

force électromotrice à électrode chaude positive. C'est le cas, outre PbO_2 , pour les oxydes de zinc, aluminium, manganèse, magnésium, étain, fer que nous avons ultérieurement étudiés.

Nous avons en outre constaté que la polarité inverse se produit dans le cas de certains éléments secs comme NiO , Cu_2O , CuO . Ces éléments présentent en effet, sous l'action d'une différence de température entre leurs électrodes, une force électromotrice telle que l'électrode la plus chaude est négative. Nous donnons ici un aperçu des résultats obtenus avec l'élément Cu/CuO/Cu .

1. Technique expérimentale. — Les éléments étudiés ont, dans le cas de CuO , environ 1 cm^2 de section, l'oxyde en poudre ayant une épaisseur de l'ordre du $1/10$ de mm. Les électrodes sont constituées par deux cylindres de cuivre, qui sont portés à des températures différentes θ_C et θ_F . Dans nos expériences, $\Delta\theta = \theta_C - \theta_F$ variait entre 0 et 350°C , dans un domaine de température compris entre 20 et 600°C . L'élément ainsi constitué est disposé dans une presse, entre un chauffage électrique qui permet d'élever la température de l'une des électrodes, et un dispositif de refroidissement par eau qui maintient la température de l'autre électrode à moins de 250°C .

Outre les appareils de mesure et d'enregistrement classiques, le dispositif de mesure comprend deux ponts de mesure de résistance, l'un en courant alternatif, l'autre en courant continu.

2. Résultats. — Nous avons d'abord étudié la variation entre 20 et 600°C de la résistance de CuO en fonction de la température. Pour cela, nous avons porté l'ensemble de l'élément à une même température et noté sa résistance en fonction de θ . La résistance diminue très rapidement d'une manière importante pour devenir très faible et presque constante à partir de 350°C (Cette température correspond à la valeur moyenne $\frac{\theta_C + \theta_F}{2}$ atteinte dans nos expériences).

Traduite en $\text{Log } R = f(\theta)$, cette courbe semble bien vérifier dans sa plus grande partie, la loi des conduc-

tibilités en fonction de la température $\sigma = A e^{-\epsilon/k\theta}$ admise par de nombreux auteurs pour les oxydes semi-conducteurs, dans un petit domaine de température. La résistance des éléments, est au cours de nos expériences chaque fois contrôlée, en courant alternatif d'une part, et en courant continu, en utilisant dans ce dernier cas, le courant fourni par l'élément lui-même.

Nous avons rassemblé sur la figure les résultats donnant la force électromotrice E en fonction de $\Delta\theta$, pour des éléments d'épaisseur différentes.

Outre son influence sur E , l'épaisseur intervient évidemment sur la valeur de la résistance interne de l'élément, et de là, sur la valeur maximum du courant que l'élément est susceptible de débiter. Ceci conditionne la puissance W en fonction de $\Delta\theta$ pour un élément donné.

Parmi les paramètres qui peuvent modifier l'allure des courbes $E = f(\Delta\theta)$, il faut signaler les impuretés, qui même en très faibles proportions peuvent modifier la conductibilité de l'oxyde (l'oxyde que nous avons utilisé est un produit RP du commerce) ainsi que l'humidité et les gaz adsorbés par la poudre.

Nous donnons à titre d'exemple les valeurs obtenues pour l'un des éléments de la figure (n° 5) : $e = 0,05 \text{ mm}$, $\theta_C = 535^\circ \text{C}$, $\theta_F = 237^\circ \text{C}$, $\Delta\theta = 298^\circ \text{C}$, $R_{\theta_C} = 0,13 \Omega$, $E = 108 \text{ mV}$, $I = 415 \text{ mA/cm}^2$ (courant débité dans une résistance extérieure égale à celle de l'élément), $W = 22 \text{ mW/cm}^2$.

Notons que l'élément revient à son état initial, c'est-à-dire que lorsqu'on annule la différence de température entre les électrodes, la force électromotrice s'annule en même temps. En inversant le sens de la différence de température on observe sensiblement les mêmes valeurs que précédemment.

Du point de vue qualitatif, il semble qu'on peut ramener ces phénomènes au cas des effets thermo-électriques de semi-conducteurs massifs. Les signes différents [des forces électromotrices observées paraissent liés en effet à la nature de la conductibilité et il a été constaté que le pouvoir thermoélectrique métal/semi-conducteur change de signe lorsqu'on passe d'un semi-conducteur à conductibilité n à un semi-conducteur à conductibilité p . Néanmoins, dans le cas de nos éléments, les phénomènes sont compliqués par le fait que nous ne sommes pas en présence d'un cristal semi-conducteur, ou d'un échantillon massif, mais d'une poudre formée de grains qui possèdent une structure propre. Il est certain que cette poudre intervient par sa structure dans le mécanisme de la conductibilité, et qu'il faut tenir compte des contacts multiples et du passage du courant de grain à grain. De plus, les propriétés adsorbantes de la poudre jouent un rôle dont il est nécessaire de préciser au moins les limites.

Lettre reçue le 22 février 1957.

BIBLIOGRAPHIE

- PERROT (M.) et PÉRI (G.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 537.
 PERROT (M.), PÉRI (G.) et ROBERT (J.), Communication au World Symposium on Solar Energy, Tuscon (U. S. A.), novembre 1956 ; *Arch. Orig. C. N. R. S.*, 1956, 354.
 PERROT (M.), PÉRI (G.), ROBERT (J.), TORTOSA (J.) et SAUZE (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2519.

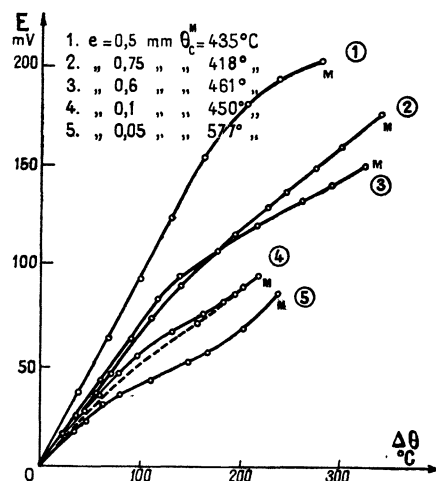


FIG. 1