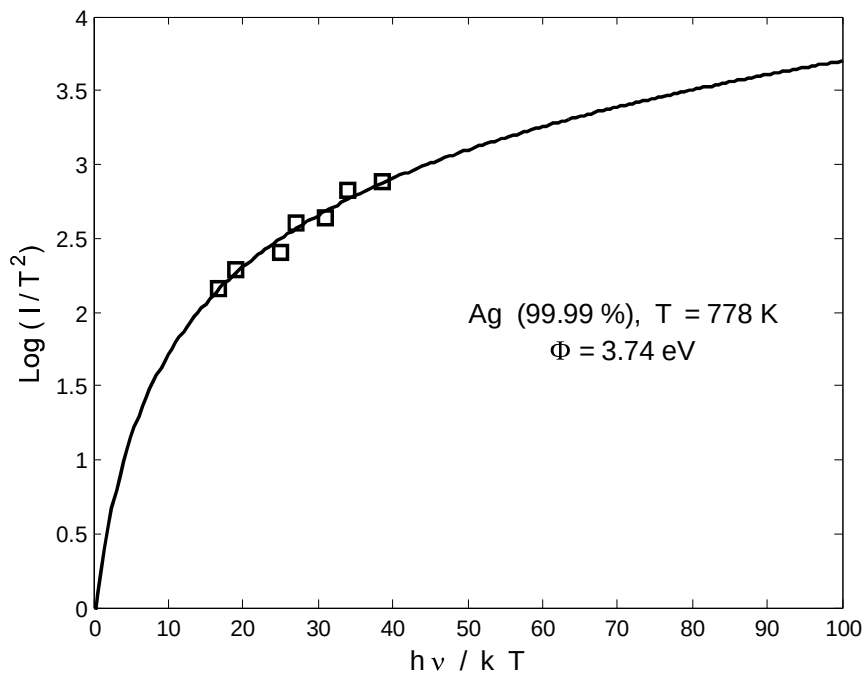
II. Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



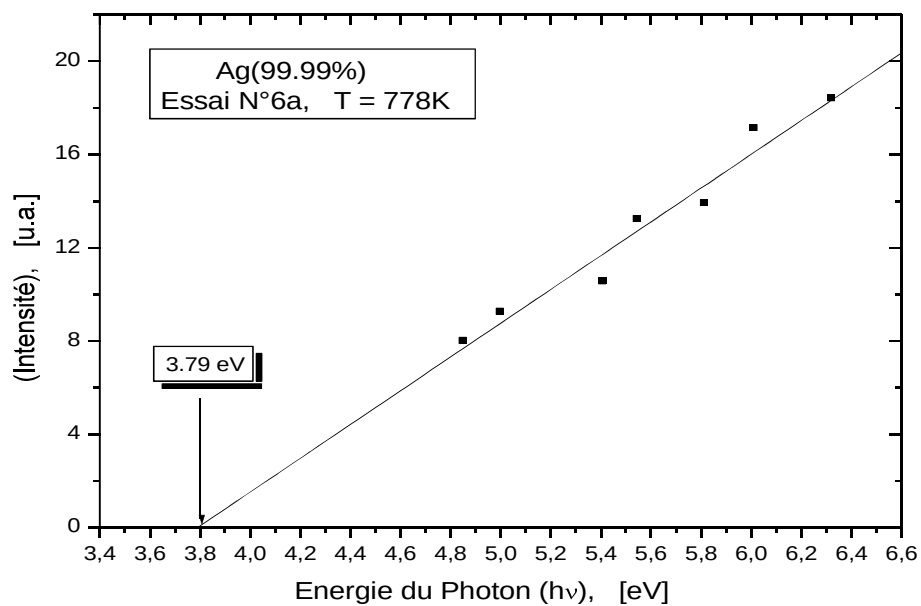
Echantillon A : Ag pur (99.99%)

Essai N°5b, Température de mesure : $T = 530 \text{ K}$

I. Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



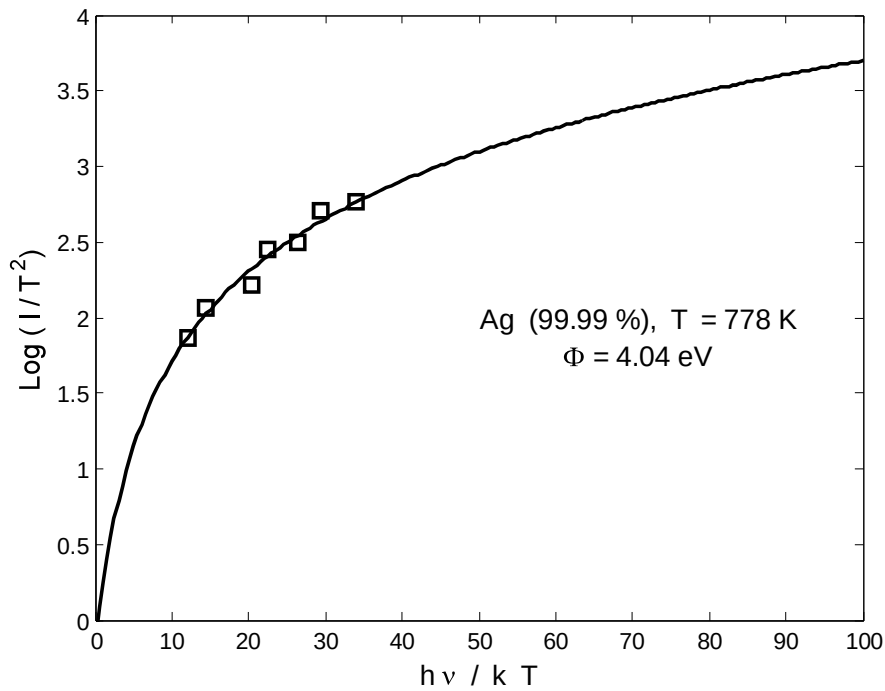
II. Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



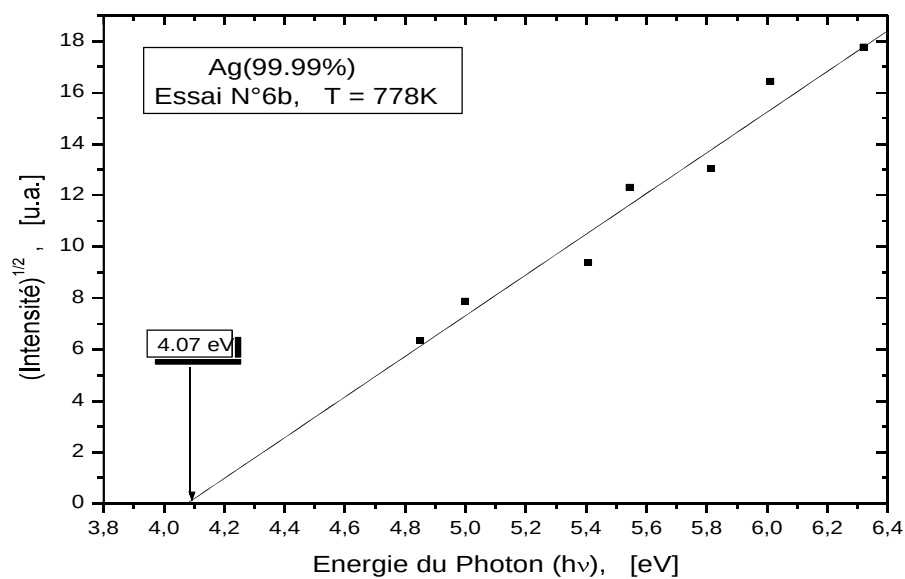
Echantillon A : Ag pur (99.99%)

Essai N°6b, Température de mesure : $T = 778 \text{ K}$

I. Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



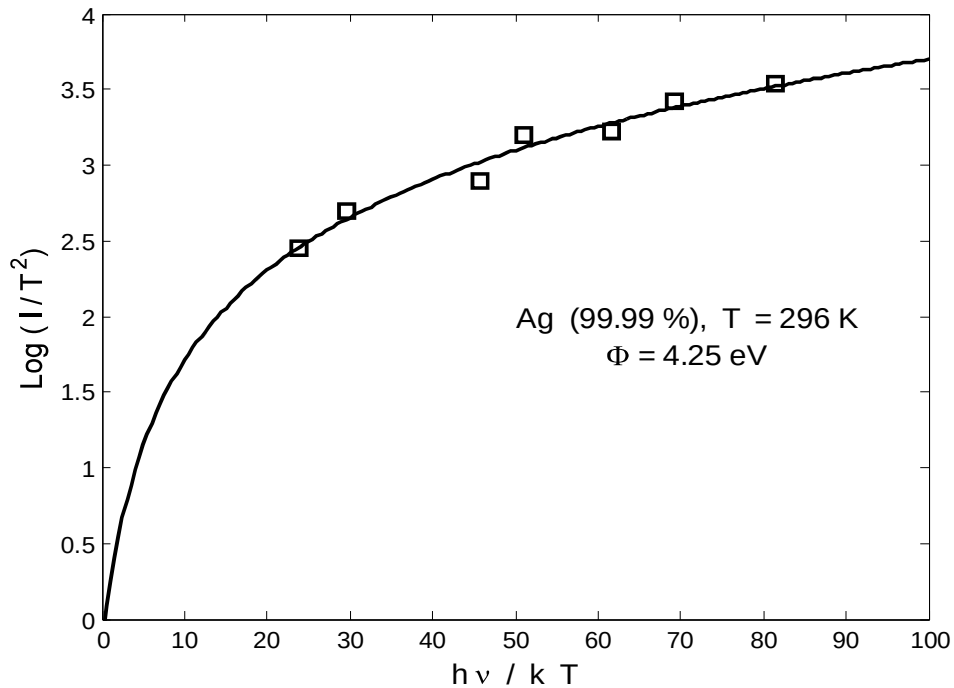
II. Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



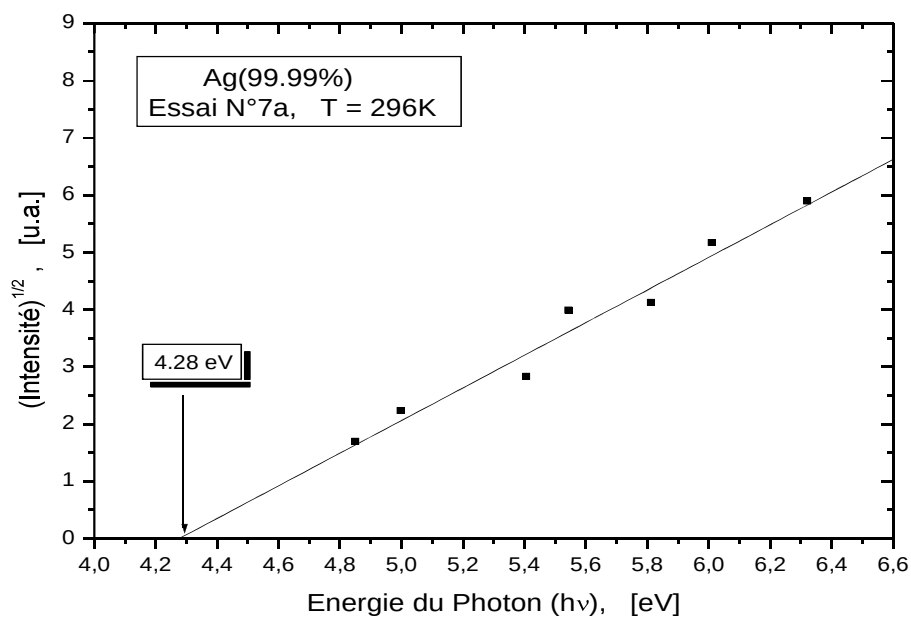
Echantillon A : Ag pur (99.99%)

Essai N°7a, Température de mesure : $T = 296\text{ K}$

I. Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



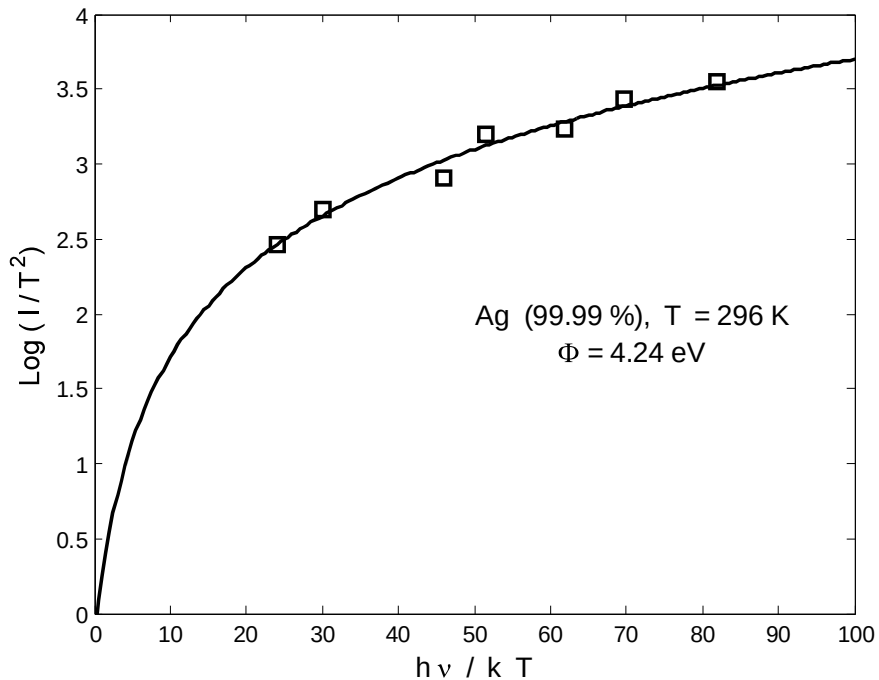
II. Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



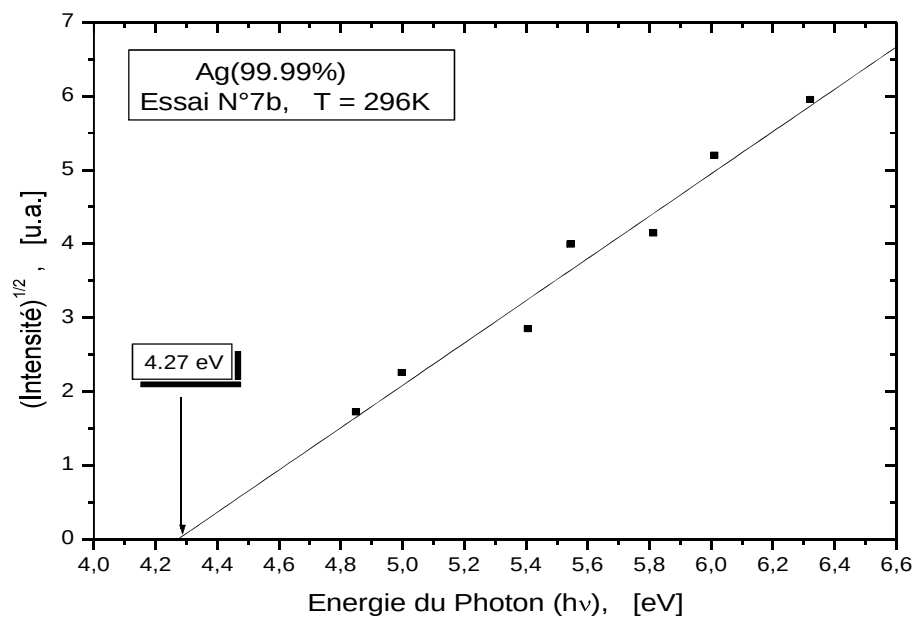
Echantillon A : Ag pur (99.99%)

Essai N°7b, Température de mesure : $T = 296\text{ K}$

I. Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



II. Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler

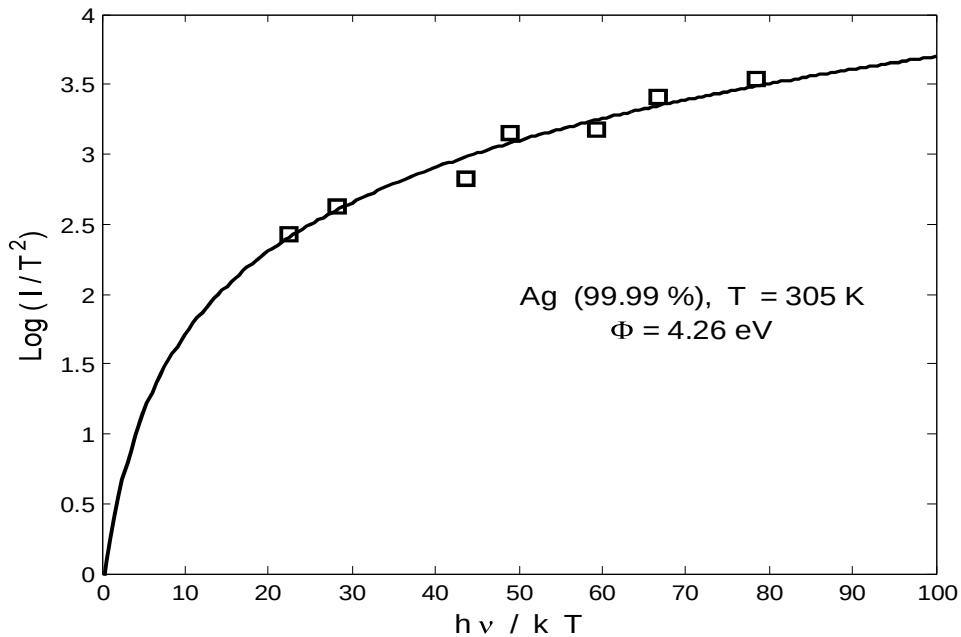


ANNEXE

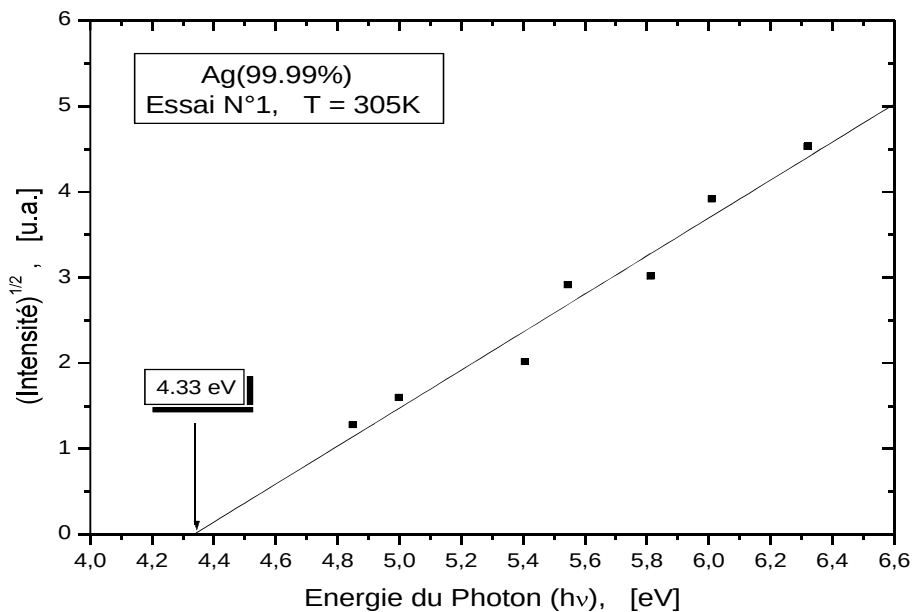
Annexe 2: Echantillon B : Ag pur (99.99%)

Essai N°1, Température de mesure : $T = 305\text{ K}$

I. Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



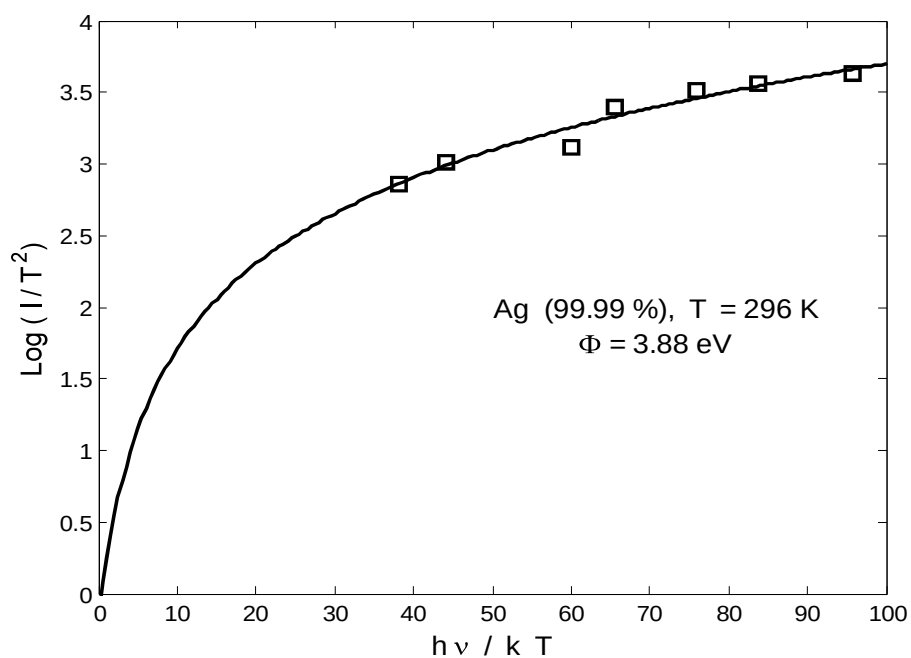
II. Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



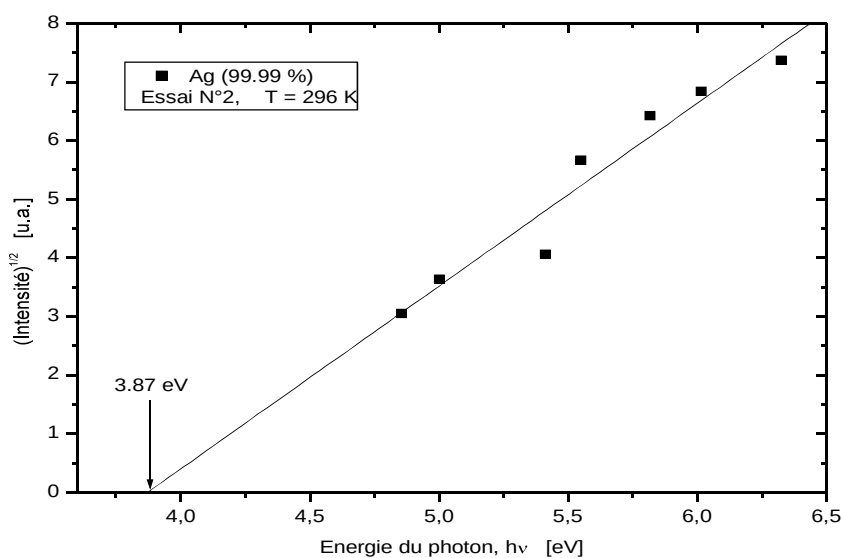
Echantillon B : Ag pur (99.99%)

Essai N°2, Température de mesure : $T = 305\text{ K}$

II. Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



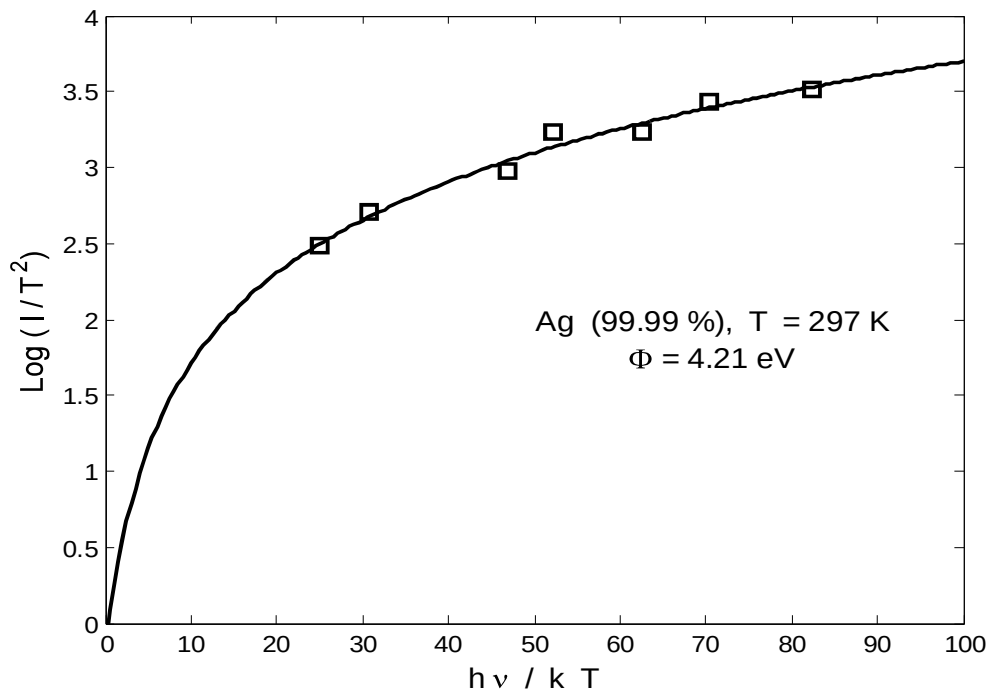
II. Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



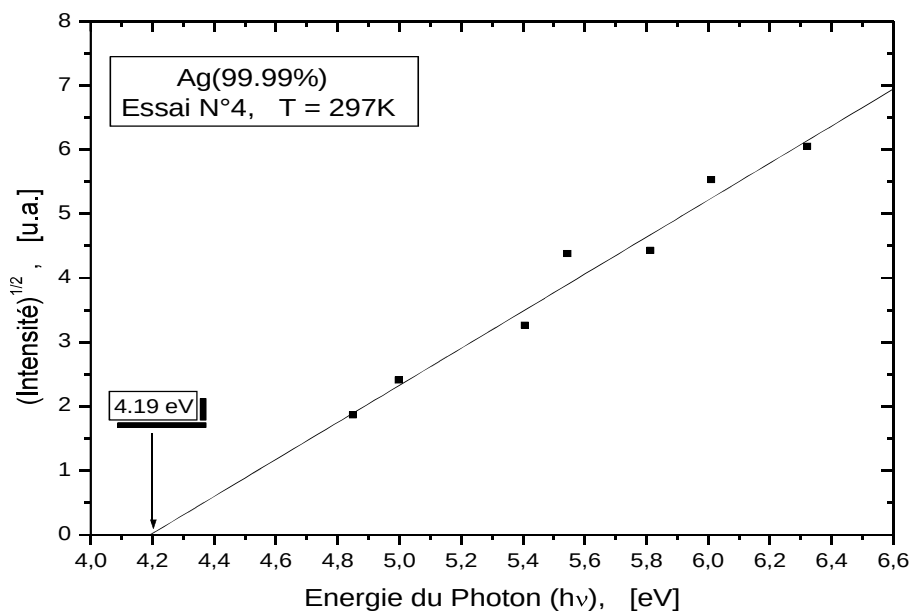
Echantillon B : Ag pur (99.99%)

Essai N°3, Température de mesure : $T = 300\text{ K}$

I. Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



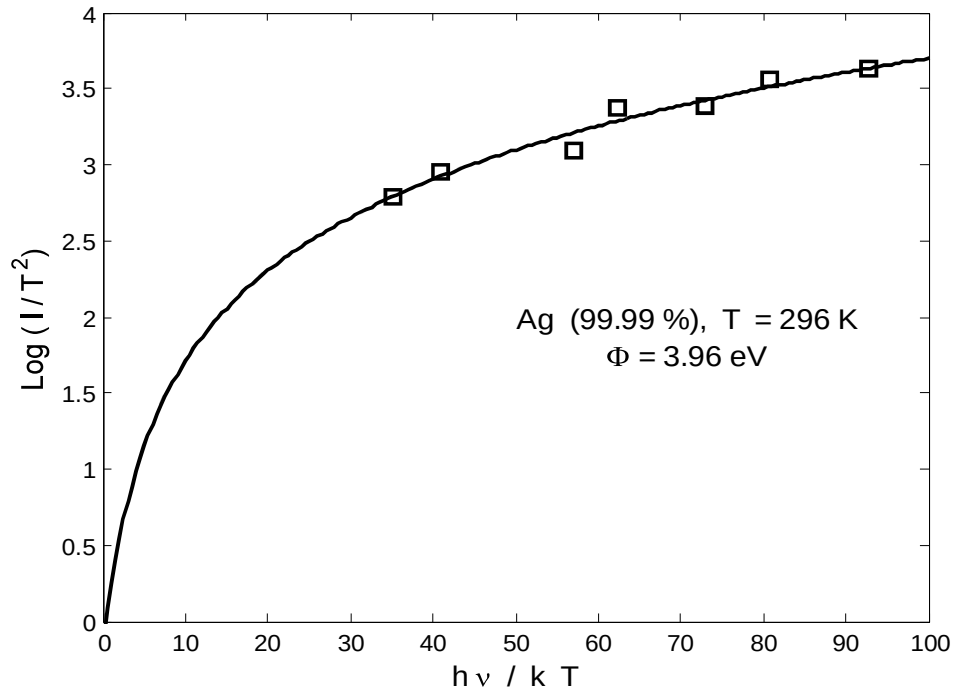
II. Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler



Echantillon B : Ag pur (99.99%)

Essai N°6, Température de mesure : $T = 296\text{ K}$

I. Méthode graphique des courbes isothermes de Fowler



II. Méthode simplifiée des courbes linéarisées de Fowler

