



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude des propriétés de transport électronique : résistivité électrique et pouvoir thermoélectrique absolu d'alliage liquides à base de métaux divalents (Ag-Zn, Ag-Cd, Bi-Zn)

Hassan Chaaba

► **To cite this version:**

Hassan Chaaba. Contribution à l'étude des propriétés de transport électronique : résistivité électrique et pouvoir thermoélectrique absolu d'alliage liquides à base de métaux divalents (Ag-Zn, Ag-Cd, Bi-Zn). Physique [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 2000. Français. NNT : 2000METZ018S . tel-01748947

**HAL Id: tel-01748947**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748947>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# Université de Metz

Institut de Physique-Electronique et de Chimie.  
Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces.

## THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité :  
Physique et Physico-chimie de la Matière et des Matériaux

présentée par  
**Hassan CHAABA**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de L'UNIVERSITE de METZ**

**Contribution à l'étude des propriétés de transport  
électronique résistivité électrique et pouvoir  
thermoélectrique absolu d'alliage liquides  
à base de métaux divalents  
(Ag-Zn, Ag-Cd, Bi-Zn)**

Soutenue le 9 juin 2000

devant le jury composé de :

Pr. C. REGNAULT	Rapporteur	Université de Paris XII
Pr. P. PECHEUR	Rapporteur	E.N.M de Nancy
Pr. J. G GASSER	Directeur de thèse	Université de Metz
Dr. B. GROSDIDIER	Examineur	Université de Metz
Dr. J. F. JAL	Examineur	Université de C.B de Lyon
Pr. J. HUGEL	Examineur	Université de Metz
Pr. F. MACHIZAUD	Examineur	E.N.M de Nancy

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 318124 9

6 166727

S/112 00/18

**Université de Metz**

~~146-000365~~

Institut de Physique-Electronique et de Chimie.  
Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces.

## THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité :  
Physique et Physico-chimie de la Matière et des Matériaux

présentée par  
**Hassan CHAABA**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de L'UNIVERSITE de METZ**

**Contribution à l'étude des propriétés de transport  
électronique résistivité électrique et pouvoir  
thermoélectrique absolu d'alliage liquides  
à base de métaux divalents  
(Ag-Zn, Ag-Cd, Bi-Zn)**

Soutenue le 9 juin 2000

devant le jury composé de :

Pr. C. REGNAULT	Rapporteur	Université de Paris XII
Pr. P. PECHEUR	Rapporteur	E.N.M de Nancy
Pr. J. G GASSER	Directeur de thèse	Université de Metz
Dr. B. GROSDIDIER	Examineur	Université de Metz
Dr. J. F. JAL	Examineur	Université de C.B de Lyon
Pr. J. HUGEL	Examineur	Université de Metz
Pr. F. MACHIZAUD	Examineur	E.N.M de Nancy

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	2000 1665
Cote	S/112 00/18
Loc	Magasin

**A mes parents, pour leurs sacrifices,**

*A Naïma, Khadija, Kenza et Nadia*

*A mes sœurs et mes frères*

*Et à tous qui me sont chers.*

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces de l'Université de Metz, dirigé par le professeur J. G. Gasser. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son équipe et pour m'avoir guidé dans mes recherches expérimentales et théoriques.

Je voudrais de plus, témoigner ma reconnaissance à Messieurs C. Regnaut, professeur à l'université de Paris XII et P. Pecheur, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy, pour le soin avec lequel ils ont analysé ce travail et accepté d'en être les rapporteurs.

Je tiens également à remercier Messieurs les Professeurs et Maîtres de Conférences F. Machizaud, J. Hugel, J. F. Jal et B. Grosdidier qui ont accepté, malgré leur multiples tâches, d'honorer ce jury de leur présence.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur J. C. Humbert, technicien du Laboratoire de sa compétence et de sa patience pour régler les problèmes techniques et la réalisation des cellules.

Je remercie vivement ma femme Christiane, d'avoir participé à la correction des fautes d'orthographe de ma thèse.

Je remercie également mes collègues thésards de leur soutien moral, de leur amitié et de l'ambiance sympathique qui régnait au sein de cette équipe.

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Les métaux et les alliages métalliques à l'état liquide ont été par le passé, l'objet de nombreuses études. Celles-ci concernaient essentiellement les alliages à bas point de fusion ou (et) ne présentant pas de tension de vapeur trop importante ou (et) n'étant pas trop réactifs avec les constituants des cellules de mesure : verre, céramiques et électrodes. Ziman [1] a été à l'origine d'une théorie très féconde permettant d'interpréter les propriétés de transport électronique en terme de structure atomique et de potentiel diffusant des électrons. Son formalisme initial a été étendu aux polyvalents par Bradley et al.[2], aux alliages par Faber-Ziman [3], aux métaux nobles par Evans et al.[4], aux alliages de métaux nobles et de transition par Dreirach et al.[5]. Ces derniers auteurs ont remplacé le formalisme du pseudopotentiel (théorie des perturbations) par le formalisme de la matrice ( $\mathbf{t}$ ) (théorie de la diffusion). Ziman a élaboré une théorie de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique résultant de la conjugaison de la théorie électronique des métaux et de la théorie des fluides classiques. La première fait appel aux éléments de mécanique quantique nécessaires à la description des états électroniques. La seconde, qui est fondée sur la mécanique statistique, permet de calculer les propriétés thermodynamiques et structurales si on connaît les interactions entre paires d'atomes.

Lorsqu'on examine la structure des liquides par diffraction de rayons X ou par diffusion de neutrons, on constate que les premiers voisins d'un atome occupent une position très proche de celle qu'ils occupent dans le cristal. Par contre, les deuxièmes et troisièmes voisins sont déjà moins bien localisés. Au-delà des troisièmes voisins, l'ordre disparaît rapidement. En d'autres termes, les liquides sont caractérisés par un ordre à courte distance, tout en ayant une densité proche de celle du cristal.

La théorie des métaux liquides est restée pendant longtemps en retard par rapport à celle des solides. Ceci est dû aux difficultés rencontrées pour établir une théorie unifiée de la matière dense désordonnée (les liquides n'ont ni la structure géométrique rigide des solides ni le désordre parfait des gaz). L'absence de progrès dans les systèmes liquides par rapport à l'état solide était dû aux importantes difficultés expérimentales liées à la température élevée et aux difficultés théoriques dues à l'absence d'ordre à longue distance.

Au cours des trois dernières décennies les métaux liquides ont été très étudiés, et



la physique de la matière désordonnée a constitué un domaine de recherche très attractif. Néanmoins les travaux se sont sensiblement ralentis au cours de la dernière décennie en raison des importantes difficultés expérimentales citées ci-dessus. Les travaux théoriques sont moins nombreux en raison de l'absence de nouvelles données expérimentales. De grands progrès ont été accomplis en employant des concepts physiques reposant sur la mécanique statistique et des techniques mathématiques très élaborées. Les possibilités d'utilisation des métaux liquides sont importantes, notamment en métallurgie. Les nouvelles centrales nucléaires pourraient utiliser des métaux liquides (alliage Pb-Bi). Les géologues s'interrogent sur la structure interne de la terre et des planètes (métaux liquides sous très haute pression). Les mesures des propriétés de transport électronique des métaux et alliages métalliques à l'état liquide ont été stimulées durant ces trois dernières décennies par les travaux de Ziman et de Faber-Ziman qui ont élaboré une théorie de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique. Cette théorie a permis d'expliquer de manière qualitative un certain nombre de résultats expérimentaux incompréhensibles auparavant, telle la décroissance de la résistivité du zinc en fonction de la température. Les "modèles de pseudopotentiel" (électron-ion) et le calcul de la structure à partir du modèle de potentiel effectif (ion-ion) de "sphères dures" d'Ascroft et Lekner [19] ont eu un grand succès et ont permis de rendre l'interprétation quantitative.

Le présent mémoire a pour objet essentiel de contribuer à la connaissance des phénomènes de transport électronique dans les alliages métalliques liquides. Les alliages étudiés comprennent des métaux à point de fusion élevée (Argent ( $960^{\circ}C$ )) et des métaux à tension de vapeur élevée (le cadmium a un point d'ébullition de  $765^{\circ}C$ , il est de  $906^{\circ}C$  pour le zinc). Le pouvoir thermoélectrique absolu et la résistivité électrique des systèmes liquides Argent-Zinc, Argent-Cadmium, et Bismuth-Zinc ont ainsi pu être mesurés, s'insérant dans la thématique du laboratoire de physique des liquides et interfaces (L.P.L.I), et plus particulièrement dans celle du groupe des liquides métalliques.

Ces résultats expérimentaux originaux sont interprétés dans le cadre du formalisme de Ziman étendu à la matrice ( $t$ ). Ce formalisme a été considérablement amélioré ces dernières années par Vinckel et al.[6] grâce à la prise en compte d'un terme de dépendance en énergie dans l'expression du pouvoir thermoélectrique. De plus la théorie de la fonctionnelle de la densité avec l'approche LDA et GGA a été introduite par Makradi et al.[7] dans l'expression des contributions d'échange et de corrélation.

Nous avons choisi de présenter notre travail de la façon suivante : dans le premier chapitre, nous rappelons brièvement les aspects théoriques des propriétés de transport électrique dans un métal du point de vue microscopique à partir de l'équation de Boltzmann. Nous indiquons :

- les expressions théoriques de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique absolu dans le formalisme développé par Ziman pour les métaux liquides et généralisé aux alliages binaires correspondants par Faber-Ziman ;
- les différentes formules décrivant l'interaction électron-ion ;
- la construction du potentiel de muffin-tin par Mukhopadhyay et al.[8] ;
- les méthodes de détermination de l'énergie de Fermi.

La description des dispositifs expérimentaux permettant la mesure de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu des alliages métalliques liquides sera faite dans le deuxième chapitre. Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons nos résultats expérimentaux de résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique absolu des métaux liquides purs. Dans le quatrième chapitre nous présentons nos résultats expérimentaux concernant les alliages métalliques liquides Ag-Zn, Ag-Cd, Bi-Zn et nous les interprétons grâce au formalisme théorique décrit dans le premier chapitre.

Finalement, deux annexes font le point sur la détermination des fonctions de corrélation directe en utilisant le modèle de Silbert-Young [9] et sur la détermination de l'expression de la résistivité électrique et du développement des termes de la matrice ( $\mathbf{t}$ ) qui figurent dans la formule de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu qui n'est autre qu'une dérivée logarithmique de la résistivité électrique. Ces deux annexes sont données dans un rapport interne [10].

# Chapitre 1

## **Aspects théoriques des métaux liquides**

# Table des Matières

<b>1 Aspects théoriques des métaux liquides</b>	<b>7</b>
1.1 Introduction . . . . .	7
1.2 Régime de faible diffusion ou régime métallique . . . . .	8
1.3 Propriétés de transport . . . . .	9
1.3.1 Conductivité électrique . . . . .	9
1.3.2 Temps de relaxation . . . . .	9
1.4 Élément de matrice du potentiel perturbateur (facteur de forme et facteur de structure) . . . . .	10
1.5 Matrice "T" . . . . .	12
1.6 Résistivité et P.T.A d'un métal liquide . . . . .	13
1.6.1 Expression de la résistivité en fonction du temps de relaxation	13
1.6.2 Expression du pouvoir thermoélectrique absolu . . . . .	13
1.7 Résistivité et P.T.A des alliages binaires . . . . .	17
1.7.1 Résistivité électrique . . . . .	17
1.7.2 Pouvoir thermoélectrique absolu . . . . .	18
1.8 Structure . . . . .	19

1.8.1	Facteur de structure et modèle de sphères dures . . . . .	19
1.9	Modèle en palier et en puits . . . . .	21
1.9.1	Fonctions de corrélation directe dans le cas du potentiel en palier et en puits . . . . .	21
1.10	Potentiel dans les métaux . . . . .	24
1.10.1	Introduction . . . . .	24
1.11	Approximations de la théorie . . . . .	25
1.11.1	L'approximation adiabatique (où de Born-Oppenheimer) . . . . .	25
1.11.2	L'approximation de Hartree-Fock . . . . .	25
1.11.3	Approximations des potentiels d'échange . . . . .	26
1.11.4	Ecrantage du potentiel atomique . . . . .	27
1.11.5	Ecrantage du potentiel d'échange de Slater . . . . .	28
1.11.6	Ecrantage du potentiel ionique (approche de Ratti) . . . . .	29
1.11.7	Ecrantage autocohérent . . . . .	29
1.11.8	Construction du potentiel de "muffin-tin" . . . . .	31
1.11.9	Energie de Fermi . . . . .	33
	<b>Bibliographie</b>	<b>36</b>

# chapitre 1

## Aspects théoriques des métaux liquides

### 1.1 Introduction

Les porteurs de charge dans un métal ou dans un semi-conducteur sont affectés par l'application de champs extérieurs tels que le champ électrique, le champ magnétique ou un gradient de température. Il en résulte des flux de charge et d'énergie. Ces processus irréversibles concernent des systèmes hors équilibre, sont désignés sous le vocable général de " phénomènes de transport ".

Dans un cristal parfait, seule subsiste l'interaction électron-phonon par laquelle il y a échange d'énergie et de quantité de mouvement entre les électrons et les ions du réseau. Dans ce cas l'équation de Boltzmann des électrons est difficile à résoudre, toutefois on simplifiera le problème en décrivant globalement l'interaction électron-phonon et les autres termes de collisions par l'approximation d'un temps de relaxation. A côté de la perturbation du système d'électrons, il faut aussi prendre en considération la perturbation du système de phonons sous l'influence des forces extérieures (gradient de température) et son interaction avec le gaz d'électrons. Une équation de Boltzmann relative aux phonons est à considérer, mais pour simplifier le calcul de la fonction de distribution des électrons, on fait en général l'approximation que le système des

phonons peut être considéré comme étant à l'équilibre.

Les propriétés de transport électronique des métaux liquides ne sont pas très différentes de celles des solides aux températures comparables. Elles sont néanmoins plus difficiles à calculer car le désordre topologique des ions impose d'abandonner le concept des zones de Brillouin et de ce fait la représentation dans l'espace réciproque n'est en principe plus possible. Si l'on peut imaginer qu'un reste d'invariance translationnelle peut encore être observé, les vecteurs de l'espace réciproque seront encore utilisés comme nombres quantiques avec un certain degré d'approximation, la puissance de cette analogie dépendra évidemment du degré de ressemblance qui pourra exister entre le système désordonné et le cristal ordonné. Les mesures des propriétés de transport électronique ont été stimulées par les travaux de Ziman et de Faber-Ziman qui ont développé une théorie "simple" de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu. Les interprétations quantitatives effectuées dans cette thèse sont basées sur cette théorie, et nous avons cherché à préciser les limites d'applicabilité. Les matériaux liquides sont classés selon leurs propriétés électroniques. Les métaux liquides sont concernés par le régime de faible diffusion ou régime métallique.

## 1.2 Régime de faible diffusion ou régime métallique

Le libre parcours moyen des électrons est nettement supérieur à la distance moyenne entre deux atomes voisins. Le modèle des électrons presque libres de Ziman est applicable :

on sépare les électrons de cœur des électrons de conduction qui sont faiblement liés, et sont seuls responsables des propriétés caractéristiques de l'état métallique. Les fonctions d'onde des électrons de conduction ont le comportement d'ondes planes et la densité d'états  $n(E)$  est du type électrons libres ( $n(E) \propto E^{\frac{1}{2}}$ ). La diffusion électronique est décrite par l'approximation de Born à l'aide du concept de pseudopotentiel. La théorie de Faber-Ziman est bien adaptée pour des conducteurs liquides dont la résistivité électrique reste inférieure à  $200 \mu\Omega.cm$  environ, ce qui est le cas des alliages étudiés dans ce mémoire. Le point de départ de la théorie de Ziman est l'équation de Boltzmann décrite dans de nombreux ouvrages classiques notamment de Smith, Janack et Alder [11] et de Ziman [12].

## 1.3 Propriétés de transport

### 1.3.1 Conductivité électrique

La conductivité électrique est calculée à température et à potentiel électrochimique constants. Après un certain nombre de calcul que l'on peut retrouver dans des ouvrages classiques (Ziman [12], Smith et al.[11] ), on obtient dans l'hypothèse des électrons libres, l'expression de la conductivité électrique  $\sigma$  qui peut s'écrire :

$$\sigma = \frac{k_F^3 e^2 \tau}{3\pi^2 m} \quad (1.1)$$

Rappelons que, d'après la théorie des électrons libres, le nombre d'électrons libres par unité de volume est donné par :

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (1.2)$$

Et par conséquent, la résistivité ( $\sigma^{-1}$ ) s'écrit :

$$\rho = \frac{m}{ne^2} \cdot \frac{1}{\tau} \quad (1.3)$$

Le pouvoir thermoélectrique absolu  $S(E)$  est défini à partir de la dérivée de la résistivité électrique prise à l'énergie de Fermi  $\sigma(E)$  :

$$S(E) = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \left[ \frac{\partial \ln \rho(E)}{\partial E} \right]_{E_F} \quad (1.4)$$

### 1.3.2 Temps de relaxation

Ziman [12] a montré que le temps de relaxation peut s'exprimer en fonction de la probabilité de diffusion  $P(\theta)$  :

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} P(\theta) (1 - \cos \theta) (k')^2 \sin(\theta) d\theta \quad (1.5)$$

en désignant par  $\theta$  l'angle entre les deux vecteurs  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$ , la probabilité de diffusion  $P(\theta)$  est donnée par la règle d'or de Fermi dans le cadre de la théorie de perturbation:

$$P(\theta) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle \right|^2 n(E') \quad (1.6)$$



où  $\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle$  est l'élément de matrice de transition de l'état  $\vec{k}$  vers  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$  où  $\vec{q}$  est le vecteur de transfert et  $n(E')$  est la densité d'état finale. L'expression (1.5) du temps de relaxation devient :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{2\pi \hbar^3} \int_0^1 8 \left| \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle \right|^2 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d\left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (1.7)$$

Dans cette relation  $W$  est le potentiel perturbateur responsable de la diffusion. Il peut être remplacé par un pseudopotentiel de façon à pouvoir appliquer la théorie des perturbations. Le temps de relaxation peut également être calculé dans le cadre de la théorie des collisions, on l'exprime d'une manière analogue grâce au formalisme de la matrice ( $\mathbf{t}$ ), celle-ci est calculée à partir des déphasages. Ce formalisme est adéquat dans le cas des métaux nobles, de transition et des polyvalents de valence élevée. L'expression du temps de relaxation devient :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{2\pi \hbar^3} \int_0^1 8 \left| \langle \vec{k} + \vec{q} | T | \vec{k} \rangle \right|^2 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d\left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (1.8)$$

## 1.4 Élément de matrice du potentiel perturbateur (facteur de forme et facteur de structure)

Dans l'expression (1-7) la probabilité de transition par unité de temps pour qu'un électron passe, sous l'influence d'un potentiel perturbateur  $W(r)$ , d'un état  $\vec{k}$  à un état  $\vec{k}'$  (tous les deux étant sur la surface de Fermi) a été exprimée au premier ordre. L'approximation de Born implique que le potentiel  $W(r)$  soit faible devant l'hamiltonien non perturbé (électron libre). Si cela n'est pas le cas, on utilise un pseudopotentiel à la place du potentiel. L'élément de matrice du potentiel responsable de la transition s'écrit alors :

$$\langle \vec{k}' | W | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp(-i(\vec{q} \cdot \vec{r})) W(r) d^3r \quad (1.9)$$

avec  $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ , en général, on peut décomposer le potentiel d'interaction  $W(r)$  en une somme de potentiels locaux centrés sur les ions en  $R_j$ :

$$W(r) = \sum_j w(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

L'élément de matrice devient :

$$\langle \vec{k}' | W | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{r}) \sum_j w(\vec{r} - \vec{R}_j) d^3r \quad (1.10)$$

L'élément de matrice peut encore s'écrire :

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_j \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{R}_j) \int \exp(-i \vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_j)) w(\vec{r} - \vec{R}_j) d^3r \quad (1.11)$$

L'intégrale est prise sur tout le volume de l'échantillon  $\Omega$  qui contient N ions.

On effectue le regroupement suivant :

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle = \left( \frac{1}{N} \sum_j \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{R}_j) \right) \frac{N}{\Omega} \int \exp(-i (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}) w(\vec{r}) \exp(i (\vec{k} \cdot \vec{r})) d^3r \quad (1.12)$$

Pour mettre l'élément de matrice sous forme d'un produit de deux termes :

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle = S(q) \cdot w(q) \quad (1.13)$$

avec :

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_j \exp(-i (\vec{q} \cdot \vec{R}_j)) \quad (1.14)$$

$$w(q) = \frac{N}{\Omega} \int \exp(-i (\vec{q} \cdot \vec{r})) w(\vec{r}) d^3r \quad (1.15)$$

$w(q)$  est appelé facteur de forme. Il est indépendant de la position individuelle des ions. C'est la transformée de Fourier du potentiel dû à un ion.

$S(q)$  : est le facteur de structure qui ne dépend que de la position des ions.

Dans l'étude des métaux liquides, la fonction d'interférence qui peut être décrite en terme de fonction de distribution est donnée par :

$$a(q) = N |S(q)|^2 \quad (1.16)$$

Il est à noter que la fonction d'interférence est souvent appelée facteur de structure dans la littérature. Dans l'expression du temps de relaxation apparaît le carré de l'élément de matrice. En se servant de la relation (1-13) on obtient :

$$\begin{aligned} |\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle|^2 &= |S(q)|^2 |w(q)|^2 \\ &= \frac{1}{N} a(q) |w(q)|^2 \end{aligned} \quad (1.17)$$

C'est la "factorisation" en un produit de deux grandeurs indépendantes : le facteur de structure et le facteur de forme au carré.

En injectant la relation (1-17) dans l'expression du temps de relaxation (1-7), on obtient :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{\pi \hbar^3 N} \int_0^1 a(q) |w(q)|^2 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad (1.18)$$

## 1.5 Matrice "T"

Pour certains éléments tels que les métaux de transition, les métaux de terres rares et les métaux nobles, la théorie citée auparavant (des pseudopotentiels) s'est révélée inadéquate. En effet, pour ces derniers dont les ions sont des diffuseurs forts, il faut tenir compte de l'influence des électrons (d) lorsque leurs niveaux d'énergie sont voisins de l'énergie de Fermi. L'utilisation de la méthode des pseudopotentiels, n'est valable que dans le cas des perturbations faibles (approximation de Born). Celle ci conduit à une expression de la probabilité de transition basée sur la règle d'or de Fermi. Dans ce cas, la théorie des perturbations adaptée à la méthode des pseudopotentiels ne peut plus être employée. Il faut chercher une autre méthode qui consiste à remplacer le facteur de forme dans l'expression du temps de relaxation par la matrice (**t**) qui est obtenue à partir des déphasages  $\eta_l$  caractérisant le comportement des ondes partielles diffusées par rapport aux ondes incidentes. Ces déphasages, qui peuvent être calculés par intégration numérique de l'équation de Schrödinger sont liés au vrai potentiel électron-ion. La méthode consiste à introduire l'expression exacte de la matrice (**t**), calculée à partir des déphasages  $\eta_l$ , dans l'expression du temps de relaxation :

$$t(q) = -\frac{2\pi \hbar^3}{m(2mE)^{\frac{1}{2}}} \frac{N}{\Omega} \sum_l (2l+1) \sin(\eta_l) \exp(i\eta_l) P_l(\cos \theta) \quad (1.19)$$

Où  $P_l(\cos \theta)$  sont les polynômes de Legendre de degré  $l$ ,  $\theta$  est l'angle entre les vecteurs  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$ .

Les déphasages  $\eta_l$  sont calculés en fonction de l'énergie (E) par intégration numérique de l'équation de Schrödinger avec un potentiel de "Muffin-Tin" construit suivant la

méthode de Herman-Skillman [13].

## 1.6 Résistivité et P.T.A d'un métal liquide

Dans ce paragraphe, nous donnons les expressions de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu développées par Ziman et Bradley et al.[2] dans l'approximation des électrons presque libres.

### 1.6.1 Expression de la résistivité en fonction du temps de relaxation

La séparation des éléments de matrices (1-13) en facteur de forme et en facteur de structure est l'étape centrale de la théorie. Les expressions (1-2) et (1-3) donnent la forme de résistivité définie par :

$$\rho = \frac{3\pi^2 m}{k_F^3 e^2 \tau} \quad (1.20)$$

En utilisant la relation (1-18) on obtient :

$$\rho = \frac{3\pi m^2 \Omega}{\hbar^3 e^2 k_F^2 N} \int_0^1 a(q) (w(q))^2 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d\left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (1.21)$$

Dans le cas des métaux nobles où de transition , on remplace le potentiel  $w(q)$  par la matrice  $t(q)$ .

$$\rho = \frac{3\pi m^2 \Omega}{\hbar^3 e^2 k_F^2 N} \int_0^1 a(q) (t(q, E_F))^2 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d\left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (1.22)$$

La connaissance de la résistivité grâce à la théorie de Ziman permet de déterminer une autre propriété électrique des métaux qui est : le pouvoir thermoélectrique absolu.

### 1.6.2 Expression du pouvoir thermoélectrique absolu

Le pouvoir thermoélectrique absolu est relié à la dérivée par rapport à l'énergie de la résistivité électrique par la relation :

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 |e| E_F} \chi = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 |e| E_F} \left[ \frac{d \ln \rho(E)}{d \ln E} \right]_{E_F} \quad (1.23)$$

avec :

$$\chi = - \left[ \frac{d \ln \rho(E)}{d \ln E} \right]_{E_F}$$

Le paramètre thermoélectrique  $\chi$ , sans dimension peut se mettre sous la forme suivante :

$$\chi = 3 - 2\alpha - \frac{1}{2}\beta \quad (1.24)$$

avec :

$$\alpha = \frac{a(2k_F) \cdot [t(2k_F, q)]^2}{\int_0^1 4a(q) t^2(q, E_F) \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)}$$

et

$$\beta = \frac{2k_f \cdot \int_0^1 a(2k_F) t(q) \left(\frac{\partial t(q, k)}{\partial k}\right) \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)}{\int_0^1 4a(q) t^2(q, E_F) \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)}$$

Le terme "3" correspond à des électrons libres,  $\alpha$  provient de la variation de la limite supérieure d'intégration, et  $\beta$  est le terme de dépendance en énergie de la matrice ( $t$ ). Ce terme est très difficile à calculer pour les alliages, la plupart des auteurs prennent ce terme égal à zéro. Dans ce travail, nous utilisons l'expression complète du pouvoir thermoélectrique en dérivant directement la résistivité par rapport à l'énergie (Les détails de ces calculs sont faits dans un rapport interne [10]).

Nous avons représenté sur la figure (1-1), l'allure générale du facteur de forme, la fonction d'interférence ionique et du produit  $t^2(q, 2k_F) a(q) q^3$  en fonction de la coordonnée réduite  $\frac{q}{2k_F}$ .

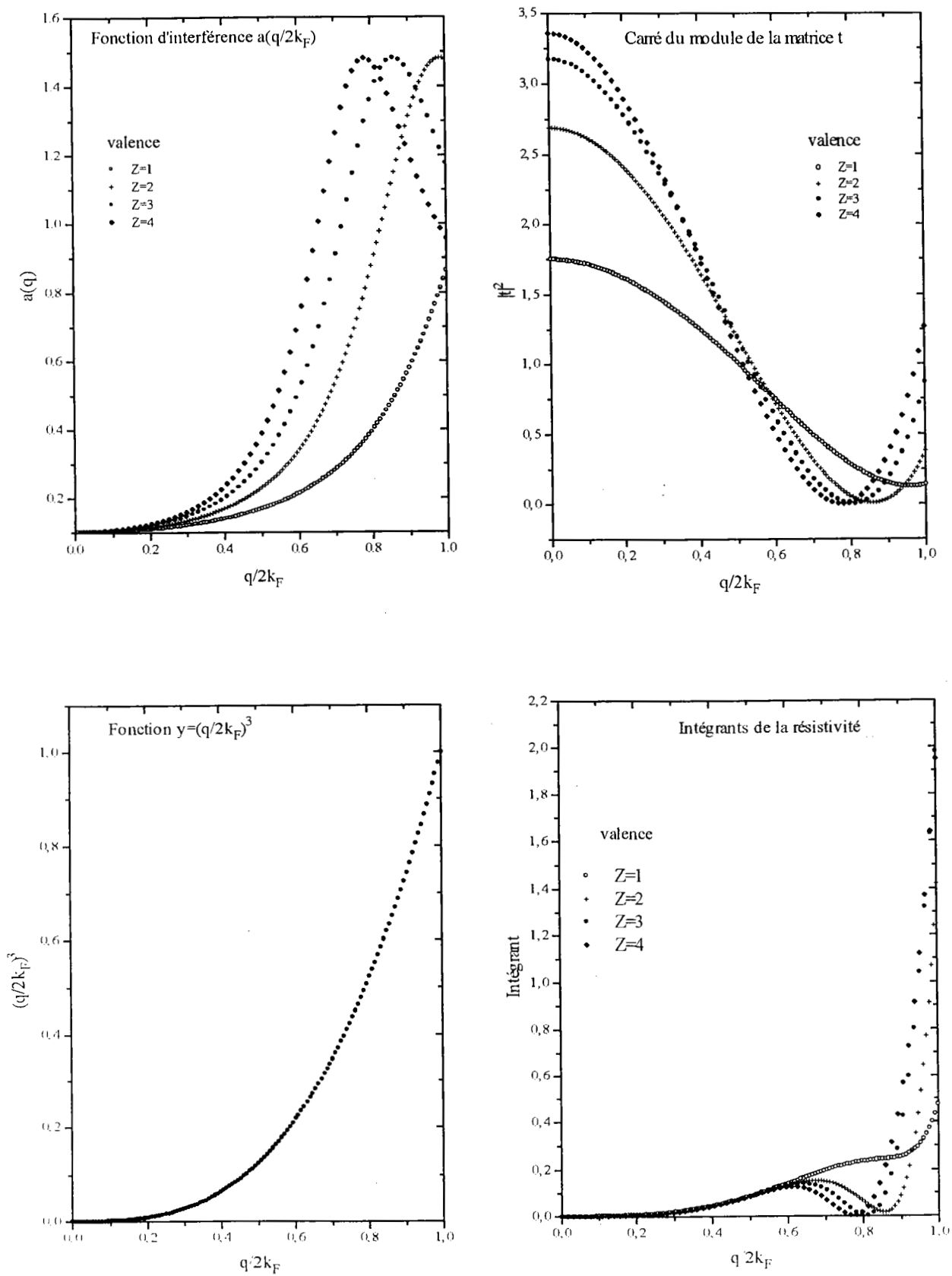
Il est possible de constater sur la fonction d'interférence  $a(q)$ , que seul les métaux monovalents ( $Z=1$ ) ne prennent pas en compte le premier pic de cette fonction. Lorsque la température augmente, la fonction d'interférence tend vers 1 (désordre). Le premier pic diminue de façon importante. En conséquence, la résistivité des métaux

monovalents augmente avec la température, tandis que celle de métaux divalents peut diminuer. Cette contribution structurale est pondérée par un facteur  $q^3$ . De ce fait la contribution structurale au coefficient de température de résistivité est positive pour les monovalents, négative pour les divalents. Sur la courbe représentant le carré du module de la matrice ( $\mathbf{t}$ ), un minimum apparaît près de  $2k_F$  pour les monovalents. Il diminue et évolue de manière générale vers une valeur proche de 0.8 lorsque la valence augmente.

Nous avons représenté également l'intégrant ( $q^3 a(q) |t(q)|^2$ ) avec différentes valences. Sur cette courbe il apparaît, que la contribution de la région comprise entre le minimum de l'intégrant et la valeur 1 augmente avec la valence. Pour cela nous exprimons d'abord la résistivité en fonction de l'énergie.

$$\rho(E) = \frac{3\pi m_e^2 \Omega_0}{4e^2 \hbar^2 k^6} \int_0^{2k} a(q) |t(q, E)|^2 q^3 dq \quad (1.25)$$

La résistivité comprend deux paramètres indépendants  $k$  et  $E$ . Il est nécessaire de trouver une relation entre  $k$  et  $E$ , par exemple celle de Dreirach ( $E = E_B + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ ). Le pouvoir thermoélectrique absolu est simplement la dérivée de la résistivité en fonction de l'énergie (équation (1-4)).



Figure( 1.1) : Les différentes fonctions intervenant dans le calcul de la résistivité.

## 1.7 Résistivité et P.T.A des alliages binaires

### 1.7.1 Résistivité électrique

L'extension aux alliages binaires de la formule de Ziman (donnant la résistivité des métaux purs) a été faite par Faber et al [14]. Il faut tenir compte :

- du volume atomique de l'alliage;
- du nombre effectif d'électrons de conduction;
- de la modification du nombre d'onde de Fermi ( limite d'intégration);
- de la modification de la fonction diélectrique lorsque l'on utilise le formalisme des pseudopotentiels;
- de la modification des paramètres du modèle de potentiel ou des déphasages avec la matrice ( $\mathbf{t}$ ) en fonction de l'énergie de l'électron dans l'alliage.

Les fonctions d'interférence deviennent des fonctions d'interférence partielles, généralement, elles ne sont pas connues expérimentalement. Un calcul à partir d'un empilement aléatoire de sphères dures ou au moyen d'un modèle géométrique pouvant tenir compte des arrangements préférentiels permet leur calcul. Pour un métal liquide ou alliage, la résistivité peut toujours être décrite en terme de modèle total  $W(\mathbf{r})$  ou de matrice ( $\mathbf{t}$ ) qui peut être substitué au potentiel  $W$  avec le formalisme de la matrice ( $\mathbf{t}$ ) :

$$\rho = \frac{3\pi m^2 \Omega}{\hbar^3 e^2 k_F^2 N} \int_0^1 \left| \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle \right|^2 4 \left( \frac{q}{2k} \right)^3 d\left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (1.26)$$

L'élément de matrice d'un alliage binaire  $\left| \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle \right|^2$  peut être exprimé en termes de facteurs de forme et de fonctions d'interférence partielles. On suppose comme pour un métal pur, que le potentiel est une somme de  $N_1$  et  $N_2$  potentiels à symétrie sphérique, sachant que l'alliage binaire est composé de  $N_1$  atomes d'espèce 1 et  $N_2$  atomes d'espèce 2, avec  $N=N_1+N_2$ .

$$W(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_1} w^{(1)}(\vec{r} - \vec{r}_i) + \sum_{j=1}^{N_2} w^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (1.27)$$

Nous définissons :



$$w_q^{(\alpha)}(\vec{k}) = N \left\langle \vec{k} + \vec{q} \left| w^{(\alpha)}(\vec{r}) \right| \vec{k} \right\rangle$$

Le facteur de forme de chaque espèce (indiqué par  $\alpha$  ;  $\alpha=1$  ou  $2$ ) avec :

$$w_q^{(\alpha)}(k) = \frac{N}{\Omega} \int \exp(-i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}) w^\alpha(r) \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{r})) d^3r \quad (1.28)$$

En utilisant les deux dernières relations, on obtient :

$$\begin{aligned} N^2 \left| \left\langle \vec{k} + \vec{q} \left| W(\vec{r}) \right| \vec{k} \right\rangle \right|^2 &= \left| \sum_{i=1}^{N_1} \exp(-i(\vec{q} \cdot \vec{r}_i)) \right|^2 (w_q^{(1)}(k))^2 + \left| \sum_{j=1}^{N_2} \exp(-i(\vec{q} \cdot \vec{r}_j)) \right|^2 (w_q^{(2)}(k))^2 \\ &+ 2 \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \exp(i \vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)) (w_q^{(1)}(k) w_q^{(2)}(k)) \end{aligned}$$

Nous avons utilisé les facteurs de structure partiels de Faber Ziman pour écrire l'expression de la résistivité.

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{3\pi m^2 \Omega}{\hbar^3 e^2 k_f^2 N} \int_0^1 \{ C_1 [w_q^1(k_f)]^2 + C_2 [w_q^2(k_f)]^2 + C_1^2 w_q^1(k_f) [a_{11}^{FZ}(q) - 1] \\ &+ C_2^2 w_q^2(k_f) [a_{22}^{FZ}(q) - 1] + 2C_1 C_2 w_q^1(k_f) w_q^2(k_f) [a_{12}^{FZ}(q) - 1] \} 4 \left(\frac{q}{2k_f}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_f}\right). \end{aligned} \quad (1.29)$$

Ces facteurs de structure partiels sont définis dans les livres de Faber (1972) [14] et dans celui de Waseda (1980) [15]. Ce dernier ouvrage exprime également les relations entre les trois familles de facteurs de structures partiels, de Faber-Ziman [3], d'Ashcroft-Langreth [16] et de Bhatia-Thornton [17]. Nous avons utilisé les facteurs de structure partiels de Faber Ziman pour développer l'intégrand qui figure dans la formule de la résistivité (1-29). Les détails du calcul figurent dans un rapport interne [10].

## 1.7.2 Pouvoir thermoélectrique absolu

Le pouvoir thermoélectrique absolu est donné par l'équation (1-23) en fonction du paramètre thermoélectrique. Il convient simplement de prendre la dérivée de la résistivité dans le cas de l'alliage (équation (1-29)). Une expression analytique a été développée dans un article [18] concernant la résistivité et le P.T.A de l'alliage Ag-Ge.

## 1.8 Structure

### 1.8.1 Facteur de structure et modèle de sphères dures

Le facteur de structure  $a(q)$  d'un métal liquide caractérise la position des atomes les uns par rapport aux autres. Il peut être obtenu expérimentalement par mesure de diffraction des rayons X, de neutrons ou d'électrons. Pour un corps pur de  $N$  atomes le facteur de structure est déduit de l'intensité diffusée et du facteur de diffusion  $f$  des atomes constituant le liquide.

Les structures des métaux liquides purs et des alliages liquides binaires ont été étudiées théoriquement en se basant sur le modèle de sphères dures. Dans ce modèle, les ions sont considérés comme des sphères de rayon  $\sigma$  et aucune interpénétration des atomes n'est permise (potentiel répulsif infini en  $r \leq \sigma$ ). Pour un système à  $m$  composant, Ashcrof et Leckner [19] calculent le facteur de structure en se basant sur la solution exacte de l'équation P-Y (Percus-Yevick [20]) due à Wertheim [21] et Thiele [22]. Pour un mélange binaire de sphères dures, Ashcroft et Langreth [16], Enderby et North [23] obtiennent les facteurs de structure partiels en se basant sur la solution exacte de l'équation de P-Y obtenue par Lebowitz [24]. L'approximation de P-Y (Percus-Yevick) s'écrit :

$$C_{ij}(r) = \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{V_{ij}(r)}{k_B T} \right] \right\} g_{ij}(r) \quad (1.30)$$

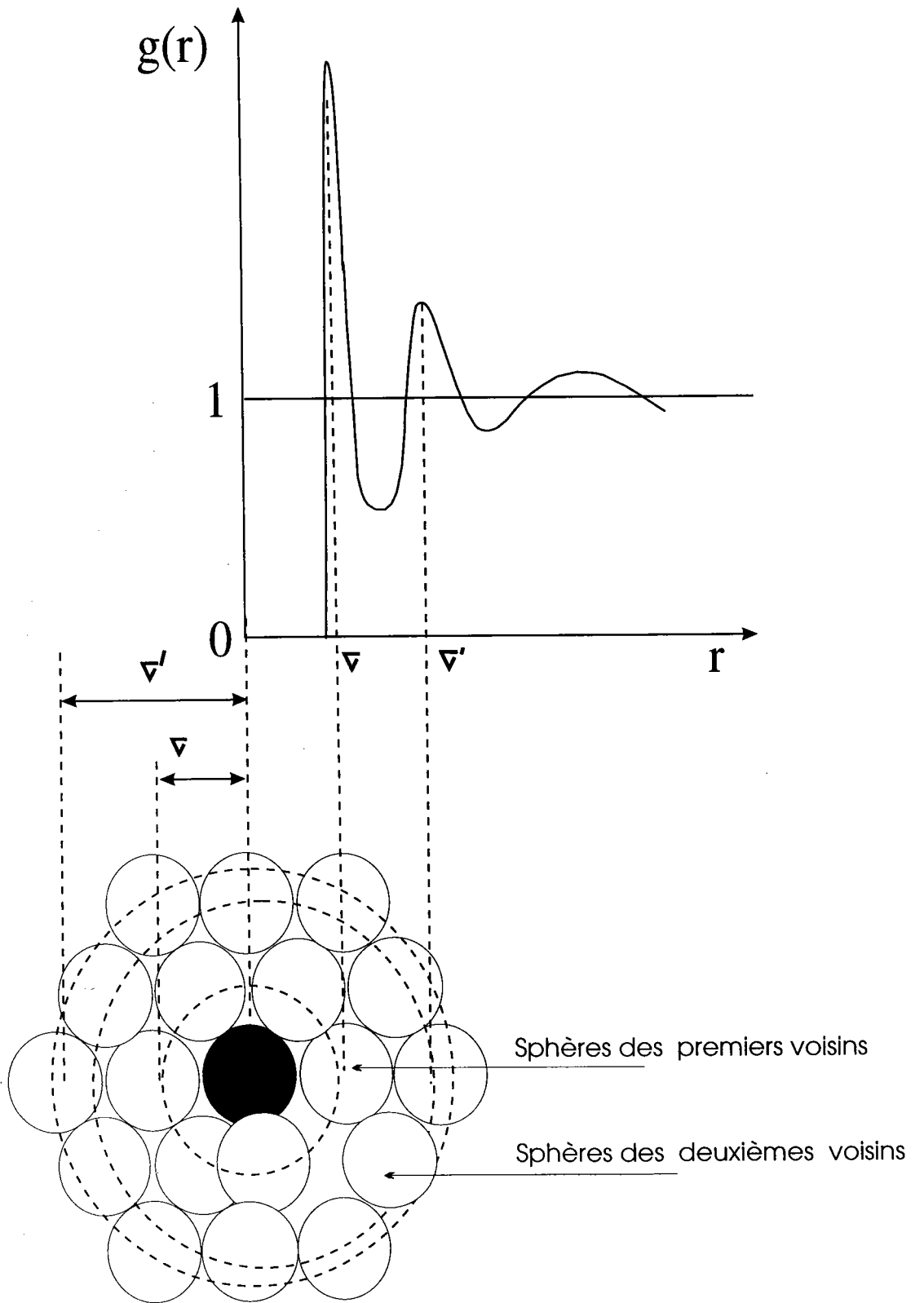
Les facteurs de structure partiels d'Ashcroft-Langreth  $S_{ij}(q)$  sont donnés par :

$$S_{ij}(q) = \frac{|\hat{1} - \tilde{C}(q)|_{ij}}{|\hat{1} - \tilde{C}(q)|} \quad (1.31)$$

où  $|\hat{1} - \tilde{C}(q)|$  est le déterminant de la matrice  $\hat{1} - \tilde{C}(q)$  et  $|\hat{1} - \tilde{C}(q)|_{ij}$  est le cofacteur du déterminant. La matrice  $S(q)$  est symétrique ( $S_{ij}(q) = S_{ji}(q)$ ). La définition des facteurs de structure  $S_{ij}(q)$  donnée par l'équation (1-31) est due à Ashcroft-Langreth [16]. Les facteurs de structure Faber-Ziman [3] sont reliés au fonction de corrélation partielle par :

$$a_{ij}(q) = 1 + \frac{N}{\Omega_0} \int d\vec{r} (g_{ij}(r) - 1) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (1.32)$$

Les fonctions de corrélation de paire partielles ont une signification physique précise puisqu'elles représentent la probabilité de trouver un atome d'espèce  $j$  dans une couronne sphérique à une distance  $r$  d'un atome  $i$  pris comme origine (figure (1-2)).



**Figure (1-2)** : Schéma illustrant la fonction de corrélation de paire d'un système liquide de sphères dures

## 1.9 Modèle en palier et en puits

Le modèle de sphères dures peut être amélioré en ajoutant une contribution attractive ou répulsive.

### 1.9.1 Fonctions de corrélation directe dans le cas du potentiel en palier et en puits

Considérons un alliage à  $m$  composants dans lequel l'interaction entre deux espèces  $i$  et  $j$  (présentés avec des densités  $\rho_i$  et  $\rho_j$ ) est donnée par :

$$V_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & \text{pour } r < \sigma_{ij} \\ \varepsilon_{ij} & \text{pour } \sigma_{ij} < r < A_{ij}\sigma_{ij} \\ 0 & \text{pour } r > A_{ij}\sigma_{ij} \end{cases} \quad (1.33)$$

$\sigma_{ii}$ ,  $\varepsilon_{ii}$  et  $\sigma_{ii}(A_{ii} - 1)$  sont respectivement le diamètre des sphères dures, la hauteur (ou la profondeur) et la largeur du modèle de potentiel pour l'espèce  $i$  (figures (1-3), (1-4) et (1-5)). Les paramètres  $\sigma_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$  et  $A_{ij}$  ( $i \neq j$ ) qui caractérisent l'interaction entre deux corps différents ont été déterminés en choisissant la règle des mélanges de Lorentz-Berthelot :

$$\sigma_{ij} = \frac{(\sigma_i + \sigma_j)}{2}$$

$$\varepsilon_{ij} = \pm(\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{\frac{1}{2}} \quad (1.34)$$

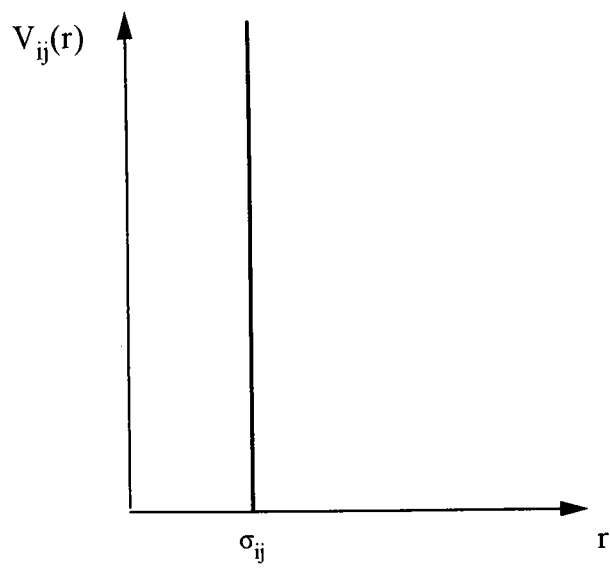
$$A_{ij} = \frac{(A_{ii}\sigma_{ii} + A_{jj}\sigma_{jj})}{(\sigma_i + \sigma_j)}$$

Nous prenons l'approximation utilisée par Gopala Rao et al.[25, 26, 27] :

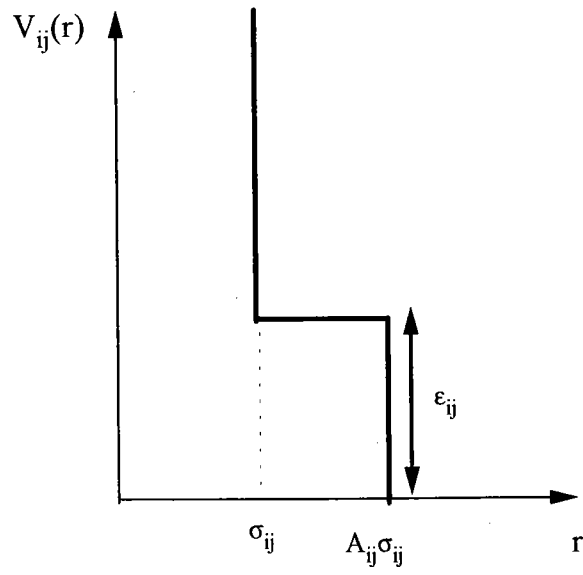
$$C_{ij}(r) = \begin{cases} C_{ij}^{SD} & \text{pour } 0 \leq r \leq \sigma_{ij} \\ -\beta V_{ij} & \text{pour } \sigma_{ij} < r \leq A_{ij}\sigma_{ij} \\ 0 & \text{pour } r > A_{ij}\sigma_{ij} \end{cases} \quad (1.35)$$

où  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  et  $C_{ij}^{SD}(r)$  est la fonction de corrélation directe d'un alliage de sphères dures solution de l'équation de P-Y. Nous obtenons facilement la transformée de Fourier des fonctions  $C_{ij}(r)$  (1-35) :

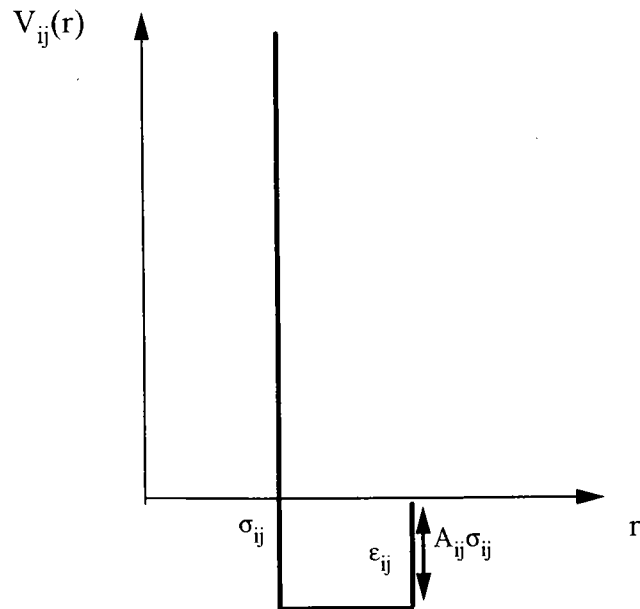
$$C_{ij}(q) = C_{ij}^{SD}(q) - \beta V_{ij}(q)$$



**Figure (1-3) :** Modèle de sphères dures.



**Figure (1-4) :** Modèle en palier.



**Figure (1-5) :** Modèle en puits.

## 1.10 Potentiel dans les métaux

### 1.10.1 Introduction

La théorie du "pseudopotentiel" ou des "modèles de pseudopotentiels" consiste à remplacer le vrai potentiel profond au voisinage du noyau atomique avec des fonctions d'onde très oscillantes par un potentiel équivalent faible. C'est à dire se prêtant à la théorie des perturbations, et qui a les même "effets" que le vrai potentiel (même spectre d'énergie). Si, pour les métaux, la méthode des pseudopotentiels n'est pas la panacée, elle reste tout de même un outil efficace dans le calcul des propriétés physiques des métaux simples. Notre objectif dans ce travail est de décrire les corrections récentes à la construction des potentiels employés pour étudier la physique des conducteurs métalliques. Comme nous l'avons montré auparavant, Evans et al.[4], Dreirach et al.[5] ont remplacé le pseudopotentiel par la matrice (**t**) dans les formules de Ziman et de Faber-Ziman. Nous utiliserons uniquement ce formalisme par la suite. L'étude des systèmes métalliques suppose qu'on décrive un échantillon de matière renfermant  $N \simeq 10^{23}$  atomes, soit autant de noyaux et  $Z_{at}$  fois plus d'électron, où  $Z_{at}$  désigne le numéro atomique de l'élément chimique considéré. La description quantique de ce système passe donc par la résolution d'une équation de Schrödinger contenant  $3(Z_{at} + 1) N$  variables :

$$H_M \Psi_M \left( \vec{R}_i, \vec{r}_j \right) = E_M \Psi_M \left( \vec{R}_i, \vec{r}_j \right) \quad (1.36)$$

où  $\vec{R}_i$  et  $\vec{r}_j$  sont respectivement les coordonnées des noyaux et des électrons ( $i=1, \dots, N$  et  $j=1, \dots, Z_{at} \cdot N$ ),  $E_M$  désigne l'énergie du métal et  $\Psi_M \left( \vec{R}_i, \vec{r}_j \right)$  représente la fonction d'onde du métal qui dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent. L'ensemble des électrons et des noyaux en interaction, sont décrits par l'hamiltonien  $H_M$  total du système, qui peut se mettre sous la forme suivante :

$$H_M = T_n + T_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}$$

avec :

$T_n$  : énergie cinétique des noyaux.

$T_e$  : énergie cinétique des électrons.

$V_{ee}$  : énergie potentielle d'interaction électron-électron.

$V_{nn}$  : énergie potentielle d'interaction noyau-noyau.

$V_{en}$  : énergie potentielle d'interaction électron-noyau.

Si on veut résoudre l'équation (1-36), il est indispensable de recourir à plusieurs approximations dont l'objectif est de ramener l'étude du métal à celle de particules indépendantes.

## 1.11 Approximations de la théorie

Le métal est décrit par une équation de Schrödinger qui prend en compte l'énergie cinétique de tous ses ions et électrons et l'interaction entre eux.

### 1.11.1 L'approximation adiabatique (où de Born-Oppenheimer)

Les ions sont des particules lourdes, par contre les électrons sont des particules légères. L'approximation adiabatique consiste à supposer que les ions sont immobiles et permet donc de résoudre l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement des électrons dans le champ de potentiel des ions fixes. Cette approximation suppose que ces deux mouvements sont découplés ce qui signifie, qu'un vecteur d'état du système peut être écrit comme le produit d'un vecteur d'état  $|\Psi_e\rangle$  décrivant le mouvement des électrons, par un vecteur d'état  $|\Psi_n\rangle$  décrivant le mouvement des noyaux. Dans ce cas l'équation de Schrödinger des électrons devient alors :

$$(T_e + V_{ee} + V_{en}) \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.37)$$

L'équation de Schrödinger (1-36) a été déjà considérablement simplifiée, mais elle ne peut toujours pas être résolue et il est nécessaire de recourir à une approximation supplémentaire.

### 1.11.2 L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock considère que chaque électron subit l'effet d'un potentiel coulombien créé par l'ensemble des autres électrons, augmenté d'un terme d'échange qui assure l'antisymétrie de la fonction d'onde totale du système. Cette



approximation est mise au point à partir d'une approche de la fonction d'onde totale du système par un déterminant des fonctions monoélectroniques. Le principe variationnel montre que les fonctions monoélectroniques  $\Psi_M(\vec{r})$  qui satisfont les équations de Hartree-Fock, sont de la forme :

$$H_{HF}\Psi_M(\vec{r}) = E_M\Psi_M(\vec{r}) \quad (1.38)$$

$$H_{HF} = -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} + V_{coul} + V_{HF.EX} \quad (1.39)$$

avec :

$$V_{coul} = \sum_j \int \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (1.40)$$

$$V_{HF.EX}\Psi_n(r) = - \sum_j \Psi_j(\vec{r}) \int \frac{\Psi_j^*(r') \Psi_n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (1.41)$$

La méthode de Hartree-Fock est dans la pratique une approche numérique itérative. On part d'un jeu de N fonctions d'ondes individuelles qui permettent de calculer un potentiel moyen auquel sont soumis les électrons. Ce dernier permet de calculer de nouvelles fonctions d'ondes individuelles et ainsi de suite. On arrête l'itération lorsque la convergence est atteinte c-à-d lorsque l'énergie obtenue (ou le potentiel moyen) reste constante à la précision demandée.

Pour aborder numériquement cette méthode, on remplace généralement le potentiel coulombien par un potentiel électrostatique moyen d'un électron dans le champ des autres électrons et le potentiel d'échange non local par un potentiel local indépendant du spin : c'est l'approximation de structure de bande.

### 1.11.3 Approximations des potentiels d'échange

L'équation d'onde monoélectronique de Hartree-Fock comporte un terme d'échange dépendant de la fonction d'onde propre sur laquelle elle est appliquée. Le potentiel d'échange noté ( $V_{HF.EX}$ ), appliqué à une fonction d'onde  $\Psi_i(r)$ , peut être écrit comme:

$$V_{HF.EX}(i,r)\Psi_i(r) = - \sum_j \Psi_j(r) \int \frac{\Psi_j^*(r')\Psi_i(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (1.42)$$

Pour cette expression, Slater [28] a remplacé le potentiel d'échange par un potentiel moyen local et indépendant des états, sur tous les états occupés, on a :

$$V_{av.ex} = \sum_i P_i V_{HF.EX} \quad (1.43)$$

où  $P_i = \frac{\Psi_i^*(r)\Psi_i(r)}{\sum_i \Psi_i^*(r)\Psi_i(r)}$  est la probabilité de trouver un électron dans un état  $\Psi_i(r)$ . Pour un gaz d'électrons libres, le potentiel d'échange moyen  $V_{av.ex}$  est donné par :

$$V_{av.ex} = -6 \alpha \left(\frac{3}{8\pi}\rho_0\right)^{\frac{1}{3}} \text{ avec } \alpha = 1 \quad (1.44)$$

La même forme de potentiel d'échange est conservée pour un système non uniforme, en remplaçant la densité du système uniforme (gaz d'électrons libres) par la densité réelle du système en question ( $\rho(r)$ ). Le potentiel d'échange de Slater est :

$$V_{av.ex}(r) = -6\left(\frac{3}{8\pi}\rho(r)\right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.45)$$

où  $\rho(r) = \sum_i \Psi_i^*(r)\Psi_i(r)$  est la densité de charge des électrons.

Kohn et Sham [29] ont montré par traitement variationnel d'un gaz d'électrons presque libres, que le potentiel d'échange est  $\frac{2}{3}$  fois moins grand que celui de Slater. Les deux approximations de potentiel d'échange sous-estiment le terme d'échange pour les grandes valeurs de  $r$ . La densité électronique atomique  $\rho(r)$  diminue exponentiellement, tandis que nous nous attendons à ce qu'un potentiel électrostatique en  $\sim \frac{1}{r}$  soit vu par l'électron aux grandes distances.

Le potentiel atomique de Hartree-Fock-Slater corrigé aux grandes distances par Herman-Skillman [13] est donné par :

$$\begin{aligned} V(r) &= -\frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(r-r')}{|r-r'|} d^3r' + V_{ex}(r) & r < r_0 \\ V(r) &= -\frac{Z-N+1}{r} & r \geq r_0 \end{aligned} \quad (1.46)$$

où  $Z$  désigne le numéro atomique et  $N$  le nombre d'électrons de l'atome ou de l'ion libre,  $r_0$  est la valeur de  $r$  quand il y a égalité entre les deux équations.

#### 1.11.4 Ecrantage du potentiel atomique

Le potentiel monoatomique local de Hartree-Fock-Slater, adopté par Philips et al.[30] et Brinkman et al. [31] pour le calcul de la structure de bandes des solides est en défaut pour déterminer l'énergie de bande.

Pour améliorer ce potentiel, Robinson et al.[32] et Kane [33] corrigent le terme d'échange de Slater. Par ailleurs Ratti et al.[34] ont adopté une autre approche en remplaçant le potentiel atomique (pseudoatome neutre) par la somme d'un potentiel ionique représentant le noyau et les électrons de coeur, et un potentiel écran dû aux électrons de valence.

### 1.11.5 Ecrantage du potentiel d'échange de Slater

Dans un échantillon métallique, le potentiel d'échange de Slater aux grandes distances pose un problème dans le calcul du potentiel vu par un électron. En effet, la superposition des potentiels électroniques à grandes distances entraîne la divergence du potentiel total.

Afin de réduire ce dernier aux grandes distances, J. E. Robinson et F. Bassani [32] ont introduit l'influence de la corrélation des électrons dans l'interaction coulombienne du terme d'échange, en remplaçant dans le traitement d'échange original de Slater l'interaction de Coulomb qui a la forme de  $\frac{1}{|r-r'|}$  par  $\frac{1}{|r-r'|} e^{-k_s|r-r'|}$ , où  $k_s$  est le facteur d'écrantage.

Dans le cas d'un gaz d'électrons uniforme, l'introduction de la corrélation des électrons est indispensable et conduit à une interaction d'échange écrantée, dont la transformée de Fourier est donnée par :

$$v(q) = \frac{V(q)}{\varepsilon(q)} \quad (1.47)$$

où  $V(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2}$  (en unité atomique  $e=1$ ) est la transformée de Fourier de l'interaction coulombienne et  $\varepsilon(q)$  est la fonction diélectrique statique.

En tenant compte de la dernière équation, le potentiel d'échange moyen écranté pour un gaz d'électrons est donné par la formule suivante :

$$\begin{aligned} V_{av.ex.scr.} &= -\frac{k_F}{2\pi} \frac{4}{\pi} \int_0^1 dx \left(1 - \frac{3}{2}x + \frac{1}{2}x^3\right) (2k_F x)^2 v(2k_F x) \\ V_{av.ex.scr.}(\vec{r}) &= -\left(\frac{3}{8\pi}\right) \rho(r)^{\frac{1}{3}} \frac{4}{\pi} \int_0^1 dx \left(1 - \frac{3}{2}x + \frac{1}{2}x^3\right) (2k_F x)^2 v(2k_F x) \end{aligned} \quad (1.48)$$

où  $\rho(r)$  est la densité réelle du système. Cette correction a été appliquée aux métaux liquides par Makradi [35].

### 1.11.6 Ecrantage du potentiel ionique (approche de Ratti)

Le modèle de l'électron presque libre décrit de façon satisfaisante l'interaction électron-ion dans les métaux liquides simples. Dans ce modèle, le potentiel vu par un électron de conduction ( $V_S(r)$ ) est donné par un terme représentant les ions ( $V_i(r)$ ), et par la contribution des autres électrons de conduction ( $V_e(r)$ ).

$$V_S(r) = V_i(r) + V_e(r) \quad (1.49)$$

Pour un métal simple, on peut remplacer l'interaction réelle électron-ion par un pseudopotentiel. En adoptant la théorie de l'écrantage linéaire, la transformée de Fourier de cette interaction se réduit alors à la division du potentiel nu (pseudopotentiel) par la fonction diélectrique statique, il est néanmoins nécessaire que le pseudopotentiel soit "local".

Ratti et al.[34], ont conservé le potentiel de Hartree-Fock-Slater pour représenter le potentiel ionique. La contribution des électrons de conduction est déterminée en respectant la non linéarité de la fonction diélectrique à l'intérieur du coeur et en supposant que toutes les charges écrantées sont concentrées à l'origine. Dans l'espace réciproque le potentiel des électrons de conduction s'écrit :

$$V_e(q) = \frac{4\pi Ze^2}{\Omega_0 q^2} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon(q)}\right) \quad (1.50)$$

où  $\varepsilon(q)$  est la fonction diélectrique statique. On calcule par transformée de Fourier le potentiel écran correspondant :  $V_e(r)$ .

### 1.11.7 Ecrantage autocohérent

Le potentiel vu par un électron de conduction en mouvement, dans un champ de  $N$  ions et  $(NZ-1)$  électrons est donné par :

$$V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N v(\vec{r} - \vec{R}_i) + Ze^2 \int \frac{\rho_c(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr'_3 + V_{ex} \quad (1.51)$$

où  $Z$  est le nombre d'électrons de valence par atome.

Dans l'équation (1-51) le premier terme représente la somme des potentiels ioniques, le deuxième décrit l'interaction coulombienne due à la densité de charge  $\rho_c$  des électrons de conduction et le troisième terme représente le potentiel d'échange et de corrélation des électrons de conduction.

Le potentiel ionique est décrit par l'approximation de Hartree-Fock, tandis que les deux derniers termes posent un problème numérique. L'écrantage consiste à trouver un potentiel effectif  $V_e(r)$  décrivant les termes coulombiens d'échange et de corrélation. Le potentiel total vu par un électron de conduction se réduit à l'expression suivante :

$$V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N v(\vec{r} - \vec{R}_i) + V_e(\vec{r}) \quad (1.52)$$

Dans le métal, les électrons de conduction forment un nuage électronique autour de l'ion. Ceci se traduit par un potentiel d'écran autocohérent  $V_e$  ressenti par un électron et dû à tous les autres électrons de conduction. L'écrantage autocohérent a été explicité par Shaw et Harrison [36].

Le potentiel  $V_e$  est calculé dans l'approximation de Hartree, qui consiste à ignorer l'échange et la corrélation entre les électrons. Dans le cadre de la théorie de l'écrantage linéaire, on ignore dans un premier temps, les effets d'échange et de corrélation et on détermine  $V_e(\vec{r})$  à partir de la densité de charge des électrons de conduction  $\rho_c(\vec{r})$ . La résolution de l'équation de Poisson nous permet de déterminer  $V_e(\vec{r})$  puis  $V(\vec{r})$  à partir de l'équation (1-52). La transformée de Fourier de  $V_e(\vec{r})$  est donnée en fonction du potentiel ionique de Hartree-Fock-Slater non écranté et de la fonction diélectrique  $\varepsilon(q)$  :

$$V_e(q) = \frac{\left\langle \vec{k} + \vec{q} \left| \sum_{i=1}^N v(\vec{r} - \vec{R}_i) \right| \vec{k} \right\rangle}{\varepsilon(q)} \quad (1.53)$$

où

$$\varepsilon(q) = 1 + \frac{me^2}{2\pi \cdot k_F \cdot \hbar^2 \cdot \eta^2} \left( 1 + \frac{1 - \eta^2}{2\eta} \text{Ln} \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| \right)$$

La fonction  $\varepsilon(q)$  est la fonction diélectrique de Hartree pour les électrons libres, où les électrons sont supposés libres et ne subissent que le potentiel d'Hartree c-à-d un potentiel qui ne tient compte ni de l'échange ni de la corrélation.

Dans le cas où on tient compte de l'effet d'échange et de corrélation, la fonction diélectrique devient alors :

$$\varepsilon(q) = 1 + \left( \frac{4\pi e^2}{q^2} + G(q) \right) \cdot f(q) \quad (1.54)$$

où

$$f(q) = \frac{mk_F}{2\pi^2 \hbar^2} \left( 1 + \frac{1 - \eta^2}{2\eta} \text{Ln} \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| \right)$$

$f(q)$  est la fonction de Lindhart,  $\eta = \frac{q}{2k_F}$  et  $k_F$  est le nombre d'onde de Fermi défini par :

$$k_F = \left( \frac{3\pi^2 Z}{\Omega_0} \right)^{\frac{1}{3}}$$

De nombreux auteurs ont proposé différentes expressions de la fonction  $G(q)$  qui décrit l'échange et la corrélation entre les électrons. Parmi ceux-ci, citons notamment Vashishta-Singwi [37] qui proposent la forme suivante :

$$G(q) = A \left[ 1 - \exp\left(-\frac{B \cdot q^2}{k_F^2}\right) \right] \quad (1.55)$$

avec A et B sont tabulés en fonction de  $r_s$  ( $r_s$  désigne le rayon de la sphère disponible par électron).

### 1.11.8 Construction du potentiel de "muffin-tin"

Le potentiel de "muffin-tin" est construit à partir des potentiels atomiques. Mukhopadhyay et al. [8] ont adapté la méthode aux métaux liquides en tenant compte de la structure dans le liquide décrit par  $g(r)$ . Le potentiel ressenti par un électron qui se déplace dans la sphère de rayon de "muffin-tin"  $R_{MT}$  se compose de deux termes :

- une attraction coulombienne du noyau, ajoutée à celle des noyaux des ions voisins :

$$V^c(\vec{r}) = u_a^c(\vec{r}) + \sum_i u_a^c(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (1.56)$$

où  $u_a^c(r)$  est le potentiel coulombien de l'atome neutre et la sommation est faite sur tous les sites ( $R_i$ ) du réseau cristallin.

- un potentiel d'échange, qui est dans le cadre de l'approximation de Slater [28] s'exprime sous la forme :

$$V_{ex}(\vec{r}) = -3\alpha e^2 \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \left[ \rho(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1.57)$$

Le terme  $\alpha$  prend les valeurs de 1 ou  $\frac{2}{3}$  suivant l'approche de Slater [28] ou de Kohn-Sham [29]. On verra par la suite que cela peut avoir dans certains cas une grande influence sur les résultats.  $\rho(r)$  représente la densité de charge moyenne à l'intérieur de la sphère de rayon  $R_{MT}$ . et s'écrit :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_a(\vec{r}) + \sum_i \rho_a(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (1.58)$$

$\rho_a(r)$  est la densité de charge atomique obtenue par la méthode de Herman-Skillman [13].

La prescription de Mattheiss pour les solides est reprise par Mukhopadhyay [8] pour construire le potentiel de muffin-tin pour les liquides. A l'état liquide, un métal conserve un ordre local à courte distance décrit par la fonction de corrélation de paire  $g(r)$ . Si on considère un atome fixe à l'origine, un atome se trouvera dans un élément de volume  $d^3R$  à la distance  $R$  avec une probabilité de  $P(R)d^3R$ .  $P(R)$  est relié à  $g(R)$  par la relation suivante :

$$P(R) d^3R = 4n_0\pi.R^2g(R) dR \quad (1.59)$$

où  $n_0$  est le nombre d'atome par unité de volume du liquide. La contribution coulombienne au potentiel superposé (équation (1-56)) devient :

$$V^c(\vec{r}) = u_a^c(\vec{r}) + n_0 \cdot \int_0^\infty u_a^c(\vec{r} - \vec{R}) g(\vec{R}) d\vec{R} \quad (1.60)$$

où  $g(\vec{R})$  est la fonction de corrélation de paire expérimentale publiée par Waseda [15]. Par analogie avec l'équation (1-60), la densité de charge totale au point  $r$  à l'intérieur du métal liquide est :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_a(\vec{r}) + n_0 \cdot \int_0^\infty \rho_a(\vec{r} - \vec{R}) g(\vec{R}) d\vec{R} \quad (1.61)$$

En se basant sur le développement de Löwdin [38] et en tenant compte que des termes à symétrie sphérique (voir équation (1-60) et (1-61)) l'équation (1-60) devient alors :

$$V^c(r) = u_a^c(r) + \frac{2n_0\pi}{r} \cdot \int_0^\infty g(R) R dR \int_{|R-r|}^{|R+r|} t u_a^c(t) dt \quad (1.62)$$

En reprenant les équations (1-57) et (1-62) le potentiel total d'un métal liquide est :

$$V(r) = V^c(r) - 3\alpha e^2 \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} [\rho(r)]^{\frac{1}{3}} \quad (1.63)$$

Le potentiel de muffin-tin est donc donné par l'équation suivante :

$$V_{MT}(r) = \begin{cases} V(r) & r \leq R_{MT} \\ V_0 & r > R_{MT} \end{cases} \quad (1.64)$$

Le rayon de muffin-tin  $R_{MT}$  est déterminé comme la moitié de la distance entre l'origine et le premier pic de la fonction de corrélation de paire  $g(r)$ .  $V_0$  est la moyenne du potentiel défini par l'équation (1-63) entre le rayon de muffin-tin  $R_{MT}$  et le rayon de Wigner-Seitz  $R_{WS}$ .

$$V_0 = \frac{3}{R_{WS}^3 - R_{MT}^3} \int_{R_{MT}}^{R_{WS}} V(r) r^2 dr \quad (1.65)$$

Le rayon de Wigner-Seitz est propre au métal liquide étudié. En plus,  $R_{WS}$  est fonction du nombre d'atomes par unité de volume du liquide  $n_0$ .

$$n_0 = \frac{3}{4\pi R_{WS}^3} \quad (1.66)$$

A partir de ce potentiel, on calcule les déphasages par intégration numérique de l'équation de Schrödinger dans la sphère de "muffin-tin" nous avons représenté sur les figures ( voir chapitre 3) les déphasages des corps pur (**Ag, Zn, Cd, Bi**) en fonction de l'énergie pour  $\ell=0,1$  et 2.

### 1.11.9 Energie de Fermi

La détermination des propriétés de transport électronique se faisant à l'énergie de Fermi, il est nécessaire d'obtenir les déphasages à cette énergie. C'est sur la détermination de l'énergie de Fermi que se fait la correction du modèle des électrons presque libres pour tenir compte des spécificités des corps étudiés. Il existe plusieurs approches pour la détermination de l'énergie de Fermi. Par exemple Dreirach [5] proposent l'introduction d'une correction de masse effective  $m^*$  et l'introduction d'une énergie de fond de bande  $E_B$  calculée par rapport au muffin-tin zéro. L'énergie de Fermi se met sous la forme suivante :

$$E_F = E_B + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} \quad (1.67)$$

L'énergie de fond de bande  $E_B$  est calculée par rapport au muffin-tin zéro en utilisant la formule proposée par Ziman [39] :

$$E_B = K_0^2 = -\frac{4\pi}{\Omega_0 K_0} \left( \cot \eta_0 - \frac{n_0(K_0 R)}{j_0(K_0 R)} \right)^{-1} \left( \frac{j_0(0)}{j_0(K_0 R)} \right)^2 \quad (1.68)$$

$R$  est le rayon de muffin-tin,  $\Omega_0$  est le volume atomique.

$j_0$  et  $n_0$  sont respectivement les fonctions de Bessel sphériques et de Newmann.



Une autre méthode de détermination de  $E_F$  est celle proposée par Esposito [40]. Nous l'avons employée pour faire nos calculs. C'est une procédure autocohérente ne faisant aucun appel aux résultats du solide. Cette méthode ne repose pas sur une correction de masse effective et d'énergie de fond de bande  $E_B$  mais introduit une valence effective  $Z^*$ . Les relations sont les mêmes que dans le cas des électrons libres, seule la valence  $Z$  est remplacée par la valence effective  $Z^*$ . Pour l'obtenir il est nécessaire de calculer la densité d'état intégrée dans le liquide suivant la formule de Lloyd [41].

$$N(E) = N_0(E) + \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \eta_l(E) + N_{ms}(E) \quad (1.69)$$

Celle-ci est appropriée à un système de potentiel de "Muffin-Tin" sans recouvrement.  $N_0(E)$  est la densité d'état intégrée des électrons libres. Le deuxième terme dépend uniquement des déphasages  $\eta_l$  de la diffusion à un seul site (single site scattering). Le troisième terme  $N_{ms}(E)$  représente les effets de diffusions multiples (multiple scattering). L'énergie de Fermi est obtenue en remplaçant les  $Z$  électrons de valence dans les états déterminés et en négligeant le terme de diffusion multiple.

$$Z = N(E) \approx N_0(E_F) + \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \eta_l(E_F) \quad (1.70)$$

De là, sont déduits les déphasages à  $E_F$ . A partir de cette énergie de Fermi on peut déterminer le nombre d'onde de Fermi  $k_F$  en prenant la relation des électrons libres :

$$k_F = (2mE_F)^{\frac{1}{2}} / \hbar^2 \quad (1.71)$$

Ensuite, on obtient le nombre d'électron de conduction par ion, c'est à dire la valence effective  $Z^*$  en employant la relation :

$$Z^* = \frac{\Omega_0}{3\pi^2} k_F^3 \quad (1.72)$$

Nous avons utilisé une méthode de calcul de  $E_F$  proposé par Makradi et al.[7] en combinant les deux approches citées ci-dessus (approche de Dreirach et d'Esposito). Elle consiste à calculer  $E_F$  d'une façon autocohérente en déplaçant le muffin tin zéro de  $E_B$ . Cette opération est répétée jusqu'à ce que la valeur de  $E_B$  soit nulle (figure 1-6).

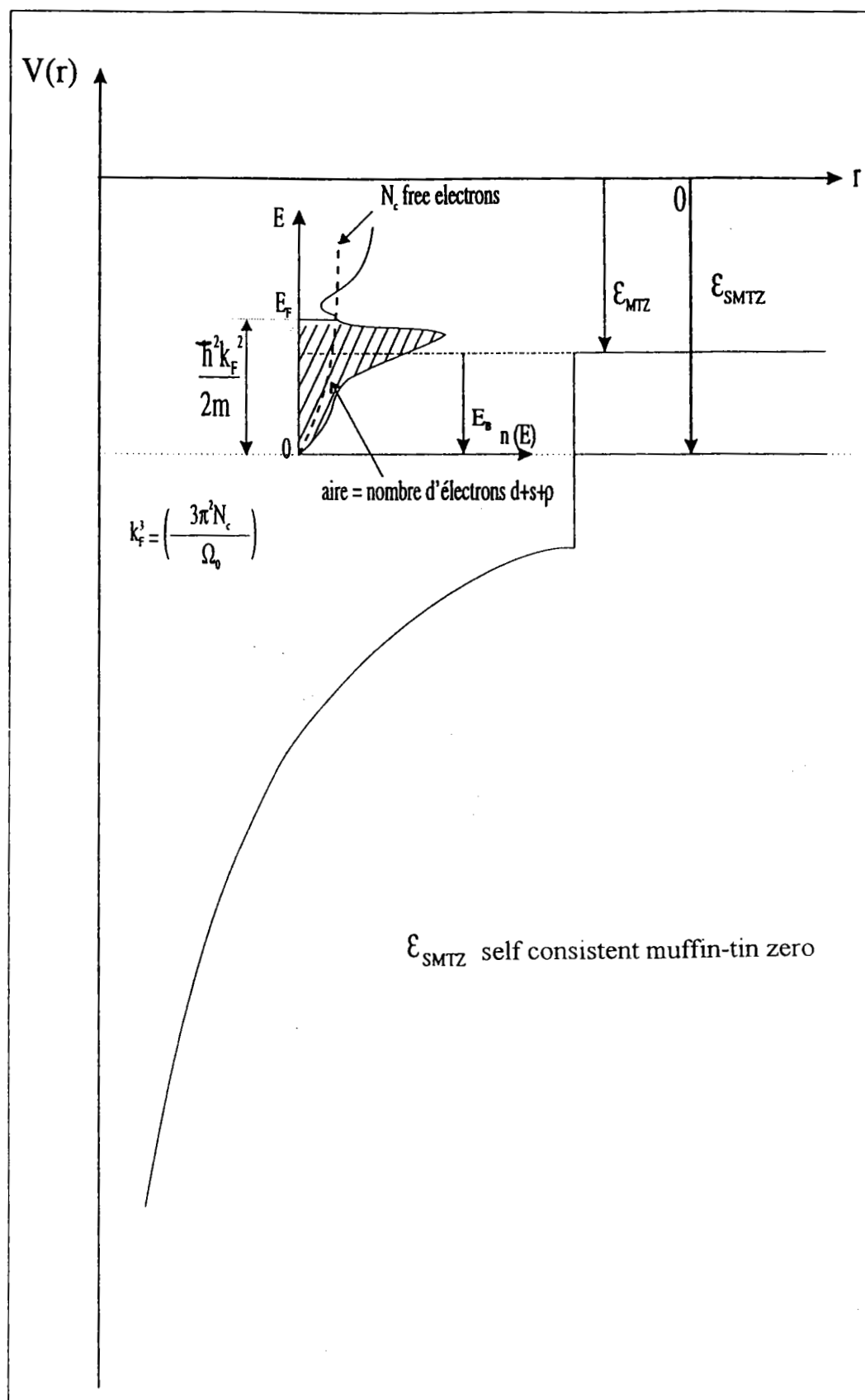


Figure (1-6)

# Bibliographie

- [1] Ziman J.M, Phil Mag. **6**, 1013 (1961).
- [2] Bradley C. C. , Faber T. E., Wilson E. G. , Ziman J. M. ; Phil. Mag. **7**, 865 (1962).
- [3] Faber T.E, Ziman J.M, Phil. Mag. **11**, 153 (1965).
- [4] Evans R., Greenwood D. A. et Liloyd P.; Phys. Lett. **35 A** (1971) 57.
- [5] Dreirach O. , Evans R. , Güntherodt H. J. et Künzi U. ; J. Phys. F. Metal Phys., **2**, 709, (1972).
- [6] J. Vinckel, J. Hugel et J. G. Gasser; Philosophical Magazine **B 73**, 231-244, (1996).
- [7] A. Makradi, J. G. Gasser, J.Hugel, A. Yazı ; Condens. Matter **11**, 671-686. (1999).
- [8] Mukhopadhyay G. , Jain A. et Ratti V. K. ; Solid State Com. ; **13**, 1623-1627 (1973).
- [9] Silbert M. et Young W.H. ; Phys. letters **58A**, 469 (1976).
- [10] H. Chaaba, **Rapport interne** (L.P.L.I), Université de Metz, 1999/2000.
- [11] Smith C.S., Janak J. F. et Adler R.B. ; Mc Graw-Hill, Inc. (1967).
- [12] Ziman. J. M ; Electrons and Phonons (Clarendon Press , Oxford, 1960).
- [13] Herman F. C. , Skillman ; Atomic Structure Calculations. (ed. Hall, New-Jersey 1963).

- [14] Faber T. E. ; Theory of liquid metals (1972) Cambridge at the university press.
- [15] Waseda Y. ; The Structure of Non Crystalline Materials (1980). Editeur Mc Graw Hill Int. Book Company.
- [16] Ashcroft N. W. et Langreth D. C. ; Phys. Rev. **156**, 685 (1967).
- [17] Bhatia A. B.; Thornton D. E.; Phys. Rev., **B2**, 3004, (1970).
- [18] A. Makradi, H. Chaaba et J. G. Gasser ; Phil. Mag. **B** (2000).
- [19] Ashcroft N. W. et Lekner J. , Phys. Rev. , **145**, 23 (1966).
- [20] Percus J. K. et Yevick G. J. ; Phys. Rev. **110**, 1 (1958).
- [21] Wertheim M. ; Phys. Rev. Lett. **8**, 321 (1963)
- [22] Thiele E. ; J. Chem. Phys. **38**, 1959 (1963)
- [23] Enderby J. E. et North D. M. ; Phys. Chem. Liquids **1**, 1 (1968).
- [24] Lebowitz J. L. ; Phys. Rev. **133**, A 895 (1964).
- [25] Gopala Rao R. V. et Satpathy B.M. ; Phys. Stat. Sol. (b) **110**, 273 (1982)
- [26] Gopala Rao R. V. et Bandyopadhyay U. ; J. Phys : Condens. Matter **1**, 8621 (1989).
- [27] Gopala Rao R. V. et Debnath D. ; Phys. Stat. Sol. (b) **167**, 405 (1991).
- [28] J. C. Slater; Phys. Rev. **82**,538 (1951).
- [29] Kohn W. , Sham L. J. ; Phys. Rev. ; **A1133**, 140 (1965).
- [30] J. C. Philips and L. Kleinman ; Phys. Rev. **128**, 2098 (1962).
- [31] W. Brinkman and B. Goodman ; Phys.Rev. **149**, 597 (1966).
- [32] J. E. Robinson, F. Bassani, R. S. Knox, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. Letters **9** (1962)215
- [33] E. O. Kane, Phys. Rev. **B4** n°6, 1910 (1971).

- [34] Ratti and A. Jain, *J. Phys. F : Metal Phys.* **3**, L69 (1973).
- [35] A. Makradi; Thèse de Doctorat ; Université de Metz (1997).
- [36] Shaw R. W. et Harrisson W. A. ; *Phys. Rev.* **163**, 604 (1967).
- [37] P. Vashishta, K. S. Singwi; *Physical. Review* **B6**, n°3, 875-881 (1971).
- [38] P. O. Löwdin, *Adv. Phys* **5**,1 (1956).
- [39] Ziman J. M. ; *Proc. Phys. Soc.* ; **91**, 701 (1967).
- [40] Esposito E. , Ehrenreich H. et Gelatt C. D. ; *Phys. Rev B* ; **18**, 3913 (1978).
- [41] Lloyd P. ; *Proc. Phys. Soc.* ; **90**, 207 (1967).

# Chapitre 2

**Principe et techniques expérimentales de  
mesure de la résistivité et du pouvoir  
thermoélectrique absolu des métaux  
liquides.**

# Table des Matières

<b>2 Principe et techniques expérimentales de mesure de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu des métaux liquides</b>	<b>39</b>
2.1 Résistivité électrique . . . . .	39
2.1.1 Introduction . . . . .	39
2.1.2 Méthodes expérimentales de mesure de la résistivité . . . . .	40
2.1.3 Principe de mesure de résistivité . . . . .	41
2.1.4 Détermination de la constante de cellule . . . . .	42
2.2 Pouvoir thermoélectrique absolu d'un matériau . . . . .	43
2.2.1 Définition du pouvoir thermoélectrique d'un couple <b>AB</b> . . . . .	43
2.2.2 Principe de la méthode employée . . . . .	44
2.3 Dispositifs expérimentaux . . . . .	46
2.3.1 Introduction . . . . .	46
2.3.2 Etalonnage des thermocouples . . . . .	46
2.3.3 Cellules de mesure . . . . .	50

2.3.4	Le four . . . . .	54
2.3.5	Dispositif vide -pression . . . . .	54
2.3.6	Préparation des échantillons . . . . .	55
2.3.7	Chaîne de mesure . . . . .	58
2.4	Estimation de l'incertitude sur les mesures . . . . .	60
2.4.1	Erreur sur la mesure de la résistivité . . . . .	60
2.4.2	Erreur sur la mesure du P.T.A . . . . .	61
2.5	Conclusion . . . . .	62
	<b>Bibliographie</b>	<b>63</b>



## chapitre 2

# Principe et techniques expérimentales de mesure de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu des métaux liquides

### 2.1 Résistivité électrique

#### 2.1.1 Introduction

Dans ce chapitre nous décrivons le dispositif expérimental qui a permis de mesurer simultanément la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A). En effet cette mesure simultanée permet d'être assuré que les mesures ont été faites dans les mêmes conditions expérimentales et sur le même échantillon.

Pour mieux comprendre les propriétés de transport électronique des métaux liquides, de nombreuses expériences s'avèrent nécessaires. Dans le cas des métaux liquides, la résistivité électrique est une grandeur particulièrement intéressante à mesurer. La détermination expérimentale de cette grandeur est en général difficile à réaliser. De nombreux problèmes, d'ordre technologique, sont à surmonter. Nous citerons ici les plus marquants. Un métal, une fois fondu, n'a pas de forme géométrique bien définie, il est donc indispensable de lui en donner une en le mettant dans une cellule de forme

appropriée. Les matériaux constituant de la cellule doivent être choisis parmi ceux qui ne réagissent pas avec le métal liquide. Ces matériaux doivent rester des isolants électriques. Ce problème se pose fréquemment à haute température. Les métaux liquides sont de bons conducteurs ( $\rho < 200 \mu\Omega.cm$ ), il convient donc d'employer une méthode de mesure appropriée aux faibles résistances ( $\cong 10 m\Omega$ ). Il existe aussi des problèmes liés au choix des matériaux réfractaires, à la résistance au choc thermique, à la tension de vapeur du métal liquide et à l'oxydation des électrodes. Il est par conséquent nécessaire de travailler sous atmosphère contrôlée ou sous vide.

### 2.1.2 Méthodes expérimentales de mesure de la résistivité

Parmi les dispositifs expérimentaux utilisés, il faut distinguer deux méthodes largement employées. La première méthode (méthode avec électrodes) utilisant une mesure directe. On détermine la d.d.p (tension) dans un échantillon parcouru par un courant connu. Nous avons utilisé cette technique. La deuxième méthode est une méthode indirecte. Elle consiste à étudier les courants induits dans l'échantillon par un champ magnétique variable.

Dans La méthode directe, on mesure les différences de potentiels  $U_m$  et  $U_e$  respectivement aux bornes de la résistance inconnue (métal liquide)  $R_m$  et aux bornes d'une résistance étalon  $R_e$ , montées en série qui sert à mesurer le courant  $I_g$ . On déduit la résistivité du métal  $\rho_m$  en appliquant la loi d'ohm :

$$U_m = R_m I_g ; U_e = R_e I_g \text{ et } \rho_m = \frac{R_m}{C}$$

soit

$$\rho_m = \frac{1}{C} R_e \frac{U_m}{U_e} \quad (2.1)$$

où C est la " constante de cellule " qui caractérise sa géométrie :

$$C = \int_0^L \frac{dl}{S(l)}$$

avec L est la longueur et  $S(\ell)$  est la section droite à la position  $\ell$  du conducteur de forme à peu près cylindrique.

Dans notre laboratoire, nous avons utilisé cette dernière méthode du fait qu'elle est plus précise que celle citée auparavant.

Pour déterminer la résistivité, nous avons donc besoin de connaître avec précision :

- a) le courant I traversant l'échantillon ;

- b) la tension  $U$  aux bornes de l'échantillon ;
- c) la constante  $C$  dépendant uniquement de la géométrie de l'échantillon.

### 2.1.3 Principe de mesure de résistivité

Le principe de la mesure (figure(2-1)) est de faire passer un courant à travers notre échantillon (résistance inconnue) ainsi qu'à travers une résistance étalon. La tension est relevée aux bornes de la résistance inconnue et de la résistance étalon. Ensuite, le sens du courant est inversé pour éliminer les f.é.m. parasites d'origine thermoélectrique et les mesures sont refaites. Après avoir pris les valeurs moyennes des tensions obtenues avant et après inversion du courant, l'intensité traversant le circuit est obtenue en effectuant le rapport de la tension aux bornes de la résistance étalon par la valeur de celle-ci. Connaissant maintenant le courant traversant le circuit, la loi d'ohm permet d'accéder à la valeur de cette résistance inconnue. Il reste à déterminer la constante  $C$ , souvent appelée constante de cellule. Elle dépend de la forme de la cellule contenant l'échantillon.

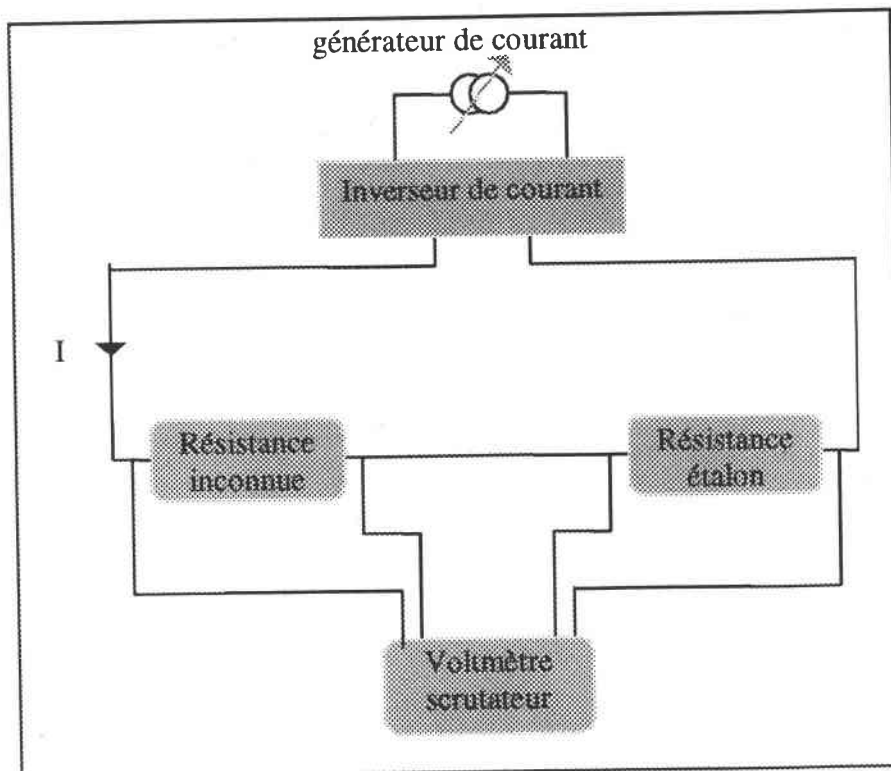


Figure (2-1) : Circuit électrique de la mesure de la résistivité.

### 2.1.4 Détermination de la constante de cellule

L'incertitude sur le diamètre intérieur du capillaire et sur la position des électrodes dans les réservoirs ne permet pas d'estimer la constante de cellule avec une bonne précision. Aussi l'avons nous déterminée en mesurant la résistance de mercure trois fois distillé dont la résistivité est connue avec précision. Nous pouvons citer deux références qui donnent la résistivité du mercure au voisinage de la température ambiante :

-Kreichgauer et Jaeger [1] la définissent de la manière suivante entre  $0^{\circ}C$  et  $30^{\circ}C$ :

$$\rho(T_c)_{Hg} = \rho_0 \left( 1 + 0.8862 * 10^{-3}T_c + 1.107 * 10^{-6}T_c^2 \right) \quad (2.2)$$

( $T_c$  en degré Celsius) avec  $\rho_0 = 94.0733 \mu\Omega.cm$  à  $0^{\circ}C$ .

- Le National Bureau of standards qui définit :

$$\rho_{Hg}(T) = \rho_{Hg}(20^{\circ}C) (1 + 0.89 * 10^{-3}(T - 20)) \quad (2.3)$$

avec :  $\rho_{20^{\circ}C} = 95.783 \mu\Omega.cm$

Les étalonnages de cellule ont lieu entre  $20^{\circ}C$  et  $25^{\circ}C$ . On considère que la précision sur la résistivité du mercure est de 0.0015 %. La cellule est placée dans de l'eau dont on mesure la température à  $\pm 0.1^{\circ}C$ , avec un thermomètre au mercure. Le mercure introduit, on effectue un pompage puis on applique une pression d'argon jusqu'à obtention du contact électrique entre les électrodes de mesure. A des pressions croissantes (0 à 5 bar), on détermine C jusqu'à obtention d'une valeur constante. Une variation de C en fonction de la pression est caractéristique de la présence de bulles dans le mercure. Dans ce cas, on dégaze le mercure, puis on reprend les mesures. La constante de cellule ainsi déterminée, varie en fonction de la température. Elle peut être calculée en tenant compte du coefficient de dilatation de la silice, qui est de l'ordre de  $1,6.10^{-7}/^{\circ}C$ , mais compte tenu de la précision globale des mesures, ceci n'est pas nécessaire. Après étalonnage, le mercure doit être soigneusement éliminé, ceci est obtenu par distillation sous vide, en plaçant la cellule dans une étuve à  $200^{\circ}C$  pendant 24 heures au minimum.

## 2.2 Pouvoir thermoélectrique absolu d'un matériau

Notre but est la détermination expérimentale du pouvoir thermoélectrique absolu d'un corps. Il est obtenu à partir du pouvoir thermoélectrique d'un couple AB.

### 2.2.1 Définition du pouvoir thermoélectrique d'un couple AB

Le pouvoir thermoélectrique  $S_{BA}$  (effet Seebeck) d'un couple constitué par deux conducteurs homogènes A et B est la dérivée par rapport à la température de la f.é.m  $E_{BA}$  fournie par ce couple :

$$S_{BA}(T) = \frac{dE_{BA}(T)}{dT} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E_{BA}(T)}{\Delta T} \quad (2.4)$$

La f.é.m  $E_{BA}$  est mesurée. Le pouvoir thermoélectrique est une grandeur algébrique qui ne dépend que de la température et de la nature des conducteurs A et B.

A une température donnée le pouvoir thermoélectrique s'écrit alors :

$$S_{BA}(T) = S_A(T) - S_B(T) \quad (2.5)$$

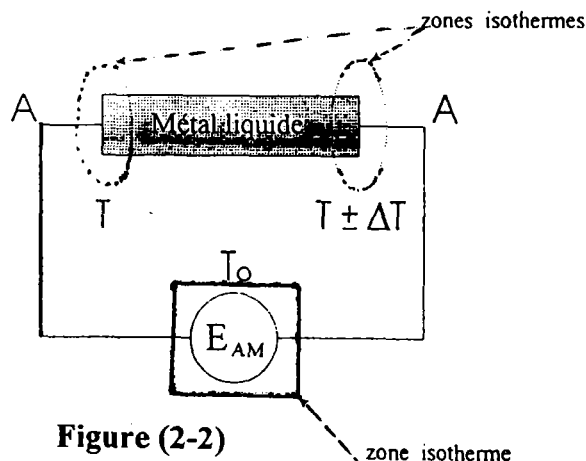
$S_A$  et  $S_B$  sont les pouvoirs thermoélectriques absolus (P.T.A) des corps A et B. La mesure du P.T.A d'un des conducteurs est possible si le P.T.A de l'autre conducteur est connu. Il est indispensable de disposer d'un corps de référence. La mesure de l'effet Seebeck ou de l'effet Peltier ne permet pas d'accéder au pouvoir thermoélectrique absolu d'un corps.

Pour déterminer le P.T.A d'un corps de référence. On a recours aux relations de Kelvin qui relie le coefficient de Seebeck aux coefficients de Peltier et de Thomson [2]. La détermination du P.T.A d'un corps pur peut être déduit, d'une mesure du coefficient de Thomson grâce à la relation :

$$S_M(T) = \int_0^T \frac{h_M(T)}{T} dT \quad (2.6)$$

Cependant, les mesures du coefficient de Thomson sont très délicates (mesures calorimétriques) et effectuées uniquement dans des laboratoires très spécialisés.

Le pouvoir thermoélectrique absolu d'un métal est généralement déterminé à partir du montage classique des thermocouples (figure(2-2)) où l'un des conducteurs est le métal à étudier connu.



Deux méthodes de détermination du pouvoir thermoélectrique sont utilisées selon l'importance du gradient thermique appliqué aux extrémités de l'échantillon. On distingue deux méthodes de mesure :

- **Méthode des grandes différences de température** (" grands  $\Delta T$ ")

Elle consiste à maintenir une jonction à température constante  $T$ , et à faire varier la température de l'autre jonction dans un large domaine. Le pouvoir thermoélectrique est obtenu par dérivation de la f.é.m mesurée en fonction de la température. Cette méthode a été utilisée pour déterminer le P.T.A de nos fils de références : tungstène pur, tungstène- tungstène rhénium à 26 %.

- **Méthodes des petites différences de température** (" petit  $\Delta T$ ")

Elle consiste à établir une faible différence de température, ( $\Delta T \sim 5^\circ C$ ) entre les deux jonctions (figure (2-3)). Cette méthode est mieux adaptée à la mesure du P.T.A des métaux liquides, car un gradient de température trop important, peut altérer l'homogénéité de l'échantillon par un effet de thermodiffusion et modifier localement la composition du mélange. C'est cette méthode que nous avons employée pour déterminer le P.T.A.

### 2.2.2 Principe de la méthode employée

Nous allons montrer comment obtenir le pouvoir thermoélectrique absolu  $S_M$  du métal  $M$  à partir du dispositif des conducteurs de la figure (2-3). C'est une méthode des petits  $\Delta T$  avec deux conducteurs de référence. La jonction de gauche est maintenue à une température constante  $T$  et l'autre est soumise à un gradient de température fonction du temps ( $\Delta T \simeq \Delta T_1 \simeq \Delta T_2$ ) d'environ  $\pm 5^\circ C$  par rapport à  $T$ .

La f.é.m entre fils de même nature ( $V_{13}$  et  $V_{24}$ ) est mesurée au départ, ( $T_1 = T - \Delta T_1$ )

et une fois la température de la jonction droite stabilisée à  $T_2 = T + \Delta T_2$ . Les f.é.m.  $V_{12}$  et  $V_{34}$  nous donnent la température à chaque jonction. Sur ce petit intervalle de température, on suppose que le pouvoir thermoélectrique absolu des matériaux en présence est une fonction linéaire de la température dans le domaine étudié, le tracé de  $V_{24}$  en fonction de  $V_{13}$  est une droite de pente  $p$ , indépendante des forces électromotrices parasites, supposées constantes en fonction du temps et de la température :

$$p = \frac{V_{24}(t_2) - V_{24}(t_1)}{V_{13}(t_2) - V_{13}(t_1)} = \frac{\Delta V_{24}}{\Delta V_{13}} \quad (2.7)$$

Comme  $V_{12}$  et  $V_{34}$  sont les f.é.m. des thermocouples, la différence de température est donnée par :

$$\Delta T = \frac{V_{12} - V_{34}}{S_{BA}} \quad (2.8)$$

Le pouvoir thermoélectrique par rapport au conducteur de référence A s'écrit :

$$S_{MA} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{V_{13}}{V_{12} - V_{34}} S_{BA} \quad (2.9)$$

Puisque :

$V_{12} - V_{34} = V_{13} - V_{24}$ , on obtient aussi :

$$S_{MA} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{V_{13}}{V_{13} - V_{24}} S_{BA} \quad (2.10)$$

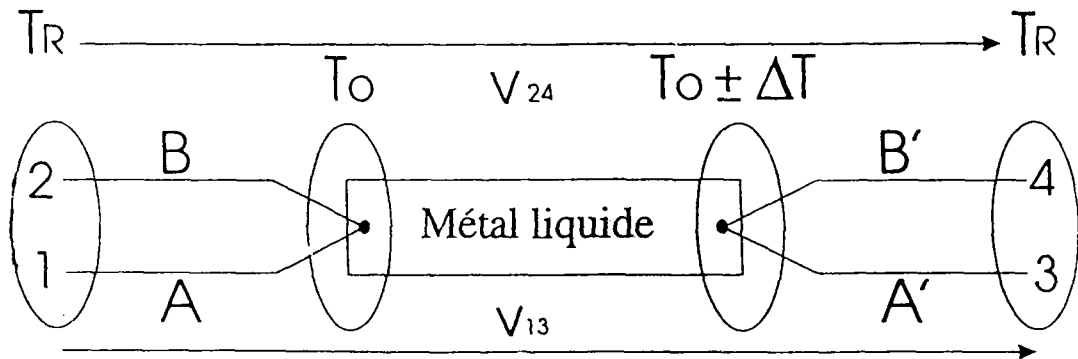


Figure (2-3)

A l'aide des relations (2-7), (2-10), Le P.T.A. du métal liquide à la température  $T_m$  ( $T_m = \frac{T_1 + T_2}{2}$ ) est :

$$S_A (T_m) - S_M (T_m) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{1-p} S_{BA} (T_m)$$

Donc

$$S_M (T_m) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{p-1} S_{BA} (T_m) + S_A (T_m) \quad (2.11)$$

Une autre expression est donnée par Bath et Kleim [3].

En conséquence, pour déterminer le pouvoir thermoélectrique de notre métal, il est nécessaire de connaître :

- Le P.T.A. du métal A, soit  $S_A (T)$ .
- Le pouvoir thermoélectrique du couple AB, soit  $S_{BA} (T)$ .
- La f.é.m. du couple, soit  $E_{A/B} (T)$ .

Pour cela, il est nécessaire d'effectuer l'étalonnage de nos différents fils de référence à partir d'un fil de référence (A) et d'un thermocouple étalonné.

## 2.3 Dispositifs expérimentaux

### 2.3.1 Introduction

Les techniques habituelles de détermination du pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A.) nécessitent un contact électrique de deux paires d'électrodes de nature différente avec le métal ou l'alliage liquide. Il n'existe que peu de métaux ne réagissant pas avec l'un ou l'autre des composants d'un alliage binaire, aussi est-il souvent nécessaire de protéger les électrodes contre la corrosion due aux métaux étudiés tout en assurant un contact électrique isotherme.

Nous avons utilisé au cours de ce travail, une cellule en silice fondue qualifiée "d'étanche et non conductrice" et qui permet la mesure simultanée du P.T.A. et de la résistivité électrique. La cellule mise au point est dérivée des cellules de mesure de résistivité réalisées par Gasser [4] et décrite au paragraphe (2-3-3). Nous avons choisi ce type de cellules en silice fondue pour étudier simultanément la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu des corps envisagés dans les mêmes conditions expérimentales.



### 2.3.2 Etalonnage des thermocouples

Dans le cadre de ce travail, l'emploi de quatre fils de référence a été nécessaire. Les plus utilisés sont les fils de tungstène pur et du tungstène avec 26% de rhénium qui forment le couple thermoélectrique W/WRe<sub>26</sub>. Son utilisation s'est imposée pour un bon comportement dans toute la gamme de température (200°C – 1200°C). Il présente peu de dérive au cours du temps et peut être mis en contact avec de nombreux alliages liquides sans qu'il ne réagisse ou ne contamine l'alliage. Nous avons effectué des étalonnages de tous ces fils. Pour cela, nous avons pris comme référence pour le pouvoir thermoélectrique du fil de "platine 67" étalonné par Roberts [5]. La mesure de température est obtenue grâce au nouveau couple thermoélectrique Nicrosil/Nisil (Nic./Nis.) dont nous possédons les tables d'étalonnages.

Le dispositif est représenté à la figure (2-4). Dans une perle multifilaire en alumine sont introduits les différents fils à étalonner. avec le platine 67 (W, WRe, Pt, Nic, Nis). La soudure est faite sous argon. Le thermocouple Nic./Nis. est soudé séparément. Les deux jonctions sont placées le plus près possible sur le même plan horizontal. La perle est placée dans un tube d'alumine fermé de telle sorte que l'on puisse faire le vide ou appliquer une atmosphère d'argon à l'intérieur du tube. L'ensemble est introduit dans un four à résistance électrique. La température du four est programmée de façon à progresser lentement de l'ambiante à 1150°C. Les f.é.m. entre le platine et les fils à étalonner sont relevées à intervalles réguliers. La f.é.m. du couple Nic./Nis. donne la température à laquelle est faite la mesure.

Après, par un traitement numérique des données, nous obtenons plusieurs polynômes liants :

- La f.é.m. en fonction de la température pour les couples W/WRe<sub>26</sub>;
- Le pouvoir thermoélectrique en fonction de la température pour le même couple;
- Le P.T.A. du tungstène pur et du tungstène-Rhénium à 26 % en fonction de la température.

Sur la figure(2-5) est représenté le P.T.A. de notre fil de tungstène pur obtenu par notre étalonnage par rapport au platine. On a également représenté celui fourni par Roberts [5]. Nos valeurs sont en bon accord avec les valeurs de Roberts jusqu'à 900°C. Au-delà de cette température nous nous en écartons et cet écart croît avec la température sans toutefois excéder 1  $\mu V/^\circ C$ . Sur la figure (2-4), la partie du dispositif soumise à des hautes températures est réalisée en alumine car le platine est très sensible aux contaminations par contact avec de nombreux corps (Fe, SiO<sub>2</sub>, ..). Ces contaminations modifient conséquemment les caractéristiques thermoélectriques du

platine. Il est nécessaire de prendre certaines précautions lors de l'utilisation de ces fils [6].

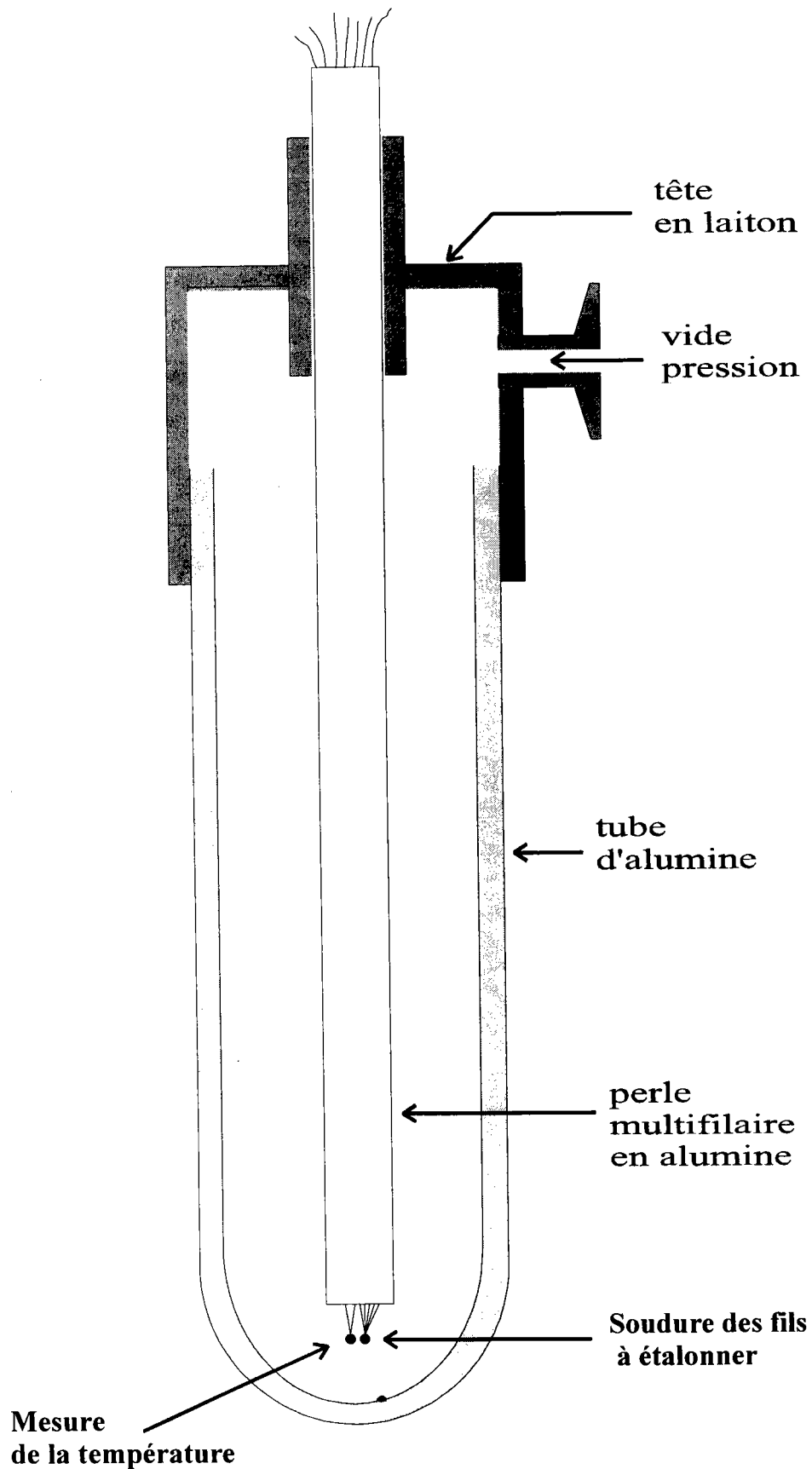


Figure (2-4) : Cellule d'étalonnage des thermocouples.

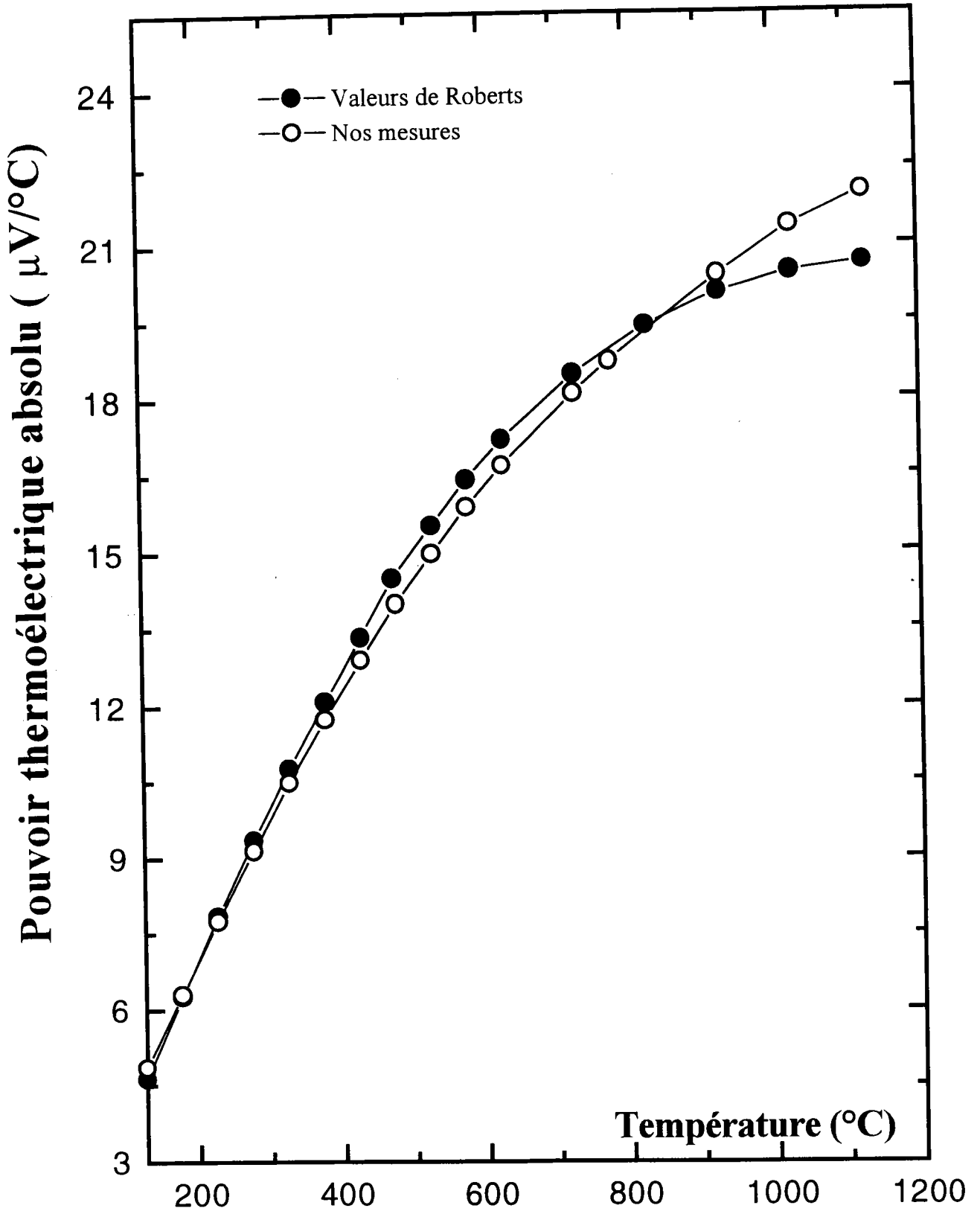


Figure (2-5) : Etalonnage du fil de tungstène (W) comparé au valeurs de Roberts

### 2.3.3 Cellules de mesure

Nous avons utilisé une cellule en silice fondue pour nos mesures simultanées du pouvoir thermoélectrique absolu et de la résistivité électrique. Dans certains cas nous n'avons mesuré que la résistivité électrique (figure (2-6)).

La cellule de mesure a été construite à partir d'une cellule classique de résistivité décrite par Gasser [4] qui moyennant quelques adaptations nous a permis de mesurer simultanément le pouvoir thermoélectrique absolu et la résistivité de l'échantillon liquide. L'intérêt d'une telle cellule est de pouvoir effectuer les mesures de pouvoir thermoélectrique absolu et de résistivité sur un même alliage et dans les mêmes conditions expérimentales. Elle est représentée sur la figure(2-7) et est constituée d'un tube de silice(D) de diamètre 10 mm sortant du four. Celui-ci peut servir à rajouter du métal dans le cas d'un alliage, de faire le vide ou créer une atmosphère inerte d'argon. Ce tube principal est relié par un capillaire (C) (de diamètre interne 1mm, de longueur  $\simeq 10$  cm) à un réservoir secondaire (B) plus petit ( de diamètre interne 4mm, de hauteur  $\simeq 10$ mm). Au sommet du petit réservoir et au bas du tube principal sont soudés deux tubes bifilaires (K) dans lesquelles sont introduites deux électrodes, l'une de tungstène et l'autre de  $WRe_{26}$ .

Le couple thermoélectrique  $W/WRe_{26}$  plonge directement dans le métal et indique la température du métal liquide. A la sortie des bifilaires, l'étanchéité est obtenue par une résine époxy ("araldite") conservant ses qualités jusqu'à  $200^{\circ}C$ . Au niveau des réservoirs, un scellement est effectué en chauffant la silice, la cellule étant sous vide. Pour la mesure du pouvoir thermoélectrique absolu, il est nécessaire de créer un gradient de température. Celui-ci est obtenu en fixant un enroulement chauffant blindé (type "Thermocoax") au niveau du petit réservoir. L'ensemble petit réservoir et "Thermocoax" est isolé thermiquement du reste de l'atmosphère du four par la laine de Kerlane (E). Cela a pour effet de ne pas perturber la température de l'autre jonction lors de la création du gradient de température. Dans le four, la partie basse du tube principal (grand réservoir) se situe au niveau du thermocouple de régulation. Les fils composant le couple  $W/WRe_{26}$  sont de diamètre identique.

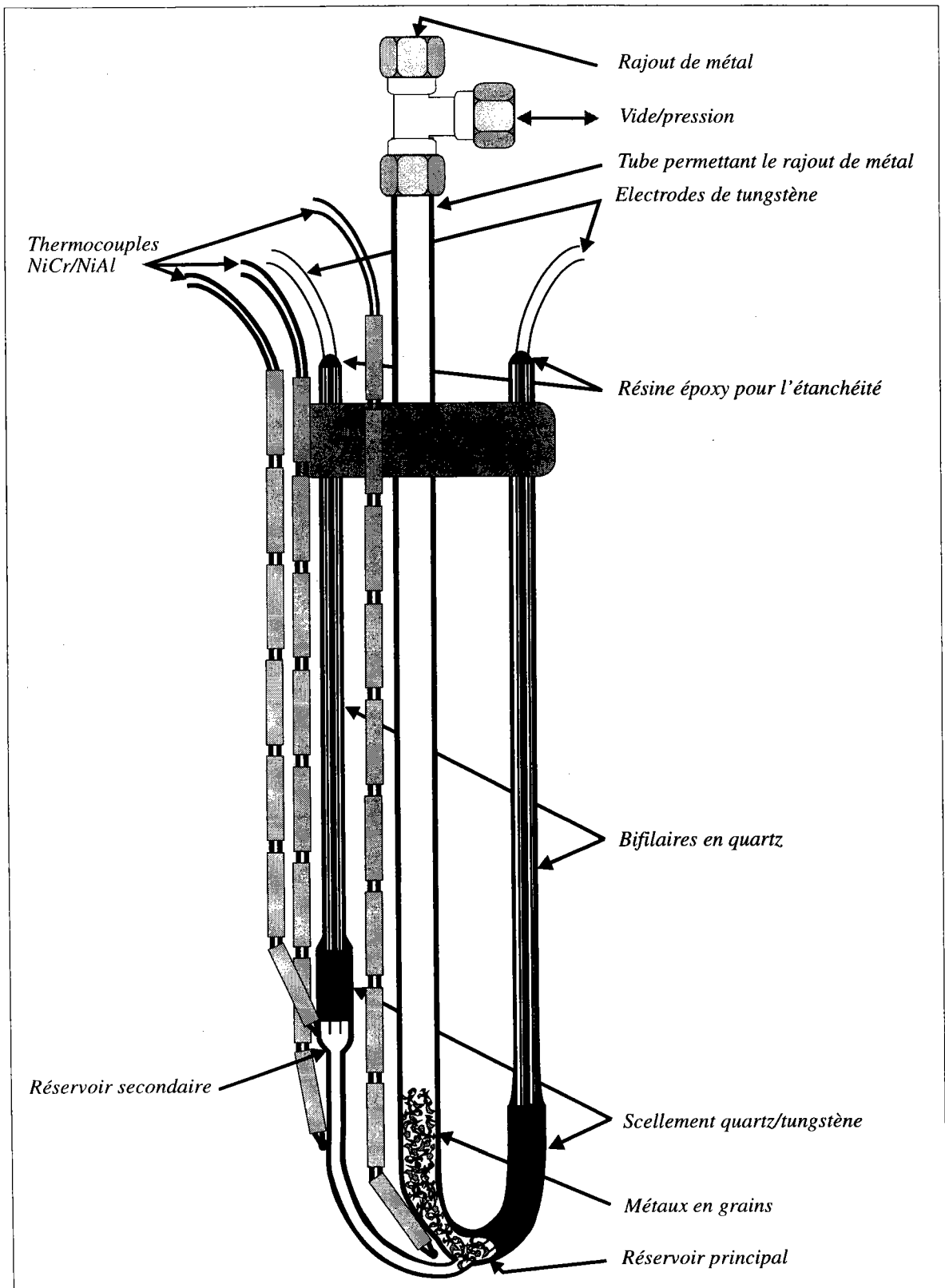
Parfois nous n'avons mesuré que la résistivité électrique. Dans ce cas les électrodes sont toutes en tungstène et l'élément chauffant auxiliaire a été supprimé.

En outre, d'autres problèmes ont également été rencontrés lors de la mesure simul-

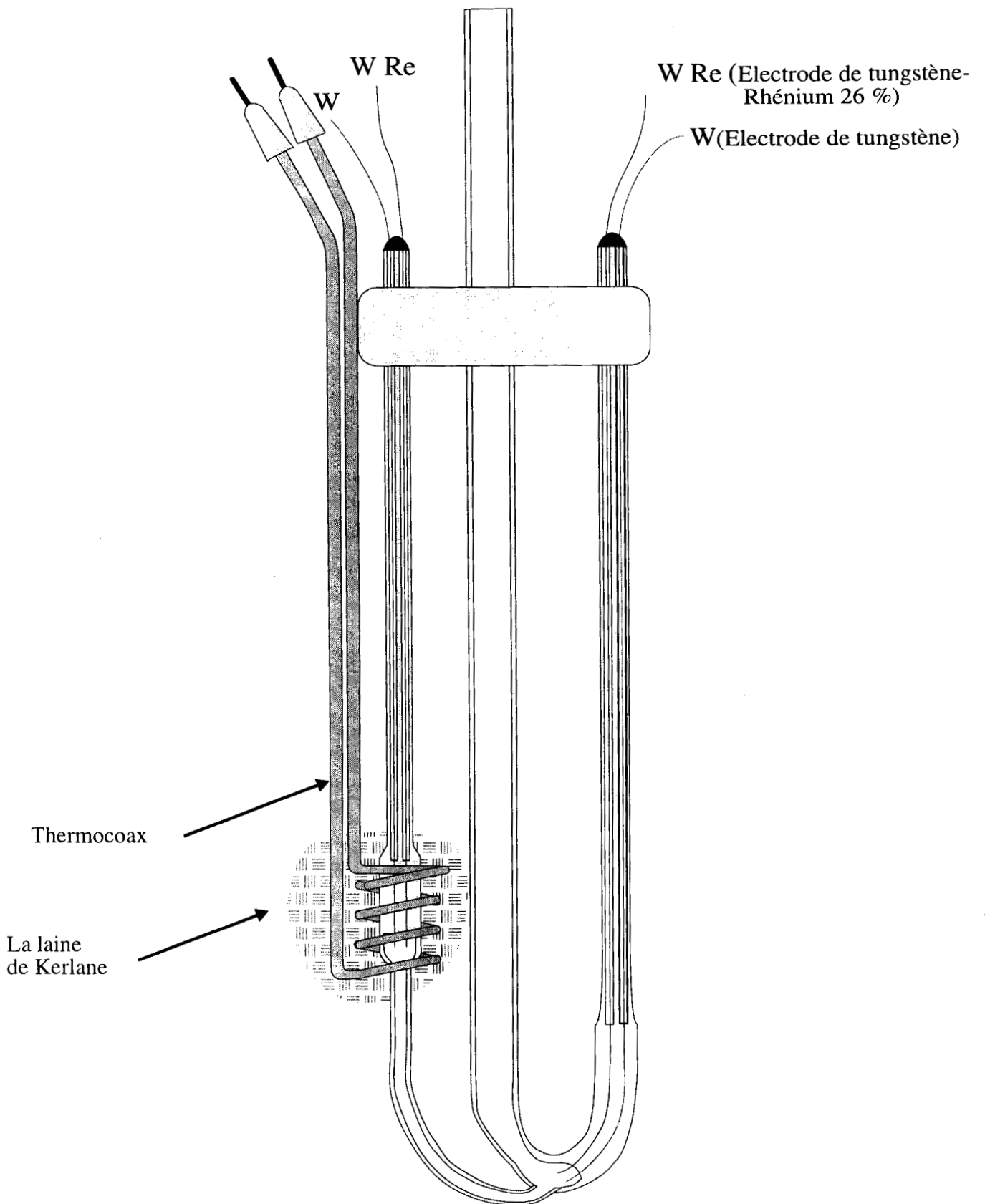
tanée de la résistivité électrique et du P.T.A. tels que :

- L'apparition de bulles dans le capillaire qui perturbent la mesure de la résistivité;
- La composition de l'alliage sur laquelle peut subsister un doute;
- Le scellement parfois présente des défauts d'étanchéité, ceci perturbe les mesures de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu.

Les cellules en silice fondue ont été choisies en raison de leurs caractéristiques. Elles présentent peu de réaction chimique avec les corps étudiés. Elles peuvent être rapidement mises en oeuvre et être utilisées jusqu'à  $1200^{\circ}C$ . De plus, elles présentent un faible coefficient de dilatation, ce qui est important pour la résistivité. Finalement, la technique de travail de la silice est bien maîtrisée dans notre laboratoire dans le cadre de ces diverses utilisations.



**Figure (2-6) : Cellule de résistivité**



**Figure (2-7) :** Cellule de mesure du P.T.A. et de la résistivité

### 2.3.4 Le four

Pour l'étude expérimentale des propriétés de transport électronique des métaux et alliages métalliques liquides, nous avons utilisé un four à résistance électrique utilisable de la température ambiante jusqu'à  $1200^{\circ}\text{C}$  environ.

Le schéma du four et de son dispositif d'alimentation est représenté à la figure (2-8). C'est un four vertical et haut de 80 cm. Sur un tube central en sillimanite, on a bobiné sur toute la longueur un élément matériau en " Kanthal A<sub>1</sub>" sous forme de bande de 5 mm de large. Un matériau (poudre de béton RI 30) très réfractaire mais relativement peu isolant abaisse la température radiale. Un deuxième tube en sillimanite est bobiné uniquement sur 25 cm aux deux extrémités hautes et basses. Il permet de compenser les pertes thermiques plus importantes sur les extrémités du tube afin d'obtenir un faible gradient de température vertical dans la zone de travail. A l'extérieur de ce deuxième tube, l'isolation est réalisée au moyen de vermiculite, bon isolant thermique mais peu réfractaire (elle ne doit pas dépasser  $900^{\circ}\text{C}$ ). Le tout est placé dans un tube en acier inoxydable. Entre le tube et les éléments chauffants externes on place un excellent isolant thermique réfractaire, la laine de kerlane. La régulation en température du four est effectuée par un régulateur programmable à action P.I.D. La sonde de régulation est un couple thermoélectrique Chromel/Alumel placé au centre du four sur la paroi intérieure. Le régulateur de température, commandé par le programmeur, gère la puissance disponible fournie aux éléments chauffants par l'intermédiaire de relais statiques.

### 2.3.5 Dispositif vide -pression

Le schéma d'ensemble du dispositif est représenté sur la figure (2-9). Une pompe primaire permet d'obtenir un vide de l'ordre de  $10^{-3}\text{ torr}$ . Une bouteille d'argon permet d'appliquer une pression de plusieurs bars sur la cellule. Le montage de ce dispositif a été réalisé sur un rack mobile qui comporte, en outre, la puissance électrique.

L'unité ainsi réalisée comprend pour la partie vide :

- une pompe à vide.
- une pompe à diffusion et son système de refroidissement d'eau (non utilisée).
- un ensemble de manomètres, jauges, filtres, vannes et des canalisations en acier inox.



- deux arrivées d'argon.
  - les sorties vers la cellule.
  - un tableau de commandes électriques ainsi que des dispositifs de sécurité (disjoncteurs, électrovanne, sécurité de refroidissement de la pompe, mises à la terre..).
- Cependant, avant d'effectuer des manipulations à température élevées sur des alliages métalliques liquides, il est nécessaire de remplacer l'air de la cellule par une atmosphère inerte d'argon pour éviter l'oxydation de notre métal.

### 2.3.6 Préparation des échantillons

Les produits de départ sont constitués par des métaux purs sous forme de granules, de barres, ou de plaques. La pureté est de 99.999%.

La masse de métal nécessaire à l'obtention d'une composition donnée de l'alliage, est donnée par la relation :

$$m_A = \frac{\%at.A}{\%at.B} \frac{M_A}{M_B} m_B \quad (2.12)$$

Dans la quelle  $m_A$  et  $m_B$  représentent respectivement les masses de A et B,  $M_A$  et  $M_B$  leurs masses atomiques.

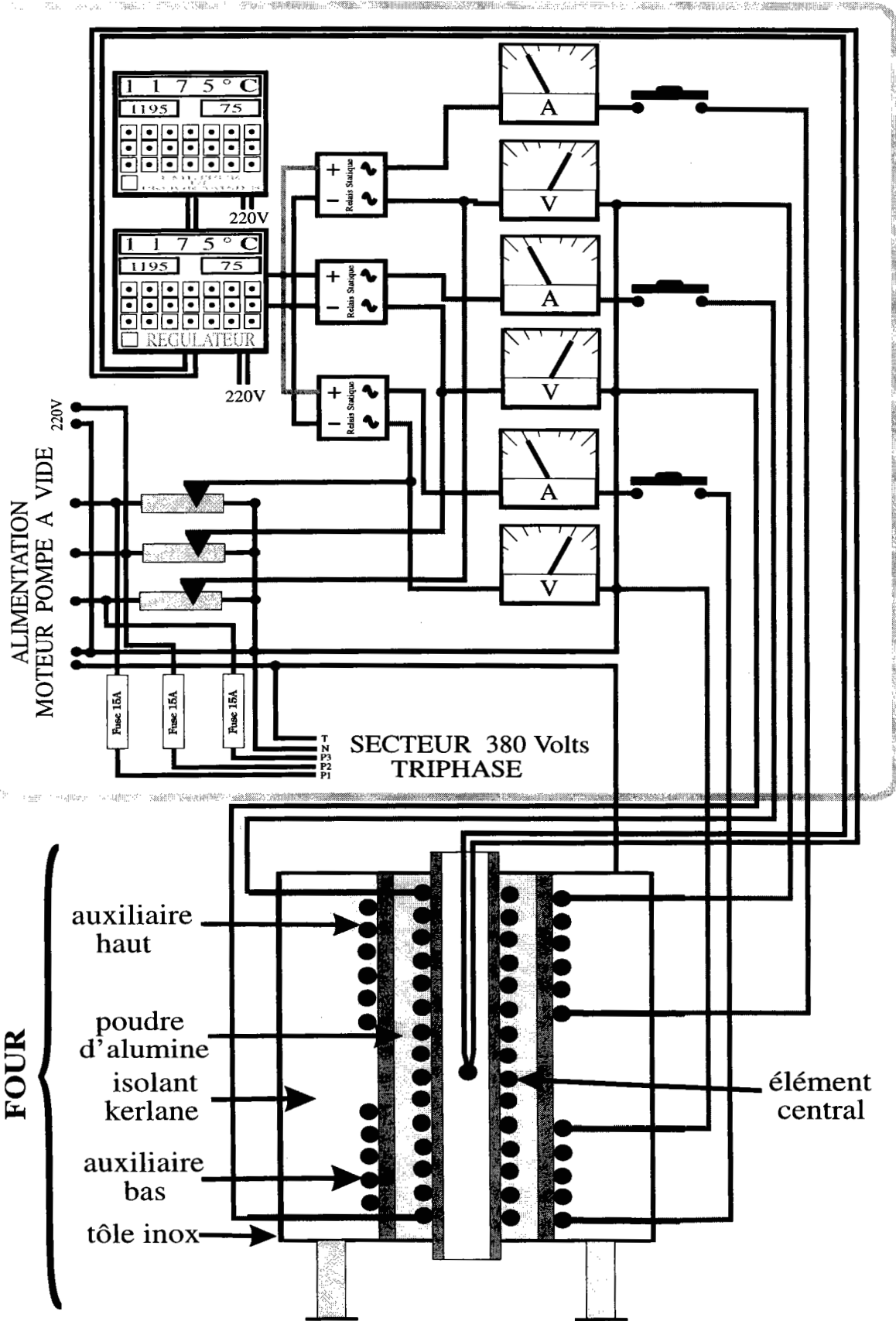


Figure (2-8) : Le four et son dispositif de contrôle

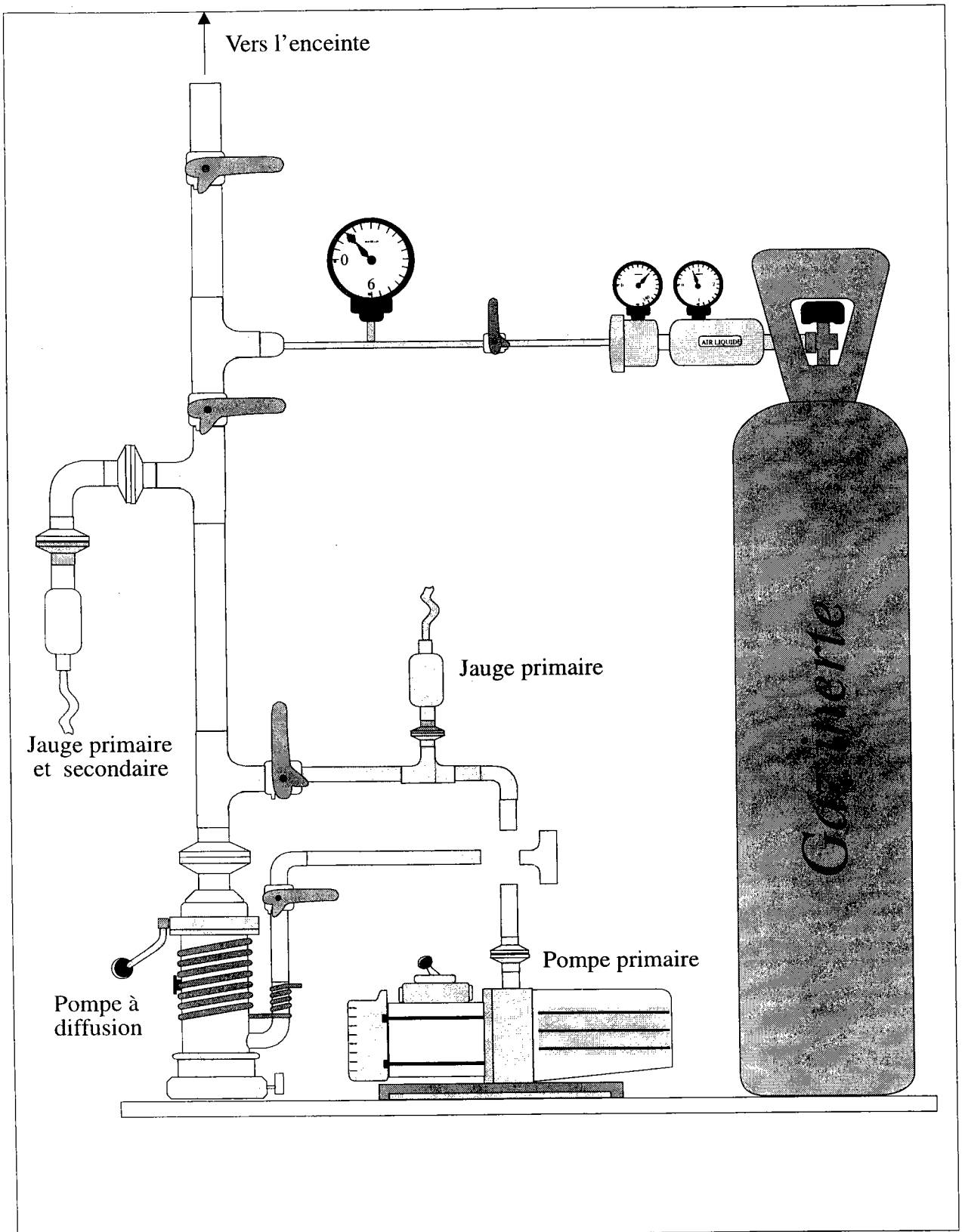


Figure (2-9) : Dispositif vide-pression

### 2.3.7 Chaîne de mesure

L'ensemble de chaîne de mesure est représenté à la figure (2-10). La mesure se fait d'une manière automatique par le biais d'un logiciel d'automatisation élaboré par J.Vinckel [7]. Elle comporte un ordinateur compatible PC gérant les différentes étapes d'une mesure et sauvegardent les résultats obtenus. Par l'intermédiaire d'une carte I.E.E.E., il agit sur un scrutateur Keithley modèle 199 et lit pour chaque canal ( $V_{13}$ ,  $V_{24}$ ,  $V_{12}$ ,  $V_{34}$ ,  $V_{RETAL}$ ) la f.é.m. mesurée sur un multimètre digital Keithley 199. Ce dernier communique avec l'ordinateur par le biais d'une carte I.E.E.E. Le scrutateur (Keithley 199) est relié à la jonction de référence ( $0^{\circ}\text{C}$ ) par des fils de cuivre. A cette jonction arrivant les fils de thermocouple (W/WRe<sub>26</sub>) de notre cellule. D'autre part, l'ordinateur contrôle par l'intermédiaire d'une carte PCPIA :

- La commutation entre une mesure de résistivité et une mesure de P.T.A.
- L'apport ou non de puissance sur l'élément chauffant chargé de créer le petit gradient de température.
- Le circuit électrique pour l'inversion du courant provenant du générateur de courant. Ce circuit est constitué par des relais pilotés par une carte PCPIA en utilisant comme intermédiaire un transmetteur SN74LS245 alimentés en +5V.

Dans le cas d'une mesure de résistivité, l'intensité provient d'un générateur de courant. Elle passe par une résistance étalon de  $0.1\Omega$  et est directement injectée sur les électrodes en tungstène de la cellule. Le scrutateur relève les f.é.m. aux bornes de la cellule ( $V_{24}$ ), ( $V_{13}$ ) et de la résistance étalon.

Notre élément "Thermocoax" est alimenté par un alternostat 220 volts suivi d'un transformateur abaisseur (220 volts-40 volts). La température de référence  $0^{\circ}\text{C}$  est obtenue en plaçant dans un vase dewar un mélange de glace fondante et d'eau. C'est une solution économique mais elle a l'inconvénient de nécessiter une intervention régulière.

L'ensemble du dispositif est soumis à un blindage soigné relié à la terre. Le four, ainsi que la gaine du "Thermocoax", sont également mis à la terre. Tout ceci est fait pour éviter les perturbations d'origine électrique dont la plus importante est générée par la régulation du four. C'est la cause principale de perturbation électrique constaté sur une mesure de pouvoir thermoélectrique absolu.

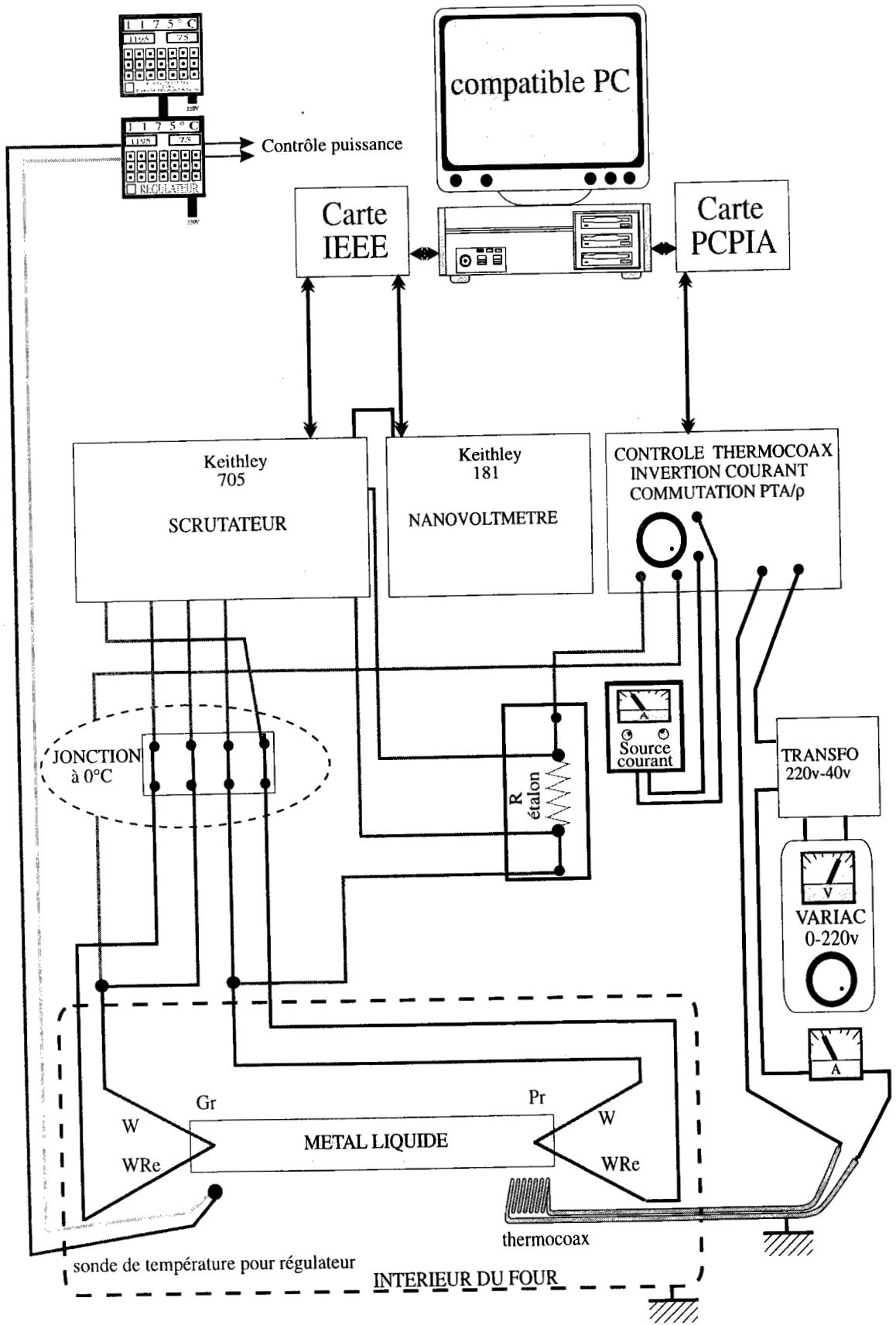


Figure (2-10)

## 2.4 Estimation de l'incertitude sur les mesures

Nous avons utilisé des corps d'une grande pureté. Dans le cadre de ce travail, les corps purs, l'**Argent**, le **Zinc**, le **Cadmium** et le **Bismuth** étaient d'une pureté de 99.999%.

Pour un alliage, l'incertitude sur la composition entraînera une erreur qui dépendra de la variation du pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de la concentration. L'erreur de mesure sur la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu provient d'une part, des incertitudes indirectes comme la pureté des métaux employés et d'autre part, des incertitudes directes dues essentiellement aux mesures. Ces incertitudes sont parfois difficiles à quantifier, car on sait que les impuretés même à l'état des traces modifient parfois considérablement les propriétés de transport électronique des métaux comme l'ont montré par exemple Boato et al. [8] pour la résistivité et Crussard et Aubertin [9] pour le pouvoir thermoélectrique absolu. De plus il faut tenir compte de l'incertitude sur la mesure des f.é.m provenant de la présence de f.é.m parasites, difficiles à estimer, que l'on suppose constantes dans le temps.

### 2.4.1 Erreur sur la mesure de la résistivité

La résistivité  $\rho_m$  du métal liquide est calculée à partir de la relation :

$$\rho_m = \frac{1}{C} \frac{V_m}{I_m} = \frac{1}{C} R_e \frac{V_m}{V_e} \quad (2.13)$$

avec :

$$C = \frac{1}{\rho_{Hg}} \frac{V_{Hg}}{I_{Hg}} = \frac{1}{\rho_{Hg}} \frac{V_{Hg}}{V_e} R_e$$

Les indices m et Hg correspondent respectivement aux grandeurs mesurées avec le métal liquide à étudier et avec le mercure liquide. Comme les mesures de la résistivité  $\rho_m$  et de la constante de cellule à l'aide du mercure se font dans les mêmes conditions expérimentales, on aura :

$$\frac{\Delta\rho_m}{\rho_m} = 2\frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta R_e}{R_e} + \frac{\Delta C}{C} \quad (2.14)$$

avec :

$$\frac{\Delta C}{C} = 2\frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta R_e}{R_e} + \frac{\Delta \rho_{Hg}}{\rho_{Hg}} \quad (2.15)$$

on alors que :

$$\frac{\Delta \rho_m}{\rho_m} = 4\frac{\Delta V}{V} + 2\frac{\Delta R_e}{R_e} + \frac{\Delta \rho_{Hg}}{\rho_{Hg}} \quad (2.16)$$

Le certificat d'étalonnage de mesure de résistance étalon (AOIP 1992 [10]), nous donne l'incertitude relative sur la détermination de  $R_e$ , soit :  $\frac{\Delta R_e}{R_e} \simeq 0.002\%$ .

L'incertitude sur la résistivité du mercure inclue l'écart entre les valeurs de  $\rho_{Hg}$  données dans la littérature et l'incertitude sur la température du mercure : soit  $\frac{\Delta \rho_{Hg}}{\rho_{Hg}} = 0.033\%$ .

La documentation technique de l'appareil de mesure de tension (Keithley 199) indique une incertitude relative différente suivant la gamme de mesure et suivant l'intervalle de calibration de l'appareil. Dans le cas le plus défavorable on obtient une incertitude relative sur la tension :  $\frac{\Delta V}{V} = 0.013\%$ .

Compte tenu de ces trois sources d'erreurs on a :

$$\frac{\Delta \rho_m}{\rho_m} = 0.052 + 0.004 + 0.033 = 0.089\%.$$

La précision sur la température du métal liquide, de l'ordre de  $\pm 2^\circ C$ , entraîne pour la résistivité une erreur supplémentaire d'environ 0,1%.

Enfin la constante de la cellule C, homogène à l'inverse d'une longueur, varie avec la température. Un coefficient de dilatation moyen du quartz de l'ordre de  $5.5 \cdot 10^{-7} / ^\circ C$ , dans le cas de la cellule en silice, la correction de dilatation est faible et peut être négligée. A  $1000^\circ C$  il induit une diminution relative de la constante de cellule C d'environ 0.04%.

L'incertitude relative totale sur la mesure de résistivité d'un métal liquide (la cellule en silice) est donc de l'ordre de :

$$\frac{\Delta \rho_m}{\rho_m} \simeq 0.13 \%$$

Pour un alliage, l'incertitude sur la composition entraînera une erreur supplémentaire qui dépendra de la variation de la résistivité en fonction de la concentration.

## 2.4.2 Erreur sur la mesure du P.T.A

Le pouvoir thermoélectrique absolu est déterminé par la relation (2-11), un calcul d'erreur sur cette expression nous donne :

$$\Delta S_M = \frac{S_{BA}}{(p-1)^2} \Delta p + \frac{1}{p-1} \Delta S_{BA} + \Delta S_A \quad (2.17)$$

L'automatisation a permis de réduire l'erreur liée à la mesure de la pente  $p$ . Cela se voit directement sur la dispersion des résultats qui en dehors de problèmes liés à la cellule n'excède pas  $0.1 \mu V/^\circ C$ . Il apparaît donc clairement que la cause principale de l'erreur sur la mesure du P.T.A. d'un métal M provient de l'erreur commise lors de l'étalonnage des fils de référence A et B. Au vu des résultats des étalonnages, il est estimé qu'au-delà de  $900^\circ C$  on a  $\Delta S_A \sim 0.5 \mu V/^\circ C$ ,  $\Delta S_{BA} \sim 0.4 \mu V/^\circ C$ . Un calcul d'erreur maximale sur le P.T.A du métal M donnerait comme valeur  $\Delta S_M \sim 1 \mu V/^\circ C$ . Si la température est inférieure à  $900^\circ C$  (c'est le cas de nos mesures), l'erreur maximale cette fois-ci est estimée à environ  $0.5 \mu V/^\circ C$ .

## 2.5 Conclusion

L'automatisation a permis de réduire l'erreur liée à la mesure de la pente  $p$ . Cela se voit directement sur la dispersion des résultats qui est en dehors de problèmes liés à la cellule n'excède pas  $0.1 \mu V/^\circ C$ . La mise au point d'un dispositif complet de mesure automatique du pouvoir thermoélectrique absolu et de la résistivité nous a permis de résoudre plusieurs problèmes expérimentaux qui restaient en suspens. Son utilisation entraîne pour l'utilisateur un gain de temps et de confort et amène un important gain de qualité des mesures du pouvoir thermoélectrique absolu en réduisant les erreurs aléatoires. Ce système peut facilement être adapté à d'autres types de cellules (cellule en U, nacelle d'alumine).



# Bibliographie

- [1] Kreichgauer et Jaeger ; Ann Phys. **47**, 513, (1982).
- [2] Barnard R.D. ; Thermoelectricity in metals and alloys London: Taylor et Francis LTD (1982).
- [3] Bath.A, Kleim. R, Rev.Phys.Appl. **14**, 595, (1979).
- [4] Gasser J.G.; Thèse d'Etat (1982) Metz.
- [5] Roberts R.B. , Righini F. and R.C. Compton, Phil. Mag. B, **52**, 6, 1147, (1985).
- [6] Millet F., La mesure des températures (Paris, Pyc édition, 1984).
- [7] Vinckel J. ; Thèse de Doctorat; Université de Metz (1994).
- [8] Boato. G, Bugo. M and Rizzuto. C, Nuovo. Cimento. **XLV B, 2**, 226, (1966).
- [9] Crussard. C and F. Aubertin, Rev. Met. **46**, 661 (1949).
- [10] A.O.I.P. Mesures F-91006 Every; certificat d'étalonnage N°E-1030, (1992).

# Chapitre 3

**Résistivité et pouvoir thermoélectrique  
absolu des métaux purs et leur  
dépendance en température.**

# Table des Matières

<b>3 Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu des métaux purs et leur dépendance en température</b>	<b>64</b>
3.1 Résultats expérimentaux . . . . .	64
3.1.1 Introduction . . . . .	64
3.1.2 Résistivité électrique de l'Argent liquide . . . . .	64
3.1.3 Pouvoir thermoélectrique absolu de l'Argent liquide . . . . .	67
3.2 Interprétation et discussion des résultats . . . . .	72
3.3 Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu . . . . .	72
3.3.1 Introduction . . . . .	72
3.3.2 Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu de l'Argent . . . . .	73
3.4 Résultats expérimentaux . . . . .	93
3.4.1 Résistivité électrique du Zinc liquide . . . . .	93
3.4.2 Pouvoir thermoélectrique absolu du Zinc liquide . . . . .	95

3.5	Interprétation et discussion des résultats . . . . .	98
3.5.1	Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu du zinc . . . . .	98
3.6	Résultats expérimentaux . . . . .	116
3.6.1	Résistivité électrique du Cadmium liquide . . . . .	116
3.6.2	Pouvoir thermoélectrique absolu du Cadmium liquide . . . . .	118
3.7	Interprétation et discussion des résultats . . . . .	122
3.7.1	Résistivité et P.T.A du Cadmium . . . . .	122
3.8	Résultats expérimentaux . . . . .	136
3.8.1	Résistivité électrique du Bismuth liquide . . . . .	136
3.8.2	Pouvoir thermoélectrique absolu du Bismuth liquide . . . . .	138
3.9	Interprétation et discussion des résultats . . . . .	142
3.9.1	Introduction . . . . .	142
3.9.2	Résistivité et P.T.A du Bismuth . . . . .	142
	<b>Bibliographie</b>	<b>162</b>

## chapitre 3

# Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu des métaux purs et leur dépendance en température

### 3.1 Résultats expérimentaux

#### 3.1.1 Introduction

Nous allons dans ce chapitre, présenter nos résultats expérimentaux de résistivité électrique et de pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A.) des corps purs liquides (Argent, Zinc, Cadmium et Bismuth) qui ont été étudiés dans la cellule en quartz décrite au deuxième chapitre .

Nous interprétons ensuite les propriétés de transport électronique de ces corps purs à l'aide du modèle théorique décrit au premier chapitre et nous comparons les résultats de ces calculs aux valeurs expérimentales obtenues.

#### 3.1.2 Résistivité électrique de l'Argent liquide

La résistivité de l'argent liquide est déterminée à partir de la température de fusion ( $960.7^{\circ}C$ ) jusqu'à  $1150^{\circ}C$ . Sur la figure (3-1), nous avons représenté la dépendance en température de la résistivité conjointement à celles de Ozelton [1], Matuyama [2],

Kurnakov [3], Uemura [4], Busch et Güntherodt [5]. On constate que la résistivité croît linéairement en fonction de la température jusqu'à 1150°C.

Nos résultats sont représentés par un polynôme de degré deux donné par l'équation :

$$\rho (T_c) = -0.0501 + 1.8383 * 10^{-2}T_c - 0.0417 * 10^{-5}T_c^2$$

avec  $\rho$  en  $\mu\Omega.cm$ ,  $T_c$  est la température en Celsius.

A titre comparatif, nous avons groupé sur le tableau (3-1) les résultats obtenus par les auteurs cités ci-dessus.

T(°C)	Ce travail	Ozelton	Matuyama	Kurnakov	Uemura	Busch et Güntherodt
960	17.20					17.20
960.8	17.23			17.20		
980	17.55		17.80			
1000	17.87	18.3			17.10	
1010	18.08		17.90			
1028	18.41		18.30			
1100	19.65		19.20			
1150	20.56		20.50			

Tableau (3-1) : Résistivité électrique de l'Argent (en  $\mu\Omega.cm$ ) comparée à celle d'autres auteurs.

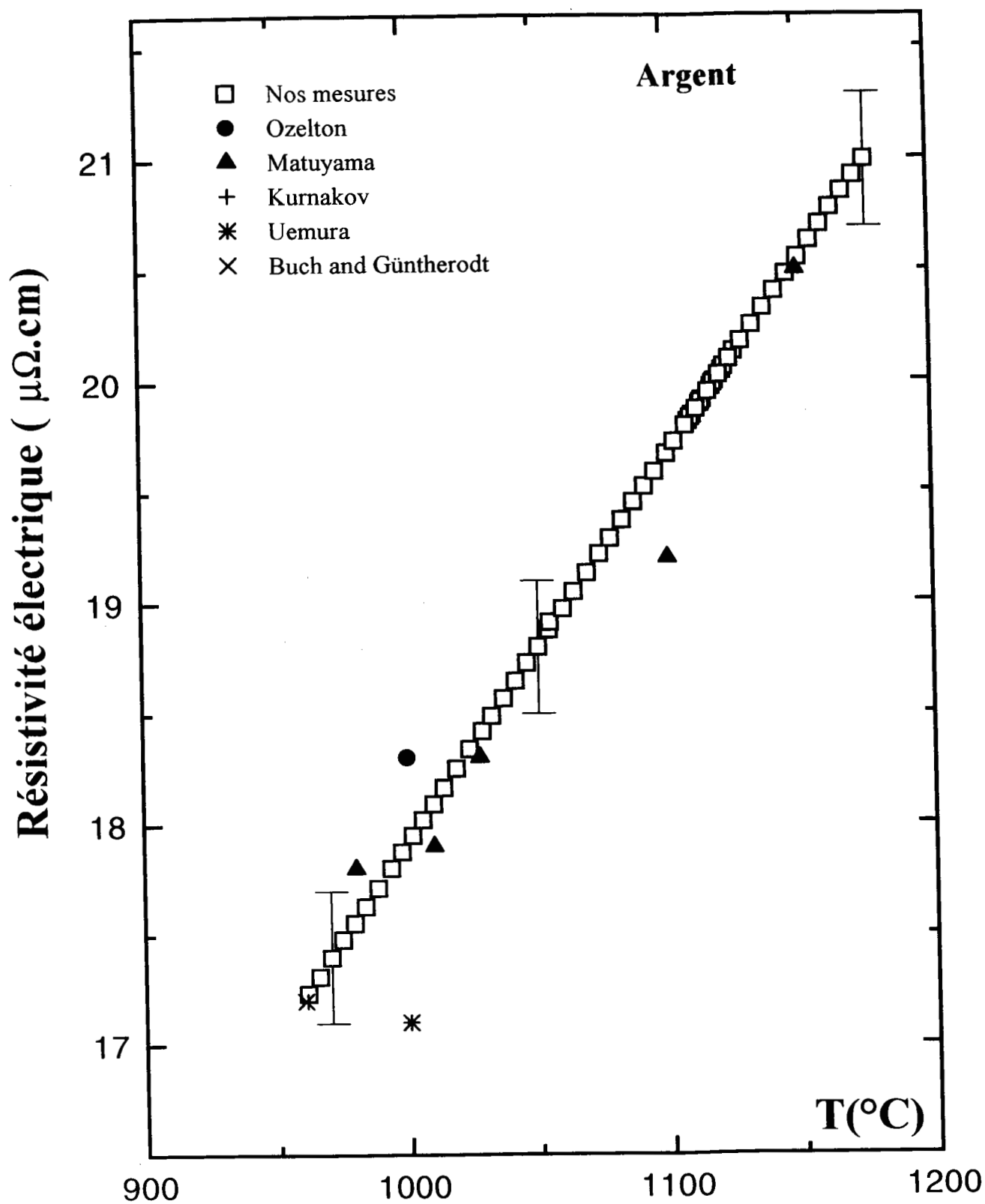


Figure (3-1) : Résistivité expérimentale de l'argent liquide en fonction de la température.

La résistivité expérimentale obtenue par la méthode sans électrodes s'écarte d'avantage de nos résultats. C'est le cas des mesures d'Uemura [4] où l'écart est de 4.3 % à 1000°C. Les valeurs de Ozelton [1] sont supérieures aux nôtres d'environ 3.2 % jusqu'à 1000°C, celles de Matuyama [2] varient de 1.4 % jusqu'à 0.6 % pour des températures allant de 980°C à 1028°C. Elle sont situées légèrement en-dessous des nôtres à la température de 1100°C où l'écart est de l'ordre 2.3 %. Au-delà de 1100°C l'écart est nul. Nos résultats expérimentaux coïncident avec ceux de Kurnakov [3], Busch et de Güntherodt [5].

Les différents résultats obtenus à partir de la méthode avec électrodes sont généralement très voisins. Lorsque les métaux étudiés sont fortement réactifs, en particulier lorsqu'ils réagissent avec les électrodes, la méthode sans électrodes est avantageuse. Ce n'est pas le cas pour l'argent liquide, en conséquence il est plus avantageux d'utiliser la méthode avec électrodes.

### 3.1.3 Pouvoir thermoélectrique absolu de l'Argent liquide

#### Introduction

Dans ce paragraphe, nous présentons la mesure de pouvoir thermoélectrique absolu de l'argent liquide. Le métal utilisé provient de Johnson-Matthey, et les analyses typiques indiquent une pureté métallique de 99.999%.

#### Pouvoir thermoélectrique absolu de l'Argent liquide

Le pouvoir thermoélectrique absolu de l'argent liquide est mesuré depuis son point de fusion de 960.7°C jusqu'à 1150°C en utilisant une cellule en quartz étanche (silice fondue) avec comme métal de référence le tungstène et des couples W/WRe<sub>26</sub> pour la prise des températures. Les résultats sont représentés sur la figure (3-2) et peuvent être mis sous la forme du polynôme suivant :

$$S(T_c) = 8.2542 + 1.1922 * 10^{-2}T_c - 0.9081 * 10^{-5}T_c^2$$

où  $T_c$  est la température en Celsius.

Nous avons également reporté sur la figure (3-2) les résultats obtenus par différents auteurs en les corrigeant du décalage d'échelle provenant d'une référence de P.T.A

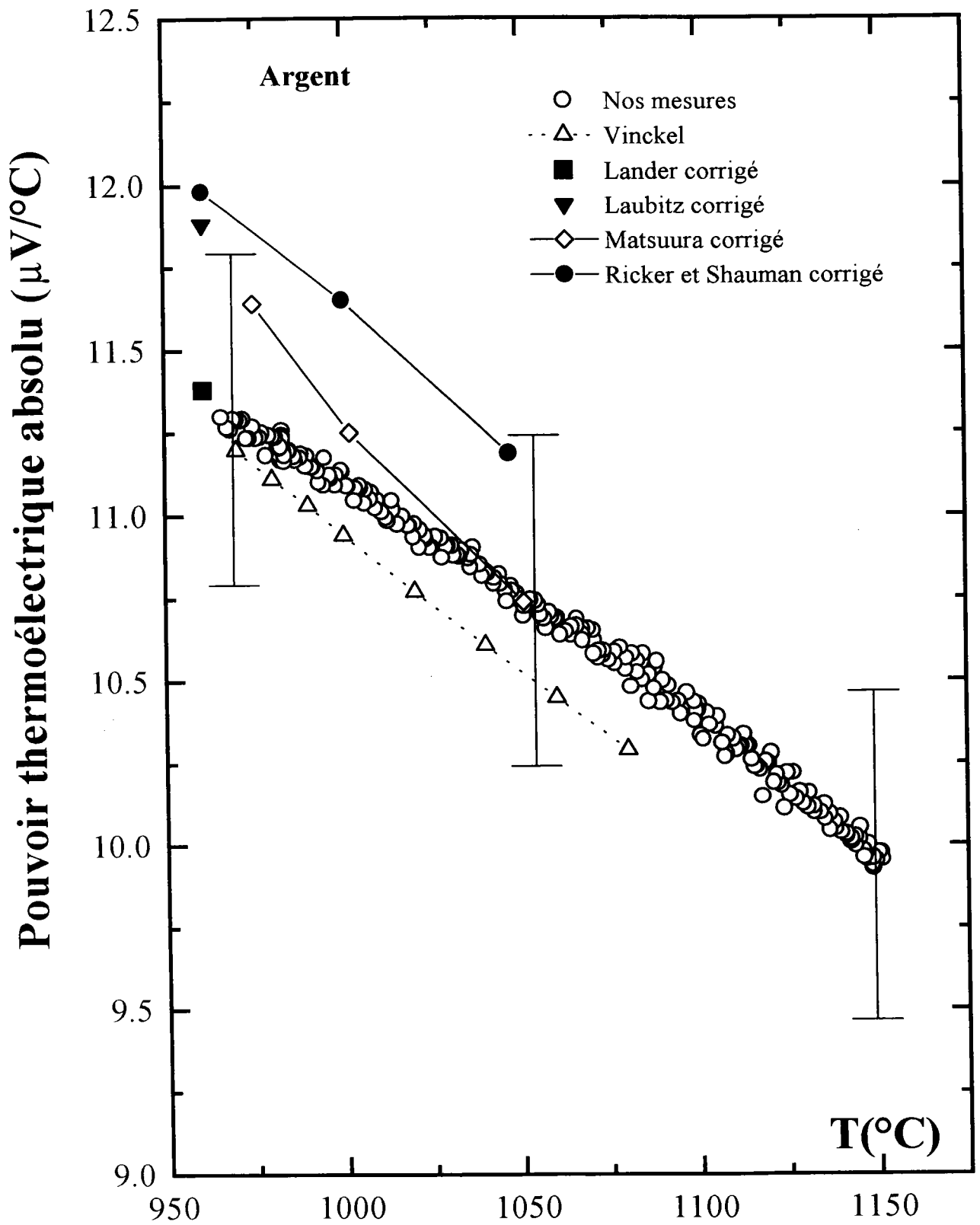


trop ancienne (figure (3-3)). D'un point de vue général, l'écart maximum que l'on relève par rapport à nos résultats est de l'ordre de  $0.66 \mu V/^{\circ}C$ .

En considérant la phase liquide, nos résultats sont moins élevés que ceux trouvés dans la littérature [6, 7, 8, 9] mais reste dans la marge d'incertitude tolérée. Dans notre procédure de mesure nous avons utilisé le pouvoir thermoélectrique de Roberts [10]. L'écart maximum obtenu entre nos mesures et ceux de Matsuura [6] est environ de  $0.38 \mu V/^{\circ}C$  pour des températures allant de  $975^{\circ}C$  jusqu'à  $1051^{\circ}C$ . Les résultats de Ricker et Shauman [7] ainsi que ceux de Laubitz [8] sont plus loin des nôtres. Nos résultats sont proches de ceux de Vinckel [11]. La différence la moins importante (de l'ordre de  $0.06 \mu V/^{\circ}C$ ) est obtenue avec les mesures de Lander [9] au voisinage de la température de fusion. Le grand nombre de mesure faites dans le cadre de ce travail permet de minimiser les erreurs accidentelles et de disposer d'une dépendance en température du P.T.A précise. A titre comparatif, nous avons reporté, sur le tableau (3-2), les résultats du présent travail comparés aux travaux antérieurs.

T(°C)	Ce travail	Vinckel	Lander	Laubitz	Matsuura	Ricker et Shauman
960.8	11.32		11.38	11.88		11.38
970	11.28	11.20				
975	11.26				11.64	
980	11.24	11.11				
990	11.18	11.03				
1000	11.13	10.94				11.65
1002	11.04				11.25	
1020	10.97	10.77				
1040	10.77	10.61				
1047	10.78					11.19
1050	10.69					
1051	10.72				10.74	
1060	10.69	10.45				
1080	10.53	10.29				

Tableau (3-2) : Pouvoir thermoélectrique absolu de l'Argent liquide ( $\mu V/^\circ C$ ) comparé aux travaux antérieurs.



**Figure (3-2) :** Pouvoir thermoélectrique absolu de l'argent liquide en fonction de la température.

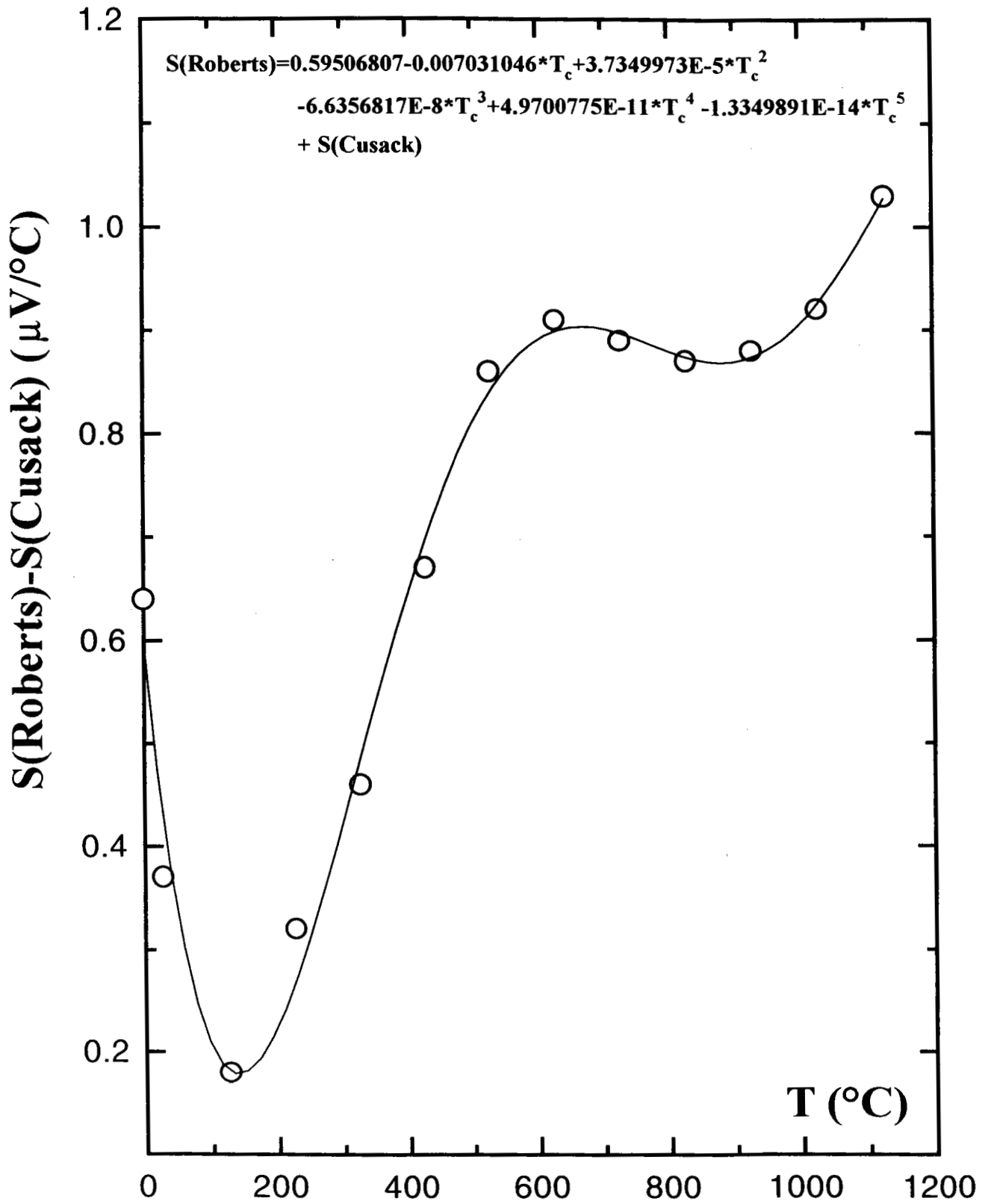


Figure (3-3) : Correction du P.T.A du tungstène lorsque l'on prend la référence de P.T.A de Roberts à la place de la référence de P.T.A de Cusack.

## 3.2 Interprétation et discussion des résultats

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié des alliages de métaux nobles et de polyvalents. Le formalisme du pseudopotentiel est inadapté à ce type d'alliages. En conséquence, nous utilisons la formule de Faber-Ziman étendue [12] exprimée en fonction des déphasages. Nous avons calculé les déphasages en fonction de l'énergie. Nous avons suivi les prescriptions énoncées dans le premier chapitre. Pour chaque métal, nous avons calculé les déphasages avec différentes approches. Nous avons représenté les déphasages en fonction de l'énergie dans le cas de l'Argent, du Cadmium, du Zinc et du Bismuth entre 0 et 1 Rydberg au-dessus du potentiel de "muffin-tin zero"

## 3.3 Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu

### 3.3.1 Introduction

L'argent est un métal noble. Il est associé à l'or et au cuivre pour constituer le groupe IB de la classification périodique.

L'étude de la structure électronique de l'argent liquide par Gardiner et al [13] ainsi que Williams et al [14], conduit à un spectre d'émission photoélectrique dominé par une forte résonance de l'état d. Ce dernier est placé entre le bas de la bande de valence et l'énergie du niveau de Fermi. Le recouvrement des orbitales d qui sont suffisamment étendues associés à des sites premiers voisins et le couplage de ces états avec les états s incomplets (hybridation (s-d)) rendent l'interaction électron-ion différente de celle des métaux simples (s,p) (figure (3-4)).

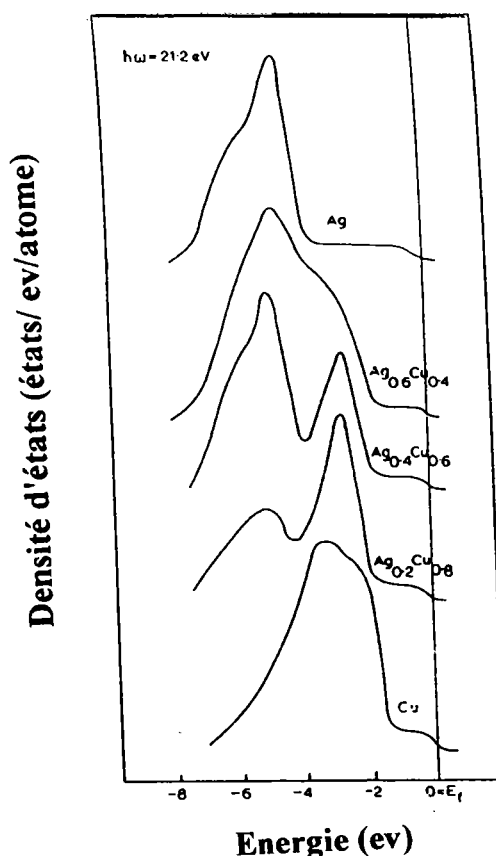


Figure (3-4) : Densité d'états électronique de l'Argent liquide d'après Williams et Norris [14].

### 3.3.2 Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu de l'Argent

La résistivité et le pouvoir thermoélectronique absolu (P.T.A) de l'argent liquide sont calculés à  $1000^{\circ}\text{C}$  avec les différents potentiels que nous avons explicités dans le premier chapitre. La structure atomique expérimentale utilisée dans ce calcul est celle mesurée par Waseda [15] à la même température.

Dans les pages qui suivent nous avons présenté quatre calculs. Le premier correspond à l'approche de Kohn-Sham [16] du "pseudo atome neutre". Cette approche a été corrigé en prenant en compte l'approximation L.D.A (Approximation de la densité locale). On améliore l'approximation L.D.A en utilisant une contribution à l'effet d'échange et de corrélation proposé par Perdiew et Wang [17] et par Perdiew, Burke et Ernzerhof [18] (approximation GGA). Cette approche correspond aux figures (3-5) à (3-7). Dans un deuxième calcul nous avons utilisé l'approche Herman-Skillman-Slater [19] du pseudo atome neutre. Cette approche a été corrigée en prenant en compte la correction de Robinson [20] dans la contribution d'échange et de corrélation. Ces deux approches correspondent aux figures (3-8) à (3-10). Nous avons ensuite comparé l'approche de Ratti [21] (potentiel ionique + potentiel électronique calculé à partir des fonctions diélectriques statiques) à l'approche H.S.S [19] sur les figures (3-11) à

(3-13). Enfin nous avons effectué la correction de Robinson sur le potentiel ionique. Les résultats, sont représentés sur les figures (3-14) à (3-16) et sont encore comparées à l'approche H.S.S.

Sur les différents tableaux (3-3 à 3-7) nous avons comparé les énergies de Fermi, les nombres d'électrons de conduction effectifs, les résistivités et P.T.A calculés aux énergie de Fermi ( $E_F$ ) déterminées pour les différents cas de figure étudiés.

### Approche du pseudo-atome neutre échange de Kohn-Sham ; corrections

#### LDA-GGA

Les déphasages obtenus sont reportés sur la figure (3-5). Sur la courbe représentant la résistivité en fonction de l'énergie (figure (3-6)), les résistivités calculées avec la valence  $Z=1$  présentent un meilleur accord avec l'expérience. Cette démarche a été utilisée par Dreirach et al [22] et par Waseda [15]. Elle donne des résultats très mauvais pour le P.T.A. Elle n'est pas cohérente avec ce que l'on sait de la densité d'état de l'argent. Nous avons fait le calcul avec  $Z=11$  car le calcul de l'énergie des niveaux d dans l'atome isolé indique que les états d sont au dessus de l'énergie de fond de bande. Ceci est confirmé par la résonance du paramètre  $\eta_2$ . Le calcul effectué en tenant compte de 11 électrons de valence pour l'argent, conduit à des résultats très éloignés de l'expérience. Sur cette la figure (3-6), il apparaît que la position du pic de résistivité est due à la résonance des états d, de même on voit apparaître un second maximum qui correspond au premier pic de la fonction d'interférence  $a(q)$ . Au regard des valeurs calculées (tableau (3-3) et (3-4)) et de la courbe de dépendance en énergie (figure (3-7)), il apparaît que l'hypothèse d'Esposito et al [23], pour l'argent ne conduit pas à de bons résultats. Sur la courbe représentant la résistivité en fonction de l'énergie (figure (3-6)), il apparaît que l'énergie de Fermi  $E_F$  se situe juste au pied du pic de résonance dû aux états d. Dans cette zone une très petite variation de  $E_F$  entraînerait, si  $E_F$  diminuait une amélioration des résultats et au contraire une dégradation important de ceux-ci si  $E_F$  augmentait. D'un point de vue physique cette approche du pseudo-atome neutre (GGA-LDA) obtenue avec la valence  $Z=11$  nous semble cependant plus conforme à la connaissance que nous avons de la densité d'état expérimentale proposés par Williams et Norris [14].

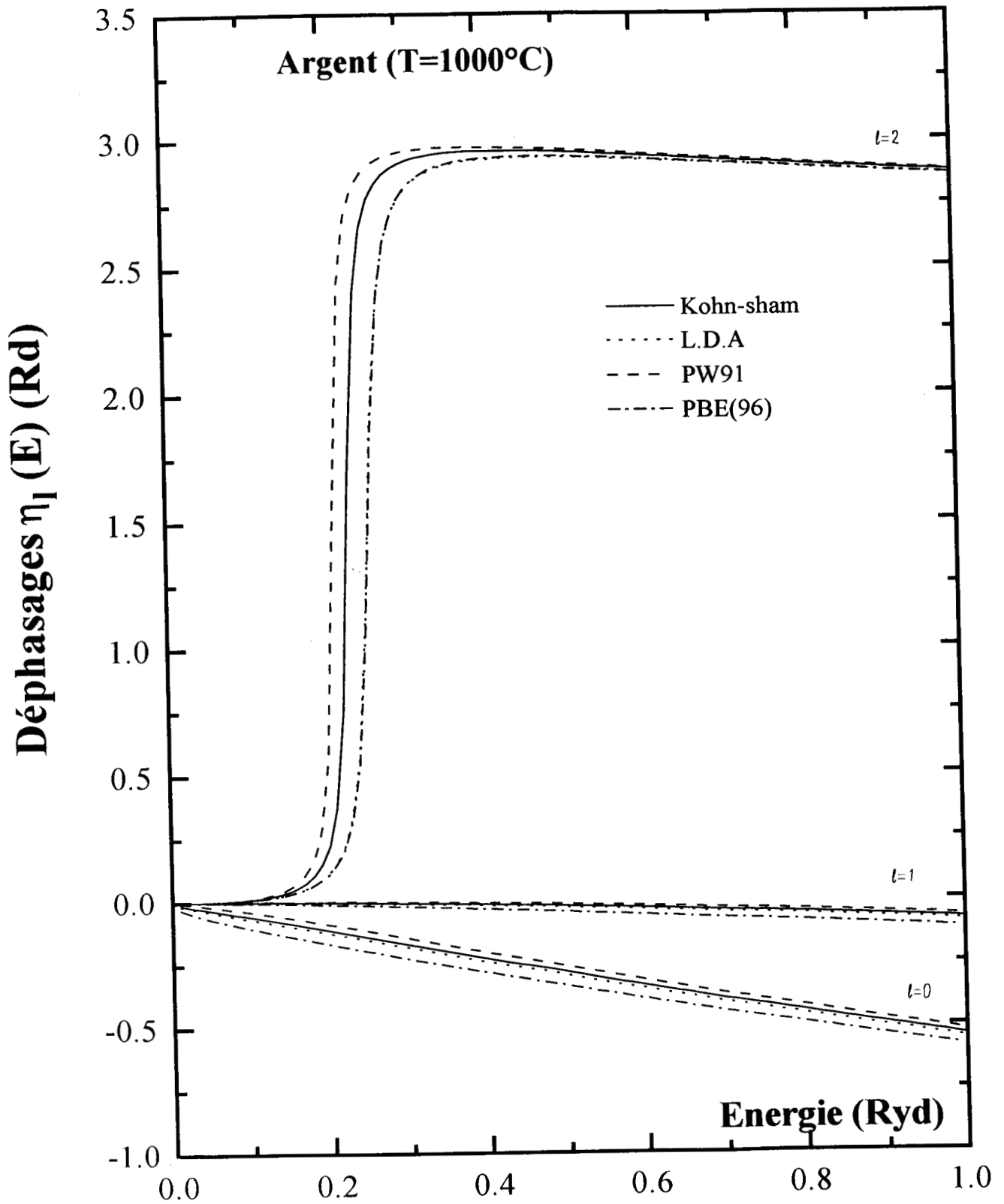
Argent ( $Z=1$ )	Kohn-Sham	L.D.A	PW91	PBE	Expérience
$E_F(Ryd)$	0.20	0.22	0.19	0.22	
$Z^*$	0.39	0.36	0.45	0.45	
Résistivité( $\mu\Omega.cm$ )	31.83	19.42	15.64	18.42	17.91
P.T.A( $\mu V/^\circ C$ )	114.71	80.67	94.53	77.52	11.10

Tableau (3-3) : Valeurs comparatives du calcul de la résistivité et du P.T.A. de l'Argent à 1000°C obtenues avec  $Z=1$  comparées aux résultats expérimentaux.

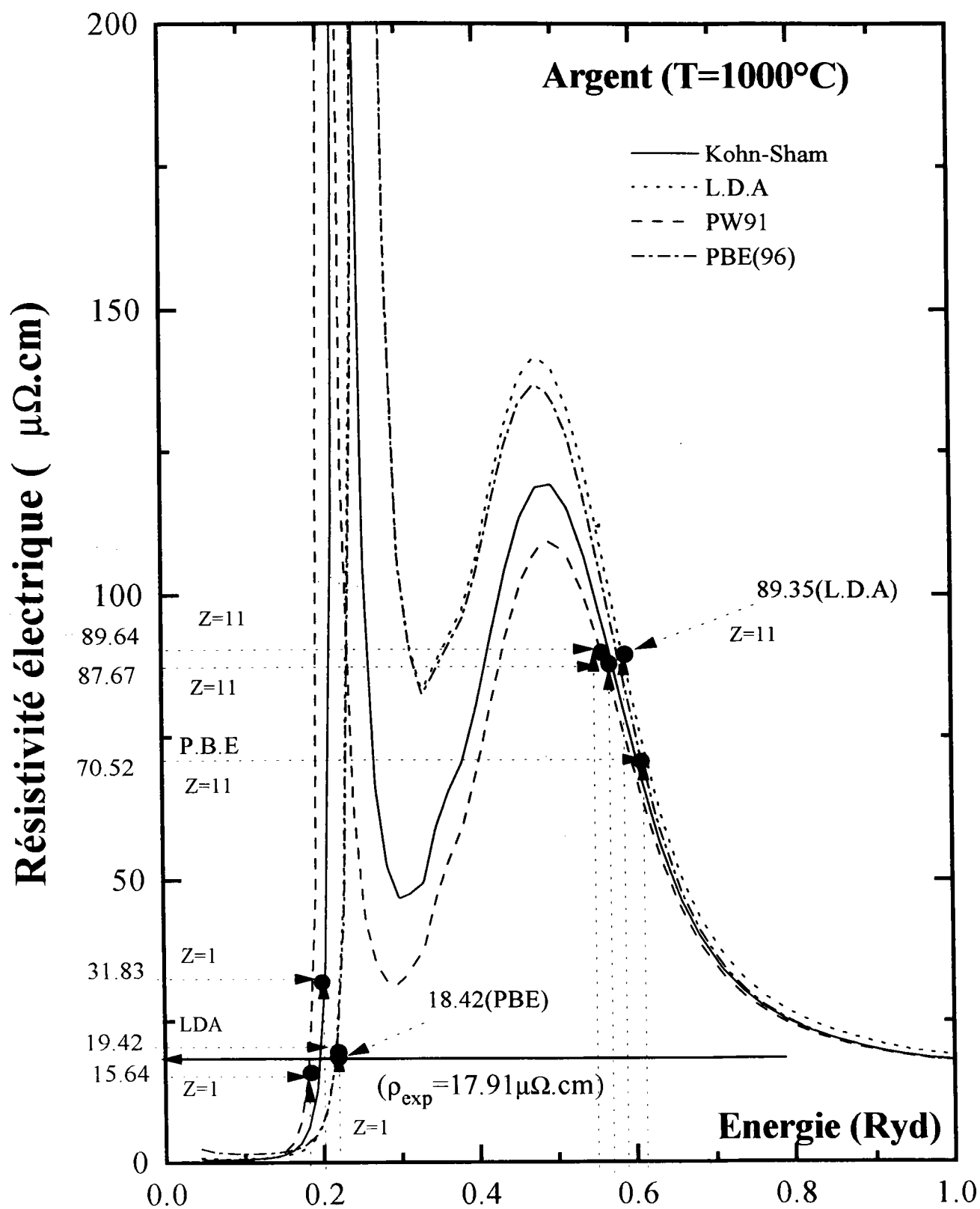
Argent ( $Z=11$ )	Kohn-Sham	L.D.A	PW91	PBE	Expérience
$E_F(Ryd)$	0.57	0.59	0.56	0.61	
$Z^*$	1.89	1.99	1.84	2.09	
Résistivité( $\mu\Omega.cm$ )	87.67	89.35	89.64	70.52	17.91
P.T.A( $\mu V/^\circ C$ )	-7.52	-8.68	-6.40	-9.37	11.10

Tableau (3-4) : Valeurs comparatives du calcul de la résistivité et du P.T.A. de l'Argent à 1000°C obtenues avec  $Z=11$  comparées aux résultats expérimentaux.

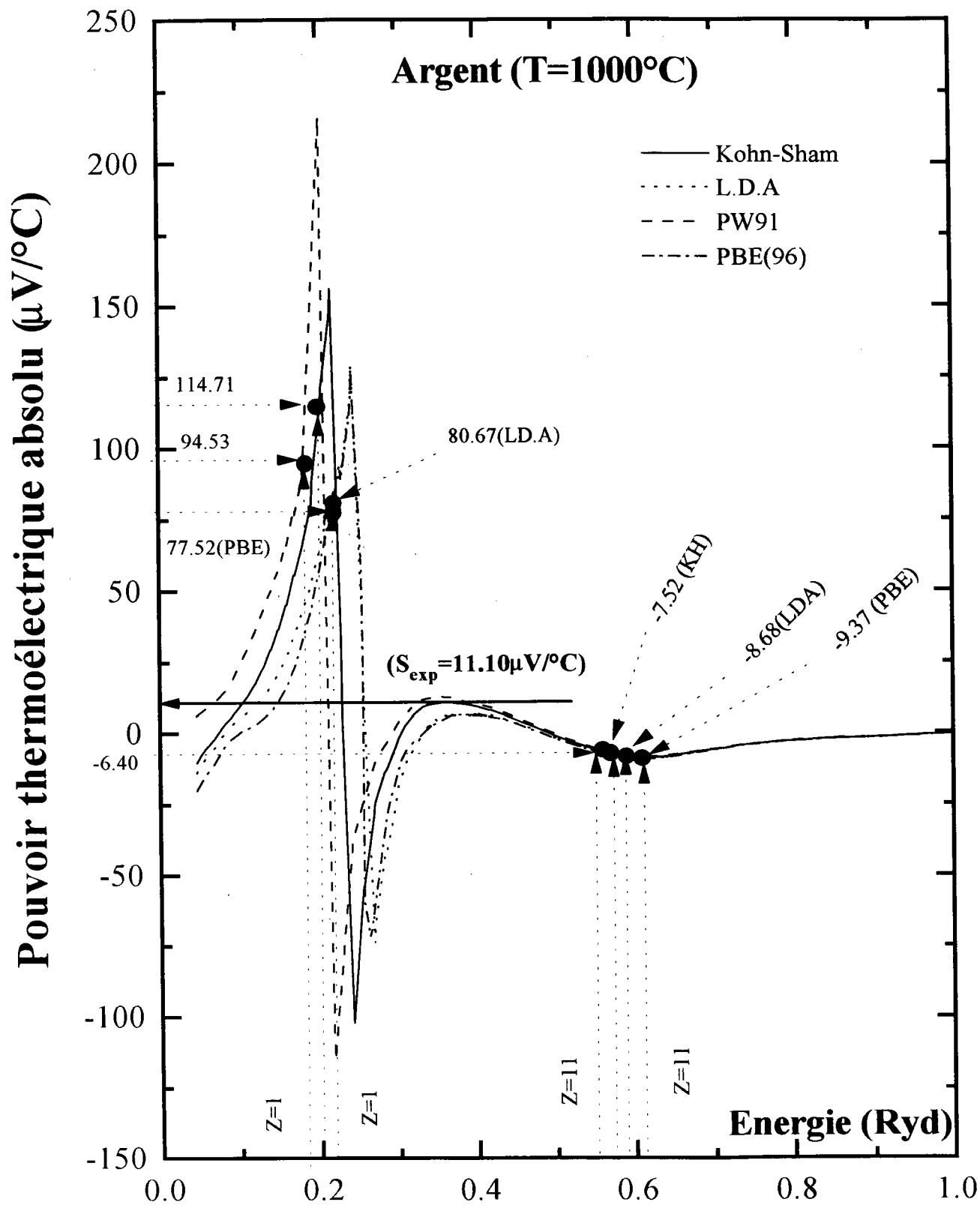




**Figure (3-5) :** Déphasages de l'Argent à 1000°C obtenus avec différents types de potentiels.



**Figure (3-6) :** Résistivité de l'Argent à 1000°C obtenue avec différents types de potentiels



**Figure (3-7) :** Pouvoir thermoélectrique absolu de l'argent à 1000°C obtenu avec différents types de potentiels.

### Approche du pseudo atome neutre et correction de Robinson

Nous avons représenté sur la figure (3-8) les déphasages calculés suivant l'approche de Robinson (atome neutre). La courbe obtenue par la méthode H.S.S [19] (Herman-Skillman-Slater) est représentée en trait plein. Les différentes autres courbes sont obtenues en se servant de la correction de Robinson pour la corrélation en utilisant différentes fonctions diélectriques statiques ( Ichimaru-Utsumi [24] ; Vashishta-Singwi [25] ; L.D.A [26]).

Nous constatons que la valeur des déphasages pour  $\ell=0$  et  $\ell=1$  est algébriquement plus petite par rapport à l'approche H.S.S. Avec l'approche H.S.S, la résonance du déphasage  $\eta_2$  a lieu pour des énergies très faibles. La correction de Robinson fait apparaître une résonance du déphasage  $\eta_2$  vers une énergie de l'ordre 0.5 Ryd environ. Cette énergie se trouve dans une zone où l'énergie de Fermi peut raisonnablement se trouver.

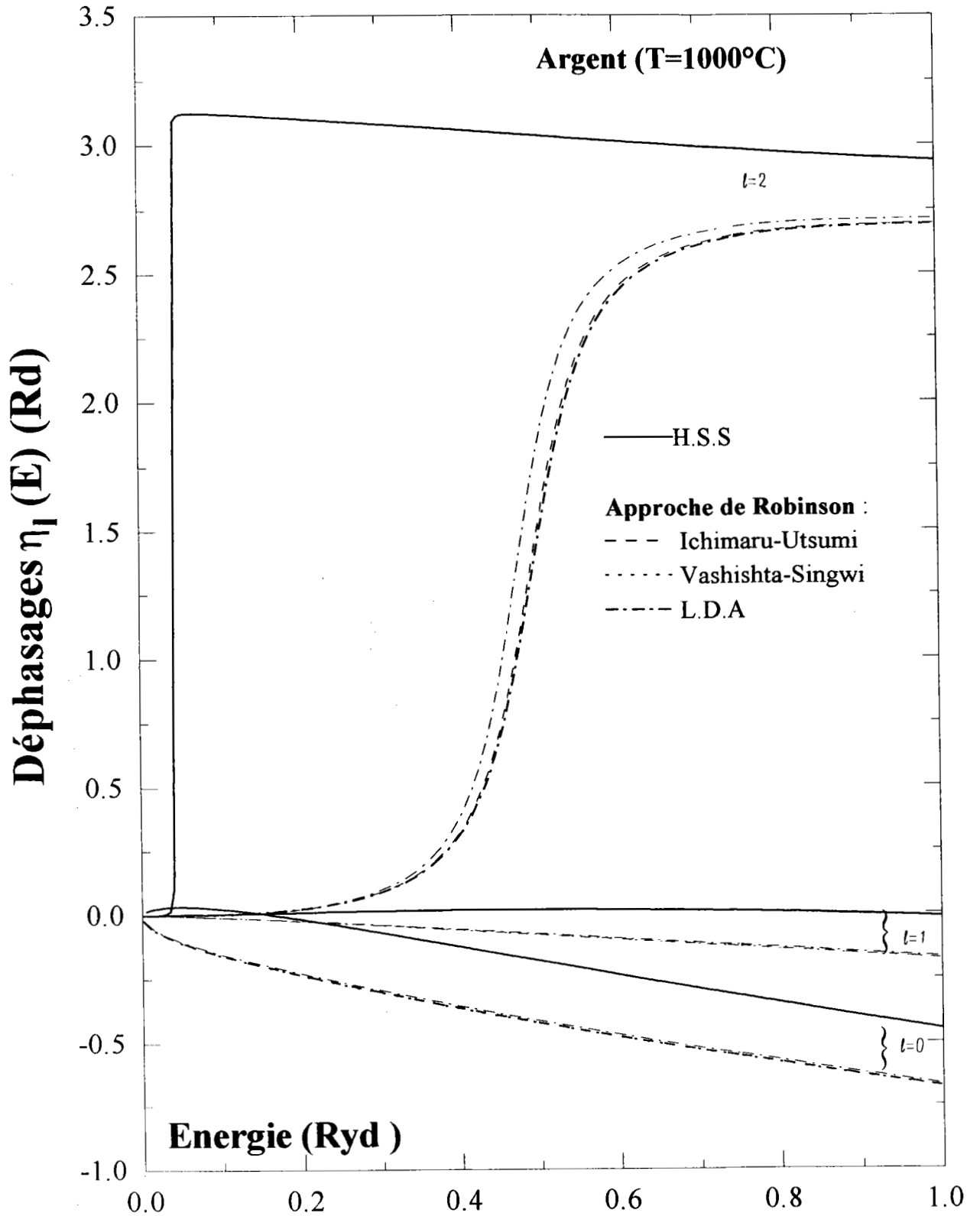
Nous avons représenté sur la figure (3-9) la résistivité de l'argent liquide en fonction de l'énergie obtenue à partir des déphasages construit suivant la procédure de Mukhopadhyay [27] avec l'approche de Robinson. Les résistivités calculées dans ce cadre sont proches de la résistivité expérimentale (tableau (3-5)) tandis que l'approche H.S.S [19] donne un résultat environ 3 fois trop élevé lorsqu'on utilise le facteur de structure expérimental. Néanmoins, si comme Dreirach et al [22] nous nous affranchissons de la densité d'état réelle et utilisons  $Z^*=1$ , la valeur de l'énergie de Fermi qui est de 0.357 Ryd permet d'obtenir une résistivité de  $21.30 \mu\Omega.cm$  et un P.T.A de  $26.73 \mu V/^\circ C$  (avec la fonction diélectrique de L.D.A [26]) très proche des valeurs expérimentales.

Le pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A) de l'argent en fonction de l'énergie est représenté sur la figure (3-10). Les valeurs obtenues sont proches de  $28 \mu V/^\circ C$  largement au-dessus de la valeur expérimentale et ne sont pas très satisfaisantes par rapport au résultat obtenu avec la méthode de H.S.S ( $6.82 \mu V/^\circ C$ ). Il faut noter que Dreirach et al [22] ont utilisé une masse effective de  $0.77m_e$ . Avec cette valeur ils trouvent un résultat proche de l'expérience à la fois pour la résistivité et le P.T.A.

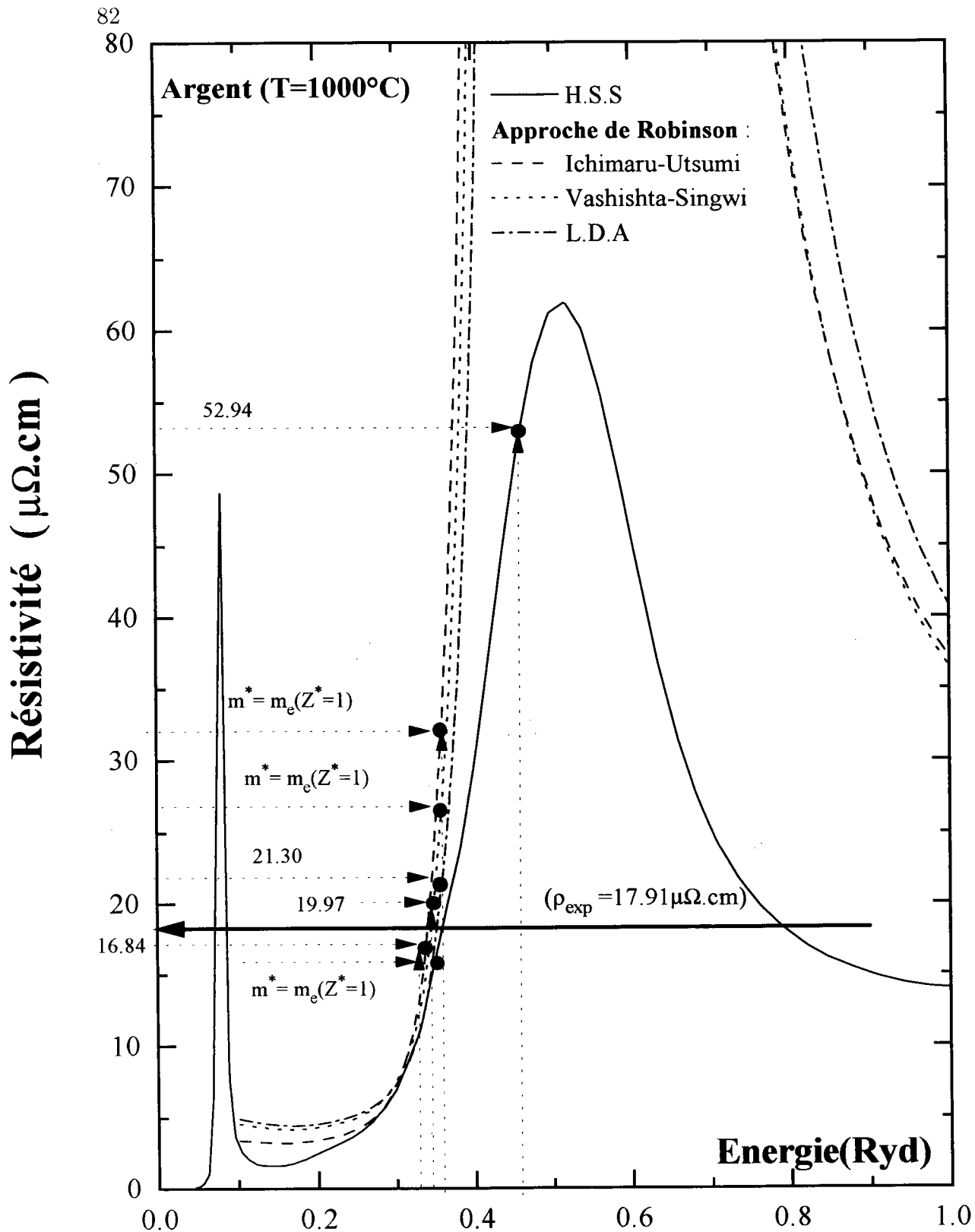
Argent (Z=1)	H.S.S		Vashishta Singwi		L.D.A		Ichimaru Utsumi		Exp
	<i>Espos</i>	<i>Drei</i>	<i>Espos</i>	<i>Drei</i>	<i>Espos</i>	<i>Drei</i>	<i>Espos</i>	<i>Drei</i>	
$E_F(Ryd)$	0.460	0.357	0.348	0.357	0.356	0.357	0.337	0.357	
$Z^*$	1.370	1.00	0.897	1.00	0.929	1.00	0.856	1.00	
Résistivité ( $\mu\Omega.cm$ )	52.94	15.77	19.97	26.52	21.30	21.30	16.84	32.09	17.91
P.T.A ( $\mu V/^\circ C$ )	6.82	15.76	27.40	28.84	26.90	26.73	28.33	32.76	11.10

Tableau (3-5) : Valeurs des paramètres permettant le calcul de la résistivité et le P.T.A de l'Argent à  $T=1000^\circ C$  comparées aux résultats expérimentaux.

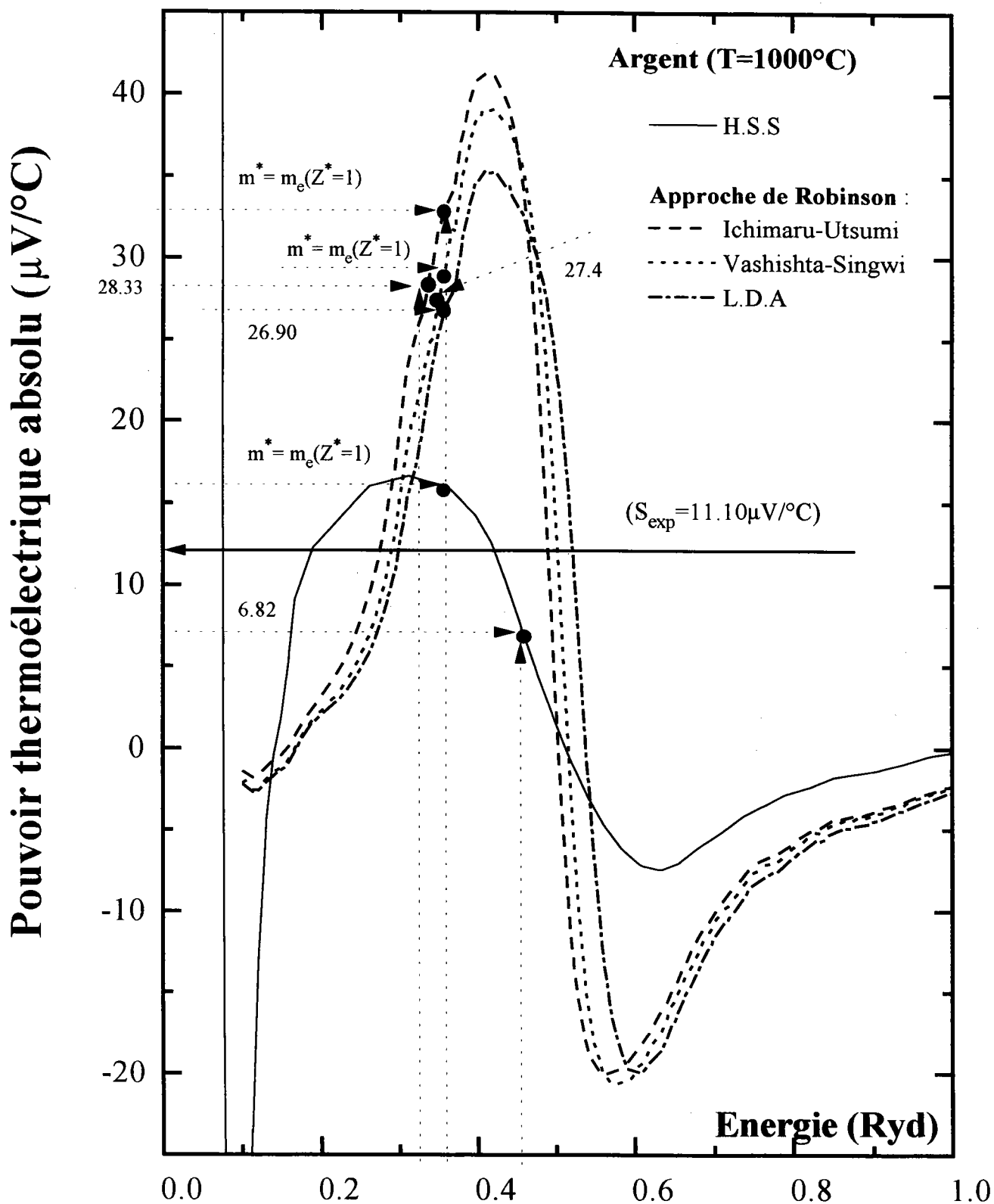
(écranage de Robinson)(Espos : Esposito, Drei : Dreirach, Exp : Expérience).



**Figure (3-8) :** Déphasages de l'Argent à 1000°C pour l'atome neutre :  
 -Approche de Herman-Skillman-Slater ( H.S.S),  
 -Approche de H.S.S avec terme de corrélation de Robinson.



**Figure (3-9) :** Résistivité de l'Argent à 1000°C pour l'atome neutre :  
 -Approche de Herman-Skilman-Slater (H.S.S).  
 -Approche H.S.S avec terme de corrélation de Robinson.



**Figure (3-10) :** Pouvoir thermoélectrique absolu de l'Argent à 1000°C pour

l'atome neutre :

-Approche de Herman-Skilman-Slater (H.S.S).

-Approche H.S.S avec terme de corrélation de Robinson.



### Approche de Ratti

Nous avons également déterminé les déphasages en les calculant à partir du potentiel ionique grâce à la méthode de Ratti [21]. Les déphasages sont représentés sur la figure (3-11). Avec cette approche le déphasage  $\eta_2$  ne présente pas de résonance pour les énergies voisines de l'énergie de Fermi. Ceci se traduit pour la résistivité sur la figure (3-12) où la résistivité bien que présentant un maximum à 0.5 Ryd, améliore sensiblement le calcul par rapport au résultat de la méthode H.S.S (Tableau (3-6)). Néanmoins les résistivités sont encore entre deux et trois fois plus élevées que l'expérience.

Le pouvoir thermoélectrique absolu est représenté sur la figure (3-13). Avec l'approche de Ratti et suivant les différents écrantage, la valeur du P.T.A. est compris entre 2.7 et 7.2  $\mu V/^\circ C$  relativement proche de la valeur expérimentale qui est de 11.10  $\mu V/^\circ C$ . Un tel décalage pourrait être obtenu en utilisant une densité d'état plus précise, prenant notamment en compte des contributions de diffusion multiple.

On constate dans le cas des métaux nobles (Argent, avec le terme d'échange de Slater), la résistivité passe par un maximum lorsque l'énergie franchit la résonance due aux déphasages  $\eta_2$ . L'interprétation de la résistivité des métaux purs et des alliages dépend très fortement de la position de  $E_F$  par rapport à cette résonance. Avec l'approche de Dreirach et al nous nous affranchissons de la densité d'état réelle et utilisons  $Z^*=1$ , la valeur de l'énergie de Fermi qui est de 0.357 Ryd permet d'obtenir une résistivité de 11.16  $\mu\Omega.cm$  et un P.T.A de 14.62  $\mu V/^\circ C$  (avec l'approche de L.D.A [26]) très proche des valeurs expérimentales.

### Approche de Ratti-Robinson

Sur la figure (3-14), nous avons représenté les déphasages calculés suivant l'approche de Ratti et Robinson. En effet avec cette approche, la résonance du déphasage  $\eta_2$  a lieu pour des énergies compris entre 0.6 Ryd et 0.8 Ryd suivant différentes fonctions diélectriques. Cette énergie se trouve dans une zone où l'énergie de Fermi peut se trouver si l'on prend  $Z=11$ . Compte tenu de la valeur élevée de cette résonance, elle pourrait être due à des électrons de la couche 5d vide.

Nous avons représenté sur la figure (3-15) la résistivité de l'argent en fonction de l'énergie. Nous constatons que les résistivités calculées (tableau (3-7)) et surtout avec

la fonction diélectrique de L.D.A [26] sont proches de la résistivité expérimentale. Le pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de l'énergie est tracé sur la figure (3-16). Les valeurs obtenues sont très éloignées de la valeur expérimentale. Ceci est normal puisque l'énergie de Fermi se trouve sur le pied de la résonance. Par contre avec l'approche de Dreirach et al [22] nous utilisons une densité d'état d'électrons libres avec  $Z^*=1$ . La valeur de l'énergie de Fermi qui est de 0.357 Ryd permet d'obtenir une résistivité de  $14.27 \mu\Omega.cm$  et un P.T.A de  $20.23 \mu V/^{\circ}C$  (avec la fonction diélectrique de L.D.A) très proche des valeurs expérimentales.

En conclusion nous avons pu montrer que :

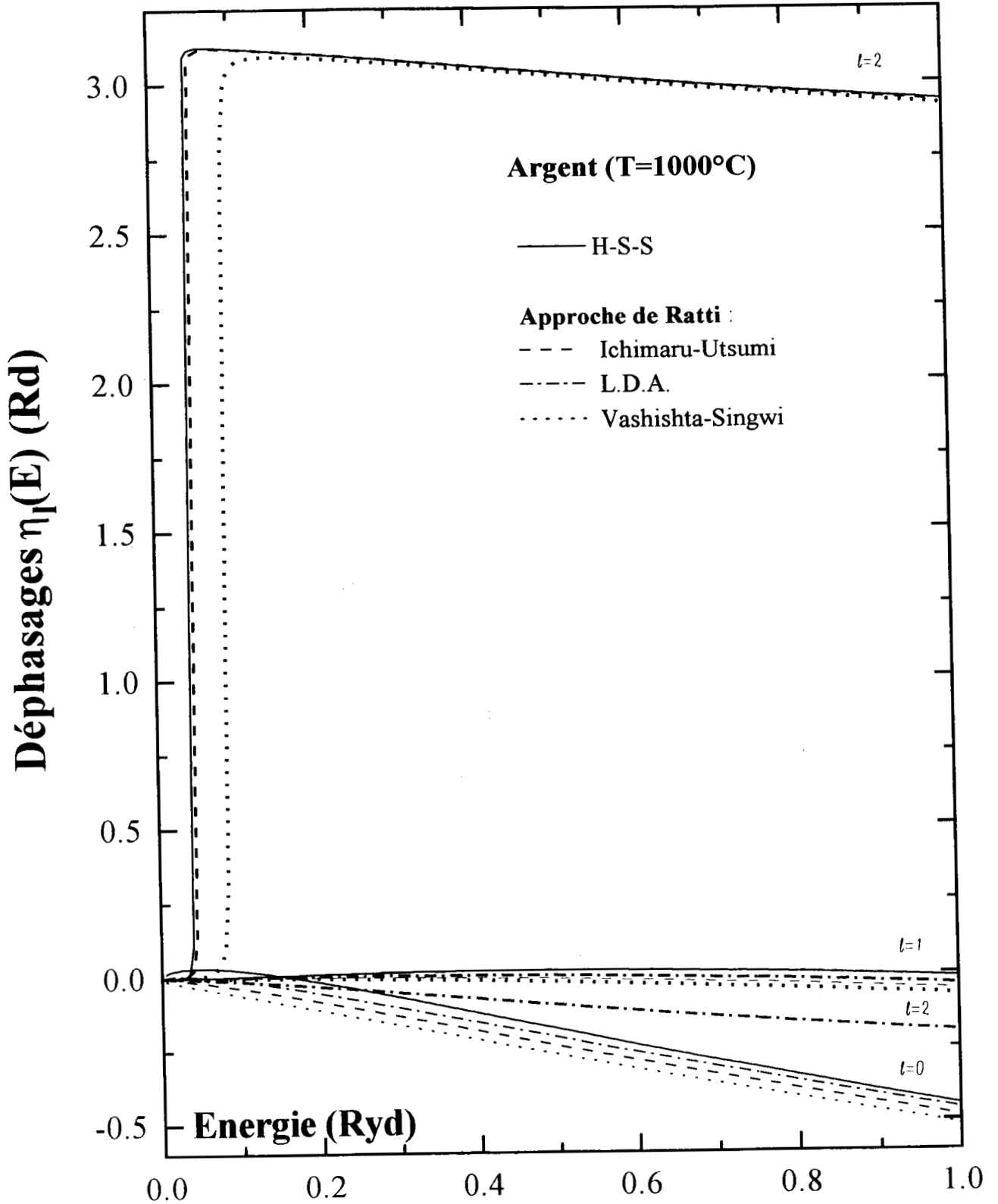
- la méthode de H.S.S avec l'utilisation du facteur de structure expérimental suivant l'approche d'Esposito et al [23] surestimait la résistivité calculée avec une valeur de 3 fois plus grande que celle de l'expérience et sous-estimait le pouvoir thermoélectrique absolu. Par contre avec l'approche de Dreirach et al [22] en utilisant  $Z^*=1$ , nous obtenons une résistivité très voisine de l'expérience et un pouvoir thermoélectrique absolu un peu surévalué.
- La correction de Robinson conduit à une résonance vers une énergie de 0.55 Ryd. La résistivité est proche de l'expérience. Le P.T.A est trop élevé.
- La correction de Ratti surestime la résistivité et sous-estime le pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A) avec l'approche d'Esposito [23]. Par contre avec l'approche de Dreirach et al [22], nous obtenons une résistivité et un pouvoir thermoélectrique absolu plus proches des valeurs expérimentales avec les trois fonctions diélectriques.
- La correction de Ratti et Robinson améliore certains calculs de résistivité (fonction diélectrique de L.D.A) avec l'approche d'Esposito et al [23]. Avec l'approche de Dreirach et al [22] la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu calculés sont très proches des valeurs expérimentales. Dans le cas de l'argent nous obtenons de manière générale de meilleurs résultats avec l'approche de Dreirach et al [22].

Argent ( $Z=1$ )	H.S.S		Vashishta Singwi		L.D.A		Ichimaru Utsumi		Exp
	Espos	Drei	Espos	Drei	Espos	Drei	Espos	Drei	
Approche									
$E_F(Ryd)$	0.46	0.357	0.49	0.357	0.47	0.357	0.48	0.357	
$Z^*$	1.37	1.00	1.50	1.00	1.41	1.00	1.46	1.00	
Résistivité ( $\mu\Omega.cm$ )	52.94	15.77	60.70	18.44	42.20	11.16	51.91	14.75	17.91
P.T.A ( $\mu V/^\circ C$ )	6.82	15.76	2.68	13.06	7.21	14.62	4.96	14.04	11.10

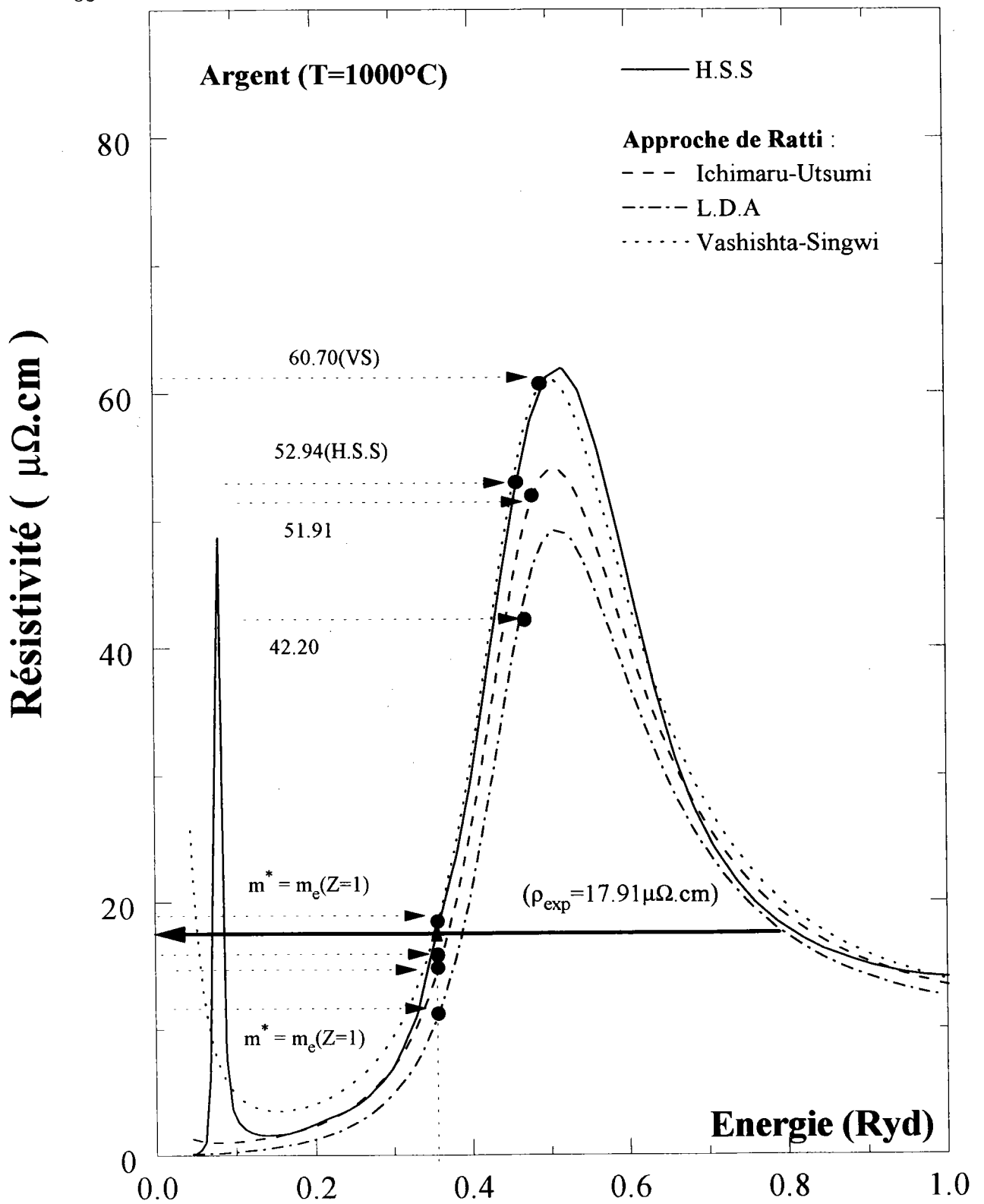
Tableau (3-6) : Valeurs des paramètres permettant le calcul de la résistivité et le P.T.A de l'Argent à  $T=1000^\circ C$  comparées aux résultats expérimentaux (**écranage de Ratti**) (Espos : Esposito, Drei : Dreirach, Exp : Expérience).

Argent ( $Z=1$ )	H.S.S		Vashishta Singwi		L.D.A		Ichimaru Utsumi		Exp
	Espos	Drei	Espos	Drei	Espos	Drei	Espos	Drei	
Approche									
$E_F(Ryd)$	0.46	0.357	0.43	0.357	0.407	0.357	0.42	0.357	
$Z^*$	1.37	1.00	1.24	1.00	1.15	1.00	1.19	1.00	
Résistivité ( $\mu\Omega.cm$ )	52.94	15.77	34.03	14.66	22.40	14.27	30.54	15.87	17.91
P.T.A ( $\mu V/^\circ C$ )	6.82	15.76	32.78	14.75	36.72	20.23	35.01	17.16	11.10

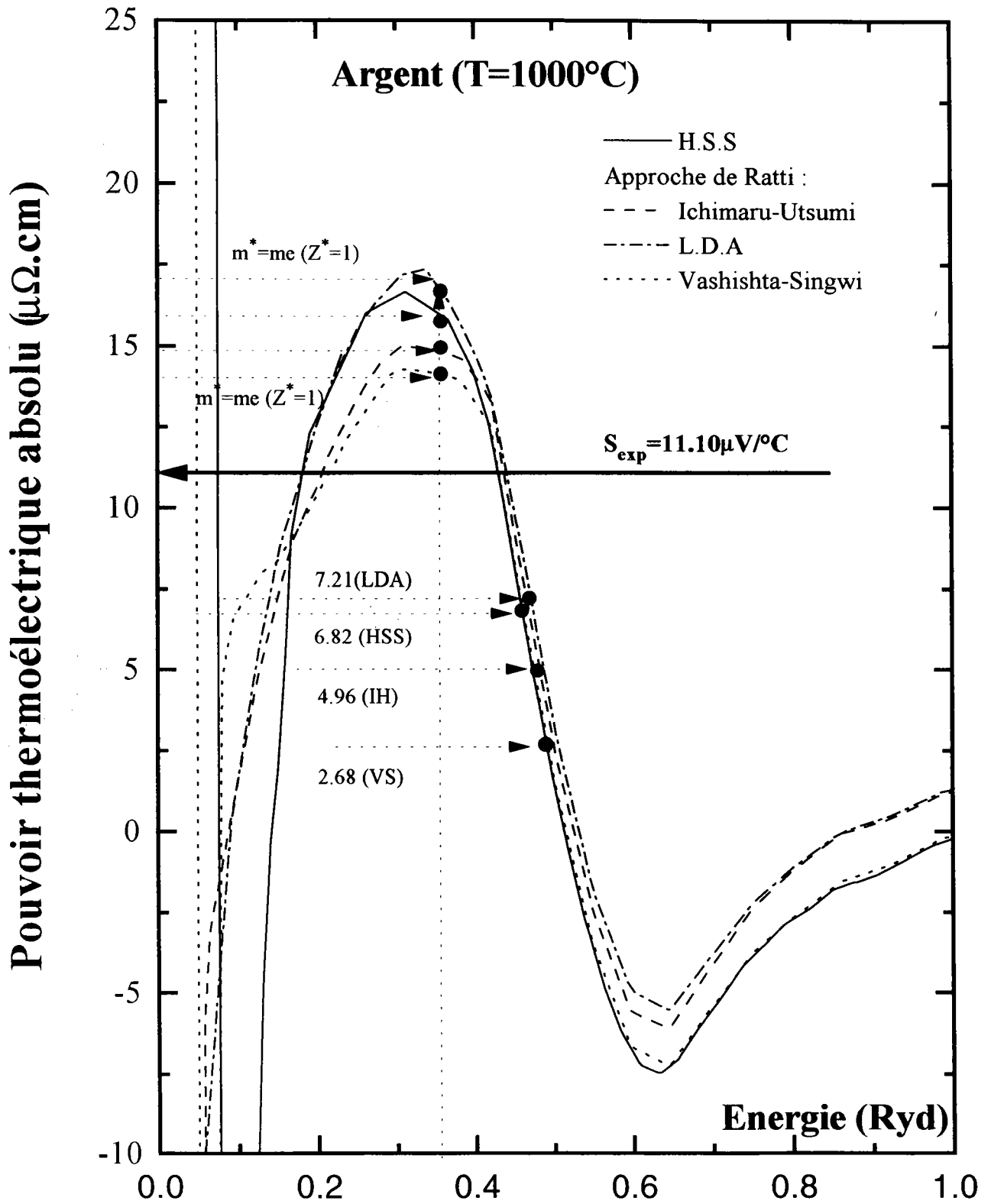
Tableau (3-7) : Valeurs des paramètres permettant le calcul de la résistivité et le P.T.A de l'Argent à  $T=1000^\circ C$  comparées aux résultats expérimentaux (**écranage de Ratti avec correction de Robinson**).



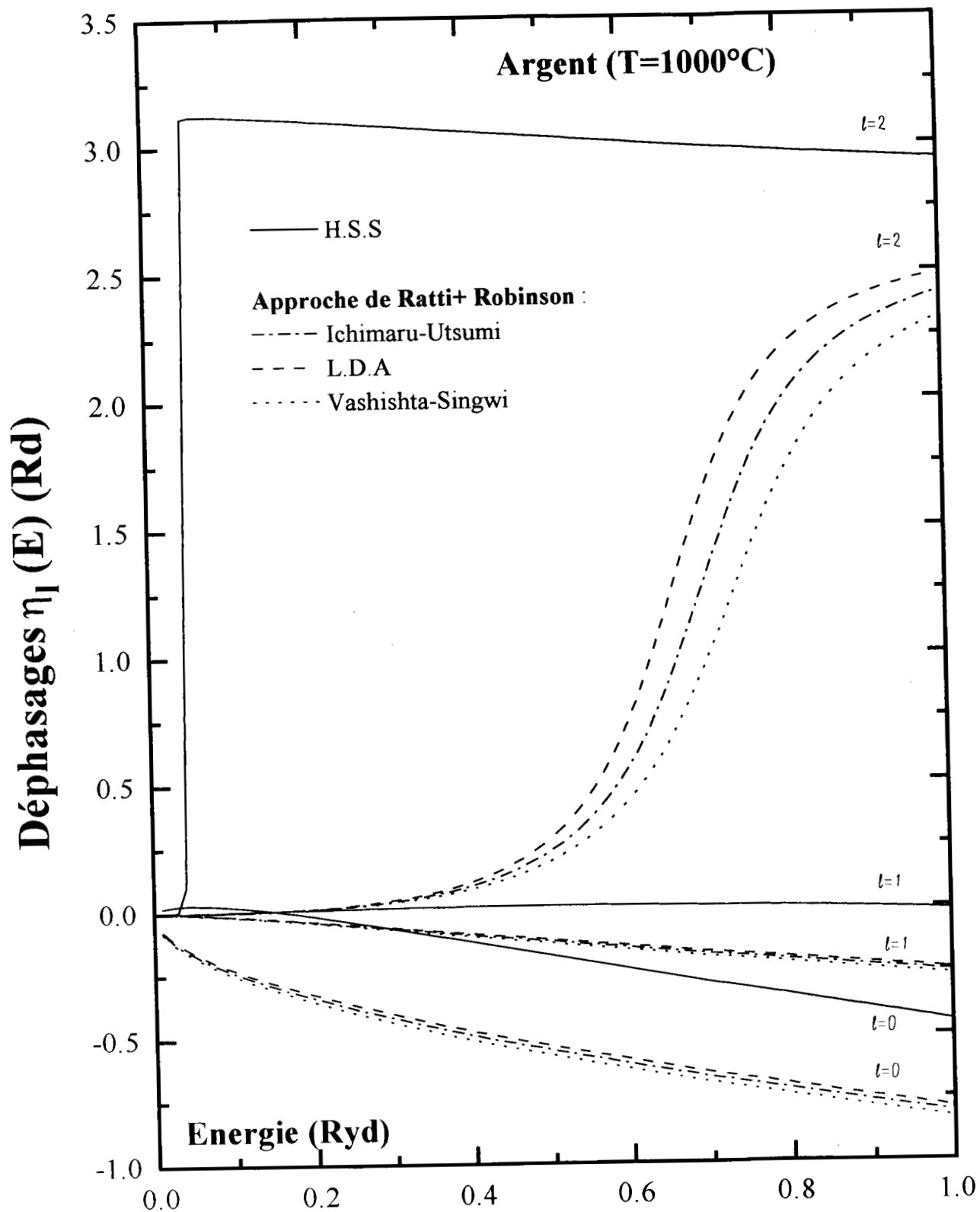
**Figure (3-11) :** Déphasages de l'Argent à 1000°C : cas de l'atome neutre (H.S.S); et du potentiel ionique écranté suivant la méthode de Ratti.



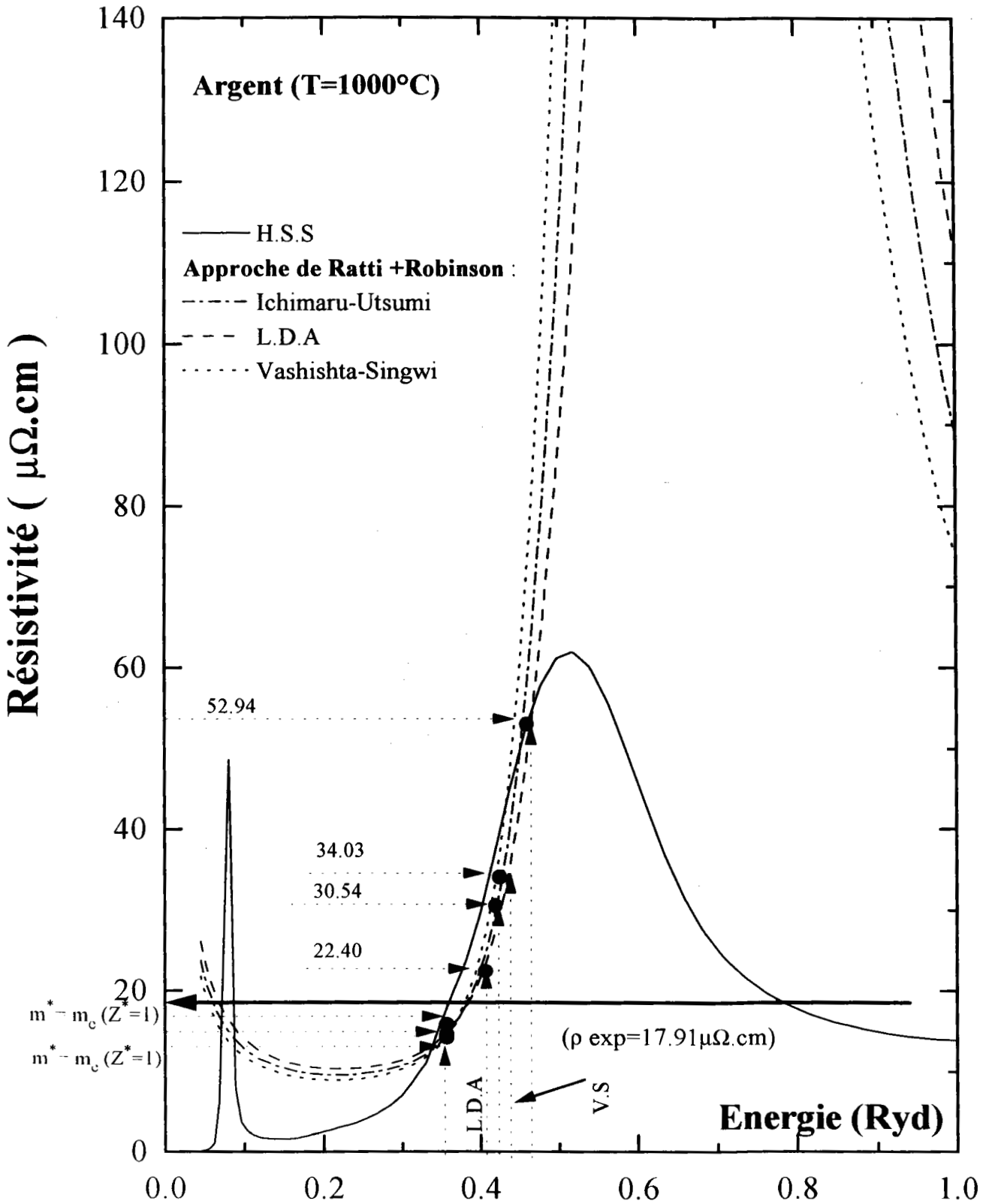
**Figure (3-12) :** Résistivité de l'Argent à 1000°C : cas de l'atome neutre (H.S.S); et du potentiel ionique écranté suivant la méthode de Ratti.



**Figure (3-13) :** Pouvoir thermoélectrique absolu de l'Argent à 1000°C : cas de l'atome neutre (H.S.S); et du potentiel ionique écranté suivant la méthode de Ratti.

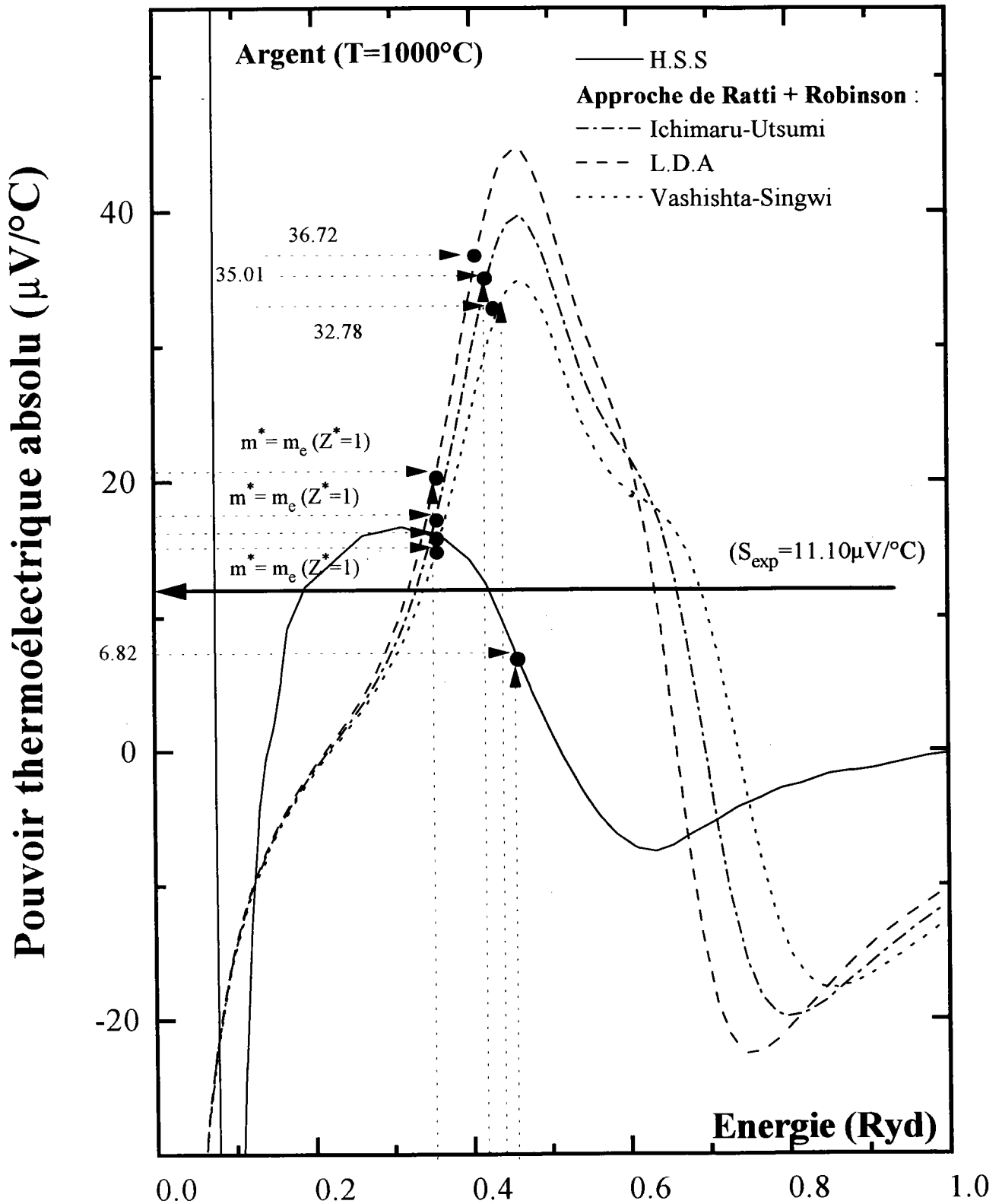


**Figure (3-14) :** Déphasages de l'Argent à 1000°C : cas de l'atome neutre (H.S.S); et du potentiel ionique écranté suivant la méthode de Ratti et Robinson.



**Figure (3-15) :** Résistivité de l'Argent à 1000°C : cas de l'atome neutre (H.S.S) ; et du potentiel ionique écranté suivant la méthode de Ratti et Robinson.





**Figure (3-16) :** Pouvoir thermoélectrique absolu de l'Argent à 1000°C : cas de l'atome neutre (H.S.S); et du potentiel ionique écranté suivant la méthode de Ratti et Robinson.

## 3.4 Résultats expérimentaux

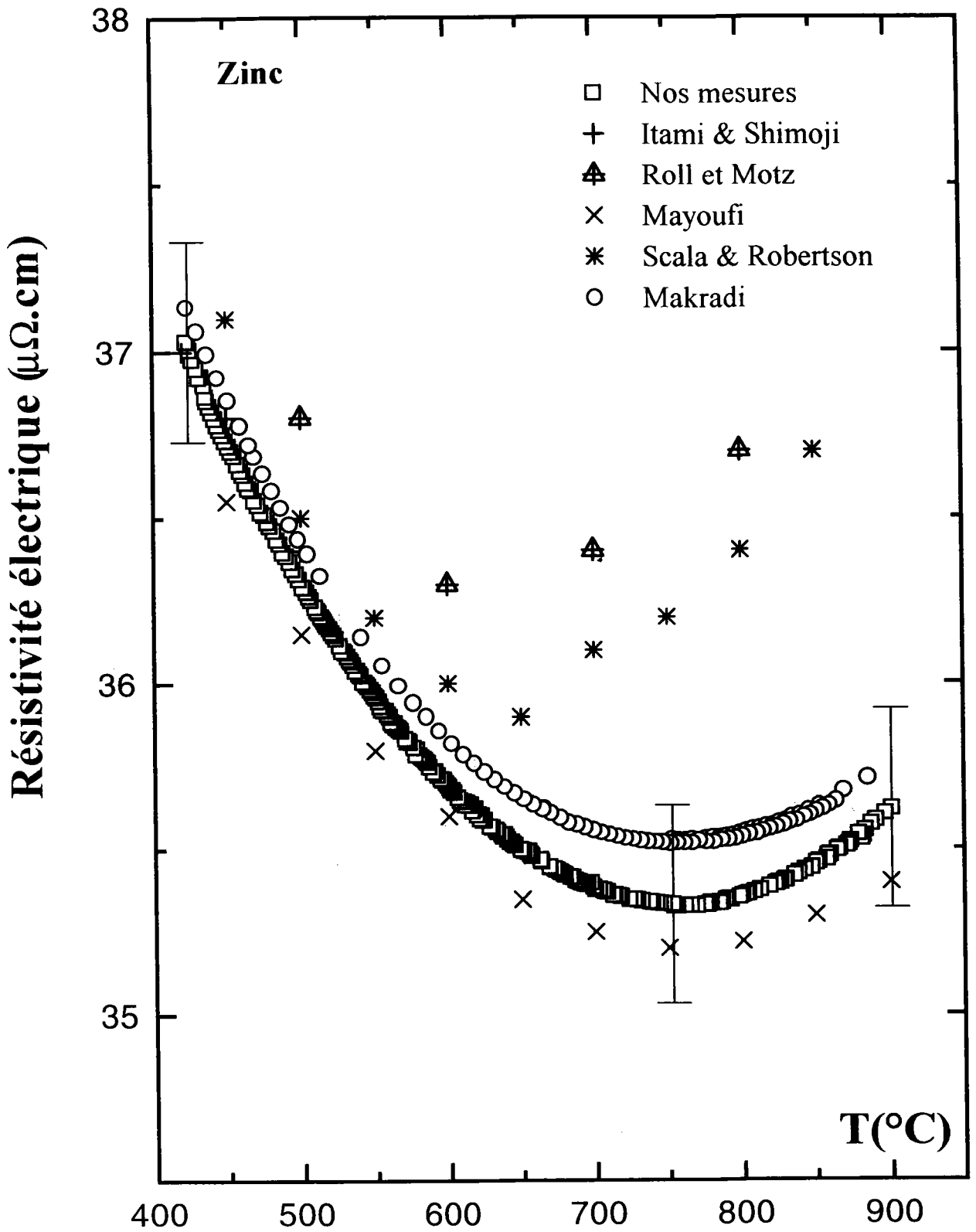
### 3.4.1 Résistivité électrique du Zinc liquide

La résistivité du zinc liquide est mesurée entre son point de fusion ( $420^{\circ}C$ ) jusqu'à  $910^{\circ}C$ . Elle peut être représentée par un polynôme de degré deux :

$$\rho(T_c) = 43.8464 - 2.2507 * 10^{-2}T_c + 1.4865 * 10^{-5}T_c^2$$

$T_c$  est la température en Celsius.

Nos résultats expérimentaux ainsi que ceux d'autres auteurs sont reportés sur la figure (3-17). A basse température, nos mesures coïncident parfaitement avec celles d'Itami et Shimoji [28] et avec celle de Makradi [29] qui sont environ 0.3 % plus élevées que les nôtres. Dans toute la gamme de température étudiée, nos résultats en fonction de la température, sont plus élevés de 0.15 à 0.60 % que ceux de Mayoufi [30]. Les courbes obtenues (sans électrodes) par Roll et Motz [31] et par Scala et Robertson [32] sont situées au-dessus de nos résultats et s'en éloignent progressivement au fur et à mesure que la température augmente (1.0 % à 3.8 %) (voir tableau (3-8)).



**Figure (3-17) :** Résistivité expérimentale du zinc liquide pur en fonction de la température.

T(°C)	Ce travail	Itami et Shimoji	Roll et Motz	Mayoufi	Scala et Robertson	Makradi
420	37.03	37.00				37.13
450	36.72	36.80		36.55	37.10	36.78
500	36.29	36.40	36.80	36.15	36.50	36.39
550	35.95			35.80	36.20	36.05
600	35.65		36.30	35.60	36.00	35.83
650	35.48			35.35	35.90	35.66
700	35.38		36.40	35.25	36.10	35.56
750	35.33			35.20	36.20	35.53
800	35.35		36.70	35.22	36.40	35.54
850	35.45			35.30	36.70	35.62
900	35.62			35.40		35.76

Tableau (3-8) : Résistivité électrique du **Zinc** liquide ( $\mu\Omega.cm$ ) comparée aux travaux antérieurs.

Sur le tableau (3-8), nous avons reporté les résultats du présent travail comparé aux travaux antérieurs. Comme on peut le remarquer sur la figure (3-17) la résistivité du zinc décroît depuis le point de fusion jusqu'à 750°C environ, puis commence à croître.

### 3.4.2 Pouvoir thermoélectrique absolu du Zinc liquide

Le pouvoir thermoélectrique absolu du zinc liquide est mesuré depuis son point de fusion 419°C jusqu'à 910°C. La variation du pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de la température peut être décrite par un polynôme de degré deux :

$$S(T_c) = -4.4436 + 1.3716 * 10^{-2}T_c - 0.7365 * 10^{-5}T_c^2,$$

où  $T_c$  est la température en Celsius.

Nous avons représenté, sur la figure (3-18), la dépendance en température du pouvoir thermoélectrique absolu du zinc en phase liquide comparée à celles obtenues par Makradi [29], Cusack [33], Bath [34] et Marwaha et Cusack [35]. Les résultats de ces trois derniers auteurs sont obtenus en les corrigeant du décalage d'échelle provenant d'une référence de P.T.A trop ancienne (figure (3-3)).

On constate que nos mesures à  $460^\circ C$  présentent une différence de  $0.53\mu V/^\circ C$  par rapport à celles de Cusack [33]. Nos résultats coïncident avec ceux de Makradi [29] sur toute la gamme de température. Makradi avait utilisé le même dispositif de mesures que le nôtre et le même étalonnage des fils de référence. Nos mesures sont inférieures d'environ  $0.5\mu V/^\circ C$  à celles de Bath [34] et de Marwaha et Cusack [35] pour des températures allant de  $500^\circ C$  jusqu'à  $800^\circ C$ . Il faut rappeler que Marwaha et Cusack ont utilisé la méthode des grandes différences de températures.

Il faut néanmoins noter que les valeurs des autres auteurs sont tirées de graphes et présentent de ce fait une certaine incertitude. Pour cela, nous avons groupé les résultats sous forme de tableau (3-9).

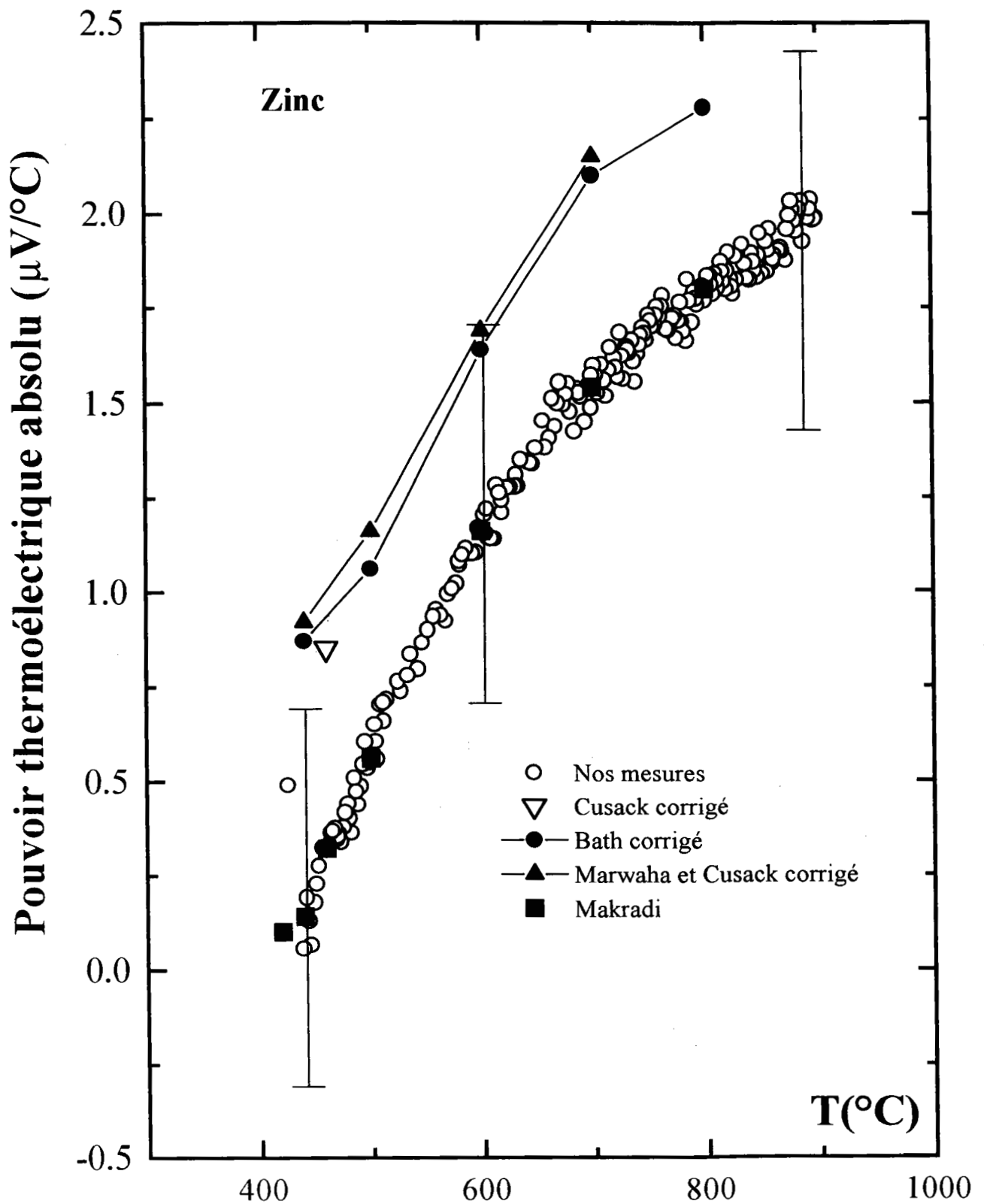


Figure (3-18) : Pouvoir thermoélectrique absolu expérimental du zinc liquide pur en fonction de la température.

T(°C)	Ce travail	Cusack	Bath	Marwaha et Cusack	Makradi
420	0.50				0.10
440	0.19		0.87	0.92	0.14
460	0.32	0.85			0.32
500	0.56		1.06	1.16	0.56
600	1.15		1.64	1.69	1.16
700	1.59		2.1	2.15	1.54
800	1.76		2.28		1.80

Tableau (3-9) : Pouvoir thermoélectrique absolu de **Zinc** liquide ( $\mu V/^{\circ}C$ ) comparé aux travaux antérieurs.

## 3.5 Interprétation et discussion des résultats

### 3.5.1 Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu du zinc

La résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A) des métaux divalents sont difficiles à calculer au moyen des pseudopotentiels à cause de l'influence des niveaux de la sous couche d. Ceci s'explique par une très forte dépendance en énergie du paramètre correspondant à  $\ell = 2$ . Les expressions de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A) ont été données dans le premier chapitre. Dans nos calculs du potentiel muffin-tin nous avons utilisé les fonctions de corrélation de paire expérimentales mesurées respectivement par Waseda [15] (à  $660^{\circ}C$  pour le zinc) et par Etherington et Wagner [36] (à  $750^{\circ}C$  pour le zinc). Pour rester cohérent nous avons utilisé le facteur de structure expérimental correspondant dans la formule de Ziman [37].

Dans une première étape, nous avons calculé la résistivité en fonction de l'énergie dans l'approche H.S.S en utilisant les deux ensembles de données expérimentales. Les

résultats de ces calculs sont représentés sur la figure (3-19). Il est clair que les deux courbes sont très voisines. Nous utiliserons par la suite uniquement les données de Waseda [15].

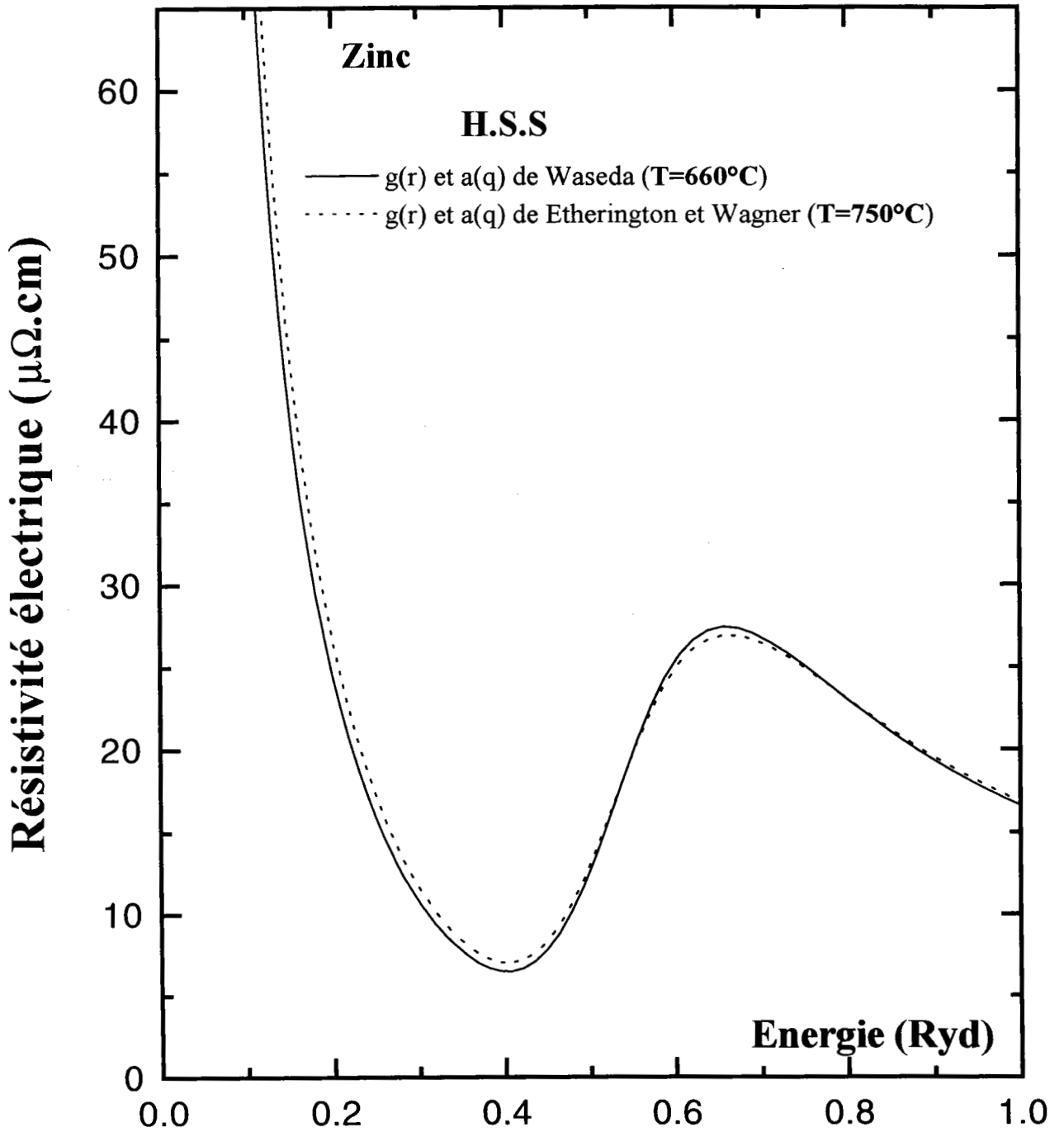


Figure (3-19) : Résistivité du zinc liquide en fonction de l'énergie obtenue avec deux structures différentes.



Nous avons effectué nos calculs en utilisant trois approches. Une première famille de calculs correspond à l'approche du pseudo atome neutre avec différentes manière de prendre en compte l'échange et la corrélation . Un premier calcul noté H.S.S correspond à l'approche de Hermann-Skillman-Slater [19]. Le potentiel d'échange est celui de l'équation (1.63) avec un coefficient  $\alpha = 1$ . Dans l'approche de Kohn-Sham [16], ce coefficient  $\alpha$  prend la valeur  $\frac{2}{3}$ . Cette approche pour l'échange de Kohn-Sham a été corrigée en prenant en compte l'approximation de la densité locale (L.D.A) [26] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On améliore l'approximation L.D.A en utilisant une contribution à l'échange et à la corrélation dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) proposé par Perdiew et Wang [17] puis par Perdiew, Burke et Ernzerhof [18]. Cette approche du pseudo atome neutre correspond aux figures (3-20) à (3-22).

Nous avons dans une deuxième approche décrit le zinc sous la forme d'un ion et d'un potentiel électronique (approche de Ratti [21]). Le potentiel électronique est calculé à partir de fonctions diélectriques statiques. Les résultats ont été comparés à ceux de l'approche H.S.S sur les figures (3-23) à (3-25).

Dans un troisième calcul nous avons corrigé le terme d'échange du potentiel ionique par la méthode de Robinson et Bassani [20]. Les résultats, sont représentés sur les figures (3-27) à (3-29) et sont encore comparés à l'approche H.S.S. Les déphasages en fonction de l'énergie correspondants respectivement à ces trois approches ont été calculés pour les trois premiers nombres quantiques ( $\ell=0, 1$  et  $2$ ). Sur les tableaux (3-10) à (3-12) nous avons comparé les énergies de Fermi, les nombres d'électrons de conduction effectifs, les résistivités et P.T.A calculés à l'énergie de Fermi dans les différents cas de figure étudiés. Notons que la décroissance de la résistivité a été expliquée qualitativement pour les métaux divalents, par la formule de Ziman [37] car la limite d'intégration  $2k_F$  se situe immédiatement à droite du maximum du premier pic de la fonction d'interférence qui dans cette zone décroît avec la température.

### Approche du pseudo-atome neutre échange de Kohn-Sham ; corrections

#### LDA et GGA

Nous allons en premier lieu examiner les résultats obtenus avec la méthode du pseudo atome neutre. Les résultats sont reportés sur le tableau (3-10).

Zinc ( $Z = 2$ )	H.S.S	Kohn-Sham	L.D.A	PW91	PBE	Expérience
$E_F(Ryd)$	0.57	0.59	0.58	0.60	0.61	
$Z^*$	1.68	1.77	1.73	1.81	1.86	
Résistivité( $\mu\Omega.cm$ )	22.66	34.04	31.83	31.06	30.36	35.46
P.T.A( $\mu V/^\circ C$ )	+8.66	+3.03	+4.83	+1.54	+0.74	+1.40

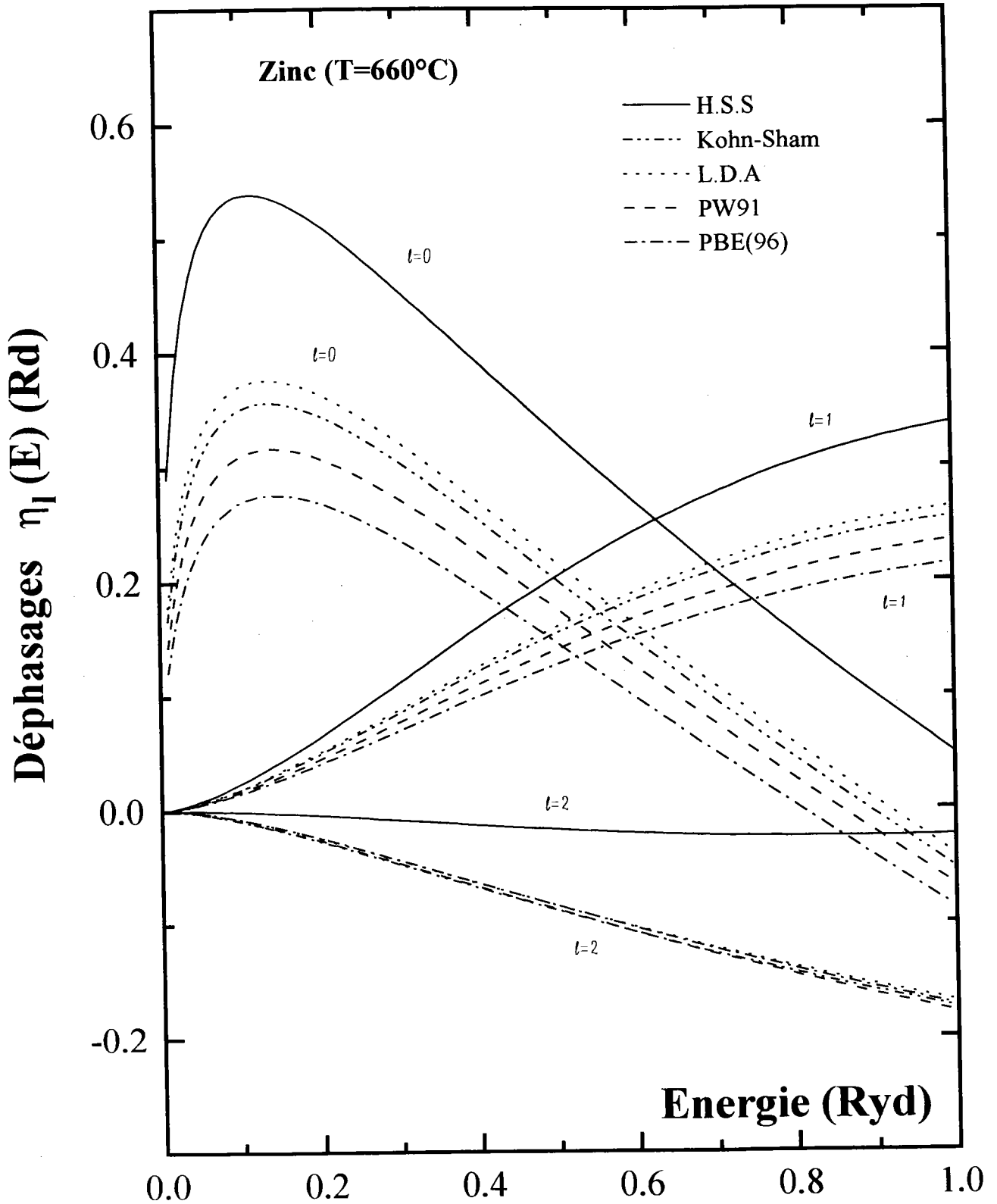
Tableau (3-10) : Valeurs comparatives de la résistivité et du P.T.A. du Zinc à  $T=660^\circ C$  comparées aux résultats expérimentaux.

Dans la première colonne, nous avons reporté les résultats obtenus dans le cadre de l'approche de Hemann-Skillman-Slater avec un coefficient d'échange de Slater [19] pris égal à 1(formule (1-63)). La deuxième colonne prend en compte l'échange de Kohn-Sham [16] avec un coefficient d'échange pris égal à  $\frac{2}{3}$  (formule (1-63)). Les trois derniers calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (D.F.T). La troisième colonne introduit la corrélation dans l'approche de Kohn-Sham [16]. Les deux dernières colonnes correspondent à l'approche LDA-GGA [17, 18] avec deux prises en compte différentes de la méthode de l'Approximation du Gradient Généralisé datant respectivement de 1991 et de 1996.

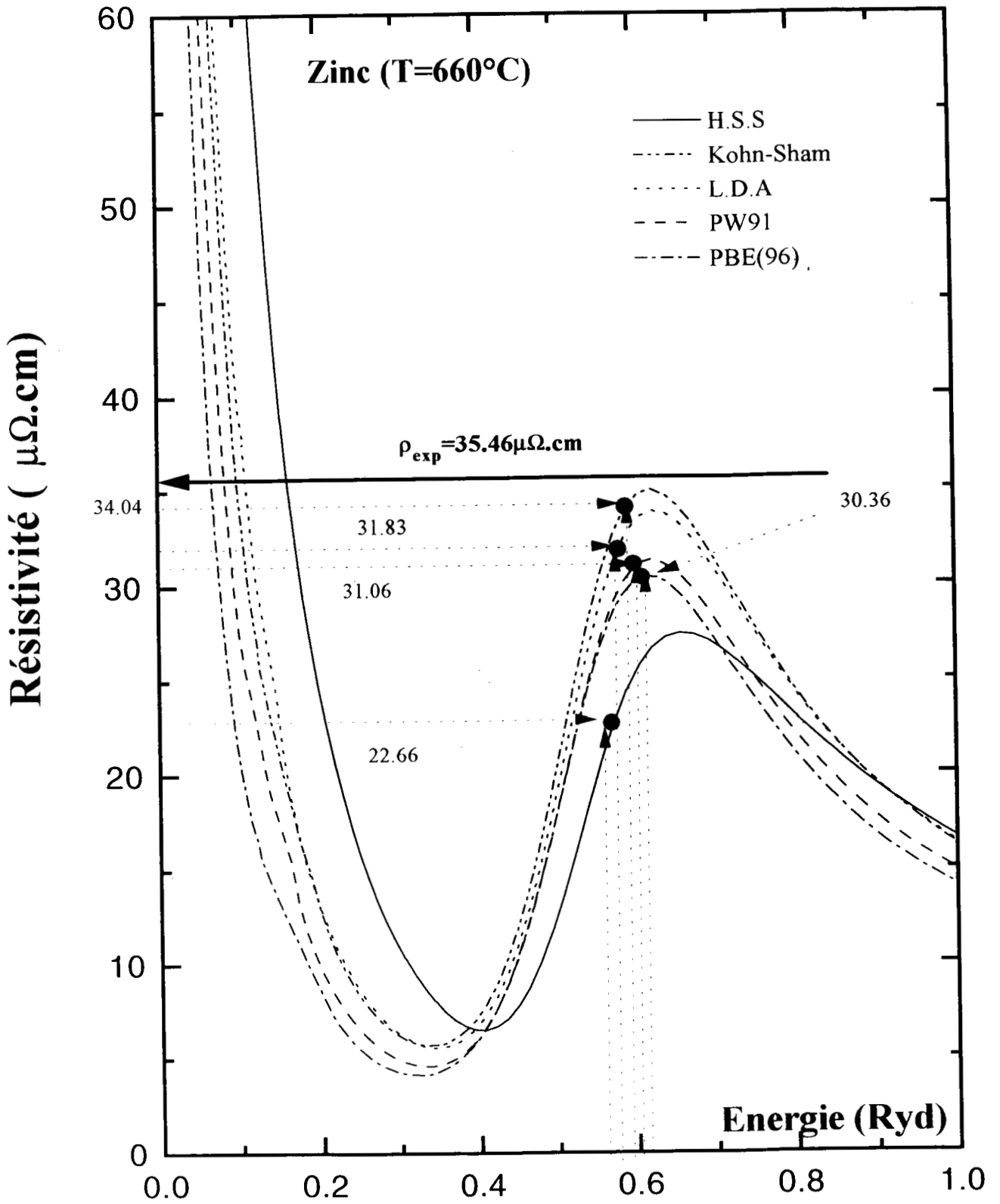
Nous avons reporté sur la figure (3-20), les déphasages en fonction de l'énergie calculés à partir de ces cinq approximations. Le calcul de résistivité et de P.T.A a été effectué à  $660^\circ C$  ( figures (3-21) et (3-22)). L'approche H.S.S donne une résistivité de  $22.68 \mu\Omega.cm$  à comparer à la valeur expérimentale de  $35.46 \mu\Omega.cm$ . Les quatre autres approches donnent des résultats très comparables compris entre  $30.36$  et  $34.04 \mu\Omega.cm$  en accord raisonnable avec la valeur expérimentale. Le pouvoir thermoélectrique absolu du zinc est positif. L'ensemble de nos résultats expérimentaux nous permet d'obtenir un signe positif de P.T.A avec un accord que l'on peut considérer comme très raisonnable ( résultats à  $0.1 \mu V/^\circ C$  pour le meilleur calcul, à  $7.2 \mu V/^\circ C$  pour le moins bon). Avec l'approche de Kohn-Sham [16] on observe que si l'on prend une énergie de Fermi de 0.60 Ryd. On obtient à la fois la résistivité et le P.T.A expérimentaux. Une meilleure prise en compte de la densité d'état que celle que nous avons utilisée (formule de Lloyd [38]) permettrait une amélioration considérable du calcul.

On peut également examiner la dépendance en température de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu. En effet, l'augmentation de la température se

traduit par une augmentation du volume atomique et par conséquent une diminution de l'énergie de Fermi et du vecteur d'onde de Fermi. Sur l'ensemble des courbes, l'augmentation de la température se traduit par une diminution de la résistivité et une augmentation du P.T.A conformément aux résultats expérimentaux. En toute rigueur il conviendrait à chaque température de recalculer les courbes de résistivité et de P.T.A en fonction de la température en raison de la modification du potentiel de muffin-tin introduite par l'augmentation de la distance interatomique. Ce point a été discuté récemment dans une publication [39] de notre équipe.



**Figure (3-20)** : Déphasages du zinc à 660°C obtenus avec différentes approximations.



**Figure (3-21) :** Résistivité du zinc à 660°C obtenue avec différentes approximations.

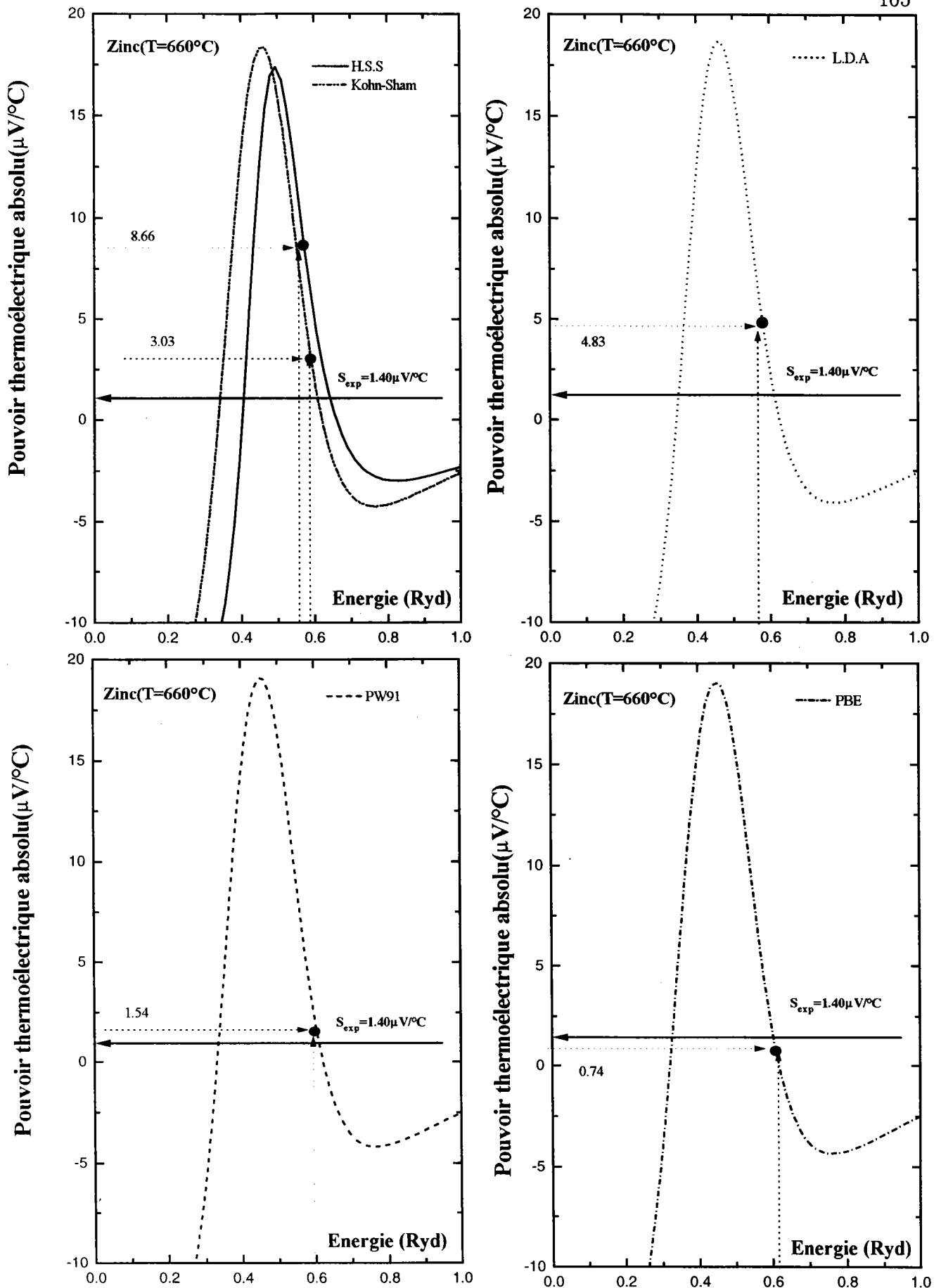


Figure (3-22) : Pouvoir thermoélectrique absolu du zinc à 660°C obtenu avec différentes approximations

### Approche de Ratti

Dans une deuxième approche, nous avons utilisé la méthode de Ratti [21] pour déterminer le potentiel ionique ( $Zn^{2+}$ ). Le potentiel dû aux électrons est obtenu au moyen de trois fonctions diélectriques statiques : Ichimaru-Utsumi [24], Vashishta-Singwi [25] et L.D.A [26]. Nous avons représenté sur la figure (3-23) les déphasages du zinc à  $660^{\circ}C$ . Nous constatons que le déphasage  $\eta_2$  présente une résonance entre 0.1 et 0.4 Ryd respectivement selon les fonctions diélectriques utilisées. Cette résonance correspond à une bande d située dans la bande des deux électrons s de conduction. Il y a par conséquent 12 électrons à prendre en compte et non pas deux électrons comme dans le cas précédent. L'énergie de Fermi se situe alors vers 0.70 Ryd et non pas vers 0.33 si l'on ne prenait en compte que deux électrons. A titre comparatif, nous avons représenté aussi les déphasages obtenus à partir de l'atome neutre par la méthode de Herman-Skillman-Slater (H.S.S) [19] déjà décrite précédemment.

La résistivité du zinc liquide en fonction de l'énergie est représentée sur la figure (3-24). Le calcul de la résistivité avec l'approche de l'atome neutre (H.S.S) [19] donne une courbe très différente de celles obtenue dans le cadre de l'approche de Ratti dans le domaine d'énergie correspondant à la résonance. A des valeurs d'énergie plus élevées, les courbes sont analogues. Suivant le type de fonction diélectrique employée la résistivité est de  $34.45 \mu\Omega.cm$  avec l'écrantage de Vashishta-Singwi [25], de  $31.25 \mu\Omega.cm$  avec l'écrantage de L.D.A.[26] et de  $28.40 \mu\Omega.cm$  avec celui d'Ichimaru-Utsumi [24] ( Tableau (3-11)). Les valeurs obtenues avec les différentes fonctions diélectriques sont très proches de la valeur expérimentale.

En ce qui concerne le pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A), nous l'avons représenté en fonction de l'énergie sur la figure (3-25). Le P.T.A calculé suivant l'approximation de H.S.S présente un maximum de  $16.58 \mu V/^{\circ}C$  à 0.5 Ryd puis décroît pour atteindre un minimum négatif. Le pouvoir thermoélectrique absolu calculé avec l'approche de Ratti suivant les trois types de fonctions diélectriques utilisées nous donne des valeurs négatives respectivement de  $-5.45 \mu V/^{\circ}C$  ( L.D.A [26]),  $-1.70 \mu V/^{\circ}C$  ( Ichimaru-Utsumi [24]) et de  $-7.57 \mu V/^{\circ}C$  (Vashishta-Singwi [25]). Or le P.T.A expérimental du zinc est positif. Nous avons reporté sur la figure (3-26) la densité d'état calculée par Jank et Hafner [40]. La largeur de bande de conduction que nous avons obtenue est très proche de celle obtenue par Jank et Hafner [40]. On observe sur la densité d'état de Jank et Hafner des oscillations au voisinage de l'énergie de Fermi. Or le P.T.A

est relié à la dérivée de la densité d'état. Il serait par conséquent possible d'obtenir un P.T.A positif avec une densité d'état calculée de manière plus précise que celle obtenue par la méthode de Liroyd [38] que nous avons utilisée.

### Approche de Ratti-Robinson

Dans notre troisième approche nous avons corrigé l'approche de Ratti [21] par la prise en compte de la corrélation des électrons du coeur (correction de Robinson [20]). Nous avons représenté sur la figure (3-27) les déphasages du zinc en fonction de l'énergie. Nous remarquons que la résonance du déphasage  $\eta_2$  disparaît totalement dans le domaine d'énergie concerné. Elle est reportée à 1.4 Ryd. A l'énergie de Fermi on obtient une résistivité de  $23.56 \mu\Omega.cm$ ,  $26.13 \mu\Omega.cm$  et de  $28.83 \mu\Omega.cm$  (voir figure (3-28)) avec les fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi [24], L.D.A [26] et de Vashishta-Singwi [25] à comparer à la résistivité expérimentale qui est de  $35.46 \mu\Omega.cm$ .

Le pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de l'énergie est représenté sur la figure (3-29). Selon les fonction diélectrique utilisée on obtient un pouvoir thermoélectrique absolu de  $2.80 \mu V/^{\circ}C$  (Vashishta-Singwi [25]),  $4.49 \mu V/^{\circ}C$  (L.D.A [26]) et de  $6.42 \mu V/^{\circ}C$  ( Ichimaru-Utsumi [24]) à comparer à la valeur expérimentale qui est de  $1.40 \mu V/^{\circ}C$  ( voir Tableau (3-12)). Dans cette approche l'accord entre le calcul et l'expérience est bon à la fois pour la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu. la largeur de bande de conduction est également plus proche des valeurs calculées par Jank et Hafner [40] par un calcul ab initio. Les trois approches donnent des résultats très comparables près de l'énergie de Fermi. Par contre elles diffèrent de manière importante quant à la position des états d. Ils sont rejetés en-dessous de bande de conduction dans l'approche du pseudo atome neutre, au milieu dans l'approche de Ratti, et à une valeur plus élevée dans l'approche de Ratti corrigée par Robinson [20]. D' un point de vue physique, l'approche de Ratti nous semble plus conforme à la connaissance que nous avons de la densité d'état des divalents, à condition d'admettre l'existence d'oscillations de cette densité d'état proposée par Jank et Hafner [40] qui puissent expliquer le P.T.A.

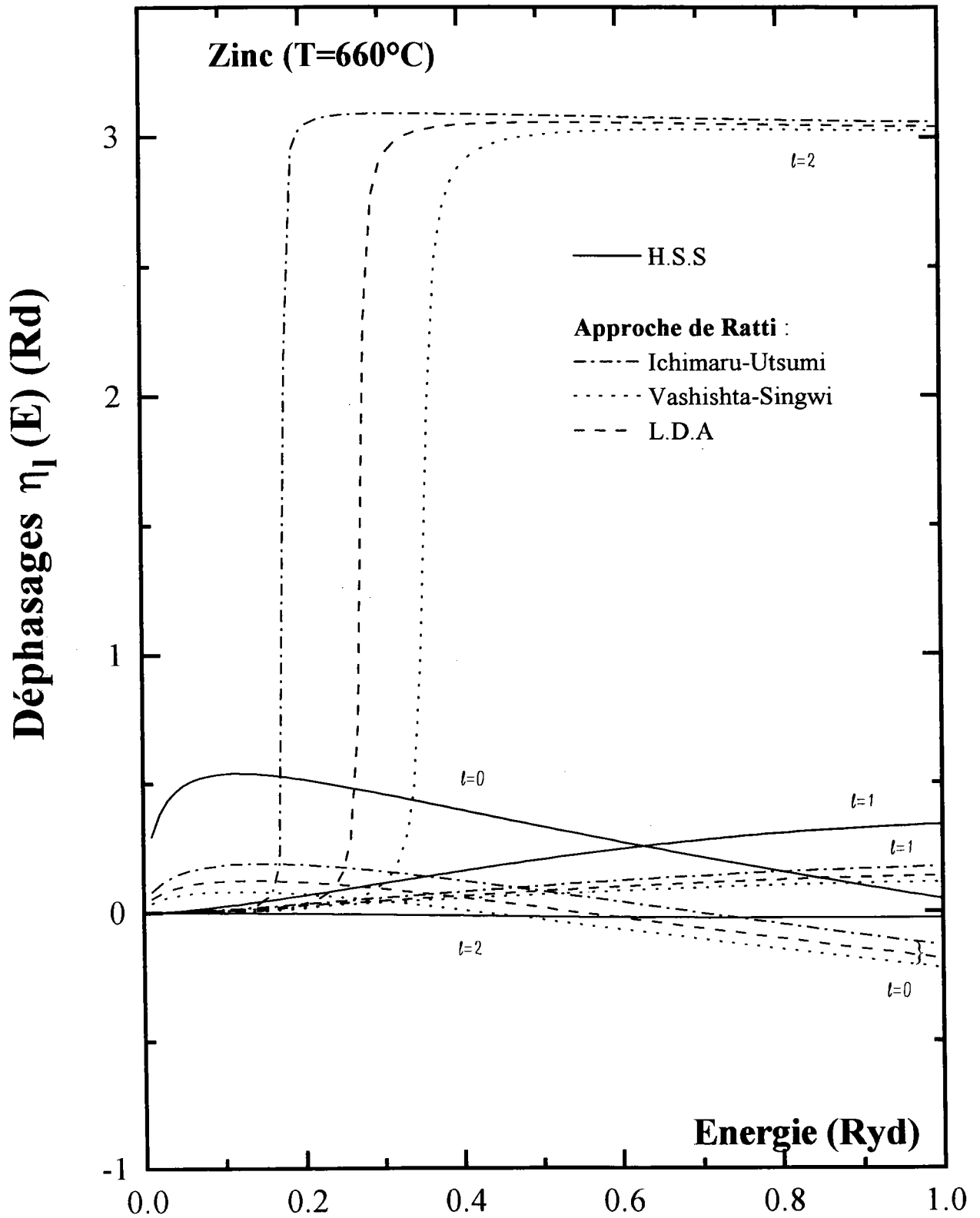


Zinc ( $Z=12$ )	Vashishta Singwi	Ichimaru Utsumi	L.D.A	Expérience
$E_F(Ryd)$	0.70	0.63	0.67	
$Z^*$	2.29	1.95	2.14	
Résistivité( $\mu\Omega.cm$ )	34.45	28.40	31.25	35.46
P.T.A( $\mu V/^\circ C$ )	-7.57	-1.70	-5.45	1.40

Tableau (3-11) : Valeurs des paramètres permettant le calcul de la résistivité électrique et le P.T.A du Zinc à  $T=660^\circ C$  comparées aux résultats expérimentaux (écranage de Ratti sans correction de corrélation du potentiel ionique).

Zinc ( $Z=2$ )	H.S.S	Vashishta Singwi	Ichimaru Utsumi	L.D.A	Expérience
$E_F(Ryd)$	0.57	0.69	0.65	0.67	
$Z^*$	1.68	2.24	2.05	2.14	
Résistivité( $\mu\Omega.cm$ )	22.66	28.83	23.56	26.13	35.46
P.T.A( $\mu V/^\circ C$ )	8.66	2.80	6.42	4.49	1.40

Tableau(3-12): Valeurs des paramètres permettant le calcul de la résistivité électrique et le P.T.A du Zinc à  $T=660^\circ C$  comparées aux résultats expérimentaux (écranage Ratti avec correction de corrélation du potentiel ionique (écranage de Robinson)).



**Figure (3-23) :** Déphasages du zinc à 660°C (écranage de Ratti).

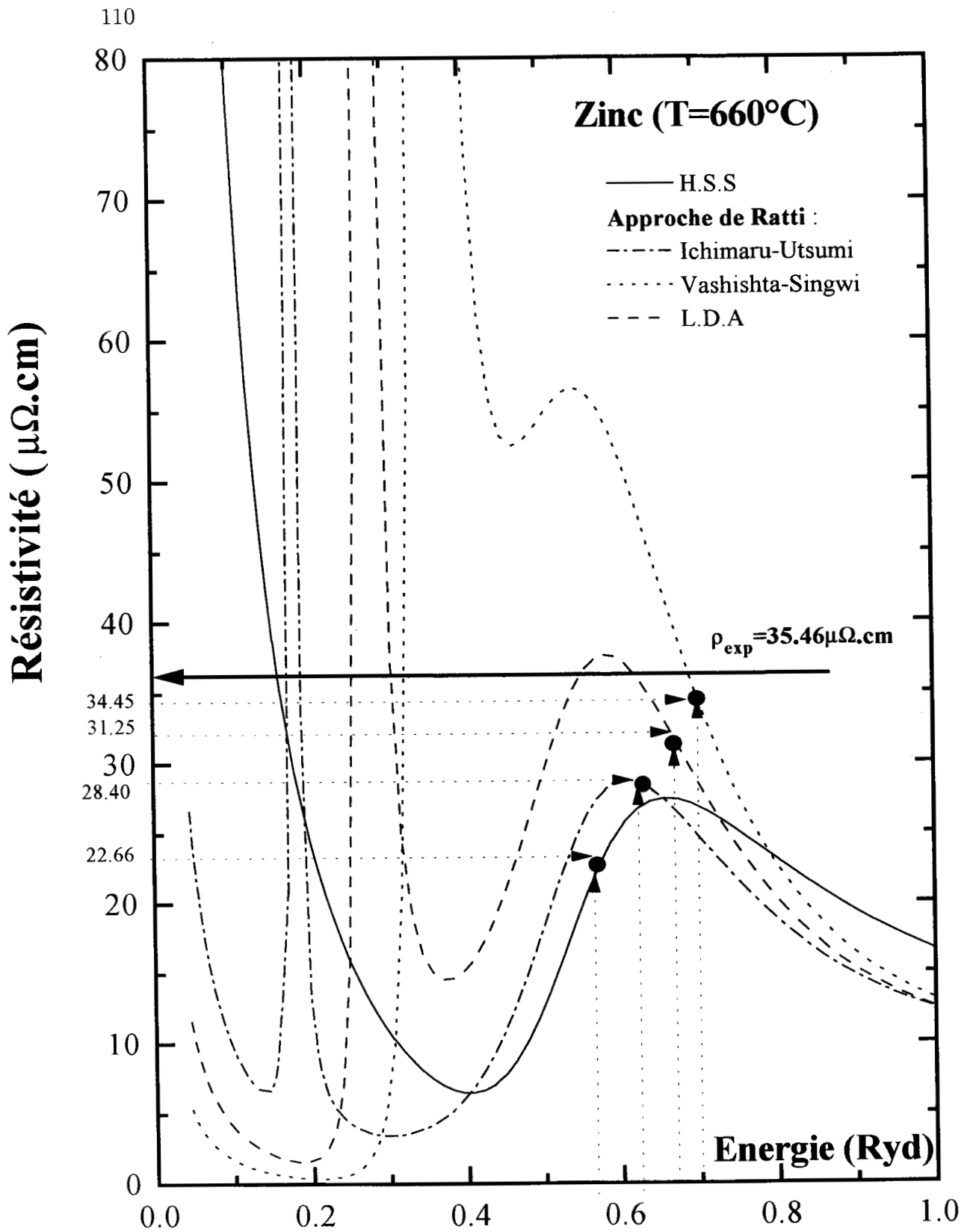


Figure (3-24) : Résistivité du zinc à 660°C (écranage de Ratti).

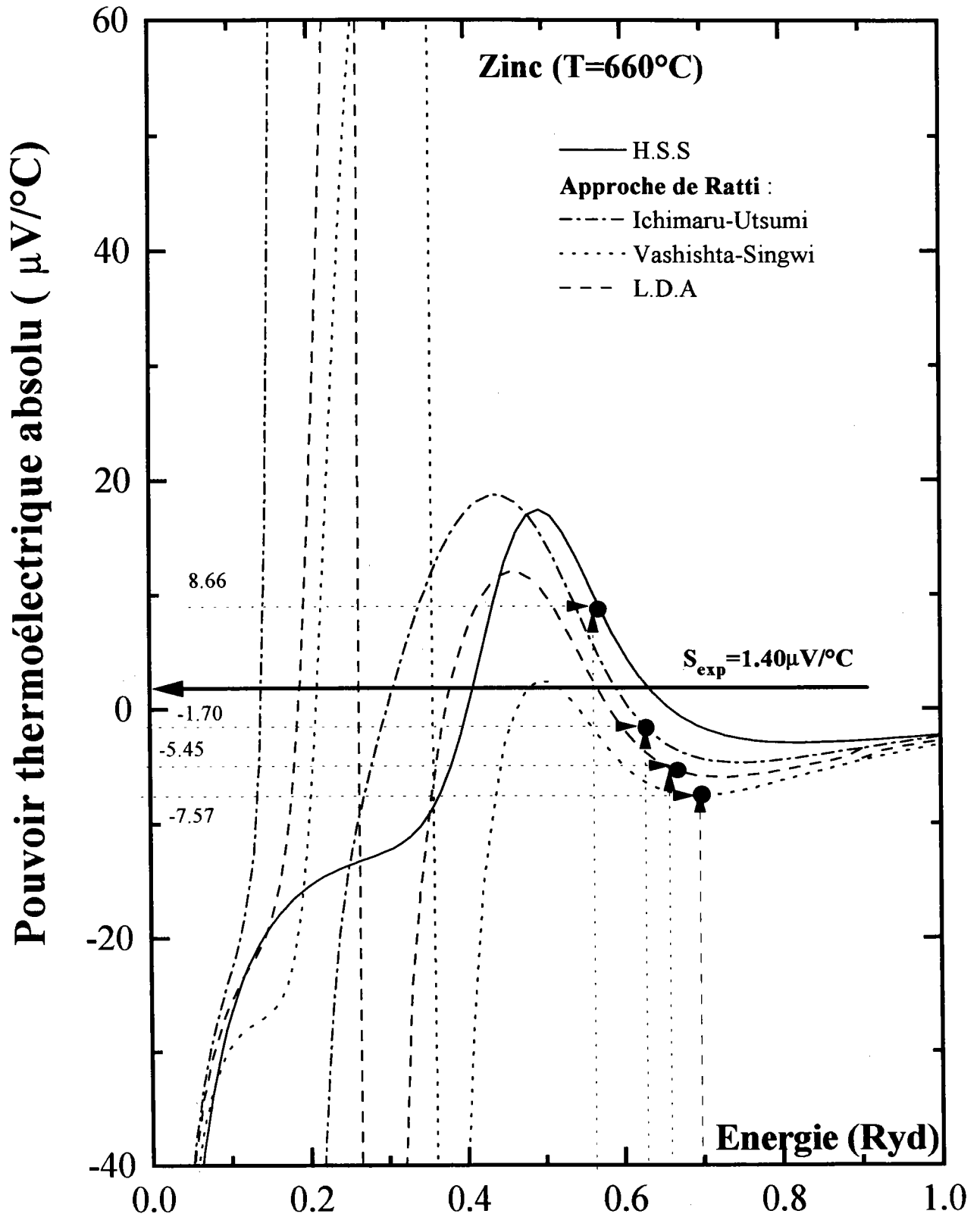


Figure (3-25) : Pouvoir thermoélectrique absolu du zinc à 660°C (écranage de Ratti).

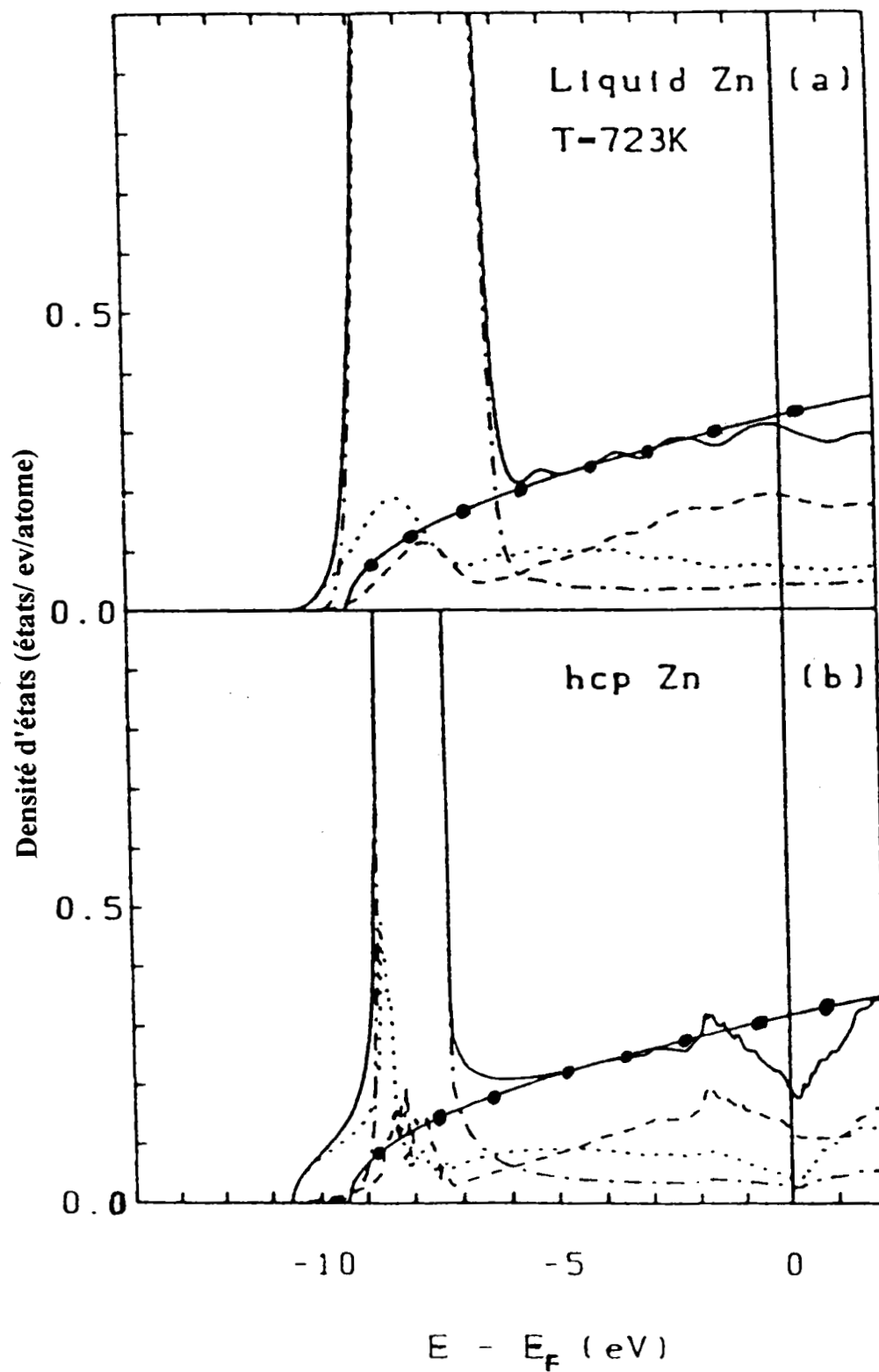


Figure (3-26) : Densité d'états électronique du Zinc liquide (a) et Crystalline (b) d'après Jank et Hafner [40].

- densité totale
- - - densité d'états p
- · - · densité d'états d
- · · · densité d'états s
- densité d'électron libre

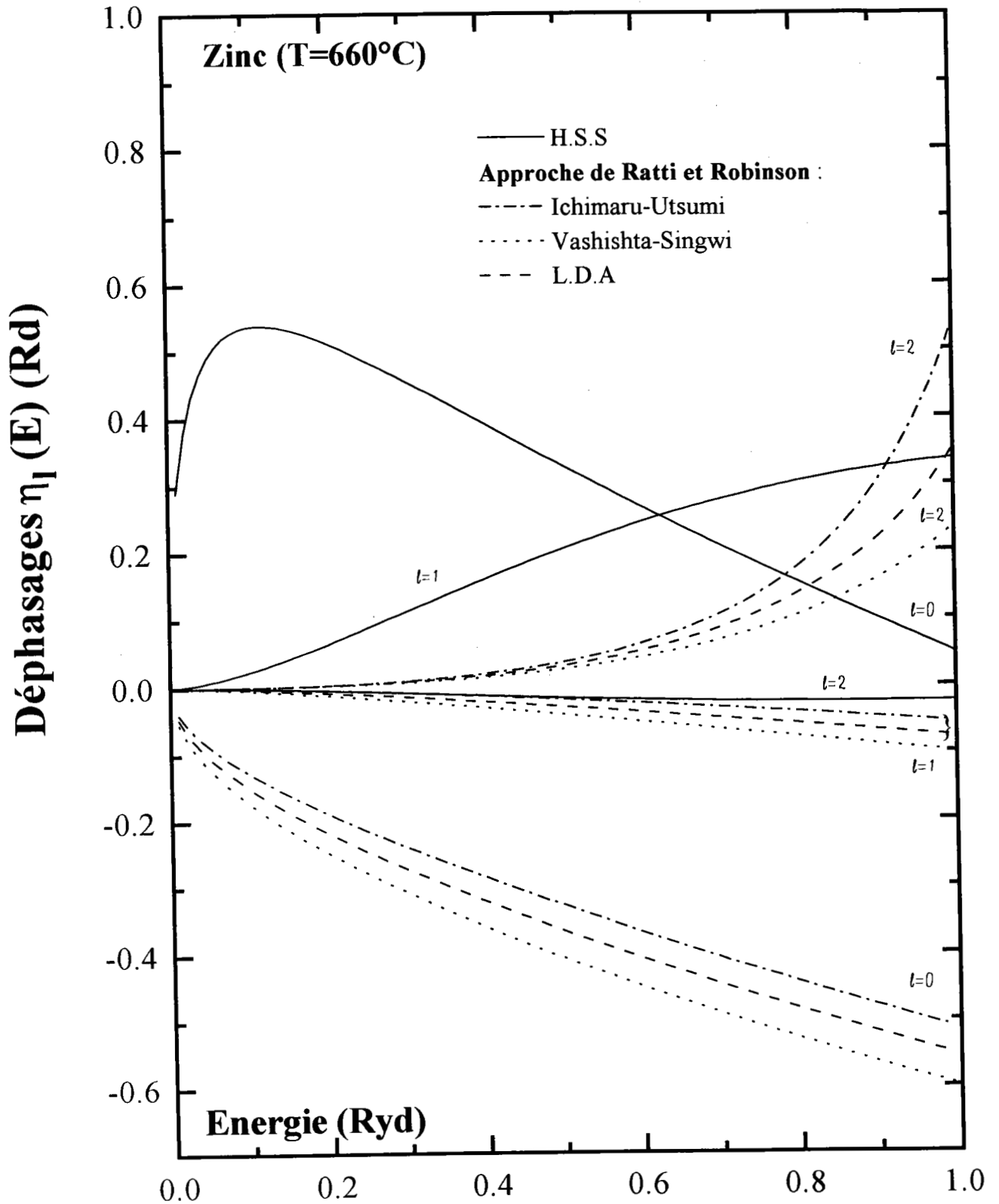
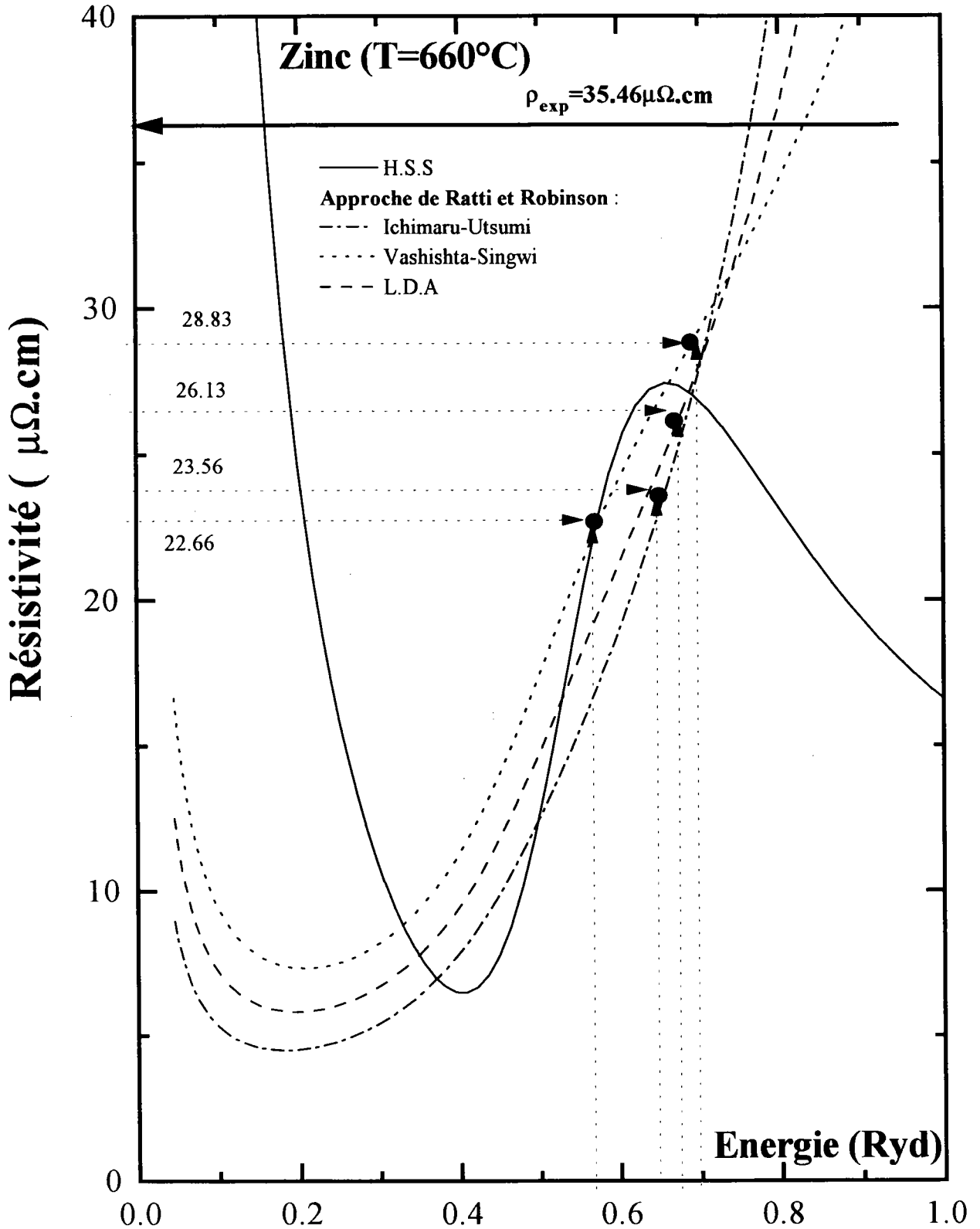


Figure (3-27) : Déphasages du zinc à 660°C (écranage de Ratti avec la correction du potentiel ionique (écranage de Robinson)).



**Figure (3-28) :** Résistivité du zinc à 660°C (écranage de Ratti avec la correction du potentiel ionique (écranage de Robinson)).

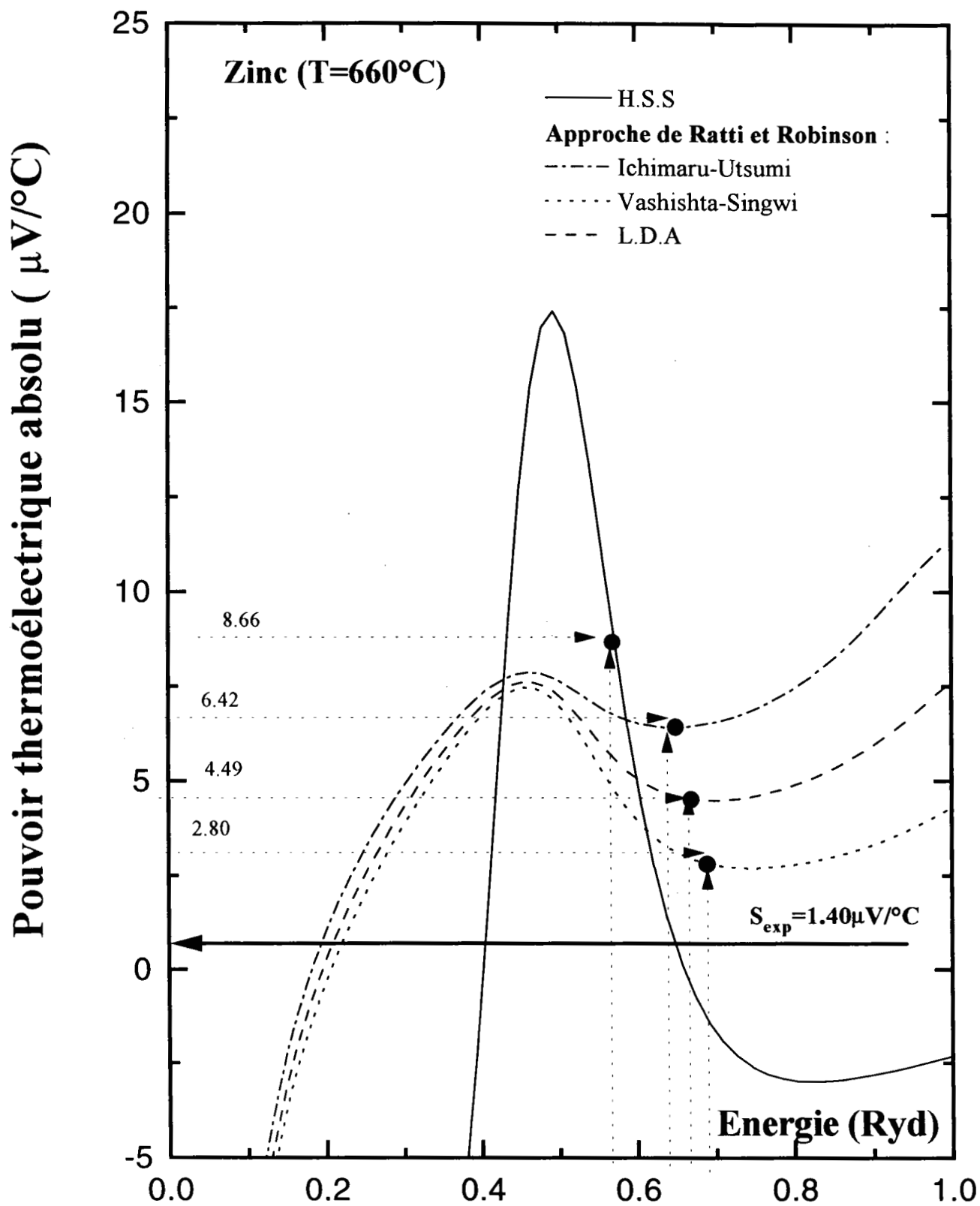


Figure (3-29) : Pouvoir thermoélectrique absolu du zinc à 660°C (écranage de Ratti avec la correction du potentiel ionique (écranage de Robinson)).



## 3.6 Résultats expérimentaux

### 3.6.1 Résistivité électrique du Cadmium liquide

La résistivité du cadmium liquide est mesurée depuis son point de fusion ( $320^{\circ}\text{C}$ ) jusqu'à  $920^{\circ}\text{C}$  soit  $160^{\circ}\text{C}$  au-dessus du point d'ébullition à pression normale. La pression d'argon appliquée sur le métal liquide est de 5 bars afin d'éviter la formation de bulles et une distillation trop importante. Les résultats sont reportés sur le tableau ((3-13) et sont tracés sur la figure (3-30). Cette résistivité est représentée par un polynôme de degré deux :

$$\rho(T_c) = 33.9749 - 0.5392 * 10^{-2}T_c + 1.1316 * 10^{-5}T_c^2$$

avec  $T_c$  est la température en Celsius.

T( $^{\circ}\text{C}$ )	320	350	400	450	500	550	600	650	700
Ce travail	33.41	33.46	33.61	33.84	34.10	34.46	34.80	35.25	35.74
Gasser	33.60	33.55	33.60	33.80	34.05	34.38	34.78	35.26	35.76
Takeuchi et Ikeda	33.60	33.50	33.90	35.00	36.10				
Roll et Motz	34.7	34.7	34.8	35.2	35.6		36.3		
Takeuchi et Endo	34.8	34.8		34.8		34.8	35.0	35.1	
Busch et Tieche	32.9		32.9		33.5				
Miller Paces Komarek	33.2	33.2		33.3					
Itami Shimoji			33.8		34.2		34.8		
Scala Robertson		33.6	33.5	33.6	33.8	34	34.4		

Tableau (3-13) : Résistivité électrique du **Cadmium** liquide ( $\mu\Omega.cm$ ) comparée aux travaux antérieurs.

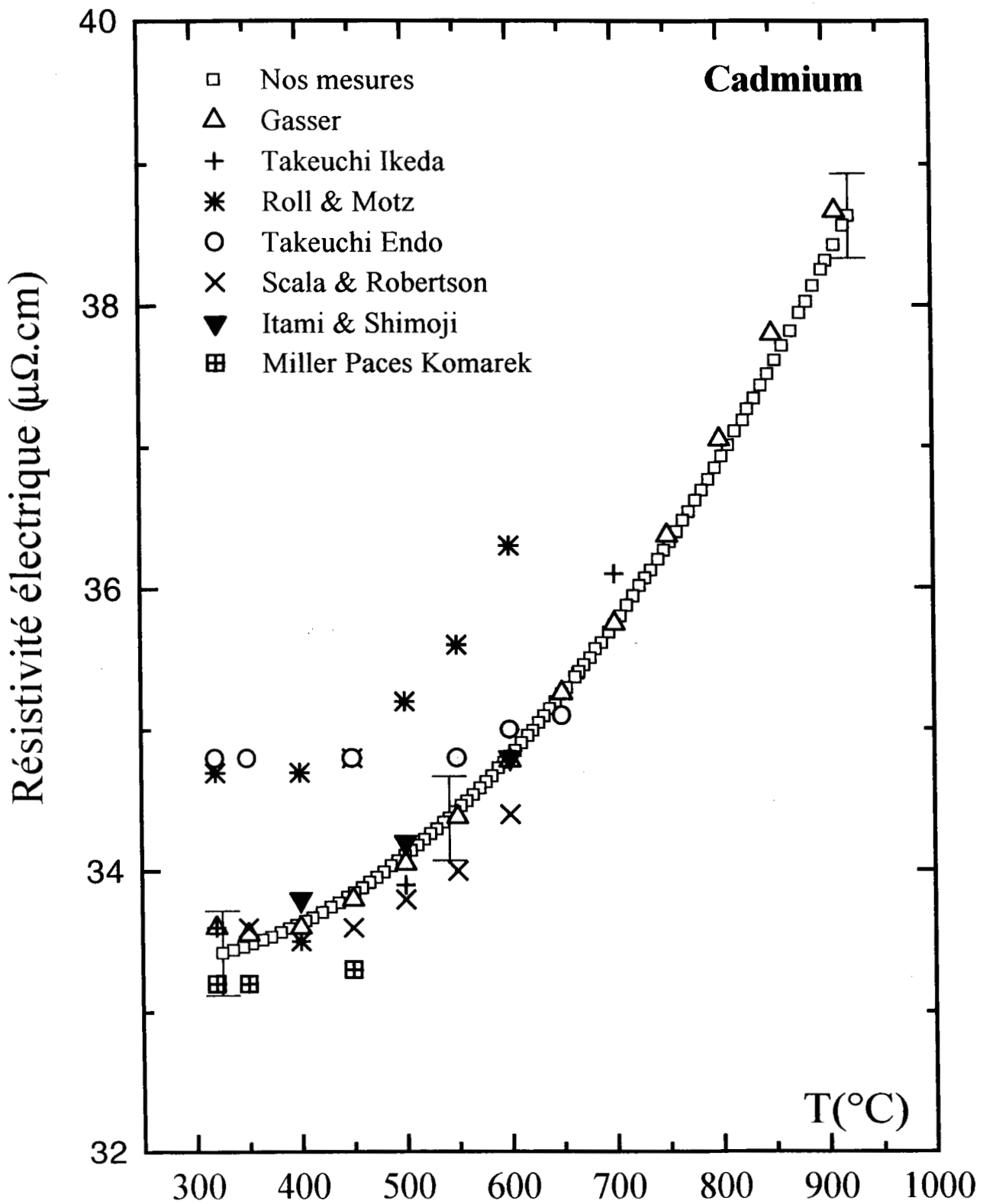


Figure (3-30) : Résistivité expérimentale du **cadmium** pur à l'état liquide en fonction de la température.

On observe pour le cadmium une résistivité quasiment constante entre le point de fusion et  $350^{\circ}C$ , avec une légère croissance entre  $350^{\circ}C$  et  $400^{\circ}C$ . Nos résultats concordent bien avec ceux obtenus par Gasser [41] sur tout l'intervalle de température étudié et coïncident avec ceux obtenus par Itami et Shimoji [42], la différence avec nos mesures est de l'ordre  $0.2 \mu\Omega.cm$  soit environ 0.56 %. Un écart à peu près identique nous sépare des valeurs de Takeuchi et Ikeda [43], l'accord est cependant meilleur aux températures plus basses où nous trouvons les mêmes résultats. Miller, Paces et Komarek [44] obtiennent un écart maximum de  $0.3 \mu\Omega.cm$  par rapport à nos résultats.

Les résultats de Busch et Tieche [45] obtenus au moyen d'une cellule destinée à la mesure de l'effet Hall sont plus faibles que les nôtres d'environ  $0.71 \mu\Omega.cm$ , soit à peu près 1.5 %. L'écart est plus important avec des expériences de mesures sans électrodes; on constate que les résultats de Roll et Motz [31] sont supérieurs aux nôtres de 3.9 % au point de fusion et augmentent jusqu'à 4.1 % à  $600^{\circ}C$ . Les valeurs de Takeuchi et Endo [46], également sans électrodes, sont comparables à celles de Roll et Motz [31] mais croissent beaucoup moins avec la température et se rapprochent de nos valeurs à  $650^{\circ}C$ . Les mesures de Scala et Robertson [32] sont de l'ordre de  $0.12 \mu\Omega.cm$  à  $350^{\circ}C$  et de  $0.1 \mu\Omega.cm$  à  $0.4 \mu\Omega.cm$  environ inférieurs aux nôtres pour des températures allant de  $400^{\circ}C$  à  $600^{\circ}C$ .

### 3.6.2 Pouvoir thermoélectrique absolu du Cadmium liquide

Le pouvoir thermoélectrique absolu du cadmium liquide est mesuré de son point de fusion ( $320^{\circ}C$ ) jusqu'à  $920^{\circ}C$ .

Le cadmium utilisé a une pureté de 99.999 %. Une analyse fournie par le fournisseur indique la présence de quelques impuretés métalliques de concentration inférieures ou égales 1 ppm.

La variation du pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de la température est représentée par un polynôme de degré deux :

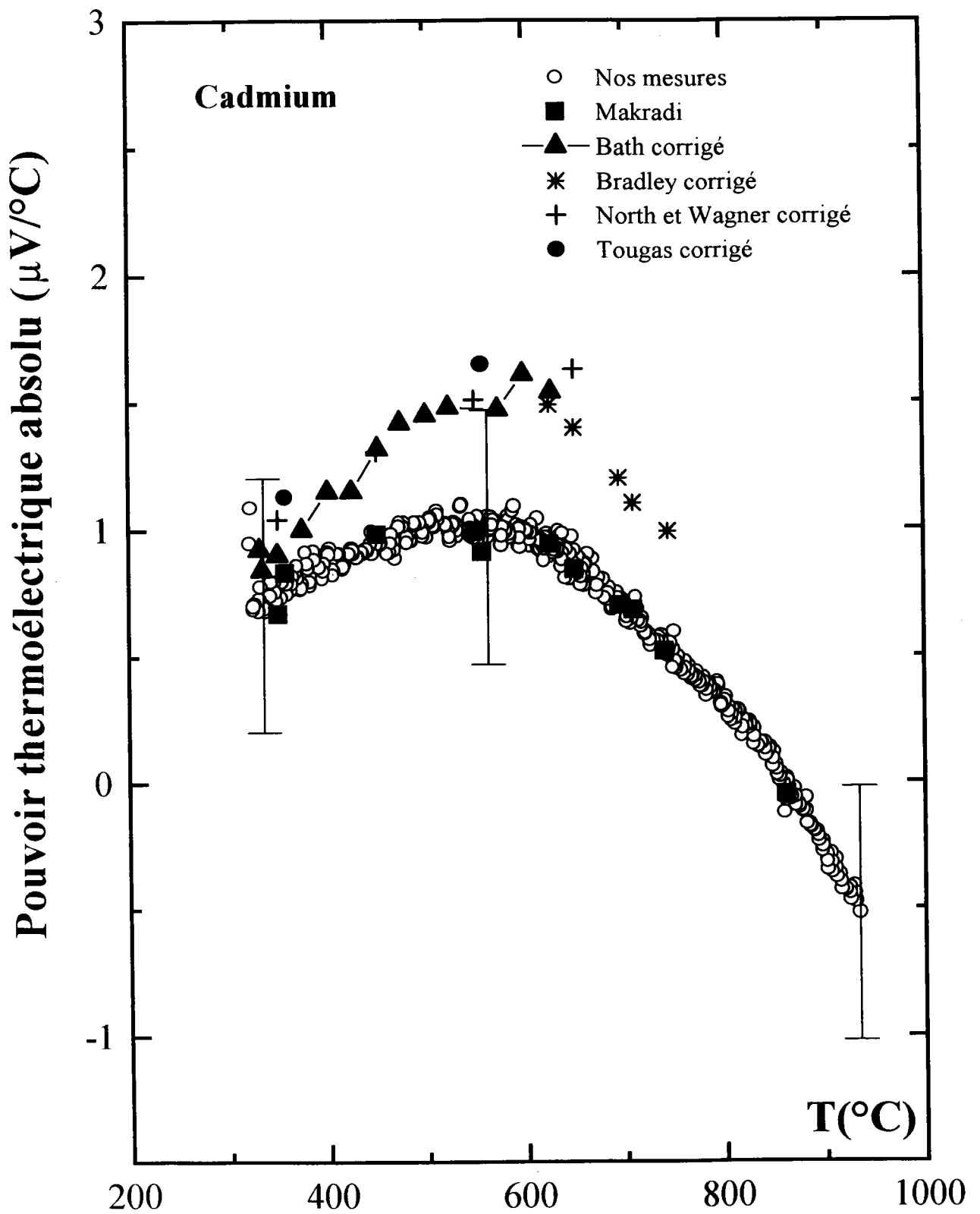
$$S(T_c) = -1.2641 + 0.8852 * 10^{-2}T_c - 0.8606 * 10^{-5}T_c^2$$

où  $T_c$  est la température en Celsius.

La comparaison de nos résultats avec ceux d'autres auteurs est possible. Sur la figure (3-31) nous avons représenté la dépendance en température du pouvoir thermoélectrique absolu du cadmium liquide conjointement à ceux de Makradi [47], Bradley [48], North et Wagner [49] et Tougas [50], et Bath [34].

On observe pour le cadmium un pouvoir thermoélectrique absolu qui augmente avec la température jusqu'à  $550^{\circ}C$  puis décroît au-dessus de cette température. Nous confirmons ainsi le résultat déjà observé par Makradi [47], ce comportement est tout à fait atypique par rapport aux autres métaux. Nos résultats sont en excellent accord avec ceux de Makradi [47] sur tout le domaine de température étudié. Nous avons représenté sur la figure (3-31) les résultats obtenus par Tougas, Bradley, Bath et North et Wagner en les corrigeant du décalage d'échelle provenant d'une référence de P.T.A trop ancienne ( figure (3-3)). Aucun autre auteur à part Makradi [47] n'a observé l'augmentation du P.T.A puis sa décroissance en fonction de la température. Néanmoins la combinaison des résultats antérieurs n'est pas incompatible totalement avec ce résultat atypique, il subsiste néanmoins un décalage de l'ordre de  $0.4 \mu V/^{\circ}C$  entre nos mesures et les mesures antérieures corrigées.

Nous avons reporté, sur le tableau (3-14), les résultats du présent travail comparés aux travaux antérieurs.



Figure(3-31) : Pouvoir thermoélectrique absolu du **cadmium** liquide pur en fonction de la température.

T(°C)	Ce travail	Bradley	Makradi	Tougas	Bath	North et Wagner
330					0.92	
334					0.84	
350	0.71		0.67		0.90	1.04
357	0.82		0.83	1.13		
374					1.00	
400					1.15	
425					1.15	
450	0.93		0.98		1.32	1.31
474					1.42	
500					1.45	
523					1.48	
550	0.96		0.99			1.51
557	0.93		0.91	1.65		
625	0.90	1.5	0.94		1.54	
650	0.80	1.4	0.84			1.63
695	0.70	1.2	0.70			
709	0.66	1.1	0.68			
740	0.50	1.0	0.52			
862	-0.05		-0.05			

Tableau (3-14) : Pouvoir thermoélectrique absolu du **Cadmium** liquide ( $\mu V/^\circ C$ ) comparé aux travaux antérieurs.

## 3.7 Interprétation et discussion des résultats

### 3.7.1 Résistivité et P.T.A du Cadmium

North et Wagner [49] ont déterminé la fonction d'interférence du cadmium liquide à  $350^{\circ}\text{C}$ , par diffraction de rayons X. Ils ont calculé la résistivité du cadmium en employant la théorie de Ziman et le pseudopotentiel d'Animalu et Heine [51] en le supposant indépendant de l'énergie. Les résultats obtenus sont inférieurs de 21 % environ aux valeurs expérimentales.

#### Approche du pseudo-atome neutre échange de Kohn-Sham ; corrections

##### LDA et GGA

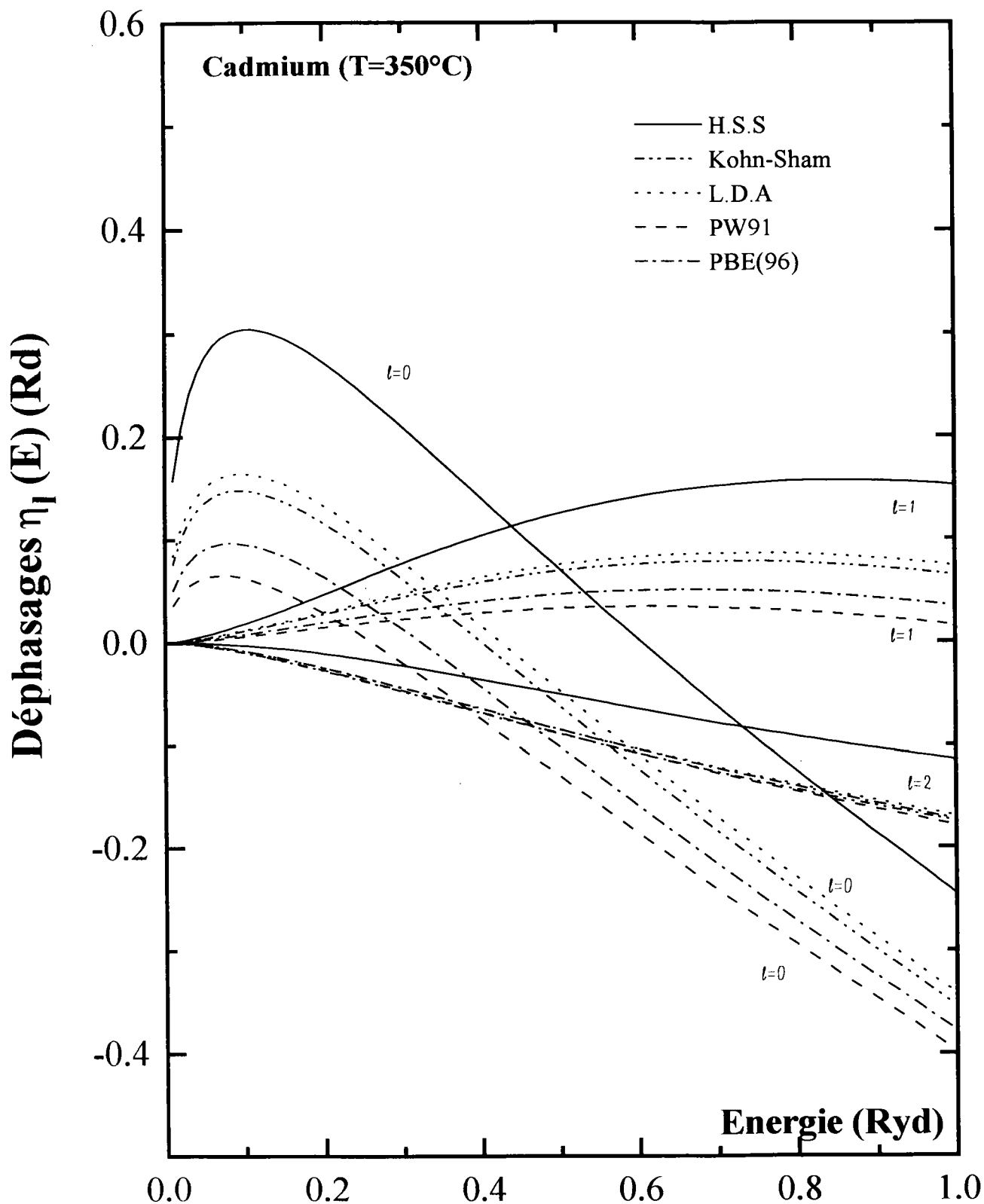
Dans cette partie, nous présentons les calculs théoriques en prenant en compte les effets d'échange et corrélation proposé récemment par Perdiew et Wang [17] et par Perdiew, Burke et Ernzerhof [18]. La résistivité électrique et le P.T.A du cadmium liquide en fonction de l'énergie ont été interprétés et discutés dans le cadre du formalisme de la matrice  $(t)$  en fonction des déphasages  $\eta_l(E)$  comme pour le zinc. Nous avons reporté sur la figure (3-32), les déphasages calculés à partir du potentiel de muffin-tin en fonction de l'énergie. La résistivité et le P.T.A en fonction de l'énergie sont tracés sur les figures ((3-33) et (3-34)) en utilisant la structure expérimentale de Waseda [15]. Les résultats expérimentaux et théoriques sont reportés sur le tableau (3-15).

Cadmium ( $Z=2$ )	H.S.S	Kohn-Sham	L.D.A	PW91	PBE	Expérience
$E_F(Ryd)$	0.49	0.56	0.52	0.53	0.55	
$Z^*$	1.90	2.23	1.99	2.05	2.17	
Résistivité( $\mu\Omega.cm$ )	22.68	35.08	37.34	34.13	32.35	33.45
P.T.A( $\mu V/^{\circ}C$ )	+2.46	-2.99	-0.98	-2.16	-2.95	+0.72

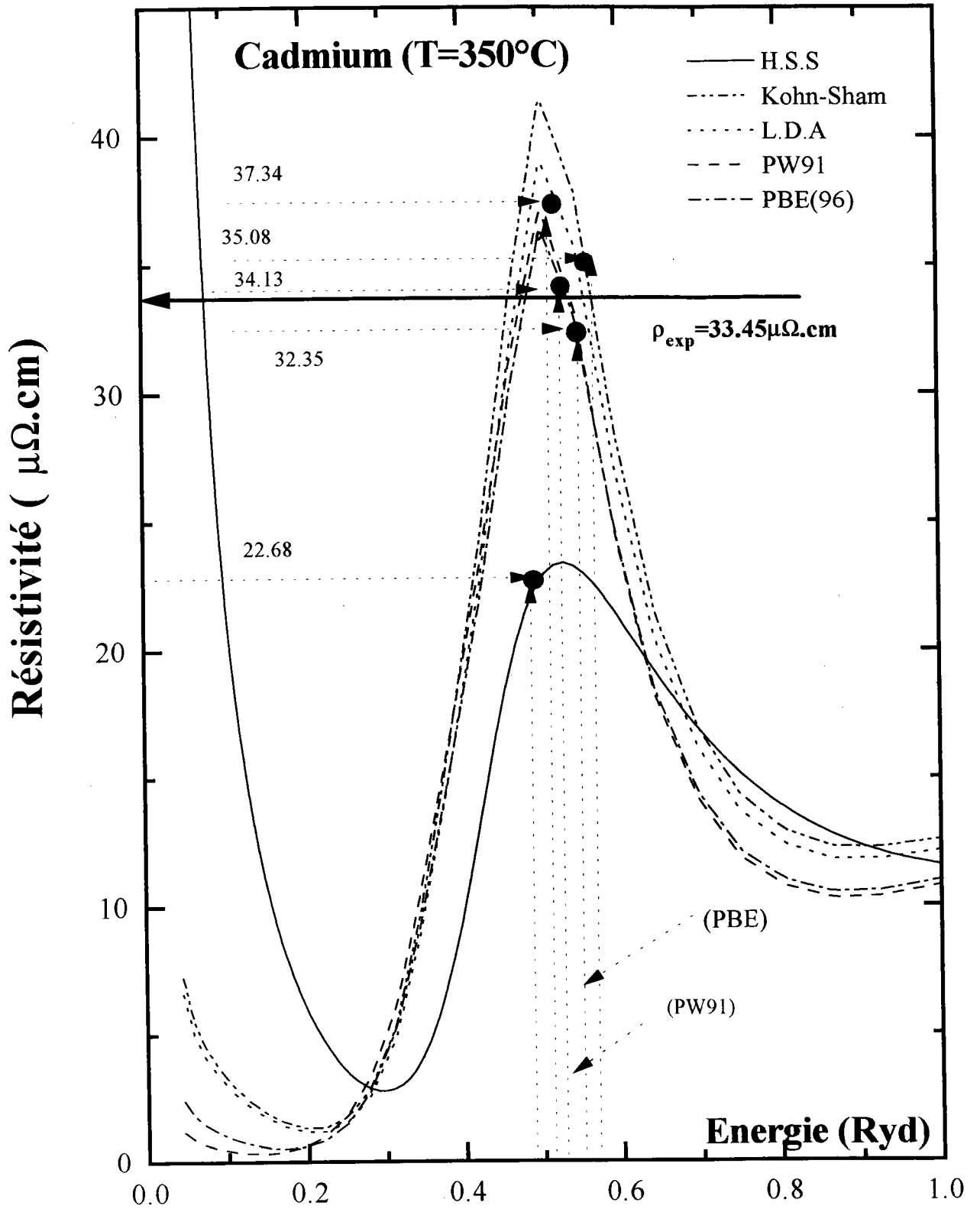
Tableau (3-15) : Valeurs comparatives du calcul de la résistivité et du P.T.A. du Cadmium à  $T=350^{\circ}\text{C}$  comparées aux résultats expérimentaux.

Pour la résistivité, les résultats obtenus sont très satisfaisants avec l'approximation P.B.E [18] et PW91 [17], où l'écart n'excède pas  $1\mu\Omega.cm$ . En ce qui concerne le P.T.A, les résultats calculés ne sont pas très éloignés de l'expérience, mais le seul P.T.A positif est obtenu avec la courbe H.S.S. Il convient de noter que dans ce calcul nous prenons deux électrons de valence car nous n'observons pas de résonance du paramètre  $\eta_2$ . Ce résultat est compatible avec le calcul de la densité d'état du cadmium liquide de Jank et Hafner [40]. Ces derniers ont obtenu une bande d située en dessous de la bande de conduction (voir figure (3-35)).

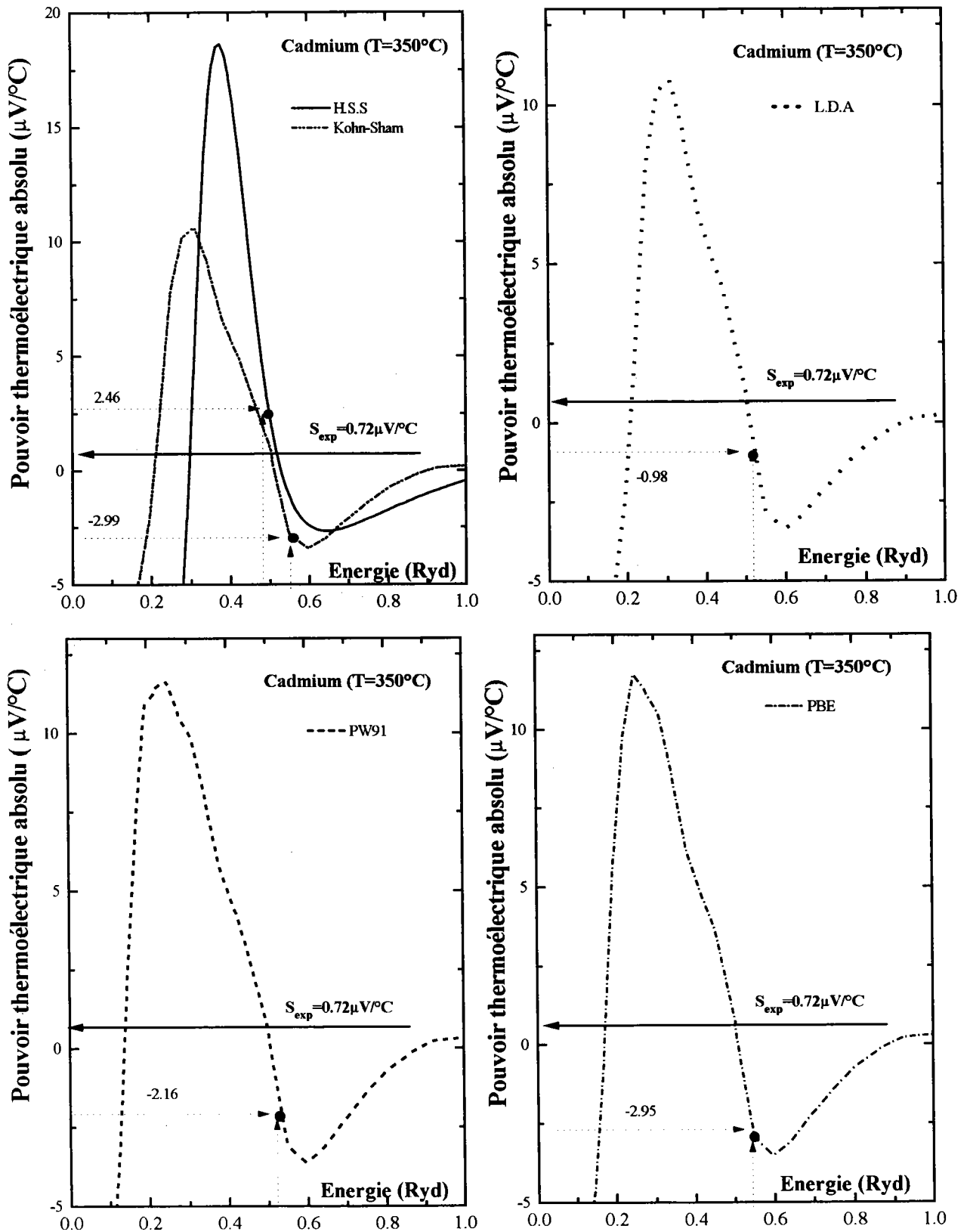




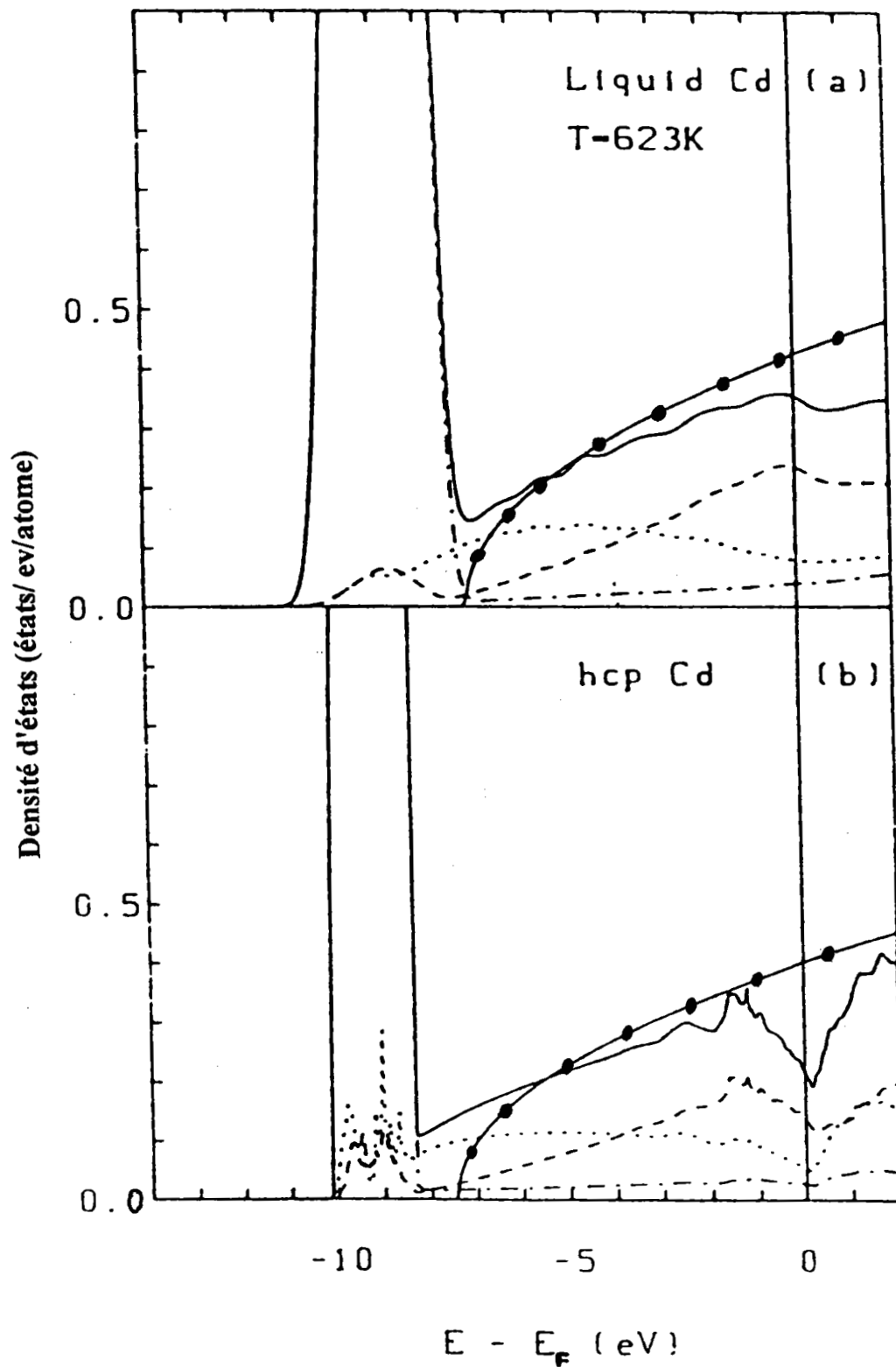
Figure(3-32) : Déphasages du cadmium liquide à 350°C obtenus avec différentes approximations.



**Figure (3-33) :** Résistivité du **cadmium** liquide à **350°C** obtenue avec différentes approximations



**Figure(3-34)** : Pouvoir thermoélectrique absolu du **cadmium** liquide à  $350^\circ\text{C}$  obtenu avec différentes approximations.



**Figure (3-35) :** Densité d'états électronique du Cadmium liquide (a) et Crystalline (b) d'après Jank et Hafner[40].

- densité totale
- - - densité d'états p
- · - · densité d'états d
- · · · densité d'états s
- densité d'électron libre

### Approche de Ratti

Nous avons déterminé les déphasages du cadmium à  $350^{\circ}C$  calculés à partir de l'approche de Ratti [21]. Nous avons reporté la courbe H.S.S déterminée précédemment à titre de comparaison. Les résultats sont représentés sur la figure (3-36).

Contrairement au zinc, il n'y a pas de résonance du paramètre  $\eta_2$  pour toutes les fonctions diélectriques utilisées. La forme de la résistivité en fonction de l'énergie est très différente de celle du zinc. En particulier on ne trouve plus la résistivité à la résonance de l'ordre  $845 \mu\Omega.cm$  environ (Vashishta-Singwi [25] ) pour le zinc. Le maximum obtenu pour le cadmium est de  $50.29 \mu\Omega.cm$  à  $0.44 Ryd$  avec la fonction diélectrique de Vashishta-Singwi [25] (figure (3-37)). Il est dû au premier pic du facteur de structure. Suivant les calculs, le maximum de la résistivité évolue entre  $0.44 Ryd$  et  $0.53 Ryd$ . Les résistivités calculées à l'énergie de Fermi sont données dans le tableau (3-16). Nous constatons que le calcul avec L.D.A [26] ( $26.81 \mu\Omega.cm$ ) est meilleur que celui obtenu avec l'approche de H.S.S ( $22.68 \mu\Omega.cm$ ) à comparer à la valeur expérimentale de  $33.45 \mu\Omega.cm$ .

Le pouvoir thermoélectrique absolu est représenté sur la figure (3-38). Les valeurs obtenues avec les trois écrantageages sont plus éloignées (Ichimaru-Utsumi [24], Vashishta-Singwi [25] et L.D.A [26]) ( $-4.3 \mu V/^{\circ}C$ ,  $-4.51 \mu V/^{\circ}C$  et  $-2.55 \mu V/^{\circ}C$ ) de la valeur expérimentale que le calcul de H.S.S ( $2.46 \mu V/^{\circ}C$ ) proche de l'expérience.

### Approche de Ratti-Robinson

Lorsqu'on corrige l'approche de Ratti [21] par le terme d'échange de Robinson on obtient des déphasages sensiblement différents (voir figure (3-39)). Une résonance assez large apparaît vers  $0.8 Ryd$  avec la fonction diélectrique de Vashishta-Singwi [25]. La résistivité est représentée sur la figure (3-40). A l'énergie de Fermi on obtient des résistivités élevées (voir Tableau (3-17)) de  $69.95 \mu\Omega.cm$  et  $77.76 \mu\Omega.cm$  avec les deux écrantageages et de  $22.68 \mu\Omega.cm$  avec H.S.S à comparer à une valeur expérimentale de  $33.45 \mu\Omega.cm$ . Nous constatons que cette approche se révèle décevante pour le cadmium. De point de vue du pouvoir thermoélectrique absolu, on trouve des valeurs ( figure (3-41)) qui sont respectivement de  $7.85 \mu V/^{\circ}C$  et  $3.17 \mu V/^{\circ}C$  ( fonctions diélectriques d'Ichimaru-Utsumi [24] et de Vashishta-Singwi [25] ) à comparer à la valeur expérimentale qui est de  $0.72 \mu V/^{\circ}C$ . Ces valeurs sont positives mais plus

éloignées de l'expérience que le calcul H.S.S.

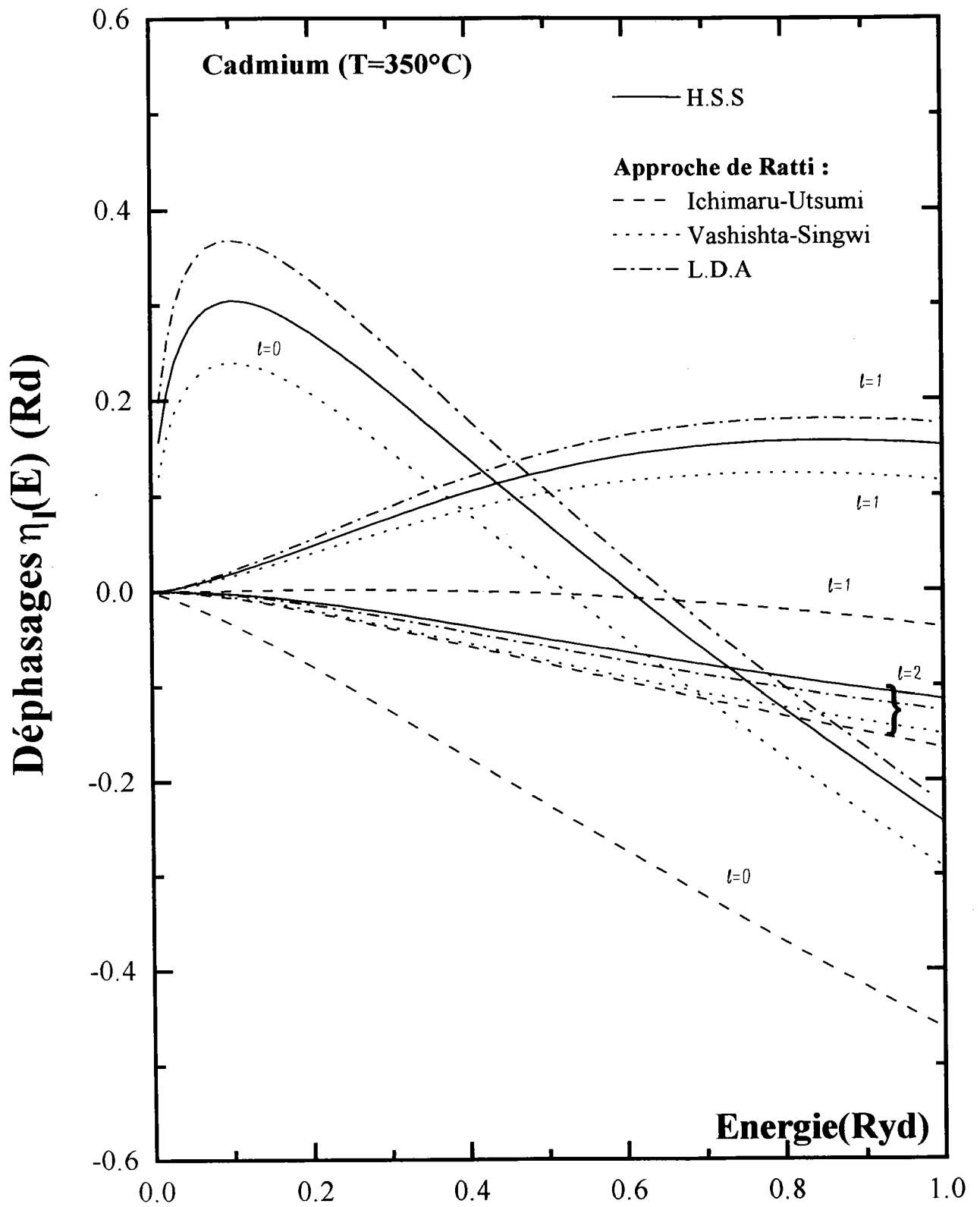
En conclusion, nous avons pu obtenir des résultats qui peuvent être considérés comme assez satisfaisants, compte tenu de la précision de ce type de calcul.

Cadmium ( $Z=2$ )	H.S.S	Vashishta Singwi	L.D.A	Ichimaru Utsumi	Expérience
$E_F$ (Ryd)	0.49	0.65	0.58	0.61	
$Z^*$	1.879	2.788	2.360	2.498	
Résistivité ( $\mu\Omega.cm$ )	22.68	20.54	26.81	18.76	33.45
P.T.A ( $\mu V/^\circ C$ )	+2.46	-4.51	-2.55	-4.3	+0.72

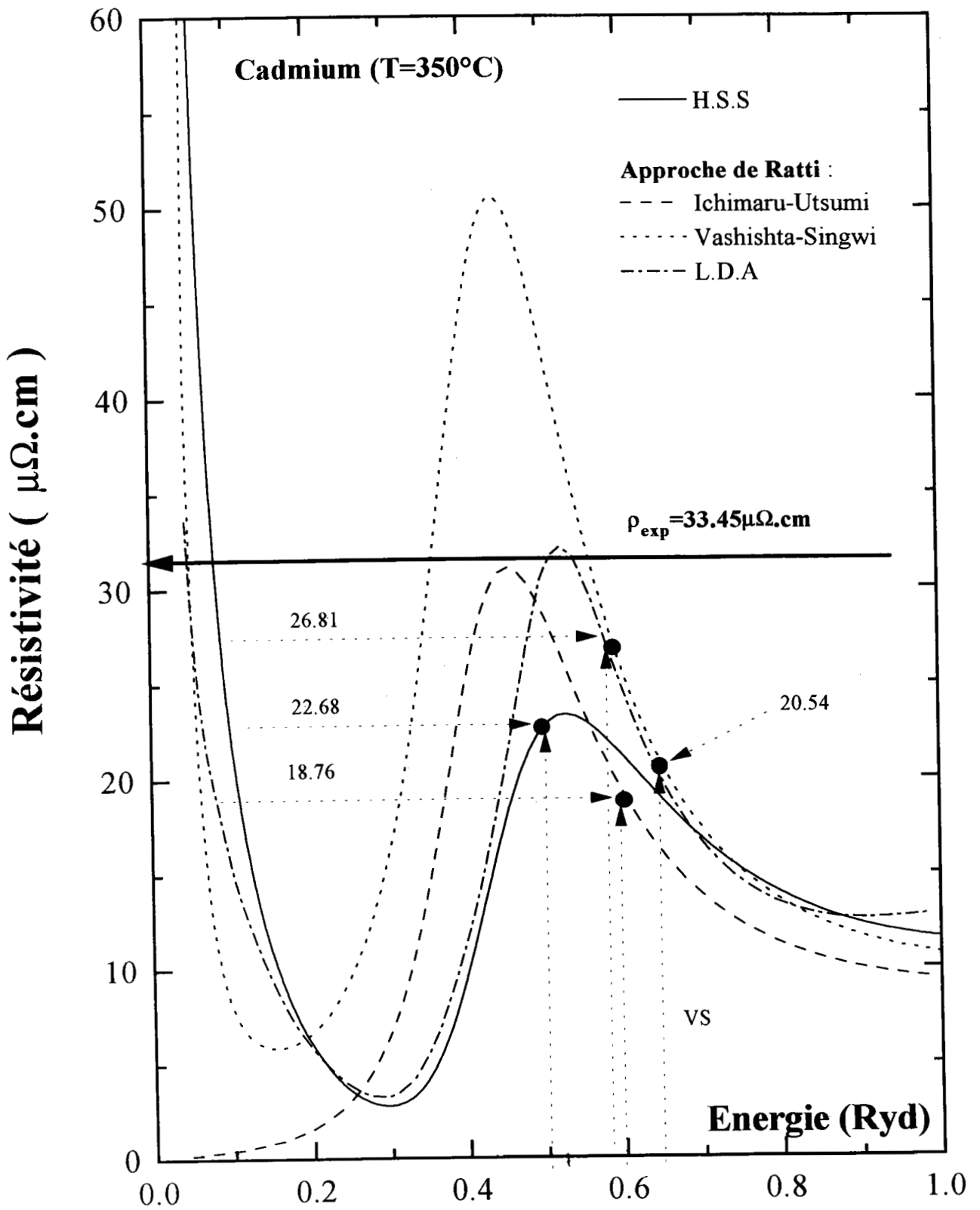
Tableau (3-16) : Valeurs des paramètres permettant le calcul de la résistivité électrique et le P.T.A du Cadmium à  $T=350^\circ C$  (écranage de Ratti sans correction de corrélation du potentiel ionique). Les résistivités et P.T.A sont comparés aux résultats expérimentaux.

Cadmium ( $Z=2$ )	H.S.S	Ichimaru Utsumi	Vashishta Singwi	Expérience
$E_F$ (Ryd)	0.49	0.52	0.58	
$Z^*$	1.879	2.030	2.365	
Résistivité ( $\mu\Omega.cm$ )	22.68	77.76	69.95	33.45
P.T.A ( $\mu V/^\circ C$ )	+2.46	+7.85	+3.17	+0.72

Tableau (3-17) : Valeurs des paramètres permettant le calcul de la résistivité électrique et le P.T.A du Cadmium à  $T=350^\circ C$  (écranage de Ratti avec correction de corrélation du potentiel ionique (écranage de Robinson)). Les résistivités et P.T.A sont comparés aux résultats expérimentaux.

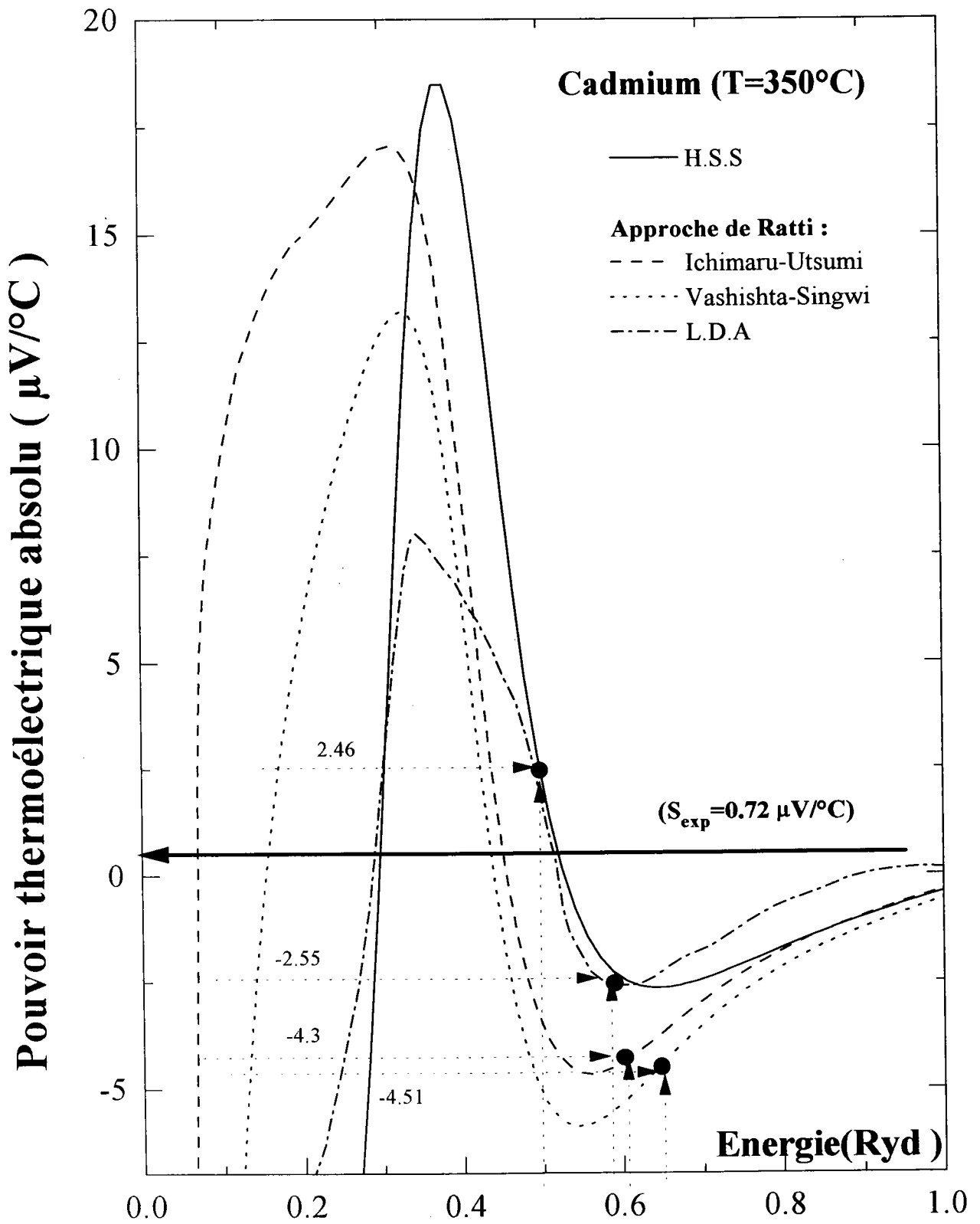


**Figure (3-36) :** Déphasages du **cadmium** à 350°C (écranage de Ratti).

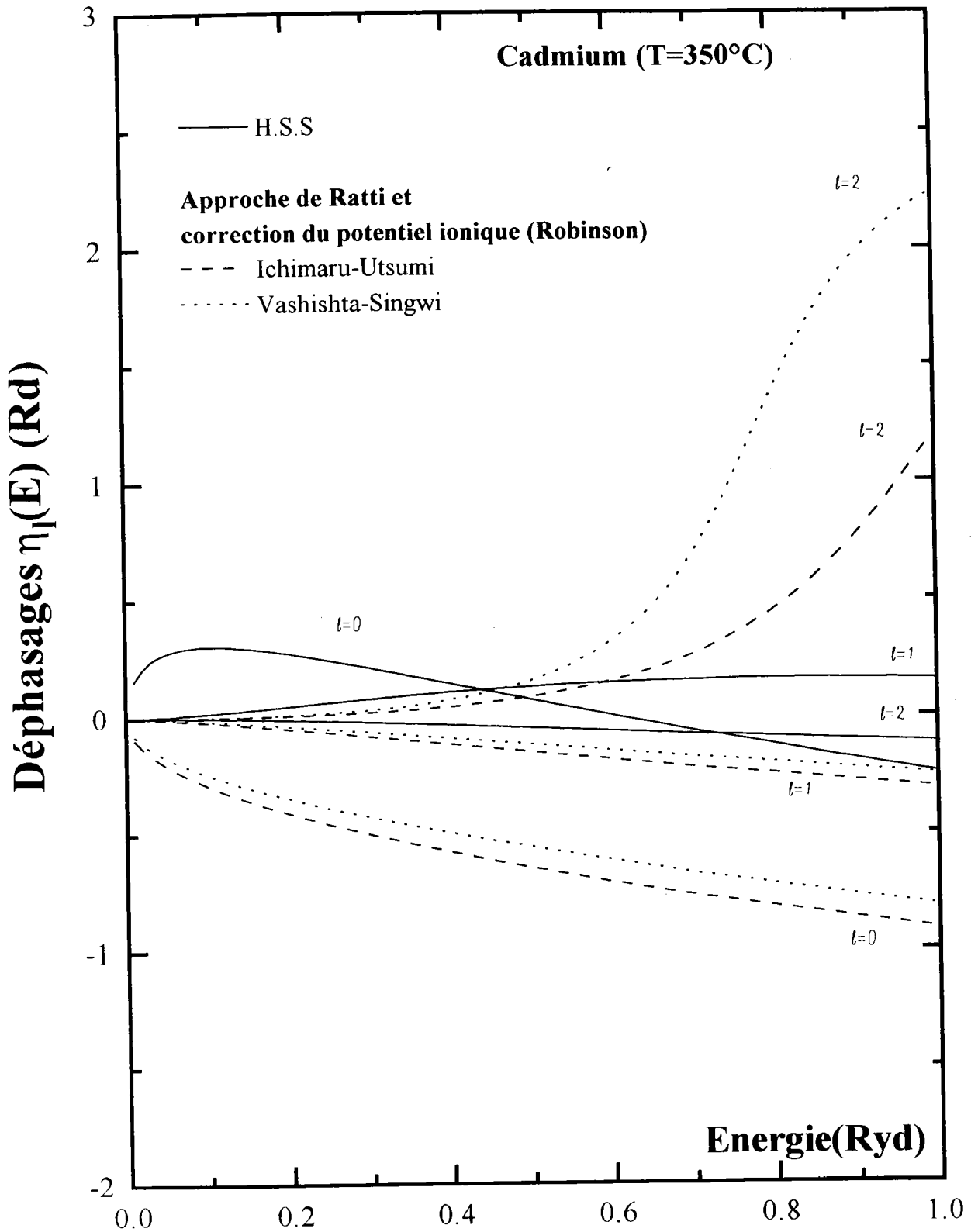


**Figure (3-37) :** Résistivité du cadmium à 350°C (écranage de Ratti).

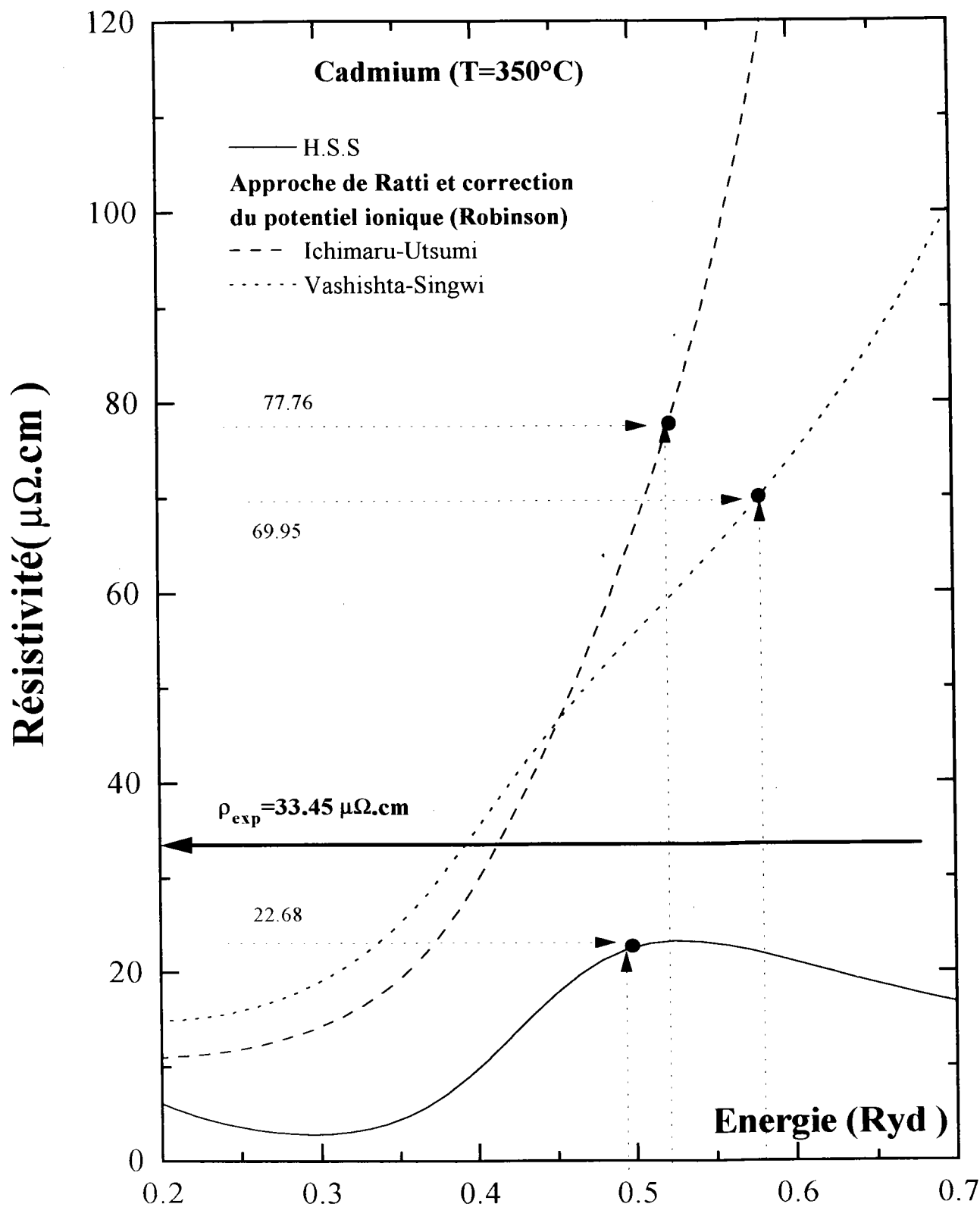




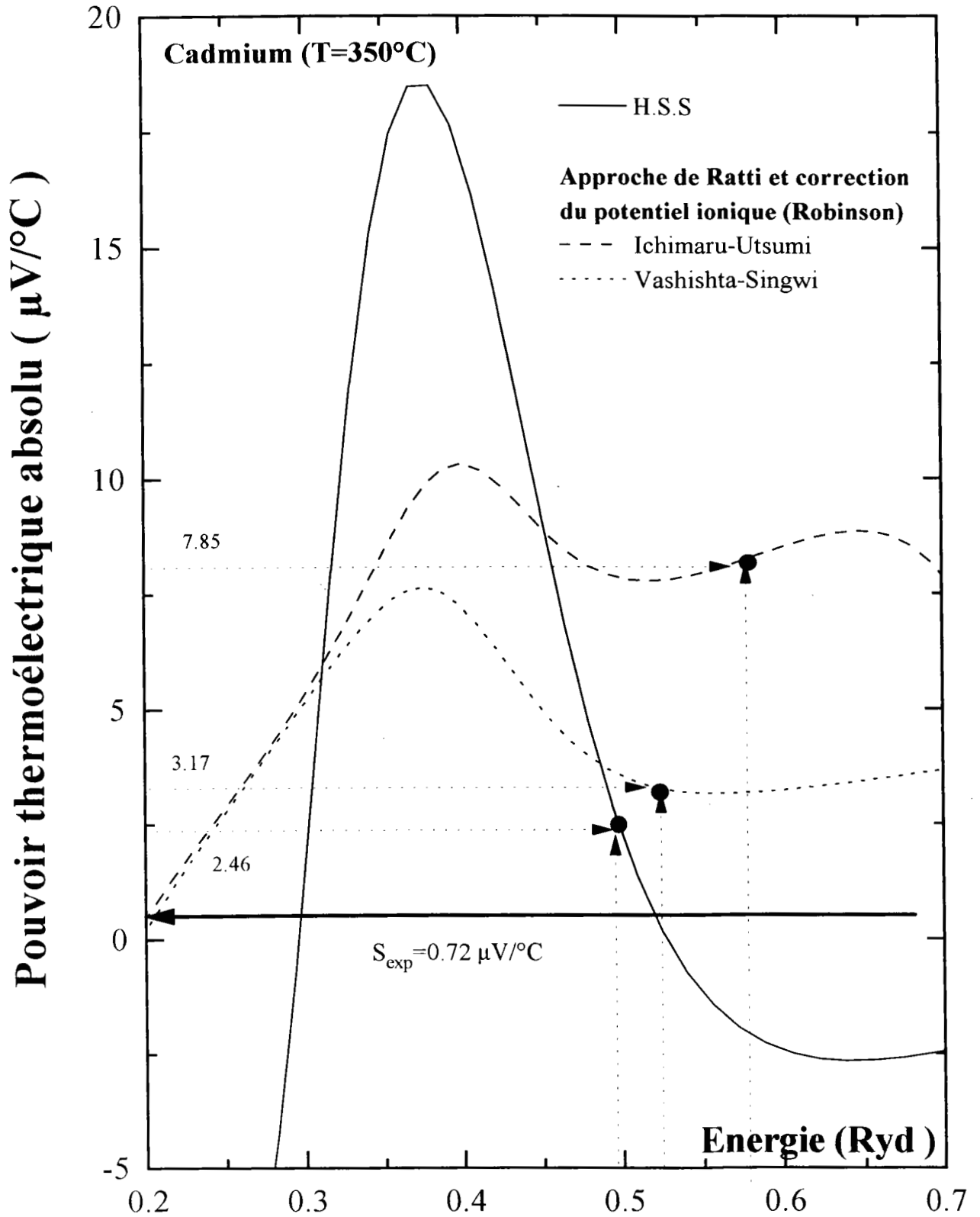
**Figure (3-38) :** Pouvoir thermoélectrique absolu du cadmium à 350°C (écranage de Ratti).



**Figure (3-39) :** Déphasages du cadmium à 350°C (écranage de Ratti avec la correction du potentiel ionique (écranage de Robinson).



**Figure (3-40) :** Résistivité du **Cadmium** à 350°C ( écranage de Ratti avec la correction du potentiel ionique (écranage de Robinson).



**Figure (3-41)** : Pouvoir Thermoélectrique Absolu du **Cadmium** à 350°C  
(écranage de Ratti avec la correction du potentiel ionique  
(écranage de Robinson)).

## 3.8 Résultats expérimentaux

### 3.8.1 Résistivité électrique du Bismuth liquide

La résistivité du bismuth liquide est mesurée du point de fusion ( $272^{\circ}C$ ) à  $1000^{\circ}C$ . Elle est représentée par un polynôme de degré deux :

$$\rho(T_c) = 113.0939 + 5.0489 * 10^{-2}T_c + 0.3036 * 10^{-5}T_c^2$$

avec  $T_c$  est la température en Celsius.

Nos résultats expérimentaux comparés à ceux d'autres auteurs, sont reportés sur la figure (3-42).

On observe pour le bismuth une résistivité qui augmente linéairement avec la température. Nos mesures sont proches de Gasser [52], Ohno et Tamaki [53], Matuyama [2] sur tout le domaine de température étudié. Elles sont en bon accord avec celles de Takeuchi et Endo [46] jusqu'à  $700^{\circ}C$ , la différence avec nos mesures est de l'ordre de  $1.95 \mu\Omega.cm$  soit environ 1.5% en valeur absolu. Au-delà de cette température l'écart atteint 4.5 %. Un écart à peu près identique nous sépare des valeurs de Tomlinson et Richter [54], Roll et Biswas [55] et Halim [56], l'accord est meilleur aux températures plus basses où nous trouvons à peu près les mêmes résultats.

En ce qui concerne les mesures effectuées par Roll et Motz [31], on observe un écart qui augmente de 2.5 % ( $300^{\circ}C$ ) à 2.9 % ( $1000^{\circ}C$ ).

Nous avons reporté, sur le tableau (3-18), les résultats du présent travail comparés aux travaux antérieurs.

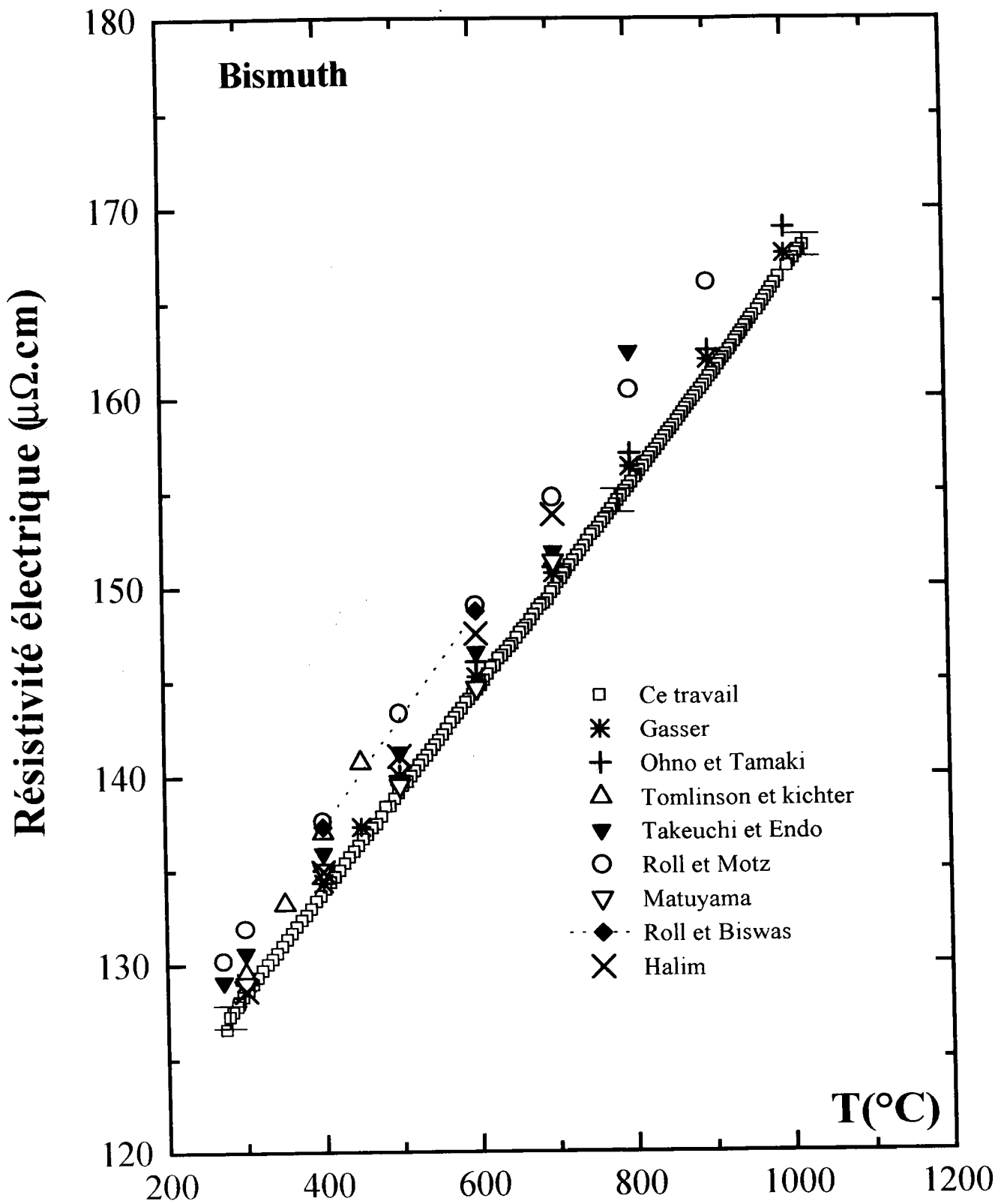


Figure (3-42) : Résistivité expérimentale du **bismuth** liquide pur en fonction de la température.

T(°C)	300	350	400	450	500	600	700	800
Ce travail	128.65	131.33	134.01	136.63	139.09	144.51	149.85	155.47
Gasser	129.1		134.3	137.3	140	145.2	150.7	156.3
Tomlinson et Richter	129.5	133.2	137	140.7				
Takeuchi et Endo	130.6		135.9		141.2	146.5	151.8	162.4
Roll et Motz	131.9		137.6		143.3	149	154.7	160.4
Ohno et Tamaki	129		135		140	146	151	157
Matuyama	129		135		139.5	144.6	151.3	
Roll et Biswas			137.3			148.7		
Halim	128.6		134.9		141.02	147.5	153.8	

Tableau (3-18) : Résistivité électrique du **Bismuth** liquide comparée aux travaux antérieurs.

### 3.8.2 Pouvoir thermoélectrique absolu du Bismuth liquide

Le pouvoir thermoélectrique absolu de bismuth liquide est mesuré de son point de fusion ( $271.3^{\circ}C$ ) jusqu'à  $1000^{\circ}C$ . La variation du pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de la température est représentée par un polynôme de degré deux :

$$S(T_c) = -0.9173 + 5.6331 * 10^{-4}T_c + -0.1395 * 10^{-5}T_c^2$$

où  $T_c$  est la température en Celsius.

Nous avons représenté sur la figure (3-43), la dépendance en température du pouvoir thermoélectrique absolu du bismuth en phase liquide avec celles mesurées par Tougas [50], Marwaha [57], Favier I [58], Halim [56] et Vinckel [11]. les résultats obtenus par Tougas [50], Marwaha [57], Favier I [58] sont corrigés du décalage d'échelle provenant d'une référence de P.T.A trop ancienne (figure (3-3)).

En comparant aux valeurs de Tougas [50] et Favier I [58], nous n'avons pas constaté de grandes différences. A  $357^{\circ}C$ , l'écart est de  $0.72 \mu V/^{\circ}C$  en valeur absolu, et à

557°C il est de  $-0.85 \mu V/^{\circ}C$  pour Tougas [50]. Les valeurs de Marwaha [57] sont situées au-dessus des nôtre, l'écart maximum ne dépasse pas  $0.6 \mu V/^{\circ}C$ . On constate une grande similitude entre nos résultats et ceux obtenus par Halim [56] sur tout le domaine de température étudié. En ce qui concerne nos résultats comparés à ceux obtenus par Vinckel [11], on constate que la courbe de ce dernier est proche de la nôtre, et que l'écart est de l'ordre de  $0.2 \mu V/^{\circ}C$ . Nous avons composé nos résultats à ceux d'autres auteurs sur le tableau (3-19).



T(°C)	Ce travail	Vinckel	Halim	Tougas	Marwaha	Favier I
271	-0.84					-0.18
300	-0.86	-0.57	-0.66		-0.34	
357	-0.89			-0.17		
377	-0.90					-0.34
450	-0.94	-0.72	-0.96			
475	-0.96				-0.23	
500	-1.58	-0.77	-1.04			
550	-1.07	-0.82	-1.13			
557	-1.08			-0.23		
600	-1.10	-0.87	-1.22			
650	-1.14	-0.92	-1.31			
700	-1.20	-0.97	-1.40		-0.50	
750	-1.21	-1.02	-1.49			
800	-1.35	-1.07	-1.58			
850	-1.49	-1.12	-1.67			
900	-1.53	-1.17	-1.76			
950	-1.69	-1.22				

Tableau (3-19) : Pouvoir thermoélectrique absolu du **Bismuth** liquide ( $\mu V/^\circ C$ ) comparé aux travaux antérieurs.

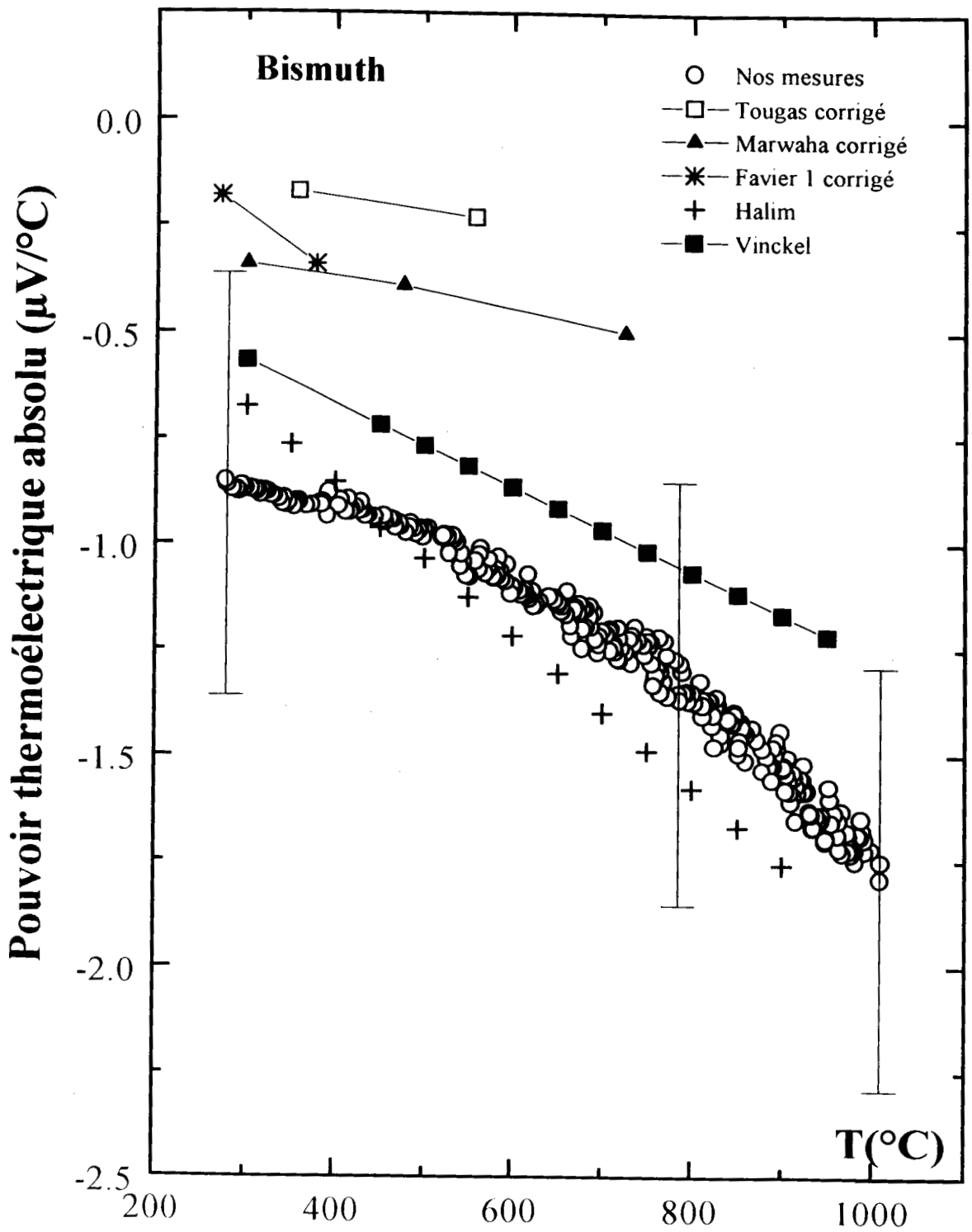


Figure (3-43) : Pouvoir thermoélectrique absolu du **bismuth** liquide pur en fonction de la température.

## 3.9 Interprétation et discussion des résultats

### 3.9.1 Introduction

Dans le cas du bismuth liquide, nous devons envisager le cas où les bandes  $6s^2$  et  $6p^3$  sont séparées, comme semble l'indiquer les expériences de Indlekofer [59] par des mesures de densité d'état par spectroscopie U.V et X (figure 3-44). Nous avons donc choisi de faire des calculs en postulant que  $Z=3$  et  $Z=5$  de façon à examiner l'effet de ce type d'hypothèse sur les propriétés de transport électronique.

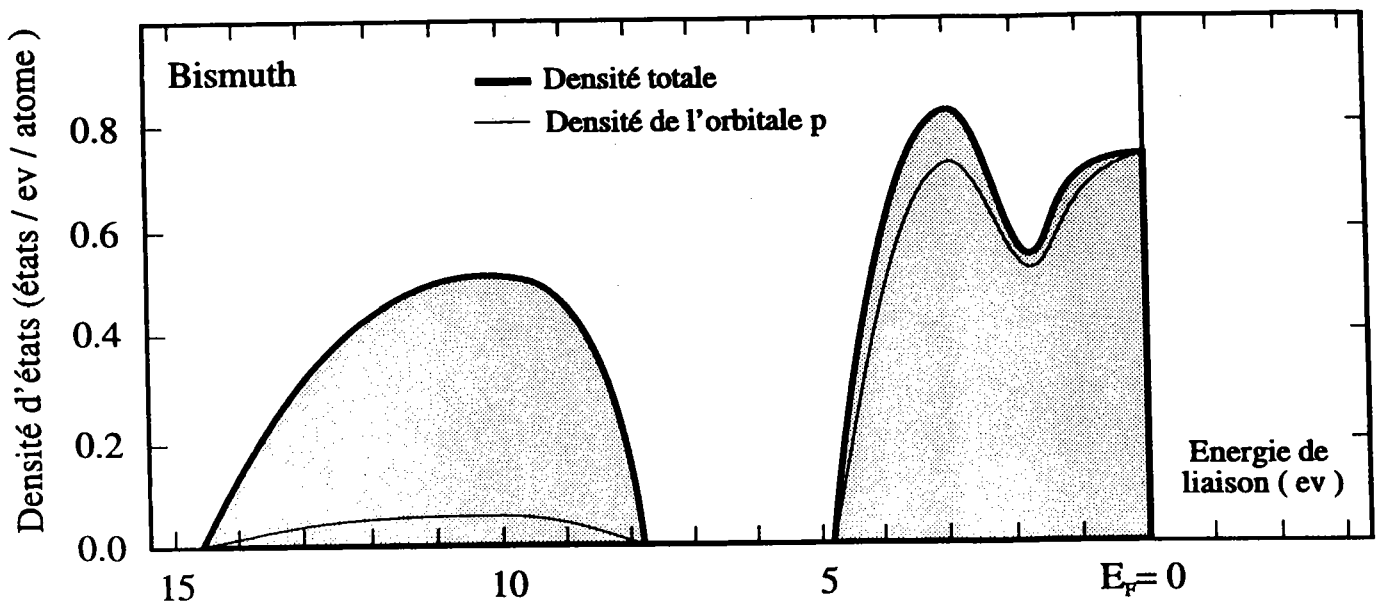


Figure (3-44) : Densité d'états expérimentale du Bismuth liquide d'après Indlekofer

### 3.9.2 Résistivité et P.T.A du Bismuth

Nous avons utilisé la théorie des électrons presque libres de Ziman pour interpréter la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu du bismuth liquide. Nos calculs ont été effectués en utilisant le facteur de structure expérimental mesuré par Waseda [15] pour le bismuth.

Compte tenu de l'importance de l'énergie de fond de bande  $E_B''$  dans le cas du bismuth, nous avons calculé l'énergie de Fermi  $E_F''$  d'une façon autocohérente suivant la méthode proposée par Makradi et al [47]. Ceci consiste à faire varier le potentiel de muffin-tin zéro pour annuler  $E_B$  déterminé par la méthode de Ziman [60] (équation (1-68)).

Nous avons effectué les calculs des propriétés de transport électronique du bismuth liquide suivant trois approches :

- construction d'un potentiel atomique suivant l'approche de Herman-Skilmann-Slater avec correction du terme d'échange suivant la méthode de Robinson et Bassani [20] pour tenir compte des effets de corrélation entre les électrons.
- construction d'un potentiel ionique suivant l'approche de Ratti [21].
- construction d'un potentiel atomique suivant l'approche de Hermann-Skilmann en utilisant la contribution d'échange de Kohn-Sham [16] du pseudo atome neutre. Cet échange a été corrigé en prenant en compte l'approximation de L.D.A [26]. On améliore l'approximation L.D.A en utilisant le plus récent effet d'échange et de corrélation proposé par Perdiew, Burke et Ernzerhof [18].

### Méthode de Hartree-Fock-Slater ; correction de Robinson

Sur la figure (3-45), nous avons représenté les déphasages obtenus en utilisant le potentiel de muffin-tin de l'atome neutre (H.S.S). Nous avons représenté ceux obtenus en introduisant la correction d'échange de Robinson en choisissant la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi [24].

Nous avons utilisé la méthode décrite au paragraphe (1-11-9) ( équation (1-71)) dans le cadre de l'approche d'Esposito [23]. Celle-ci nous ne satisfait pas totalement dans la mesure où elle conduit à une bande de conduction dont le fond de bande a été arbitrairement ajusté sur le zéro de muffin-tin. Dreirach et al.[22] utilisent une bande de conduction dont le fond est décalé de  $E_B$  par rapport à l'énergie de muffin-tin zéro. Cette valeur est calculée suivant une méthode proposée par Ziman [60]. Cette méthode n'est pas non plus totalement satisfaisante d'un point de vue théorique, car la densité d'état est celle d'électrons libres.

Nous nous sommes inspirés des travaux de Delley et Beck [61] pour utiliser une méthode proposée par Makradi [47] qui a effectué une synthèse entre les approches de Dreirach [22] et d'Esposito [23]. Partant de l'approche d'Esposito [23] nous avons calculé les déphasages et l'énergie de fond de bande. Puis nous avons décalé l'énergie de muffin-tin zéro de  $E_B$  et recalculé de nouveau les déphasages et une nouvelle

énergie de fond de bande. Nous avons répété cette procédure jusqu'à une valeur pour laquelle l'énergie  $E_B$  calculée est nulle. Les déphasages obtenus sont reportés sur la figure (3-45).

Nous avons représenté sur la figure (3-46) la résistivité du bismuth en fonction de l'énergie. Nous avons utilisé les valences  $Z=3$  et  $Z=5$  avec la fonction diélectrique de Ichimaru-Utsumi [24]. La prise en compte de la corrélation modifie sensiblement la courbe H.S.S. Nous constatons que la correction de Robinson avec  $Z=3$  donne d'excellents résultats à la fois pour la résistivité et le P.T.A (figure (3-47)). Les valeurs calculées sont indiquées dans les tableaux ((3-20) et (3-21)).

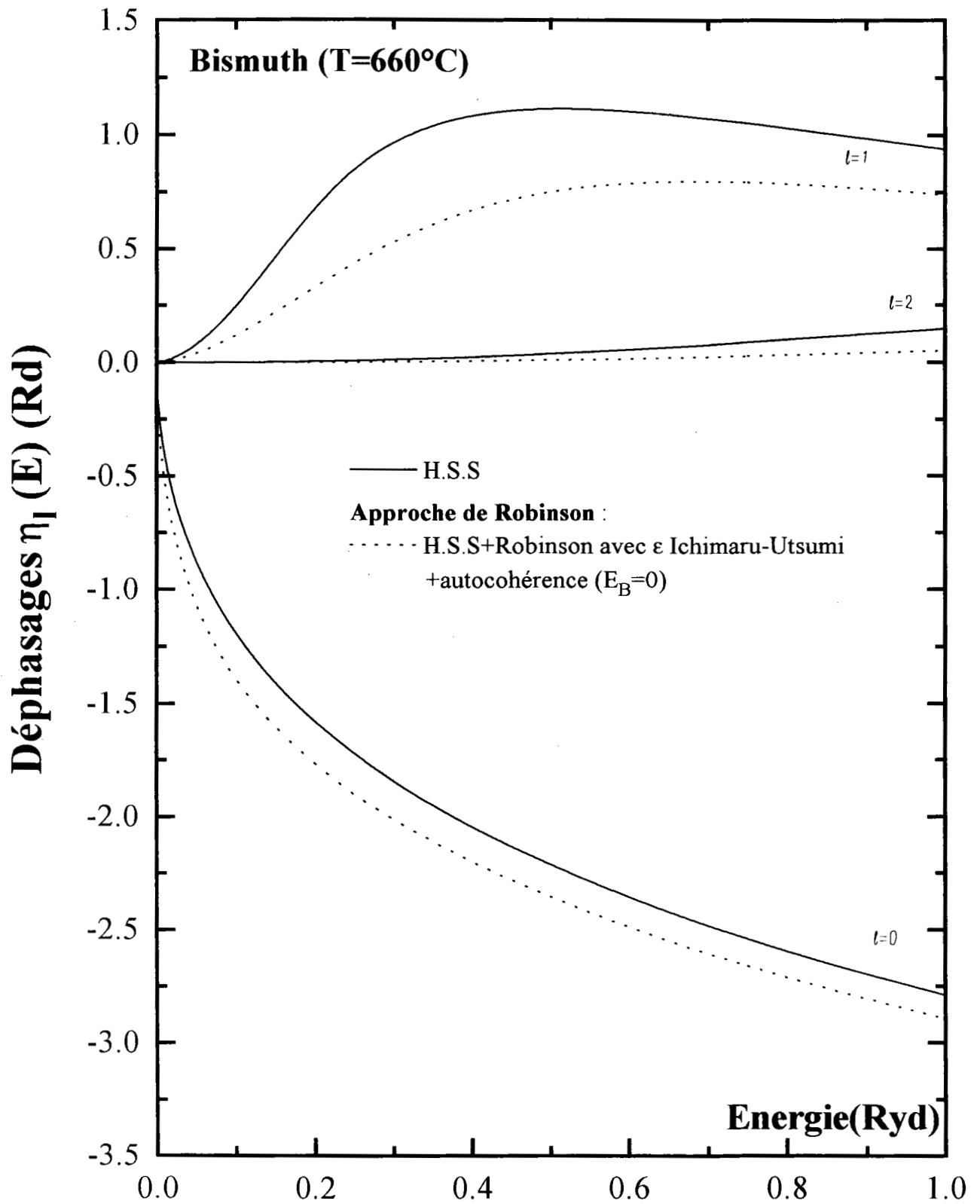
La résistivité est à  $17 \mu\Omega.cm$  de la valeur expérimentale pour une valence du bismuth pris égale à 3 et de  $57 \mu\Omega.cm$  pour une valence de 5. Sur la figure (3-47), nous avons représenté le pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de l'énergie. Les valeurs calculées en prenant  $Z=3$  et  $Z=5$  sont indiquées dans les tableaux ((3-20),(3-21)). Nous constatons qu'avec la correction de Robinson les valeurs obtenues sont proches de la valeur expérimentale. Elles ne sont qu'à  $0.40 \mu V/^\circ C$  dans le cas ou  $Z=3$  et de  $2.05 \mu V/^\circ C$  dans le cas ou  $Z=5$ .

Bismuth ( $Z=3$ )	H.S.S	Ichimaru-Utsumi autocohérence ( $E_B=0$ )	Expérience
$E_F$ (Ryd)	0.44	0.51	
$Z^*$	2.42	3.03	
Résistivité ( $\mu\Omega.cm$ )	169.41	130.72	147.76
P.T.A ( $\mu V/^\circ C$ )	-4.59	-0.71	-1.11

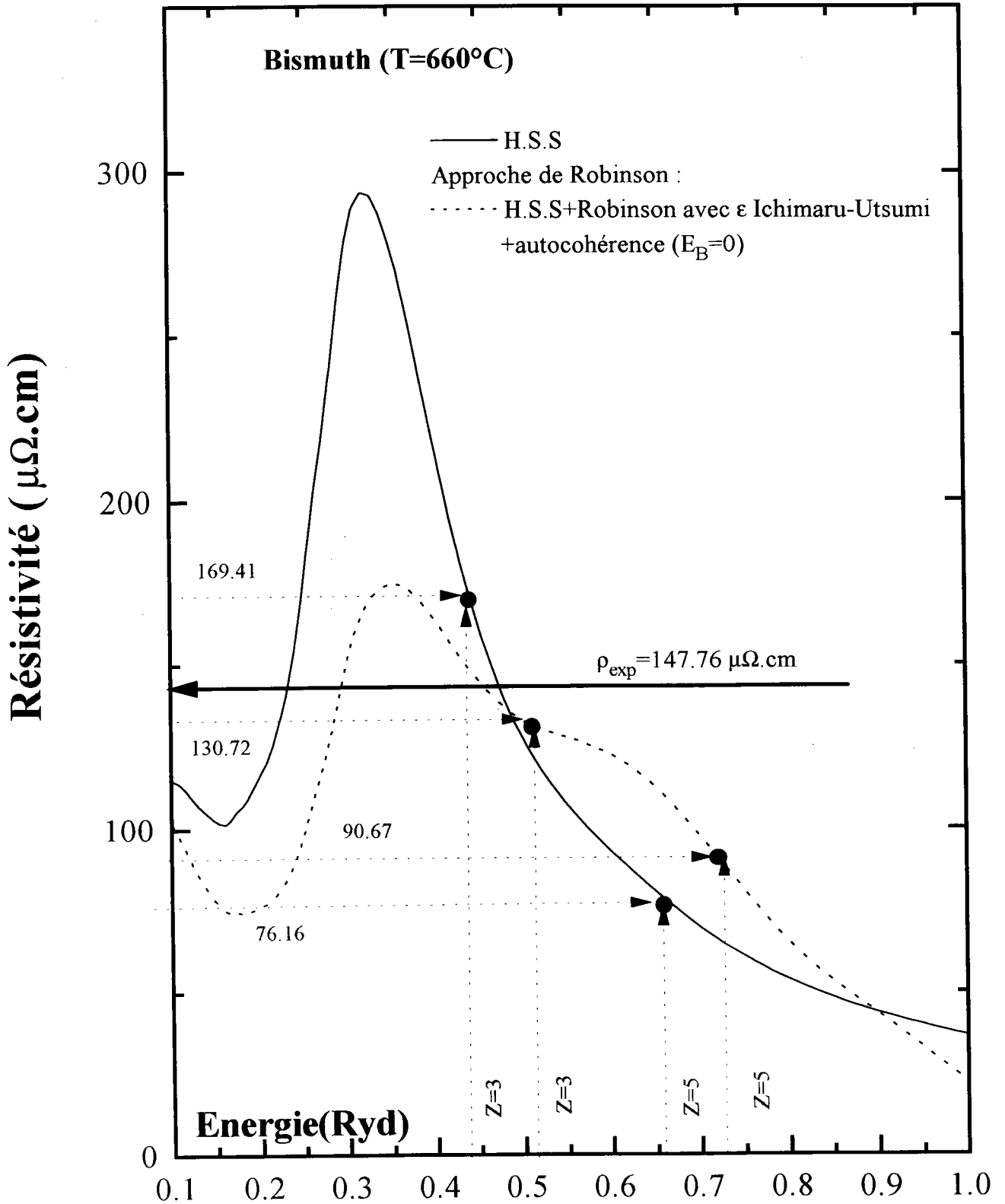
Tableau (3-20) : Valeurs des paramètres permettant le calcul de la résistivité électrique et le P.T.A du Bismuth ( $Z=3$ ) à  $T=660^\circ C$  comparées aux résultats expérimentaux (approche de Robinson avec écrantage de Ichimaru-Utsumi).

Bismuth ( $Z=5$ )	H.S.S	Ichimaru-Utsumi autocohérence ( $E_B=0$ )	Expérience
$E_F$ (Ryd)	0.659	0.721	
$Z^*$	4.432	5.075	
Résistivité ( $\mu\Omega.cm$ )	76.16	90.67	147.76
P.T.A ( $\mu V/^\circ C$ )	-2.48	-3.16	-1.11

Tableau (3-21) : Valeurs des paramètres permettant le calcul de la résistivité électrique et le P.T.A du Bismuth ( $Z=5$ ) à  $T=660^\circ C$  comparées aux résultats expérimentaux (approche de Robinson avec écrantage de Ichimaru-Utsumi).



**Figure (3-45) :** Déphasages du **bismuth** à 660°C pour l'atome neutre :  
 -approche de Herman-Skilmann-Slater ( H.S.S),  
 -approche H.S.S avec terme de corrélation de Robinson,  
 -approche H.S.S avec terme de corrélation de Robinson et autocohérence.



**Figure (3-46) :** Résistivité du **bismuth (Z=3 et Z=5)** à 660°C pour l'atome neutre :  
 -approche de Herman-Skilmann-Slater (H.S.S),  
 -approche H.S.S avec terme de corrélation de Robinson,  
 -approche H.S.S avec terme de corrélation de Robinson et autocohérence.



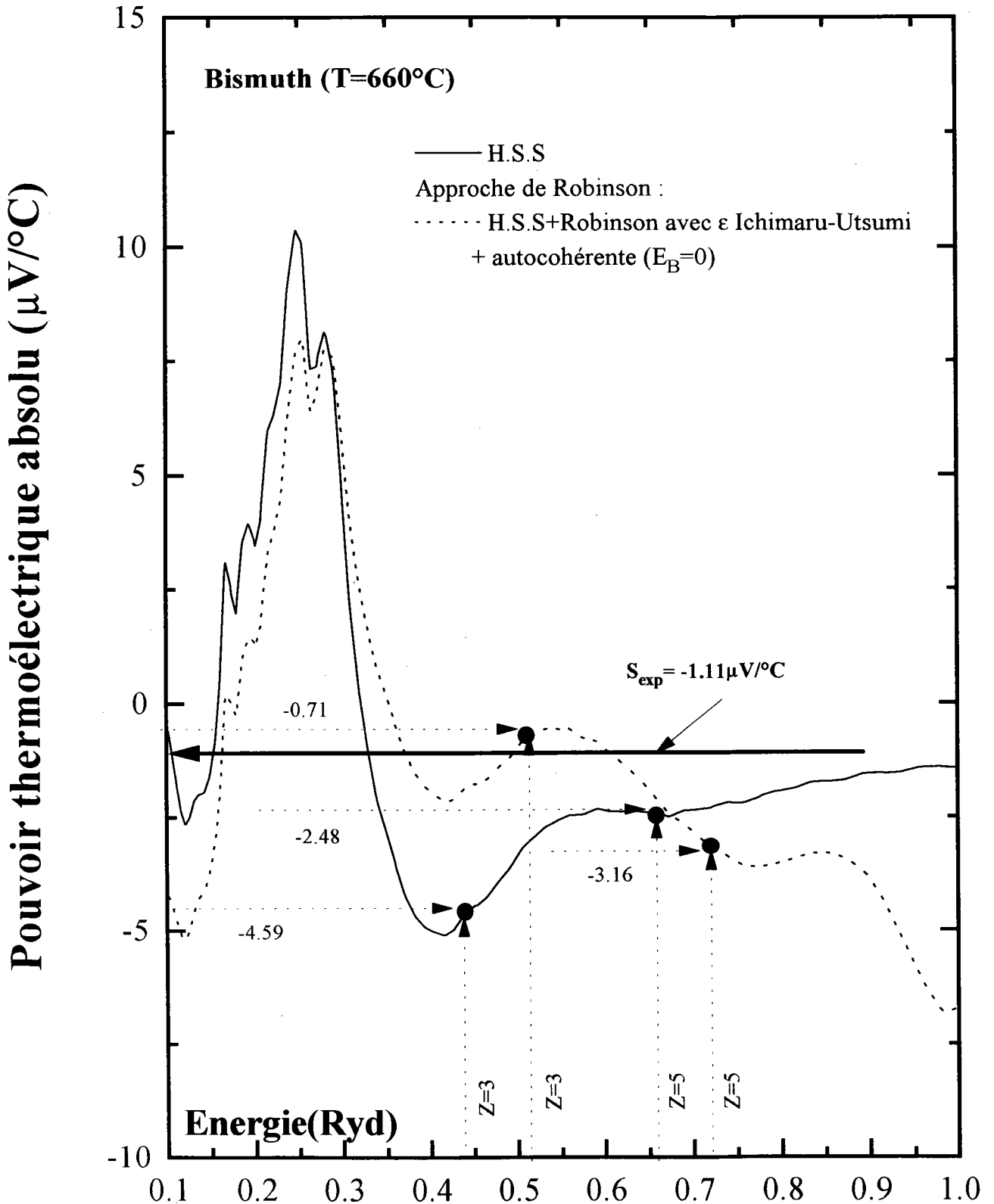


Figure (3-47) : Pouvoir thermoélectrique absolu du **bismuth** ( $Z=3$  et  $Z=5$ ) à  $660^\circ\text{C}$  pour l'atome neutre :

- approche de Hermann-Skilman-Slater (H.S.S),
- approche H.S.S avec terme de corrélation de Robinson,
- approche H.S.S avec terme de corrélation de Robinson et autocohérence.

### Approche de Ratti

Nous avons représenté sur les figures ((3-48) et (3-51)) les déphasages du bismuth avec l'approche de Ratti (potentiel ionique additionné du potentiel des électrons) avec différents écrantages dans le cas de valence  $Z=3$  et  $Z=5$ . Cette comparaison n'avait pas de sens dans l'approche précédente (pseudo atome neutre). Nous avons tracé pour comparaison les courbes de l'atome neutre obtenue par la méthode de Hartree-Fock- Slater (H.S.S).

Nous avons tracé aussi sur les figures ((3-49) et (3-52)) la résistivité du bismuth en fonction de l'énergie avec les deux valences  $Z=3$  et  $Z=5$ . Les résultats numériques sont reportés également dans les tableaux ((3-22) et (3-23)). Les résistivités obtenues avec la correction de Ratti avec la valence  $Z=3$  (figure (3-49)) encadrent la valeur expérimentale suivant les différents écrantages. Avec la valence  $Z=5$  (figure (3-52)) on obtient des valeurs qui sont systématiquement très inférieures à la valeur expérimentale. Sur les figures ((3-50) et (3-53)) nous avons représenté le pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de l'énergie, les valeurs calculées sont indiquées dans les tableaux ((3-22) et (3-23)). L'accord entre les valeurs obtenues et la valeur expérimentale peut être considéré comme satisfaisant et ne sont qu'à  $0.4 \mu V/^{\circ}C$  à  $1.4 \mu V/^{\circ}C$  pour  $Z=5$  et  $2.7 \mu V/^{\circ}C$  à  $3.7 \mu V/^{\circ}C$  dans le cas où  $Z=3$ .

Bismuth ( $Z=3$ )	H.S.S	Ichimaru- Utsumi	Vashishta- Si ngwi	L.D.A	Expérience
$E_F$ (Ryd)	0.44	0.38	0.45	0.43	
$Z^*$	2.42	1.96	2.51	2.31	
Résistivité ( $\mu\Omega.cm$ )	169.41	280.60	126.39	166.29	147.76
P.T.A ( $\mu V/^\circ C$ )	-4.59	-4.83	-3.87	-4.75	-1.11

Tableau (3-22) : Valeurs des paramètres permettant le calcul de la résistivité électrique et le P.T.A du Bismuth ( $Z=3$ ) à  $T=660^\circ C$  comparées aux résultats expérimentaux (**approche de Ratti**).

Bismuth ( $Z=5$ )	H.S.S	Ichimaru- Utsumi	Vashishta- Si ngwi	L.D.A	Expérience
$E_F$ (Ryd)	0.66	0.67	0.73	0.72	
$Z^*$	4.43	4.53	5.12	5.07	
Résistivité ( $\mu\Omega.cm$ )	76.16	69.16	44.93	45.87	147.76
P.T.A ( $\mu V/^\circ C$ )	-2.48	-2.10	-1.58	-1.61	-1.11

Tableau (3-23): Valeurs des paramètres permettant le calcul de la résistivité électrique et le P.T.A du Bismuth ( $Z=5$ ) à  $T=660^\circ C$  comparées aux résultats expérimentaux (**approche de Ratti**).

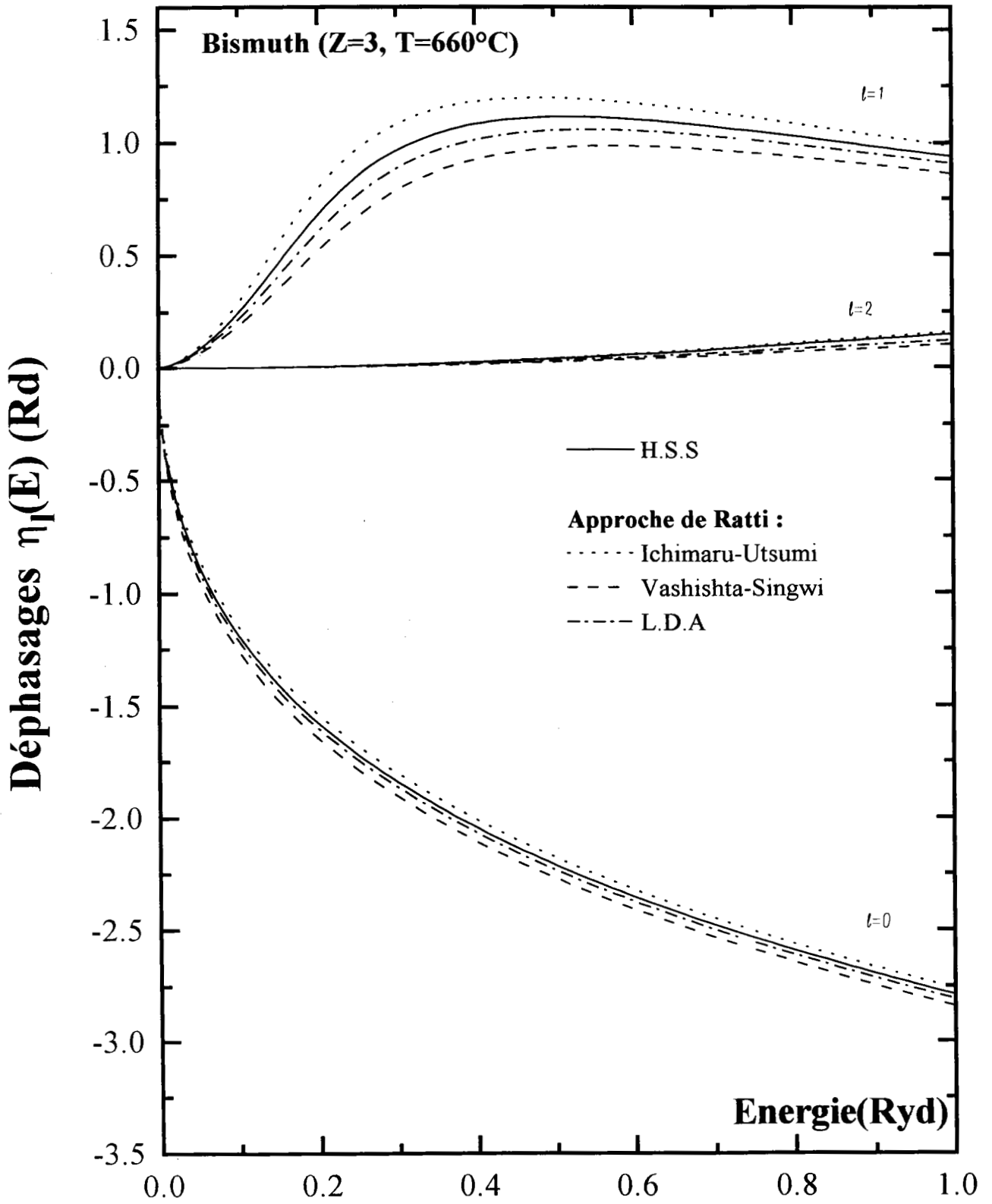
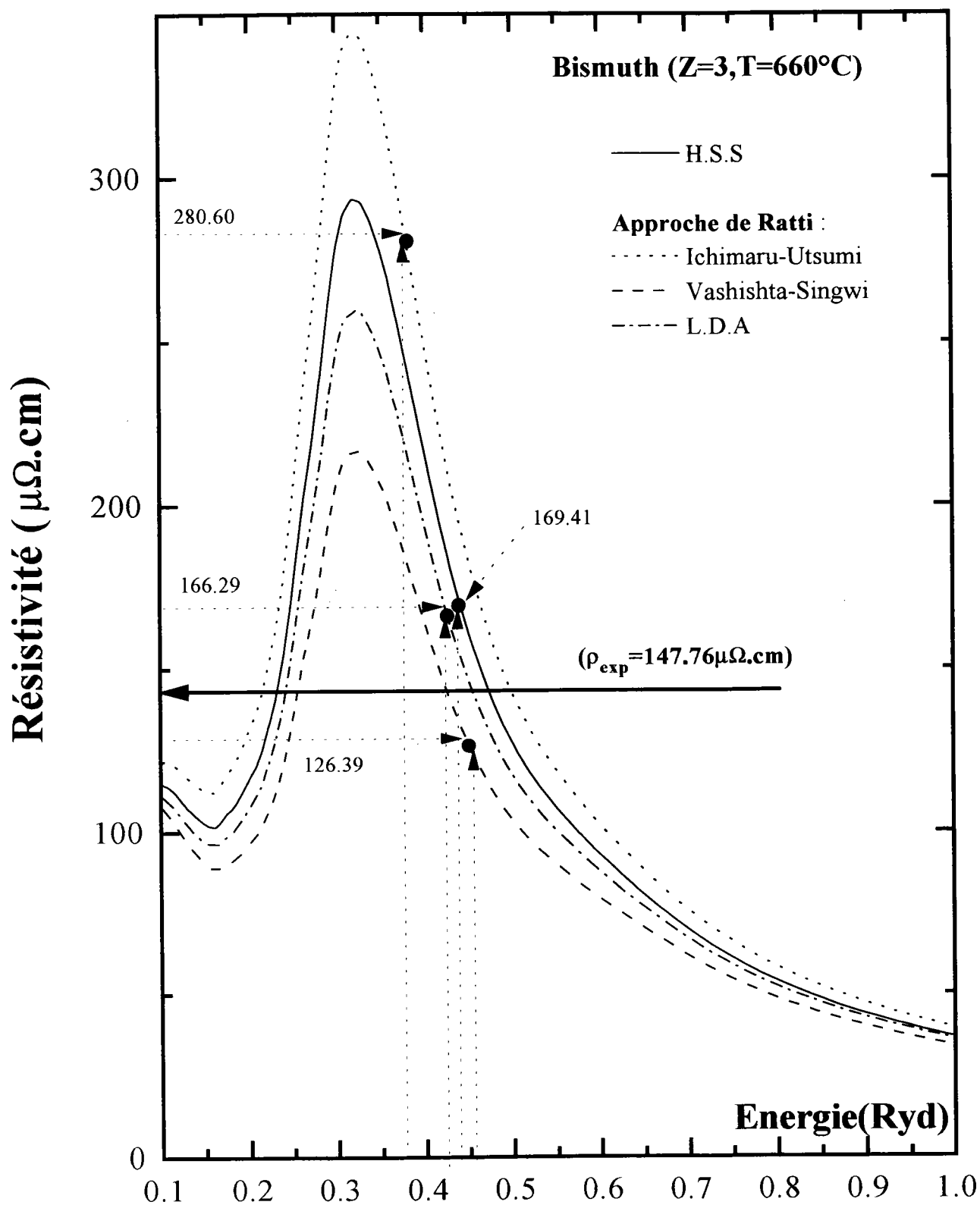
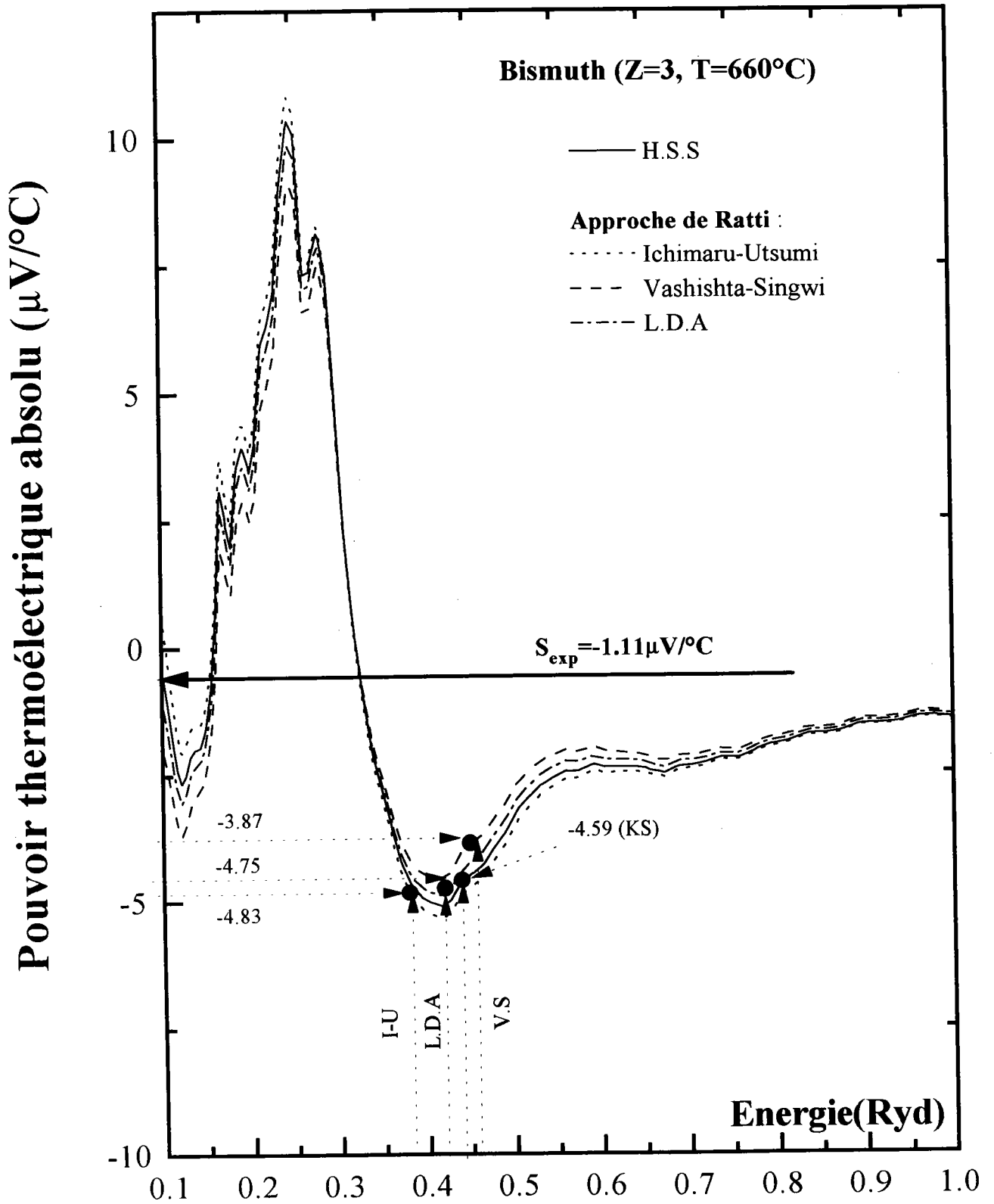


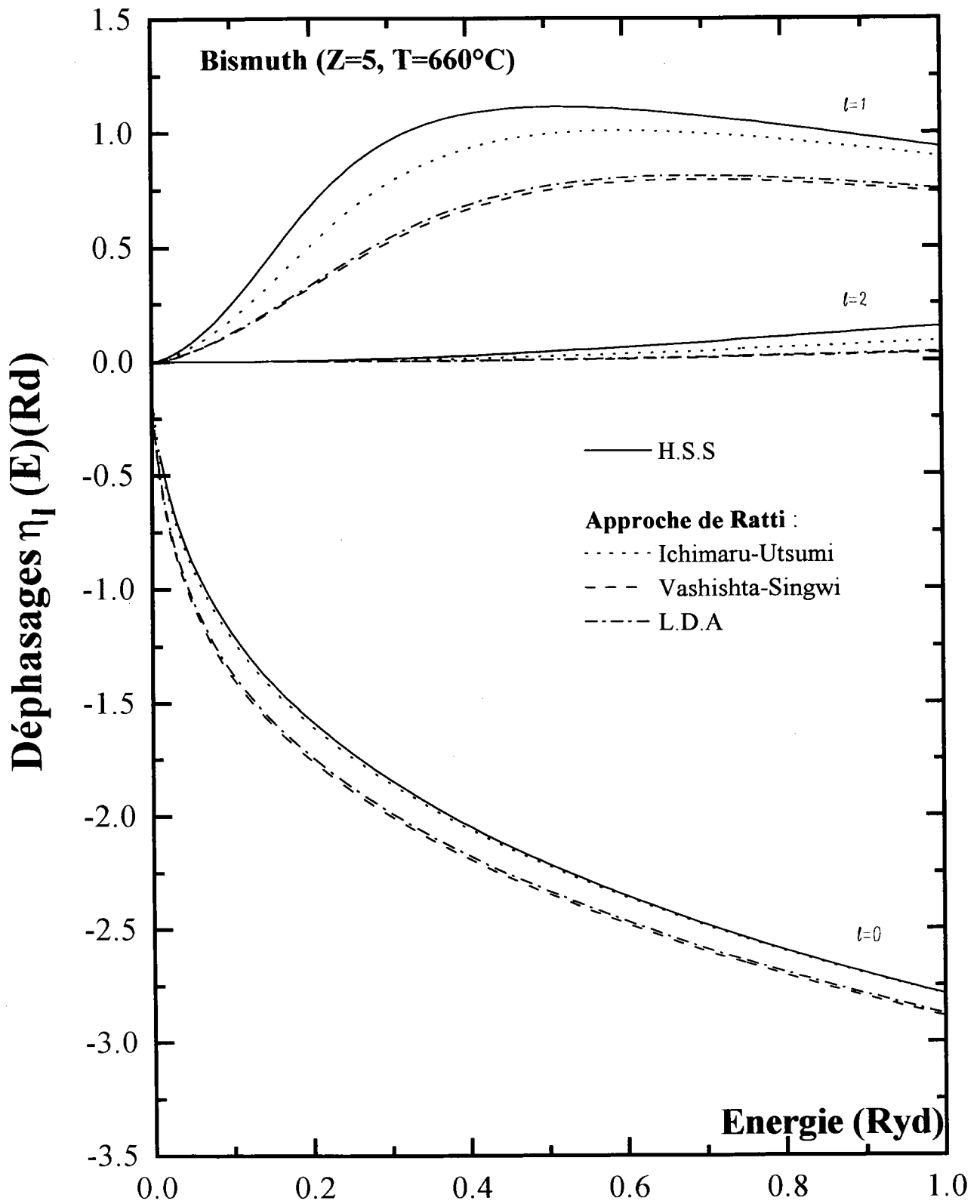
Figure (3-48) : Déphasages du bismuth (Z=3) à 660°C (écranage de Ratti).



**Figure (3-49) :** Résistivité du **bismuth ( $Z=3$ )** liquide en fonction de l'énergie à  $660^{\circ}\text{C}$  (écranage de Ratti).



**Figure (3-50) :** Pouvoir thermoélectrique absolu du **bismuth ( $Z=3$ )** liquide en fonction de l'énergie à  $660^\circ\text{C}$  (écranage de Ratti).



Figure(3-51) : Déphasages du **bismuth** (Z=5) à 660°C (écranage de Ratti).

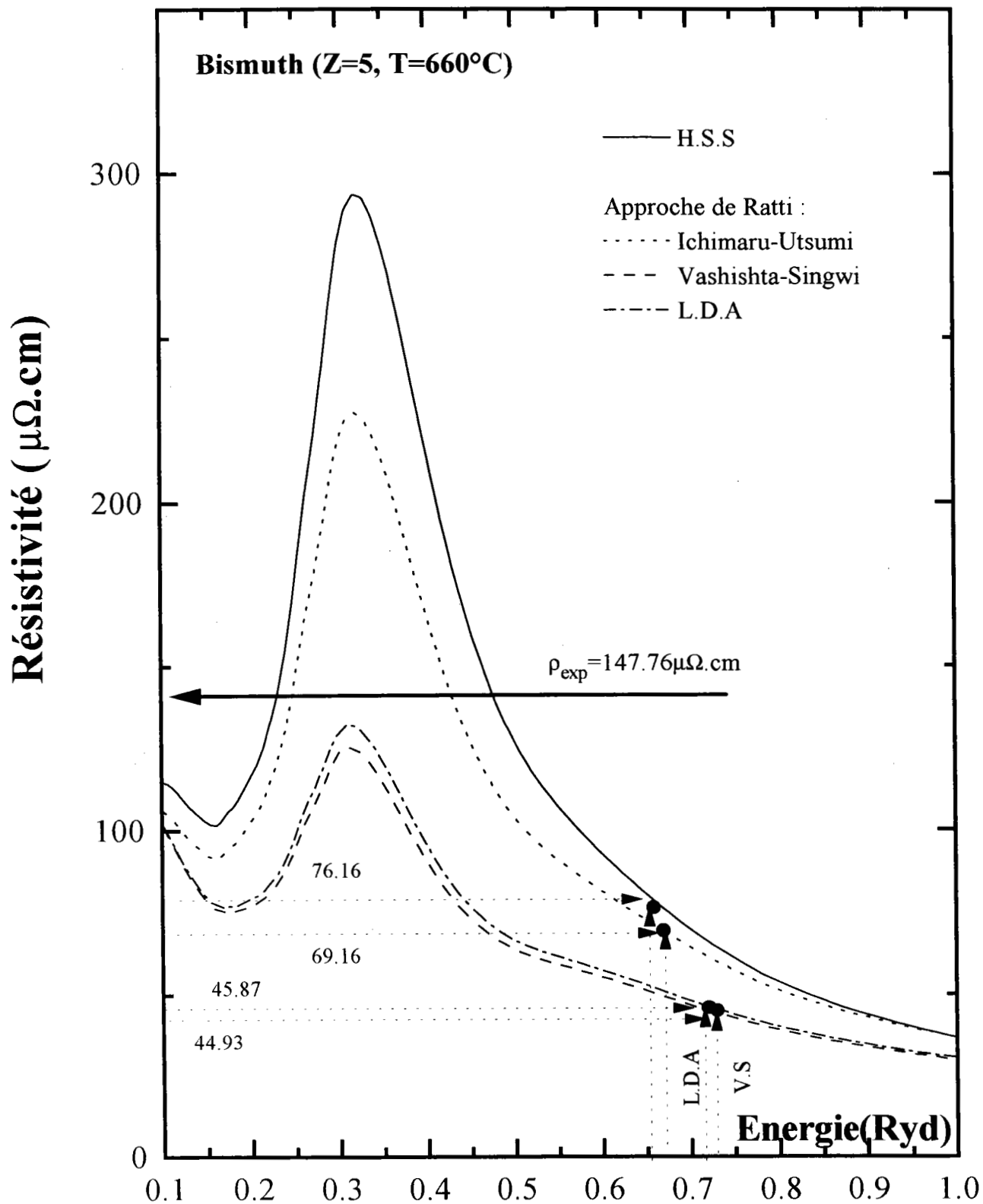
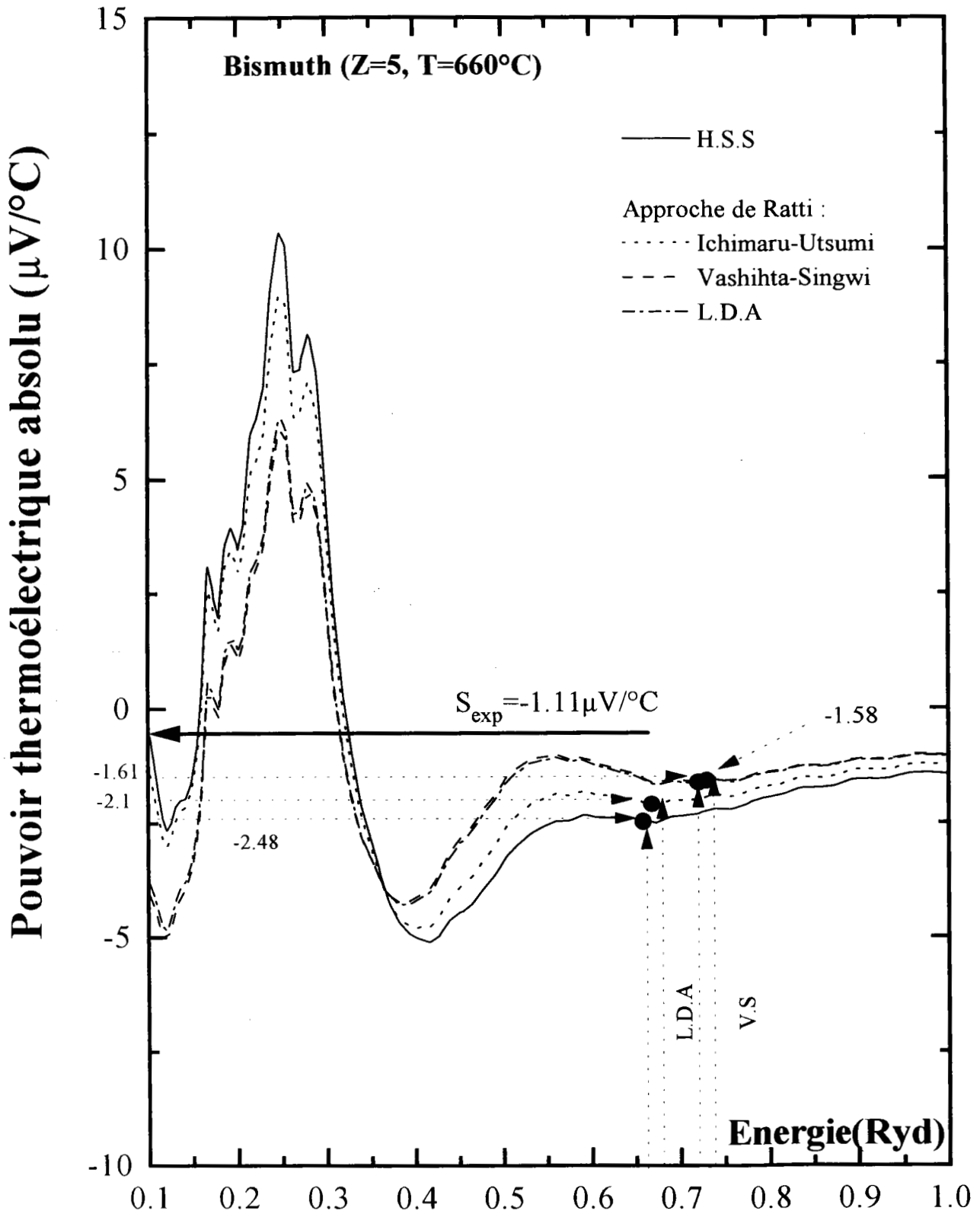


Figure (3-52) : Résistivité du bismuth( $Z=5$ ) à  $660^{\circ}\text{C}$  (écranage de Ratti).





**Figure (3-53) :** Pouvoir thermoélectrique absolu du **bismuth (Z=5)** à 660°C (écranage de Ratti).

### Approximation de Kohn-Sham ; corrections LDA et GGA

Nous avons calculé les déphasages, la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A.) du Bismuth liquide avec des valences de  $Z=3$  et  $Z=5$ . Nous avons utilisé le plus récent effet d'échange et corrélation proposé par Perdiew, Burke et Ernzerhof [18]. Les résultats sont reportés sur les tableau ((3-24)et (3-25)).

Bismuth ( $Z=3$ )	Kohn-Sham	L.D.A	PBE	Expérience
$E_F(Ryd)$	0.45	0.47	0.46	
$Z^*$	2.50	2.67	2.58	
Résistivité( $\mu\Omega.cm$ )	191.25	107.66	167.94	147.76
P.T.A( $\mu V/^{\circ}C$ )	-7.95	-5.89	-7.80	-1.11

Tableau (3-24) : Valeurs comparatives du calcul de la résistivité et du P.T.A du Bismuth à  $T=660^{\circ}C$  comparées aux résultats expérimentaux.

Bismuth ( $Z=5$ )	Kohn-Sham	L.D.A	PBE	Expérience
$E_F(Ryd)$	0.70	0.68	0.71	
$Z^*$	4.85	4.64	4.95	
Résistivité( $\mu\Omega.cm$ )	71.30	56.36	65.82	147.76
P.T.A( $\mu V/^{\circ}C$ )	-5.10	-4.24	-5.03	-1.11

Tableau (3-25) : Valeurs comparatives du calcul de la résistivité et du P.T.A du Bismuth à  $T=660^{\circ}C$  comparées aux résultats expérimentaux.

Nous avons reporté sur la figure (3-54), les déphasages calculés à partir du potentiel de muffin-tin en fonction de l'énergie. L'interprétation de nos mesures est réalisée par un calcul ab initio de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de l'énergie calculés à  $T=660^{\circ}C$  ( figures (3-55) et (3-56)). Les potentiels de muffin-tin utilisés dans ces calculs sont dérivés de la théorie de la fonctionnelle

de la densité (DFT). La contribution du terme d'échange-corrélation au potentiel atomique est obtenu par l'approximation du Gradient Généralisé (GGA) (PBE [18]). On compare ce potentiel total à celui obtenu par l'approximation de la densité locale (L.D.A) et par le potentiel d'échange de Kohn-Sham [16] du pseudo atome neutre. Pour la résistivité, les résultats obtenus sont meilleurs avec la valence  $Z=3$ . En ce qui concerne le P.T.A, les résultats peuvent être considérés comme assez satisfaisants avec les deux valences ( $Z=3$  et  $Z=5$ ). Ces résultats sont compatibles avec la détermination expérimentale de la densité d'état (figure (3-44)).

En conclusion, **nos calculs confirment** les résultats de densité d'états, à savoir **que seuls les électrons p participent à la conduction de l'électricité**. Les approches du pseudo atome neutre corrigé par la contribution de Robinson, de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode de Ratti (potentiel ionique plus potentiel dû aux électrons) conduisent à la même conclusion. Les différences entre les différentes approches ne sont pas significatives. Le meilleur résultat, à la fois pour la résistivité et le P.T.A, est obtenu avec la méthode de Slater corrigée par l'échange et corrélation de Robinson.

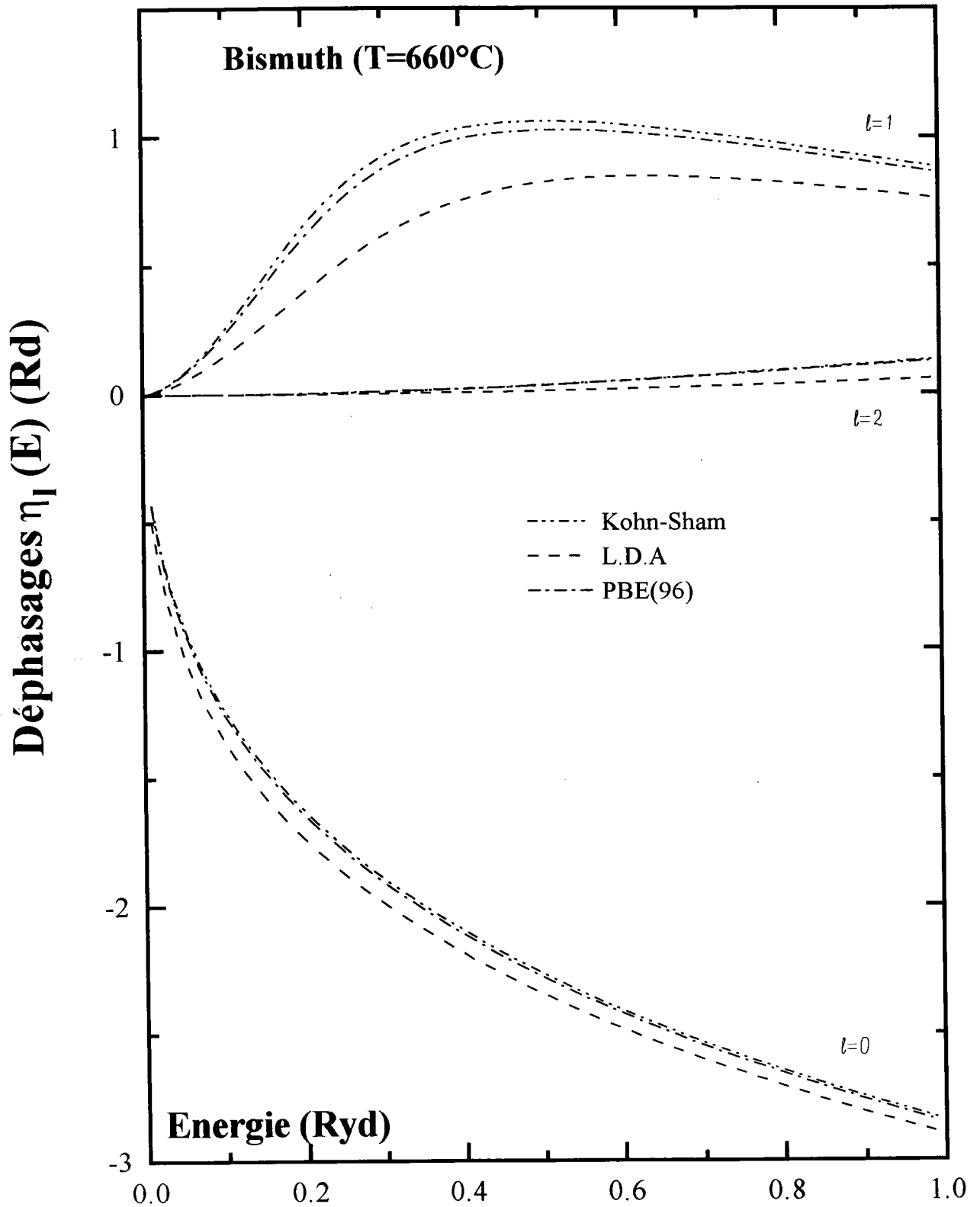
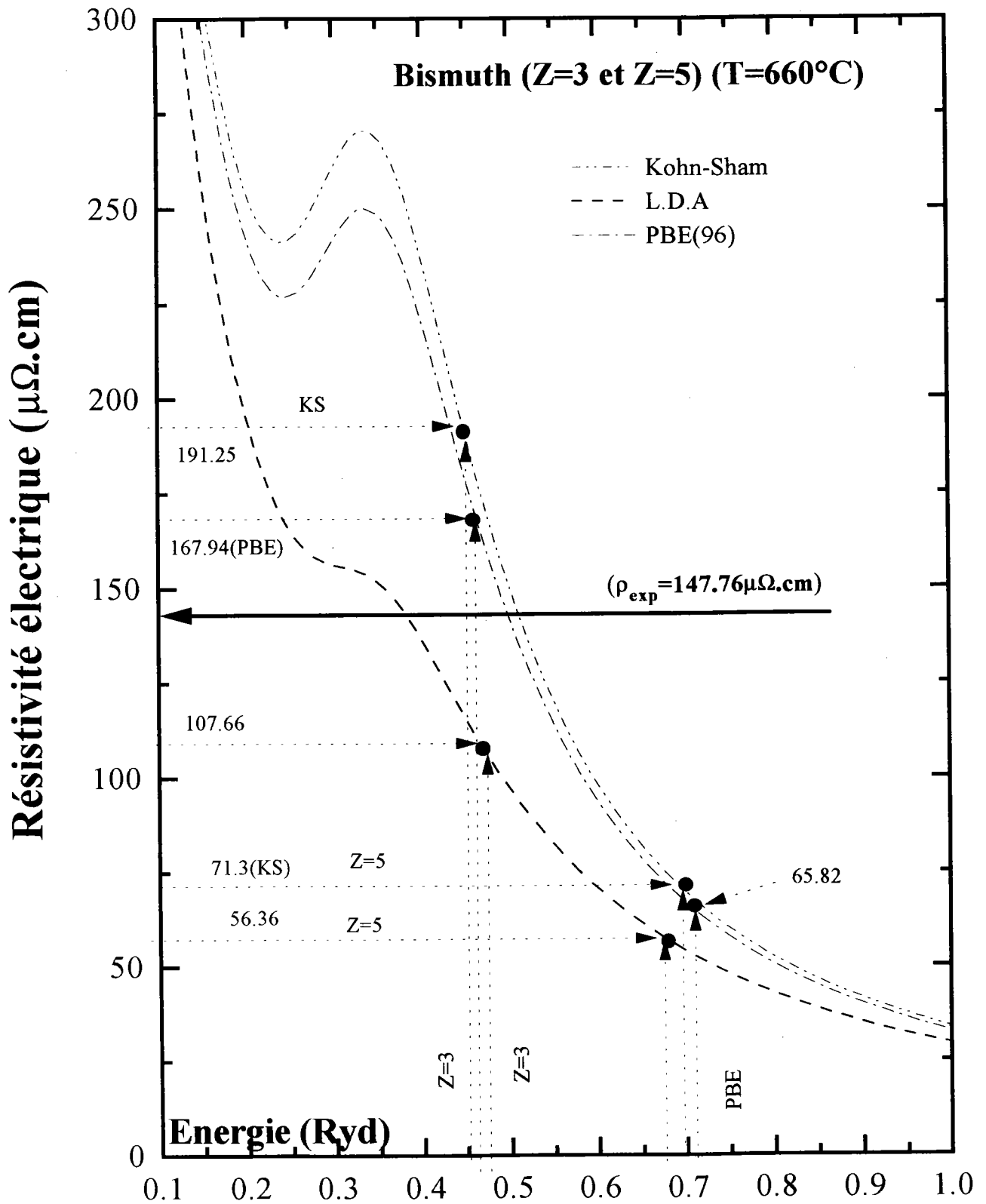


Figure (3-54) : Déphasages du **bismuth** liquide à 660°C obtenus avec différentes approximations.



**Figure (3-55) :** Résistivité du bismuth (Z=3 et Z=5) liquide à 660°C obtenue avec différentes approximations.

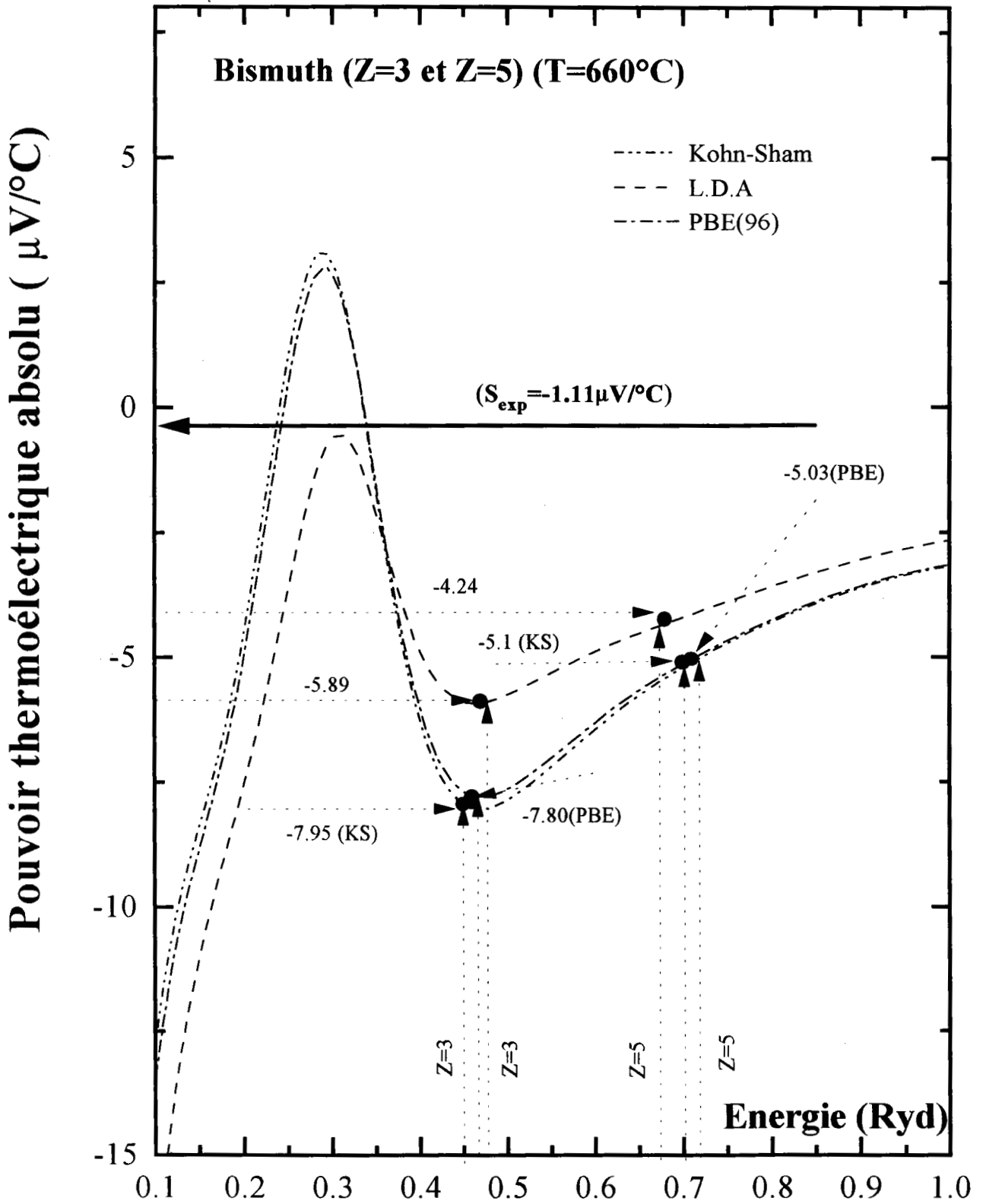


Figure (3-56) : Pouvoir thermoélectrique absolu du bismuth (Z=3 et Z=5) à 660°C obtenu avec différentes approximations.

# Bibliographie

- [1] Ozelton M.W., Wilson J.R. , Prat J. N. ; Rev. Int. Hautes températures.
- [2] Matuyama Y. ; Sci. Rep. Tokoku Univ. , **16**, 447, (1927).
- [3] Kurnakov N.S. , Nikitinski A. I. ; Z. Anorg. Chem. ; **88**, 151, (1914).
- [4] Uemura O. , Ikeda S. ; Trans. Jap. Inst. Met. ; **14**, 351 (1973).
- [5] G. Busch and H. J. Güntherodt, Physics Letters **25A**, number2, (1967).
- [6] Matsuura M., Suzuki K. ; Phil. Mag. ; **31**, 969 (1975).
- [7] Ricker T. , Shauman G. ; Phys. Kondens. Materie; **5**, 31 (1966).
- [8] Laubitz M. J. ; Can. J. of Phys. ; **47**, 2633 (1969).
- [9] Lander J. J. , Phys. Rev. ; **74**, 479 (1948).
- [10] Roberts R. B. , Righini F. , Compton R. C. ; Phil. Mag. ; **B52**, 114 (1985).
- [11] Vinckel. J, Thèse du 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Metz (1994).
- [12] Faber T.E, Ziman J.M, Phil. Mag. **11**, 153 (1965).
- [13] M. K Gardiner, D. Colbourne et C. Norris ; Phil. Mag B **542**,133 (1986).
- [14] G. P. Williams et C. Norris ; Phil. Mag. **34**,851 (1976).
- [15] Waseda Y. ; The Structure of Non Crystalline Materials (1980). Editeur Mc Graw Hill Int. Book Company.
- [16] Kohn W. , Sham L. J. ; Phys. Rev. ; **A1133**, 140 (1965).

- [17] J. P. Perdew and W. Yue, Phys. Rev. **B33**, 8800 (1991).
- [18] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [19] Herman F. C. , Skilman ; Atomic Structure Calculations. (ed. Hall, New-Jersey 1963
- [20] J. E. Robinson, F. Bassani, R. S. Knox, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. Letters **9** (1962)215
- [21] Ratti and A. Jain, J. Phys. F : Metal Phys. **3** (1973) L69.
- [22] Dreirach O. , Evans R. , Güntherodt H. J. et Künzi U. ; J. Phys. F. Metal Phys., **2**, 709, (1972).
- [23] Esposito E. , Ehrenreich H. et Gelatt C. D. ; Phys. Rev B ; **18**, 3913 (1978).
- [24] Ichimaru S. and Utsumi K. ; Phys. Rev. B **24**,7385 (1981).
- [25] Vashishta P. and Singwi K. S. ; Phys. Rev. B **6**,875 (1972).
- [26] Perdew J.P. and Zuger A. ; Phys. Rev. B **23**, 1017 (1981).
- [27] Mukhopadhyay G. , Jain A. et Ratti V. K. ; Solid State Com. ; **13**, 1623-1627 (1973).
- [28] Rahman A. ; Phys. Rev. Lett. **32** (1974) 52; Phys. Rev. **A9**, 1667 (1974).
- [29] Makradi A. ; Thèse du 3<sup>ème</sup> cycle (1997).
- [30] Mayoufi M. ; Thèse de doctorat, Université de Metz (1985).
- [31] Roll A. et Motz H. ; Z. Metallk. **48**, 272 (1957).
- [32] E. Scala and W. D. Robertson, Transactions Aime, p : 1341-1147 (1953).
- [33] N. E. Cusack; Rep. Prog. Phys. **26**,361 (1963).
- [34] A.Bath , and K.Kleim, Solid State Comm. **20**, 365 (1976).
- [35] A. S. Marwaha, N. E. Cusack, Phys. Lett. **22**, 556 (1966).



- [36] G. Etherington, C. N. J. Wagner ; *Journal of Non-Crystalline Solids* **62**, 325-330 (1984).
- [37] Ziman J.M, *Phil Mag.* **6**, 1013 (1961).
- [38] Liody P. ; *Proc. Phys. Soc.* ; **90**, 207 (1967).
- [39] M Bestandji, A Makradi, H. Chaaba, A Ben Moussa and J. G. Gasser ; *J. Phys. : Condens. Matter* **11**, 8793-8806 (1999).
- [40] W. Jank and J. Hafner ; *Physical Review B* Volume **42**, Number 11 , 6926-6938 (1990).
- [41] Gasser J.G; Thèse d'état, p 160 (1982).
- [42] Itami T. et Shimoji M. ; *Phil. Mag.* **25**, 1361 (1972).
- [43] Takeuchi S. et Ikeda S. ; *Nippon Kinzoku Gakkaishi* **32**, 607, (1968).
- [44] Miller E. , Paces J. et Komarek K. L. ; *Trans. A. I. M. E.* **230**, 1557, (1964).
- [45] Busch G. et Tièche Y. ; *Phys. Kondens. Mat.* **1**, 78, (1963).
- [46] Takeuchi S. et Endo H. ; *Trans. J. I. M.* **3**, 30, (1962).
- [47] A. Makradi , J.G. Gasser, M. Bestandji ; *Journal of Non-Crystalline Solids* **250-252**, 301-308 (1999).
- [48] C. C. Bradley Royal society Mond Laboratory, Cambridge. (1962).
- [49] D. M. North and C. N. J. Wagner; *Phys. Lett.* **30A**, 440-441 (1969).
- [50] R. Tougas, *Physics and chemistry of liquids.* **Vol. 2.** pp. 13-18 (1970).
- [51] Animalu A. O. E. ; *Phil. Mag.* **11**,379 (1965).
- [52] Gasser, J. G, Thèse d'état p 200 (1982).
- [53] Ohno S. et Tamaki S. ; *J. Phys. Soc. Jap.* **38**, 538 (1975)
- [54] Tomlinson J. L. et Lichter B. D. ; *Trans. A. I. M. E.* **245**, 2261 (1969)
- [55] Roll A. et Biswas T. K. ; *Z. Metallk* **55**, 794 (1964).

- [56] Halim. M. H, thèse du 3<sup>ème</sup> cycle (1991).
- [57] Marwaha A. S. : Adv. Phys. T. **16**; 617 (1972).
- [58] Favier J. J. ; Thèse d'état, Grenoble (1977).
- [59] Indlekofer G. ; Thèse ; Universität Basel (1987).
- [60] Ziman J. M. ; Proc. Phys. Soc. ; **91**, 701 (1967).
- [61] B. Delley and H. J. Beck ; Phys. F : Metal Phys. **9**, 517 (1979).

# Chapitre 4

**Résistivité et pouvoir thermoélectrique  
absolu des alliages métalliques liquides  
Ag-Zn, Ag-Cd, Bi-Zn.**

# Table des Matières

<b>4</b>	<b>Résistivité et P.T.A. des alliages métalliques liquides Ag-Zn, Ag-Cd, Bi-Zn : Résultats expérimentaux et discussion.</b>	<b>166</b>
4.1	Introduction . . . . .	166
4.2	Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu des alliages Ag-Zn et Ag-Cd . . . . .	166
4.2.1	Introduction . . . . .	166
4.3	Résultats expérimentaux de l'alliage Ag-Zn . . . . .	167
4.3.1	Résistivité électrique de l'alliage Ag-Zn . . . . .	168
4.3.2	Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Ag-Zn . . . . .	171
4.4	Interprétation théorique . . . . .	175
4.4.1	Résistivité électrique, P.T.A et leurs coefficients de température	175
4.5	Résultats expérimentaux de l'alliage Ag-Cd . . . . .	181

4.5.1	Résistivité électrique de l'alliage Ag-Cd . . . . .	181
4.5.2	Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Ag-Cd . . . . .	185
4.6	Interprétation théorique . . . . .	189
4.6.1	Résistivité électrique et son coefficient de température . . . . .	189
4.6.2	Pouvoir thermoélectrique absolu et son coefficient de température	190
4.7	Résultats expérimentaux de l'alliage Bi-Zn . . . . .	194
4.7.1	Résistivité électrique de l'alliage Bi-Zn . . . . .	194
4.7.2	Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Bi-Zn . . . . .	200
4.8	Interprétation théorique . . . . .	203
4.8.1	Résistivité électrique et son coefficient de température . . . . .	203
4.8.2	Pouvoir thermoélectrique absolu et son coefficient de température	206

**Bibliographie****209**

## chapitre 4

# Résistivité et P.T.A. des alliages métalliques liquides Ag-Zn, Ag-Cd, Bi-Zn : Résultats expérimentaux et discussion.

### 4.1 Introduction

Notre étude s'est portée sur des alliages entre métaux divalents et métaux nobles d'une part (Argent-Zinc et Argent-Cadmium) et pentavalent-divalent d'autre part (Bismuth-Zinc). Pour chaque alliage, nous avons présenté les résultats expérimentaux et les avons comparés aux calculs fait à partir des modèles théoriques décrits au premier chapitre .

### 4.2 Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu des alliages Ag-Zn et Ag-Cd

#### 4.2.1 Introduction

Les propriétés de transport électronique des alliages Ag-Zn et Ag-Cd n'ont jamais été étudiées auparavant à notre connaissance en raison des difficultés liées à la tension de vapeur élevée du zinc et du cadmium. En effet, le point d'ébullition du zinc est

de  $906^{\circ}\text{C}$  et celui du cadmium est de  $765^{\circ}\text{C}$  tandis que le point de fusion de l'argent n'est atteint qu'à  $960^{\circ}\text{C}$ .

La résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique absolu du zinc et du cadmium et de leurs alliages d'argent ont été mesurés à partir de leur point de fusion jusqu'à  $910^{\circ}\text{C}$  et  $920^{\circ}\text{C}$  respectivement.

Les métaux nobles et les polyvalents de valence supérieure ou égale à 3 ont un coefficient de température de la résistivité positif. Les divalents ont un coefficient de température de la résistivité négatif. Il est donc particulièrement intéressant d'étudier le comportement des alliages de ces métaux. En général les métaux normaux ont un P.T.A négatif et un coefficient de température négatif. Le P.T.A des divalents et des nobles est positif. Le coefficient de température du P.T.A est négatif pour les métaux nobles, positif pour les divalents. Nous avons pu montrer que le P.T.A du cadmium change de pente à haute température et le P.T.A devient même négatif.

### 4.3 Résultats expérimentaux de l'alliage Ag-Zn

Le diagramme de phase du système Ag-Zn a été publié par Massalski et al.[1]. Il est reproduit sur la figure (4-1). Les mesures de résistivité électrique et de pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A.) ont été effectuées sur tout le diagramme de phase du liquidus jusqu'à une température de  $910^{\circ}\text{C}$ . A notre connaissance aucune mesure de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu n'a été effectuée sur cet alliage liquide. Toutes les valeurs ont été mesurées d'une manière continue et automatique. Les alliages ont été obtenus en mélangeant de l'argent et du zinc purs de pureté 99.999% et 99.998% respectivement et ont été fournis par Johnson-Matthey ).

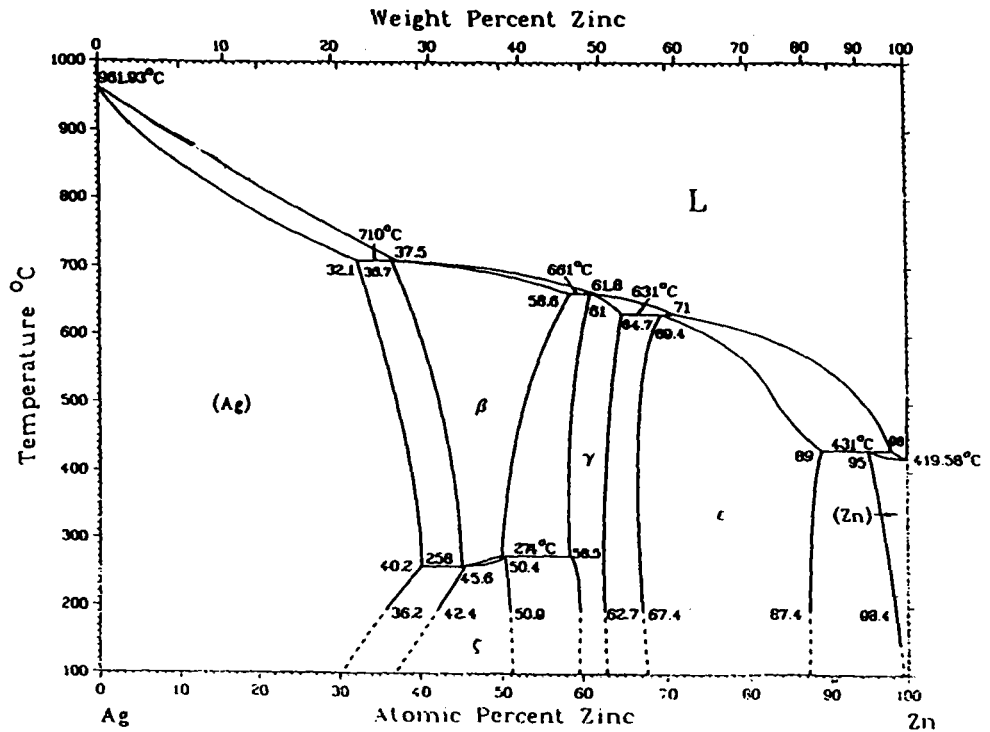


Figure (4-1) : Diagramme de phase de l'alliage binaire Ag-Zn.

### 4.3.1 Résistivité électrique de l'alliage Ag-Zn

Sur la figure (4-2), nous avons représenté les résultats de la résistivité en fonction de la température pour différentes concentrations. L'évolution de la résistivité avec la température est une forme parabolique pour le zinc pur. Ce comportement reste le même pour les alliages, à l'exception de l'argent pur qui présente une variation linéaire et une pente positive. Dans le domaine de température étudié, tous les alliages ont un coefficient de température négatif sauf pour la concentration de 90 % d'argent qui devient positif (figure 4-4)). Au voisinage du point de fusion, la résistivité du zinc pur présente une pente négative. Sa valeur algébrique augmente avec la température et devient positive.

La résistivité de l'alliage passe par un maximum à 50 % at. d'argent puis décroît jusqu'à l'argent pur. Les résistivités expérimentales ont été ajustées par des polynômes du deuxième degré dont les coefficients pour chaque concentration sont indiqués dans le tableau (4-1).



$X_{Ag}$	$a_0$ $\mu\Omega.cm$	$a_1 * 10^2$ $\mu\Omega.cm/^\circ C$	$a_2 * 10^5$ $\mu\Omega.cm/^\circ C^2$
0.0	43.8464	-2.2507	1.4865
0.1	53.9246	-3.4384	1.9174
0.2	60.4420	-4.2297	2.1831
0.3	63.1533	-4.1415	2.0139
0.4	70.8334	-5.0695	2.4447
0.5	74.6905	-5.0816	2.4941
0.6	63.2174	-3.2381	1.4550
0.7	60.8319	-3.1513	1.4901
0.8	57.9272	-3.0870	1.6538
0.9	56.3775	-3.3034	1.9830
1.0	-0.0501	1.8383	-0.0417

Tableau (4-1) : Coefficients des polynômes ajustant la résistivité des alliages liquides  $Ag(x)Zn(1-x)$  :  $\rho(T_c) = a_0 + a_1T_c + a_2T_c^2$

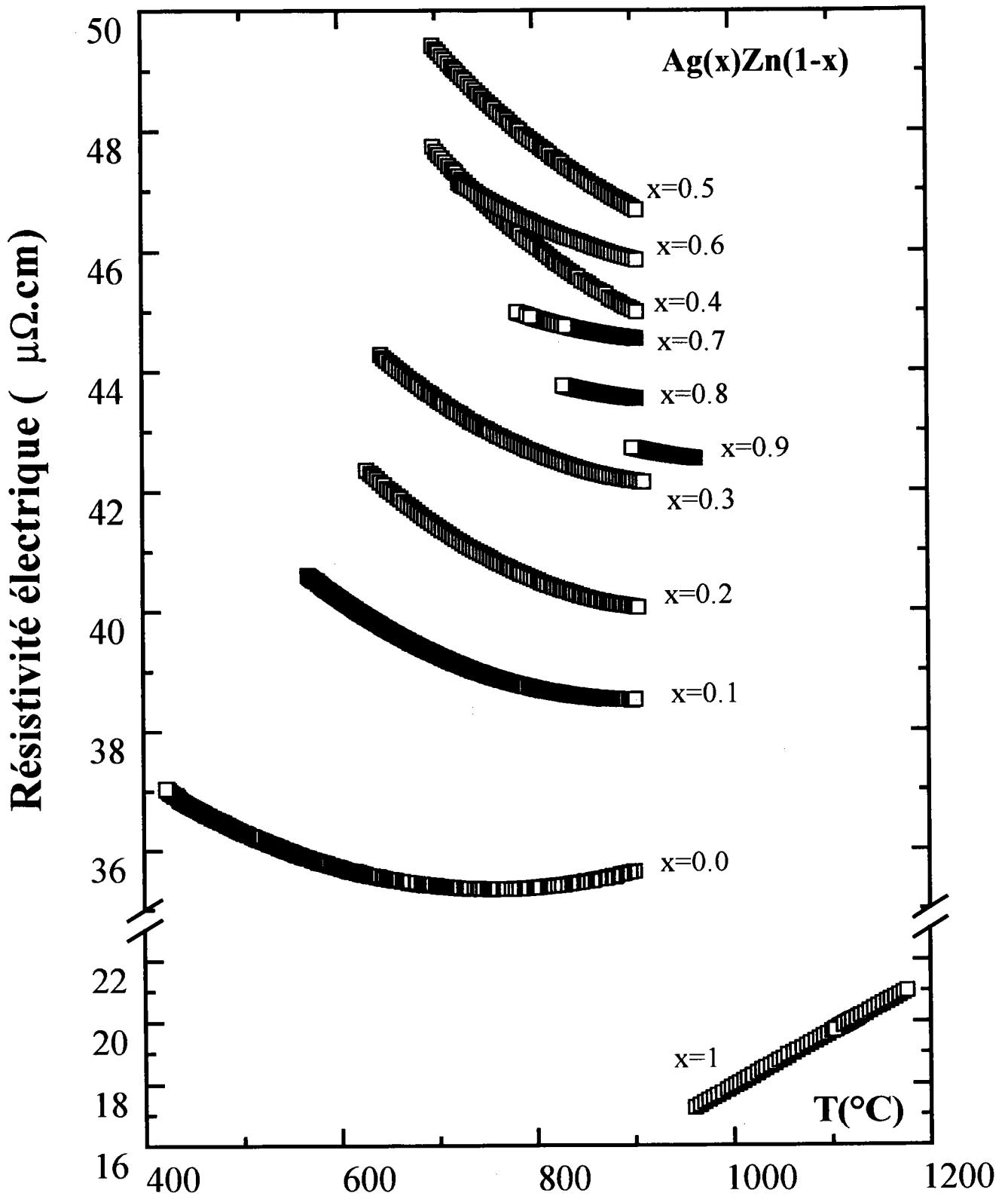


Figure (4-2) : Résistivité expérimentale de l'alliage Argent-Zinc en fonction de la température.

Sur la courbe représentant le coefficient de température (C.T.R) en fonction de la concentration d'argent à l'isotherme  $900^{\circ}\text{C}$  ( figure (4-4)), il se révèle que, en partant du zinc pur, le C.T.R décroît jusqu'à une concentration de 50 % at. en argent puis augmente jusqu'à 100 % de concentration en argent . On peut remarquer que le minimum du coefficient de température apparaît à une concentration de 50 % en argent qui correspond également au maximum de la résistivité électrique.

### 4.3.2 Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Ag-Zn

Sur la figure (4-3), nous avons représenté nos mesures du pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage liquide Ag-Zn à différentes concentrations d'argent en fonction de la température.

Le pouvoir thermoélectrique absolu augmente en allant du zinc pur à l'argent pur. Le pouvoir thermoélectrique absolu du zinc est positif avec une pente positive. Cette pente est pratiquement constante jusqu'à 70% d'argent. Elle devient brutalement négative pour des concentrations allant de 80 % à 100 % d'argent (figure (4-5)). Dans ce domaine de concentration le coefficient de température est quasiment constant.

Les valeurs expérimentales ont été ajustées à l'aide d'un polynôme de degré deux qui donne un coefficient de corrélation égale à 1.00. les coefficients de ces polynômes sont donnés dans le tableau (4-2).

$X_{Ag}$	$b_0$ $\mu V/^\circ C$	$b_1 * 10^2$ $\mu V/^\circ C^2$	$b_2 * 10^5$ $\mu V/^\circ C^3$
0.0	-4.4436	1.3716	-0.7365
0.1	-3.3084	1.1263	-0.5652
0.2	-2.4439	0.9900	-0.4718
0.3	-2.2160	1.0544	-0.5135
0.4	-0.3095	0.6961	-0.2877
0.5	0.9785	0.5140	-0.1842
0.6	1.3888	0.5994	-0.2308
0.7	0.5587	1.0885	-0.5279
0.8	6.1232	1.1964	-1.1034
0.9	7.6749	1.1850	-1.0971
1.0	7.3490	1.4703	-1.0972

Tableau (4-2) : Coefficients des polynômes ajustant

le P.T.A des alliages liquides  $Ag(x)Zn(1-x)$  :  $S(T_c) = b_0 + b_1T_c + b_2T_c^2$

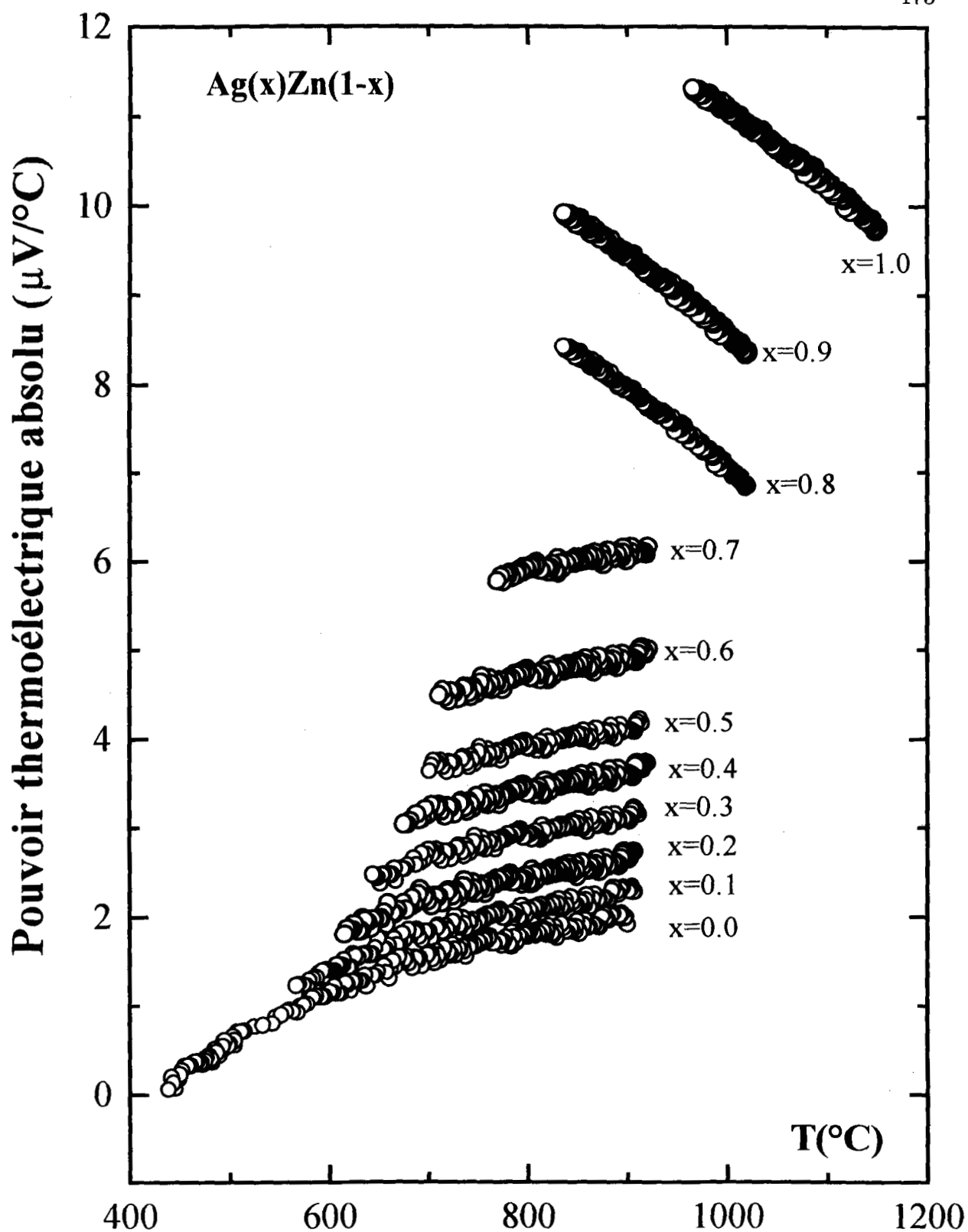


Figure (4-3) : Pouvoir thermoélectrique absolu expérimental de l'alliage Argent-Zinc en fonction de la température.

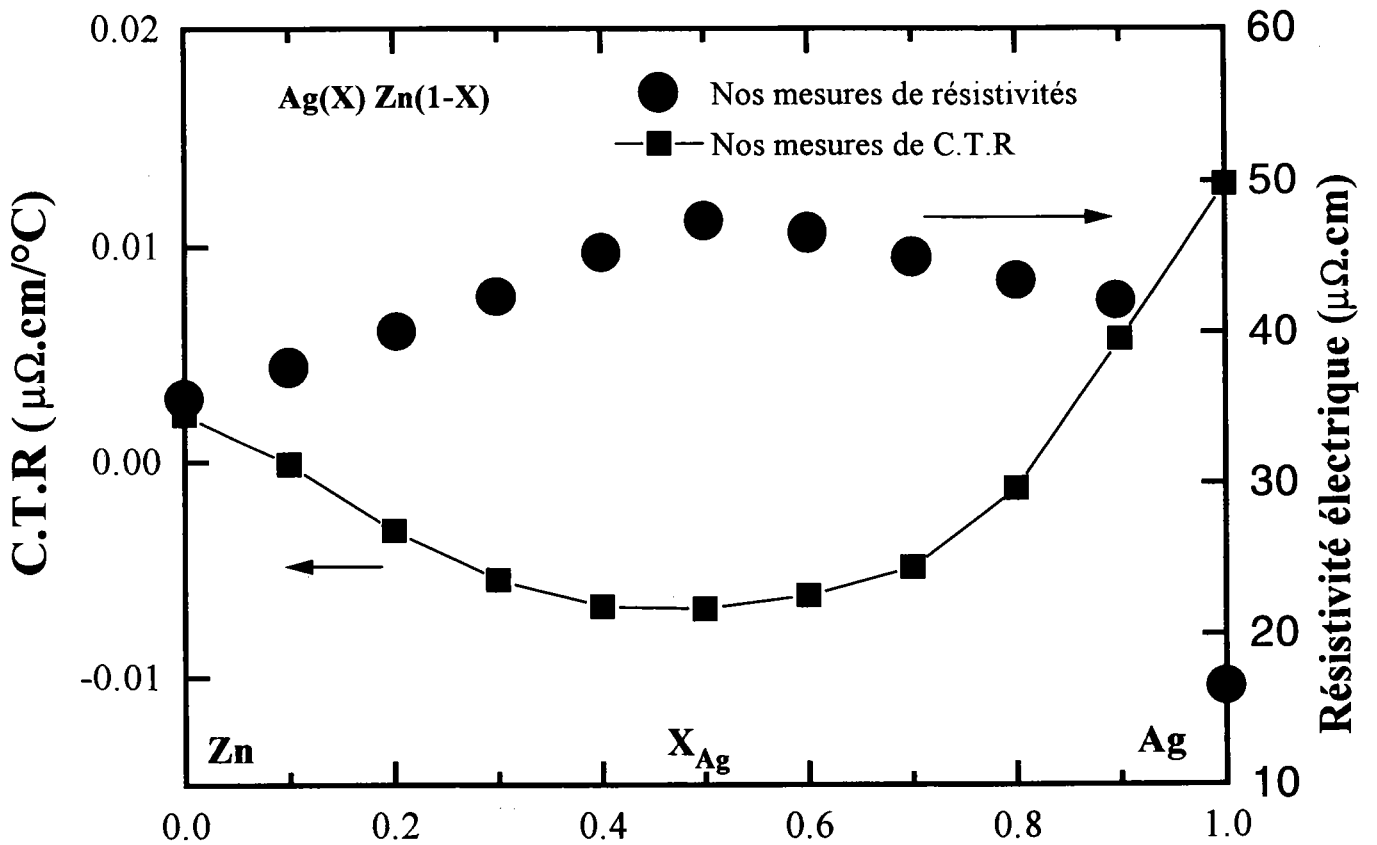


Figure (4-4) : Résistivité expérimentale et son coefficient de température pour l'alliage liquide Ag-Zn en fonction de la concentration d'argent à 900°C.

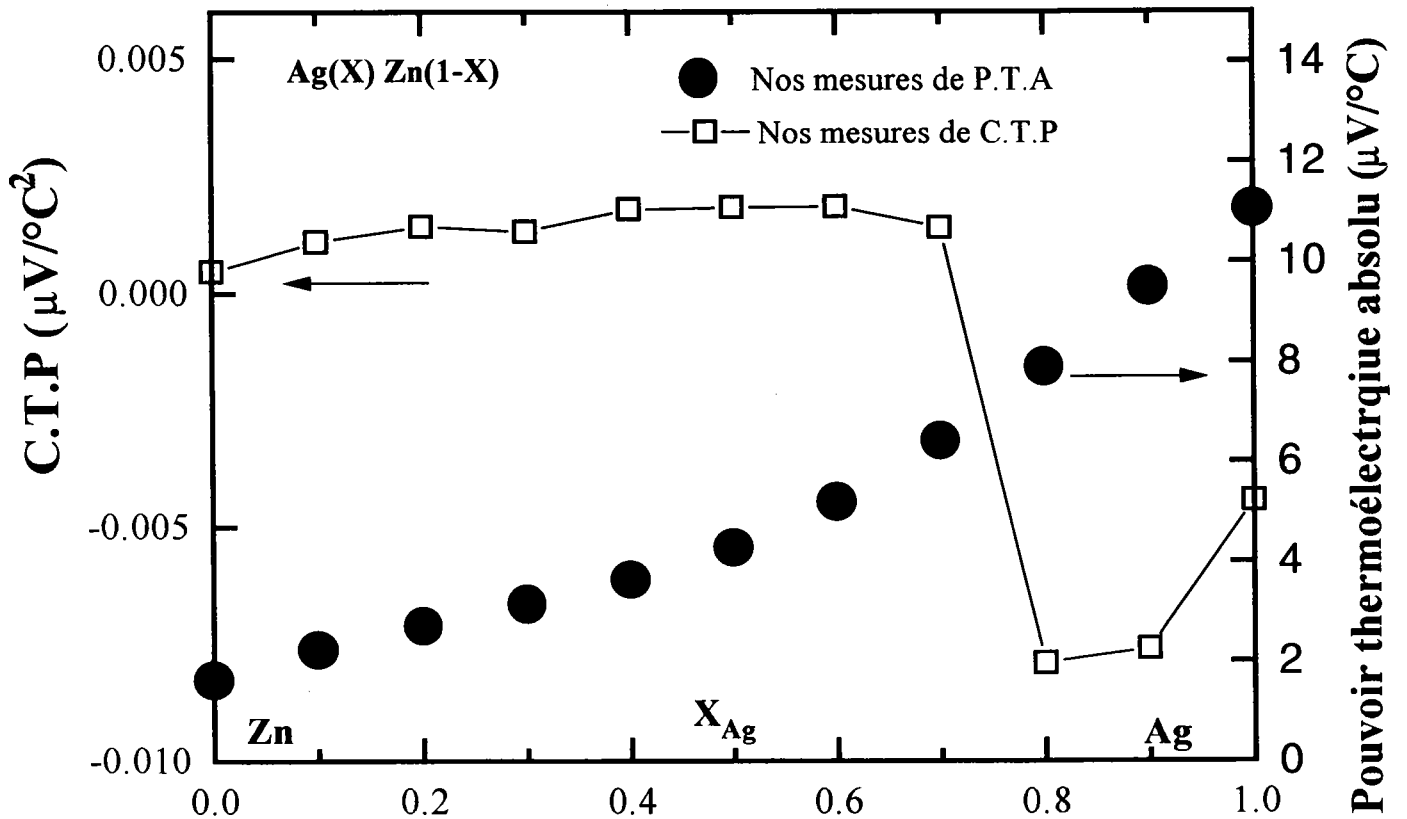


Figure (4-5) : Pouvoir thermoélectrique aboslu expérimental et son coefficient de température pour l'alliage liquide Ag-Zn en fonction de la concentration d'argent à 900°C.

## 4.4 Interprétation théorique

L'argent et le zinc sont des métaux qui ont une couche d'électrons  $d$  complètement remplie située en dessous de l'énergie de Fermi. Le formalisme des pseudopotentiels est mal adapté à ce type de corps car ils sont caractérisés par un potentiel fortement attractif, et la théorie des perturbations ne peut être appliquée dans ces conditions. L'interprétation est faite à partir de la théorie proposée par Faber-Ziman [2] et par Evans et al. [3], qui permet de traiter les potentiels forts à portée limitée, et qui consiste à remplacer le facteur de forme dans la formule de résistivité (chapitre 1) par la matrice  $(t)$  exprimée en fonction des déphasages. Nous avons comparé les résultats expérimentaux de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu et de leur coefficient de température, au moyen de l'approche décrite au premier chapitre. Le potentiel auquel est soumis la particule diffusée est toujours calculé selon l'approche de Mukhopadhyay [4]. Nous avons utilisé l'échange de Slater [5] pour comparer nos résultats expérimentaux. Il n'existe pas de facteurs de structure expérimentaux pour les alliages liquides. En conséquence nous avons effectué tous nos calculs avec les facteurs de structure de sphères dures. Pour rester cohérent, les déphasages ont été recalculés en utilisant les fonctions de corrélation de paire de sphères dures.

### 4.4.1 Résistivité électrique, P.T.A et leurs coefficients de température

Le calcul de la résistivité et du P.T.A des alliages est effectué en utilisant les déphasages calculés pour les corps pur à l'énergie de Fermi de l'alliage. Les paramètres nécessaires au calcul de l'énergie de Fermi, du vecteur d'onde de Fermi, et d'autres paramètres sont déterminés par combinaison linéaire des volumes atomiques et du nombre d'électrons de conduction effectifs des corps purs.

Sur les figures ((4-6),(4-9)), nous avons représenté les résultats de la résistivité et de son coefficient de température obtenus par le calcul à l'isotherme 900°C en comparaison avec les résultats expérimentaux correspondants. La résistivité expérimentale est tracée sur la figure (4-6) en fonction de la composition en argent. Elle passe

par un maximum d'environ  $47\mu\Omega.cm$  à 50 % atomique d'argent. Le maximum de résistivité correspond au minimum du coefficient de température qui devient négatif. Ce comportement a déjà été observé par Gasser et Kleim [7], Dreirach et al.[8] et par Rhazi et al.[9]. Ce maximum de résistivité dans les systèmes d'alliages noble-polyvalent provient du premier pic du facteur de structure. Pour  $q=2k_f$  l'intégrant de la résistivité est maximum, et quand  $2k_f = K_p$  qui est la position du premier pic dans le facteur de structure. La résistivité de l'alliage passe alors par un maximum et le coefficient de température par un minimum.

Pour les calculs de propriétés de transport électronique de l'alliage, nous avons sélectionné pour les différents ensembles de déphasages avec ceux obtenus par la méthode H.S.S. Comme indique ci-dessus les propriétés de transport ont été déterminées grâce à la structure de sphères dure. Les résultats des corps purs sont donc différents de ceux présentés au chapitre précédent.

Les résultats pour l'alliage ne sont pas très satisfaisants (figure (4-6)), ce qui est prévisible compte tenu du fait que les résultats pour les corps purs sont assez éloignés des valeurs expérimentales.

Nous avons tracé sur la figure (4-8) la résistivité en fonction de l'énergie. Nous observons que ces courbes croisent la résistivité expérimentale en trois énergies ( $E_{F1}$ ,  $E_{F2}$ ,  $E_{F3}$ ) pour le zinc et deux valeurs d'énergie ( $E_{F4}$ ,  $E_{F5}$ ) pour l'argent. Les valeurs des valences effectives sont respectivement  $N_{C1} = 0.501$ ,  $N_{C2} = 1.879$ ,  $N_{C3} = 2.493$ ,  $N_{C4} = 1.011$ ,  $N_{C5} = 3.518$ . Nous éliminerons la valeur  $E_{F5}$  conduisant à un nombre de valence effective  $N_{C5}$  qui ne nous semble pas physique.

Dans cette première discussion, nous allons présenter et discuter l'ensemble des résultats afin de définir une procédure de choix des énergies de Fermi. Le choix de l'énergie de Fermi assurera que la résistivité calculée coïncide avec la résistivité expérimentale des corps purs.

L'association  $E_{F1}-E_{F4}$  conduit à une courbe de résistivité présentant un maximum à 20 % atomique d'argent qui n'est pas observé expérimentalement. Le P.T.A du côté riche en zinc est très négatif (figure (4-7))(l'énergie de Fermi se trouve sur une partie décroissante de la résistivité en fonction de l'énergie). Cette association ne conduit pas à de bons résultats et doit être rejetée. L'association  $E_{F2}-E_{F4}$  donne une courbe de résistivité très proche de la courbe expérimentale. Un écart subsiste pour l'alliage à 90 % d'argent. Le P.T.A est également le plus proche de la courbe expérimentale. Il est positif du côté riche en zinc comme dans nos mesures (figure (4-7)).

L'association  $E_{F3}-E_{F4}$  est assez proche de la précédente, on observe néanmoins un maximum plus élevé que l'expérience et un P.T.A négatif pour le zinc pur. L'association



$E_{F2}-E_{F4}$  correspond à 1.879 électrons de conduction par atome pour le zinc et 1.011 électrons par atome pour l'argent. On peut considérer que ces valeurs sont tout à fait raisonnable.

Le meilleur choix des énergies de Fermi aurait pu être fait sur la courbe (4-8) ; les résultats pour les alliages pouvant être prévus à partir de ces courbes.

Le modèle très simple de H.S.S [10] permet d'interpréter qualitativement les propriétés de transport électronique de l'alliage à condition de considérer l'énergie de Fermi (respectivement le nombre d'électrons de conduction par atome) comme un paramètre ajustable devant néanmoins respecter un certain nombre de règles.

Nous avons représenté sur la figure (4-9) le coefficient de température (C.T.R) en fonction de la concentration d'argent. Le coefficient de température expérimental décroît de  $+4.25 \cdot 10^{-3} \mu\Omega.cm/^{\circ}C$  pour le zinc pur à  $-8.56 \cdot 10^{-3} \mu\Omega.cm/^{\circ}C$  à 50 % at.de l'argent puis augmente à nouveau et redevient positif. Le coefficient de température calculé avec le potentiel de H.S.S est voisin de l'expérience dans la partie riche en zinc. Ceci n'est pas significatif dans la mesure où la résistivité expérimentale du zinc est loin de la valeur calculée.

L'association  $E_{F1}-E_{F4}$  donne de mauvais résultats comme pour la résistivité. Les courbes obtenues à partir des associations  $E_{F2}-E_{F4}$  et  $E_{F3}-E_{F4}$  varient parallèlement à l'expérience.

Sur la figure (4-10), Nous avons représenté le coefficient de température du P.T.A (C.T.P) en fonction de la concentration d'argent. Le C.T.P expérimental du P.T.A est légèrement positif pour les alliages riche en zinc et négatif pour les alliages riche en argent. L'association  $E_{F3}-E_{F4}$  et  $E_{F2}-E_{F4}$  donnent un C.T.P du P.T.A positif pour les alliages riche en argent, le seul C.T.P du P.T.A négatif est obtenu pour  $E_{F1}-E_{F4}$ , or les autres propriétés : résistivité, P.T.A et coefficient de température de la résistivité ne donnent pas de bons résultats avec ce choix.

Dans le cadre de l'approche H.S.S nous avons pu expliquer semi-quantitativement les propriétés électroniques de cet alliage en choisissant les énergies de Fermi  $E_{F2}-E_{F4}$ . Le coefficient de température du P.T.A n'est pas satisfaisant, mais ceci n'est pas étonnant compte tenu des difficultés de ce type de calculs.

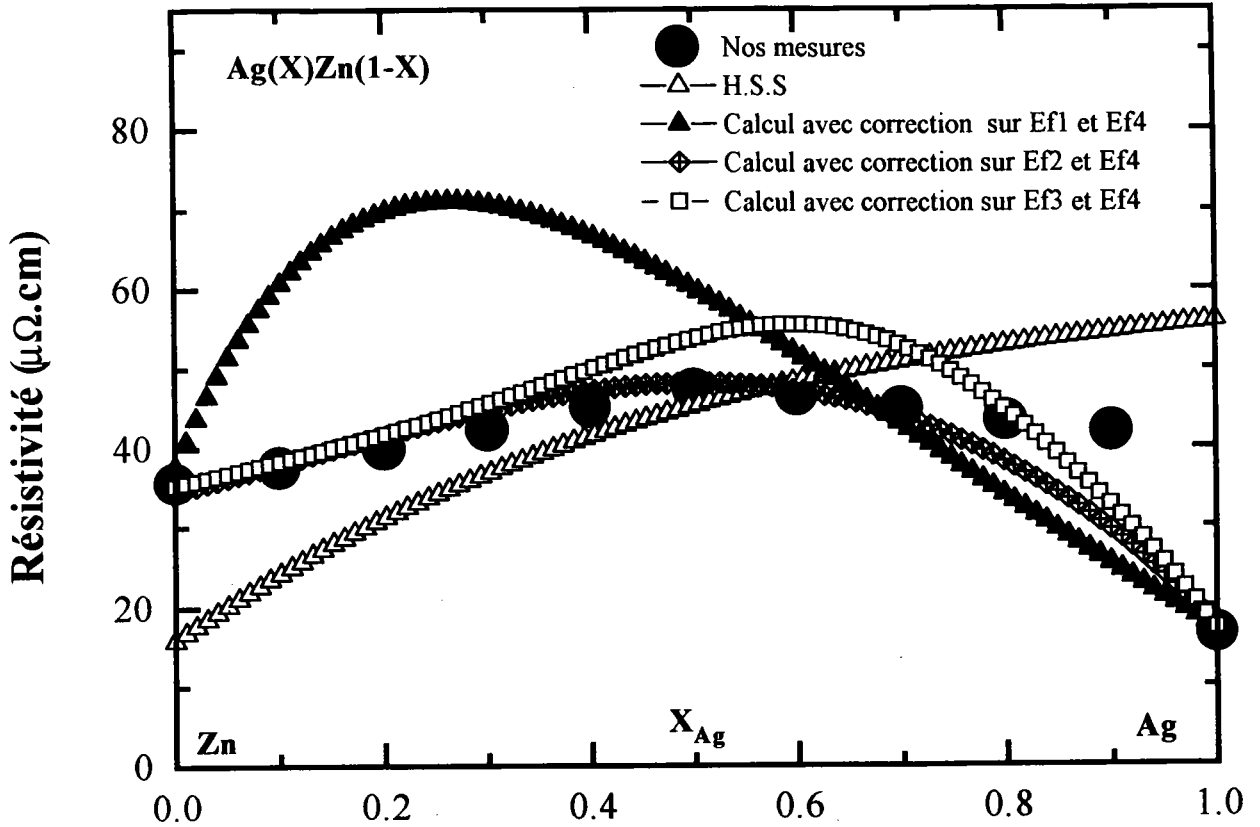


Figure (4-6) : Résistivité électrique de l'alliage liquide Ag-Zn en fonction de la concentration d'argent à 900°C.

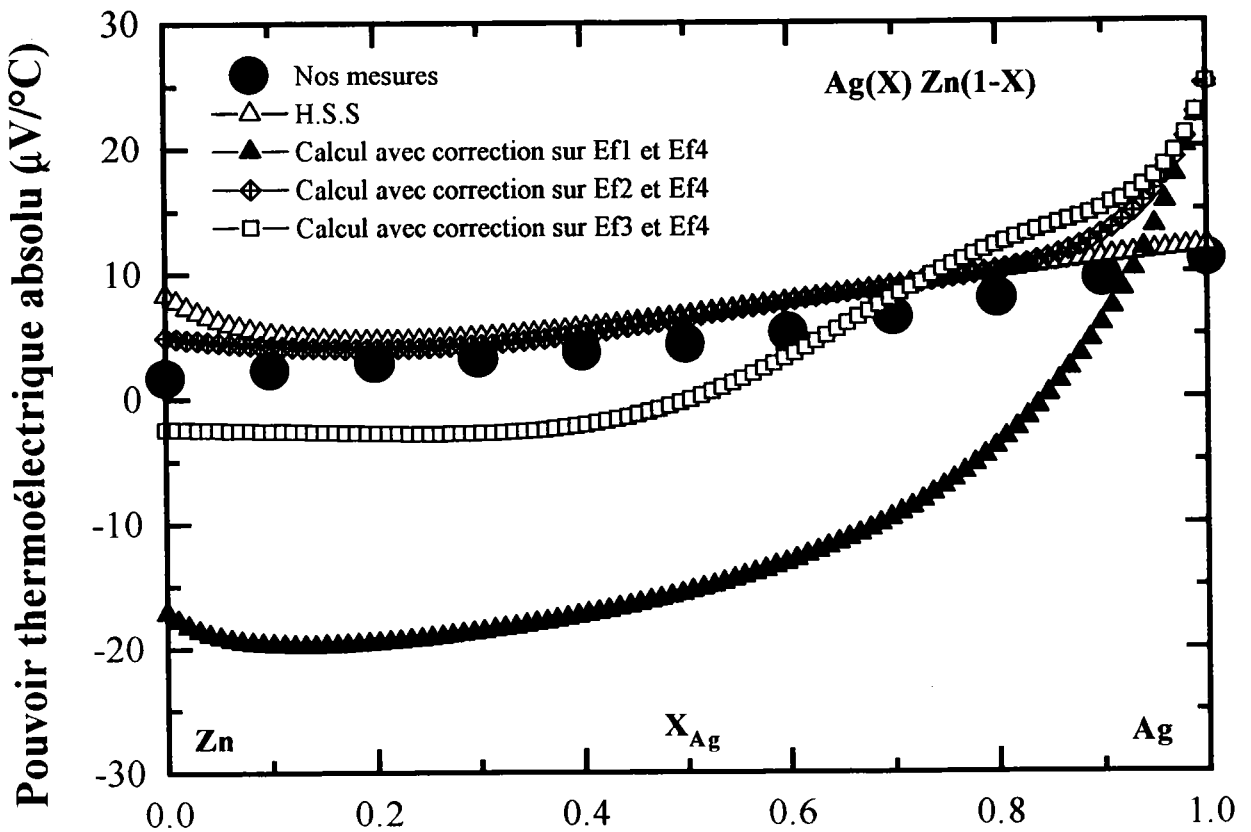
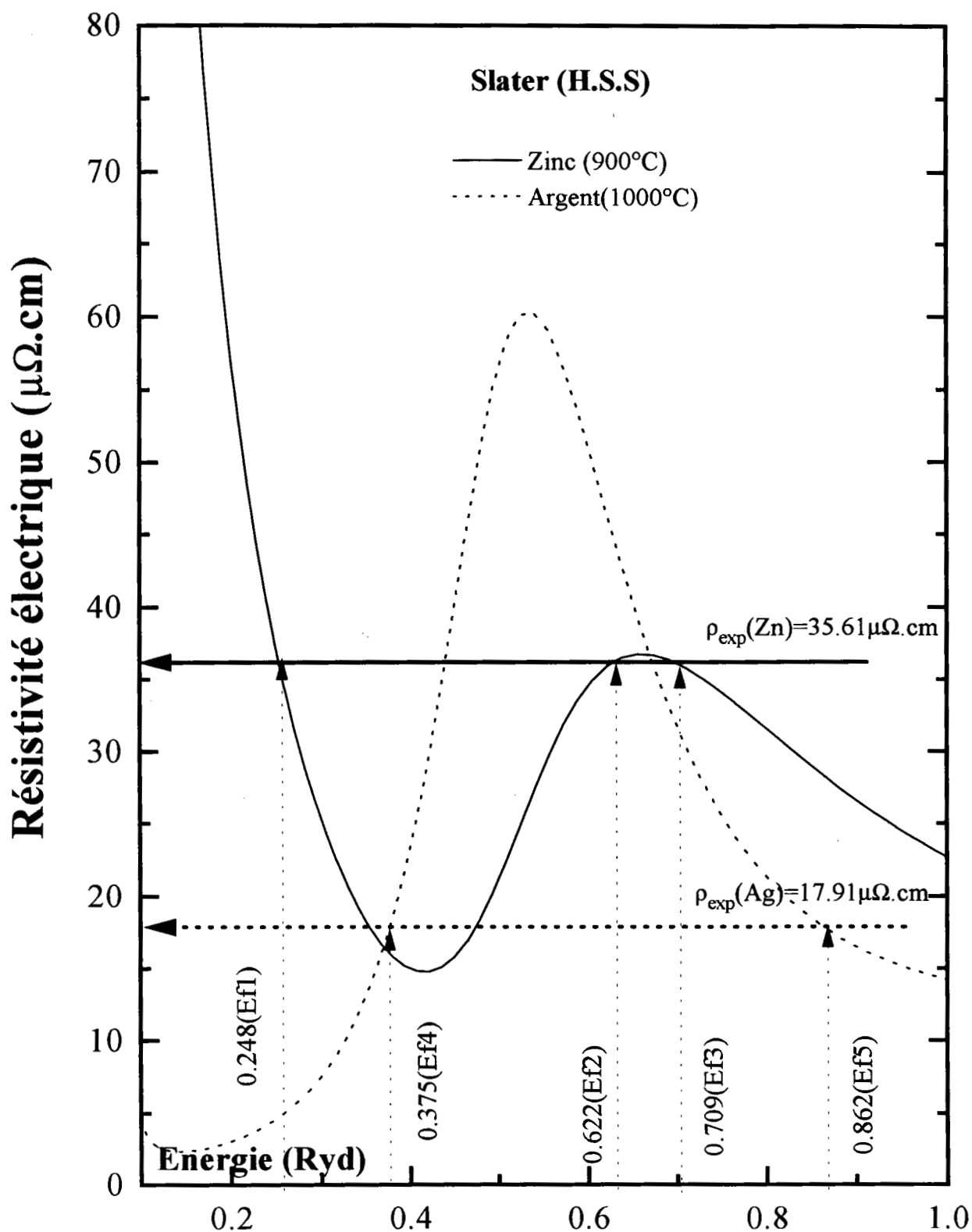


Figure (4-7) : Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage liquide Ag-Zn en fonction de la concentration d'argent à 900°C.



**Figure (4-8) :** Résistivité du zinc et de l'argent en fonction de l'énergie obtenue selon l'échange de Slater.

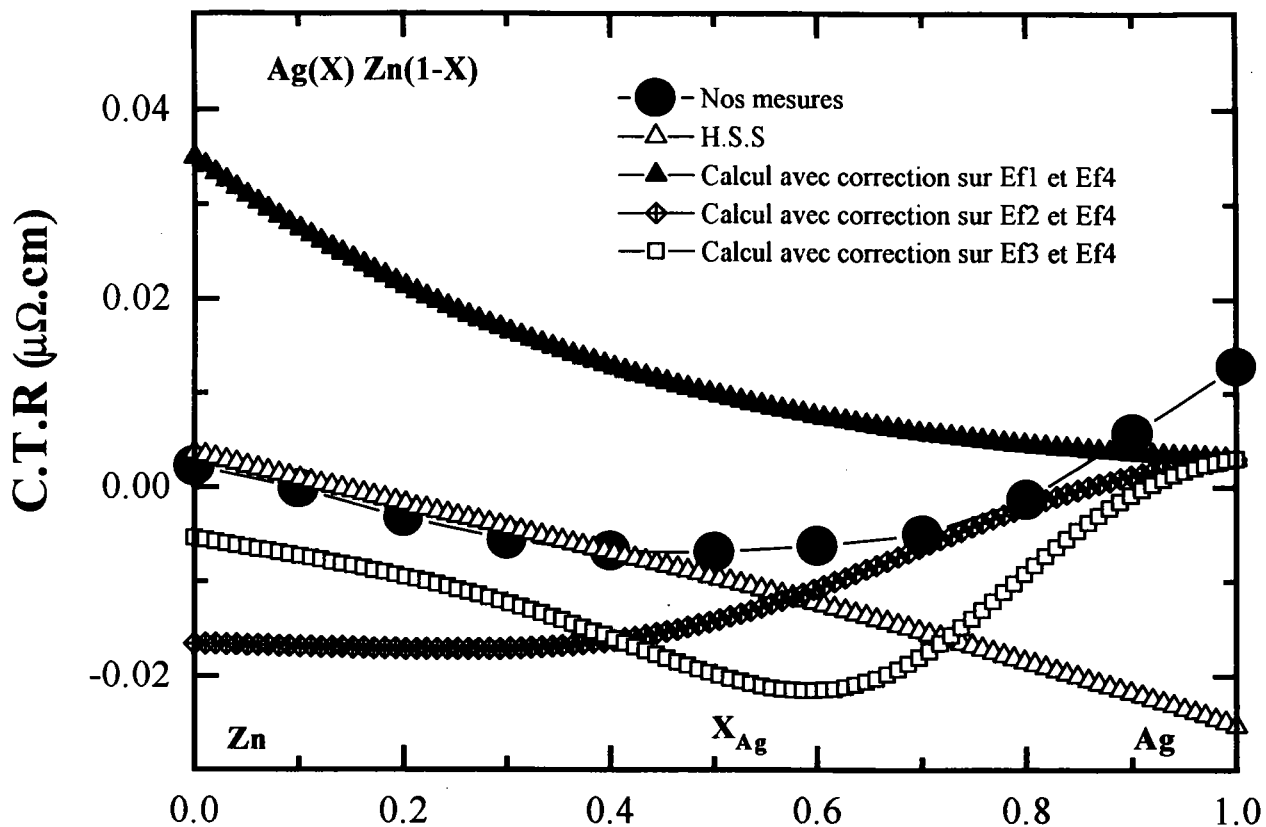


Figure (4-9) : Coefficient de température de la résistivité de l'alliage liquide Ag-Zn en fonction de la concentration d'argent à 900°C.

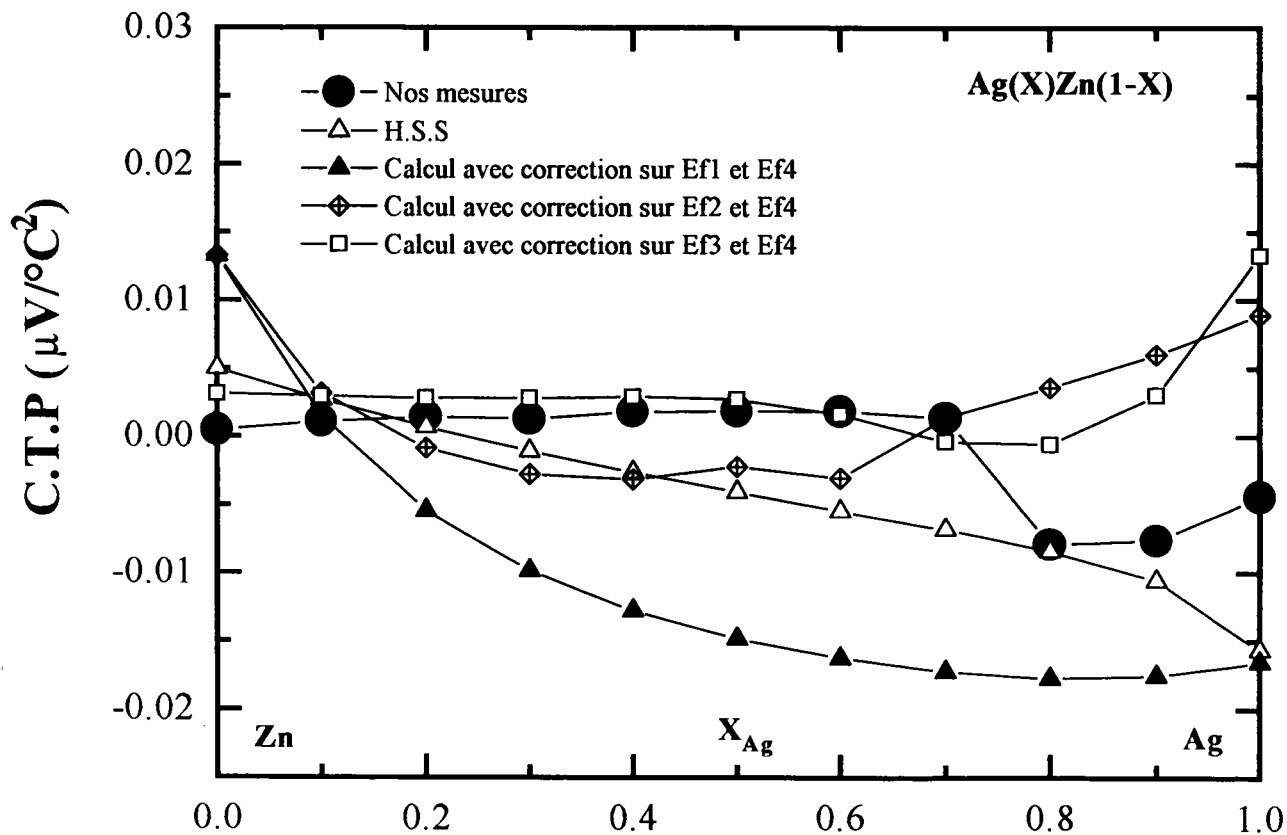


Figure (4-10) : Coefficient de température du pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage liquide Ag-Zn en fonction de la concentration d'argent à 900°C.

## 4.5 Résultats expérimentaux de l'alliage Ag-Cd

Nous avons mesuré la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Argent-Cadmium pour des concentrations en argent allant de 0 % à 100 % at. et sur un domaine de température compris entre 320°C et 920°C.

Les mesures de résistivité et de P.T.A. ont été effectuées sur tout le diagramme de phase (figure (4-11)) du liquidus jusqu'à une température de 920°C. Ce diagramme a été publié par Massalski et al.[1].

A notre connaissance, aucune mesure de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu n'a été faite sur cet alliage liquide.

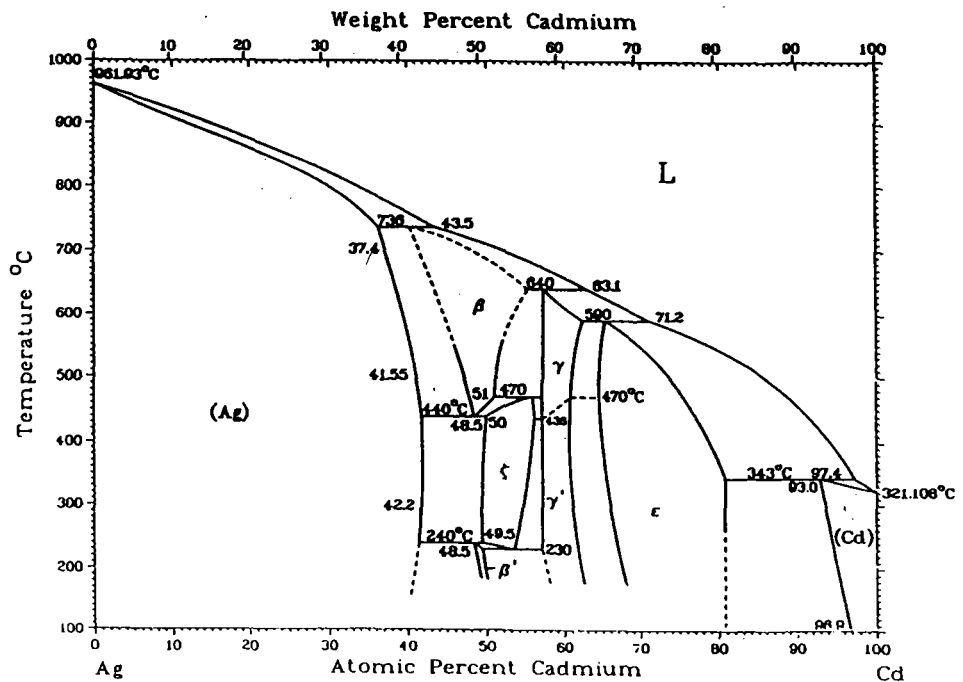


Figure (4-11) : Diagramme de phase de l'alliage binaire Ag-Cd.

### 4.5.1 Résistivité électrique de l'alliage Ag-Cd

Sur la figure (4-12), nous avons représenté les résultats expérimentaux obtenus pour la résistivité en fonction de la température. Chacun de ces résultats peut être mis sous la forme d'un polynôme du second degré dont les coefficients sont donnés dans le tableau (4-3).

La concavité de la courbe de la résistivité du cadmium pur en fonction de la température persiste dans les alliages riches en cadmium, puis disparaît avec l'augmentation de la concentration en argent. La résistivité passe par un maximum à 60 % at. d'argent puis décroît jusqu'à l'argent pur.

Sur la figure (4-14) nous avons représenté l'isotherme du coefficient de la température de la résistivité à  $920^{\circ}\text{C}$ . On constate que le coefficient de température commence par décroître pour atteindre un minimum à 60 % at. d'argent, puis croît rapidement pour atteindre celui de l'argent pur.

L'évolution du coefficient de température le long du liquidus révèle parfaitement le passage à un coefficient positif pour toutes les concentrations en argent. En plus, nous remarquons que le minimum obtenu sur nos mesures pour une concentration de 60 % en argent correspond à un maximum de la résistivité. Ce système présente le même comportement que celui du système Ag-Zn.

$X_{Ag}$	$a_0$ $\mu\Omega.cm$	$a_1 * 10^2$ $\mu\Omega.cm/^\circ C$	$a_2 * 10^5$ $\mu\Omega.cm/^\circ C^2$
0.0	33.9670	-0.5392	1.1311
0.1	37.0031	-0.5481	1.1386
0.2	38.9085	-0.5196	1.1209
0.3	43.5282	-0.5276	1.1242
0.4	46.5452	-0.5323	1.1208
0.5	48.9889	-0.6384	1.1730
0.6	51.5716	-0.8955	1.3073
0.7	48.9746	-0.9135	1.3551
0.8	39.3397	0.5130	0.6168
0.9	36.5101	0.3957	0.7186
1.0	-0.0501	1.8383	-0.0417

Tableau (4-3) : Coefficients des polynômes ajustant la résistivité des alliages liquides  $Ag(x)Cd(1-x)$  :  $\rho(T_c) = a_0 + a_1T_c + a_2T_c^2$

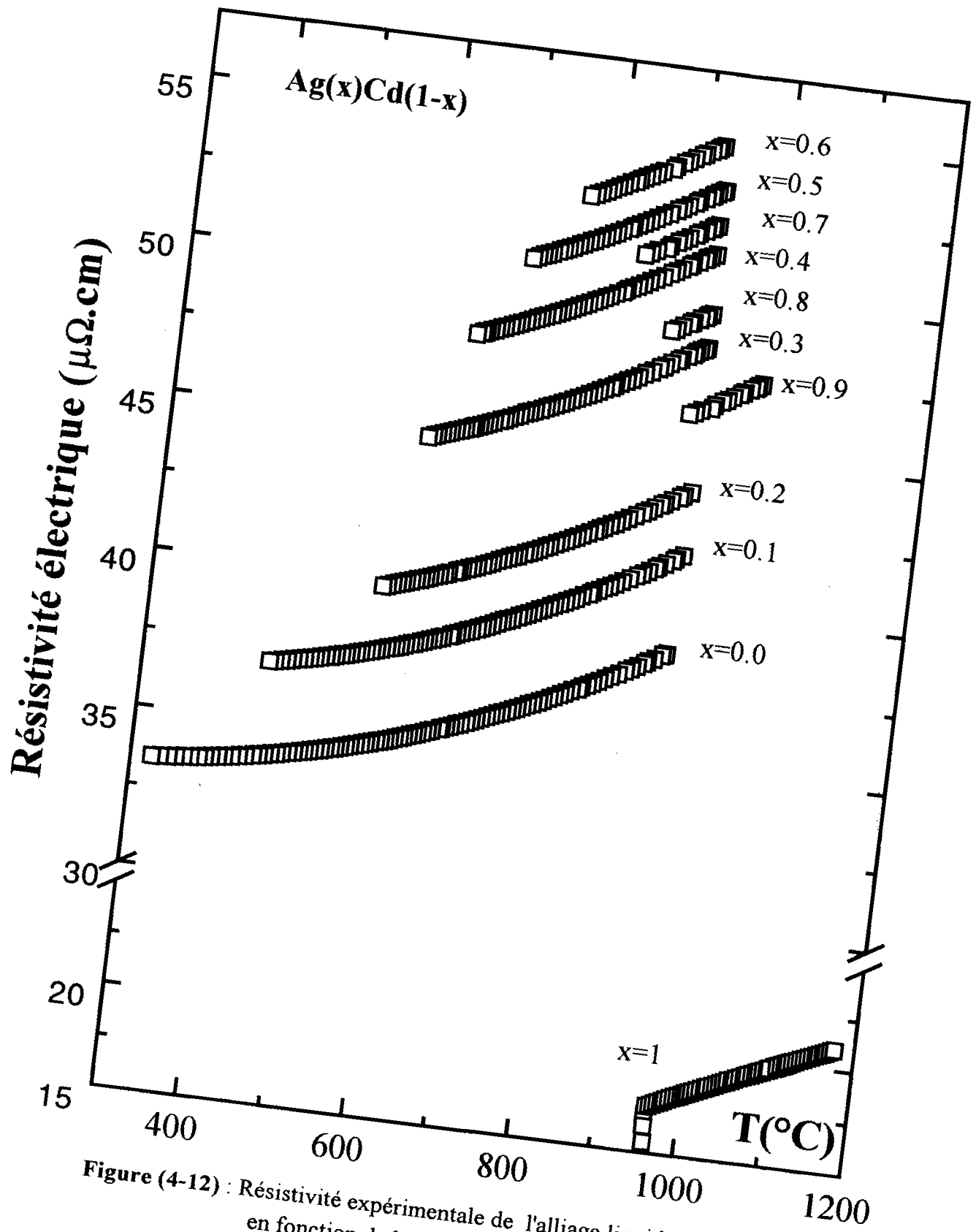


Figure (4-12) : Résistivité expérimentale de l'alliage liquide Argent-Cadmium en fonction de la température.



### 4.5.2 Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Ag-Cd

Les résultats expérimentaux des mesures de pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de la température à différentes concentrations sont reportés sur la figure (4-13). Le P.T.A. de cet alliage augmente au fur et à mesure qu'on augmente la concentration en argent. Sur cette figure, nous constatons que le pouvoir thermoélectrique absolu du cadmium est positif à basse température, puis devient négatif au-delà de la température  $800^{\circ}\text{C}$ . La pente du P.T.A. du cadmium est positive à basse température, puis devient négative au-delà de  $550^{\circ}\text{C}$ . Cette pente est pratiquement constante pour des concentrations variant entre  $0.2 \leq X_{\text{Ag}} \leq 0.5$  (figure (4-15)).

L'ensemble de ces mesures sont regroupés sous forme de polynômes de second degré dont les coefficients sont donnés dans le tableau (4-4).

$X_{Ag}$	$b_0$ $\mu V/^\circ C$	$b_1 * 10^2$ $\mu V/^\circ C^2$	$b_2 * 10^5$ $\mu V/^\circ C^3$
0.0	-1.2641	0.8852	-0.8606
0.1	-0.9574	0.8866	-0.7800
0.2	-1.0171	1.0332	-0.8732
0.3	-0.0672	0.9705	-0.8331
0.4	0.8543	0.9425	-0.8189
0.5	2.1066	0.8820	-0.7830
0.6	3.2687	0.8511	-0.7753
0.7	4.2064	0.8731	-0.7968
0.8	5.6956	1.2499	-1.0856
0.9	6.6270	1.3353	-1.0627
1.0	7.3490	1.4703	-1.0972

Tableau (4-4) : Coefficients des polynômes ajustant le P.T.A des alliages liquides  $Ag(x)Cd(1-x)$  :  $S(T_c) = b_0 + b_1T_c + b_2T_c^2$

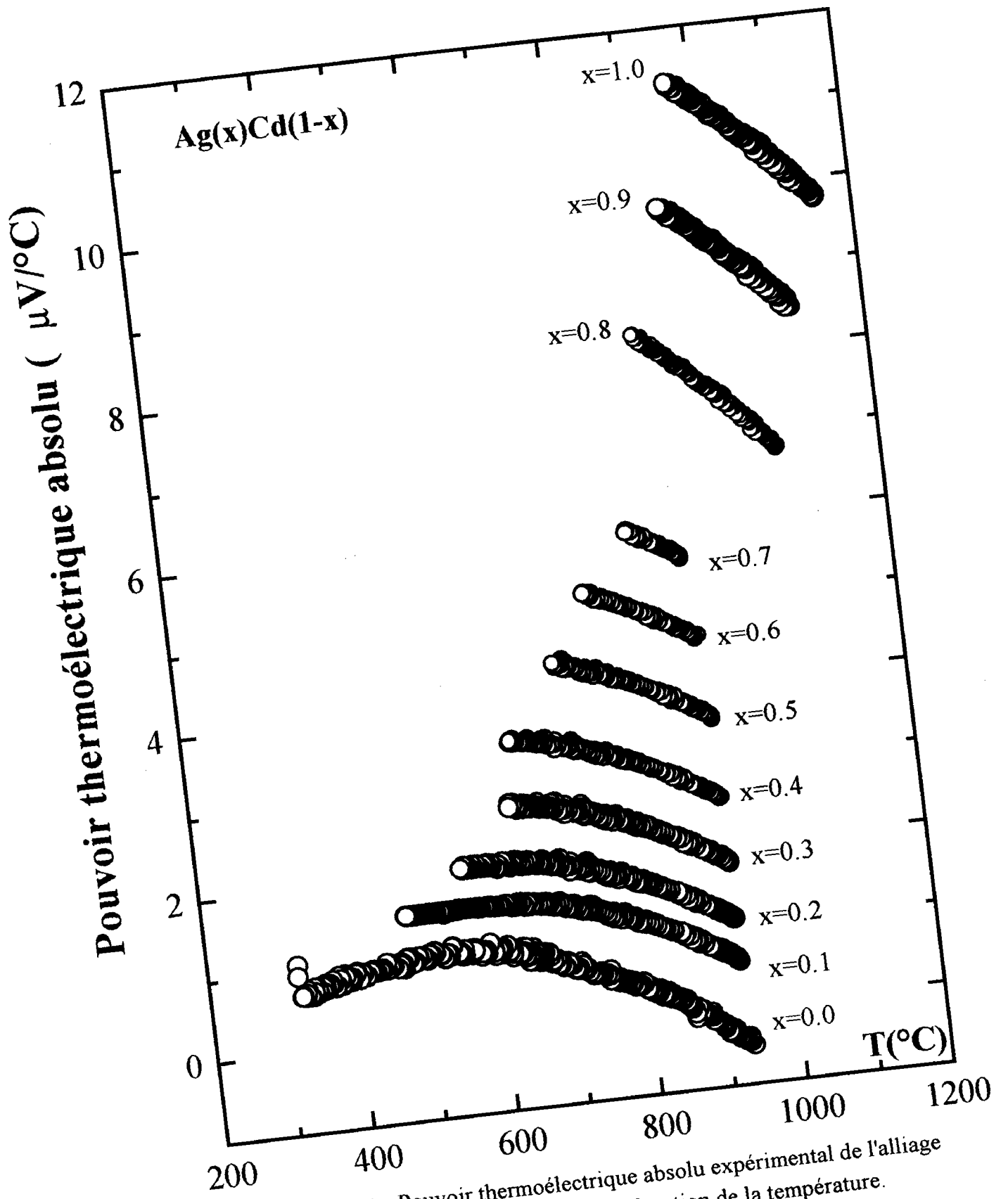
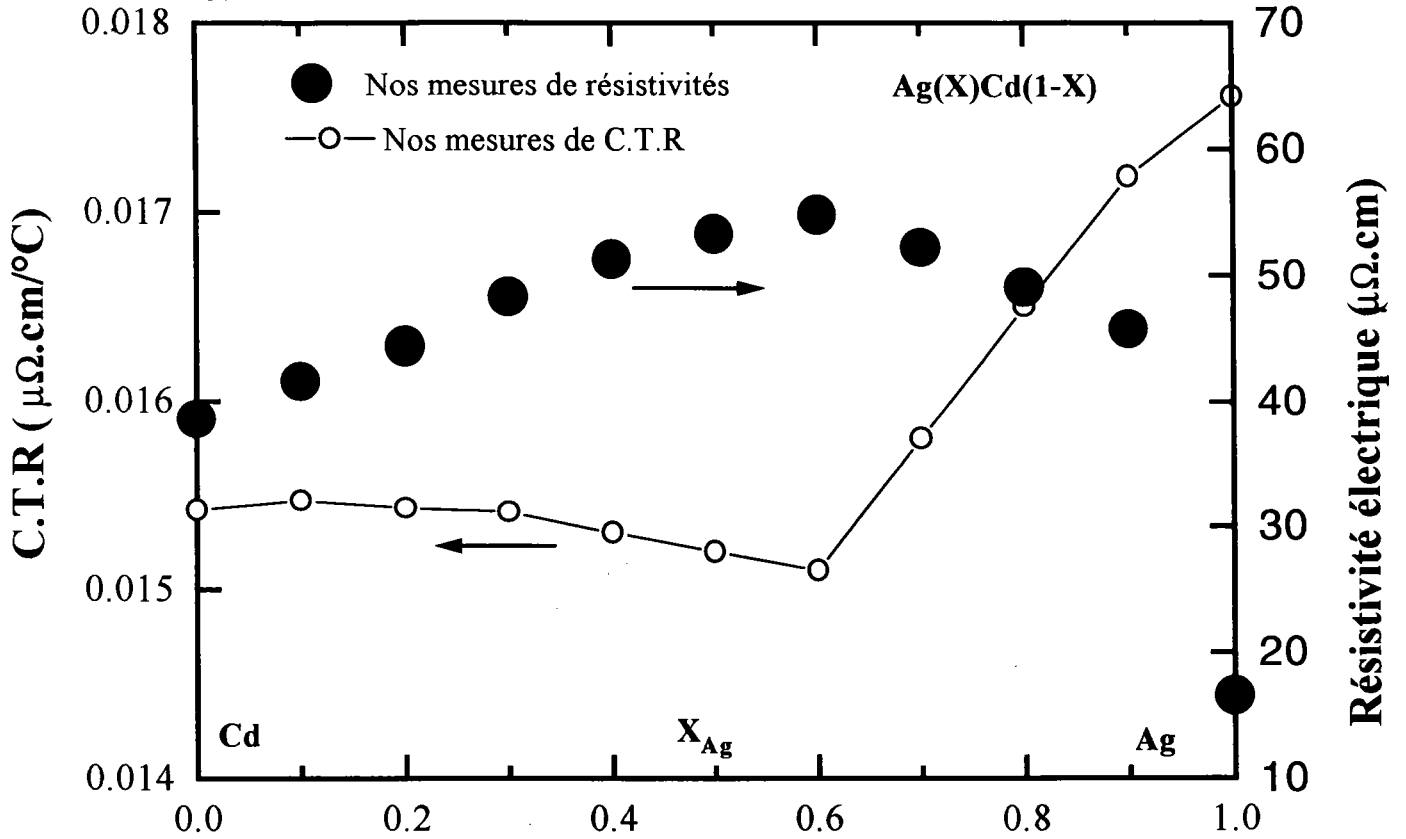
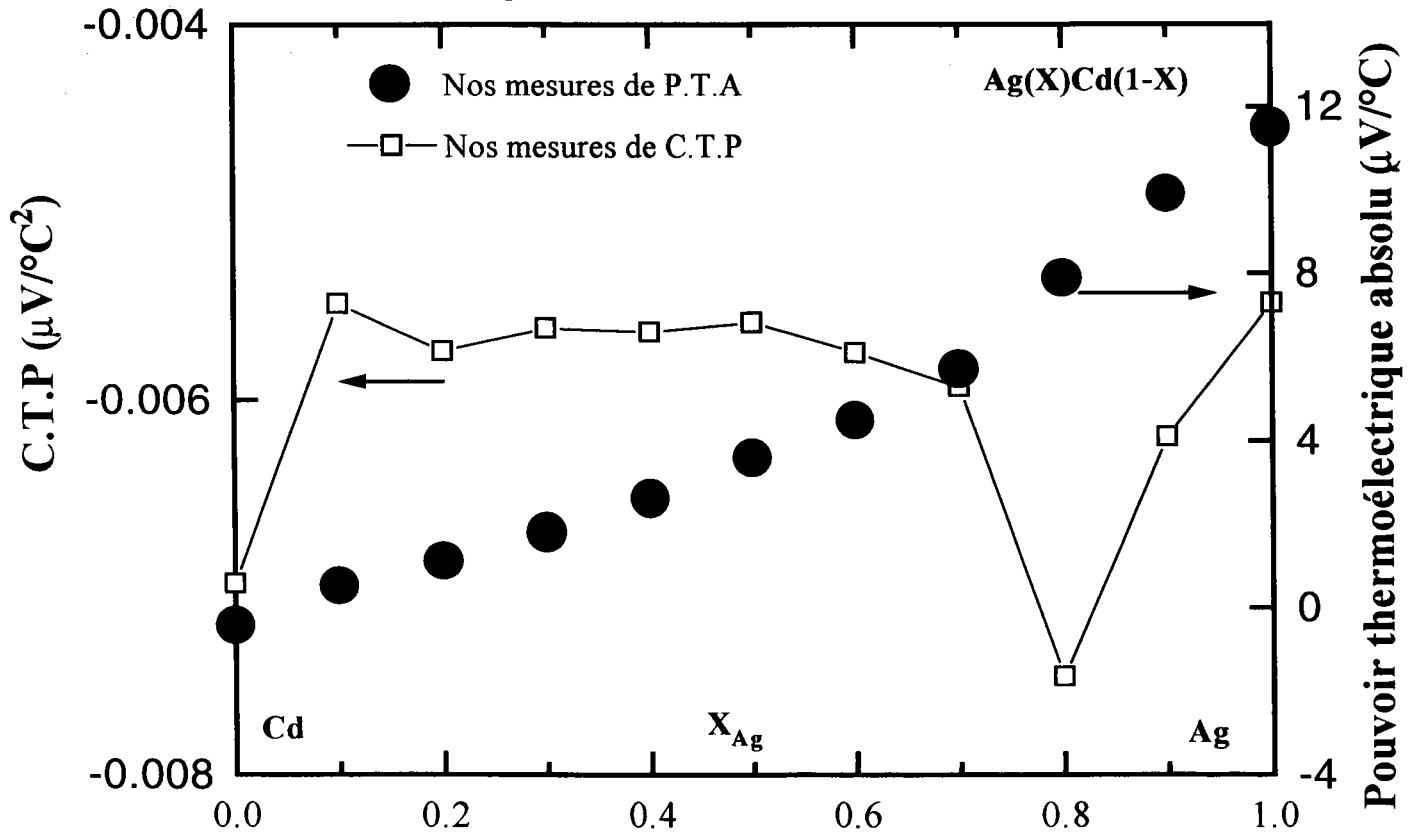


Figure (4-13) : Pouvoir thermoélectrique absolu expérimental de l'alliage Argent- Cadmium en fonction de la température.



**Figure (4-14) :** Résistivité expérimentale et son coefficient de température pour l'alliage liquide Ag-Cd en fonction de la concentration d'argent à 920°C.



**Figure (4-15) :** Pouvoir thermoélectrique absolu expérimental et son coefficient de température pour l'alliage liquide Ag-Cd en fonction de la concentration d'argent à 920°C.

## 4.6 Interprétation théorique

### 4.6.1 Résistivité électrique et son coefficient de température

Sur les figures (4-16) et (4-17), nous avons représenté les résultats des calculs de résistivité, et de son coefficient de température obtenus par le calcul à l'isotherme 920°C en comparaison avec les résultats expérimentaux correspondants.

Nous avons utilisé deux approches ab initio et nous avons dans notre troisième calcul ajusté l'énergie de Fermi de façon à obtenir la résistivité expérimentale. Comme pour l'alliage Ag-Zn, nous avons ajusté l'énergie de Fermi sur la résistivité expérimentale de l'argent et du cadmium. Dans le cas de l'échange de Slater (H.S.S), nous obtenons une seule valeur de l'énergie de Fermi pour le cadmium  $E_{f1}=0.240$  Ryd ( $N_c=1.01$ ). Dans le cas de l'argent, l'ajustement donne deux valeurs de l'énergie de Fermi ( $E_{f2}=0.375$  Ryd et  $E_{f3}=0.8572$  Ryd) dont l'une n'est pas admissible. Nous retenons la seule valeur, soit  $E_{f1}=0.375$  Ryd ( $N_c = 1.011$ ). Les résultats obtenus avec les nouveaux paramètres sont représentés également sur la figure (4-18). On constate une amélioration sensible des valeurs calculées bien que cette courbe ne permette pas de reproduire notre courbe expérimentale. Cet ajustement est raisonnable dans le cas de l'argent, par contre pour le cadmium la seule valeur de résistivité correspond à  $N_c=1.01$ . De plus le P.T.A est négatif.

L'approche ab initio de Ratti en utilisant la fonction diélectrique de L.D.A [12] nous semble la plus satisfaisante quand au respect de la forme de la courbe de la résistivité en fonction de la concentration d'argent. Cette approche ne permet pas d'avoir des valeurs satisfaisantes pour les alliages riches en cadmium.

En ce qui concerne le coefficient de température de résistivité, représenté sur la figure (4-17), la courbe obtenue avec le modèle de Ratti en utilisant la fonction diélectrique de L.D.A.[12] reproduisent l'allure et prévoient un minimum à 70 % at. d'argent légèrement décalée par rapport à notre courbe expérimentale mais n'expliquent pas le signe du coefficient de température de la résistivité électrique.

De ces considérations, il vient que le calcul avec le modèle de Ratti [11], le plus apte à décrire la résistivité expérimentale de l'alliage Ag-Cd.

Nous allons maintenant voir si cela se confirme au niveau du pouvoir thermoélectrique absolu et de son coefficient de température.

## 4.6.2 Pouvoir thermoélectrique absolu et son coefficient de température

Examinons les résultats obtenus pour le calcul au niveau du pouvoir thermoélectrique absolu. Sur la figure (4-19) sont représentés les résultats calculés du P.T.A de l'alliage liquide Argent-Cadmium et l'expérience correspondante à l'isotherme de  $920^{\circ}\text{C}$ . Le P.T.A de l'alliage augmente avec la concentration d'argent. Nous constatons que le résultat calculé avec l'échange de Slater pour l'atome neutre (H.S.S) est très proche des valeurs expérimentales alors que l'accord est médiocre pour la résistivité. On peut noter que la courbe correspondante pour l'atome neutre (H.S.S) donne une tendance similaire que la courbe expérimentale, l'accord est meilleur que la nôtre. La courbe obtenue avec correction de  $E_{f1}$  et  $E_{f2}$  correspond à un pouvoir thermoélectrique absolu négatif dans le plus grand domaine de concentration riche en cadmium. Dans cette zone l'écart avec l'expérience est très grand, car aucune valeur raisonnable d'énergie ne peut être trouvée pour le cadmium.

Le résultat obtenu avec l'approche de Ratti en utilisant la fonction diélectrique de L.D.A.[12] ( figure (4-19)), nous semble le meilleur compromis à la fois pour la résistivité et le P.T.A.

Nous avons représenté sur la figure (4-20) les coefficients de température du P.T.A en fonction de la concentration d'argent. L'accord est raisonnablement satisfaisant compte tenu de ce qui a été dit plus haut.

Il est clair de cette discussion qu'avec l'approche de Ratti, nous obtenons des résultats satisfaisants à la fois pour la résistivité et le P.T.A.

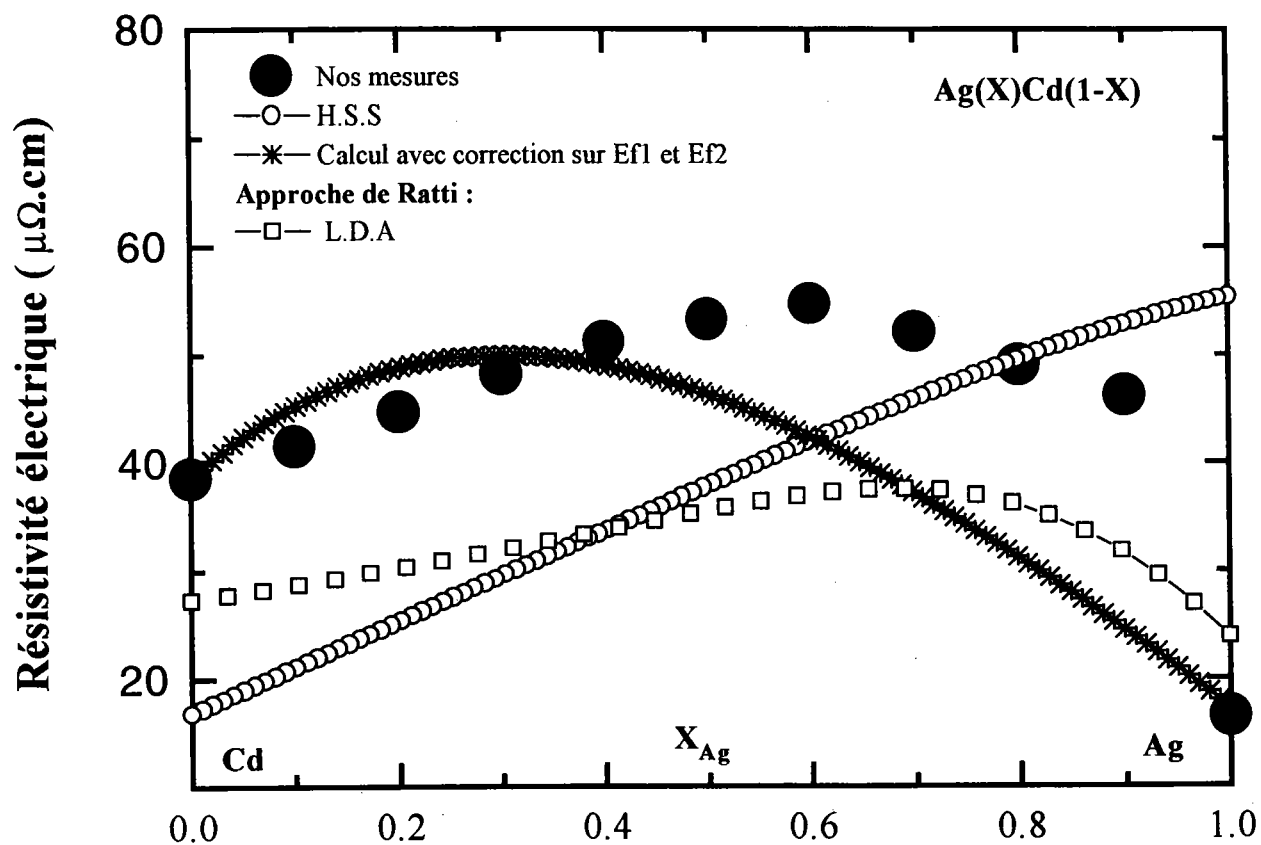


Figure (4-16) : Résistivité électrique de l'alliage liquide Ag-Cd en fonction de la concentration d'argent à 920°C.

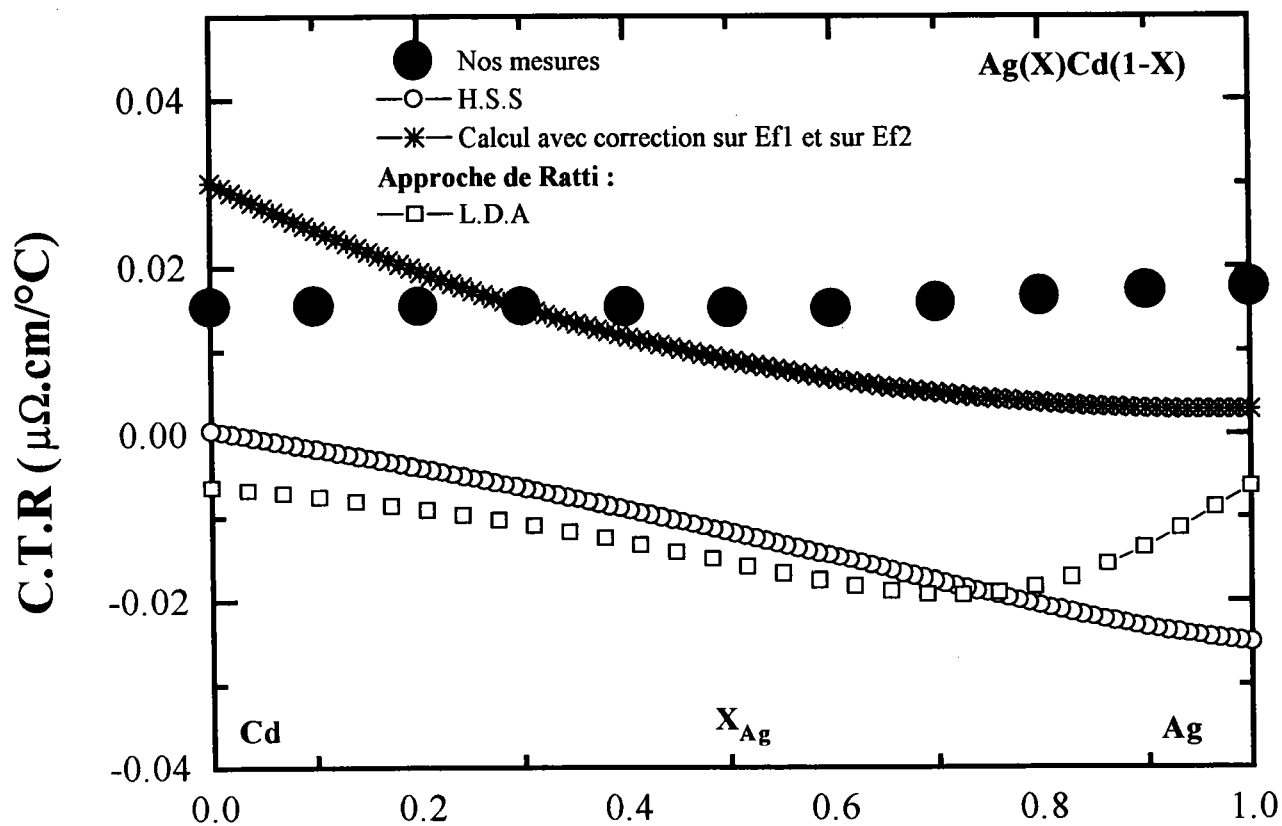


Figure (4-17) : Coefficient de température de la résistivité de l'alliage Ag-Cd en fonction de la concentration d'argent à 920°C.

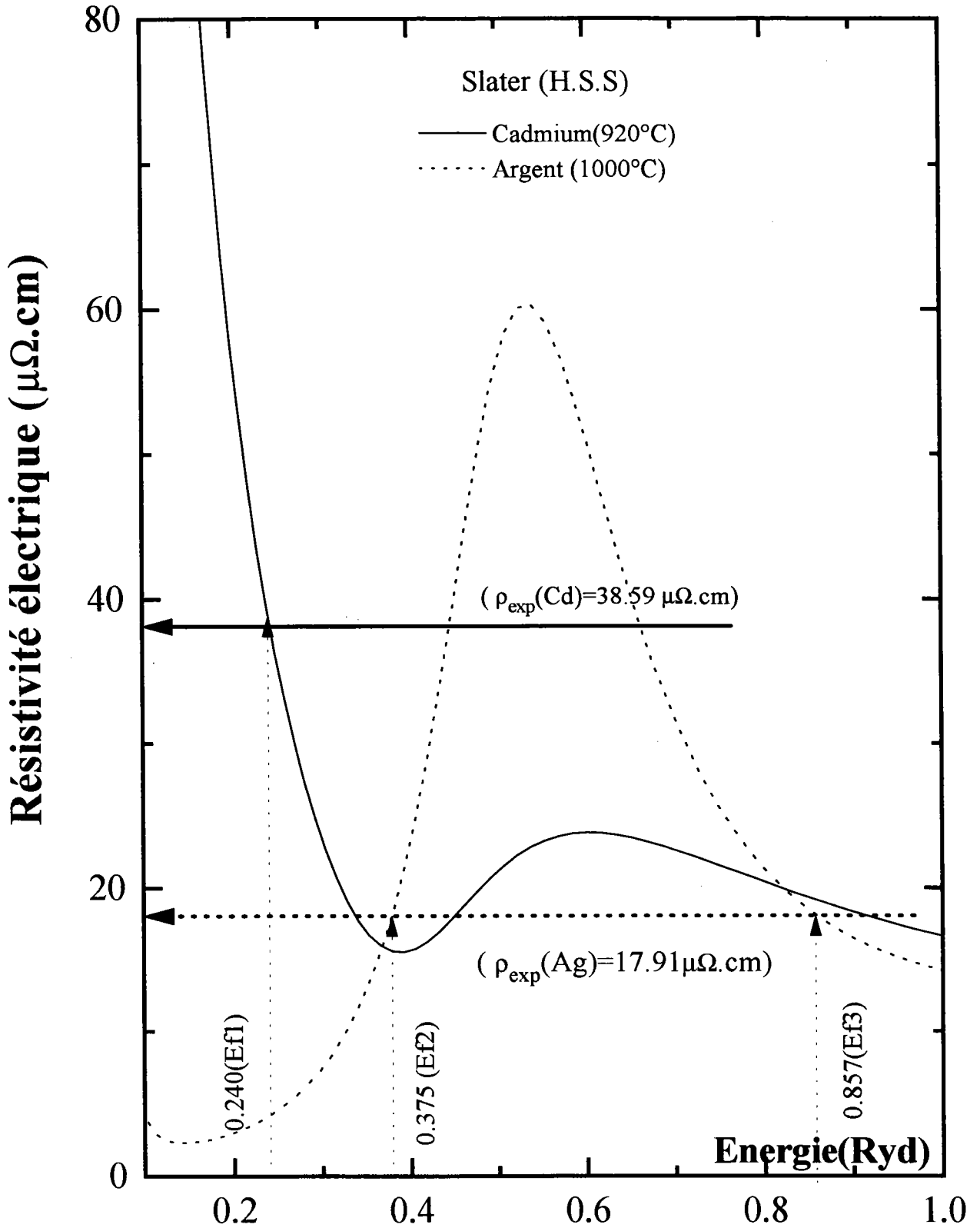


Figure (4-18) : Résistivité du **cadmium** et de l'**argent** en fonction de l'énergie obtenue avec l'échange de Slater.



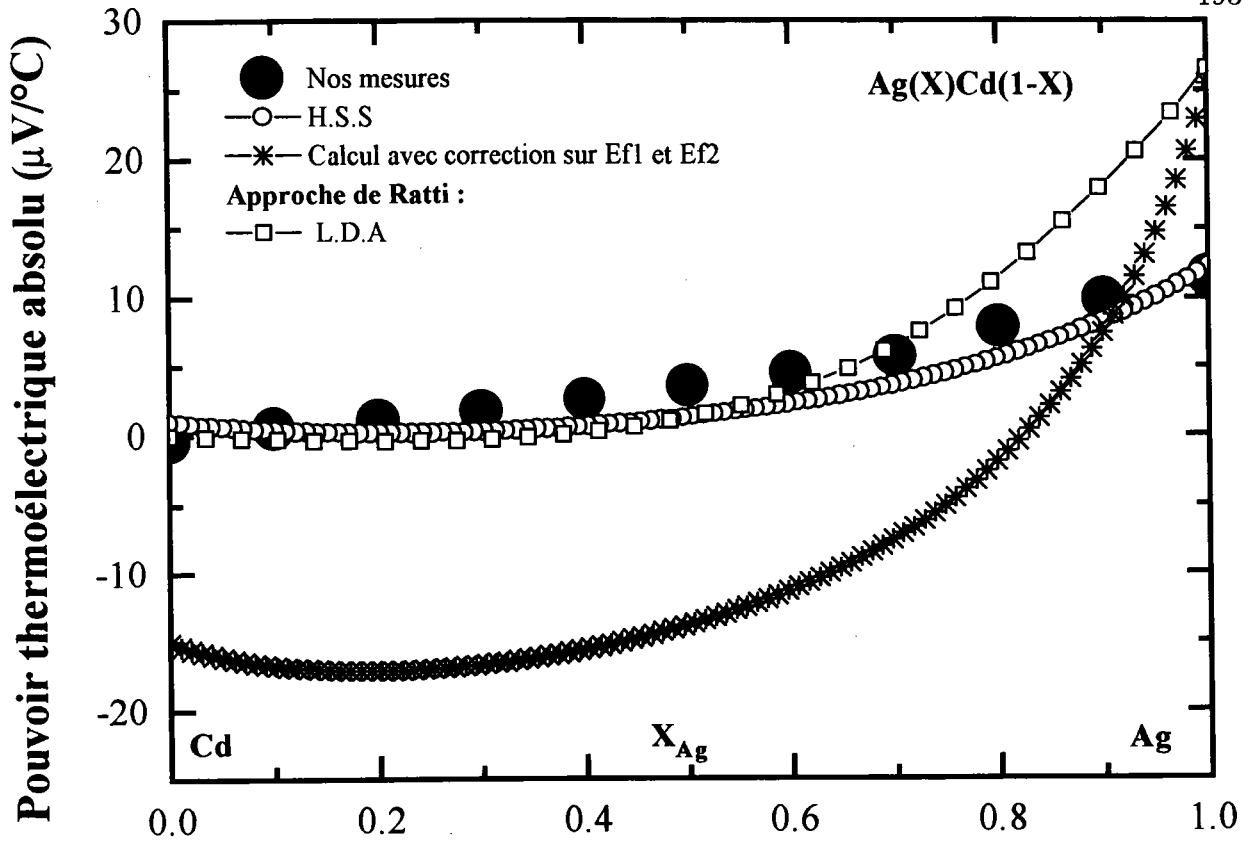


Figure (4-19) : Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage liquide Ag-Cd en fonction de la concentration d'argent à 920°C.

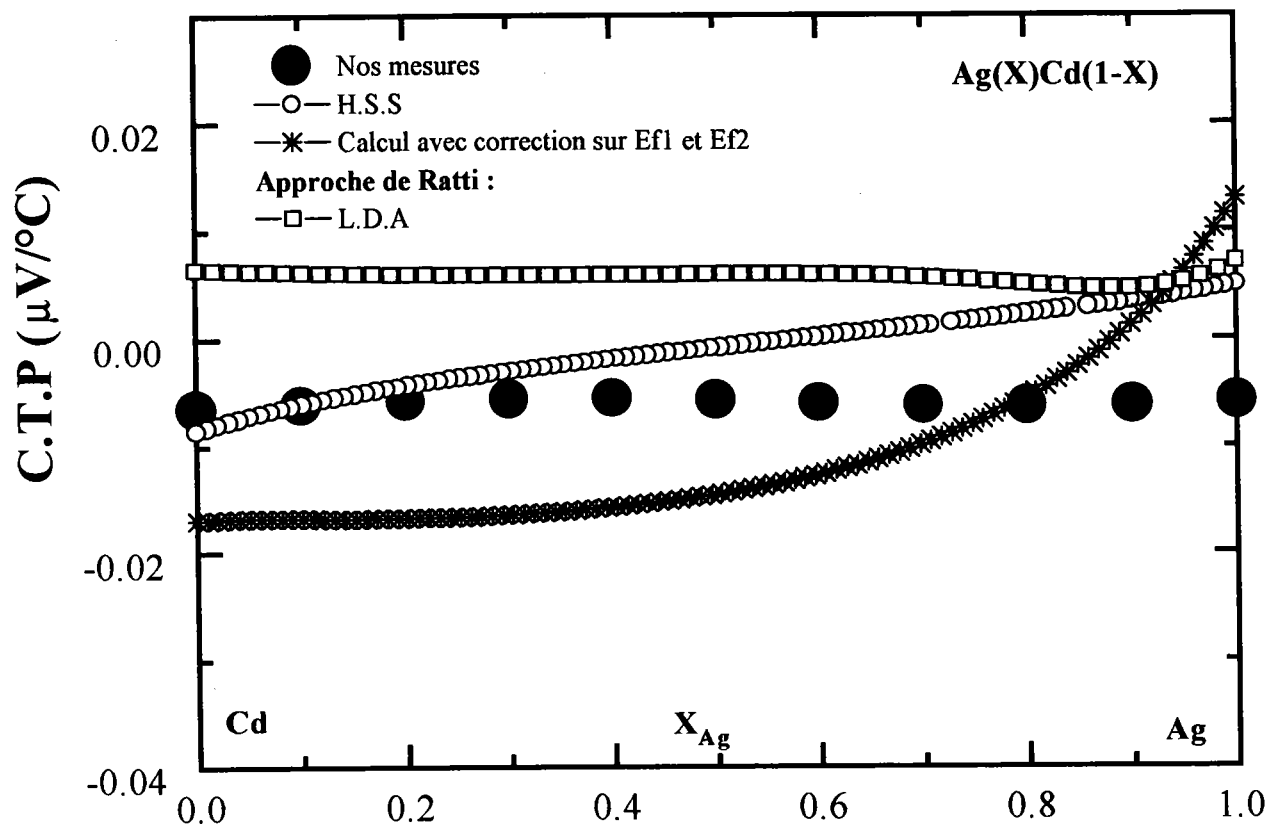


Figure (4-20) : Coefficient de température du pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Ag-Cd en fonction de la concentration d'argent à 920°C.

## 4.7 Résultats expérimentaux de l'alliage Bi-Zn

Nous abordons dans cette partie l'étude d'un alliage métal polyvalent lourd-métal divalent (Bi-Zn). Les mesures de résistivité et de P.T.A. ont été effectuées sur tout le diagramme de phase (figure (4-21)) du liquidus jusqu'à une température de  $810^{\circ}\text{C}$  environ. Ce diagramme a été publié par Massalski et al.[1].

A notre connaissance aucune mesure du pouvoir thermoélectrique absolu de cet alliage liquide n'a été faite. La résistivité a déjà été mesurée par Kefif et al.[13]. Ces mesures ont été effectuées manuellement sur un diagramme en concentration variant de 20 % jusqu'à 90 % at. du bismuth à l'isotherme  $600^{\circ}\text{C}$ . Afin de comparer nos résultats à ceux des précédents auteurs, nous avons tracé l'isotherme de cet alliage sur la figure (4-23).

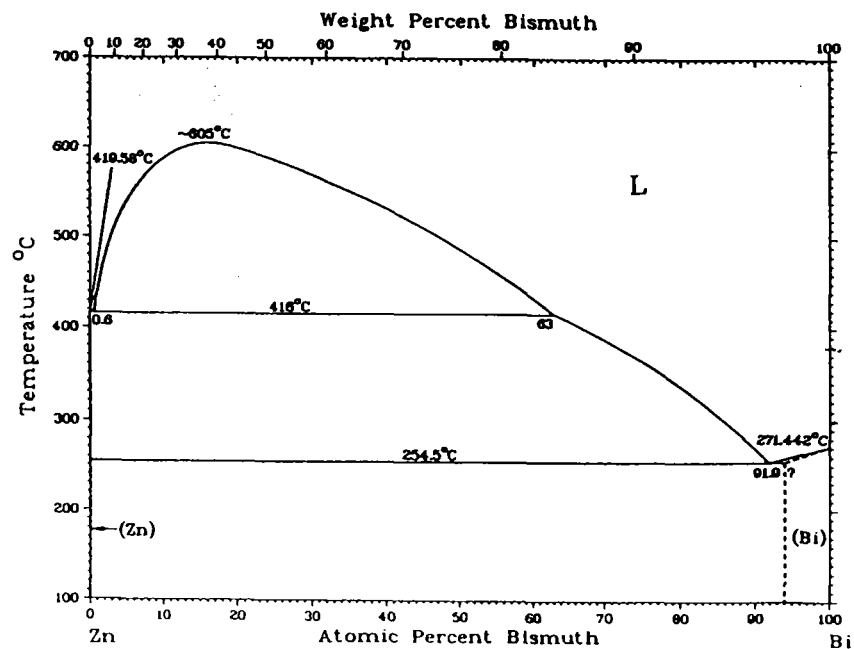


Figure (4-21) : Diagramme de phase de l'alliage binaire Bi-Zn.

### 4.7.1 Résistivité électrique de l'alliage Bi-Zn

Les mesures de la résistivité de l'alliage Bi-Zn en fonction de la température sont reportées respectivement sur la figure (4-22). Nous constatons que la résistivité de

cet alliage varie linéairement avec la température sauf pour pour des concentrations variant entre  $0.9 \leq X_{Zn} \leq 1$  qui présentent un comportement parabolique. Sur cette figure, nous remarquons que la résistivité décroît lentement du bismuth pur vers une concentration de 70 % at. du zinc pur. Au voisinage du point de fusion, la résistivité du bismuth pur présente une pente positive. Cette pente est pratiquement constante jusqu'à 70 % du zinc. Elle change pour des concentrations allant de 75 % à 100% du zinc (figure (4-23)). Dans ce domaine de concentration le coefficient de température diminue. La résistivité expérimentale peut se mettre sous la forme de polynôme du second degré dont les coefficients, pour chaque concentration, sont donnés dans le tableau (4-5).

La résistivité électrique de l'alliage Bi-Zn est portée sur la figure (4-23) avec les autres courbes expérimentales de Kefif et al.[13], Magomedov [14]. Les courbes calculées sont celles de Kefif et al [13] en utilisant les pseudopotentiels d'Animalu [15] et de Shaw [16]. Dans tous les cas les courbes calculées et la courbe expérimentale sont "monotones" convexes. Elles présentent la même allure que notre courbe expérimentale. L'allure de la résistivité calculée est proche de l'allure de la courbe expérimentale. Un écart important subsiste notamment du côté riche en bismuth où les théories de pseudopotentiels ne permettent pas d'obtenir des résistivités élevées proches de l'expérience.

Le coefficient de température de résistivité (C.T.R.) à  $600^{\circ}C$  a été reporté sur la figure (4.24). Notre C.T.R. expérimental est négatif pour le zinc pur. Ce coefficient négatif est obtenu seulement avec les mesures de Kefif et al [13]. L'accord est satisfaisant avec les mesures de Kefif et al.[13]

$X_{Bi}$	$a_0$ $\mu\Omega.cm$	$a_1 * 10^2$ $\mu\Omega.cm/^{\circ}C$	$a_2 * 10^5$ $\mu\Omega.cm/^{\circ}C^2$
0.0	43.8465	-2.2508	1.4865
0.1	107.5967	-6.3688	4.7806
0.2	94.5090	0.8943	1.7820
0.25	103.8835	1.8995	1.2368
0.3	96.3849	4.0418	1.0922
0.4	99.6760	4.2468	0.9444
0.5	102.1708	4.3958	0.8356
0.6	104.3124	4.6558	0.6395
0.7	106.4054	4.7815	0.5421
0.8	108.4391	4.9348	0.4196
0.9	110.4295	5.1098	0.2739
1.0	113.0931	5.0489	0.3036

Tableau (4-5) : Coefficients des polynômes ajustant la résistivité des alliages liquides  $Bi(x)Zn(1-x)$  :  $\rho(T_c) = a_0 + a_1T_c + a_2T_c^2$

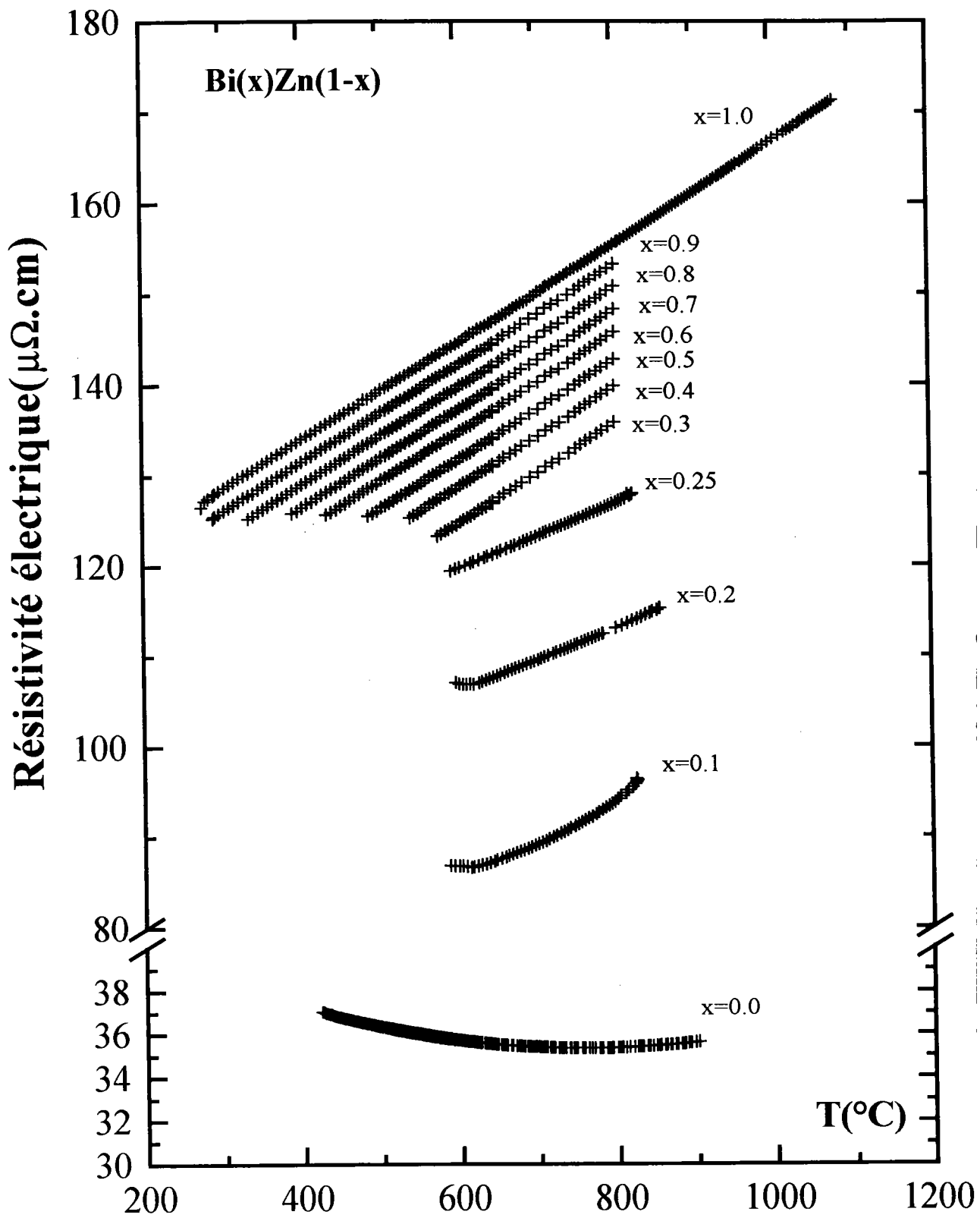
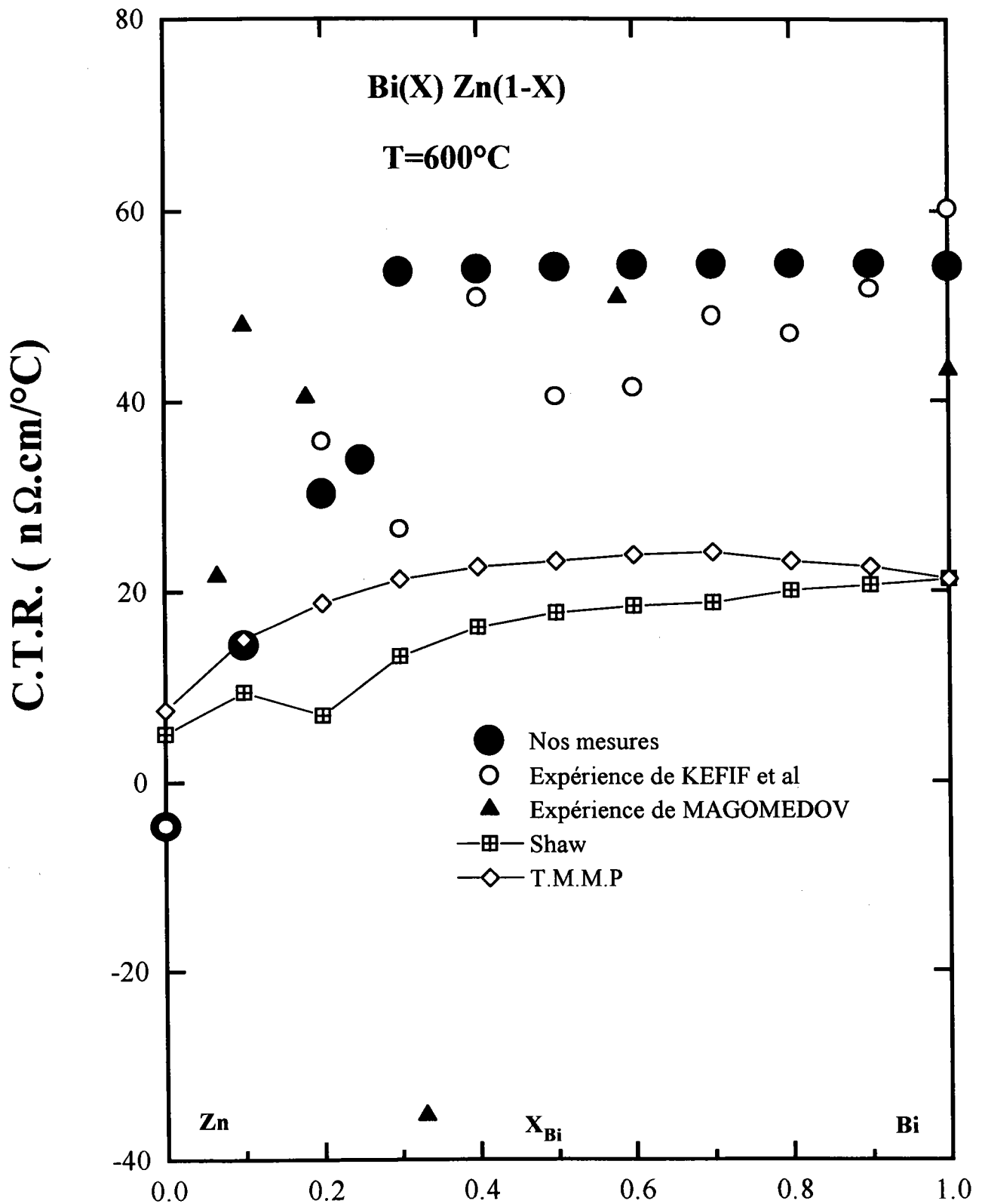


Figure (4-22) : Résistivité expérimentale de l'alliage **Bi-Zn** en fonction de la température.





**Figure (4-24)** : Isotherme expérimentale du coefficient de température de la résistivité de l'alliage **Bi-Zn** à 600°C : théorie et expérience.

#### 4.7.2 Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Bi-Zn

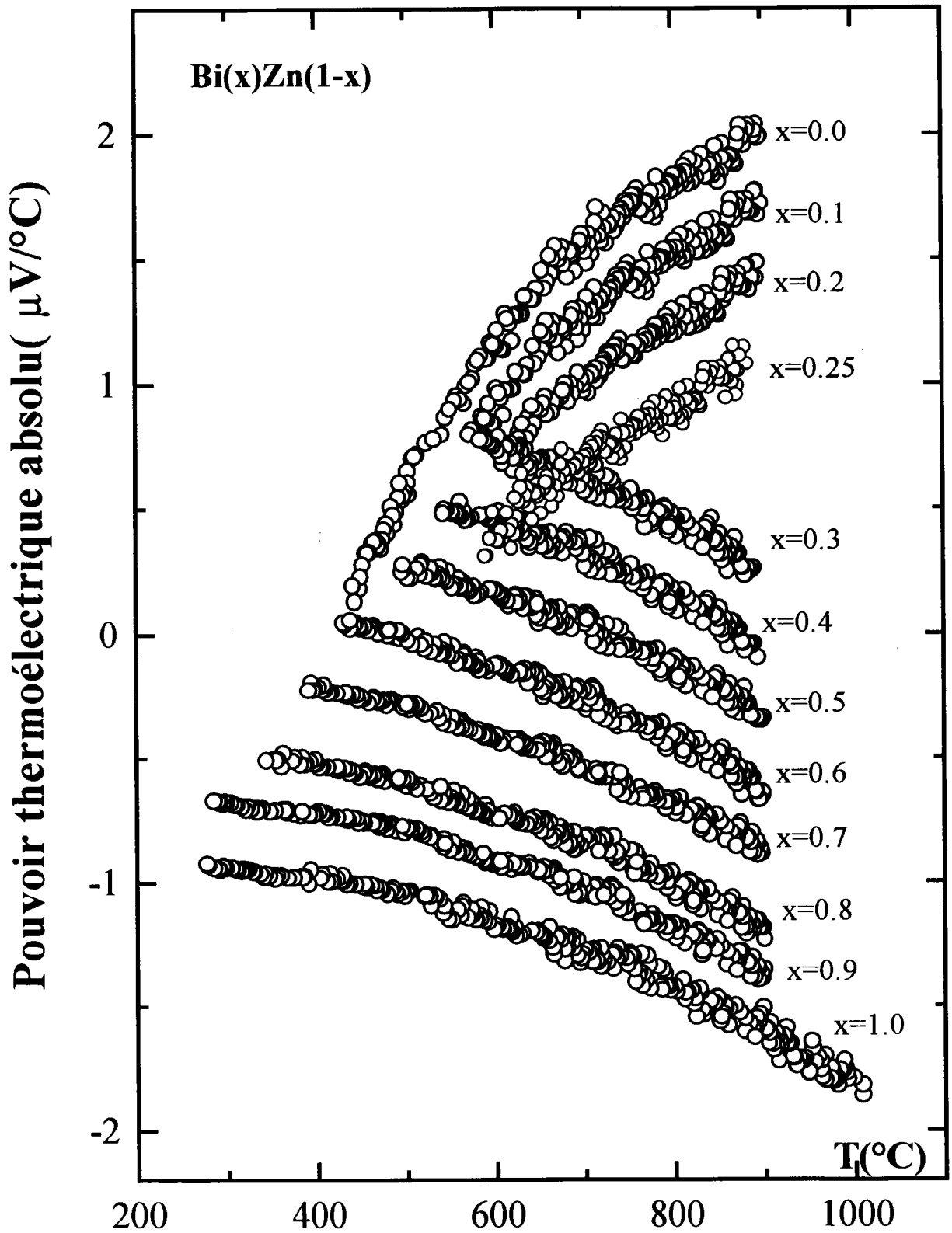
Le pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A) de l'alliage Bismuth-Zinc a été mesuré en utilisant la cellule décrite dans le deuxième chapitre et la méthode des petites  $\Delta T$ . Nous avons représenté le P.T.A. en fonction de la température sur la figure (4-25). L'ensemble de ces résultats peut se mettre sous la forme de polynômes du second degré dont les coefficients pour chaque concentration sont donnés dans le tableau (4-6).

Le P.T.A. du bismuth est négatif avec une pente négative. A partir de 10 % at. en zinc, il reste négatif avec une pente négative jusqu'à 40 % at. de zinc. Au-delà le P.T.A devient positif mais la pente reste toujours négative jusqu'à 70 % at. de zinc, au-delà on assiste à un basculement brutal de la courbe dont le coefficient de température devient positif.



$X_{Bi}$	$b_0$ $\mu V/^\circ C$	$b_1 * 10^2$ $\mu V/^\circ C^2$	$b_2 * 10^5$ $\mu V/^\circ C^3$
0.0	-4.4171	1.3637	-0.7306
0.1	-3.1155	0.9480	-0.4600
0.2	-2.0323	0.5952	-0.2328
0.25	-2.1023	0.5440	-0.2095
0.3	0.4837	0.1868	-0.2388
0.4	0.1274	0.2042	-0.2518
0.5	0.1303	0.1195	-0.1904
0.6	0.0699	0.0556	-0.1473
0.7	-0.1302	0.0255	-0.1192
0.8	-0.4659	0.0357	-0.1289
0.9	-0.6929	0.0445	-0.1329
1.0	-0.9173	0.0563	-0.1395

Tableau (4-6) : Coefficients des polynômes ajustant le P.T.A des alliages liquides  $Bi(x)Zn(1-x)$  :  $S(T_c) = b_0 + b_1T_c + b_2T_c^2$



**Figure (4-25) :** Pouvoir thermoélectrique absolu expérimentale de l'alliage **Bismuth-Zinc** en fonction de la température.

## 4.8 Interprétation théorique

### 4.8.1 Résistivité électrique et son coefficient de température

Sur la figure (4-26), nous avons représenté la résistivité expérimentale et différents résultats calculés pour l'alliage liquide Bi-Zn à  $660^{\circ}\text{C}$ .

Au premier abord, les résultats ont sensiblement plus proches de l'expérience qu'avec les pseudopotentiels. Les décalages observés correspondent au calcul du côté riche en bismuth avec l'approche de Slater [10]. Comme pour l'alliage Ag-Zn, nous avons effectué au niveau de la résistivité de l'argent et du zinc un ajustage de la valeur calculée sur l'expérience par déplacement de l'énergie de Fermi. Cette fois-ci nous avons également effectué cet ajustement sur les deux corps purs bismuth et zinc (figure (4-27) et (4-28)). Dans le cas du zinc, on obtient trois valeurs de l'énergie de Fermi  $E_{f1}=0.22\text{Ryd}$  ( $N_c = 0.421$ ),  $E_{f2}=0.60\text{Ryd}$  ( $N_c = 1.803$ ),  $E_{f3}=0.72\text{Ryd}$  ( $N_c = 2.418$ ) et une seule valeur de l'énergie pour le bismuth ( $E_{f4}=0.51\text{Ryd}$  ( $N_c = 3.034$ )). On constate que la courbe ajustée avec  $E_{f2}$  et  $E_{f4}$  est très proche de la courbe expérimentale et à la même allure. La courbe obtenue avec  $E_{f3}$  et  $E_{f4}$ , est pratiquement une interpolation lineaire des résistivités des corps pur.

L'approche PBE donne de bons résultats pour les corps purs mais ne reproduit pas la convexité de la courbe expérimentale.



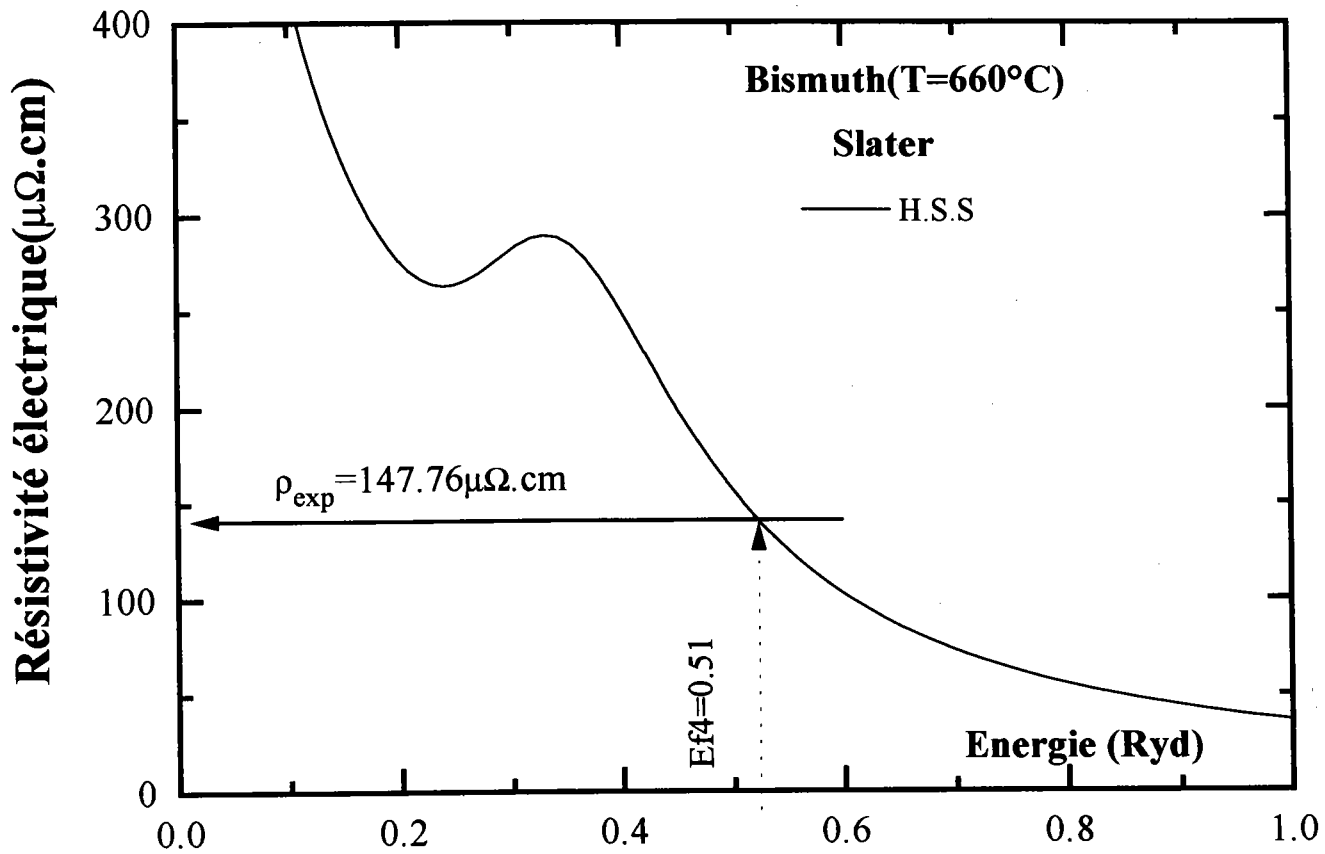


Figure (4-27) : Résistivité du **bismuth** liquide en fonction de l'énergie obtenue selon l'échange de Slater.

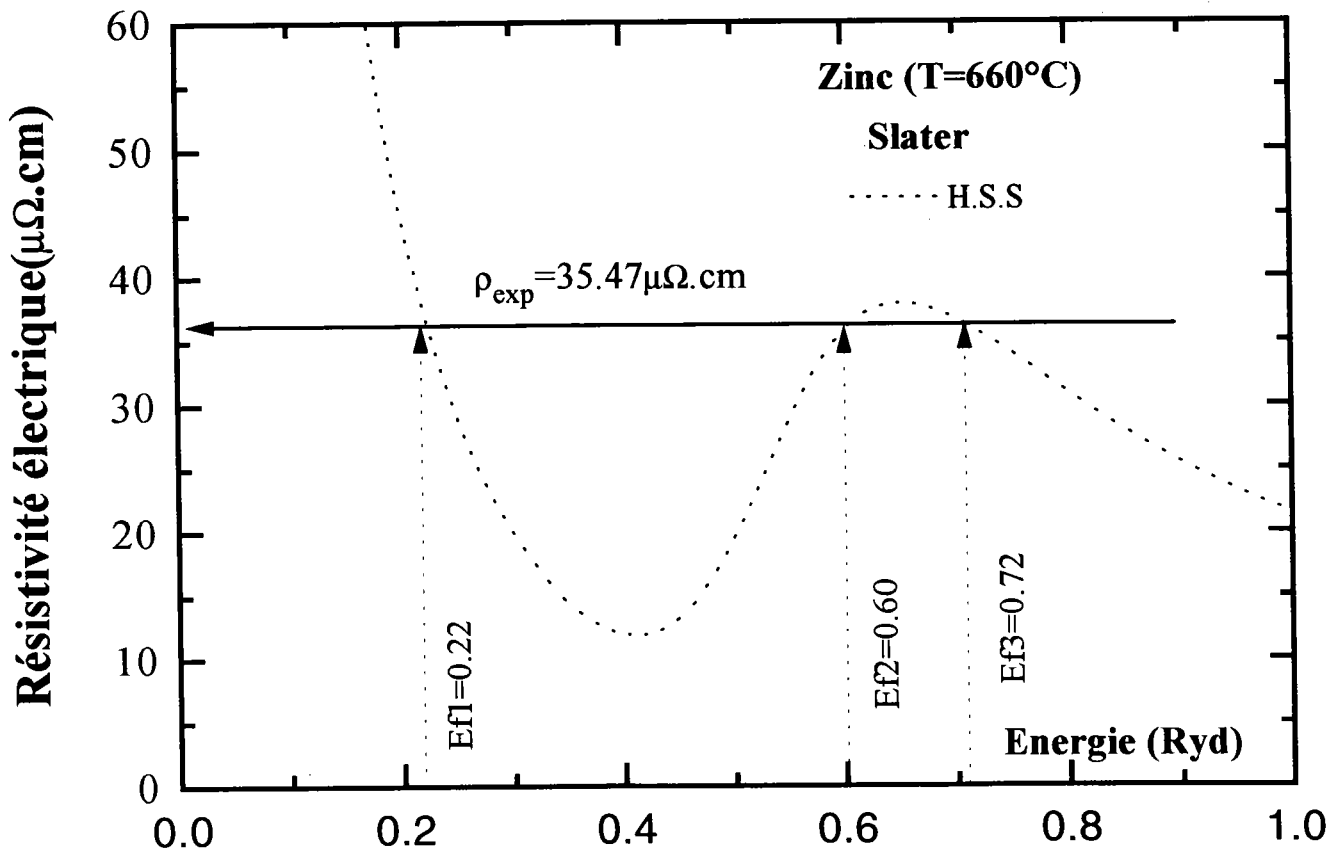


Figure (4-28) : Résistivité du **zinc** liquide en fonction de l'énergie obtenue selon l'échange de Slater.

## 4.8.2 Pouvoir thermoélectrique absolu et son coefficient de température

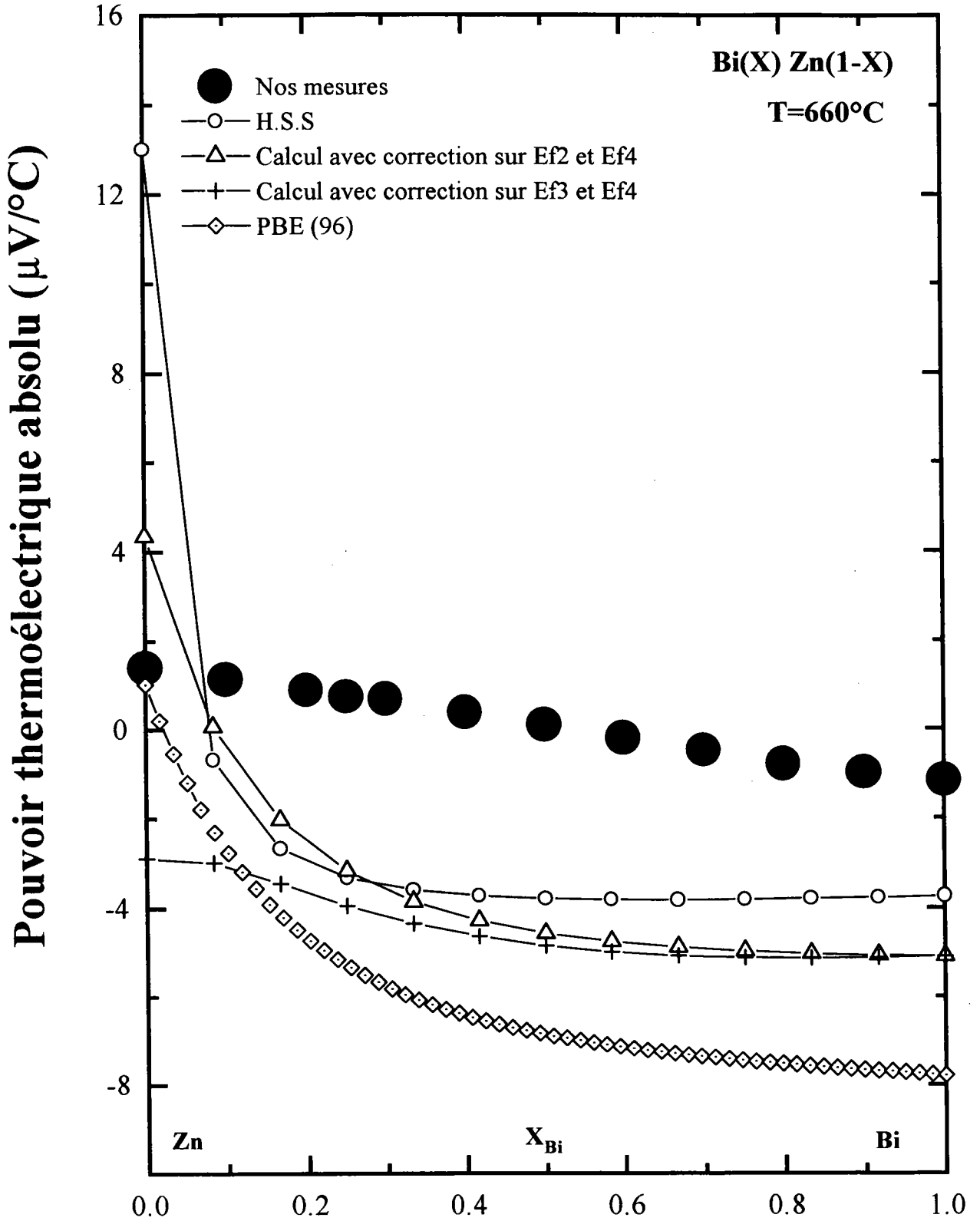
Sur la figure (4-29), nous avons représenté les calculs du P.T.A de l'alliage Bi-Zn en fonction de la concentration du bismuth à l'isotherme 660° C comparés aux résultats expérimentaux.

Le P.T.A expérimental varie de façon quasilineaire entre les valeurs des corps purs. Deux calculs ab initio ont été réalisés. Celui avec l'échange de Slater est assez éloigné de la valeur expérimentale pour le zinc mais est le plus proche pour le bismuth. Celui utilisant l'approche GGA-PBE est très proche de l'expérience pour le zinc pur et s'en éloigne pour le bismuth pur.

L'ajustement de l'énergie de Fermi sur les résistivités expérimentales des corps purs (zinc et bismuth) à  $T=660^{\circ}C$  donne trois valeurs pour le zinc, soit  $E_{f1}=0.22\text{Ryd}$ ,  $E_{f2}=0.60\text{ Ryd}$ ,  $E_{f3}=0.72\text{ Ryd}$  et une valeur pour le bismuth, soit  $E_{f4}=0.512\text{ Ryd}$ .

Le calcul avec correction à l'aide de  $E_{f2}$  et  $E_{f4}$  donne des résultats proches de la courbe expérimentale. En ce qui concerne l'ordre de grandeur, il est relativement bon. La courbe obtenue à partir de  $E_{f3}$  et  $E_{f4}$  est pratiquement parallèle à la courbe expérimentale en étant décalé de  $-4\ \mu V/^{\circ}C$ .

La discussion sur le coefficient de température du pouvoir thermoélectrique absolu (figure (4-30)) nous permet d'affiner notre analyse. On constate que le coefficient de température du P.T.A est assez bien représenté avec l'ensemble des calculs.



**Figure(4-29) : Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage liquide Bi-Zn en fonction de la concentration du bismuth à 660°C.**





# Bibliographie

- [1] Massalski T.B.; Binary alloy phase diagrams A.S.M.Publi., Metals Park, OH (1990).
- [2] Faber T.E, Ziman J.M, Phil. Mag. **11**, 153 (1965).
- [3] Evans R., Greenwood D. A. et Lloyd P.; Phys. Lett. 35 A (1971) 57.
- [4] Mukhopadhyay G. , Jain A. et Ratti V. K. ; Solid State Com. ; **13**, 1623-1627 (1973).
- [5] J. C. Slater; Phys. Rev. **82**, 538 (1951).
- [6] Silbert M. et Young W.H. ; Phys. letters; **58A**, 469 (1976).
- [7] Gasser J. G and Kleim R 1977 Third Int. Conf. on Liquid Metals 1976 ed R Evans and D. A Greenwopd (Inst. Phys. Conf. Ser. 30) p352
- [8] Dreirach O, Evans R, Güntherodt H. J and Künzi H. U 1972 J. Phys. F : Met. Phys.**2**, 709
- [9] A. Rhazi, J. Auchet and J.G. Gasser : J. Phys. : Condens. Matter **9**, 10115-10120 (1997).
- [10] F. C. Herman and Skilman ; Atomic Structure calculations, (New Jercoy : Pentice Hall 1963).
- [11] Ratti and A. Jain, J. Phys. F : Metal Phys. **3**, L69 (1973).
- [12] Perdew J.P. and Zuger A. ; Phys. Rev. B **23**, 1017 (1981).
- [13] Keff B., Halim H., El Ghemmaz M. et Gasser J.G.; J.Non-Cryst. Solids **117/118**, 387 (1990).

- [14] Magomedov A.M. *Teplofizika Vysokikh Temperatur* **16** (1978) 526.
- [15] Animalu A.O.E. ; *Phil. Mag.* **11** (1965) 379.
- [16] Shaw R. W. , Harrison W. A. ; *Phys. Rev.* **163** (1968) 604.
- [17] Vashishta P. and Singwi K. S. ; *Phys. Rev. B* **6**,875 (1972).
- [18] Liold P. ; *Proc. Phys. Soc.* ; **90**, 207 (1967).

## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail nous avons présenté des résultats totalement originaux en ce qui concerne la résistivité des systèmes Ag-Zn et Ag-Cd et le pouvoir thermoélectrique absolu des systèmes Ag-Zn, Ag-Cd et Bi-Zn.

Les alliages argent-divalent n'avaient jamais été étudiés auparavant en raison de la faible température d'ébullition des divalents ( le point d'ébullition pour le cadmium est de  $760^{\circ}C$  et celle du zinc est de  $906^{\circ}C$ ) et de la température de fusion élevée de l'argent ( $960^{\circ}C$ ).

D'un point de vue théorique on avait jusqu'à présent toujours considéré ces métaux comme un monovalent pour l'argent, un divalent pour le zinc et le cadmium, un métal apportant 5 électrons de conduction pour le bismuth. Or la bande d de l'argent du zinc et du cadmium se situent dans la bande s de conduction et la densité d'état du bismuth fait apparaître une bande s bien séparée de la bande p.

La vision que nous avons de ces différents métaux et alliages était donc totalement fautive et nous avons repris l'ensemble des calculs grâce aux outils théoriques mis au point au L.P.L.I notamment par Makradi. L'interprétation des propriétés de transport électronique dans le cadre de la théorie de Ziman étendue repose sur la construction d'un potentiel "ab initio" construit en utilisant le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA).

Cinq familles de calculs ont été utilisés :

- l'approche du pseudo-atome neutre et l'échange de Slater.
- la prise en compte de l'échange et de la corrélation de Robinson dans l'approche précédente.
- l'approche de Ratti du potentiel ionique avec un potentiel électronique construit à

partir de différentes fonctions diélectriques statiques.

- la prise en compte de l'échange et corrélation de Robinson dans l'approche de Ratti.
- l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation LDA-GGA.

Pour chaque calcul nous avons construit la densité d'état grâce à la formule de Liody. Nous avons comparé les résultats aux informations expérimentales et théoriques et d'autres auteurs. Nous avons pu montrer que, lorsqu'une méthode de calcul conduisait à des résultats raisonnables pour ce qui concerne la densité d'état ( largeur de bande, position de l'énergie de Fermi et position de la bande d) nous arrivions également à expliquer de manière satisfaisante les propriétés de transport électronique.

Notre analyse théorique permet de comprendre pourquoi le pouvoir thermoélectrique absolu des métaux nobles est positif, pourquoi le coefficient de la température de la résistivité des divalents est négatif puis positif, pourquoi le P.T.A des divalents est positif puis peut devenir négatif.

Avec le bismuth qui a une énergie de fond de bande négative et importante, nous avons pu montrer que l'autocohérence du fond de bande et l'énergie de muffin-tin zéro améliore considérablement le calcul des propriétés de transport électronique.

Le calcul des propriétés électronique des alliages est plus délicat dans la mesure où il faudrait calculer un potentiel atomique des deux constituants dans l'alliage et une densité d'état unique. Ceci ne nous est pas accessible pour le moment. En conséquence et pour interpréter semi-quantitativement nos propriétés de transport, nous utilisons un modèle à deux bandes en prenant pour l'alliage les déphasages construits pour les corps purs. Néanmoins nous prenons en compte le déplacement de l'énergie de Fermi lié à la modification de la valence moyenne.

Malgré ces approximations, l'interprétation des propriétés de transport électronique des alliages peut être considérée comme tout à fait satisfaisante dans les cas de figure où elle l'était pour les corps purs.

De manière globale, nous avons réussi à mesurer et à expliquer de manière satisfaisante les propriétés de transport électronique jusqu'ici mal comprises :

- des métaux présentant une bande d dans la bande de conduction,
- des semi-métaux où la bande s et p sont séparés, ainsi que de leurs alliages.