

Evolution de la Résistivité entre 90 et 298°K et Pouvoir Thermoélectrique d'un Pyrocarbone Saturé de Brome

G. COLIN ET J. F. BOISSONNEAU

Laboratoire de Physicochimie Minérale, Université Paris-Sud, 91 Centre D'Orsay, France

Received February 4, 1972

On étudie l'évolution, avec la température, de la résistivité parallèle et du pouvoir thermoélectrique parallèle et perpendiculaire d'un pyrocarbone haute température avant et après saturation par le brome. Pour le pyrocarbone saturé de brome, la résistivité parallèle croît avec T comme pour un métal; on situe la température de Debye bien en dessous de 100°K, une interprétation en est tentée. Les pouvoirs thermoélectriques dans les deux directions sont plus positifs que ceux du pyrocarbone initial; ceci est en accord avec les résultats antérieurs sur des pyrocarbones à faible teneur en brome.

Temperature dependence of a axis resistivity and thermoelectric power with respect to a and c axis were studied using a high-temperature treated pyrocarbon before and after saturation by bromine. a axis resistivity of bromine-pyrocarbon increases with T , as in a metal; Debye temperature is evaluated to be below 100°K; an interpretation is proposed. Thermoelectric power along a and c axis are more positive than those of the parent pyrocarbon, in good agreement with previous data using slowly brominated pyrocarbon.

L'invasion du réseau lamellaire du graphite ou de pyrocarbones par le brome conduit à des produits de résistivités électriques parallèlement ρ_{\parallel} et perpendiculairement ρ_{\perp} aux plans graphitiques très inférieures à celle du matériau initial. Des mesures de ρ_{\parallel} par les méthodes à quatre points (1) et sans contact (3) sont en accord satisfaisant: à température ambiante ρ_{\parallel} diminue quand la teneur en brome augmente, jusqu'à atteindre, lors de la saturation, 1/10 environ de la valeur initiale, l'anisotropie magnétique $\Delta\chi$ diminue elle aussi pour s'annuler pratiquement à saturation (3).

L'étude de la variation de ρ_{\parallel} avec la température a été abordée par Blackman, Mathews et Ubbelohde (1) sur un produit d'insertion obtenu à partir d'un pyrocarbone déposé à 2100°C; sans préciser les valeurs, les auteurs ne constatent pas de changement notable dans le coefficient de température de ρ_{\parallel} entre -180°C et l'ambiante. Les auteurs ont également étudié le pouvoir thermoélectrique de produits à faible teneur en brome dérivant de pyrocarbones déposés à 2100°C retraités ou non à 3000°C (6).

Le présent travail porte sur des produits d'insertion saturés dérivant d'une même plaque de pyrocarbone,¹ déposé à 2100°C et retraité à 3000°C. Les mesures de ρ_{\parallel} sont effectuées entre 77°K et l'ambiante par la méthode sans contact, utilisant les courants induits (3) qui est bien adaptée au cas d'échantillons instables à l'air ou mécaniquement fragiles et surtout lorsque les dimensions des échantillons varient comme au cours de l'insertion.

Partie Experimentale

A. Résistivité

Le Tableau I ci-dessous indique les valeurs mesurées de ρ_{\parallel} et $\Delta\chi$ en fonction de T °K pour 2 échantillons de pyrocarbone avant bromation.

Le coefficient de température de ρ_{\parallel} est légèrement positif; on sait que pour un pyrocarbone, ceci indique une bonne organisation cristalline et permet de situer la température de traitement au dessus de 3000°C.

¹ Produit préparé par la Société Le Carbone-Lorraine pour le Groupe Français d'Etudes des Carbones.

TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES DES ÉCHANTILLONS UTILISÉS

	n°	(°K):			
		298	186	133	77
$\rho_{\parallel} \mu\Omega \text{ cm}$	1	41,4	40,8	38,2	34,8
	2	44,2	—	—	38,6
$\Delta\chi \times 10^6 \text{ u.e.m. cgs/g}$	1	20,7	24,4	27,2	28,7
	2	19,8	—	—	28,8

Le composé saturé ($C_{8,0}Br$) est préparé "in situ"; l'échantillon de pyrocarbone, déjà en place pour les mesures de ρ_{\parallel} c'est-à-dire fixé à l'extrémité inférieure de l'équipage de torsion, est exposé dans le tube-laboratoire étanche à la vapeur saturante de brome à la température ambiante (3). La partie basse du tube est entourée d'une gaine en cuivre qui "transporte le froid" à partir d'une réserve d'azote liquide disposée en dessous. La gaine est munie d'un enroulement chauffant et de deux thermocouples; l'un d'eux sert de capteur pour le dispositif de régulation de température au niveau de l'échantillon; l'autre indique la température t de la gaine et permet, moyennant un étalonnage préalable, de connaître la température au niveau de l'échantillon. La mise en température de l'échantillon est suffisamment rapide pour éviter la dégradation du produit d'insertion lors des cycles successifs de refroidissement et de réchauffement: les valeurs obtenues à température donnée ne varient pas au cours de ces cycles. Le champ magnétique (610 gauss) est fourni par un aimant permanent, l'échantillon étant au centre de l'entrefer.

L'évolution de la bromation avec la durée d'exposition au brome de nos échantillons est suivie par mesure de ρ_{\parallel} ; la variation du moment d'inertie de l'équipage mobile due à l'augmentation de volume et de poids de l'échantillon apporte un renseignement complémentaire.

En choisissant la forme cylindrique pour les échantillons magnétiquement isotropes, il existe une relation simple entre l'amortissement du mouvement oscillatoire et la résistivité (2). ρ_{\parallel} est déduit de la différence F_M des coefficients d'amortissement F_1 et F_0 mesurés respectivement en présence et en absence de champ magnétique. La méthode conduit à des valeurs ρ_{\parallel} un peu plus faibles que celles de la méthode à 4 points lorsque l'échantillon présente une anisotropie

magnétique et une relation empirique avait été proposée pour corriger ces écarts (3).

Or, il est apparu expérimentalement que, pour un équipage donné (fil compris), le coefficient F_0 dépend du fil utilisé et plus précisément augmente avec la constante propre de torsion C_0 de celui-ci. Comme l'anisotropie magnétique d'un échantillon apparaît sous forme d'un couple supplémentaire, on mesure une constante de torsion apparente $C = C_0 + c$; il lui correspond un coefficient F'_0 légèrement supérieur à F_0 que l'on met en évidence à l'aide d'un couple magnétique accessoire variable appliqué à l'équipage (fil compris) mais sans échantillon. On vérifie que "l'équation du galvanomètre" reste valable. L'étalonnage consiste à déterminer F'_0 en fonction de $C_0 + c$. Considérant désormais F_m comme la différence $F_1 - F'_0$, les valeurs ρ_{\parallel} déduites de F_m sont en très bon accord avec celles de la méthode à 4 points pour une série d'échantillons de pyrocarbone.

B. Pouvoir Thermoelectrique

Nous avons mesuré les pouvoirs thermo-électriques ϵ_{\parallel} et ϵ_{\perp} de nos produits par rapport au platine puis converti nos valeurs en PTE "absolus" à partir des données concernant le platine (7).

L'appareillage en verre est schématisé dans Fig. 3; il permet d'opérer aussi bien à la température de l'azote liquide qu'à l'ambiante. Le joint d'étanchéité est mis en place alors qu'une pression de 400 g environ est exercée sur l'échantillon par l'intermédiaire de la canne centrale de chauffage. La canalisation latérale n'est scellée qu'après avoir successivement dégazé l'échantillon, réalisé le vide, et introduit le brome sec.

Les f.e.m. sont mesurées grâce à un montage amplificateur (gain en tension de 10^5 , précision $0,2 \mu V$).

L'échantillon est scindé en trois parties: la partie médiane comporte deux rainures à angle droit, une sur chaque face de contact, où viennent se loger les soudures de deux thermocouples préalablement étalonnés. Bien que le couple platine-platine rhodié soit peu précis à basse température en raison de son point d'inversion à $145^\circ K$, nous l'avons employé pour sa bonne résistance au brome.

La disposition en 3 éléments du même matériau évite l'apparition au niveau de chaque T.C. d'un gradient de température particulièrement préjudiciable à la qualité de la mesure.

On mesure successivement les f.e.m. du thermocouple inférieur puis celles entre fils de platine rhodié et entre fils de platine; des valeurs obtenues on déduit θ_1 , $\theta_2 - \theta_1$ et ϵ ; nous avons vérifié que les valeurs de ϵ ne dépendent pas de $\theta_2 - \theta_1$.

Resultats et Interpretation

A. Resistivite

La courbe I, Fig. 1, montre l'évolution de $\rho_{||}$ avec la durée d'exposition au brome à température ambiante de quatre échantillons de pyrocarbone de même diamètre (6,0 mm) n'ayant pas encore subi le contact du brome; les variations de $\rho_{||}$ sont du même ordre; elles sont sensibles jusqu'à 160 h mais il faut néanmoins attendre 500 h pour la stabilisation à $4,0 \mu\Omega \text{ cm}$. $\Delta\chi$ mesurée est alors très faible ($0,1 \times 10^{-6}$ u.e.m. cgs/g). La courbe II montre le comportement singulier d'un échantillon du même pyrocarbone d'abord bromé partiellement puis abandonné à l'air sec et de nouveau bromé; après 500 h $\rho_{||}$ est encore de $4,80 \mu\Omega \text{ cm}$ bien que $\Delta\chi$ soit très faible.

La Fig. 2 groupe les valeurs de $\rho_{||}$ obtenues en fonction de la température (77°K à l'ambiante). Les courbes I et II correspondent, respectivement, aux échantillons ayant donné lieu aux courbes I et II de la Fig. 1. Chaque point représente la moyenne obtenue sur différents cycles refroidissement-réchauffement, l'incertitude sur $\rho_{||}$ est inférieure à $\pm 5\%$, elle est de $\pm 2^\circ\text{C}$ sur T .

Les variations de $\rho_{||}$ avec la température (Fig. 2) rappellent un peu celles d'un métal; à titre de comparaison nous avons fait figurer les valeurs de ρ pour le sodium selon (4). Il apparaît que si $\rho_{||}$

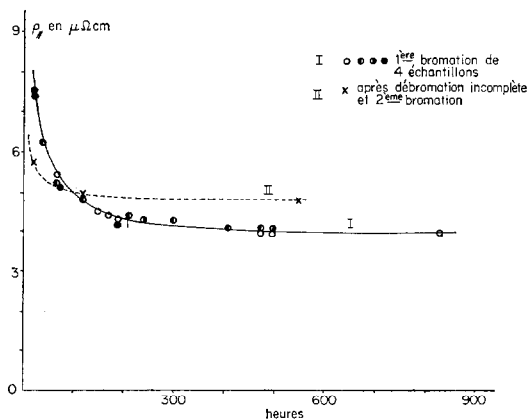


FIG. 1. Evolution de $\rho_{||}$ à température ambiante d'un pyrocarbone avec la durée d'exposition au brome.

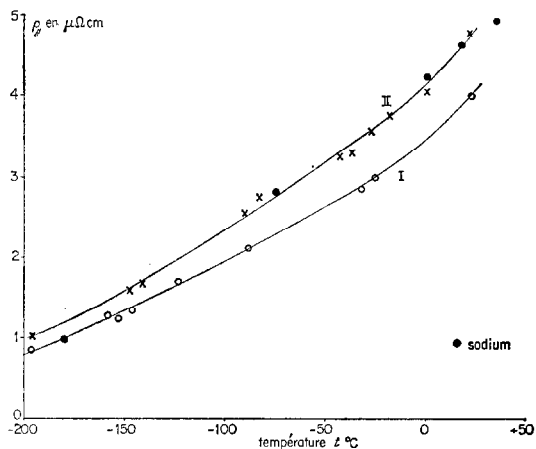


FIG. 2. Evolution de $\rho_{||}$ avec $t^\circ\text{C}$ pour 2 échantillons saturés de brome [types I and II de la Fig. 1].

dépend un peu du mode de bromation le coefficient de température $\alpha = (1/R) \cdot (dR/dT)$ en est pour ainsi dire indépendant; entre -190°C et l'ambiante α passe de $11,0 \times 10^{-3}$ à $6,3 \times 10^{-3}$, variation nettement plus faible que pour le sodium (21×10^{-3} à 4×10^{-3}).

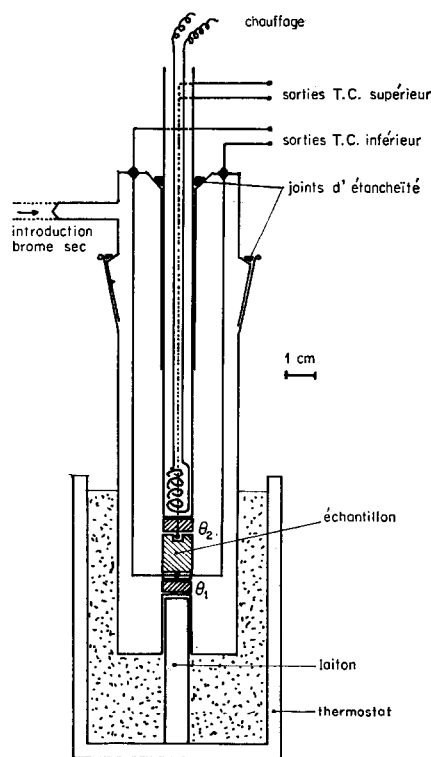


FIG. 3. Mesure du pouvoir thermoélectrique.

La relation entre ρ_{\parallel} et T n'est sensiblement linéaire qu'en dessous de 170°K; en se limitant à la partie $T < 170^{\circ}\text{K}$ on peut la comparer avec la courbe universelle de Bloch-Gruneisen (8), on en déduit une température de Debye vraisemblablement située bien en dessous de 100°K.

Si l'on admet que la résistivité est proportionnelle au carré du déplacement quadratique moyen de vibrations des atomes dans le réseau, le calcul montre alors que la conductibilité ($1/\rho$) est proportionnelle à θ_D^2 et à la masse M des atomes vibrants (M pour $6,02 \times 10^{23}$ atomes):

pour $\theta_D = 30^{\circ}\text{K}$	on trouve	$M = 90$
40		52
80		13
100		8

Dire avec l'expérience que θ_D est inférieure à 100°K revient à exprimer que la masse M est supérieure à 8; ceci est compatible avec la nature du réseau graphite + brome pour lequel $M_{\text{carbone}} = 12$ et $M_{\text{brome}} = 80$.

B. Pouvoir Thermoelectrique

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs obtenues pour ϵ_{\parallel} et ϵ_{\perp} sur un échantillon de notre pyrocarbone avant et après bromation à saturation, les incertitudes sont inférieures à $\pm 10\%$.

	°K	$\epsilon_{\parallel} \mu\text{V degré}^{-1}$	$\epsilon_{\perp} \mu\text{V degré}^{-1}$
Pyrocarbone	298	+2,8	-4,8
	90	+4,6	—
Pyrocarbone-brome	298	+16	+22,2
	90	+8,0	+9,3

Nos valeurs diffèrent peu de celles obtenues par Ubbelohde sur des pyrocarbones-brome à faible teneur et s'accordent avec la variation proposée par l'auteur en fonction de la teneur en brome.

Par contre, Ubbelohde signale une valeur négative pour son pyrocarbone initial (retraité à 3000°C) alors que nous trouvons une valeur faiblement positive qui pourrait indiquer une cristallinité moins bonne; les autres propriétés électriques et magnétiques de notre pyrocarbone tendent pourtant à prouver le contraire. Il semble prématuré d'interpréter les variations thermiques de ϵ_{\parallel} et ϵ_{\perp} sur les résultats obtenus pour le seul système pyrocarbone-brome.

Acknowledgments

Nous tenons à remercier M. Mazieres, Directeur du Laboratoire et M. R. Setton, Maître de Recherches au C.N.R.S. pour l'aide matérielle et les nombreux échanges d'idées concernant ce travail.

References

1. L. C. F. BLACKMAN, J. F. MATHEWS, AND A. R. UBBELOHDE, *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **256**, 15 (1960).
2. G. COLIN AND R. SETTON, *J. Chim. Phys.* **64**, 287 (1967).
3. G. COLIN AND C. MAZIERES, *J. Chim. Phys.* **67**, 323 (1970).
4. L. HACKSPILL, *Ann. Chim. Phys.* **8**, **28**, 308 (1913).
5. Groupe Français D'études des Carbones, "Les Carbones," Vol. 1, pp. 374-497, Masson, Paris (1965).
6. L. C. F. BLACKMAN, P. H. DUNDAS, AND A. R. UBBELOHDE, *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **255**, 293 (1960).
7. A. H. WILSON, "The Theory of Metals," 2nd ed., p. 202, Cambridge Univ. Press, London (1953).
8. J. BARDEEN, *J. Appl. Phys.* **11**, 88 (1940).