



HAL
open science

Automatisation de la mesure des propriétés de transport électronique d'alliages métalliques liquides : étude des alliages or-polyvalents (Au-Ga, Au-Ge, Au-In, Au-Sb)

Mohammed El Bakkali Taheri

► **To cite this version:**

Mohammed El Bakkali Taheri. Automatisation de la mesure des propriétés de transport électronique d'alliages métalliques liquides : étude des alliages or-polyvalents (Au-Ga, Au-Ge, Au-In, Au-Sb). Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1994. Français. NNT : 1994METZ060S . tel-01751991

HAL Id: tel-01751991

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751991>

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE METZ

INSTITUT DE PHYSIQUE ET D'ÉLECTRONIQUE DE METZ

THÈSE DE DOCTORAT

présentée par

EL BAKKALI TAHERI Mohammed

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

en Génie Physique

**AUTOMATISATION DE LA MESURE DES
PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE
D'ALLIAGES MÉTALLIQUES LIQUIDES. ÉTUDE
DES ALLIAGES OR-POLYVALENTS
(Au-Ga, Au-Ge, Au-In et Au-Sb)**

soutenue le jeudi 15 décembre 1994

devant le jury composé de MM. :

BLETRY J.
REGNAUT C.
CERTIER M.
CONTAMI
GASSER J.
KLEIM R.
TOSSER-R

Directeur de recherche (rapporteur)
Professeur (rapporteur)
Professeur

C.E.N.G. Grenoble
Univ. de Paris XII
Université de Metz
C.E.N.G. Grenoble
Université de Metz
Université de Metz
Université de Metz

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 420846 4

thèse)

UNIVERSITE DE METZ

INSTITUT DE PHYSIQUE ET D'ÉLECTRONIQUE DE METZ

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUES - METZ	
N° Inv.	19941805
Cote	S/M3 94/60
Loc.	Magasin
Cat.	

THÈSE DE DOCTORAT

présentée par

EL BAKKALI TAHERI Mohammed

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

en Génie Physique

AUTOMATISATION DE LA MESURE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE D'ALLIAGES MÉTALLIQUES LIQUIDES. ÉTUDE DES ALLIAGES OR-POLYVALENTS (Au-Ga, Au-Ge, Au-In et Au-Sb)

soutenue le jeudi 15 décembre 1994

devant le jury composé de MM. :

BLETRY J.	Directeur de recherche (rapporteur)	C.E.N.G. Grenoble
REGNAUT C.	Professeur (rapporteur)	Univ. de Paris XII
CERTIER M.	Professeur	Université de Metz
CONTAMIN P.	Docteur Ingénieur	C.E.N.G. Grenoble
GASSER J.-G.	Professeur (directeur de thèse)	Université de Metz
KLEIM R.	Professeur	Université de Metz
TOSSER-ROUSSEY A.	Professeur	Université de Metz

À mes parents

à Nizar

à tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Face à quelques questions sur les conditions de formation de composés intermétalliques, la variation de leur structure avec la composition ou encore sur les tendances systématiques dans les propriétés physiques, les alliages métalliques liquides métal noble - métal polyvalent ont toujours attiré une attention particulière.

D'un point de vue électronique, le processus de mélange est souvent accompagné d'une variation continue de la densité électronique moyenne qui semble être l'un des facteurs décisifs pour la stabilité de ces composés dits composés à électrons. Dans les alliages métalliques liquides (contrairement aux solides), cette caractéristique (grandeur) peut être variée d'une manière systématique et continue sur toute la plage de composition. En fait, il est largement admis que les variations particulières des propriétés électroniques et même structurales avec la composition sont essentiellement dues aux variations de la densité électronique.

Une des grandeurs les plus importantes, la résistivité électrique peut manifester un passage par un maximum plus ou moins prononcé à une certaine composition, souvent ceci se trouve lié à un coefficient de température négatif. Fréquemment, ce comportement coïncide avec un minimum de la susceptibilité magnétique se manifestant à la même composition.

D'un point de vue théorique, de tels phénomènes sont relativement bien modélisés dans le cadre de la théorie de Faber-Ziman, du moins d'une manière qualitative.

Dans cette classe de systèmes, les alliages à base de cuivre (Cu-Al [Bretonnet 1990], Cu-In [Takeuchi 1974], Cu-Ge [Güntherodt 1968], Cu-Sn [Takeuchi 1974, Busch 1967], Cu-Sb [Mian. 1985]) ou encore les alliages à base d'argent (Ag-In [Busch 1967], Ag-Ge [Gasser 1990], Ag-Sn [Busch 1967], Ag-Bi [Kefif 1990]) ont été largement étudiés. Cependant, les données sur les alliages à base d'or sont rares : (Au-Ga [Güntherodt 1968], Au-In ou Au-Sn

[Busch 1967]), non seulement à cause du coût, mais aussi à cause de son point de fusion relativement élevé.

Pour compléter les études de la susceptibilité magnétique des alliages liquides à base d'or (Au-In, Au-Ge et Au-Sb) faites par Terzieff et al.[1986-1992], nous avons été amenés (invités) à déterminer la résistivité électrique de la même série d'alliages. Les mesures magnétiques sur les trois systèmes précités ont montré l'existence d'un minimum de la susceptibilité magnétique du côté riche en or, ce qui laisse penser que la densité électronique est l'un des facteurs décisifs responsables de ce comportement. Nous avons voulu examiner si ceci était confirmé par les mesures des propriétés de transports électronique. C'est dans ce cadre que notre choix a été fait pour pouvoir compléter les données déjà existantes et voir si la théorie de Faber-Ziman permet d'expliquer quantitativement ou du moins qualitativement les mesures.

Nous traiterons, dans un premier chapitre, les éléments principaux de la théorie du transport électronique dans les métaux liquides d'un point de vue microscopique à partir de l'équation de Boltzmann. La résistivité sera exprimée dans le cadre de la théorie de Faber-Ziman.

La description des dispositifs expérimentaux et la présentation des techniques ainsi que l'automatisation des mesures de la résistivité électrique des alliages métalliques liquides seront faites dans le chapitre II.

Dans le chapitre III, nous présenterons les résultats expérimentaux comparés à ceux calculés pour les cinq corps purs étudiés.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux des alliages Au-Ga, Au-Ge, Au-In et Au-Sb et de leurs interprétations théoriques par le modèle précédemment exposé.

CHAPITRE I

PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DANS LE DOMAINE MÉTALLIQUE

ASPECTS THÉORIQUES

Chapitre I

PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DANS LE DOMAINE MÉTALLIQUE

ASPECTS THÉORIQUES

I. 1 INTRODUCTION

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

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 déterminer 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. Néanmoins, 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.

De ce point de vue, l'environnement immédiat de chaque atome dans la phase métallique liquide n'est après tout pas très différent de celui d'un cristal régulier de même densité moyenne.

I. 2 RÉGIME DE FAIBLE DIFFUSION ET DE FORTE DIFFUSION

Les matériaux liquides sont classés selon leurs propriétés électriques. La limite entre les deux régimes de faible et de forte diffusion est plus ou moins bien définie [Cutler 1970]. Dans cette présentation, nous nous référons au classement donné par Mott et Davies [Mott 1971].

I. 2.1 Régime de faible diffusion ou régime métallique

Le libre parcours moyen est nettement supérieur à la distance moyenne entre deux atomes voisins. Le modèle des électrons presque libres de Ziman [1961] est applicable: On sépare les électrons du coeur 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 un comportement proche de celui des ondes planes et la densité d'états est voisine de celle des électrons libres ($N(E)$ est proportionnel à $E^{1/2}$).

La diffusion électron-ion est décrite dans le cadre de 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 est inférieure à $100 \mu\Omega\cdot\text{cm}$; dans le cas des semi-métaux, des métaux nobles et des métaux de transition avec un degré supplémentaire d'approximation. Le potentiel est plus profond mais la diffusion reste faible. On utilise dans ce cas la formule de "Faber-Ziman étendue" avec une matrice t exprimée en fonction des déphasages.

I. 2.2 Régime de forte diffusion

L'interaction électron-ion est plus forte et ne peut être traitée en perturbation. Le libre parcours moyen des électrons, déduit de la théorie des électrons libres, est inférieur ou à peu près égal à la distance interatomique moyenne. Dès qu'on s'éloigne du régime métallique, nous ne disposons plus

de théorie de portée aussi générale qui permette une interprétation quantitative.

I. 3 PROPRIÉTÉ DE TRANSPORT DANS LE RÉGIME DE FAIBLE DIFFUSION

I. 3.1 Équation de Boltzmann

Pour décrire les propriétés de transport électronique, il est indispensable de connaître la fonction de distribution des électrons donnée par la statistique de Fermi-Dirac :

$$f(\vec{r}, \vec{k}, t) = \frac{1}{\exp \frac{E(k) - E_F}{k_B T} + 1} \quad (1.1)$$

Soit au temps t , $f(\vec{r}, \vec{k}, t) d\vec{r} d\vec{k}$ le nombre d'électrons compris dans l'élément de volume à six dimensions de l'espace des phases, soit $\vec{\gamma}$, le vecteur accélération de l'électron. Au temps $t + dt$, l'électron qui était au point \vec{r} et avait un vecteur d'onde \vec{k} se trouve au point $\vec{r} + \frac{\hbar \vec{k}}{m} dt$ et avec un vecteur d'onde $\vec{k} + \frac{m \vec{\gamma}}{\hbar} dt$. On peut alors écrire :

$$f\left(\vec{r} + \frac{\hbar \vec{k}}{m} dt, \vec{k} + \frac{m \vec{\gamma}}{\hbar} dt, t + dt\right) = f(\vec{r}, \vec{k}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} dt \quad (1.2)$$

Soit en développant au premier ordre et en écrivant que :

$$\dot{\vec{r}} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} \quad \text{et} \quad \dot{\vec{k}} = \frac{m \vec{\gamma}}{\hbar} \quad (1.3)$$

On a :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f + \dot{\vec{k}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} \quad (1.4)$$

Physiquement, la variation de la fonction de distribution dans le temps est due à deux causes antagonistes, d'une part à l'action notamment du champ électrique et du gradient de température qui tendent à écarter le système de

l'équilibre, d'autre part aux collisions qui agissent dans le sens de son rétablissement. Par ailleurs, on va traduire le fait qu'un système placé hors équilibre et laissé à lui même revient généralement d'une façon exponentielle à sa position d'équilibre. Cela est caractérisé par un temps de relaxation τ , on a :

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{coll} = -\frac{f-f_0}{\tau} = -\frac{g}{\tau} \quad (1.5)$$

Après un assez long développement explicité dans les ouvrages classiques (Smith Janach Adler; Ziman), on obtient :

$$\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \bar{v} \left[-\frac{E-\mu}{T} \bar{\nabla}_{\bar{r}} T + e \left(\bar{\varepsilon} - \frac{\bar{\nabla}_{\bar{r}} \mu_e}{e} \right) \right] = -\frac{g}{\tau} \quad (1.6)$$

μ et μ_e sont respectivement le potentiel chimique et le potentiel électrochimique, avec

$$\mu_e = \mu + e \Phi_{ext} \quad (1.7)$$

Φ_{ext} est le potentiel extérieur appliqué.

L'équation (1.6) est l'équation de **Boltzmann** linéarisée pour un système dans un état stationnaire.

I. 3.2 Conductivité électrique

Pour calculer la conductivité électrique, il faut supposer que la température et le potentiel électrochimique sont uniformes. L'équation de Boltzmann linéarisée devient :

$$-\frac{\partial f_0}{\partial E} \bar{v} \cdot e \cdot \bar{\varepsilon} = \frac{g}{\tau} \quad (1.8)$$

La densité de courant est :

$$\bar{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int \bar{v}_k \cdot f(\bar{k}, \bar{r}, t) \cdot d\bar{k} \quad (1.9)$$

En utilisant l'équation (1.5), on a :

$$\bar{J} = \frac{e}{4\pi^3} \left[\int \bar{v} \cdot f_0 \cdot d\bar{k} + \int \bar{v} \cdot g \cdot d\bar{k} \right] \quad (1.10)$$

La première intégrale est nulle car la distribution f_0 ne donne aucune contribution au courant, d'où :

$$\bar{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int g \cdot \bar{\vartheta} \cdot d\bar{k} \quad (1.11)$$

Remplaçons g par l'expression déduite de (1.8), il vient :

$$\bar{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int e \cdot \bar{\vartheta} \cdot \tau \cdot (\bar{\vartheta} \cdot \bar{\epsilon}) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\bar{k} \quad (1.12)$$

L'intégration sur l'espace des k peut s'effectuer en découpant l'espace par des surfaces d'énergie constante :

$$d\bar{k} = \frac{dS dE}{\bar{\nabla}_{\bar{k}} E} \quad (1.13)$$

Où $\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right)$ se comporte approximativement comme une fonction de Dirac :

$$\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \cong \delta(E - \mu_e) \quad (1.14)$$

Il vient :

$$\bar{J} = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{S.D.F} \frac{\tau \cdot \bar{\vartheta} \cdot (\bar{\vartheta} \cdot \bar{\epsilon})}{|\bar{\vartheta}|} dS \quad (1.15)$$

L'intégrale est calculée sur la surface de Fermi. Si le liquide est isotrope, et le champ électrique dirigé suivant OX; la surface de Fermi est une sphère définie par k_F , on a :

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{S.D.F} \tau \cdot \vartheta \cdot dS \quad (1.16)$$

Dans l'hypothèse des électrons libres, on peut écrire :

$$\sigma = \frac{k_F^3 e^2 \tau}{3\pi^2 m} \quad (1.17)$$

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

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (1.18)$$

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

$$\rho = \frac{m}{ne^2} \frac{1}{\tau} \quad (1.19)$$

I. 3.3 Temps de relaxation et résistivité électrique

En régime stationnaire, $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$. Si la température T est constante, le gradient de f par rapport à T est nul. L'équation (1.4) devient :

$$\vec{k} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \quad (1.20)$$

La théorie de la diffusion élastique repose sur les hypothèses suivantes :

- Les collisions des électrons avec le réseau sont élastiques; l'énergie reste constante: $E(k)=E(k')$
- Seule la direction du vecteur d'onde est modifiée :

$$|\vec{k}| = |\vec{k}'|$$

On définit le vecteur de diffusion par: $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$. Le terme $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)$ est exprimé en fonction de la probabilité de diffusion de l'état $|\vec{k}\rangle$ vers l'état $|\vec{k}'\rangle$, soit $P(\vec{k}, \vec{k}')$ par unité de temps. La variation de $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)$ résulte de la différence entre toutes les transitions de $|\vec{k}\rangle$ vers $|\vec{k}'\rangle$ et de $|\vec{k}'\rangle$ vers $|\vec{k}\rangle$. Ces transitions sont pondérées par la probabilité d'occupation de l'état de départ et de la probabilité pour que l'état d'arrivée soit vacant, on peut écrire :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} = (1 - f_k) \int f_{k'} P_{k'k} dS' - f_k \int (1 - f_{k'}) P_{kk'} dS' \quad (1.21)$$

Le premier terme du second membre représente le nombre d'électrons arrivant à l'état $|\vec{k}'\rangle$ par unité de volume de l'espace des phases à la suite d'une collision. Le second terme concerne le nombre d'électrons qui partent de l'état $|\vec{k}\rangle$ à la suite d'une collision. Il vient :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = g_k \int_{S.D.F} \left(\frac{g_{k'}}{g_k} - 1\right) P_{kk'} dS' \quad (1.22)$$

Où :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{g_k}{\tau}$$

On a :

$$\frac{1}{\tau} = \int_{S.D.F} \left(1 - \frac{g_{k'}}{g_k}\right) P_{kk'} dS' \quad (1.23)$$

En utilisant le fait que :

$$g_k = \frac{\hbar \tau e \varepsilon}{m} k_x \frac{\partial f}{\partial E}$$

L'expression (1.23) devient :

$$\frac{1}{\tau} = \int_{S.D.F} \left(1 - \frac{k'_x}{k_x}\right) P_{kk'} dS' \quad (1.24)$$

Où k'_x et k_x sont les vecteurs d'onde projetés sur Ox . On peut aussi écrire en désignant par θ l'angle entre les deux vecteurs :

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} P(\theta) (1 - \cos \theta) k'^2 \sin \theta d\theta \quad (1.25)$$

Le potentiel W responsable de la diffusion devra être faible ou remplacé par un pseudopotentiel faible. $P_{kk'}$ est donné par la règle d'or de Fermi dans le cadre de la théorie des perturbations. $n(E')$ est la densité d'état finale et $\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle$ l'élément de matrice de transition de l'état k vers k' .

$$n(E') = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{dS'}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} \cdot E'|}$$

Dans le cas d'un liquide, la surface de Fermi est sphérique et on a :

$$n(E') = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{m}{\hbar^2 k_F} dS'$$

et

$$dS' = k_F^2 \sin \theta d\theta d\varphi$$

Par conséquent :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{2\pi\hbar^3} \int_0^1 8 \left| \langle \vec{k}' + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle \right|^2 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F} \right) \quad (1.26)$$

Dans cette relation W est le potentiel perturbateur (faible) responsable de la diffusion. 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 t , celle-ci est calculée à partir des déphasages introduits par le vrai potentiel qui n'est plus nécessairement faible. Ce formalisme sera préféré dans le cas des métaux nobles et de transition.

I. 3.4 Élément de matrice du potentiel diffusant entre un état k et un état k' . Facteur de forme et facteur de structure

Dans l'expression (1.26), 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 k à l'état k' , tous les deux sur la surface de Fermi, a été exprimée au premier ordre. L'élément de matrice du potentiel responsable de la transition s'écrit alors:

$$\left| \langle \vec{k}' | W | \vec{k} \rangle \right| = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r}} W(r) d\vec{r} \quad (1.27)$$

En général, on peut décomposer le potentiel d'interaction $W(r)$ en une somme de potentiels locaux centrés sur les ions en R_j :

$$W(r) = \sum_j w(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (1.28)$$

L'élément de matrice devient :

$$\langle \bar{k}' | W | \bar{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_j e^{-i\bar{q}\bar{R}_j} \int e^{-i\bar{q}\bar{r}} w(r) d\bar{r} \quad (1.29)$$

L'intégrale est prise sur tout le volume de l'échantillon Ω qui contient N ions. On effectue le regroupement suivant :

$$\langle \bar{k} + \bar{q} | W | \bar{k} \rangle = \left(\frac{1}{N} \sum_j e^{-i\bar{q}\bar{R}_j} \right) \frac{N}{\Omega} \int e^{-i(\bar{k}+\bar{q})\bar{r}} w(r) e^{i\bar{k}\bar{r}} d\bar{r} \quad (1.30)$$

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

$$\langle \bar{k} + \bar{q} | W | \bar{k} \rangle = S(q) \cdot w(q) \quad (1.31)$$

avec :

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_j e^{i\bar{q}\bar{R}_j} \quad (1.32)$$

$$w(q) = \frac{N}{\Omega} \int e^{-i\bar{q}\bar{r}} d\bar{r} \quad (1.33)$$

$w(q)$ est appelé facteur de forme qui 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 termes de fonction de distribution radiale, a pour expression :

$$a(q) = N |S(q)|^2$$

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. La relation (1.31) devient :

$$\begin{aligned} \left| \langle \bar{k} + \bar{q} | W | \bar{k} \rangle \right|^2 &= |S(q)|^2 \cdot |w(q)|^2 \\ &= \frac{1}{N} a(q) |w(q)|^2 \end{aligned} \quad (1.34)$$

En injectant la relation (1.34) dans l'expression du temps de relaxation (1.26), on obtient :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{2\pi \hbar^3 N} \int_0^1 a(q) \cdot |w(q)|^2 \cdot 4 \cdot \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right) \quad (1.35)$$

I. 4 MODÉLISATION DES POTENTIELS DANS LES MÉTAUX

I. 4.1 Introduction

Il est largement admis que le problème concernant les métaux liquides simples a été assez bien résolu du point de vue théorique. Dans ces métaux, la diffraction des électrons est faible et les propriétés de transport électronique sont bien décrites par la théorie des électrons presque libres due à Ziman [1961] et explicitée dans le livre de Faber [1972]. On classe dans cette catégorie les métaux alcalins et quelques métaux polyvalents.

Ziman [1964] dans un travail de synthèse introduit la notion de "pseudo-atomes neutres". Dans le métal, chaque ion est chargé positivement et est immergé dans un gaz d'électrons libres (de conduction) qui se distribuent de manière à former un nuage qui écranterait l'ion. Cette entité élémentaire constitue le "pseudo-atome neutre" pour lequel on souhaite déterminer un "potentiel autocohérent". De plus, bien que le potentiel soit très profond à l'intérieur du cœur de chaque ion, la diffusion des électrons par chaque pseudo atome est faible et peut être traitée comme une perturbation due à un petit "potentiel effectif" porté par chaque atome.

Pour calculer des propriétés telles que la résistivité électrique, on assimile les électrons de conduction à un gaz de particules libres qui se propagent dans le métal et qui sont diffusées par les "pseudo-atomes neutres". Supposons que le potentiel produit par un ion nu (atome ayant perdu ses électrons de conduction) soit $v(r)$ et sa transformée de Fourier $v(q)$. Un calcul approché de la transformée de Fourier du "potentiel autocohérent" est réalisé en divisant simplement la transformée de Fourier du potentiel nu par la "fonction diélectrique statique" [Pines 1961, Nozières 1963]. Ziman indique qu'il convient de remplacer le potentiel autocohérent par le potentiel effectif faible introduit précédemment; sa construction doit être réalisée de façon à ce qu'il diffuse les électrons (au niveau de Fermi de la même manière que le potentiel autocohérent). Ce passage est généralement basé sur le concept de "pseudopotentiel" [Harrison 1966].

I. 4.2 Notion de pseudopotentiel

L'interaction électron-ion (non écrantée) est caractérisée par un potentiel coulombien en dehors du coeur, qui devient très négatif à l'intérieur, ce qui exclut un traitement du problème en perturbation. Pourtant, le modèle des électrons libres est en assez bon accord avec l'expérience. Cette contradiction apparente est levée grâce à l'introduction, du pseudopotentiel [Philips 1959]. On considère l'équation de Schrödinger à un électron :

$$H|\Psi_k\rangle = E_k|\Psi_k\rangle \quad (1.36)$$

L'hamiltonien H est composé de l'opérateur énergie cinétique T et de l'opérateur énergie potentielle U dans le champ combiné des ions et des électrons d'écran. Les fonctions d'onde des électrons de conduction Ψ_k sont orthogonales entre elles et orthogonales aux fonctions d'ondes Ψ_c des couches internes, supposées identiques à celles de l'ion libre (approximation du petit coeur); elles seront du type onde plane entre les coeurs ioniques, et oscillantes à l'intérieur des coeurs. Un développement d'une telle fonction d'onde sur la base des ondes planes convient mal à sa représentation. C'est pourquoi on a recouru à la méthode des ondes planes orthogonalisées. On utilise alors une "pseudo-fonction d'onde" constituée d'une onde plane à laquelle on retranche une combinaison linéaire de fonctions d'ondes des états internes; les coefficients étant obtenus par la condition d'orthogonalisation avec les fonctions d'ondes du coeur, ainsi on obtient l'onde plane orthogonalisée.

De ce fait, cela revient à ajouter au potentiel réel un potentiel répulsif rendant le potentiel total U plus faible. Le "pseudo-potentiel" qui en résulte convient à l'emploi de la théorie des perturbations. Ce qui aboutit à une nouvelle équation de Schrödinger qui a les mêmes valeurs propres que l'équation (1.36) :

$$(T + W)|\chi_k\rangle = E_k|\chi_k\rangle \quad (1.37)$$

Cette méthode présente l'avantage de permettre une interprétation physique, si l'on introduit le concept des pseudo-atomes. Le pseudo-atome neutre est constitué d'un ion, comportant le noyau et les électrons qui lui sont fortement liés, entourés d'un écran d'électrons presque libres, l'ensemble étant contenu dans une sphère excluant tout autre ion. Le potentiel ressenti par un électron

de conduction au voisinage d'un ion est supposé ponctuel, provient de trois contributions :

- 1- Le potentiel Coulombien attractif produit par l'ion de valence Z:

$$-\frac{Ze^2}{r}$$

- 2- Un potentiel répulsif provenant de l'exclusion des électrons de conduction de la région du coeur, conséquence essentielle du principe de Pauli. La forme analytique de ce terme peut varier selon les auteurs; à titre d'exemple, Harrison suppose que ce potentiel est proportionnel à un pic de Dirac:

$$\beta \cdot \delta(r)$$

- 3- Le potentiel additionnel, autocohérent, qui est dû à la redistribution des autres électrons de conduction repartis autour de l'ion et qui constituent un écran.

Les deux premières contributions fournissent le modèle de "potentiel-nu" ou non écranté w_0 , par rapport au modèle de potentiel "écranté" qui inclue également la troisième contribution. L'interaction ion-électron est alors caractérisée par le pseudopotentiel "nu" qui prend, dans le cas du modèle de Harrison, la forme suivante:

$$w_0(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \beta \cdot \delta(r) \quad (1.38)$$

I. 4.3 Modèle de potentiel de Heine-Abarenkov

La procédure de construction d'un modèle de potentiel (ou modèle de pseudopotentiel) a été introduite par Heine et al. [1964] et Abarenkov et al. [1965]. On construit le modèle de potentiel pour l'ion libre (atome auquel on a arraché les électrons de conduction). On place ensuite l'ion dans la matière condensée, en rajoutant le gaz dû aux électrons de conduction et on tient compte des interactions entre les électrons de conduction et les électrons du coeur, ce qui donne un décalage de l'énergie (core shift). Les paramètres du modèle seront modifiés. Enfin, on prend en compte les interactions entre les électrons de conduction dans l'écrantage autocohérent du potentiel. Heine et

Abarenkov ont choisi un rayon $R_M > R_C$ (rayon du coeur ionique), au delà duquel le potentiel est purement coulombien. À l'intérieur de la sphère de rayon R_M et pour chaque valeur du moment angulaire l , ils ont supposé que le potentiel est constant. L'expression du modèle de potentiel de Heine-Abarenkov pour l'ion libre (qui est un opérateur) comprend deux termes:

1- Un terme local Coulombien:

$$w_L(r) = \begin{cases} 0 & r < R_M \\ -\frac{Z}{r} & r > R_M \end{cases} \quad (1.39)$$

Z est le nombre d'électrons de valence participant à la conduction.

2- Un terme non local:

$$w_{NL}(r) = \begin{cases} -\sum_{l=0}^{\infty} A_l(E) & r < R_M \\ 0 & r > R_M \end{cases} \quad (1.40)$$

P_l est défini comme étant l'opérateur de projection qui donne la composante correspondant au nombre quantique l dans l'espace des harmoniques sphériques Y_l^m :

$$P_l = \sum_{m=-1}^{m=+1} |Y_l^m\rangle\langle Y_l^m|$$

Les paramètres A_l doivent être ajustés de façon à permettre au modèle de potentiel d'avoir le même spectre d'énergie que le vrai potentiel de l'ion libre. Ceci est réalisé en appliquant la méthode du défaut quantique [Ham 1955]. Cette méthode consiste à égaler les dérivées logarithmiques des fonctions d'ondes externes et internes au coeur de l'ion en R_M .

I. 4.4 Modèle de potentiel d'Ashcroft

Ashcroft [1966] a repris le modèle de potentiel de H-A et l'a simplifié. Son modèle, pour lequel l'interaction est purement coulombienne à l'extérieur du coeur et nulle à l'intérieur, possède un seul paramètre, le rayon du coeur R_C :

$$w_0(r) = \begin{cases} 0 & r < R_C \\ -\frac{Z}{r} & r > R_C \end{cases} \quad (1.41)$$

Ashcroft a donc pris une valeur nulle pour toutes les constantes A_l à l'intérieur du coeur ionique. Ce modèle est local et son unique paramètre est déterminé par ajustement d'une propriété macroscopique, comme par exemple la résistivité ou le pouvoir thermoélectrique des métaux liquides.

I. 4.4 Modèle de potentiel de Shaw

Le modèle de potentiel de Heine-Abarenkov a été repris et amélioré par plusieurs auteurs. Shaw [1968] a introduit une condition d'optimisation. Il a repris le modèle de potentiel de H-A et a proposé deux modifications. Dans la première, il suggère de remplacer le potentiel dans le coeur par $A_l(E)$ uniquement si les valeurs expérimentales le permettent ($l \leq l_0, l_0 = l_{max}$). Pour les valeurs de $l > l_0$, il utilise le vrai potentiel. Dans leur modèle, H-A ont utilisé un seul rayon R_M qui est constant pour toutes les valeurs de l . La deuxième modification de Shaw consiste à prendre un rayon $R_l(E)$ différent pour chaque valeur de l et dépendant de l'énergie. De plus Shaw a introduit une relation d'optimisation:

$$A_l(E) = \frac{Z}{R_l(E)} \quad (1.42)$$

qui réduit les oscillations du facteur de forme en supprimant la discontinuité non physique du potentiel de H-A en R_M . En tenant compte de ces deux modifications, le modèle de Shaw pour l'ion libre s'écrit:

$$w_0(r) = \vartheta_b(r) - \sum_{l=0}^{l=l_0} \theta(R_l - r)(A_l(E) + \vartheta_b(r))P_l \quad (1.43)$$

θ est la fonction échelon:

$$\theta(r) = \begin{cases} 1 & r > 0 \\ 0 & r < 0 \end{cases}$$

$\vartheta_b(r)$ est le potentiel de l'ion nu:

$$\vartheta_b(r) = -\frac{Z}{r} \quad r > R_l$$

En prenant un potentiel de coeur :

$$\vartheta_{coeur}(r) = \vartheta_b(r) + \frac{Z}{r} \quad (1.44)$$

et un rayon de coeur R_C , l'expression du potentiel devient :

$$w_0(r) = -\frac{Z}{r} - \sum_{l=0}^{l_0} \theta(R_l - r) \left(A_l(E) - \frac{Z}{r} \right) P_l + \sum_{l_0+1}^{\infty} \theta(R_C - r) \vartheta_{coeur}(r) P_l \quad (1.45)$$

Shaw a montré que le dernier terme de w_0 a une contribution négligeable, ce qui rend son modèle plus simple, l'expression du modèle de Shaw optimisée (O.M.P.) pour l'ion non écranté est de la forme :

$$w_0(r) = -\frac{Z}{r} - \sum_{l=0}^{l_0} \theta(R_l - r) \left(A_l(E) - \frac{Z}{r} \right) P_l \quad (1.46)$$

I.5 ÉCRANTAGE

Dans la discussion ci-dessus, l'interaction avec les électrons de conduction n'a pas été prise en compte et l'expression du facteur de forme non écranté doit être modifiée pour inclure cette nouvelle contribution. Dans la théorie de l'écrantage linéaire, on peut montrer que le facteur de forme est obtenu simplement en divisant le facteur de forme non écranté par la fonction diélectrique $\varepsilon(q)$:

$$w(q) = \frac{w_0(q)}{\varepsilon(q)} \quad (1.47)$$

Dans la théorie simple de l'écrantage développée par Thomas-Fermi, le potentiel "nu" de l'ion :

$$w_0(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

prend la forme écrantée:

$$w(r) = -\frac{Ze^2}{r} e^{-q_S r} \quad (1.48)$$

où q_S est la longueur d'écran tel que: $q_S^2 = \frac{4k_F}{\pi a_0}$ (a_0 est le rayon de Bohr). La

transformée de Fourier de $W(r)$ permet alors de définir la fonction diélectrique de Thomas-Fermi:

$$\varepsilon_{T.F.}(q) = 1 + \frac{q_S^2}{q^2} \quad (1.49)$$

Dans une théorie d'écrantage plus élaborée due à Hartree, négligeant les effets d'écrantage et de corrélation entre les électrons, la fonction diélectrique est de la forme:

$$\varepsilon_H(q) = 1 + \frac{2me^2}{\pi \hbar^2} \frac{k_F}{q^2} \left(1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \text{Ln} \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right) \quad (1.50)$$

Lorsque $q=0$, le facteur de forme tend vers la limite:

$$w(0) = -\frac{2}{3} E_F \quad (1.51)$$

La différence essentielle entre un modèle de potentiel local comme celui de Harrison ou celui d'Ashcroft et un modèle de potentiel non local comme celui de Heine et Abarenkov ou celui de Shaw réside dans le facteur de forme qui, du fait qu'il est un opérateur "non local", dépend à la fois de q et de k et que les paramètres sont dépendants de l'énergie.

I. 6 MATRICE T

Pour certains éléments tels que les métaux de transitions, les métaux de terres rares et les **métaux nobles**, la théorie citée auparavant 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 pseudo-potentiels, n'est valable que dans le cas des perturbations faibles du fait de l'approximation de Born. Celle ci conduit à une expression des probabilités de transition basée sur la règle d'or de Fermi qui n'est qu'une approximation. Lorsque Dreirach et al. [1972] présentent une version étendue de la formule originale de Ziman, ils y introduisent la matrice de transition associée au potentiel réel, potentiel fort à portée limitée.

La méthode consiste à introduire l'expression exacte de la matrice **t** calculée à partir des déphasages η_l , dans l'expression du temps de relaxation :

$$t(q) = -\frac{2\pi\hbar^3}{m(2mE)^{1/2}} \frac{N}{\Omega} \sum_l (2l+1) \sin(\eta_l) e^{i\eta_l} P_l(\cos\theta) \quad (1.52)$$

$$P_0(\cos\theta) = 1; P_1(\cos\theta) = \cos\theta; P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1);$$

$$P_3(\cos\theta) = \frac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta) \dots$$

Les déphasages η_l sont calculés (voir chapitre III pour plus de détails), à l'énergie E, par intégration numérique de l'équation de Schrödinger avec un potentiel "Muffin tin" construit suivant la méthode de Hermann-Skilman [1963].

I. 7 STRUCTURE

I. 7.1 Fonction d'interférence $a(q)$ et fonction de corrélation de paire

La structure d'un cristal idéal est décrite par la cristallographie. L'unité fondamentale de structure, appelée maille élémentaire, est composée d'atomes disposés selon une configuration géométrique parfaitement définie. Le réseau cristallin est construit par une répétition périodique de cette maille élémentaire dans l'espace à trois dimensions.

À la fusion, l'ordre à longue portée est détruit, mais un résidu d'ordre persiste, devenant imperceptible au-delà de quelques distances interatomiques. L'ordre local, caractéristique du liquide, est généralement décrit à l'aide de la fonction de distribution radiale (ou la fonction de corrélation de paire) $g(r)$. Celle-ci est définie comme étant le rapport de la densité atomique $\rho(r)$, par la densité atomique moyenne ρ_0 du liquide :

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}$$

C'est l'écart de $g(r)$ par rapport à l'unité qui décrit l'ordre local autour d'un atome. Pour un liquide monoatomique, $g(r)$ oscille autour de la valeur unité avec une amplitude rapidement amortie. La position du premier pic correspond à la distance entre les plus proches voisins. La fonction de distribution radiale $g(r)$ est déterminée expérimentalement par diffraction d'ondes cohérentes en différents points du liquide. Le choix des rayons X ou des neutrons thermiques est imposé pour leur gamme de longueurs d'onde qui permet les mesures.

La fonction d'interférence $a(q)$ d'un métal liquide caractérise la position des atomes les uns par rapport aux autres, elle peut donc être liée à la fonction de distribution radiale. Son allure est représentée sur la figure f1.1 et son expression, Faber-Ziman [1965], est donnée par la relation :

$$a(q) = 1 + \rho_0 \int (g(r) - 1) e^{-i.\vec{q}.\vec{r}} . d\vec{r} \quad (1.53)$$

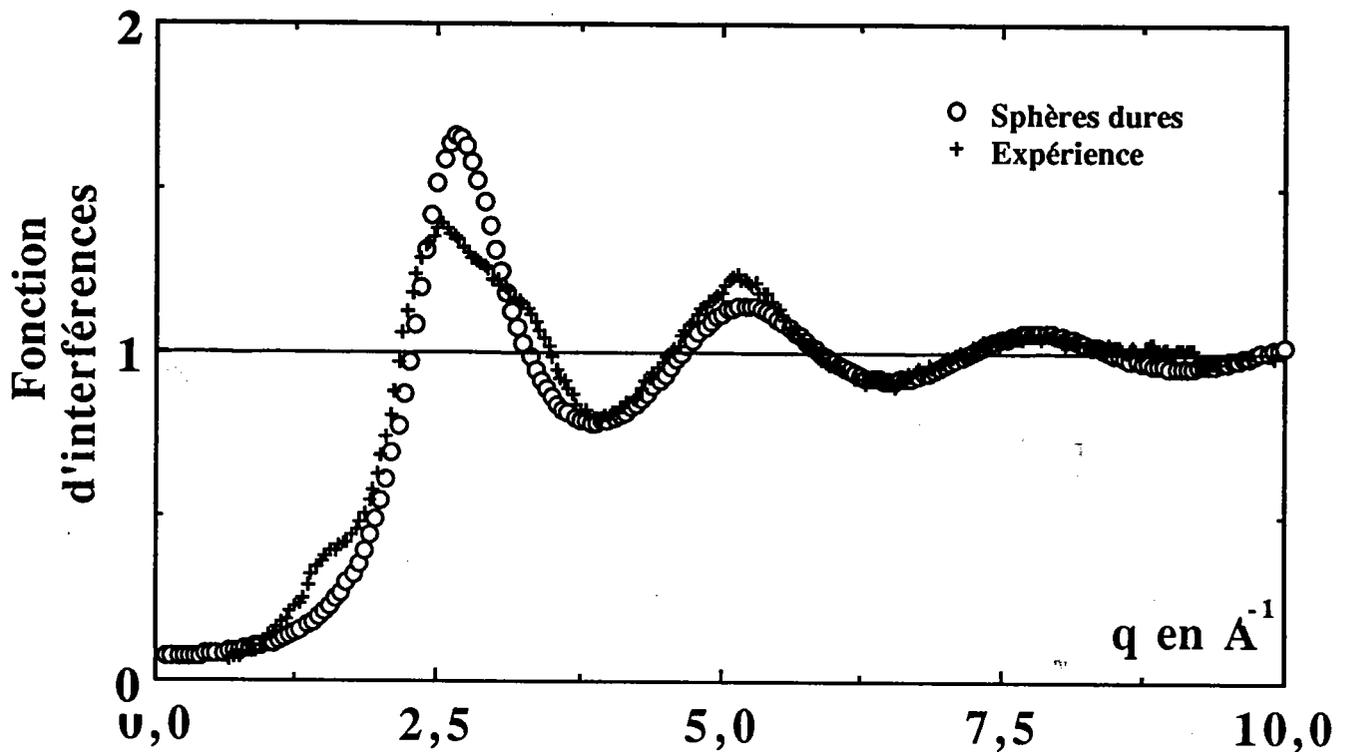


Figure f1.1: Fonction d'intéférence du germanium liquide à $T=950^\circ\text{C}$
 - expérience [Bellissent et al. 1989]
 - calcul à l'aide du modèle de sphères dures.

I. 7.2 Modèle de sphères dures et facteur de structure

Le modèle de sphères dures rend assez bien compte de la structure des métaux liquides. À la distance $r=\sigma$ d'un atome arbitrairement choisi comme origine, on observe une accumulation de sphères lorsque $g(r)$ passe par un maximum très net comme le montre la figure f1.2. L'occupation de l'espace à des distances de plus en plus grandes conduit à une série de maxima et de minima successifs oscillants autour de l'unité, la valeur 1 est atteinte à grande distance où la densité moyenne des atomes est égale à ρ_0 .

Dans le cadre de ce modèle, le facteur de structure (ou la fonction d'interférence) peut être extrait de l'équation de Percus-Yevick [1958]. Les expressions ont été établies par Ashcroft et Lekner [1966] pour les systèmes à un composant et par Ashcroft et Langreth [1967], Enderby et North [1968] pour un mélange binaire de sphères dures.

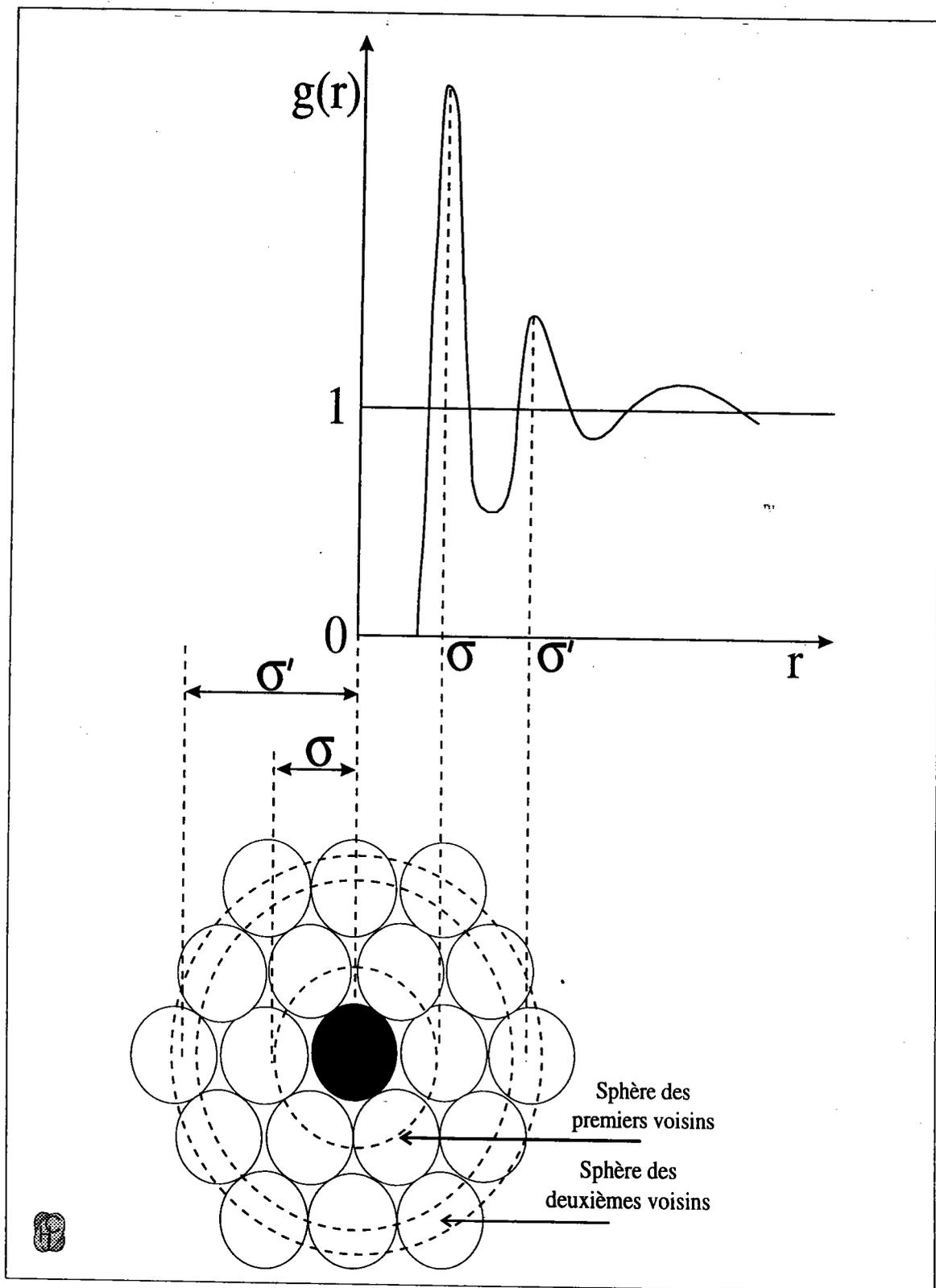


Figure f1.2: Schéma illustrant la fonction de corrélation de paire d'un système liquide de sphères dures.

I. 7.2 Calcul des diamètres de sphères dures

Nos calculs ont été effectués en utilisant le facteur de structure des sphères dures. À chaque température, le diamètre des sphères dures est déduit à partir de la densité expérimentale du métal liquide compilée par Crawley [1974] et à partir de la compacité donnée par Waseda [1980]:

$$\eta_i(T) = A_i \cdot e^{-B_i T} \quad (1.54)$$

Les paramètres A et B ont été tirés du livre de Waseda [1980, p. 54,55]. Le diamètre des sphères dures s'exprime alors :

$$\sigma_i^3(T) = \frac{6\eta_i(T)\Omega_{i0}(T)}{\pi} \quad (1.55)$$

$\Omega_{i0}(T)$ est le volume d'un atome de type i.

I. 8 RÉSISTIVITÉ DES ALLIAGES BINAIRES

L'extension aux alliages de la formule de Ziman, donnant la résistivité des métaux purs, a été faite. Les modèles de potentiel utilisés pour les corps purs peuvent être utilisés à condition de tenir compte :

- 1- du volume atomique de l'alliage pour corriger le facteur de forme,
- 2- du nombre effectif d'électrons de conduction apportés par les deux métaux,
- 3- de la modification du vecteur d'onde de Fermi donc de la limite d'intégration,
- 4- de la modification de la fonction diélectrique,
- 5- de la modification des paramètres du modèle de potentiel en fonction de l'énergie de l'électron dans l'alliage ("core shift).

Les fonctions d'interférence deviennent des fonctions d'interférence partielles, elles ne sont, en général, 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 peut être

effectué. Pour un métal liquide ou alliage, la résistivité peut toujours être décrite en terme de modèle total $W(\mathbf{r})$:

$$\rho = \frac{3\pi(m^*)^2 \Omega}{\hbar^3 e^2 k_F^2} \int \left| \langle \bar{k} + \bar{q} | W | \bar{k} \rangle \right|^2 4 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right) \quad (1.56)$$

L'élément de matrice d'un alliage binaire peut être exprimé en fonction de deux facteurs de forme des deux métaux dans l'alliage et de quatre fonctions d'interférence partielles. Une fois de plus, 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 de N_2 atomes d'espèce 2, avec $N = N_1 + N_2$.

$$W(\bar{r}) = \sum_{i=1}^{N_1} w^{(1)}(\bar{r} - \bar{r}_i) + \sum_{j=1}^{N_2} w^{(2)}(\bar{r} - \bar{r}_j) \quad (1.57)$$

Nous définissons:

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

comme étant le facteur de forme de chaque espèce (indiqué par α ; $\alpha=1, 2$) avec:

$$w_q^{(\alpha)}(k) = \frac{N}{\Omega} \int e^{-i(\bar{k} + \bar{q})\bar{r}} w^{(\alpha)}(r) e^{i\bar{k}\bar{r}} d_3\bar{r} \quad (1.58)$$

d'après (1.58) et (1.57), l'élément de matrice de l'alliage binaire s'écrit:

$$\begin{aligned}
\left| \langle \bar{k} + \bar{q} | W | \bar{k} \rangle \right|^2 &= \frac{1}{\Omega^2} \left| \int e^{-i(\bar{k} + \bar{q})\bar{r}} \left(\sum_{i=1}^{N_1} w^{(1)}(\bar{r} - \bar{R}_i) + \sum_{j=1}^{N_2} w^{(2)}(\bar{r} - \bar{R}_j) \right) e^{i\bar{k}\bar{r}} d_3r \right|^2 \\
&= \frac{1}{\Omega^2} \left| \sum_{i=1}^{N_1} \int e^{-i(\bar{k} + \bar{q})\bar{r}} w^{(1)}(\bar{r} - \bar{R}_i) e^{i\bar{k}\bar{r}} d_3r + \sum_{j=1}^{N_2} \int e^{-i(\bar{k} + \bar{q})\bar{r}} w^{(2)}(\bar{r} - \bar{R}_j) e^{i\bar{k}\bar{r}} d_3r \right|^2 \\
&= \frac{1}{\Omega^2} \left| \sum_{i=1}^{N_1} e^{-i\bar{q}\bar{R}_i} \int e^{-i(\bar{k} + \bar{q})(\bar{r} - \bar{R}_i)} w^{(1)}(\bar{r} - \bar{R}_i) e^{i\bar{k}(\bar{r} - \bar{R}_i)} d_3r \right. \\
&\quad \left. + \sum_{j=1}^{N_2} e^{-i\bar{q}\bar{R}_j} \int e^{-i(\bar{k} + \bar{q})(\bar{r} - \bar{R}_j)} w^{(2)}(\bar{r} - \bar{R}_j) e^{i\bar{k}(\bar{r} - \bar{R}_j)} d_3r \right|^2
\end{aligned}$$

Dans l'intégrale, $(\bar{r} - \bar{R}_{i,j})$ est une variable "muette" que l'on peut remplacer par \bar{r} .

$$\begin{aligned}
\left| \langle \bar{k} + \bar{q} | W | \bar{k} \rangle \right|^2 &= \frac{1}{\Omega^2} \left| \sum_{i=1}^{N_1} e^{-i\bar{q}\bar{R}_i} \int e^{-i(\bar{k} + \bar{q})\bar{r}} w^{(1)}(\bar{r}) e^{i\bar{k}\bar{r}} d_3r + \sum_{j=1}^{N_2} e^{-i\bar{q}\bar{R}_j} \int e^{-i(\bar{k} + \bar{q})\bar{r}} w^{(2)}(\bar{r}) e^{i\bar{k}\bar{r}} d_3r \right|^2 \\
&= \frac{1}{\Omega^2} \left| \sum_{i=1}^{N_1} e^{-i\bar{q}\bar{R}_i} \cdot \frac{\Omega}{N} \cdot w_q^{(1)}(k) + \sum_{j=1}^{N_2} e^{-i\bar{q}\bar{R}_j} \cdot \frac{\Omega}{N} \cdot w_q^{(2)}(k) \right|^2 \\
&= \frac{1}{N^2} \left| \sum_{i=1}^{N_1} e^{-i\bar{q}\bar{R}_i} w_q^{(1)}(k) + \sum_{j=1}^{N_2} e^{-i\bar{q}\bar{R}_j} w_q^{(2)}(k) \right|^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N^2 \left| \langle \bar{k} + \bar{q} | W | \bar{k} \rangle \right|^2 &= \left| \sum_{i=1}^{N_1} e^{-i\bar{q}\bar{R}_i} \right|^2 \cdot \left(w_q^{(1)}(k) \right)^2 + \left| \sum_{j=1}^{N_2} e^{-i\bar{q}\bar{R}_j} \right|^2 \cdot \left(w_q^{(2)}(k) \right)^2 \\
&\quad + 2 \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} e^{i\bar{q}(\bar{R}_i - \bar{R}_j)} w_q^{(1)}(k) w_q^{(2)}(k)
\end{aligned} \tag{1.59}$$

À noter que les facteurs de forme et la double somme dans le dernier terme sont réels. Pour un alliage binaire, Ashcroft et Langreth [1967] ont défini trois fonctions d'interférence partielles dont la forme est:

$$a_{11}^{AL}(q) = \frac{1}{N_1} \langle\langle \left| \sum_{i=1}^{N_1} e^{-i\vec{q}\vec{r}_i} \right|^2 \rangle\rangle - N_1 \delta_{q,0}$$

$$a_{22}^{AL}(q) = \frac{1}{N_2} \langle\langle \left| \sum_{j=1}^{N_2} e^{-i\vec{q}\vec{r}_j} \right|^2 \rangle\rangle - N_2 \delta_{q,0}$$

$$a_{12}^{AL}(q) = \frac{1}{N_1 N_2} \langle\langle \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} e^{-i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \vec{r}_i \rangle\rangle - N_1^{1/2} N_2^{1/2} \delta_{q,0}$$

où $\langle\langle \dots \rangle\rangle$ est l'écriture condensée pour alléger la formulation.

Pour un métal liquide $a_{11}^{AL}(q), a_{22}^{AL}(q), a_{12}^{AL}(q)$ sont isotropes.

L'élément de matrice peut donc s'écrire sous la forme:

$$\begin{aligned} \left| \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle \right|^2 &= \frac{1}{N^2} \left\{ N_1 a_{11}^{AL}(q) \left(w_q^{(1)}(k) \right)^2 + N_2 a_{22}^{AL}(q) \left(w_q^{(2)}(k) \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + 2 N_1^{1/2} N_2^{1/2} a_{12}^{AL}(q) w_q^{(1)}(k) w_q^{(2)}(k) \right\} \\ &= \frac{1}{N} \left\{ C_1 a_{11}^{AL}(q) \left(w_q^{(1)}(k) \right)^2 + C_2 a_{22}^{AL}(q) \left(w_q^{(2)}(k) \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + 2 C_1^{1/2} C_2^{1/2} a_{12}^{AL}(q) w_q^{(1)}(k) w_q^{(2)}(k) \right\} \end{aligned} \quad (1.60)$$

où C_1 et C_2 sont les concentrations atomiques des constituants de l'alliage définies par:

$$C_1 = \frac{N_1}{N} \quad ; \quad C_2 = \frac{N_2}{N}$$

L'expression de la résistivité dans le cas d'un alliage binaire est donnée par :

$$\rho = \frac{3\pi m^* \Omega}{\hbar^3 e^2 k_F^2 N} \int_0^1 \left\{ C_1 a_{11}^{AL}(q) \left[w_q^{(1)}(k_F) \right]^2 + C_2 a_{22}^{AL}(q) \left[w_q^{(2)}(k) \right]^2 + 2C_1^{1/2} C_2^{1/2} a_{12}^{AL}(q) w_q^{(1)}(k_F) w_q^{(2)}(k_F) \right\} 4 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right) \quad (1.61)$$

qui se réduit à l'équation (1.26) remplacée dans (1.19) de la résistivité dans le cas d'un métal liquide pur, pour $C_1=1$ et $C_2=0$.

D'autres fonctions d'interférence partielles ont été proposées par différents auteurs, c'est le cas de Faber et Ziman [1965] en reliant celles-ci aux fonctions de distribution de paire partielles de la même manière que pour les métaux purs:

$$a_{\alpha\beta}^{FZ} = 1 + \frac{N}{\Omega} \int_{\Omega} (g_{\alpha\beta}(r) - 1) e^{i\vec{q}\vec{r}} d_3r \quad (1.62)$$

α et β peuvent être 1 ou 2.

Un troisième ensemble de fonctions d'interférence a été introduit par Bhatia et Thornton [1970] dont les valeurs sont reliées aux propriétés thermodynamiques. Elles sont obtenues à partir des transformées de Fourier de la densité locale (de particules) et de la concentration locale.

I. 9 VARIATION DE LA RÉSISTIVITÉ EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Le coefficient de température à pression constante a été mesuré pratiquement pour tous les métaux liquides [Faber 1972]. La théorie de Ziman permet d'expliquer qualitativement la dépendance en température de la résistivité d'un métal, par examen du comportement des termes formant l'expression (1.61). La dépendance en température de la résistivité est due essentiellement à la fonction d'interférence $a(q)$. D'un point de vue théorique, $a(q)$ est fonction du taux d'empilement η qui est fonction du diamètre des sphères dures σ (relation 1.55).

Nous avons utilisé la dépendance en température du taux d'empilement (relation 1.54) pour calculer la dépendance en température de la résistivité des métaux liquides et de leurs alliages et pour la comparer à l'expérience.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET AUTOMATISATION DE MESURES DE RÉSISTIVITÉ DE MÉTAUX ET ALLIAGES MÉTALLIQUES LIQUIDES

Chapitre II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET AUTOMATISATION DE MESURES DE RÉSISTIVITÉ DE MÉTAUX LIQUIDES

II. 1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons et analysons les différentes techniques utilisées pour la détermination de la résistivité électrique des métaux liquides et détaillons la méthode jugée la meilleure.

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 (capillaire) de forme appropriée, les matériaux constituant la cellule doivent être choisis parmi ceux qui ne réagissent pas avec le métal liquide, ces matériaux doivent rester des isolants, sinon la grandeur mesurée sera celle qui correspond au métal liquide placé en parallèle avec le matériau devenant conducteur. 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 ($\approx 10m\Omega$). Il existe aussi des problèmes liés aux choix des matériaux réfractaires, à la résistance au choc thermique, à la tension de vapeur et à l'oxydation des électrodes et du métal liquide...

II. 2 MÉTHODES DE MESURE DE LA RÉSISTIVITÉ

Deux types de techniques ont été utilisées. Elles peuvent être classées soit dans la catégorie des "techniques sans électrodes", soit dans celle "avec électrodes". Celles-ci sont en général soit métalliques soit en graphite, le choix dépend de leur réactivité avec la cellule et le métal. Nous avons développé au laboratoire le deuxième type de technique.

II. 2.1 Méthode sans électrodes

Même si la méthode change, le principe de la technique est toujours le même : Un échantillon conducteur, soumis à un champ électromagnétique variable, est le siège de courants induits tendant à s'opposer à la variation du flux. Cet effet est directement lié à la résistivité électrique de l'échantillon et peut être mesuré de différentes manières. Nous nous contenterons de citer les suivantes :

- 1- Méthode du creuset tournant de Roll et Motz (1956)
- 2- Méthode du creuset tombant de Haisty et Krebs (1968)
- 3- Méthode de modification de l'impédance d'un solénoïde, méthode adaptée aux métaux liquides par Tomlinson et Lichter (1969)
- 4- Étude en transitoire de la disparition des courants de Foucault, méthode adaptée aux métaux liquides par Contamin (1978)

Dans sa thèse, Mayoufi [1985] a présenté le détail ainsi qu'une analyse complète de ces différentes méthodes.

II. 2.1 Méthode avec électrodes

La méthode de mesures de résistivité avec électrodes a été largement utilisée du fait qu'elle fait appel à des moyens de mesures simples dans leurs principes. Elle consiste à déterminer la résistance d'un échantillon liquide par

une méthode Volt - Ampèremétrique classique à quatre points. On mesure les différences de potentiels U_m et U_e respectivement aux bornes de la résistance inconnue (métal) R_m et aux bornes d'une résistance étalon R_e , montées en série, à travers lesquelles circule un courant maintenu constant I_g . On déduit la résistivité du métal ρ_m en appliquant la loi d'Ohm :

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

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 la longueur et $S(l)$ la section droite, à la position l , du conducteur de forme à peu près cylindrique.

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

II. 3 CELLULES DE MESURE ET ÉTALONNAGE

Dans notre laboratoire, différents types [Gasser 1982] de cellules sont utilisés. On décrira deux types de cellules : la cellule en silice fondue (Quartz) et la cellule en alumine, le critère de choix est fonction de la réactivité du métal liquide avec la cellule.

II. 3.1 Cellule en silice fondue

C'est la cellule de mesure la plus couramment utilisée, nous l'avons retenue pour nos mesures de résistivité; elle est dérivée de celle présentée et décrite par Gasser [1982]. La cellule est réalisée en silice fondue assemblée et soudée grâce à un micro chalumeau oxygène - acétylène. Elle permet de mesurer la résistivité de tous les métaux et alliages, ne réagissant pas avec la silice et/ou le tungstène, de point de fusion inférieur à 1200°C (la limite est à 1300°C), et de tension de vapeur pas trop élevée.

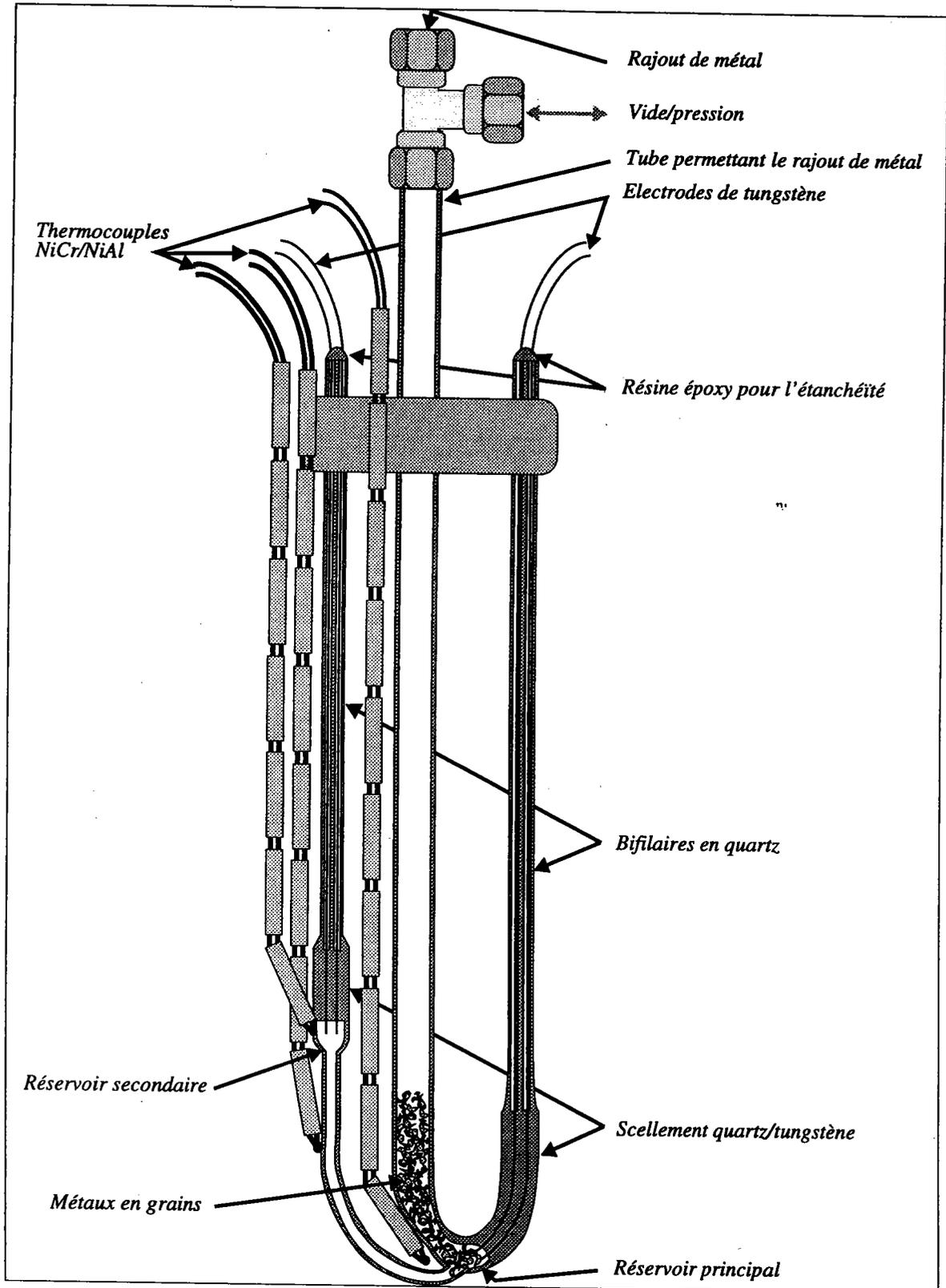


Figure f2.1: Cellule de mesure de la résistivité contenant le métal avant fusion.

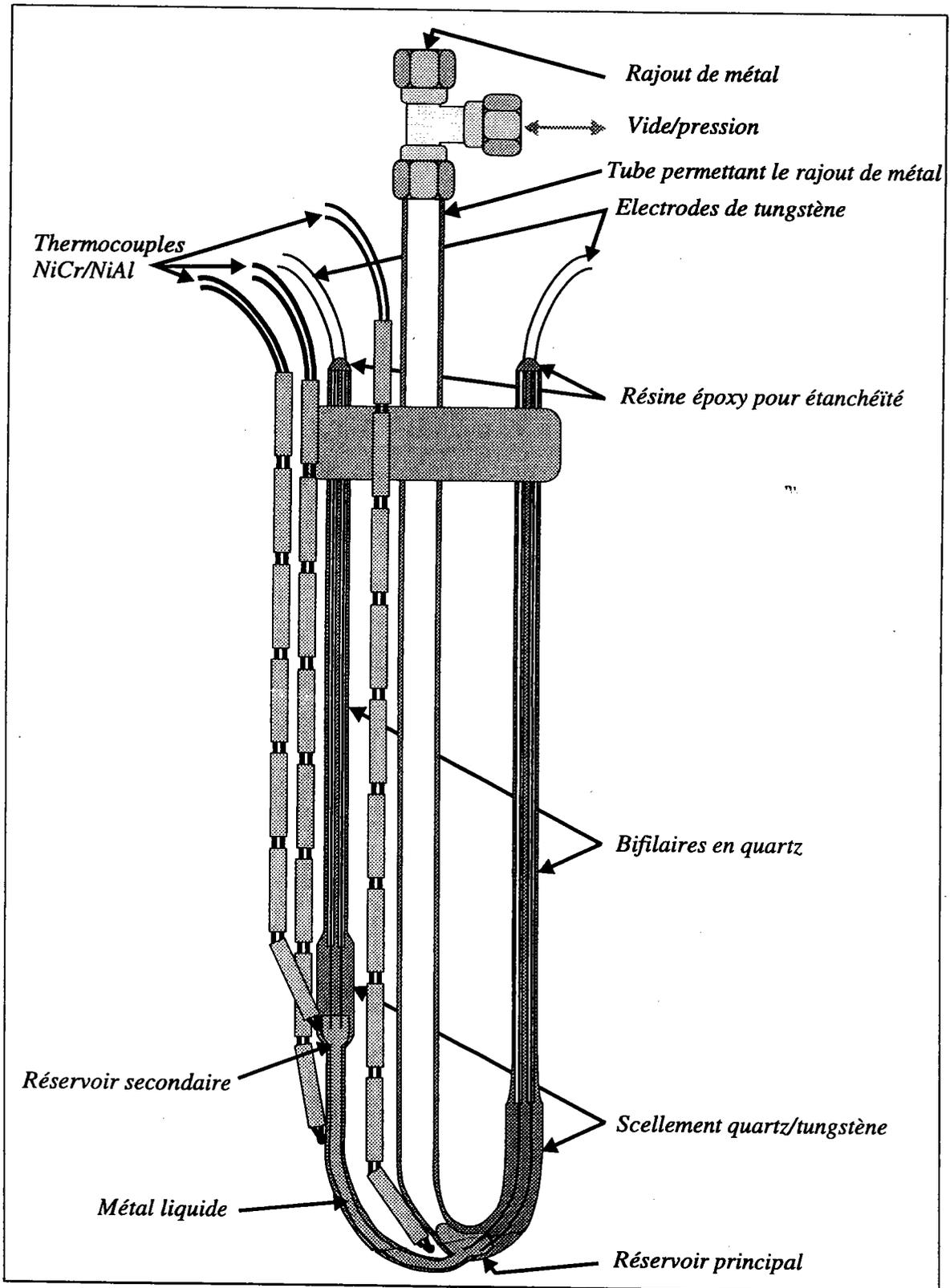


Figure f2.2: Cellule de mesure de la résistivité contenant le métal fondu.

II. 3.1.1 Cellule à une zone (classique)

Sur les figures f2.1 et f2.2, nous avons représenté le montage en silice, électrodes et métal avant et après fusion. Nous étions amené à adapter la cellule au cas d'alliages étudiés dans le cadre de ce travail.

La cellule comporte un réservoir principal (tube en silice de diamètre externe 15 mm et de hauteur 70 mm) surmonté d'un tube en silice ($d=10$ mm) sortant du four et permettant de faire le vide dans la cellule ou d'appliquer une pression de gaz neutre. Ce tube sert également à modifier la composition de l'alliage en cours de manipulation, en faisant tomber dans le bain liquide des grains du métal à ajouter, préalablement pesés. Le réservoir principal est relié à un réservoir secondaire plus petit ($d=5$ mm, $h=10$ mm) par l'intermédiaire d'un tube capillaire de diamètre interne compris entre 0.5 et 1.5 mm suivant les cas.

Deux électrodes en tungstène pénètrent dans chaque réservoir; elles permettent la circulation d'un courant à travers le métal et la prise de la chute de tension aux bornes de celui-ci [four probes method]. L'étanchéité est réalisée grâce à des scellements tungstène - quartz.

Les dimensions du volume contenant le métal liquide ne sont pas connues avec précision, nous sommes alors amené à étalonner [II. 3.3] la cellule. Les extrémités, se trouvant à l'extérieur du four, des tubes bifilaires amenant les deux électrodes dans chaque réservoir sont rendues étanches au moyen d'une résine époxy (araldite) conservant ses qualités jusqu'à 200°C.

Le métal est introduit dans le grand réservoir grâce au dispositif de rajout de métal. Avant et pendant la période de fusion, le métal et le volume interne de la cellule sont soigneusement dégazés par pompage poussé, à moins que la tension de vapeur ne soit trop élevée, ce qui risque de changer la composition de l'alliage par distillation du métal. Lorsqu'on applique une pression d'argon sur le métal liquide, le capillaire et le petit réservoir, initialement soumis à un vide poussé, se trouvent rempli du métal. De ce fait, le métal liquide réalise la fermeture du circuit électrique entre les électrodes de courant, et la lecture de la d.d.p. aux extrémités du capillaire peut s'effectuer.

Il arrive qu'au cours de la manipulation des bulles apparaissent dans le capillaire et faussent les mesures. Ce phénomène est détecté par la

modification de la résistivité lorsqu'on fait varier la pression d'argon, donc la taille des bulles. Elles sont éliminées par actions successives de vidange/remplissage du capillaire. Cette manoeuvre nous permet aussi de réaliser l'homogénéité de l'alliage.

II. 3.1.2 Cellule à plusieurs zones

Ben Abdellah [1994] s'est intéressé au phénomène de transport atomique de systèmes présentant une lacune de miscibilité. Pour ce faire, il a mesuré la résistivité en fonction du temps dans une cellule à plusieurs zones. En effet, la résistivité est fonction de la concentration ce qui permet, connaissant la résistivité en fonction du temps, de mesurer la dépendance de la concentration en fonction du temps. Son dispositif de mesure automatique de la résistivité des différentes zones du capillaire est dérivé du dispositif automatique de mesure que j'ai mis au point dans le cadre de ce travail. Sur la figure f2.3, nous avons représenté le schéma de deux cas de cellules multizones. Une cellule à capillaire horizontal (a) et une seconde à capillaire vertical; le deuxième cas est le plus fréquemment utilisé [Ben Abd. 1994].

II. 3.2 Cellule en dioxyde d'aluminium

Ce type de cellule est utilisé dans le cas des métaux réagissant avec la silice, l'aluminium par exemple, ou avec les électrodes usuelles. La résistivité de l'alumine, $5 \cdot 10^{12} \mu\Omega \cdot \text{cm}$, ne risque pas de fausser la mesure de la résistivité des métaux liquides, (de 10 à $200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$); cependant, son coefficient de dilatation, dix fois plus important que celui de la silice, impose une correction due aux variations dimensionnelles. On note deux familles de cellules en alumine:

Cellule en U

Cette cellule, présentée sur la figure f2.4(a), a été utilisée pour la première fois par Mayoufi [1985] et récemment par Ben Abdellah pour le système Al-Mn, quelques améliorations, dont le détail est présenté dans sa thèse, ont été apportées. Le capillaire reliant les deux réservoirs est un tube en U mobile.

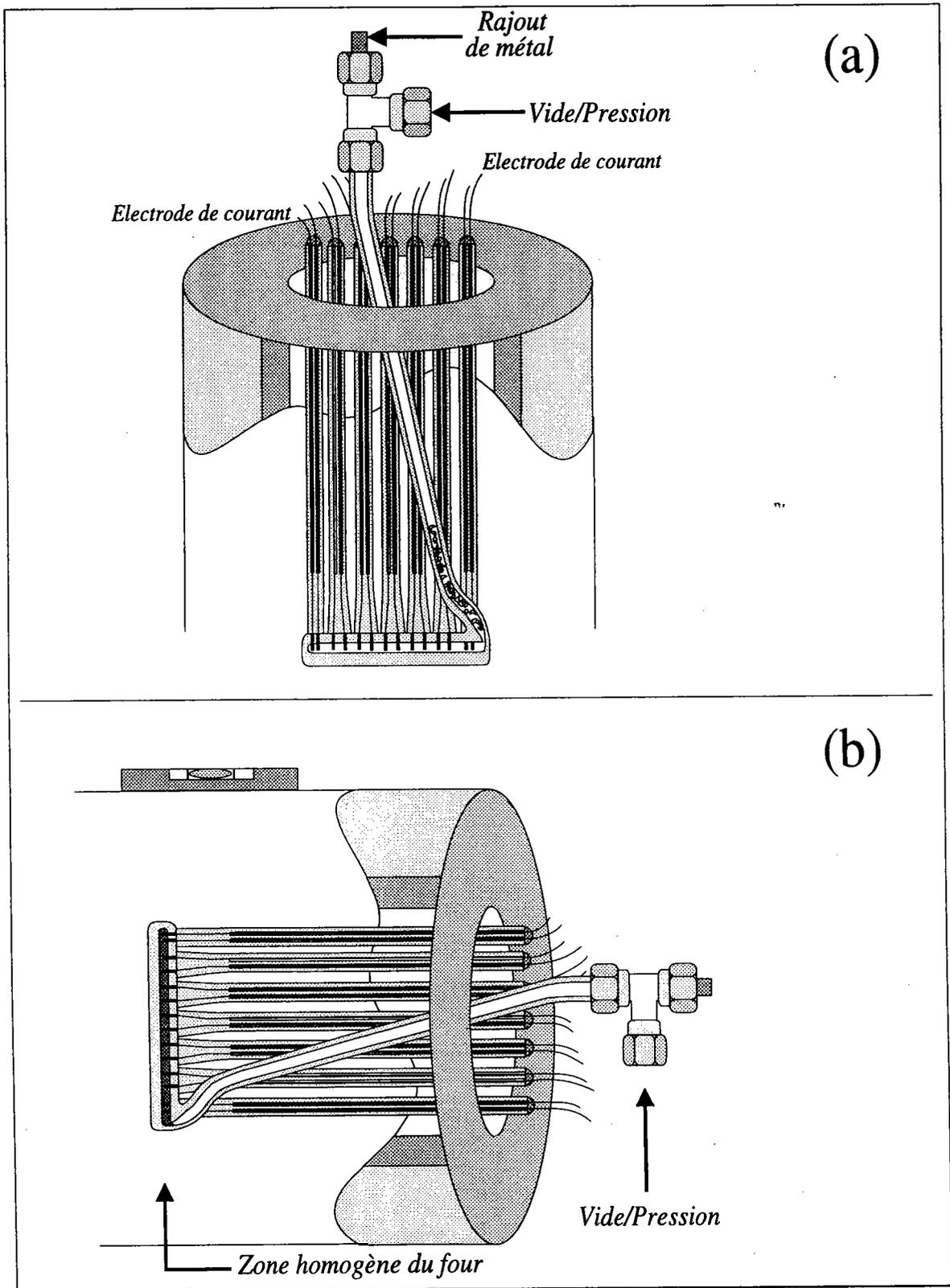


Figure f2.3: Cellule de mesure de la résistivité à plusieurs électrodes.

Cellule en nacelle

Cette cellule a été utilisée par Auchet [1988] pour la mesure simultanée de résistivité et de pouvoir thermoélectrique d'alliages d'aluminium. Le capillaire de mesure est un tube en alumine, de diamètre interne de 1mm environ, aboutit à chacune de ses extrémités dans un réservoir de métal liquide. La figure f2.4 (b) en montre le détail.

Le programme de pilotage que j'ai mis au point a également été utilisé avec ce type de cellules.

II. 3.3 Étalonnage de la cellule

L'incertitude sur les dimensions du volume contenant le métal liquide (volume compris entre les deux électrodes de prise de tensions) ne permet pas d'évaluer la constante de cellule avec une bonne précision. On est donc amené à déduire cette constante de la mesure de la résistance d'un métal connue. Nous avons utilisé du mercure tri distillé dont la variation de la résistivité en fonction de la température est définie par :

- Kreichgauer et Jaeger [1892] entre 0 et 30°C :

$$\rho(T_c)_{Hg} = \rho_0 \left(1 + 0,8862 \cdot 10^{-3} \cdot T_c + 1,1057 \cdot 10^{-6} \cdot T_c^2 \right) \quad (2.2)$$

avec $\rho_0 = 94,0733 \mu\Omega.cm$ et T_c en Celsius.

- National Bureau of Standard:

$$\rho_{Hg}(T) = \rho_{Hg}(20^\circ C) \cdot (1 + 0,89 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 20)) \quad (2.3)$$

avec $\rho_{20^\circ C} = 95,783 \mu\Omega.cm$

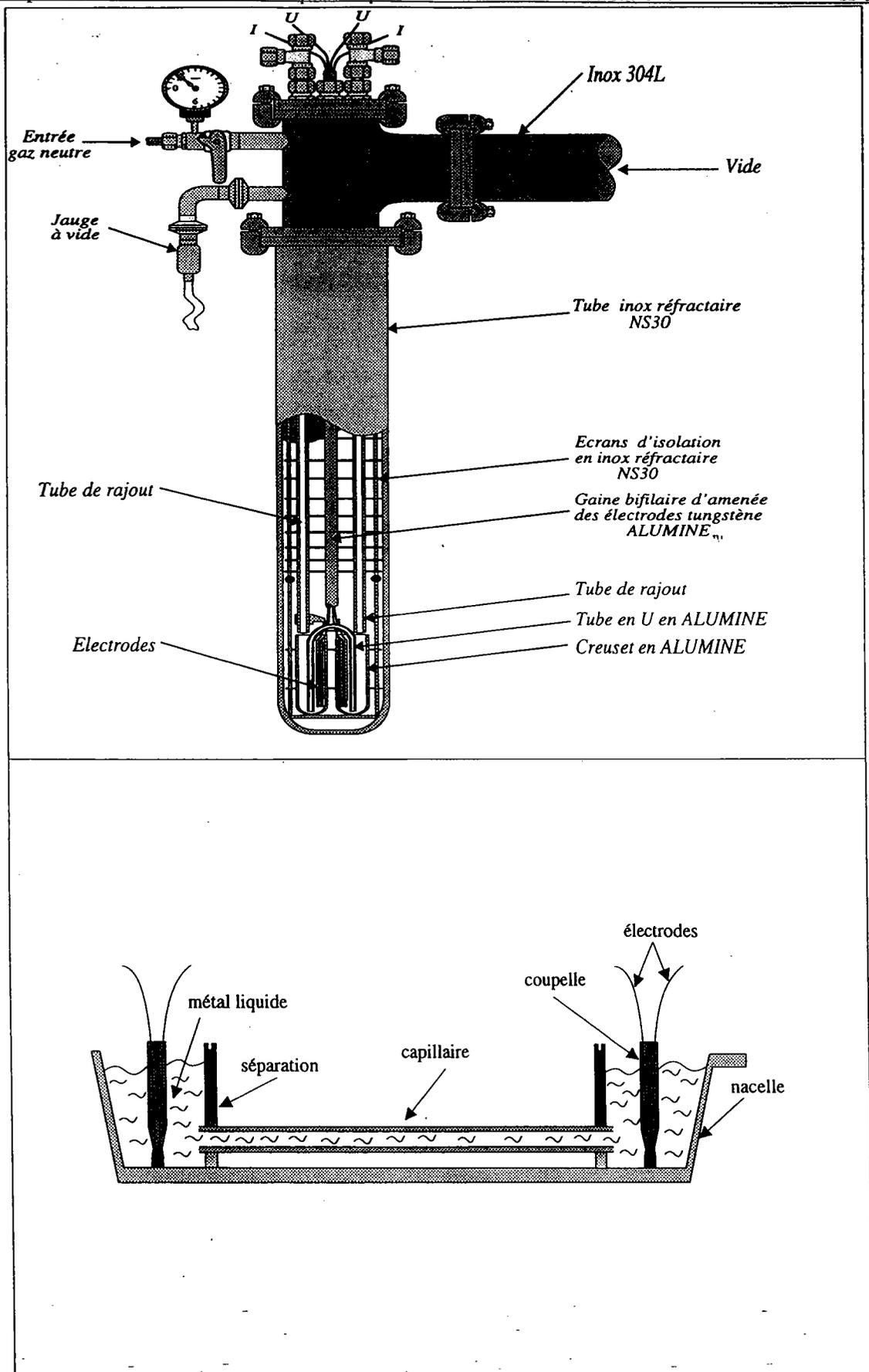


Figure f2.4: Cellule en alumine: (a) cellule en U. (b) nacelle horizontale.

L'ensemble cellule-mercure est plongé dans un récipient isotherme rempli d'eau. Sa température est mesurée au dixième de degré. La relation 2.2 nous donne la résistivité du mercure, à la température de l'étalonnage, qu'on injecte dans la relation (2.1) pour déduire la constante de la cellule. Une variation de C en fonction de la pression (0 à 3 bar) est caractéristique de la présence de bulles dans le mercure. Nous retenons la valeur de C qui reste invariable en fonction de la pression (voir figure f2.5).

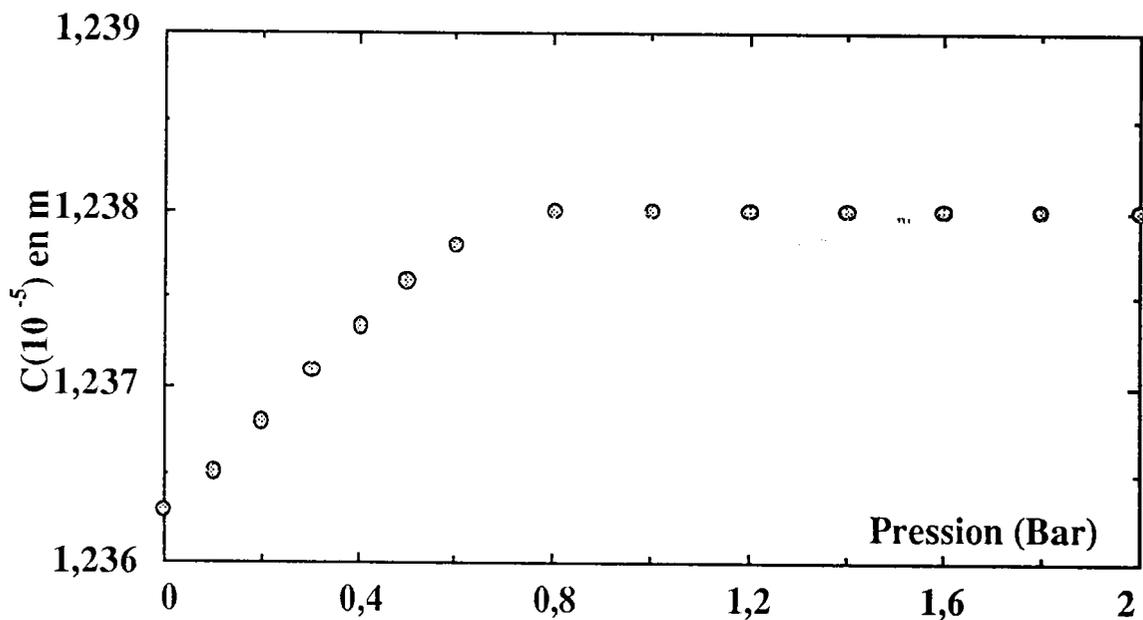


Figure f2.5: Constante de cellule en fonction de la pression.

Cas de la cellule à plusieurs zones :

Pour chaque zone (i) du capillaire, limitée par deux électrodes de prise de tension, on détermine la constante correspondante C_i .

Le mercure a une température d'ébullition de 357°C et une tension de vapeur élevée. Il peut donc être éliminé facilement de la cellule par distillation sous vide. Le dispositif est représenté sur la figure f2.6.

Exceptée la variation de la pression, le processus d'étalonnage est entièrement automatisé et est intégré dans le programme principal comme procédure indépendante.

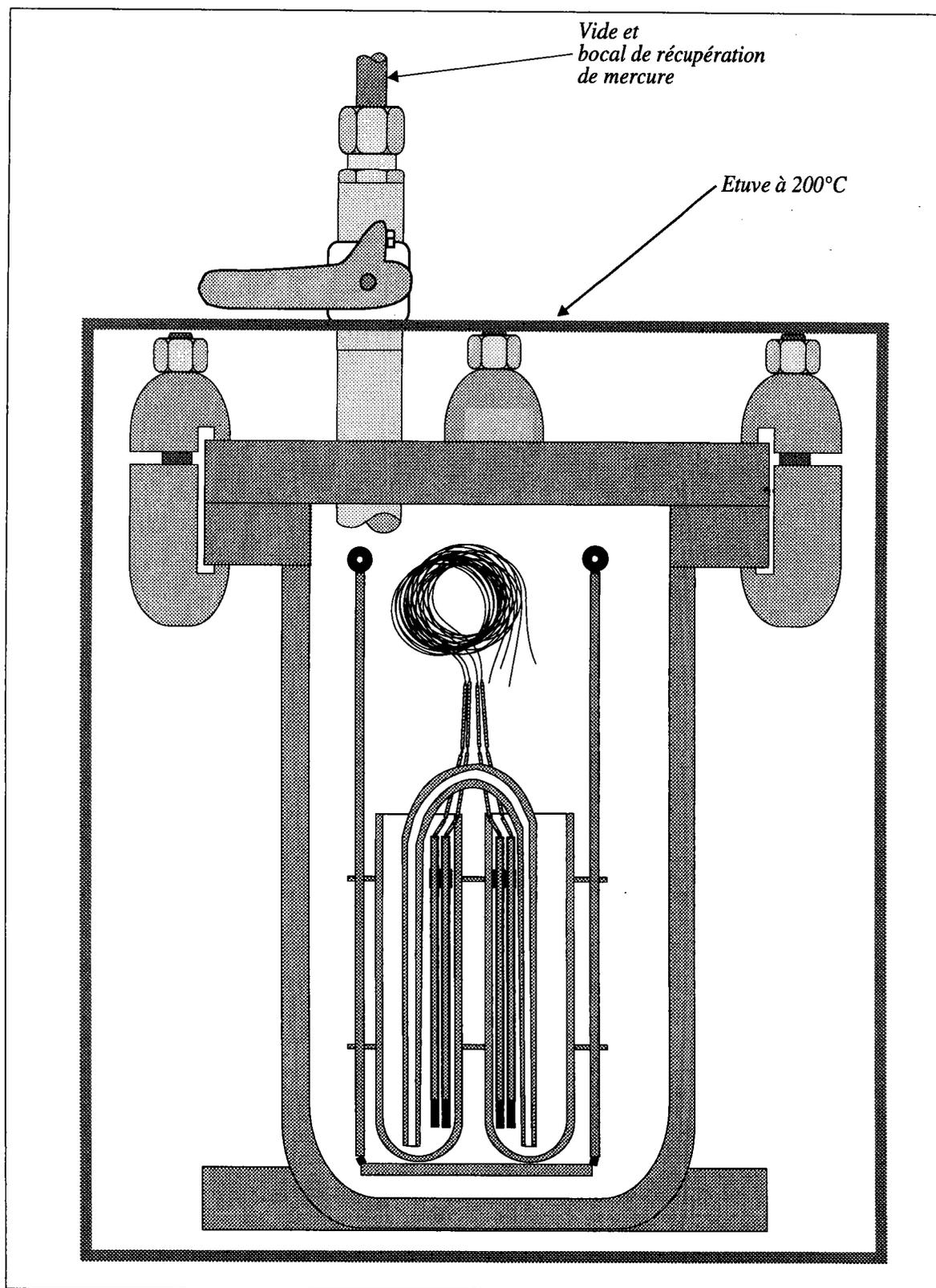


Figure f2.6: Dispositif d'évacuation de mercure de la cellule.

II. 4 MESURE DE TEMPÉRATURES

Repérer la température d'un corps avec justesse est une tâche qui n'est pas facile. Mais dans notre laboratoire, nous maîtrisons bien cette technique. Nous utilisons trois familles de capteurs de température :

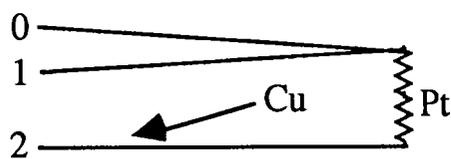
- Les capteurs à dilatation de liquide comme les thermomètres à mercure.
- Les capteurs électriques comme les thermocouples ou les sondes à résistance.
- Les capteurs optiques.

La température de l'échantillon liquide est mesurée à l'aide des thermocouples Nickel-Chrome / Nickel-Allié (type K), qui manifestent un bon comportement dans une atmosphère oxydante (l'air) entre $T = 0$ et 1200°C ; ils sont disposés le long du capillaire (figure f2.1). La température est calculée à partir des coefficients du polynôme $T^{\circ}\text{C} = f(E_{\mu\text{V}})$ du lot préalablement étalonné (chapitre xx); la compensation de la soudure froide se fait au niveau du programme par lecture de la température du block isotherme (voir figure f2.7 Soud. F) à l'aide d'une sonde platine Pt100, et correction de la tension lue. La température de la soudure froide est déduite de la relation suivante:

$$R_{Pt}(T) = R_{Pt}(0) + \alpha.T \text{ avec}$$

$$R_{Pt}(0^{\circ}\text{C}) = 99,97\Omega \text{ et } \alpha = 0,388\Omega.^{\circ}\text{C}^{-1} \text{ entre } 15 \text{ et } 25^{\circ}\text{C}$$

Cette résistance est mesurée par la méthode à trois fils comme l'illustre le schéma suivant:



$$R_{Pt}(T) = R_{12} - R_{01}$$

La principale source d'erreurs sur la mesure de température par thermocouple est le vieillissement de la soudure. Un test à ce sujet nous a permis d'estimer l'erreur à moins de 4°C à haute température.

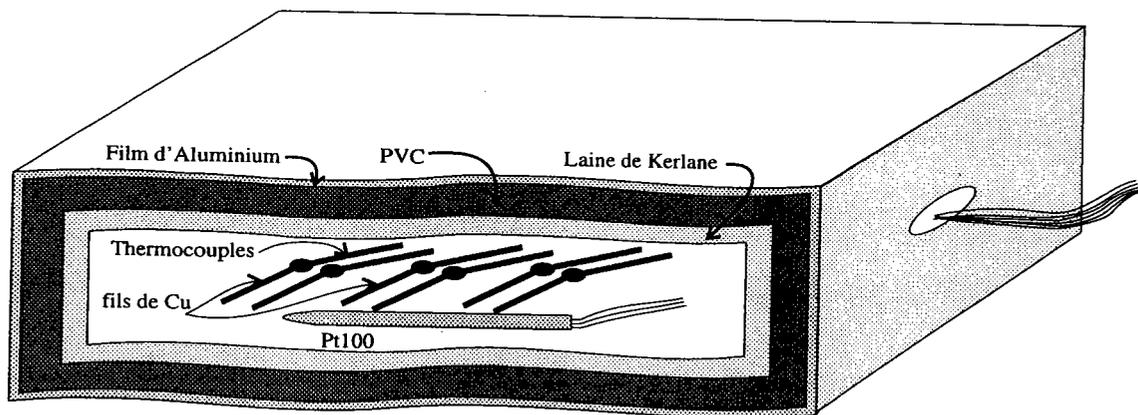


Figure f2.7: Bloc isotherme contenant la soudure froide.

II. 5 ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SUR LA RÉSISTIVITÉ

On peut classer les erreurs en deux familles

- Les erreurs systématiques.
- Les erreurs aléatoires.

La résistivité ρ_m du métal liquide est calculée à partir de la relation (2.1) :

$$\rho_m = \frac{1}{c} \frac{U_m}{I_m} = \frac{1}{c} R_e \frac{U_m}{U_e}$$

avec :

$$C = \frac{1}{\rho_{Hg}} \frac{U_{Hg}}{U_e} R_e$$

Comme les mesures de la résistivité du métal et de la constante de cellule à l'aide du mercure se font dans les mêmes conditions expérimentales, on aura :

$$\frac{\Delta \rho_m}{\rho_m} = 2 \frac{\Delta U}{U} + \frac{\Delta R_e}{R_e} + \frac{\Delta C}{C}$$

et

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta \rho_{Hg}}{\rho_{Hg}} + \frac{\Delta R_e}{R_e} + 2 \frac{\Delta U}{U}$$

$$\frac{\Delta \rho_m}{\rho_m} = 4 \frac{\Delta U}{U} + 2 \frac{\Delta R_e}{R_e} + \frac{\Delta \rho_{Hg}}{\rho_{Hg}} \quad (2.5)$$

L'incertitude relative sur la détermination de ρ_{Hg} inclue celle due à l'écart entre les valeurs de ρ_{Hg} (2.2) et ρ_{Hg} (2.3) soit $7,3 \cdot 10^{-3}\%$ et celle due à l'erreur sur la température du mercure ($0,1^\circ\text{C}$ à la lecture et $0,1^\circ\text{C}$ pour l'homogénéité) soit $0,018\%$. Ce qui donne : $\frac{\Delta\rho_{Hg}}{\rho_{Hg}} = 0,025\%$.

Le certificat d'étalonnage de la résistance étalon [AOIP 1992], nous donne l'incertitude relative sur la détermination de R_e , soit :

$$\frac{\Delta R_e}{R_e} = 0,002\%$$

La documentation technique de l'appareil de mesure de la tension U présente l'incertitude relative sur celle-ci à différente gamme de mesure, pour trois températures et à différents intervalles de calibration de l'appareil. Le cas le plus défavorable présente un $\frac{\Delta U}{U} = 0,013\%$.

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

$$\frac{\Delta\rho_m}{\rho_m} = 0,004 + 0,052 + 0,025 = 0,08\%$$

La précision sur la température du métal liquide de l'ordre de $\pm 2^\circ\text{C}$ entraîne pour la résistivité une erreur supplémentaire d'environ $0,1\%$ tant que $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} \text{ reste} < 0,5 \cdot 10^{-3}$; condition généralement satisfaite pour les métaux et alliages métalliques liquides).

En fin 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 $5,5 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$ à 1000°C induit une diminution relative de C d'environ $0,04\%$. dans le cas de la cellule en silice, la correction de dilatation est faible et peut être négligée. Cependant, dans le cas de la cellule en alumine de coefficient de dilatation dix fois plus élevé, la correction de dilatation sur la constante de cellule, qui est de l'ordre de $0,3\%$, s'impose. Dans notre cas, les mesures ont été faites à l'aide de la cellule en silice.

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

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\rho_m}{\rho_m} &= 0,08 + 0,1 + 0,04 \\ &= 0,22\% \end{aligned}$$

II. 5 INSTALLATION VIDE - PRESSION

Mesurer la résistivité d'un métal liquide à haute température est une tâche qui ne peut être "bien accomplie" sans disposer d'une installation vide-pression permettant d'avoir un bon vide, donc un métal bien dégazé et par la suite un capillaire parfaitement rempli. Le risque de formation de bulles sera éliminé par application de la pression sur le métal pour minimiser leur taille. Le dispositif vide-pression est schématisé sur la figure f2.8; sur un rack mobile, en plus de la partie puissance, on a monté les éléments suivants :

- Une pompe primaire permettant d'avoir un vide de l'ordre de 10^{-2} torrs.
- Une pompe à diffusion d'huile avec son système de refroidissement d'eau (non utilisée dans le cas de métaux à pression de vapeur élevée).
- Un ensemble de manomètres, jauges primaire et secondaire, filtres, vannes et des canalisations en inox.
- Une arrivée d'argon et une sortie vers la cellule.
- Un tableau de commandes électriques avec des dispositifs de sécurité.

II. 6 FOUR ET CIRCUIT DE CHAUFFE

Le four

Les fours sont fabriqués dans l'atelier du laboratoire, on a donc l'avantage de pouvoir adapter le four au type d'alliages considéré.

Dans le cadre de ce travail, on a utilisé un four basculant de 80 cm de hauteur. La figure f2.9 illustre le schéma du four qui comporte, de l'intérieur vers l'extérieur, les éléments suivants :

- Un tube central en sillimanite bobiné d'un matériau chauffant (ruban de 5mm/0,3mm de Kantal A₁)
 - Une poudre de Béton, RI30, très réfractaire est conçue pour isoler le tube central. Elle est relativement peu isolante.
 - Un deuxième tube en sillimanite, sur lequel est bobiné, à ses extrémités sur une longueur de 25cm du Kantal A₁, pour compenser les pertes thermiques à ces niveaux. Ils permettent d'avoir un gradient de température minimal le long du capillaire.
 - Un isolant sous forme de grains (vermiculite) ou de laine (laine de Kerlane); les deux matériaux sont bons isolants thermique.
-

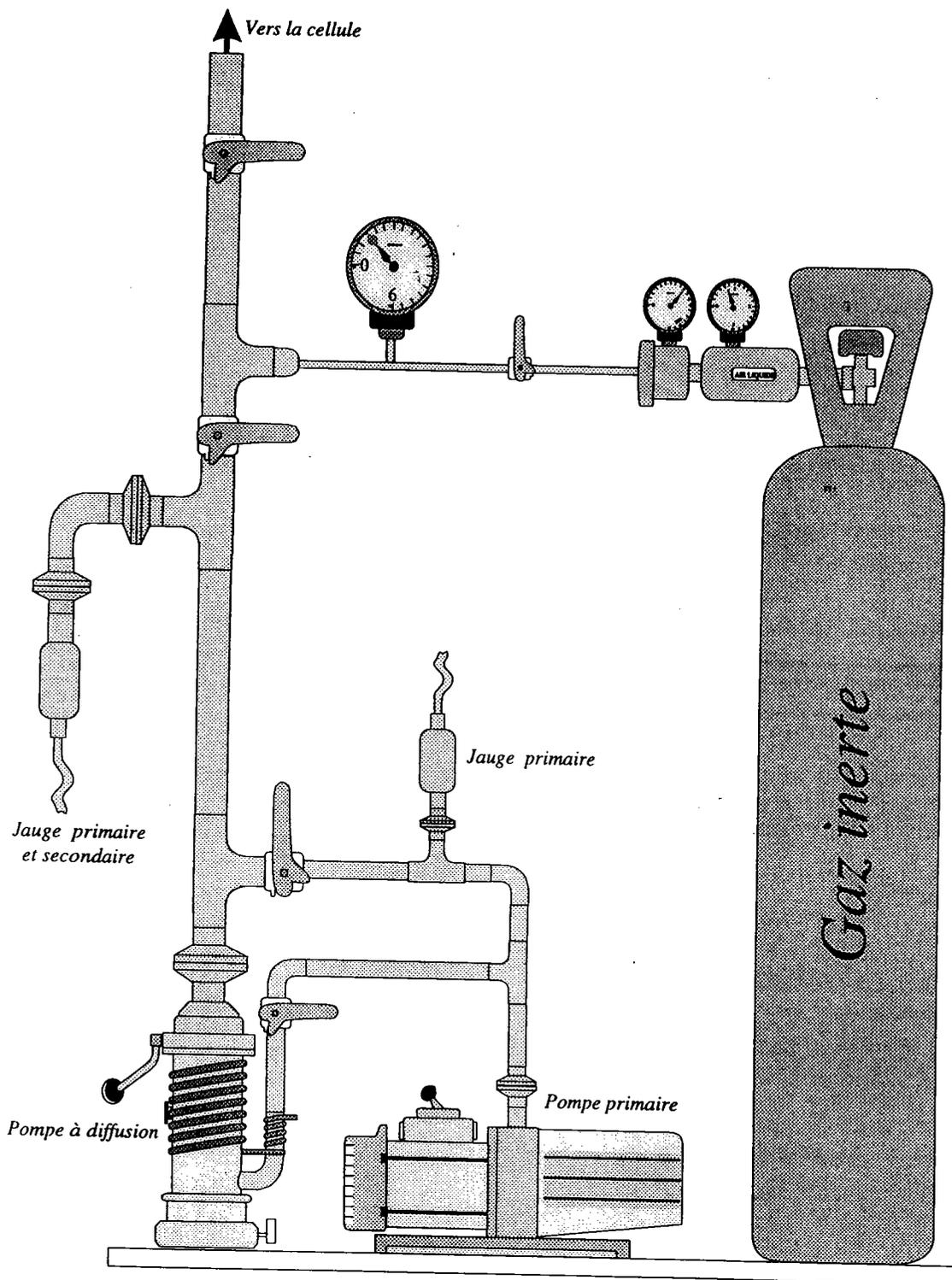


Figure f2.8: Dispositif vide-pression auquel est accordée la cellule.

- Un tube en inox, basculant sur un support, couvre les éléments précités.
- Les extrémités haute et basse du tube central sont bouchées avec de la laine de Kerlane afin de ralentir les transferts thermiques verticaux.

Le circuit de chauffe

Les trois éléments chauffants sont alimentés séparément à partir d'alternostats "VARIAC". Des ampèremètres et voltmètres permettent de contrôler la puissance envoyée. Un régulateur programmable manuellement ou par ordinateur, via un relais statique, règle la température du four à la valeur de consigne; il offre aussi la possibilité du choix de la vitesse de chauffe en se plaçant en mode "RAMP". Un choix judicieux des puissances de chauffe permet d'obtenir sur la cellule (capillaire) un gradient de température inférieur à 2 °C. Le détail de l'installation est représenté sur la figure f2.10.

II. 7 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

La composition des métaux et alliages métalliques étudiés est obtenue en introduisant dans la cellule des métaux purs sous forme de granules ou de barres, leur pureté est certifiée par le fournisseur et est meilleure que 99,999%; ces métaux sont pesés et traités avec un grand soin de façon à avoir la composition exacte de l'alliage désiré.

Compte tenu de la reproductibilité des résultats, nous estimons de 0,1% à 0,3% la précision sur la composition dans le capillaire. Cette erreur est source d'incertitude sur la résistivité de l'alliage, qui est très importante dans le cas d'alliages à résistivité fortement variable en fonction de la concentration.

Lorsqu'une distillation a eu lieu, constatée par un léger dépôt sur la paroi du tube à la sortie du four, on contrôle la quantité de métal distillée et on élimine les mesures pour lesquelles l'erreur sur la concentration est supérieure à 0,1% dans la zone sensible à la variation de concentration et 0,3% ailleurs.

Les compositions qui figurent dans ce travail sont exprimées en fractions atomiques.

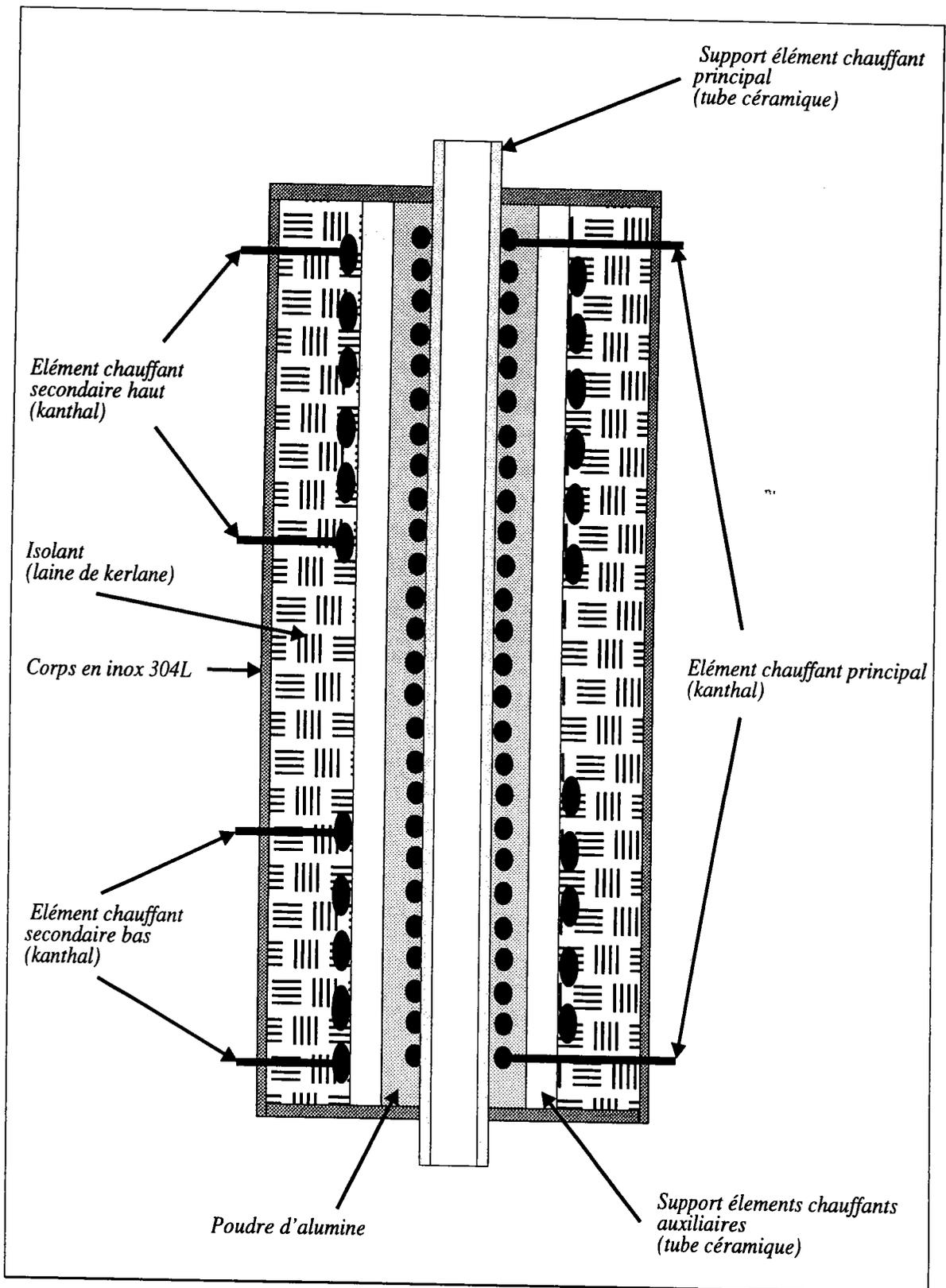


Figure f2.9: Coupe longitudinale du four.

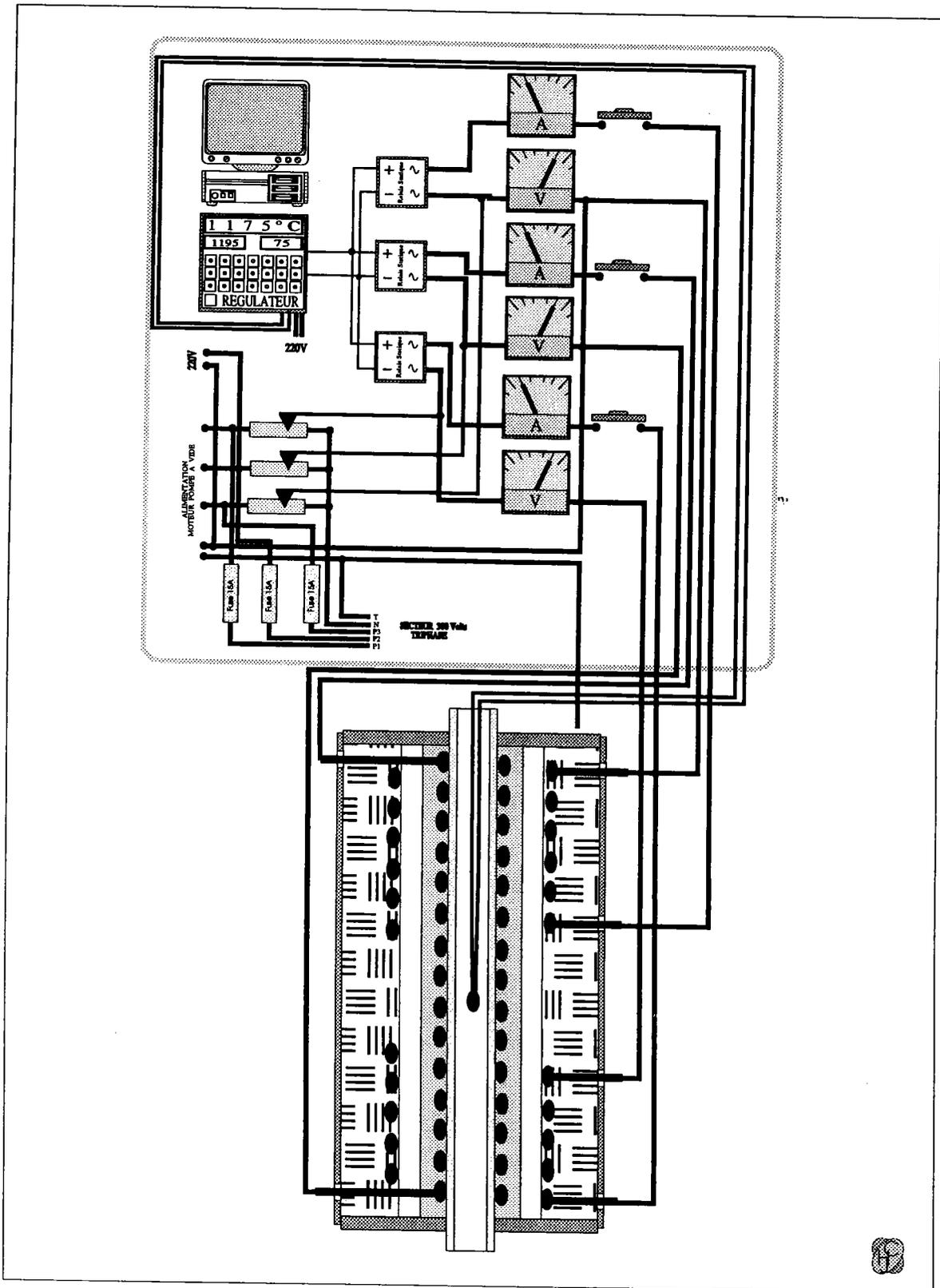


Figure f2.10: Installation électrique permettant la chauffe du four.

II. 8 MONTAGE EXPÉRIMENTAL ET SUIVIE AUTOMATIQUE

II. 8.1 Introduction

Les mesures de résistivité sont longues et fastidieuses. De plus il est souhaitable, lorsqu'une expérience est en cours, de faire des mesures de manière permanente pour éviter les dérives et "usures" des cellules. Cela nous a conduit à mettre au point un dispositif entièrement automatique de pilotage et de prise de mesures.

Nous avons présenté dans les paragraphes précédents les différentes techniques de mesures, d'une manière plus détaillée celle utilisée dans le cadre de ce travail. Il ressort de cette présentation que la mesure

- des tensions aux bornes du métal liquide et de la résistance étalon
- de la résistance d'une sonde Platine
- des f.e.m. générées par les thermocouples

et l'inversion du courant circulant dans le métal sont les principales tâches permettant d'obtenir la résistivité d'un métal liquide.

Après une description succincte du montage expérimental, l'automatisation, le matériel et le logiciel, et le déroulement d'une manipulation sont présentés en détail et évalués. L'évolution du dispositif sera évoquée dans le dernier paragraphe comme conclusion.

II. 8.2 Montage expérimental

Le synoptique général du montage est représenté par la figure f2.11. Les principaux ensembles que l'on retrouve sont :

- l'ensemble acquisition et traitement.
 - les alimentations.
 - le four et les sources de puissance.
 - l'ensemble asservissement et régulation comprenant une partie matérielle et une partie logicielle.
 - la cellule contenant le métal à étudier.
-

Les différentes grandeurs caractéristiques ainsi que les paramètres de mesures sont représentés dans la figure f2.11.

Nous rappelons que le principe de la mesure repose sur une méthode voltampèremétrique classique à quatre points. Le courant électrique est amené dans une zone où la section du conducteur est grande, tandis que les prises de potentiels se font le plus près possible du capillaire de section plus petite.

Les tensions sont mesurées par un voltmètre d'impédance d'entrée suffisamment grande pour ne pas perturber la mesure.

Un générateur de courant stabilisé fournit le courant dans le circuit. Sa stabilité est meilleure que 0,005%.

La résistance étalon, du fait de sa stabilité en fonction de la température, nous permet de mesurer le courant dans le circuit.

Enfin, les grandeurs mesurables sont prises égales à une moyenne sur deux mesures séparées par une inversion de courant pour éliminer les effets parasites d'origine thermoélectrique. Le fait que les mesures soient prises en dynamique, c'est à dire en chauffe ou en refroidissement, n'affecte pas la précision de celles-ci car, le schéma ci-après à l'appui, la résistivité obtenue correspond exactement à la température moyenne calculée.

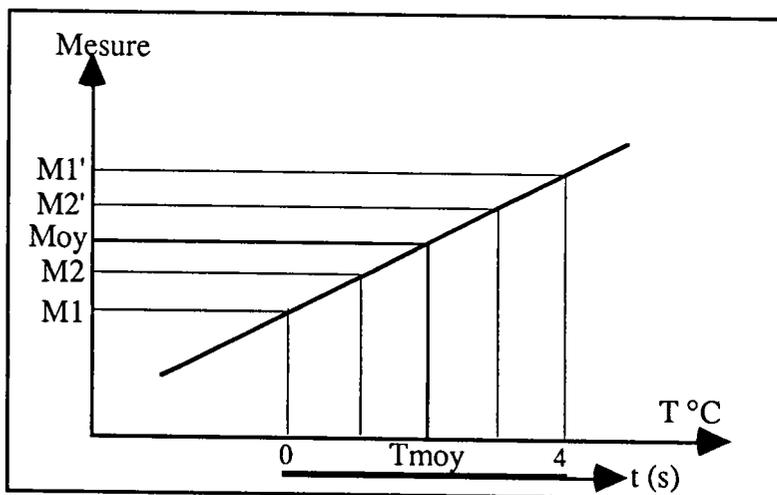


Figure 2.xx

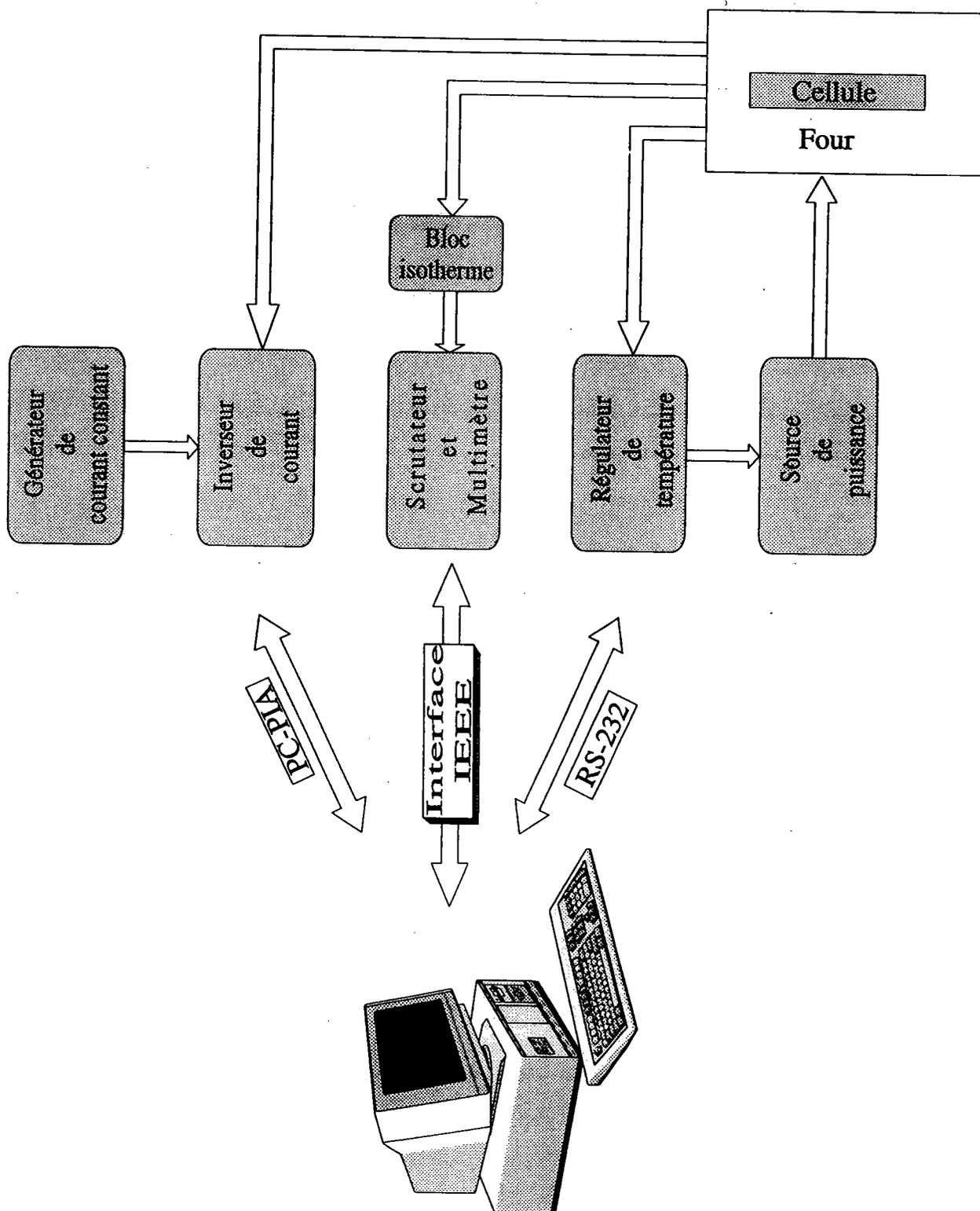


Figure f2.11: Synoptique général du montage avec les différentes interfaces.

II. 8.3 Automatisation

Nous nous devons d'insister sur la modularité que présente la solution développée au laboratoire. Le choix des équipements et des solutions matérielles puis logicielles permet d'exécuter différentes tâches dans le but d'étudier notre métal liquide. Le logiciel associé a été conçu et développé en ce sens. La manipulation automatisée est représentée sur la figure f2.12. Nous tenons à préciser que les sources de courant, de tension et de puissance (four) ne sont pas interfaçables. De ce fait, nous nous contenterons de décrire les ensembles suivants :

II. 8.3.1 Description des ensembles d'interface

L'ordinateur gère l'ensemble du dispositif expérimental par l'intermédiaire d'interfaces, permettant ainsi l'interconnexion des appareils pour constituer une chaîne de contrôle et d'acquisition de données. On note que dans cette chaîne, trois types de fonctions sont présents:

- Contrôleur: quand l'appareil dirige l'échange des informations; Dans notre cas, c'est l'ordinateur.
- Parleur: l'appareil se contente d'émettre des informations sur le bus.
- Écouteur: c'est l'appareil capable de recevoir des informations présente sur le bus.

Notre chaîne de mesure comporte les bus suivants:

- Un bus parallèle, de norme IEEE-488 sur lequel la transmission des messages se fait à la vitesse de 8000 bauds max.; il offre la possibilité d'interconnecter jusqu'à quinze appareils si on respecte un certain nombre de conditions. Tous les appareils KEITHLEY de la chaîne de mesure sont équipés d'une interface IEEE.
 - Un bus série auquel nous avons connecté le régulateur de température JUMO DICON S; l'interface utilisée est la carte RS-232 qui présente l'inconvénient de ne pouvoir raccorder qu'un seul régulateur par ordinateur. Les interfaces RS-422 et RS-485 sont recommandées dans le cas où plusieurs régulateurs sont présents (31 max.). Le protocole de transfert se déroule exclusivement avec des chaînes de signaux ASCII dont la longueur est limitée à quinze caractères.
-

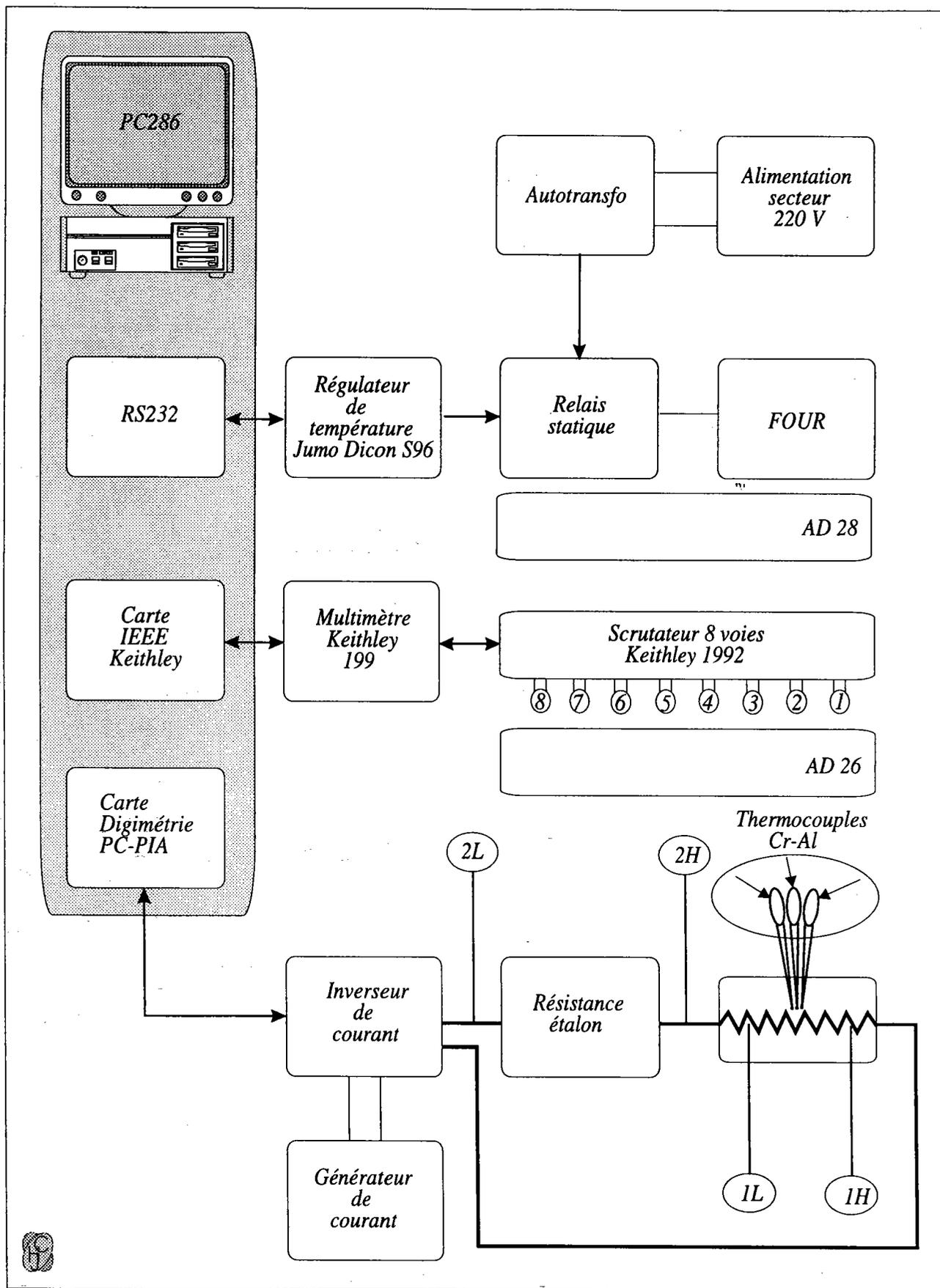


Figure f2.12: Chaîne de mesure de la résistivité pilotée par l'ordinateur.

- Un bus IBM 8 bits, défini par la carte PC-PIA. La carte est composée d'un double port parallèle, simple PIA6821, un composant très répandu qui réalise l'interface entre l'ordinateur et le monde extérieur. Le fonctionnement se fait en adressage d'entrée/sortie. La vitesse est égale à 1,0MHz entre 0 et 70°C.
- Un autre bus IBM 8 bits, présent dans notre chaîne de mesure, est défini par l'interface PC-ADC 20.000 4G qui est une carte composée d'un module de conversion analogique-numérique associée au PIA6821 précité et un timer programmable 8254, d'impédance d'entrée de l'ordre de $10G\Omega/3pF$. Ce dernier bus est sollicité, en absence du KEITHLEY, pour la mesure de signaux en tension ou courant lents (2,5 ou 5 conv./sec).

II. 8.3.2 Description de la partie acquisition

Pour déterminer la résistivité du métal à une température donnée, huit voies sont exigées. Nous avons donc choisi une carte de scrutation KEITHLEY modèle 1992 à 8 entrées pour en sélectionner une et l'envoyer sur l'entrée d'un multimètre digital KEITHLEY 199 à 300.000 points et de résistance d'entrée supérieure à $1 G\Omega$ dans la gamme de tension exploitée.

Comme nous pouvons le voir sur la figure f2.13, les deux premières voies sont réservées aux tensions aux bornes du métal et de la résistance étalon. Les trois thermocouples (T.C.) disposés le long du capillaire sont branchés sur les voies 3 à 5. Sur le sixième canal nous avons mis un court-circuit pour régler le "zéro" qui peut être déplacé à cause des effets parasites, thermoélectriques par exemple. Par la méthode à trois fils, on mesure sur les deux dernières voies la résistance d'une sonde Platine qui nous donne la température du block isotherme contenant les jonctions froides des T.C.

Selon le mode de sauvegarde choisi, temporelle ou par pas de mesure, une moyenne des grandeurs est prise sur la montée et la descente séparées par une inversion de courant; les résultats ainsi obtenus sont enregistrés dans deux fichiers, l'un contenant les valeurs de toutes les grandeurs mesurées, le deuxième contient seulement les colonnes de la résistivité et la température correspondante. En cours de manipulation, l'état de l'expérience est affiché sur l'écran et renouvelé en continu et une courbe représentant la résistivité en fonction de la température est affichée chaque fois qu'un nouveau point est enregistré.

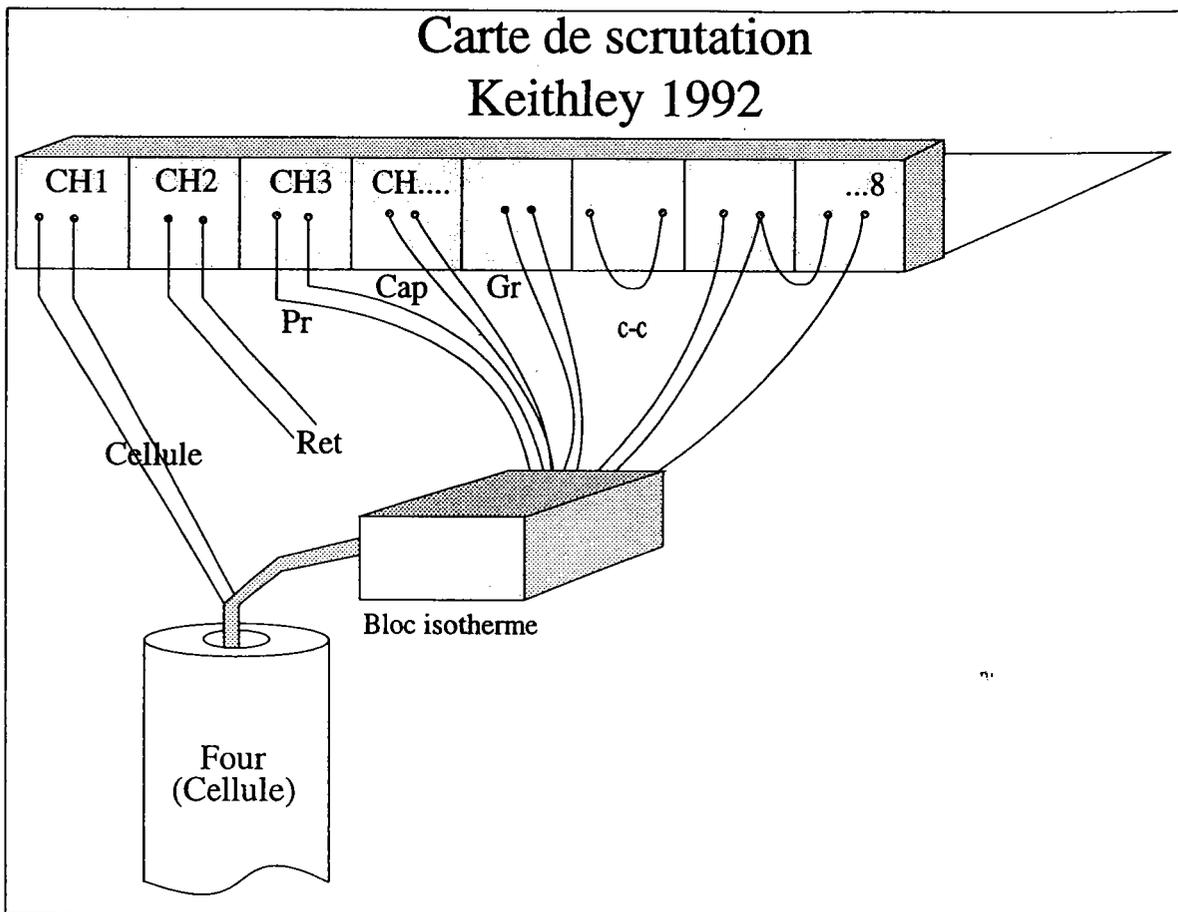


Figure f2.13: Schéma du raccordement sur le multimètre.

II. 8.3.3 Description de la partie contrôle

Le métal est placé dans une cellule à faible inertie; cette cellule est située dans un four alimenté en puissance via un relais statique.

L'asservissement en température est effectué par un régulateur électronique JUMO DICON S pouvant être commandé en local ou à distance, il est connecté au bus d'instrumentation série V-24. La sonde de régulation est un T.C. placé, dans la zone stable (palier) du four, le plus près possible de la paroi du four.

La température de fonctionnement est choisie; soit fixe, pour l'étude de l'isotherme, soit variant de façon continue et monotone en se plaçons en mode "RAMP"; dans ce dernier cas, la vitesse est un paramètre réglable.

Le sens du courant dans la cellule est inversé à l'aide d'un relais électromécanique à deux sorties. Le relais E/M est alimenté via un relais

statique, lui-même commandé en 0/5 Volts par l'une des sorties d'un transmetteur SN74LS245. Le SN74 est un composant qui dispose de huit lignes bidirectionnelles, munies chacune d'un amplificateur, supportant une intensité maximale de 12mA. Le transmetteur est connecté au bus d'instrumentation PC-PIA. Sur la figure f2.14 nous avons schématisé le montage d'inversion du courant depuis l'ordinateur jusqu'à la cellule.

II. 8.3.4 Présentation et description de l'automate

Pour obtenir des résultats précis, reproductibles, et rapides, lors de la mesure de la résistivité d'un métal liquide, nous nous sommes proposés de réaliser un automate conversationnel possédant un langage de programmation simple et un programme à menu déroulant, chaque instruction proposée définit une procédure à réaliser, tel un étalonnage d'une cellule, tel encore le lancement de l'exécution d'un module préalablement défini. Au fur et à mesure de la mise en oeuvre de nouvelles techniques de mesures ou de l'accroissement des exigences du chercheur utilisateur, de nouvelles procédures d'entrée/sortie seront créées ou adaptées et de nouvelles règles définies et intégrées au programme.

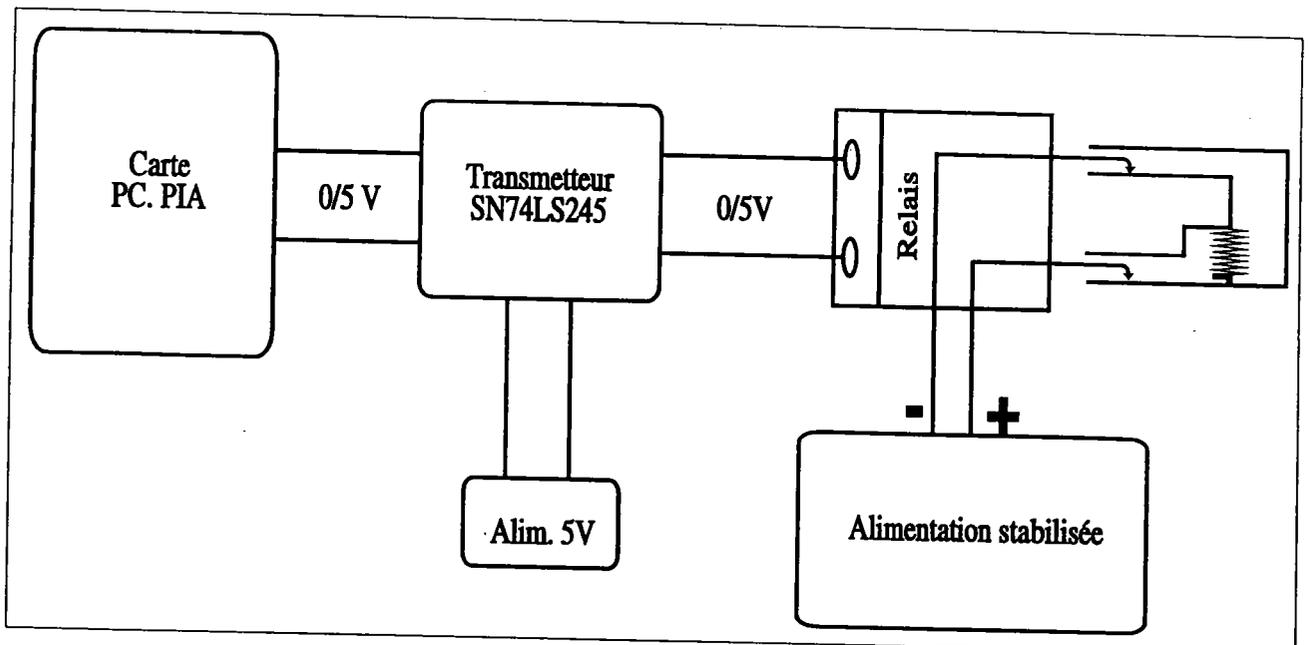


Figure f2.14: Montage d'inversion du courant.

Dans la phase initiale de chaque expérience, l'utilisateur définit la séquence de tâches, qui forment un module, à exécuter pendant une expérience et initialiser, manuellement si nécessaire, tous les appareils.

Dans la phase de mesure, il est accompagné de l'automate qui contrôle la procédure expérimentale et effectue l'acquisition des grandeurs mesurées. L'écran de l'ordinateur fournit, à tout instant, l'état de l'expérience indiquant une éventuelle intervention manuelle de l'expérimentateur.

II. 8.4 Déroulement de la manipulation

Après la réalisation de la cellule, on procède à l'étalonnage de celle-ci pour caractériser sa géométrie. Une fois le contact électrique établi, on exécute le programme principal et sous le menu "Divers" on sélectionne la procédure "Étalonnage". On détermine la constante de la cellule en fonction de la pression. La variation de la pression se fait en manuel. Pour chaque valeur de C , qui est une moyenne sur cinq valeurs mesurées, on doit rentrer la valeur de la pression et la température du mercure. La courbe représentant la constante C en fonction de la pression peut être visualisée; un exemple est montré sur la figure f2.5. La valeur de C retenue est celle qui correspond au palier. Pour chaque manipulation, un fichier de résultat (P , T , ρ et C) est sauvegardé.

Après élimination du mercure par distillation sous vide, la manipulation comporte les étapes suivantes:

Préparation matériel

- mise en place des thermocouples,
 - pesée, traitement et introduction du métal solide,
 - mise en place de la cellule dans le four de manière à ce que le capillaire contenant le métal se trouve dans la zone de faible gradient thermique,
 - mise sous vide de la cellule et du reste des canalisations, test de l'étanchéité du montage et dégazage du métal. Une fois que le vide est bon, la chauffe du four est mise en route,
 - dès que le métal a fondu et a été dégazé, on applique la pression d'argon. Le métal remonte dans le petit réservoir et le contact électrique est réalisé.
-

Préparation logicielle

Avant de lancer le programme de mesure de la résistivité, certaines données doivent être entrées:

- Les coefficients du polynôme $T_C=f(E_{\mu V})$ propres aux thermocouples utilisés. Pour augmenter la précision du T.C., plusieurs plages de températures peuvent être entrées.
- L'ensemble de tâches ou le module à exécuter doit être défini. Les deux paramètres qui, en général, changent d'une manipulation à l'autre sont la constante C et les limites de la plage de température à exploiter.

..

CHAPITRE III

LA RÉSISTIVITÉ DES MÉTAUX PURS ET LEUR DÉPENDANCE EN TEMPÉRATURE

Chapitre III

LA RÉSISTIVITÉ DES MÉTAUX PURS ET LEUR DÉPENDANCE EN TEMPÉRATURE

III. 1 INTRODUCTION

Nous allons dans ce chapitre, présenter nos résultats expérimentaux en ce qui concerne la résistivité à l'état liquide de l'Or, du Gallium, du Germanium, de l'Indium et de l'Antimoine qui ont été étudiés dans les cellules en silice fondue décrites au chapitre II.

Nous comparerons et discuterons, dans le cadre de la théorie de Faber-Ziman, les valeurs obtenues et leur dépendance en température.

III. 1.1 Généralités

Rappelons brièvement que la résistivité, calculée au moyen de la formule de Ziman est exprimée en fonction d'une intégrale dans laquelle on note le facteur de forme calculé à partir d'un modèle de potentiel, d'un pseudopotentiel ou encore d'une matrice t , et le facteur de structure. Devant cette intégrale apparaissent le volume atomique et le vecteur d'onde de Fermi. Ces deux dernières grandeurs varient en fonction de la température. Le volume atomique $\Omega_0 = \Omega/N$ (N : nombre d'atomes) est directement relié à la densité expérimentale par la relation :

$$\Omega_0 = \frac{M_{at.}}{N_{av.} \cdot d} \quad (3.1)$$

Crawley [1974] a publié les densités expérimentales des métaux purs en les exprimant selon une relation linéaire en T:

$$d = a + b(T - T_M) \quad (3.2)$$

Il est à noter que la valeur du paramètre a de l'antimoine a été rectifiée.

Le vecteur d'onde k_F , qui intervient dans le préfacteur de l'intégrale, dans la borne d'intégration et dans le modèle de potentiel, est calculé à partir du volume atomique (3.1).

III. 1.2 Facteur de structure

Le facteur de structure peut être mesuré expérimentalement à différentes températures. Il n'est cependant pas toujours mesuré avec des précisions suffisantes pour vérifier les dépendances en température des propriétés électroniques. On a effectué nos calculs en modélisant la fonction d'interférence qui dépendra d'un seul paramètre dont la variation en fonction de la température peut être déduite soit de données expérimentales (thermodynamiques), soit d'un calcul théorique. Le modèle utilisé est celui de sphères dures et le paramètre, le diamètre de sphères dures σ , est relié, à toutes températures, au taux d'empilement η par la relation (1.55) :

$$\eta(T) = \frac{\pi [\sigma(T)]^3}{6 \Omega_0(T)} \quad (3.3)$$

Le taux d'empilement dépend donc à la fois de la variation en fonction de la température du diamètre de sphères dures σ et de celle du volume atomique Ω_0 . À chaque température, les diamètres de sphères dures sont déduits à partir des densités de métaux purs calculées par Crawley [1974] et des compacités données par la loi empirique [1.54] de Waseda [1980], où les paramètres A et B ont été tirés du livre de Waseda (p.54,55).

Nous tenons compte de la modification du volume atomique (moyen) $\Omega_0(T)$ et du vecteur d'onde de Fermi :

$$k_F^3 = \frac{3\pi^2 N_c}{\Omega_0(T)} \quad (3.5)$$

où N_c et $\Omega_0(T)$ sont respectivement le nombre effectif d'électrons de conduction et le volume atomique du métal pur.

III. 1.3 Facteurs de forme

Les propriétés de transport électronique des métaux liquides sont décrites par la théorie des électrons libres et la formule de Ziman [1961].

Les modèles de potentiels à un paramètre de type: Ashcroft [1965 et 68] (Empty Core Potential) E.C.P., Shaw [1968] (Optimised Model Potential) O.M.P., Harrison [1966] (Point Ion Potential) P.I.P., Animalu [1965] (Simple Model Potential) S.M.P. et Animalu [1973] (Transition Model Potential) T.M.M.P., ont permis pendant les trois dernières décennies, une interprétation qualitative (et relativement quantitative combinés aux autres facteurs) des propriétés de transport électronique des métaux liquides **simples**. Les **difficultés** se posent lorsque la théorie des pseudopotentiels est utilisée pour des métaux **nobles**, de transition et les terres rares. Pour les surmonter, des approches ont été proposées:

Harrison en 1969, en incluant les effets des électrons **d** dans le pseudopotentiel à travers une hybridation de la bande **d** avec la bande de conduction des électrons libres, a généralisé la méthode des pseudopotentiels pour l'appliquer aux métaux de transition. Moriarty en 1974, en se servant du travail de Harrison a calculé le facteur de forme (1970), des métaux nobles et la résistivité (1974) de quelques métaux liquides. Par ailleurs, Animalu en 1973, adapte son modèle local à écrantage non local (S.M.P.) aux métaux de transitions (T.M.M.P.).

Une solution alternative aux modèles de potentiels fut proposée par Evans et al. [1971] pour les métaux purs et par Dreirach et al. [1972] pour les alliages. Elle consiste à remplacer, dans la formule de Ziman, le carré du facteur de forme calculé à partir d'un pseudopotentiel par le carré de l'élément de la matrice t calculé à partir des déphasages $\eta_l(E)$ dans le cadre de la théorie de la diffusion.

Dans le cas de la diffusion d'une particule par un potentiel central, on peut exprimer [Messiah 1964] l'amplitude de diffusion en fonction des déphasages des formes asymptotiques des ondes partielles diffusées par rapport aux ondes incidentes.

On obtient, compte tenu d'une normalisation par le volume atomique Ω_0 :

$$t(k, k') = \frac{-2\pi\hbar^3}{m(2mE)^{1/2}} \frac{1}{\Omega_0} \sum_l (2l+1) \sin \eta_l(E) e^{i\eta_l(E)} P_l(\cos \theta) \quad (3.6)$$

Nous verrons un peu plus loin comment obtenir ces déphasages.

III. 1.4 Calcul de déphasages

Pour pouvoir calculer les déphasages, on a besoin de modéliser le potentiel auquel est soumis notre particule diffusée.

III. 1.4.1 Construction du potentiel "muffin tin"

Dreirach et al. [1972] construisent un potentiel autocohérent incluant l'échange et la corrélation par la méthode Q.C.A. (Quasi-Cristalline Approximation) décrite par Louks (1967) suivant les prescriptions de Matheiss(1964) pour le solide.

En tenant compte de la structure dans le liquide, décrite par $g(r)$, Mukhopadhyay et al. (1973) ont adapté la méthode aux métaux liquides.

Le potentiel ressenti par un électron qui se déplace dans la sphère de rayon R_{MT} , dite sphère de "muffin tin" où R_{MT} est égale à la moitié de la distance correspondant au premier pic (premier voisins) de $g(r)$, se compose de deux termes:

- 1- Une attraction coulombienne du noyau ajouté à celle des noyaux des ions voisins:

$$V^c(r) = u_a^c(r) + \sum_i^{voisins} u_a^c(r - R_i) \quad (3.7)$$

où $u_a^c(r)$ est la partie coulombienne de l'atome neutre, la sommation est faite sur tous les sites (R_i).

- 2- Un potentiel d'échange, calculé dans le cadre de l'approximation de Slater (1971), exprimé sous la forme :

$$V_{éch}(r) = \alpha V_{éch}^{Slater} = -3\alpha e^2 \left[\frac{3}{8\pi} \cdot \rho(r) \right]^{1/3} \quad (3.8)$$

où $\rho(r)$ est la densité de charge totale donnée par la relation:

$$\rho(r) = \rho_0(r) + \sum_i^{\text{Voisins}} \rho_0(r - R_i) \quad (3.9)$$

Dans un cristal, la sommation \sum_i^{voisins} est faite sur tous les atomes, à partir de l'origine, répartis sur des sites périodiques; ρ_0 étant la densité de charge moyenne.

Dans le cas du métal liquide, cet ordre n'a de sens que pour les petits r et est décrit par la fonction de corrélation de paires $g(r)$.

Dans cet esprit, la densité de charge totale et le potentiel coulombien sont calculés de deux manières:

Approche de Dreirach [1971]:

les prescriptions de Matheiss (1964) sont reprises par Dreirach et al. pour la construction du potentiel "muffin tin". L'arrangement dans le métal liquide est décrit par le nombre de plus proches voisins qui est relié à l'intégral de $g(r)$ entre 0 et la distance du premier pic:

$$g(r) \propto N_{p.p.v.} \delta(r - R_N) \quad (3.10)$$

Le calcul avec cette méthode exige la détermination d'une masse effective m^* , d'une énergie du fond de bande E_b et de l'énergie de Fermi E_F .

La masse effective est déduite de calculs de structure de bande dans le solide; Les relations qui relient ces grandeurs sont:

$$k_F^3 = \frac{3\pi^2 Z}{\Omega_0} \quad (3.11)$$

$$E_F = E_B + \frac{\hbar^2 \cdot k_F^2}{2m} \quad (3.12)$$

avec Z le nombre d'électrons de valence.

Approche de Mukhopadhyay [1973]:

Dans le métal liquide, la probabilité de trouver un atome dans l'élément de volume d^3R à une distance r d'un atome origine est donnée par: $P(r) \cdot d^3R$ où $P(r)$ est relié à la fonction $g(r)$ par la relation homogène :

$$P(r).d^3R = \frac{4\pi R^2}{\Omega_0} g(r)dR \quad (3.13)$$

l'équation (3.7) est modifiée et devient:

$$V^c(r) = u_a^c(r) + \frac{1}{\Omega_0} \int_0^\infty u_a^c(r-R)g(R)dR \quad (3.14)$$

par analogie à l'équation (3.14), la densité de charge totale (3.11) devient:

$$\rho(r) = \rho_0(r) + \frac{1}{\Omega_0} \int_0^\infty \rho_0(r-R)g(R)dR \quad (3.15)$$

$V^c(r)$ et $\rho(r)$ prennent une forme plus simplifiée quand on tient compte de la symétrie sphérique du potentiel qu'on veut construire.

Le potentiel total à une position r dans le métal liquide est donc de la forme:

$$V(r) = V^c(r) - 3e^2 \cdot \alpha \cdot \left[\frac{3}{8} \pi \rho(r) \right]^{1/3} \quad (3.16)$$

L'approximation Muffin Tin:

$$V_{MT}(r) = \begin{cases} V(r) & r < R_{MT} \\ V_0 & r > R_{MT} \end{cases} \quad (3.17)$$

consiste à prendre $V(r)$ dans la sphère de rayon R_{MT} . En dehors de cette sphère, le potentiel est pris constant et égale à V_0 : la moyenne de $V(r)$ entre le rayon R_{MT} et le rayon de la sphère de Wigner Seitz de volume Ω_0 soit R_{WS} .

III. 1.4.2 Calcul de déphasages

Les résultats dépendent fortement du choix de type d'échange (α) et de la configuration électronique de l'atome considéré. Dans ce travail, tous nos calculs seront fait pour les deux types d'échange couramment admis: $\alpha=2/3$ pour l'échange de Kohn-Sham [1965] et $\alpha=1$ pour l'échange de Slater [1971].

Une fois que le potentiel "muffin tin" approprié a été construit pour l'or, le gallium, le germanium, l'indium et l'antimoine, nous avons calculé les déphasages en fonction de l'énergie pour ces cinq corps purs.

Les déphasages sont obtenus par intégration numérique de l'équation de Schrödinger radiale pour trois valeurs de l : $l = 0, 1$ et 2 .

Dans ce travail, nous utilisons:

- Les déphasages de Dreirach et al. [1972] pour Au, Ge, obtenus dans le cadre de l'approximation quasi-cristalline (Q.C.A.) , ceux de Waseda [1980, p.207] pour Au, In, Ge et Sb construits suivant la méthode de Mukhopadhyay [1973], dans les deux cas les déphasages sont donnés à des énergies de Fermi fixes.
 - Les déphasages en fonction d'énergie que nous avons, nous mêmes calculés* dans le cadre de ce travail. Différentes énergies de Fermi seront utilisées.
- Nous avons représenté sur les figures f3.1, f3.2, f3.3, f3.4 et f3.5 les déphasages des corps purs précités en fonction de l'énergie pour $l=0, 1$ et 2 .

Approche d'Esposito et al. [1978]

L'énergie de Fermi, qui apparaît dans le préfacteur, dans la borne d'intégration et qui décide des déphasages utilisés, intervient avec un rôle déterminant dans le calcul de la résistivité de métaux liquides.

Calcul de E_F

L'approche que nous avons adoptée est celle d'Esposito et al. [1978]. C'est une méthode qui consiste à:

- calculer la densité d'état par atome dans le liquide.
- déterminer l'énergie de Fermi E_F en plaçant les électrons de valences dans les états prédéfinis.
- déduire les déphasages en E_F ,
- calculer k_F à partir de E_F par la relation :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot k_F^2 \quad (3.18)$$

* Les courbes de déphasages des corps purs présentées dans ce travail sont le résultat de programmes de calcul de potentiel de muffin tin adaptée aux liquides métalliques par le Pr. J. Hugel.

Cette expression n'introduit plus ni la masse effective ni l'énergie de fond de bande.

- déduire le nombre d'électrons de conduction par atome N_c par la relation

$$k_F^3 = \frac{3\pi^2 N_c}{\Omega_0} \quad (3.19)$$

qu'il ne faut pas confondre avec la valence Z .

Pour déterminer la densité d'état par atome dans le métal liquide, nos calculs sont faits à l'aide de l'expression de Lloyd [1967] :

$$N(E) = N_0(E) + \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \eta_l(E) + N_m(E) \quad (3.20)$$

appropriée aux systèmes ne présentant pas de chevauchement des potentiels muffin tin, et dans laquelle $N_0(E)$, proportionnelle à $E^{3/2}$, est la densité d'états des électrons libres. Le deuxième et le troisième terme décrivent respectivement les effets de la diffusion à un seul et à plusieurs sites. Dans ce travail, nous nous sommes restreint au cas de la diffusion à un seul site, par suite $N_m(E)$ est pris égale à zéro. L'énergie E est prise par rapport au zéro du potentiel muffin tin, ce qui n'est pas le cas dans l'approche de Dreirach et Waseda [1978, p.125] qui exige la connaissance de l'énergie de fond de bande E_b et de la masse effective m^* et où N_c est pris égal à la valence Z .

Dans ce travail, pour les cinq corps purs, nous avons déterminé l'énergie de Fermi en plaçant les électrons qui se situent au dessus du zéro du muffin tin dans les états diffusants d'énergie positive. Pour cela, on résoud l'équation suivante:

$$Z = N(E_F) \approx N_0(E_F) + \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \eta_l(E_F) \quad (3.21)$$

Disposant des déphasages en fonction de l'énergie, on obtient l'énergie E_F et les déphasages correspondant. Le vecteur d'onde de Fermi k_F et le nombre d'électrons de conduction effectif N_c sont déduits d'une manière cohérente par les relations (3.18) et (3.19).

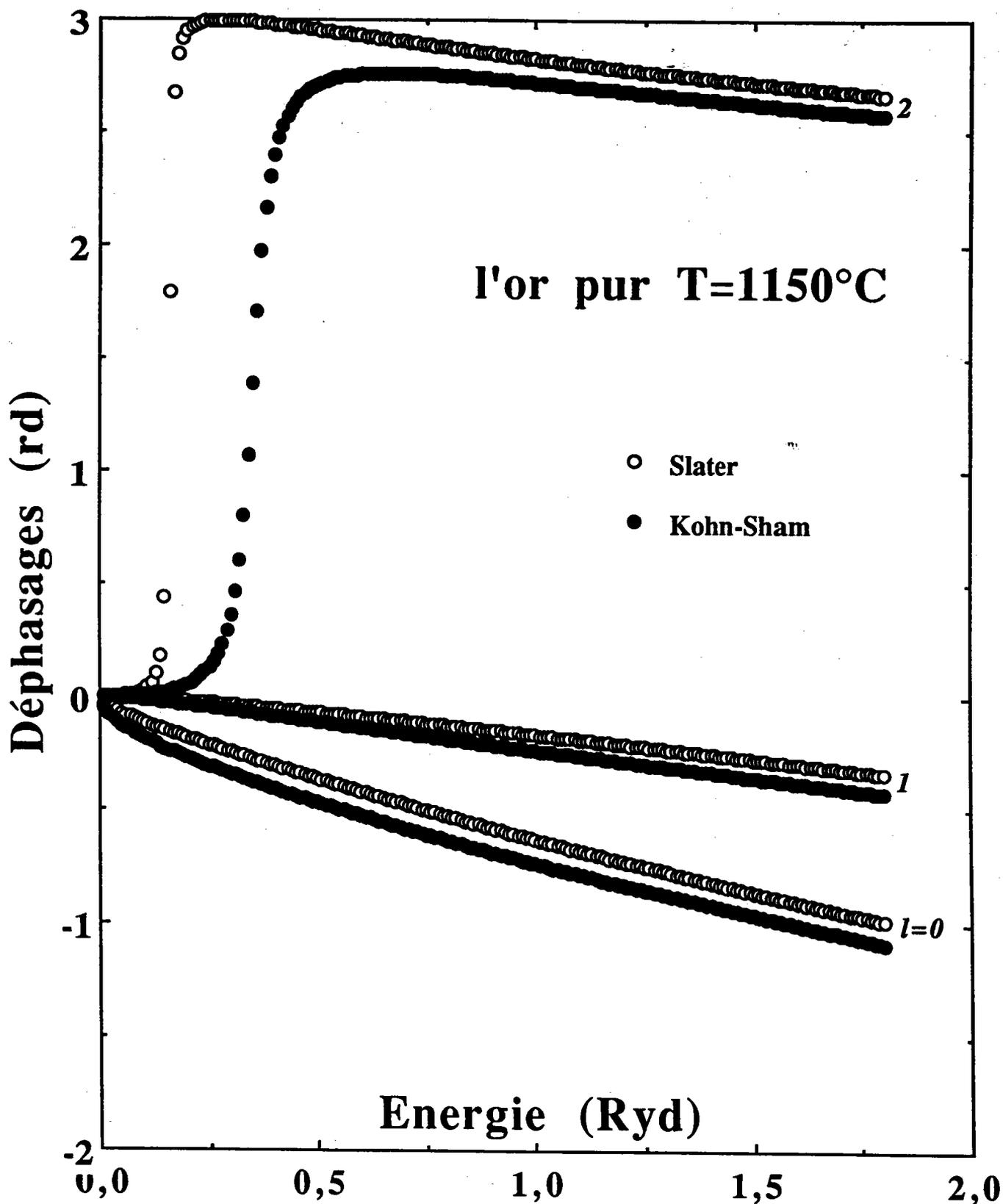


Figure f3.1: Déphasages de l'or avec deux traitements d'échanges (Slater, $\alpha=1$ et Kohn-Sham, $\alpha=2/3$) pour $l=0, 1$ et 2

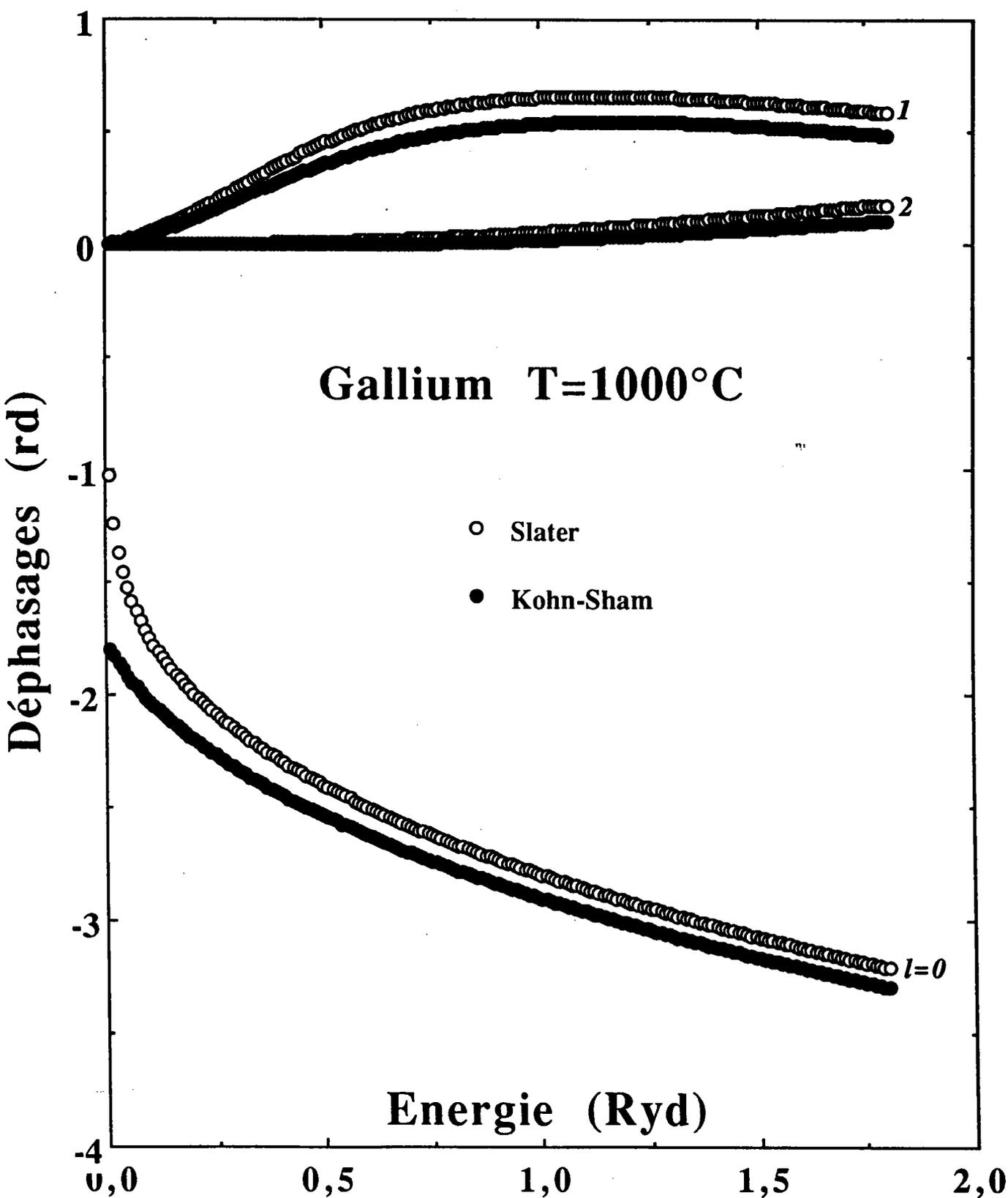


Figure f3.2: Déphasages du gallium avec deux traitements d'échanges (Slater, $\alpha=1$ et Kohn-Sham, $\alpha=2/3$) pour $l=0, 1$ et 2

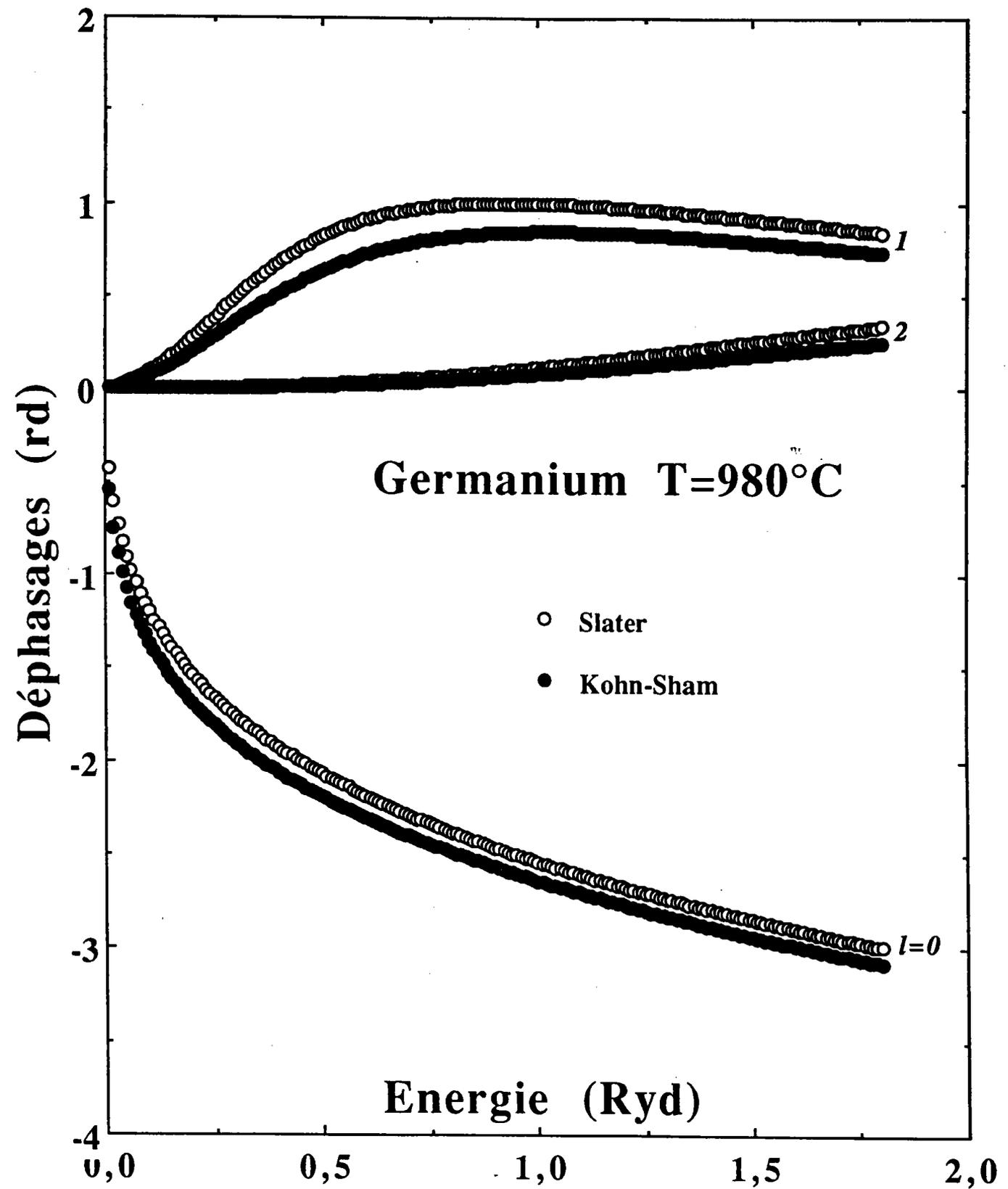


Figure f3.3: Déphasages du germanium avec deux traitements d'échanges (Slater, $\alpha=1$ et Kohn-Sham, $\alpha=2/3$) pour $l=0, 1$ et 2

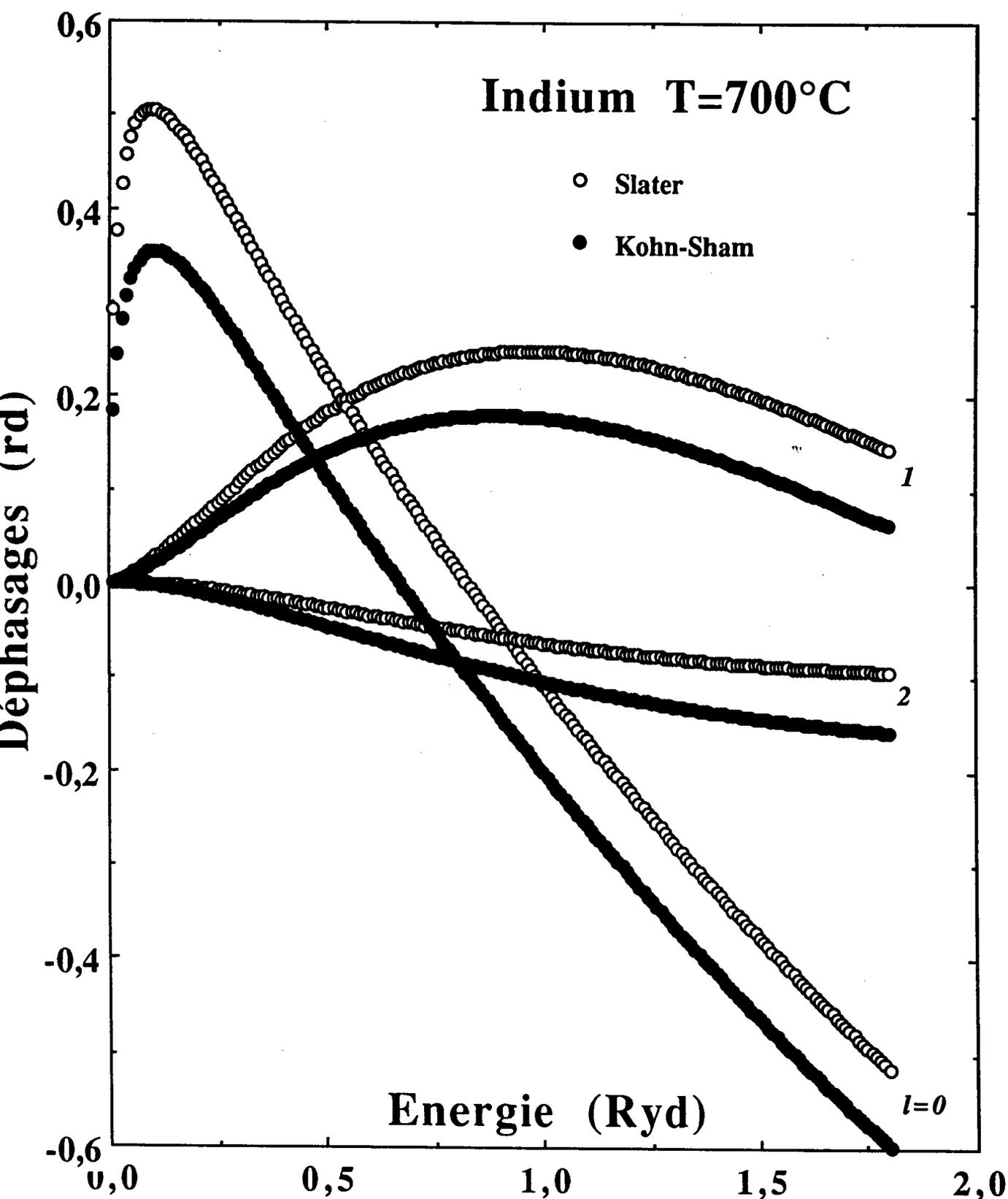


Figure f3.4: Déphasages de l'indium avec deux traitements d'échanges (Slater, $\alpha=1$ et Kohn-Sham, $\alpha=2/3$) pour $l=0, 1$ et 2

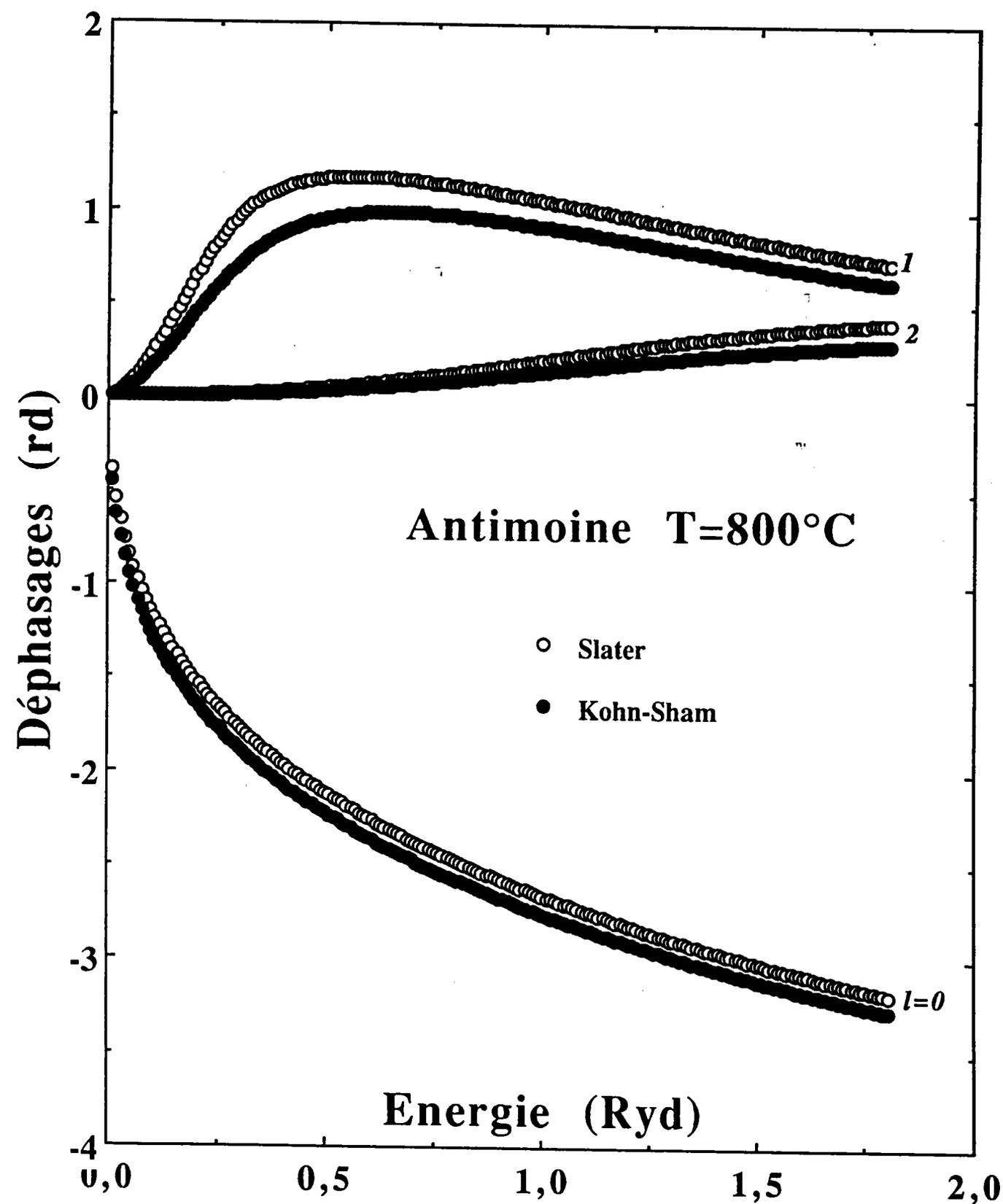


Figure f3.5: Déphasages de l'antimoine avec deux traitements d'échanges (Slater, $\alpha=1$ et Kohn-Sham, $\alpha=2/3$) pour $l=0, 1$ et 2

III. 2 LA RÉSISTIVITÉ DE L'OR LIQUIDE

III. 2.1 Résultats expérimentaux

La résistivité de l'or a été déterminée depuis son point de fusion jusqu'à 1200°C. La résistivité croît linéairement en fonction de la température, ceci a été confirmé par les mesures qui ont été effectuées quatre fois (pour chaque alliage étudié). Sur la figure f3.6, nous avons représenté les mesures qui correspondent aux deux courbes extrêmes, les deux autres se trouvent encadrées par les courbes représentées.

À température fixe, l'écart relatif en résistivité est de 0,5% à 1075°C et de 0,4% à 1175°C. Un ajustement de la courbe par un polynôme donne un coefficient de corrélation de 1,000 et correspond à l'équation suivante:

$$\rho(\mu\Omega.cm) = 15,478 + 1,499.10^{-2}.T(^{\circ}C) \quad (3.22)$$

Dans le domaine de température étudié, les quatre mesures donnent des coefficients de température voisins, soit un C.T.R. compris entre 14,66 et 15,21 nΩ.cm/°C.

Comparées aux résultats de la littérature, non abondantes pour le cas de l'or, les nôtres sont en assez bon accord avec ceux de Busch et al. [1967], qui trouvent une valeur de 1% inférieure à nos mesures dans tout le domaine de température.

III. 2.2 Discussion des résultats expérimentaux et théoriques

La résistivité de l'or liquide a été calculée à l'aide de la matrice t utilisant les déphasages dépendant de l'énergie déterminés dans le cadre de ce travail et ceux publiés par Waseda en 1980 et par Dreirach et al. en 1972, ces derniers sont donnés à une seule énergie E_F . Nous avons, compte tenu de l'énergie des niveaux 5d10 par rapport à l'énergie du fond de bande, rempli la densité d'état proposée par Lloyd par 1 électron de conduction.

Les données permettant le calcul sont regroupées dans le tableau T3.1:

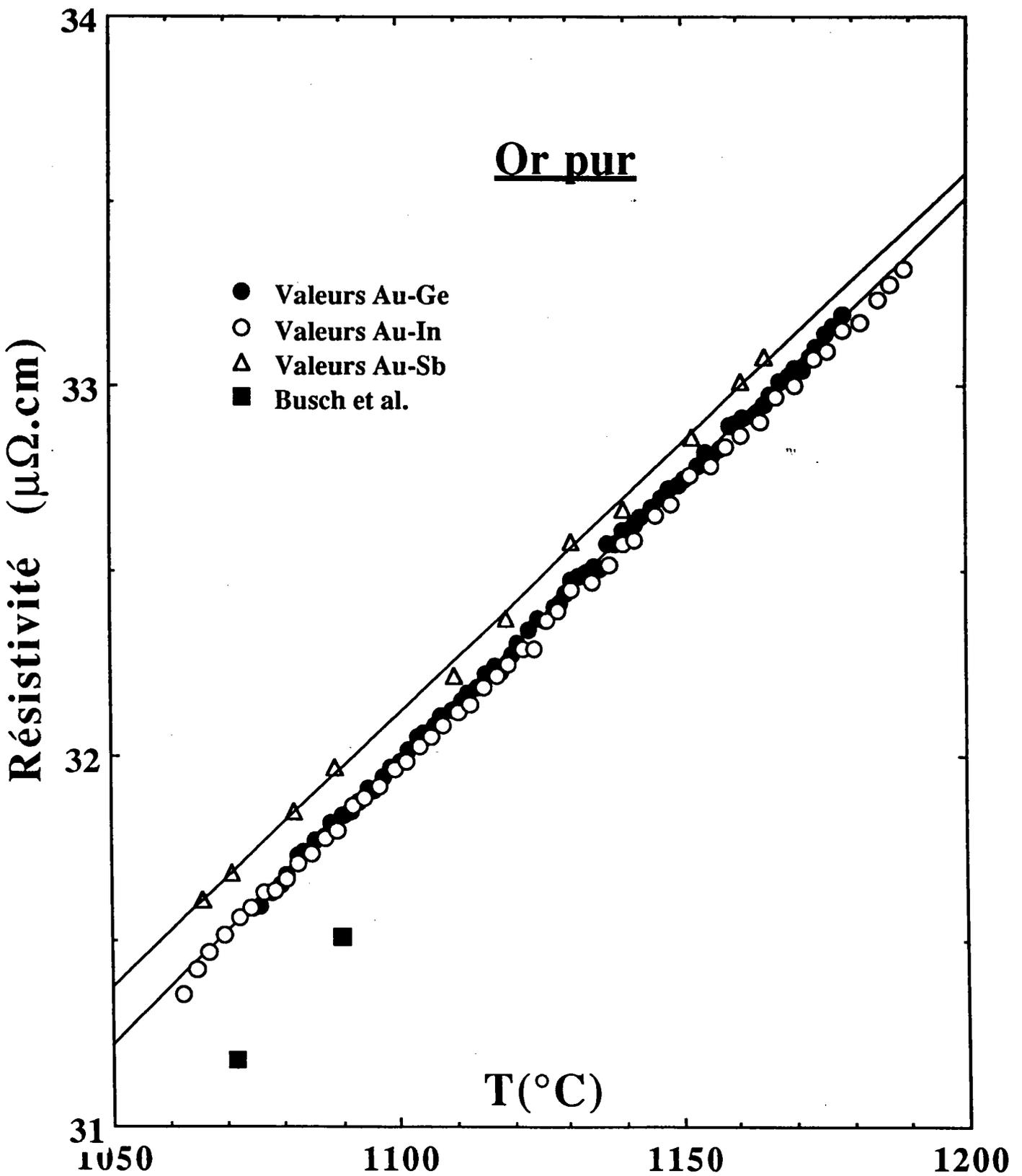


Figure f3.6: Résistivité expérimentale de l'or pur en fonction de la température.

Au	T (°C)	N_c (m^*)	E_F (Ryd)	$\eta_0(E_F)$ (rd)	$\eta_1(E_F)$ (rd)	$\eta_2(E_F)$ (rd)
Ce travail						
- Slater	1150	2,16	0,629	-0,436	-0,094	-0,222
- Kohn-Sham	" "	0,63	0,275	-0,325	-0,053	0,214
Waseda [1980] ($E_b=0,028$ Ryd)	1150	$m^*=0,71$	0,607	-0,425	-0,093	2,983
Dreirach [1972] ($E_b=0,023$ Ryd)		$m^*=0,73$	0,535	-0,345	-0,062	2,955

Tableau T3.1: Énergie de Fermi, valence effective et déphasages (mod. π) de l'or liquide à 1150°C pour différents auteurs.

À noter que dans le cas de Waseda et Dreirach, le calcul est fait à E_F donnée par rapport à E_b selon l'expression 3.12.

Dans le tableau T3.2, nous avons présenté les résultats du calcul pour les trois séries de déphasages concernant la résistivité et son coefficient de température.

Au	Résistivité	C.T.R.
T=1150°C	($\mu\Omega.cm$)	($n\Omega.cm$)/°C
Ce travail		
Expérience	32,71	14,99
Slater	66,52	-3
Kohn-Sham	33,43	-1
Waseda [1980]	26,95	8,7
Dreirach et al. [1972]	35,74	11,2

Tableau T3.2: Résistivité et C.T.R. mesurés et calculés pour l'or liquide à 1150°C.

Avec un $N_c=2,16$ dans le cas de Slater, on trouve une résistivité égale à 66,52 $\mu\Omega.cm$ soit environ le double de la valeur expérimentale, quant au C.T.R., on le trouve anormalement négatif. Par contre, avec l'échange de Kohn-Sham qui donne un $N_c=0,63$, assez proche de la valeur $Z_{Au}=1$, on trouve une résistivité très proche de l'expérience, soit 2,2% au dessus de la valeur mesurée. Mais le problème se complique pour le C.T.R. qui est lui

aussi négatif. On remarque qu'avec un $E_{FS}=0,63\text{Ryd}$, on se trouve sur la descente du deuxième pic de $\rho_{Au}=f(E)$ qui correspond au premier pic de la fonction d'interférence, là où le C.T.R. est négatif.

Pour essayer de comprendre la raison de cet écart nous avons calculé (et tracé sur la figure f3.7) la résistivité de l'or en fonction de l'énergie, en utilisant les déphasages à l'énergie correspondante. Il est possible que le calcul de l'énergie de Fermi par remplissage des électrons de conduction soit faussé du fait que l'on néglige des termes dans l'expression de la densité d'état. Il est légitime (Ben Abdellah thèse) de se demander si un décalage de l'énergie de Fermi ne pourrait pas conduire à une expression correcte de la résistivité et du coefficient de température. C'est pourquoi nous avons ajusté E_F (voir f3.7) sur la résistivité expérimentale à $T=1150^\circ\text{C}$. Dans le cas de l'échange de Slater, nous obtenons quatre valeurs de E_F dont deux d'entre elles ne sont pas admissibles car la résistivité augmente lorsque la température diminue. Nous retenons les deux autres valeurs, soit $E_{F1}=0,36\text{ Ryd}$ ($N_c=0,93$) et $E_{F2}=0,77\text{ Ryd}$ ($N_c=2,94$).

Dans le cas de Kohn-Sham, l'ajustement donne deux valeurs de E_F , soit $E_{F1}=0,275\text{ Ryd}$ ($N_c=0,62$) et $E_{F2}=0,967\text{Ryd}$ ($N_c=4,17$). Les valeurs les plus élevées conduisent à des nombres d'électrons de conduction difficilement admissibles pour des métaux nobles.

Nous avons aussi utilisé les déphasages fixes de Waseda [1980] qui sont sensiblement différent des nôtres, quel que soit l'échange considéré, à cause des différences au niveau de la construction des potentiels muffin tin, nous obtenons une résistivité environ 18% inférieure à l'expérience et un C.T.R. de l'ordre de $9\text{ n}\Omega.\text{cm}/^\circ\text{C}$.

Le meilleur résultat est obtenu avec les déphasages de Dreirach et al. [1972] puisque la résistivité et le C.T.R. sont en bon accord avec l'expérience, une résistivité de l'ordre de $35,74\mu\Omega.\text{cm}$ soit 9% au dessus et un C.T.R. de l'ordre de $11,2\text{ n}\Omega.\text{cm}/^\circ\text{C}$ soit 25% au dessus, mais positif.

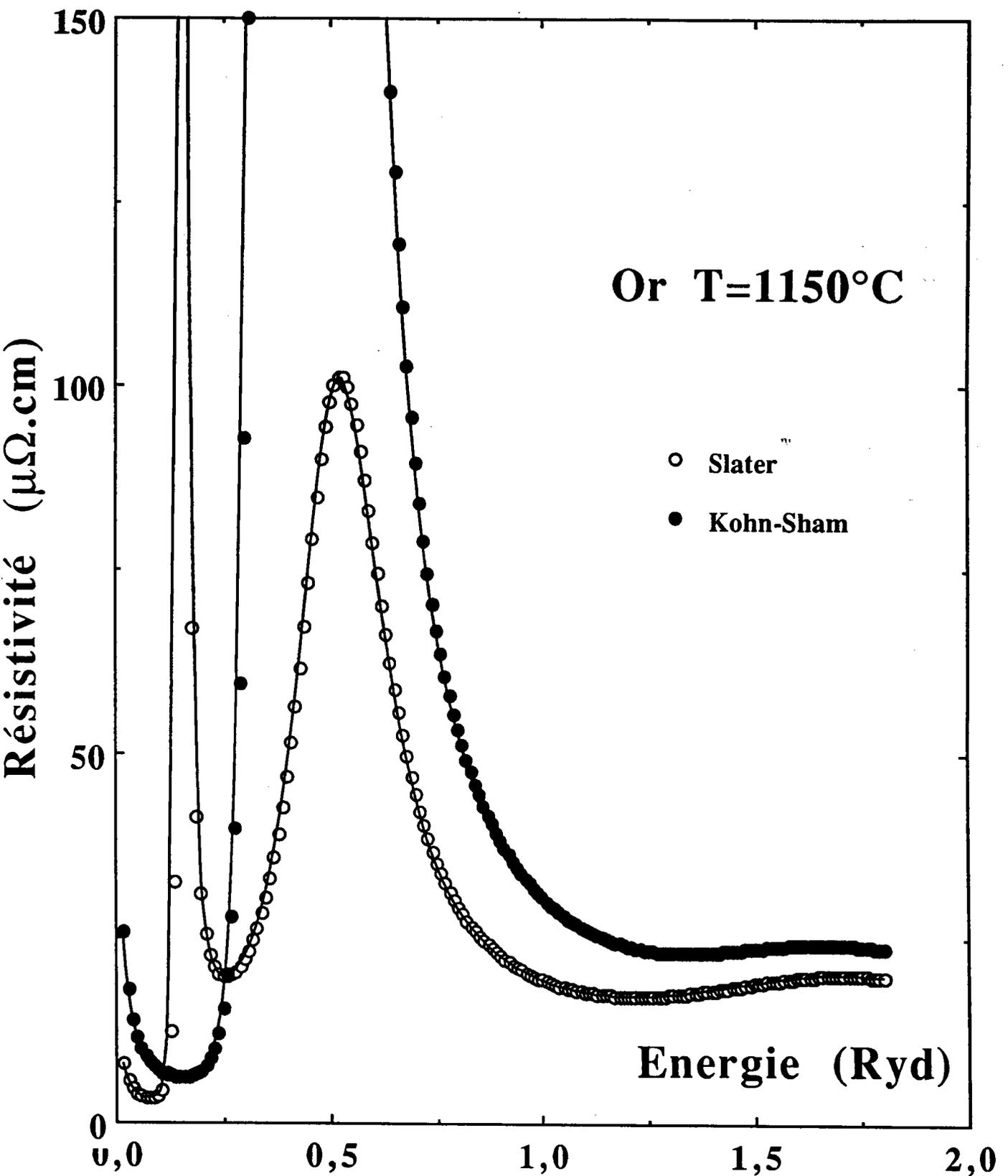


Figure f3.7: Résistivité électrique de l'or en fonction de l'énergie.

III. 3 LA RESISTIVITE DU GALLIUM LIQUIDE

III. 3.1 Résultats expérimentaux

La résistivité du Gallium liquide a été mesurée entre 50°C (20°C environ au dessus de son point de fusion), et 1100°C. En fonction de la température, la résistivité croît linéairement; Le polynôme qui décrit cette variation, avec un degré de corrélation de 1.000, est le suivant :

$$\rho(\mu\Omega.cm) = 25,746 + 1,9326.10^{-2} .T \quad (3.23)$$

Les résultats expérimentaux sont reportés sur la figure f3.8 et comparés aux mesures déjà existantes dans la littérature. Les valeurs de Ben Abdellah sont en bon accord avec les nôtres jusqu'à 600°C où la différence ne dépasse pas 1%; cette différence augmente avec la température pour atteindre 2% à 1000°C. Les trois valeurs de Busch et al. sont 0,7% supérieures aux nôtres. Celles de Pokorny sont assez linéaires et sont 2% inférieures aux nôtres pour $T < 300^\circ\text{C}$. La différence avec les valeurs de Ginter et al. pour $T > 1000^\circ\text{C}$ est de l'ordre de 1%. Le seul écart frappant est celui de Banchila et Filippov aux températures élevées, qui est de l'ordre de 4%.

III. 3.2 Discussion des résultats expérimentaux et théoriques

La résistivité expérimentale ainsi que celle calculée à partir de la matrice t utilisant les déphasages déterminés auparavant, pour les deux types d'échanges ($\alpha=1$: Slater et $\alpha=2/3$: Kohn Sham), sont reportées sur le tableau T3.3. À $T=1000^\circ\text{C}$, la meilleure valeur théorique est celle obtenue avec l'échange de Slater; Elle est 4,3% inférieure à la valeur expérimentale qui vaut 45,07 $\mu\Omega.cm$. Le calcul avec les déphasages obtenus avec l'échange de Kohn Sham donne une résistivité égale à 31,72 $\mu\Omega.cm$ qui est 30% inférieure à la valeur expérimentale.

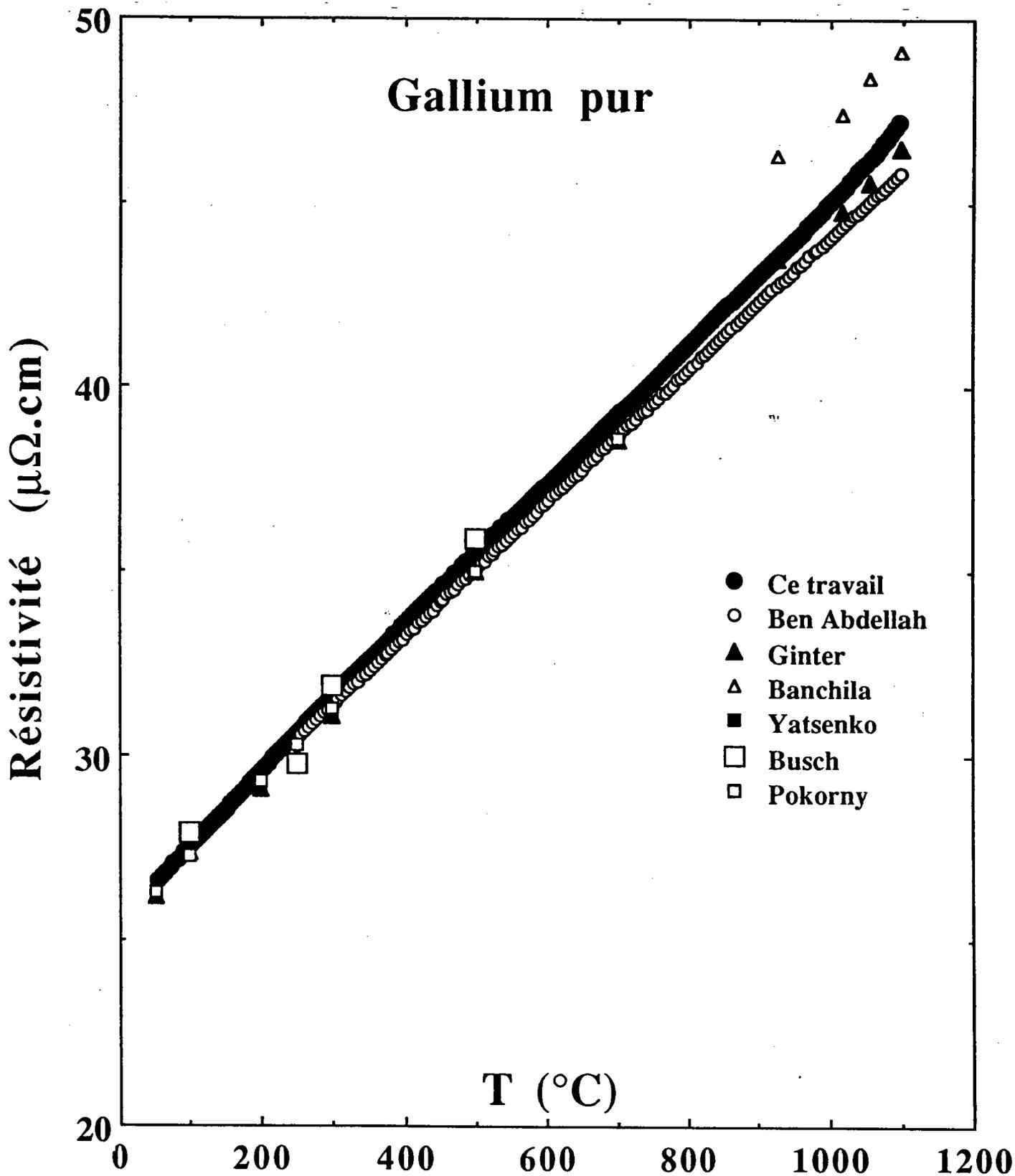


Figure f3.8: Résistivité expérimentale du gallium liquide en fonction de la température.

Ga	N_C	E_F (Ryd)	$\eta_0(E_F)$ (rd)	$\eta_1(E_F)$ (rd)	$\eta_2(E_F)$ (rd)	$\rho_{cal.}$ ($\mu\Omega.cm$)	$\rho_{exp.}$ ($\mu\Omega.cm$)
Slater	3,436	0,782	-2,6445	0,6064	0,0289	43,14	45,07
Kohn-Sham	1,929	0,532	0,5750	0,3736	$-2,76.10^{-3}$	31,72	" "

Tableau 3.3: Résistivités électriques, déphasages, énergie de Fermi et valence effective du gallium liquide à 1000°C pour deux types d'échanges.

Quant au coefficient de température de la résistivité (C.T.R.), le calcul avec l'échange de Slater prévoit un C.T.R. d'environ 3,2 n $\Omega.cm/^\circ C$, tandis qu'avec l'échange de Kohn-Sham on trouve un C.T.R. anormalement négatif d'environ -1,2 n $\Omega.cm/^\circ C$. Comparé à l'expérience qui donne un C.T.R. d'environ 19 n $\Omega.cm/^\circ C$, le calcul avec les deux types d'échange décrit mal la variation de la résistivité en fonction de la température.

Reste à discuter un troisième paramètre, le nombre d'électrons de conduction effectif, déduit dans le cadre de l'approche d'Esposito du calcul utilisant les deux types d'échange. Celui de Slater donne une valence effective de 3,436, alors que celle prévue par l'échange de Kohn Sham est de l'ordre de 1,929 soit 35% au dessous de la valeur couramment admise 3.

Pour le gallium pur, c'est l'échange de Slater qui estime le mieux la résistivité, sa variation en fonction de la température et le nombre d'électrons de conduction effectif.

Disposant de la variation de la résistivité en fonction de l'énergie (figure f3.9), on peut aisément ajuster E_F sur la valeur de la résistivité expérimentale à 1000°C et en déduire le nombre d'électrons de conduction effectif correspondant. Avec l'échange de Slater on obtient $E_F=0,7354$ Ryd et un $N_C=3,133$, tandis qu'avec celui de Kohn Sham on trouve $E_F=0,3726$ Ryd et un $N_C=1,130$. Les corrections ΔE_F et ΔN_C apportées à l'énergie de Fermi et au nombre d'électrons de conduction effectif dans le cadre de l'approche d'Esposito [1978] sont de l'ordre de :

pour l'échange de Slater :

$$\Delta E_F = (E_F)^S - (E_F)^{S.aj} = 0,7821 - 0,7354 = 0,0467, \text{ soit } 6\%.$$

$$\Delta N_C = (N_C)^S - (N_C)^{S.aj} = 3,4356 - 3,133 = 0,3026, \text{ soit } 9\% \text{ environ.}$$

pour l'échange de Kohn Sham :

$$\Delta E_F = (E_F)^{KS} - (E_F)^{KS.aj} = 0,5323 - 0,3726 = 0,1597$$

soit une diminution de 30% .

$$\Delta N_c = (N_c)^{KS} - (N_c)^{KS.aj} = 1,929 - 1,13 = 0,799 \text{ soit } 41\%.$$

Le gallium semble pouvoir être décrit de manière très satisfaisante par cette approche avec l'échange de Slater.

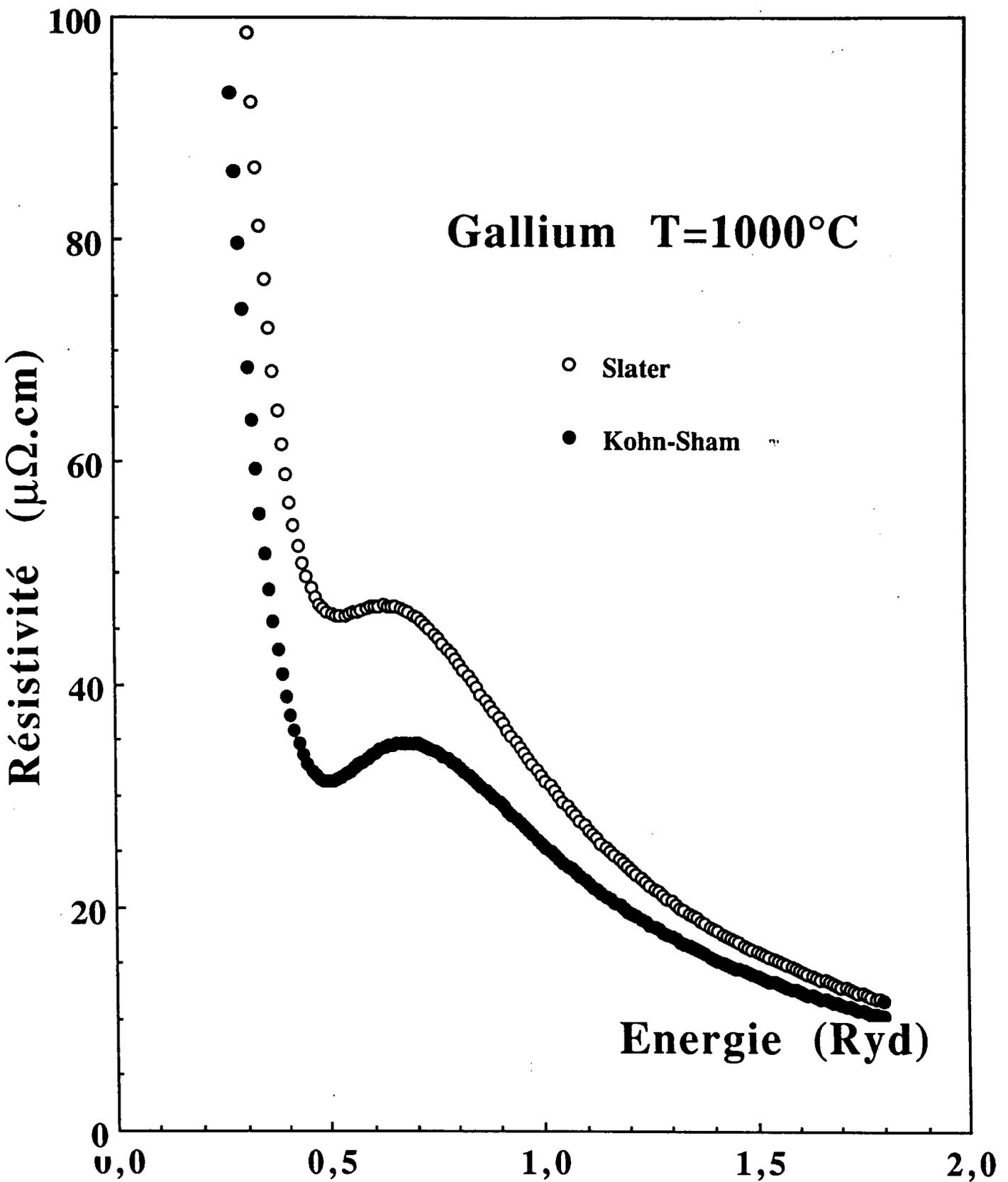


Figure f3.9: Résistivité électrique du gallium en fonction de l'énergie.

III. 4 LA RESISTIVITE DE L'INDIUM LIQUIDE

III. 4.1 Résultats expérimentaux

La résistivité de l'indium liquide a été mesurée entre le point de fusion (156°C) et 1150°C. Les résultats expérimentaux sont reportés sur la figure f3.10 conjointement à ceux d'autres auteurs.

Nos mesures sont en excellent accord avec celles de Takeuchi et Ikeda (1968) (entre 200 et 700°C), de Davies et Leach (1970) (entre 200 et 500°C), de Itami et Shimoji (1972) (entre 400 et 500°C). À noter la valeur au point de fusion de Davies et Leach qui est supérieure à la nôtre d'environ 1,55%, la même différence est remarquée à 300°C avec la valeur de Itami et Shimoji. Nos mesures sont "presque" confondues avec celles de Gasser (1982) et Halim(1991). Quant aux valeurs obtenues avec la méthode sans électrodes utilisée par Roll et Motz(1957), elles sont supérieures aux nôtres de 2,5% à 300°C et de 5% à 1000°C. Celles de Busch et Güntherodt sont inférieures aux nôtres de 6% entre 800 et 1100°C.

La résistivité de l'indium croit de façon linéaire avec la température et ce entre le point de fusion et 1150°C. L'ajustement par un polynôme du premier degré nous donne la relation entre la résistivité et la température: $\rho(T_C) = a.T_C + b$ avec

$$a = 2,3921.10^{-2} \mu\Omega.cm/^{\circ}C$$

$$b = 28,674 \mu\Omega.cm$$

$r = 1,000$: le coefficient de corrélation.

III. 4.2 Discussion des résultats expérimentaux et théoriques

La résistivité électrique de l'indium liquide a été calculée à l'aide de la matrice t , utilisant les déphasages déjà déterminés, à deux températures $T=500^{\circ}C$ et $T=700^{\circ}C$ pour lesquelles nous disposons de $g(r)$ et pour les deux types d'échanges admis. Les valeurs expérimentales et calculées, accompagnées de celles des paramètres permettant le calcul sont reportées sur le tableau T3.4.

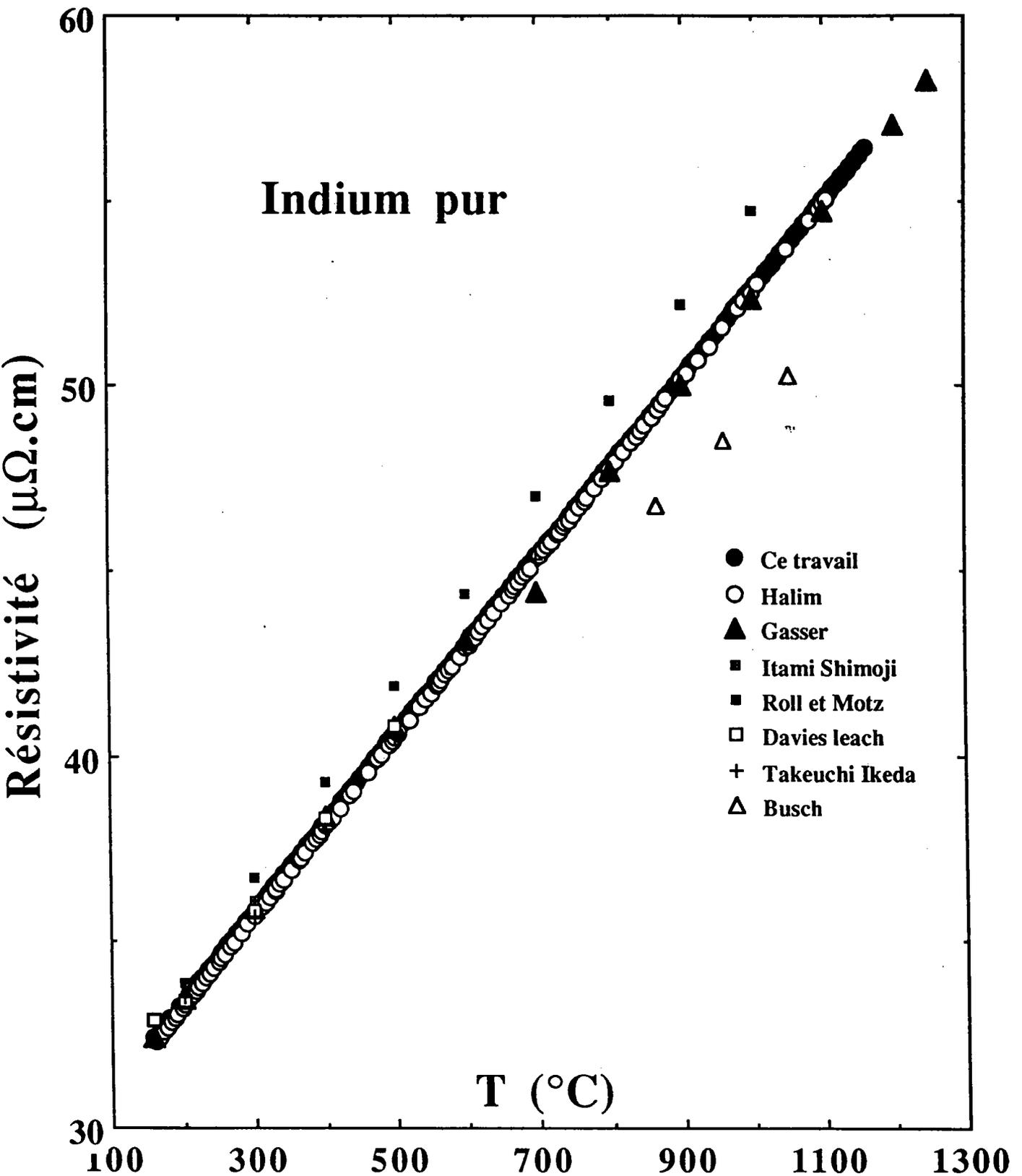


Figure f3.10: Résistivité expérimentale de l'indium liquide en fonction de la température.

Remarquons cependant que nos résultats expérimentaux sont sous-estimés d'environ 70%, et ceci pour les deux types d'échanges.

In	N_C	E_F (Ryd)	$\eta_0(E_F)$ (rd)	$\eta_1(E_F)$ (rd)	$\eta_2(E_F)$ (rd)	$\rho_{cal.}$ ($\mu\Omega.cm$)	$\rho_{exp.}$ ($\mu\Omega.cm$)
Slater							
T=500°C	2,80	0,573	0,0770	0,1427	-0,0381	9,21	40,64
T=700°C	2,60	0,536	0,1990	0,1917	-0,0290	11,54	45,42
Kohn-Sham							
T=500°C	3,04	0,606	-0,0435	0,1036	-0,0674	11,10	40,64
T=700°C	2,84	0,568	0,0691	0,1520	-0,0542	13,19	45,42

Tableau 3.4: Résistivités, déphasages, énergie de Fermi et valence effective de l'indium liquide à deux températures et pour deux types d'échanges.

À noter que la valeur pour $\alpha=2/3$ est légèrement supérieure à celle trouvée avec $\alpha=1$.

Le deuxième paramètre à examiner est le coefficient de température. Le tableau T3.5 regroupe les valeurs de ce dernier pour deux échanges et à deux températures. On remarque que la variation de la résistivité en fonction de la température est loin d'être décrite par cette approche quel que soit le type d'échange utilisé. Alors que le C.T.R. de l'indium est de l'ordre de 24 $n\Omega.cm/^\circ C$, le calcul prévoit des valeurs négatives proches de -1 sauf pour le cas $\alpha=2/3$ et T=500°C qui donne un C.T.R. positif égal à 1 $n\Omega.cm/^\circ C$, bien évidemment cette exception ne permet pas de conclure.

$\left(\frac{d\rho}{dT}\right)^{In}$ ($n\Omega.cm/^\circ C$)	Slater	Kohn-Sham	expérimental
T=500°C	-0,2	+0,98	23,9
T=700°C	-1,2	-0,5	" "

Tableau 3.5: Comparaison du C.T.R. mesuré et calculé pour l'indium pur à deux températures et pour deux types d'échanges.

Contrairement aux deux premiers paramètres, le nombre d'électrons de conduction effectif est relativement bien décrit par cette approche. Le calcul

avec l'échange de Slater donne $N_c=2,8$ à 500°C tandis qu'avec l'échange de Kohn-Sham on trouve un $N_c=3,04$. Les deux valeurs sont proches de la valence $Z=3$ couramment admise. Nous avons calculé la résistivité électrique de l'indium en utilisant les déphasages de Waseda [1980] donnés à $E_F=0,372$ Ryd près du point de fusion. Les données ainsi utilisées sont regroupés dans le tableau T3.6. On observe que Waseda a indiqué une énergie de fond de bande de $-0,247$ Ryd qui semble être utilisé par Waseda comme paramètre ajustable pour obtenir une résistivité acceptable.

In	E_F (Ryd)	E_B (Ryd)	m^*	η_0 (rd)	η_1 (rd)	η_2 (rd)
T=160°C	0,372	-0,247	1	0,674	0,371	-0,005

Tableau 3.6: Valeurs numériques, Waseda [1980], de paramètres utilisés pour calculer la résistivité de l'indium pur.

La résistivité électrique de l'indium liquide à été calculée à plusieurs températures sans tenir compte de la dépendance en énergie des déphasages qui sont donnés à $T=160^\circ\text{C}$. Les résultats ainsi trouvés sont regroupés dans le tableaux T3.7.

T (°C)	$\rho_{cal.}$ ($\mu\Omega.cm$)	$\rho_{exp.}$ ($\mu\Omega.cm$)	$\left(\frac{d\rho}{dT}\right)^{cal.}$ ($n\Omega.cm/^\circ\text{C}$)	$\left(\frac{d\rho}{dT}\right)^{exp.}$ ($n\Omega.cm/^\circ\text{C}$)
800	44,58	47,81	8,83	23,9
1000	46,35	52,60	8,90	" "

Tableau 3.7: Résistivité et C.T.R. mesurés et calculés à partir de déphasages de Waseda [1980] à deux températures.

La résistivité ainsi calculée est en bon accord avec l'expérience. À 800°C , elle est 7% inférieure à la valeur expérimentale, cet écart passe à 12% à $T=1000^\circ\text{C}$. Quant aux coefficients de température, on note qu'il est meilleur qu'avec les déphasages et l'énergie de Fermi que nous avons calculés, mais l'écart de 60% est encore important.

Nous avons tracé la résistivité en fonction de l'énergie sur la figure f3.11. Nous avons ajusté E_F sur la valeur mesurée de la résistivité de l'indium

liquide et nous en avons déduit la valence effective correspondante, et ceci pour deux échanges et à deux températures. Le tableaux ci-dessous regroupe les résultats obtenus.

In	E_F^a (Ryd)	$\frac{E_F - E_F^a}{E_F}$ (%)	N_C^a	$\frac{N_C - N_C^a}{N_C}$ (%)
<u>Slater</u>				
T=500°C	0,0767	86	0,14	95
T=700°C	0,1378	74	0,86	67
<u>Kohn-Sham</u>				
T=500°C	0,0384	93	0,05	98
T=700°C	0,0889	84	0,18	94

Tableau 3.8: Energie de Fermi ajustée, nombre d'électrons de conduction correspondant et pourcentage de correction.

Les valeurs obtenues pour l'énergie de Fermi et de la valence effective ne nous semblent pas raisonnables. Il est probable que le calcul est mis en défaut probablement parce que la densité d'état de l'indium s'éloigne de manière substantielle de celle des électrons libres comme cela a été montré par les mesures de densité d'État de Indlekofer, ou en raison d'une impécision trop grande des fonctions $g(r)$ ayant servi à la construction des potentiels de miffin tin.

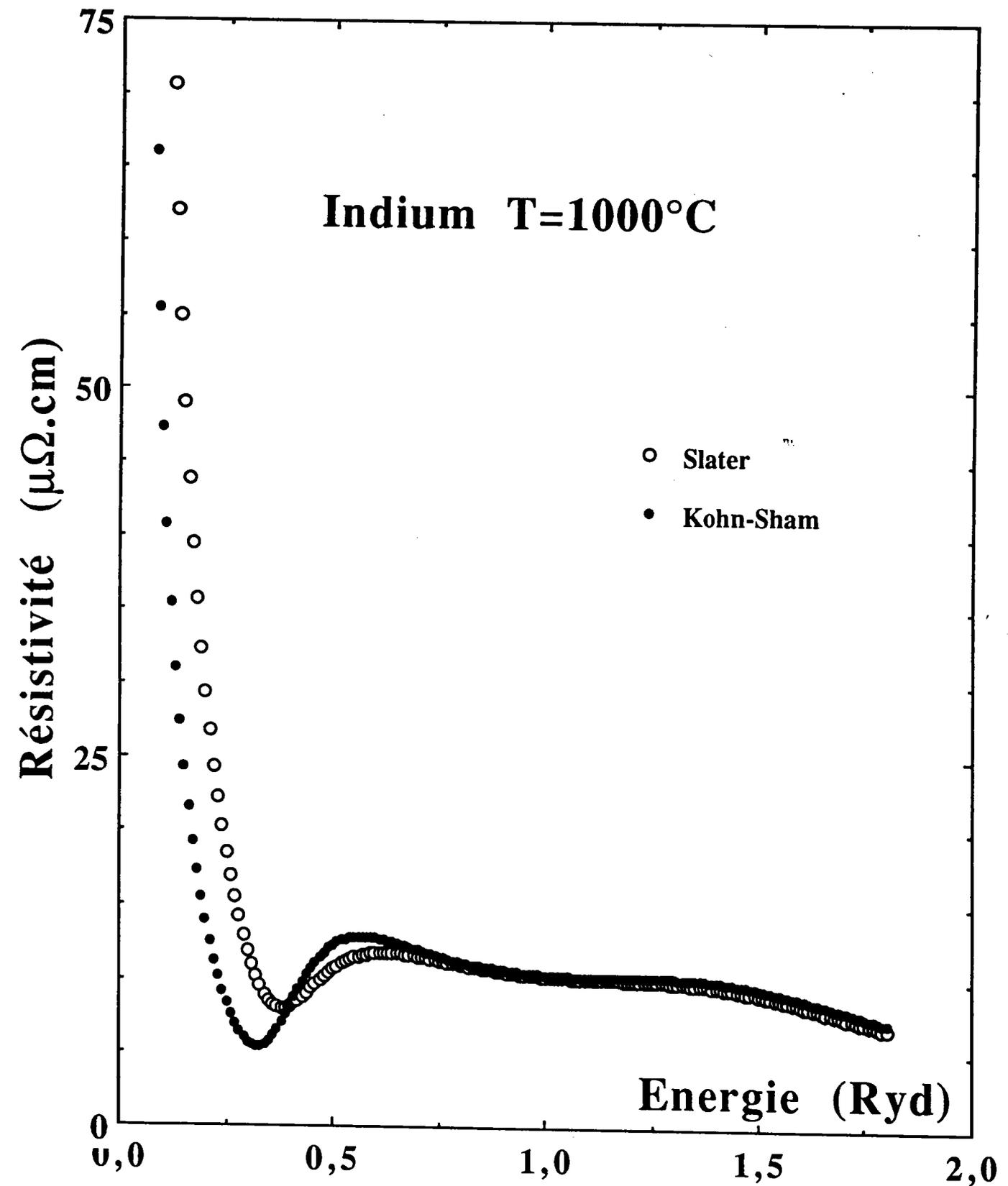


Figure f3.11: Résistivité électrique de l'indium en fonction de l'énergie.

III. 5 LA RESISTIVITE DU GERMANIUM LIQUIDE

III. 5.1 Résultats expérimentaux

La résistivité du germanium a été mesurée entre le point de fusion et 1150°C. Les résultats sont représentés sur le figure f3.12 conjointement à ceux d'autres auteurs, y compris ceux obtenus au laboratoire par Gasser [1982] et Benazzi [1991].

Les mesures de Keyes [1951], Dominicali [1957], Hamilton [1963] et Busch en al. [1963] portent seulement sur le point de fusion. Elles présentent un écart important avec les nôtres, ceci peut être dû, outre les erreurs de manipulation, à la pureté du germanium. Par contre les valeurs de Uemura et al. [1973] d'une part, de Güntherodt et al. [1968] d'autre part sont à environ 1% des nôtres.

Notons cependant que les valeurs de Gasser [1982] sont presque confondues avec les nôtres, la plus grande différence est de l'ordre de 0,2% près du point de fusion. Cependant, les valeurs de Benazzi se trouvent en dessous des nôtres; L'écart est de 1% au point de fusion.

La résistivité du germanium croit linéairement avec la température selon la loi

$$\rho_{Ge}(\mu\Omega.cm) = 52,005 + 1,6586.10^{-2}.T(^{\circ}C) \quad (3.24)$$

ajustée sur les valeurs expérimentales avec un coefficient de corrélation égale à 1,000. Les mesures de Gasser confirment cette linéarité, celles de Benazzi un peu moins.

Quant au coefficient de température de la résistivité, un assez bon accord est constaté avec les autres auteurs: un C.T.R. de Uemura et al. [1973]: de l'ordre de 20 nΩ.cm/°C, 18 nΩ.cm/°C pour Benazzi et 15,6 nΩ.cm/°C pour Gasser, comparé au nôtre C.T.R. de 16,6 nΩ.cm/°C.

III. 5.2 Discussion des résultats expérimentaux et théoriques

Sur la figure f3.13, nous avons représenté la résistivité du germanium calculée à partir des déphasages en fonction de l'énergie pour deux types d'échange.

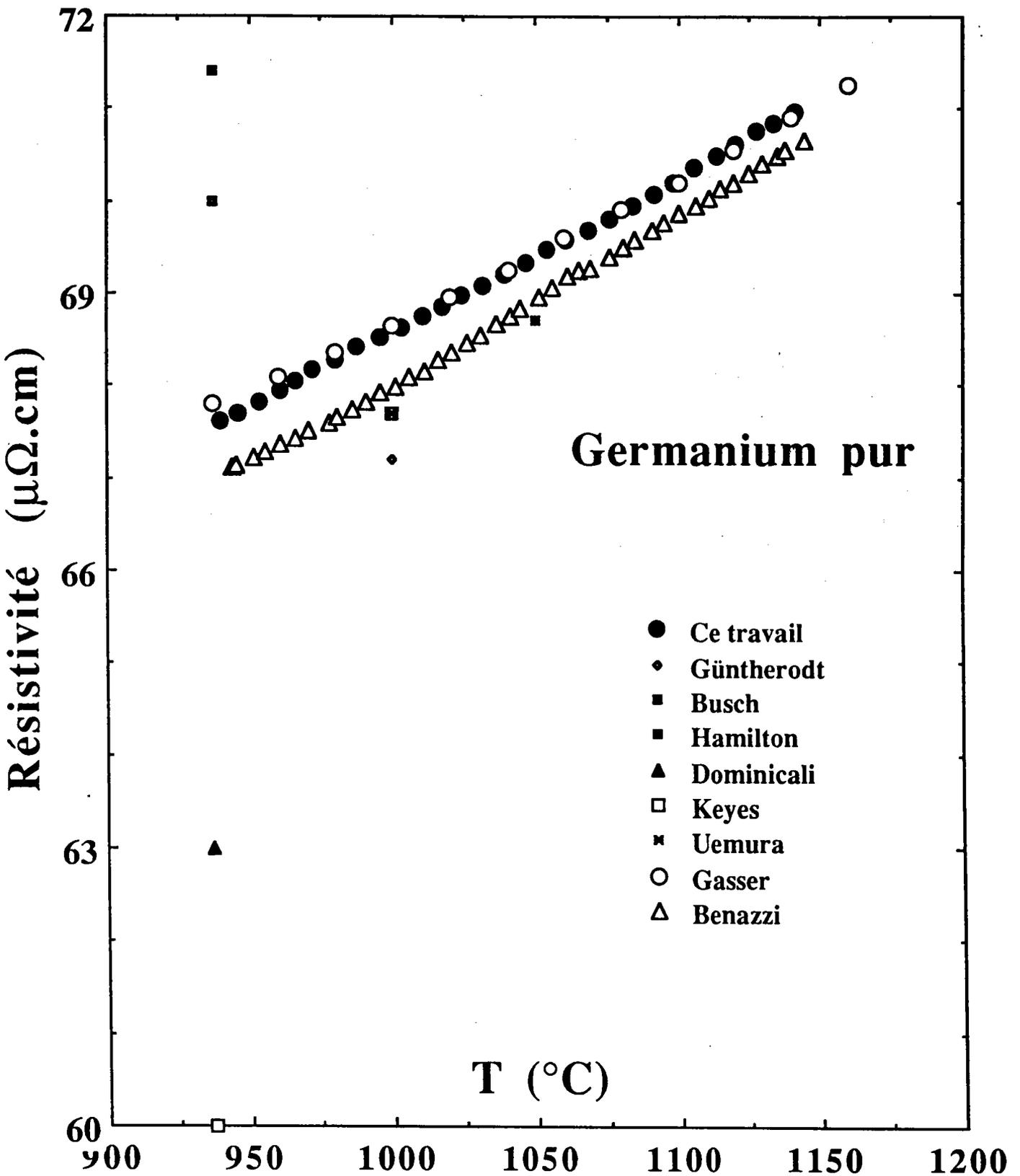


Figure f3.12: Résistivité expérimentale du germanium liquide en fonction de la température.

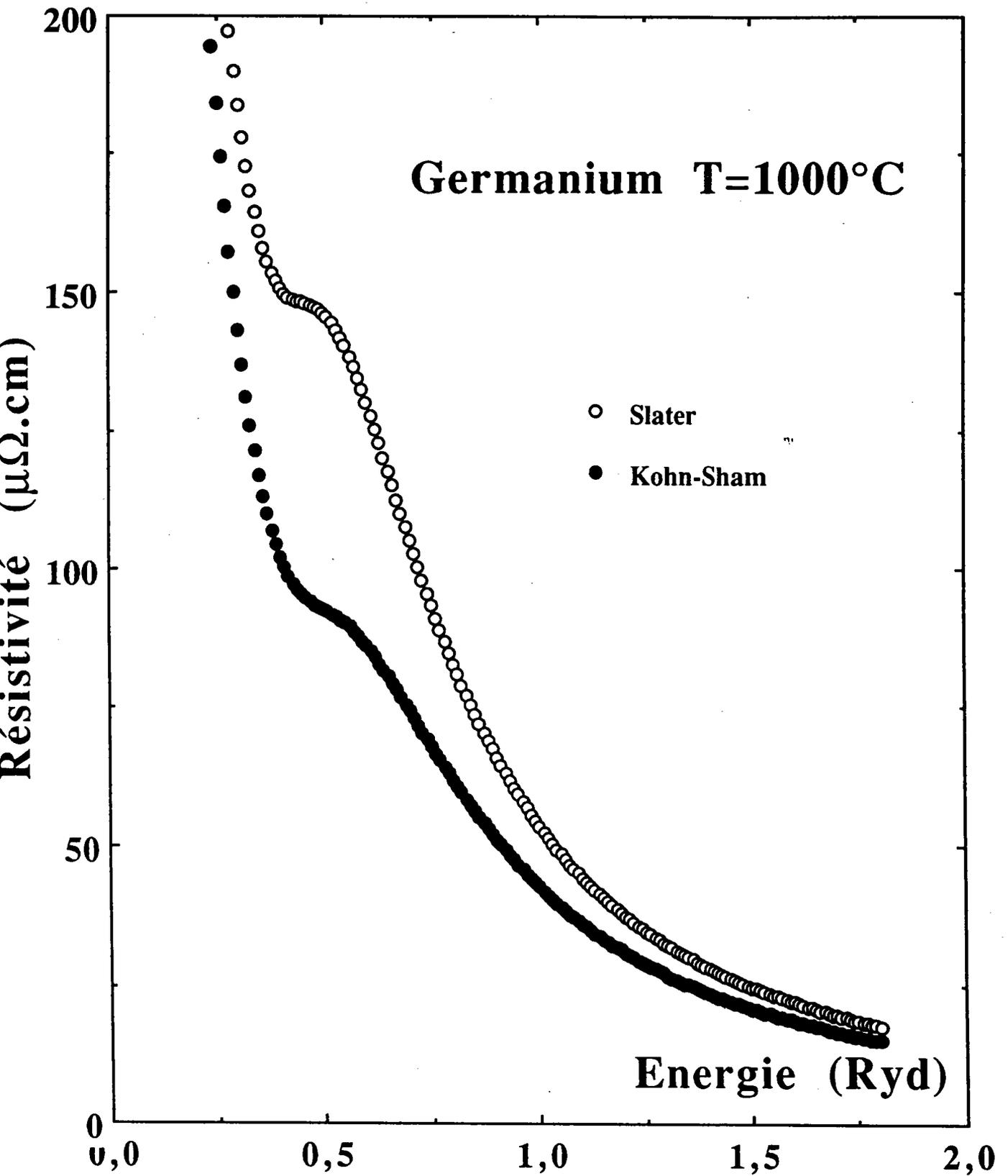


Figure f3.13: Résistivité électrique du germanium en fonction de l'énergie.

Nous avons aussi calculé la résistivité utilisant les déphasages publiés par Waseda [1980] et Dreirach et al. [1972] à E_F donné. Les données permettant ce calcul sont regroupées dans le tableau T3.9.

Ge	T (°C)	N_c (m^*)	E_F (Ryd)	$\eta_0(E_F)$ (rd)	$\eta_1(E_F)$ (rd)	$\eta_2(E_F)$ (rd)
Ce travail						
Slater	980	3,41	0,772	-2,357	0,984	0,066
Kohn-Sham	" "	3,85	0,837	-2,518	0,828	0,054
Waseda [1980] ($E_b=-0,263$ Ryd)	980	$m^*=1$	0,608	-2,263	0,744	0,028
Dreirach [1972] ($E_b=-0,31$ Ryd)		$m^*=1$	0,552	-2,172	0,779	0,026

Tableau 3.9: Énergie de Fermi, valence effective et déphasages du germanium liquide à 980°C.

À $T=980^\circ\text{C}$, la température pour laquelle nous disposons de $g(r)$, nous trouvons pour le germanium pur avec l'échange de Slater une résistivité de $\rho=88,31 \mu\Omega.\text{cm}$ et une valeur de $57,50 \mu\Omega.\text{cm}$ pour l'échange de Kohn-Sham, soit 16% en dessous de la valeur expérimentale qui vaut $68,25 \mu\Omega.\text{cm}$. Dans le tableau T3.10, nous avons regroupé les résultats concernant la résistivité et le coefficient de température obtenus avec les différents déphasages.

Ge	Résistivité	C.T.R.
T=980°C	($\mu\Omega.\text{cm}$)	($n\Omega.\text{cm}$)/°C
Ce travail		
Expérience	68,25	16,6
Slater	88,31	20
Kohn-Sham	57,50	14,2
Waseda [1980]	61,70	14,3
Dreirach et al. [1972]	74,70	17,0

Tableau 3.10: Résistivité et C.T.R. mesurés et calculés du germanium liquide à 980°C.

Il est à noter que les déphasages de Dreirach et al. donnent le meilleur résultat tant en résistivité qu'en coefficient de température; La différence avec l'expérience est de 9% pour la résistivité et de 2,4% pour le C.T.R. Il n'en est pas moins pour les autres puisque l'écart ne dépasse, en aucun cas, les 20%.

Disposant des déphasages en fonction de l'énergie, nous avons ajusté le paramètre E_F sur la résistivité expérimentale, comme le montre la figure f3.13. Nous obtenons $E_F=0,883$ Ryd pour l'échange de Slater et $E_F=0,746$ Ryd pour Kohn-Sham. Ce qui donne, dans le cadre de l'approche d'Esposito, $(N_c)_S=4,17$ et $(N_c)_{KS}=3,24$. Soit une correction respectivement de $(\Delta E_F)_S=-0,111$ Ryd et $(\Delta E_F)_{KS}=+0,09$ Ryd. Les valeurs de E_F et de N_c nous semblent raisonnables.

..

III. 6 LA RESISTIVITE DE L'ANTIMOINE LIQUIDE

III. 6.1 Résultats expérimentaux

La résistivité de l'antimoine liquide a été mesurée du point de fusion (631°C) jusqu'à 1200°C environ. Au point de fusion, les résultats expérimentaux de Newport, Gurman et Howe (1980) sont en très bon accord avec les nôtres. Avec celles de Gasser (1982), nos mesures sont en excellent accord sur toute la plage de température. En ce qui concerne les autres résultats, déterminés par des méthodes sans électrodes, une plus grande dispersion est observée comme on peut le voir sur la figure f3.14. L'écart ne dépasse cependant pas 2% dans le domaine où le recouvrement est possible.

III. 6.2 Discussion des résultats expérimentaux et théoriques

Nous disposons de $g(r)$ de l'antimoine liquide à deux températures, $T=660^\circ\text{C}$ et 800°C . À ces températures, la résistivité expérimentale est comparée à celle calculée à partir de la matrice t utilisant les déphasages déterminés selon la procédure décrite au paragraphe III.1.4.2 et ceci pour deux types d'échanges; les valeurs numériques des paramètres E_F , N_C , $\eta_1(E_F)$ $\rho^{\text{cal.}}$ et $\rho^{\text{exp.}}$ sont reportées sur le tableau T3.11.

Sb	N_C	E_F (Ryd)	$\eta_0(E_F)$ (rd)	$\eta_1(E_F)$ (rd)	$\eta_2(E_F)$ (rd)	$\rho^{\text{cal.}}$ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	$\rho^{\text{exp.}}$ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
<u>Slater</u>							
T=660°C	4,16	0,699	-2,3945	1,0940	0,0830	69,77	116,01
T=800°C	3,97	0,672	-2,3403	1,1635	0,0920	83,12	118,45
<u>Kohn-Sham</u>							
T=660°C	4,61	0,750	-2,5455	0,9324	0,0695	50,38	116,01
T=800°C	4,48	0,728	-2,5035	0,9816	0,0754	57,51	118,45

Tableau 3.11: Résistivités électriques, déphasages, énergie de Fermi et valence effective de l'antimoine liquide à deux températures et pour deux types d'échanges.

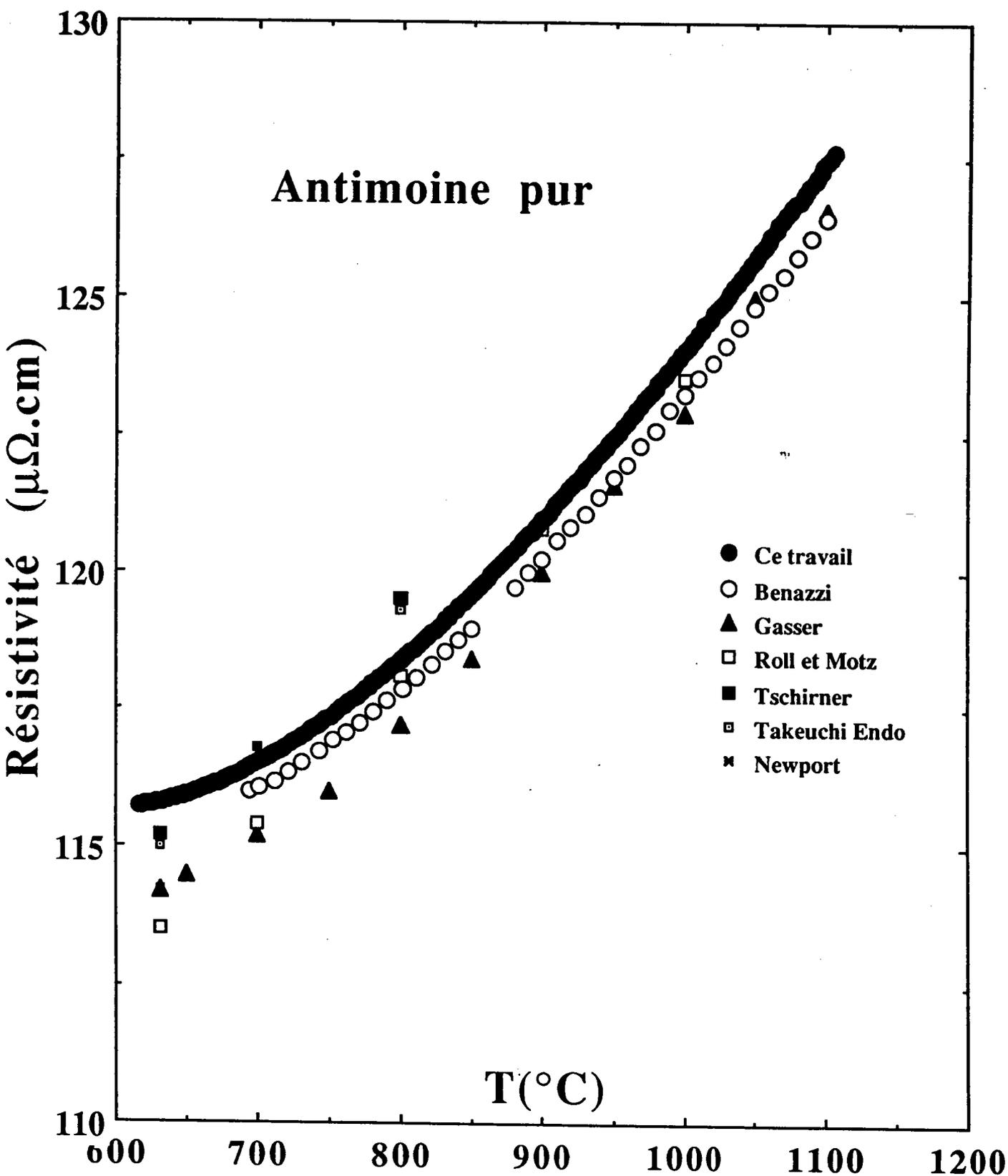


Figure f3.14: Résistivité expérimentale de l'antimoine liquide en fonction de la température.

Nous avons aussi déterminé le coefficient de température de la résistivité calculée et l'avons comparé à celui mesuré. Les valeurs sont données dans le tableau T3.12 ci-dessous:

$\left(\frac{d\rho}{dT}\right)^{Sb}$ (nΩ.cm/°C)	Slater	Kohn-Sham	expérience
T=660°C	16,49	10,44	13,21
T=800°C	19,62	12,05	21,57

Tableau 3.12: Comparaison du C.T.R. mesuré et calculé pour l'antimoine pur à deux températures et pour deux types d'échanges.

Pour l'antimoine, les résultats sont assez satisfaisants. L'échange de Slater donne, au voisinage du liquidus, une résistivité 40% inférieure à l'expérience, un nombre d'électrons de conduction effectif $N_c=4,16$ soit 17% inférieur à la valeur couramment admise. À T=800°C, le N_c se trouve égal à 3,97 soit 21% en dessous de $N_c=5$, $\rho_{800^\circ\text{C}}^{\text{Slater}}=83,12\mu\Omega\cdot\text{cm}$, soit 30% en dessous de l'expérience. Quant au coefficient de température de la résistivité, $\left(\frac{d\rho}{dT}\right)_{660^\circ\text{C}}^{\text{Slater}}=16,49\text{ n}\Omega\cdot\text{cm}/^\circ\text{C}$ soit 24% supérieur à la valeur expérimentale;

Cette différence passe à 9% en dessous de l'expérience à T=800°C.

Donc, quand la température augmente, la résistivité et le coefficient de température ont tendance à s'approcher de l'expérience, ce qui n'est pas le cas pour N_c qui suit l'évolution de E_F .

Avec l'échange de Kohn-Sham, le nombre d'électron de conduction effectif semble s'améliorer puisqu'il se trouve à 8% en dessous de la valeur $N_c=5$; Par contre, pour la résistivité et le C.T.R., le calcul, près du liquidus, sous-estime l'expérience de 56,6% pour ρ et de 21% pour le C.T.R..

D'une manière similaire aux autres corps purs, nous avons ajusté E_F sur la valeur expérimentale de ρ , comme l'illustre la figure f3.15, et nous avons déduit, dans le cadre de l'approche d'Esposito, la valeur de N_c correspondant, ceci à deux températures et pour les deux échanges; le tableau T3.13 regroupe les valeurs numériques et les écarts en pourcentage avec les valeurs initiales.

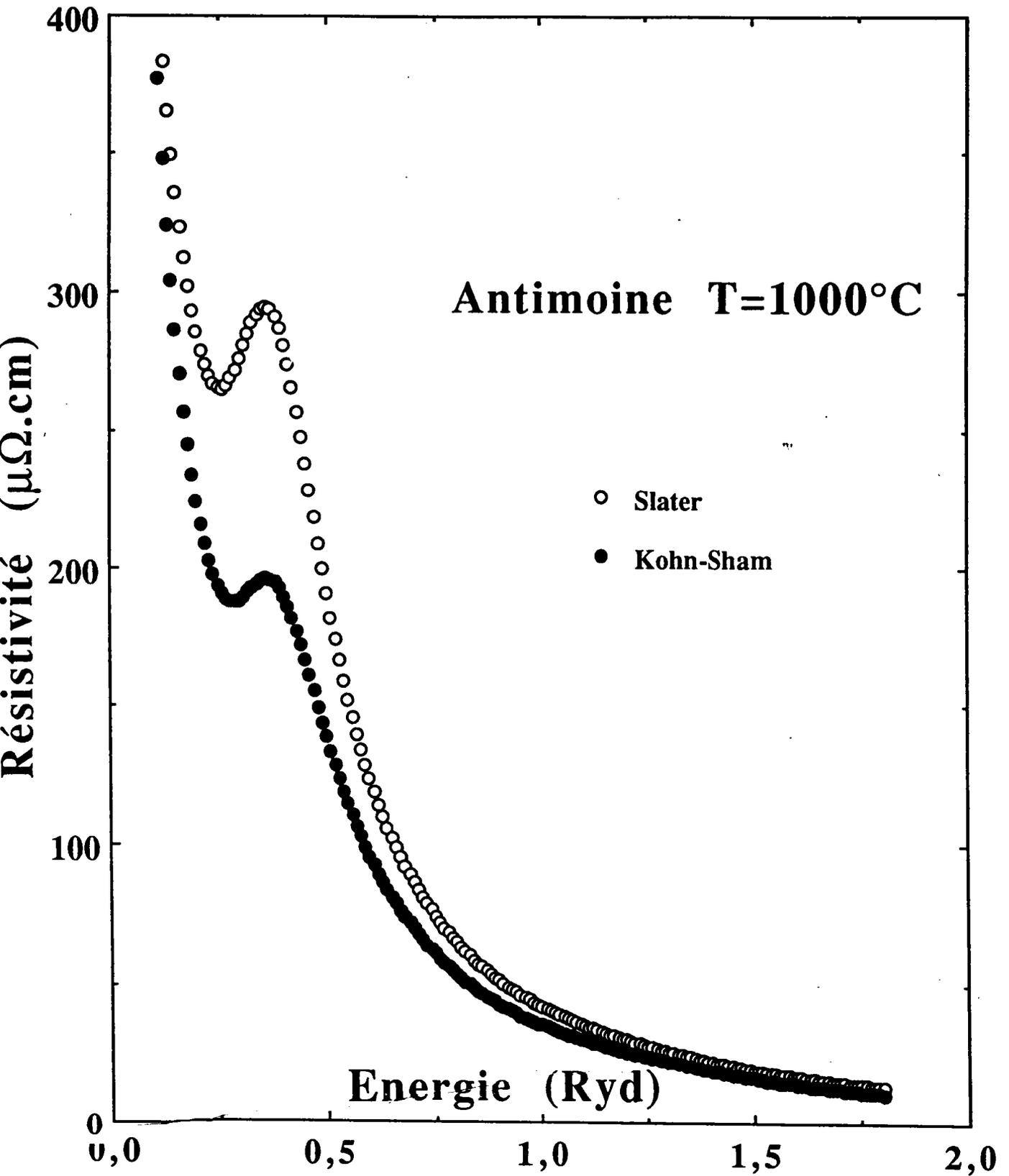


Figure f3.15: Résistivité électrique de l'antimoine en fonction de l'énergie.

Sb	E_F^a (Ryd)	$\frac{E_F - E_F^a}{E_F}$ (%)	N_C^a	$\frac{N_C - N_C^a}{N_C}$ (%)
<u>Slater</u>				
T=660°C	0,5837	16	3,17	23,8
T=800°C	0,6071	9,6	3,41	14
<u>Kohn-Sham</u>				
T=660°C	0,5164	31	2,64	43
T=800°C	0,5414	25,6	2,88	36

Tableau 3.13: Energie de Fermi ajustée, nombre d'électrons de conduction correspondant et pourcentage de correction.

Après ajustement, la correction apportée à l'énergie de Fermi est de 9 à 16% suivant la température dans le cas de Slater et proche des 30% avec l'échange de Kohn-Sham. Ceci laisse penser que l'échange de Slater décrit mieux la résistivité de l'antimoine liquide. Mais il faudrait aussi conclure que pour l'antimoine liquide, trois électrons seulement participent à la conduction. Cette hypothèse n'est pas totalement abhérante lorsqu'on examine la densité d'état du bismuth pentavalent mesurée par Indlekofer. Celle ci montre pour le bismuth une nette séparation entre la bande s et la bande p.

D'autre part, Waseda [1980] et Ballentine et al.[1977] ont publié les déphasages de l'antimoine liquide à T=°C. Le tableau T3.14 regroupe les valeurs numériques permettant le calcul de la résistivité électrique.

Sb	E_F (Ryd)	E_B (Ryd)	m^*	η_0 (rd)	η_1 (rd)	η_2 (rd)
Waseda[1980]	0,477	-0,310	1	-2,006	0,883	-0,065
Ballentine[1977] ($\alpha=2/3$)	0,503	-0,376	0,9	-2,133	1,234	0,055

Tableau 3.14: Valeurs numériques de paramètres utilisés pour calculer la résistivité de l'antimoine près du liquidus.

La résistivité ainsi calculée est proche de la valeur expérimentale surtout dans le cas de Ballentine et al. Le tableau T3.15 illustre avec des applications numériques ces résultats.

Sb	Résistivité ($\mu\Omega.cm$)	C.T.R. ($n\Omega.cm$)/ $^{\circ}C$
Expérience	125,72	34
Waseda [1980]	110,14	14,2
Ballentine et al. [1977]	122,56	25,3

Tableau 3.15: Résistivité et C.T.R. mesurés et calculés de l'antimoine liquide à 1050°C.

CHAPITRE IV

”

LA RÉSISTIVITÉ DES ALLIAGES BINAIRES OR-POLYVALENTS (Au-Ga, Au-Ge, Au-In et Au-Sb) À L'ÉTAT LIQUIDE

Chapitre IV

LA RÉSISTIVITÉ DES ALLIAGES BINAIRES OR-POLYVALENTS (Au-Ga, Au-Ge, Au-In et Au-Sb) À L'ÉTAT LIQUIDE

IV. 1 INTRODUCTION

Les alliages entre métaux nobles et métaux polyvalents ont été relativement peu étudiés à l'état liquide. Trois équipes se sont intéressées à cette famille d'alliages: L'équipe de Güntherodt (en Suisse) pour les propriétés électriques, l'équipe de Komarek (en Autriche) pour les propriétés magnétiques. A Metz, nous nous sommes intéressés à l'étude des alliages à base de métaux nobles. Saâdeddine [1994] a étudié les systèmes noble(s)-Germanium. Vinckel [1994] s'est penché sur les systèmes noble-polyvalent (Ag-Bi, Ag-Ga) et noble-métal de transition (Ag-Mn, Cu-Mn, Cu-Mn-Ni). Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi les alliages or-polyvalents (Au-Ga, Au-Ge, Au-In, Au-Sb) qui ont des diagrammes de phase semblables deux à deux.

Pour chaque alliage, les résultats seront discutés dans le cadre de la théorie de Faber-Ziman exposée auparavant.



IV. 2 LA RÉSISTIVITÉ DE L'ALLIAGE Au-Ga

La résistivité du système Au-Ga a été déterminée en 1968 par Güntherodt et al.; seule la dépendance en concentration a été publiée. Ce système possède un diagramme de phase similaire à celui du système Au-In. Il présente (figure f4.01) plusieurs péritectiques aux environs des mêmes compositions. Les mesures de résistivité peuvent permettre de déterminer le diagramme de phase.

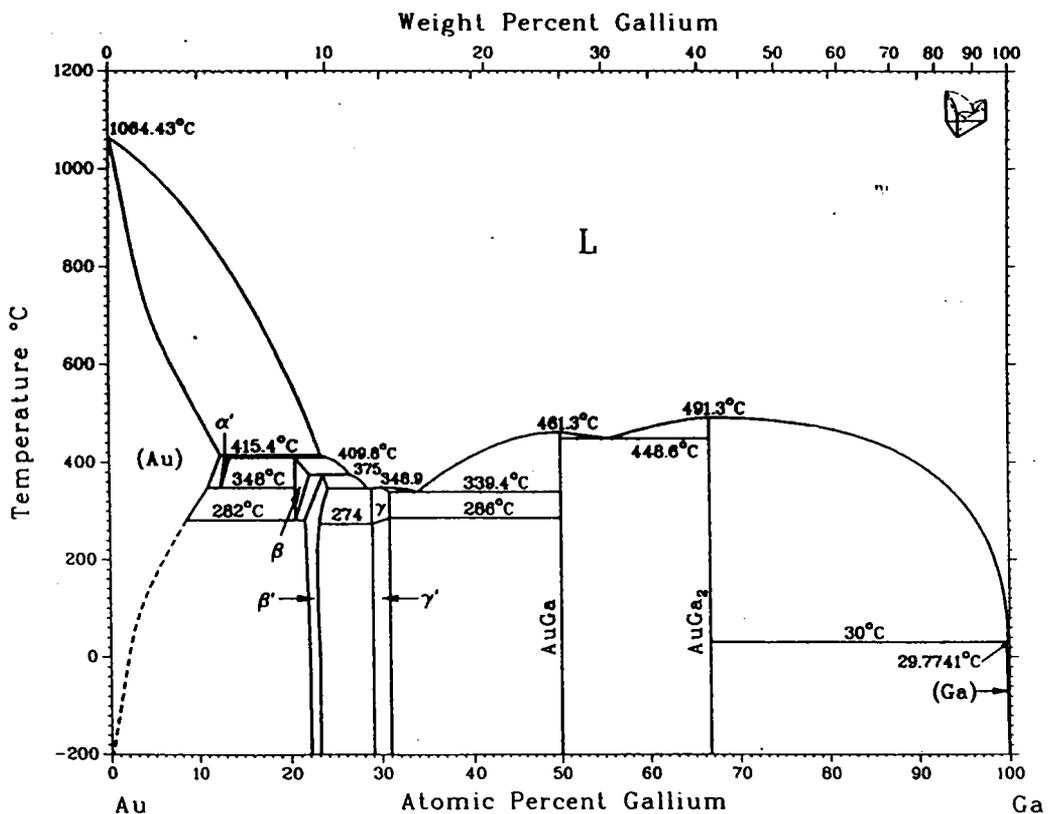


Figure f4.01: Diagramme de phase du système Au-Ga [Massalski et al. 1990]

IV. 2.1 Résultats expérimentaux

La résistivité électrique des alliages $Au_{1-x}Ga_x$ a été mesurée en utilisant la cellule en silice fondue, décrite auparavant, entre le liquidus et 1200°C avec un pas approprié (en concentration) pour bien décrire le diagramme de phase. Les alliages ont été obtenus en mélangeant les éléments purs (99,999%, Johnson Matthey). La prise de mesures a été faite d'une manière continue et automatique à l'aide du logiciel développé à cette fin. Les figures f4.1 et f4.2 montrent les résultats en fonction de la température à différentes

compositions; la résistivité la plus élevée correspond à la composition $x_{\text{Ga}} \approx 0,34$. La courbe correspondant à l'or pur (déjà présentée au chapitre III) a été omise pour conserver une échelle dilatée. Toutes les mesures ont été faites en chauffe (montée) et en refroidissement (descente). Les deux courbes se confondent jusqu'à solidification partielle de l'alliage. Pour toutes les compositions, les résistivités sont plus faibles lors de la solidification partielle. Il est intéressant de présenter les résultats à $x_{\text{Ga}} \approx 0,20$ méritent d'être présentés pour montrer la relation entre nos mesures et le diagramme de phase à l'état liquide, solide, et l'état intermédiaire (figure f4.3). L'alliage est liquide pour $T \geq 570^\circ\text{C}$, solide pour $T \leq 415^\circ\text{C}$; entre les deux, l'or solidifie dans du gallium liquide.

Nous remarquons que la résistivité croît linéairement avec la température pour le gallium et l'or purs ($x_{\text{Ga}} \approx 0$ et 1). Le coefficient de température est positif. Entre ces deux concentrations, le caractère parabolique apparaît et le coefficient de température devient négatif sur un intervalle de température très important. Nous avons regroupé, dans le tableau T4.1, les coefficients des polynômes ajustés sur la résistivité expérimentale avec des coefficients de corrélation égaux à 1,000.

x_{Ga}	a_0 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	$a_1 \cdot 10^3$ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$)	$a_2 \cdot 10^6$ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}\cdot^\circ\text{C}^{-2}$)	$a_3 \cdot 10^9$ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}\cdot^\circ\text{C}^{-3}$)	$a_4 \cdot 10^{11}$ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}\cdot^\circ\text{C}^{-4}$)
0,00	12,361	17,892	---	---	---
0,10	43,464	8,4538	---	---	---
0,20	80,545	-36,662	38,978	-21,871	0,6270
0,29	99,968	-95,597	129,13	-88,133	2,5556
0,34	104,83	-114,25	166,30	-121,34	3,6614
0,40	101,82	-108,46	158,10	-113,07	3,3464
0,50	94,430	-100,91	149,76	-104,07	2,9791
0,56	84,179	-70,268	94,380	-56,699	1,4899
0,60	87,149	-102,44	163,56	-117,97	3,4537
0,67	84,882	-124,49	223,43	-176,42	5,4660
0,70	78,792	-108,94	199,57	-158,46	4,9601
0,80	78,953	-171,71	355,29	-310,55	10,304
0,90	40,366	-17,014	66,213	-65,322	2,5443
0,95	32,095	13,270	1,4377	0,1462	---
1,00	25,614	19,962	-0,5543	---	---

Tableau T4.1: Coefficients des polynômes ajustant la résistivité des alliages liquides $\text{Au}_{1-x}\text{-Ga}_x$: $\rho = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4$.

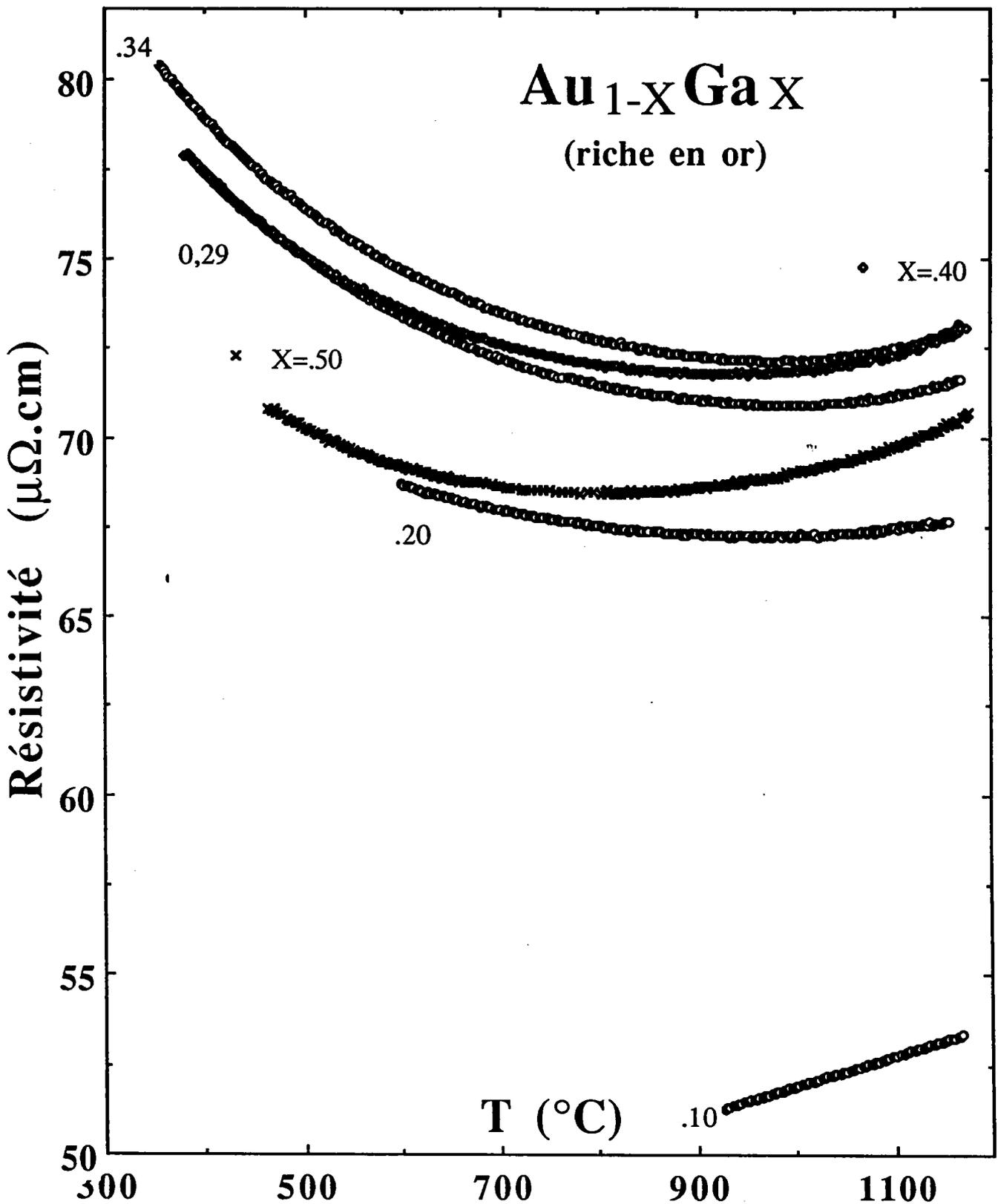


Figure f4.1: Résistivité électrique des alliages Au-Ga, riches en or, en fonction de la température.

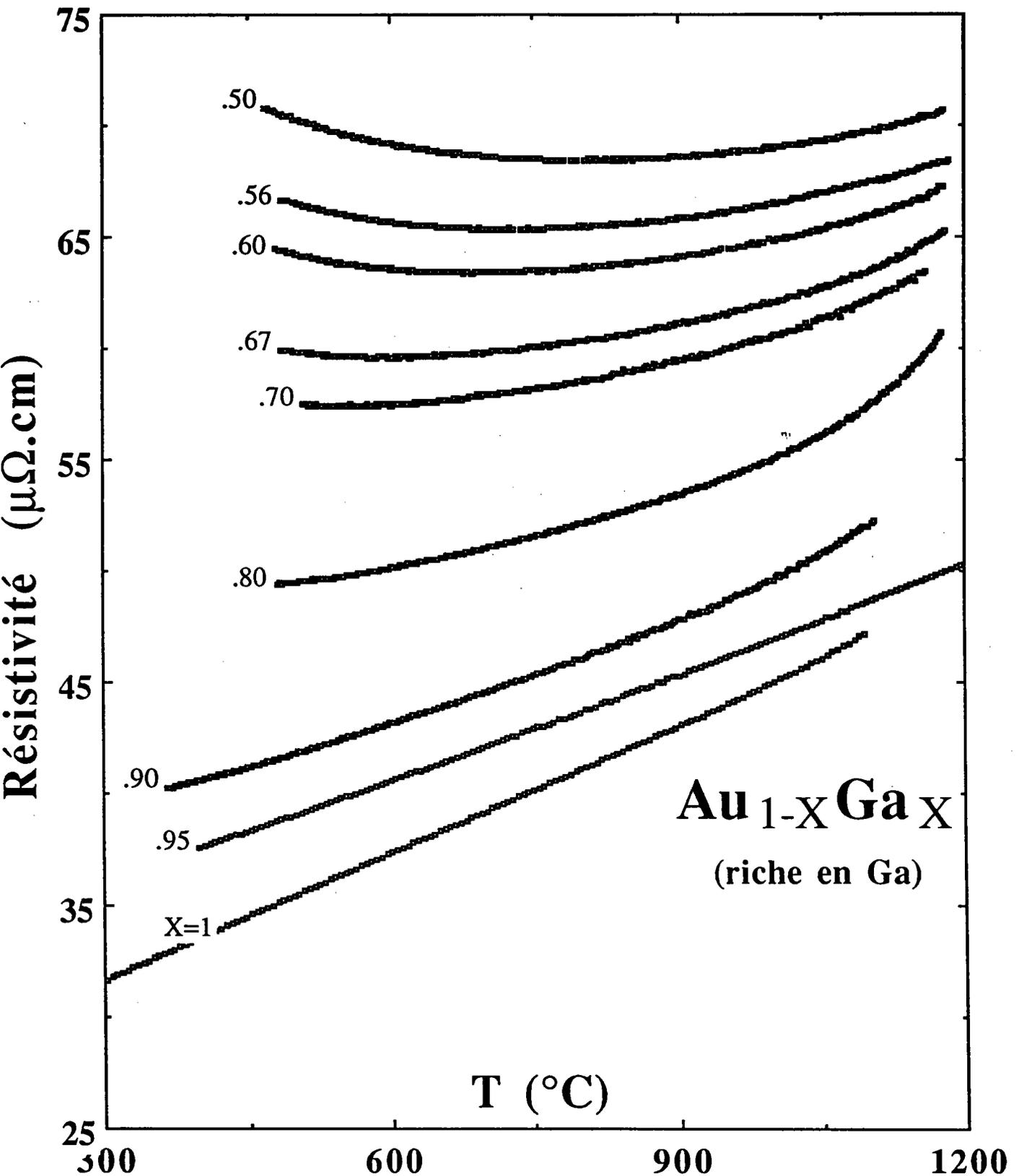


Figure f4.2: Résistivité électrique des alliages Au-Ga, riches en gallium, en fonction de la température.

Güntherodt et al. ont étudié le système Au-Ga pour le comparer au système Cu-Ge. Seule la dépendance en concentration a été publiée. Une comparaison des résultats à $T=900^{\circ}\text{C}$ est montrée sur la figure f4.4. L'écart maximum avec les mesures de Güntherodt est de l'ordre de 8% à $x_{\text{Ga}}=0,10$; l'accord est relativement meilleur pour les alliages riches en gallium.

À part quelques exceptions, la tendance systématique de la résistivité des métaux nobles est une augmentation rapide avec les faibles rajouts de métaux polyvalents. Parmi d'autres, les systèmes Cu-Al [Bret. 1990], Cu-Sb [Mian 1985], Ag-Ge [Gasser 1990] et Ag-Bi [Kefif 1990] précédemment étudiés ou bien les systèmes à base d'or, sont des exemples typiques. Sur la figure f4.5, nous avons représenté l'isotherme de la résistivité en fonction de la teneur en gallium à plusieurs températures. Le maximum est situé, pour toutes les températures, à la même concentration $x_{\text{Ga}}\approx 0,34$. Un autre comportement spécifique à ce système réside dans le fait que, pour les températures inférieures à 700°C , le maximum croît quand la température diminue; ainsi la résistivité la plus élevée a été mesurée à $T=350^{\circ}\text{C}$ pour l'alliage $\text{Au}_{0,66}\text{Ga}_{0,34}$. À noter que, sur la figure f4.5, seuls les points correspondant à l'état liquide sont représentés. La discussion et la comparaison des résultats avec les calculs se fera en terme de déphasages dans le paragraphe qui suit.

IV. 2.2 Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques

La discussion des résultats et la comparaison avec la théorie sera effectuée à $T=1100^{\circ}\text{C}$, température à laquelle tous les alliages sont liquides. Les valeurs expérimentales ainsi que celles calculées sont reportées dans le tableau T4.2 suivant:

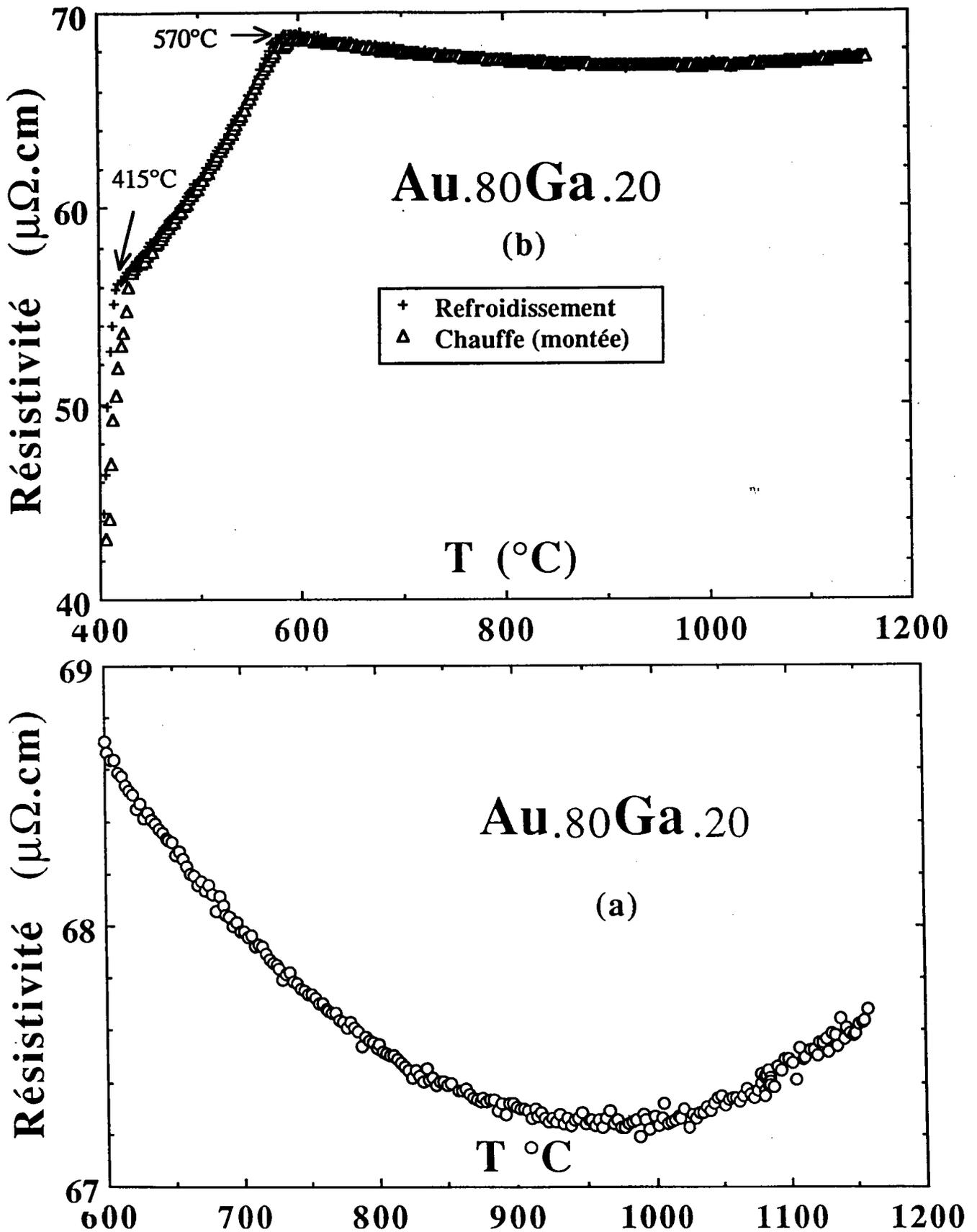


Figure f4.3: Résistivité électrique de l'alliage Au_{0.80}Ga_{0.20} en fonction de la température. (a): état liquide ; (b): solidification

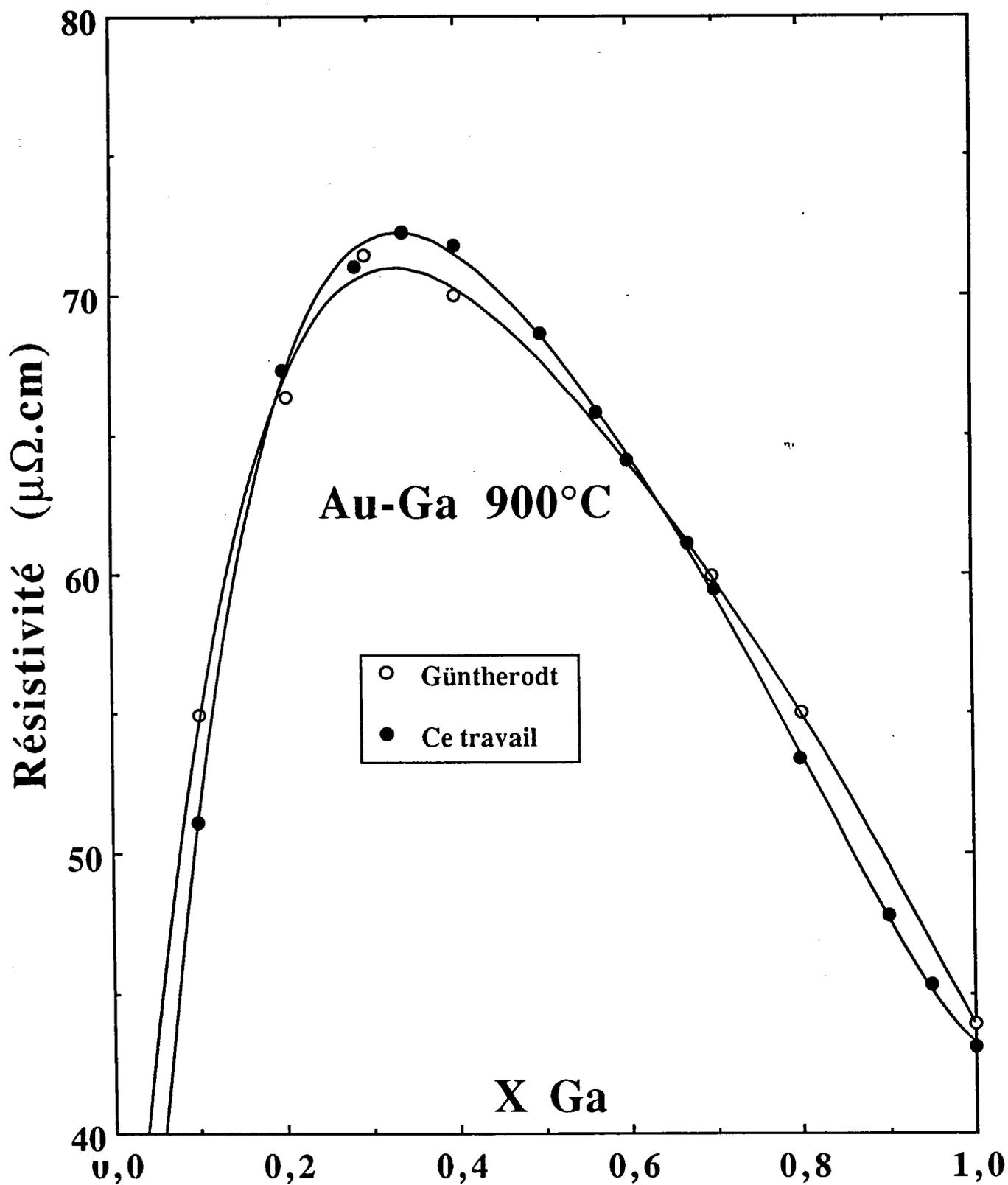


Figure f4.4: Comparaison des résultats expérimentaux en fonction de la concentration à 900°C.

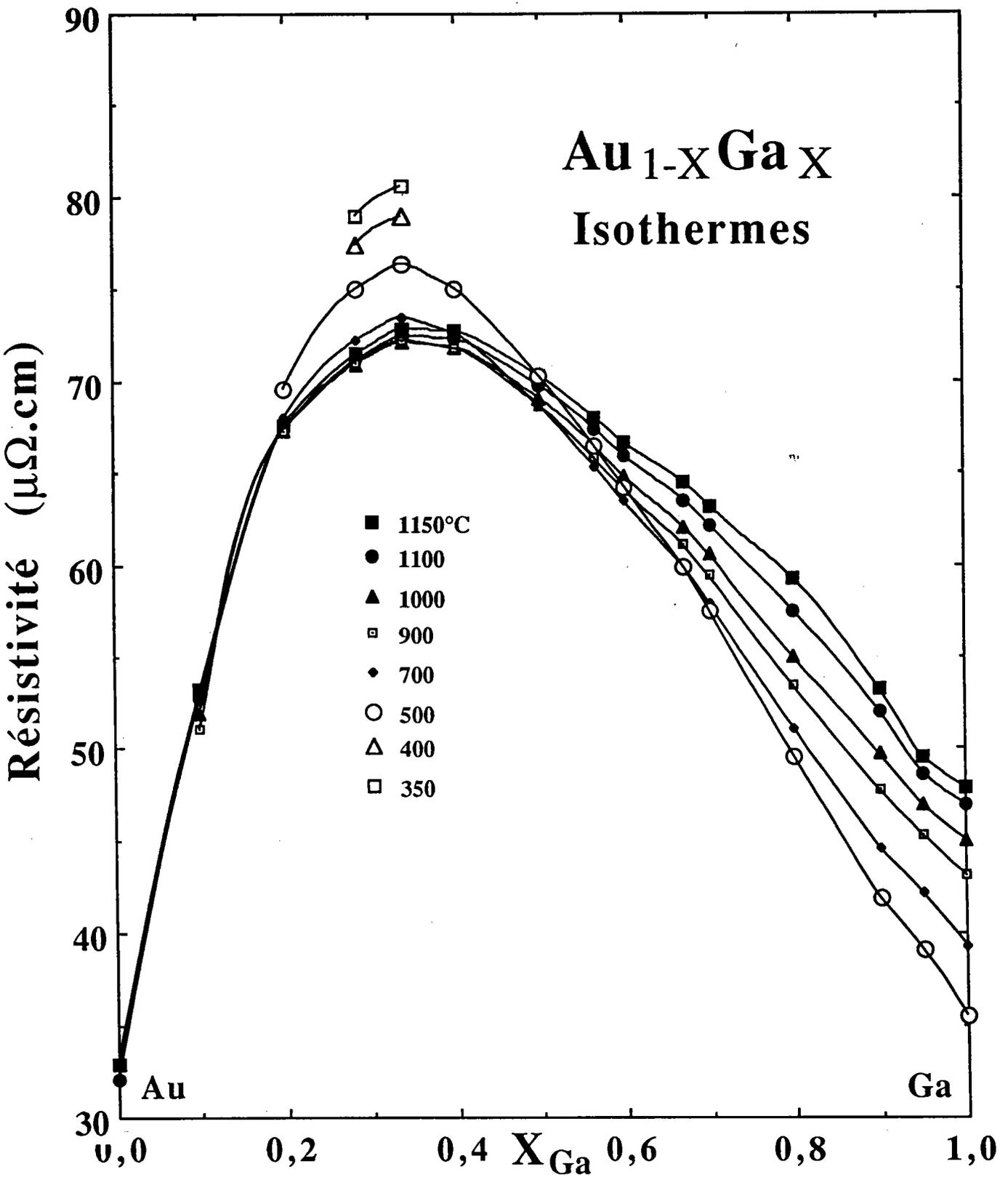


Figure f4.5: Résistivité en fonction de la concentration à différentes températures.

x_{Ga}	expérience	Slater	Slater E_{F1}	Kohn-Sham	K-S E_{F2}
0,00	32,042	66,666	31,788	33,493	31,990
0,05	---	63,161	46,508	108,902	35,205
0,10	52,763	60,593	58,704	248,79	38,495
0,15	---	58,699	68,598	533,35	41,894
0,20	67,452	57,281	76,358	999,92	45,438
0,25	---	56,194	82,143	1264,3	49,157
0,29	71,170	---	---	---	---
0,30	---	55,328	86,114	1066,9	53,074
0,34	72,481	---	---	---	---
0,35	---	54,602	88,455	777,35	57,189
0,40	72,313	53,955	89,361	564,17	61,471
0,50	69,738	52,728	87,678	324,10	70,119
0,56	67,431	---	---	---	---
0,60	65,920	51,404	82,570	201,86	77,444
0,67	63,506	---	---	---	---
0,70	62,148	49,853	75,238	130,681	80,972
0,80	57,492	48,014	66,529	85,282	79,737
0,90	51,982	45,864	57,003	54,231	77,894
0,95	48,626	44,672	52,053	42,125	76,716
1,00	46,901	43,406	47,022	31,642	47,034

Tableau T4.2: Résistivités ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$) expérimentales et calculées des alliages $\text{Au}_{1-x}\text{Ga}_x$ à $T=1100^\circ\text{C}$.

Les déphasages du gallium ont été calculés pour la première fois à notre connaissance par Ben Abdellah [1994], nous les avons recalculé près du liquidus. Les données permettant le calcul sont celles présentées dans le chapitre III.

Les coefficients de température expérimentaux ont été obtenus par dérivation des polynômes ajustés sur les résistivités expérimentales; ceux calculés sont obtenus par calcul de la variation de résistivité pour un écart de température de 200°C autour de 1100°C . Dans nos calculs, nous avons gardé constants les diamètres de sphères dures des constituants en fonction de la concentration à température constante, le volume de l'alliage est supposé être celui d'un mélange idéal, l'énergie de Fermi est calculée selon la méthode d'Esposito [1978].

Dans nos calculs, l'énergie de Fermi est recalculée à chaque composition. Les déphasages utilisés sont ceux à la concentration en question. Il n'est pas possible d'effectuer de tels calculs si la dépendance en énergie des déphasages n'est pas connue. C'est le cas lorsque nous utilisons les déphasages de la littérature.

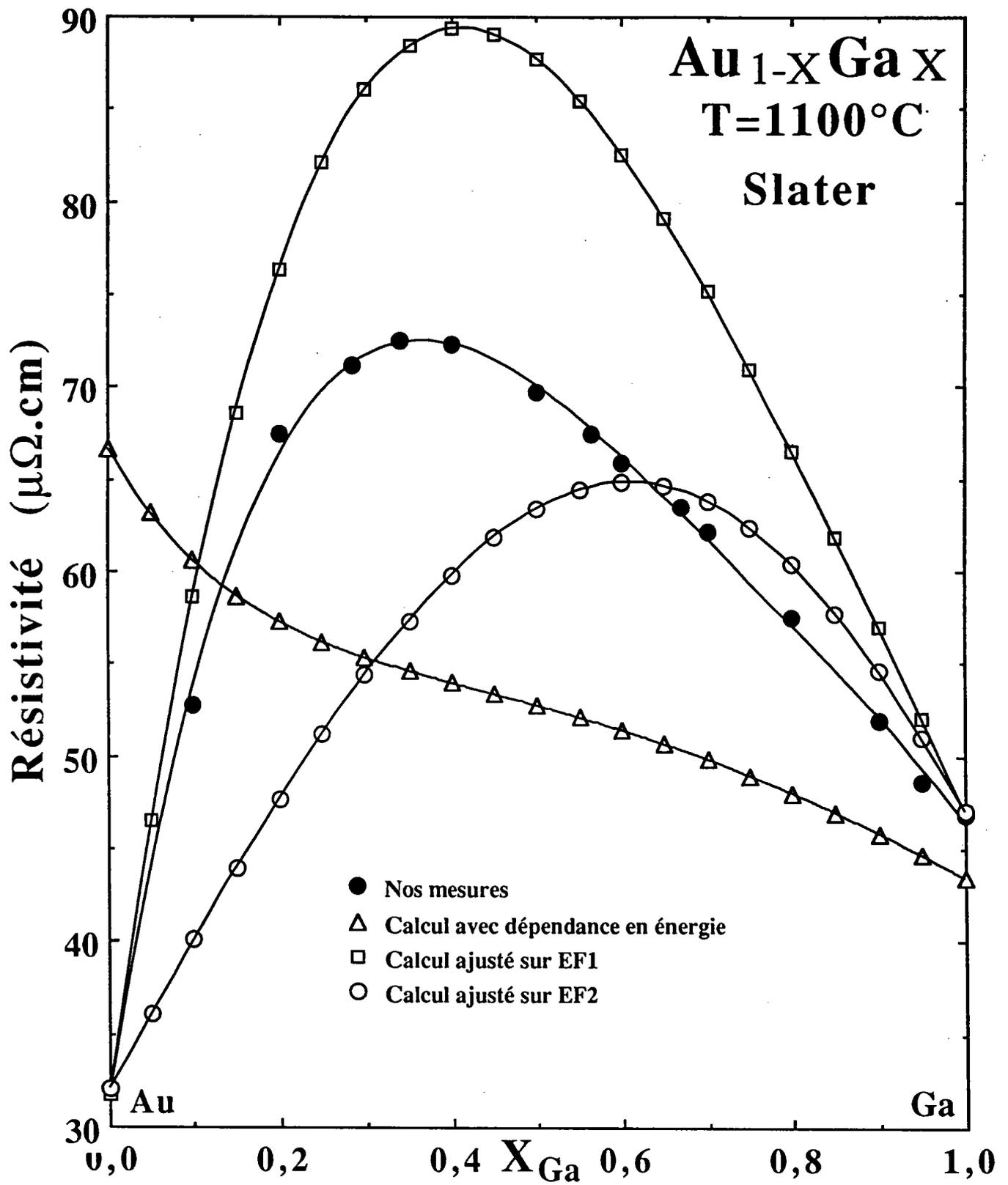


Figure f4.6: Résistivité électrique mesuré et calculée à 1100°C pour $\alpha=1$ (Slater)

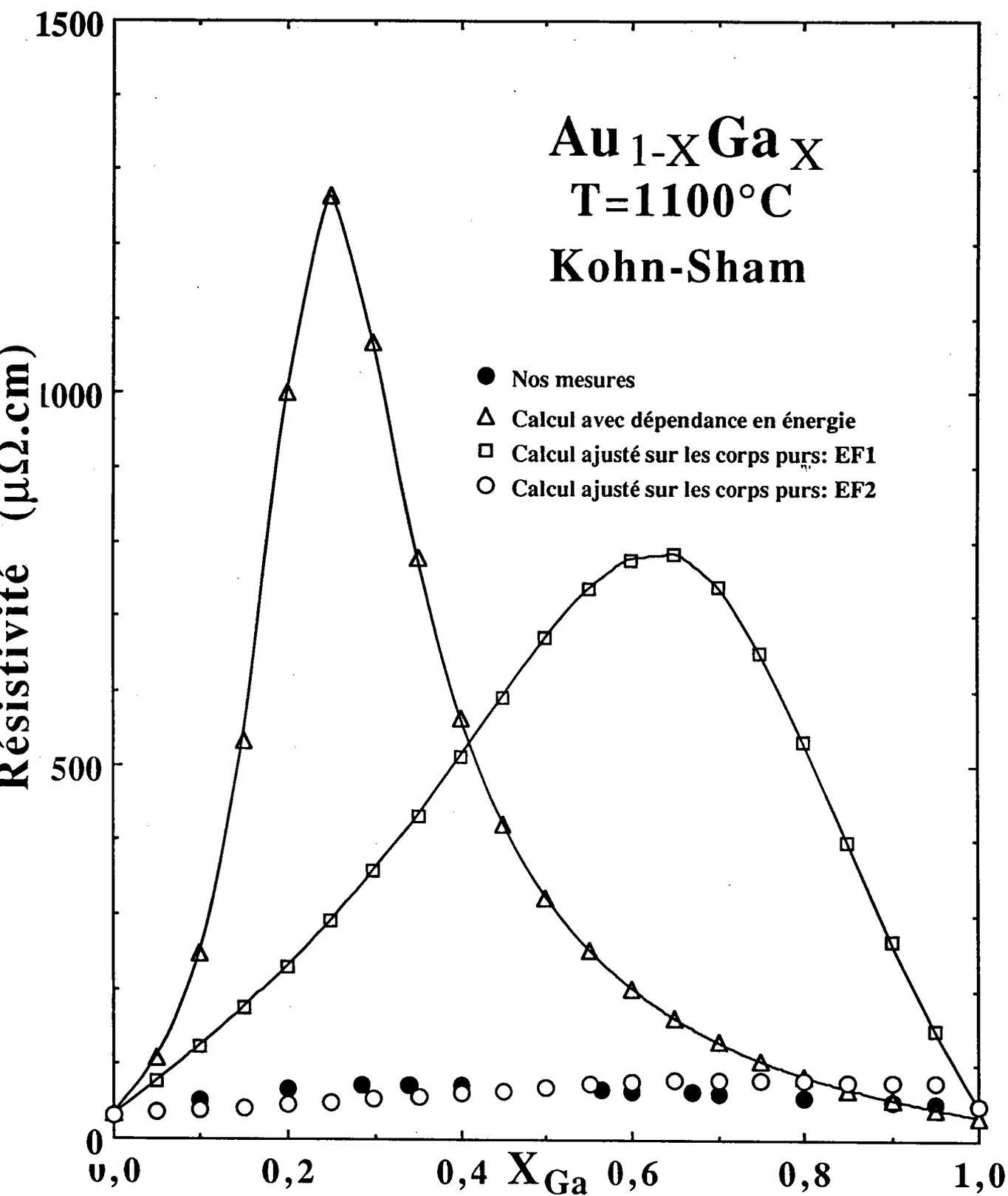


Figure f4.7: Résistivité électrique à 1100°C pour $\alpha=2/3$ (Kohn-Sham).

Le calcul avec les déphasages dépendants de l'énergie dans le cas de Slater donne des résistivités des corps purs qui sont $66,67\mu\Omega.cm$ au lieu de 32 pour l'or et $43,4\mu\Omega.cm$ au lieu de 46,9 pour le gallium. Le mélange manifeste un comportement presque idéal sur toute la plage de concentration (figure f4.6), aucun maximum n'a été prévu.

Disposant des déphasages en fonction de l'énergie, nous avons calculé la résistivité de l'alliage en faisant dépendre les déphasages de l'or et du gallium de l'énergie de Fermi calculée en postulant que le nombre d'électrons participant à la conduction de l'alliage est celui des métaux purs.

L'ajustement de l'énergie de Fermi sur les résistivités expérimentales des corps purs à $T=1100^\circ C$ (voir chapitre III) donne deux valeurs pour l'or, soit E_{F1} ($0,36Ryd$) et E_{F2} ($0,77Ryd$) et une valeur pour le gallium ($0,492Ryd$). Le calcul avec correction à l'aide de E_{F1} (pour l'or) donne des résultats qui reproduisent et l'allure expérimentale et la position du maximum de la résistivité, l'ordre de grandeur n'est pas mauvais. Dans le cas de E_{F2} , les résultats sont en dessous de l'expérience et le maximum est décalé vers le côté riche en gallium. La croissance rapide de ρ dès les faibles rajouts du gallium n'est pas reproduite. En ce qui concerne l'ordre de grandeur, il est relativement bon surtout dans la zone riche en gallium.

Dans le cas de l'échange de Kohn-Sham (f4.7), le calcul donne des valeurs très élevées ($\approx 1200\mu\Omega.cm$); cela correspond au passage de l'énergie de Fermi dans la résonance du paramètre η_2 . La correction (f4.7bis) de l'énergie de Fermi n'améliore pas la situation; avec E_{F1} ($0,275Ryd$) les résistivités passent toujours par la résonance et restent trop élevées tandis qu'avec E_{F2} l'ordre de grandeur est bon (f4.7bis) à part le fait que le maximum est prévu du côté riche en gallium. Par ailleurs une valeur de E_{F2} de $0,977Ryd$ qui correspond à un nombre d'électrons de conduction de 4,17 est difficile à admettre.

De cette analyse, nous retenons que l'échange qui explique le mieux ce système est celui de Slater. Le choix de l'énergie de Fermi est difficile à départager puisque toutes les deux donnent des résultats "proches" de l'expérience.

Nous discuterons le deuxième paramètre qui est le C.T.R. pour pouvoir conclure. Les données sont regroupées dans le tableau T4.3.

Le calcul avec l'échange de Slater donne des valeurs du même ordre de grandeur que l'expérience, comme le montre la figure f4.8, mais ne prévoit pas d'extrema. La correction à l'aide de E_{F1} montre un minimum vers la composition $x_{Ga} \approx 0,50$ où le C.T.R. est négatif. Celle avec E_{F2} déplace légèrement le minimum vers la droite. Mais aucun des deux cas ne permet de prévoir le maximum expérimental du C.T.R. qui se produit dans le côté riche en gallium.

Avec l'échange de Kohn-Sham, figure f4.9, même l'ordre de grandeur est faux et sort du domaine métallique. La correction à l'aide de E_{F1} ne résouds pas le problème, par contre celle avec E_{F2} (f4.9 bis) reproduit d'une manière assez satisfaisante et troublante (mais probablement fortuite) l'allure et l'ordre de grandeur du C.T.R. expérimental, car il ne nous semble pas admissible de considérer pour l'or un nombre d'électrons de conduction égal à 4,17.

x_{Ga}	expérience	Slater	Slater E_{F1}	Kohn-Sham	K-S E_{F2}
0,00	0,018	-0,003	0,010	-0,001	0,006
0,05	---	-0,001	0,010	-0,034	0,006
0,10	0,008	-0,000	0,009	-0,125	0,006
0,15	---	0,000	0,007	-0,355	0,006
0,20	0,003	0,001	0,005	-0,478	0,006
0,25	---	0,001	0,003	0,233	0,006
0,29	0,005	---	---	---	---
0,30	---	0,001	0,001	0,641	0,007
0,34	0,006	---	---	---	---
0,35	---	0,001	-0,001	0,497	0,007
0,40	0,007	0,001	-0,002	0,305	0,006
0,50	0,009	0,001	-0,003	0,100	0,004
0,56	0,011	---	---	---	---
0,60	0,013	0,001	-0,003	0,034	-0,000
0,67	0,018	---	---	---	---
0,70	0,019	0,001	-0,001	0,012	-0,003
0,80	0,031	0,001	0,000	0,004	0,002
0,90	0,024	0,002	0,002	0,001	0,002
0,95	0,017	0,002	0,003	0,000	0,034
1,00	0,019	0,002	0,004	0,000	0,023

Tableau T4.3: Coefficients de température expérimentaux et calculés (sans et avec correction) des alliages $Au_{1-x}Ga_x$ à $T=1100^\circ C$.

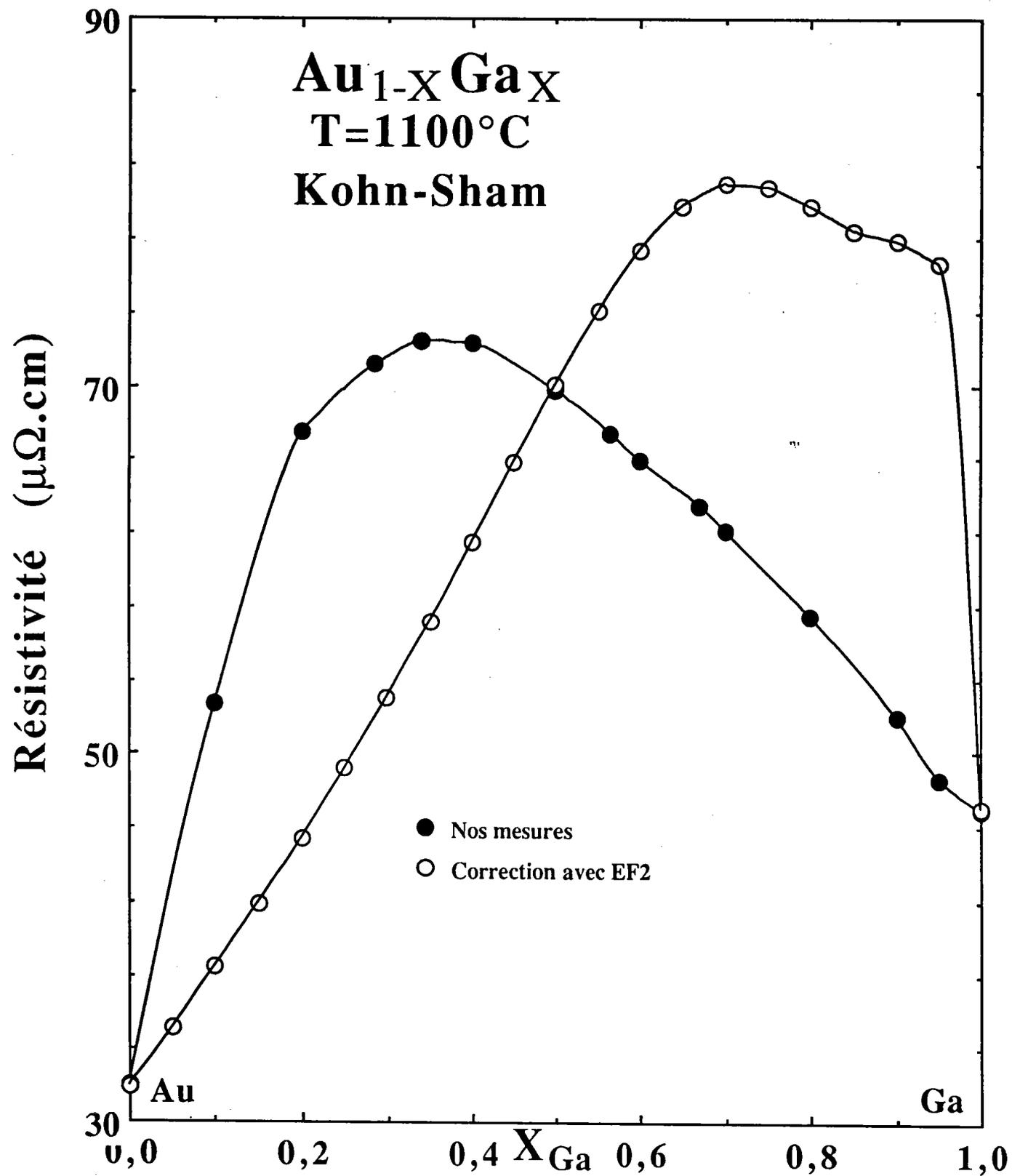


Figure f4.7bis: Résistivité électrique mesuré et calculée à 1100°C pour $\alpha=2/3$ avec ajustement sur les corps purs (E_{F2}).

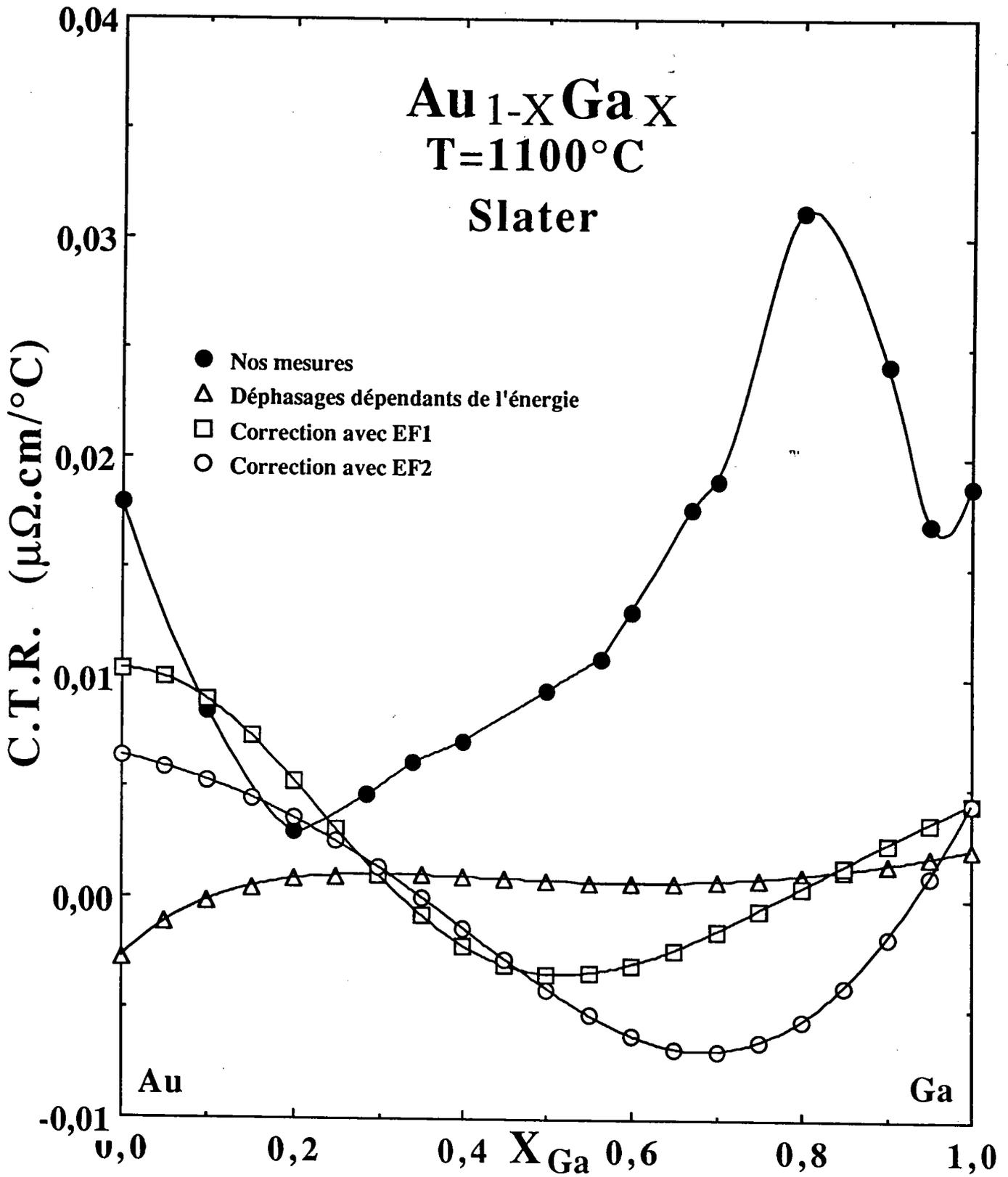


Figure f4.8: Coefficient de température de la résistivité des alliages Au-Ga pour $\alpha=1$ (Slater).

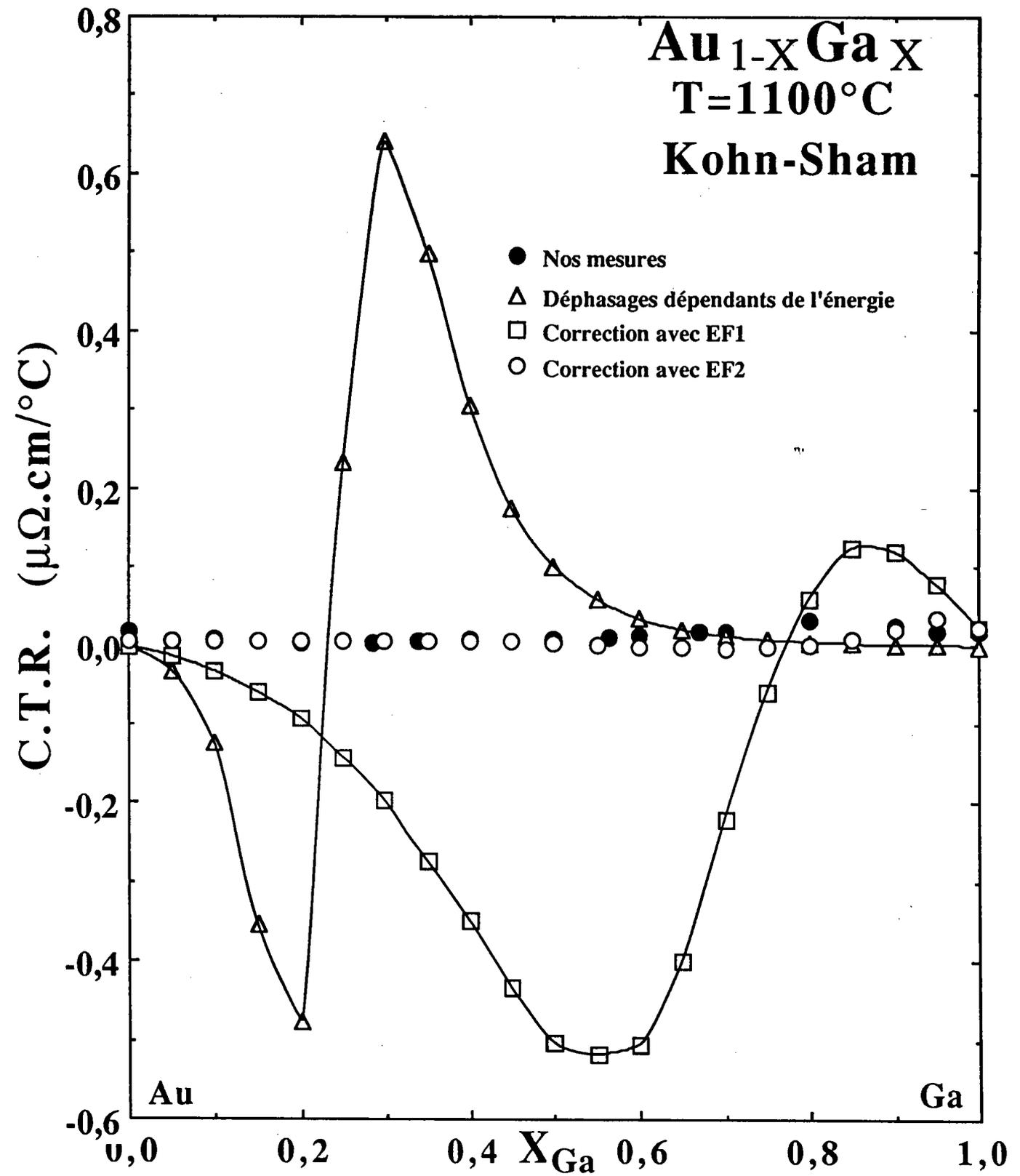


Figure f4.9: C.T.R. sans et avec correction pour $\alpha=2/3$.

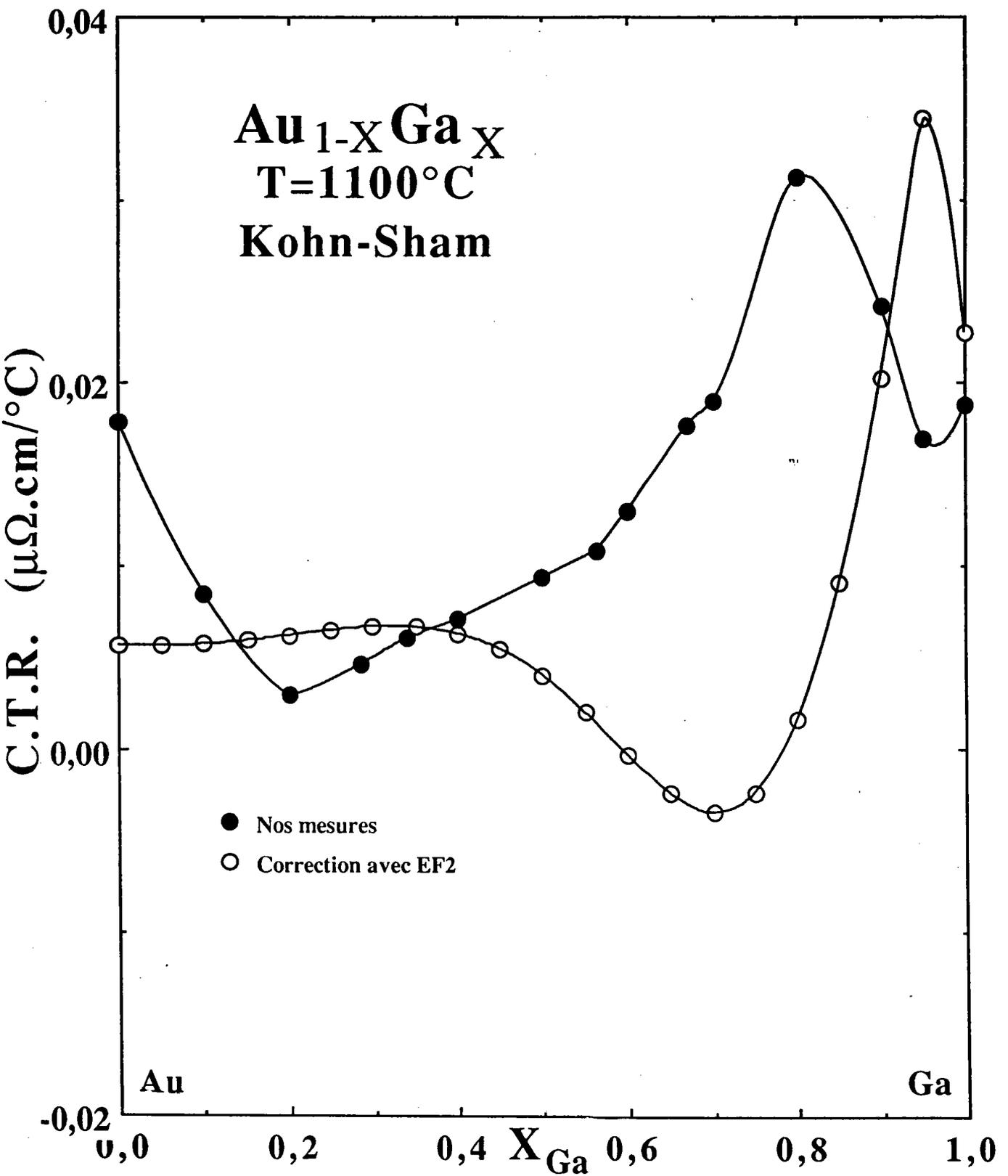


Figure f4.9bis: Correction du C.T.R. à l'aide de E_{F2} pour $\alpha=2/3$.

IV. 3 LA RÉSISTIVITÉ DE L'ALLIAGE Au-Ge

Le système or-germanium appartient à la série $M_{1-x}X_x$ (M un métal de transition ou noble et X un élément du groupe IV ou V) et possède un diagramme de phase (f4.02) à eutectique très profond, qui d'après Nagel et al.[1975], doit présenter un comportement particulier dans la région $0,75 \leq x \leq 0,80$ près du liquidus; ce comportement se discute en terme de stabilité, qui est directement liée à la densité d'états, pour les prédictions de formation de verres.

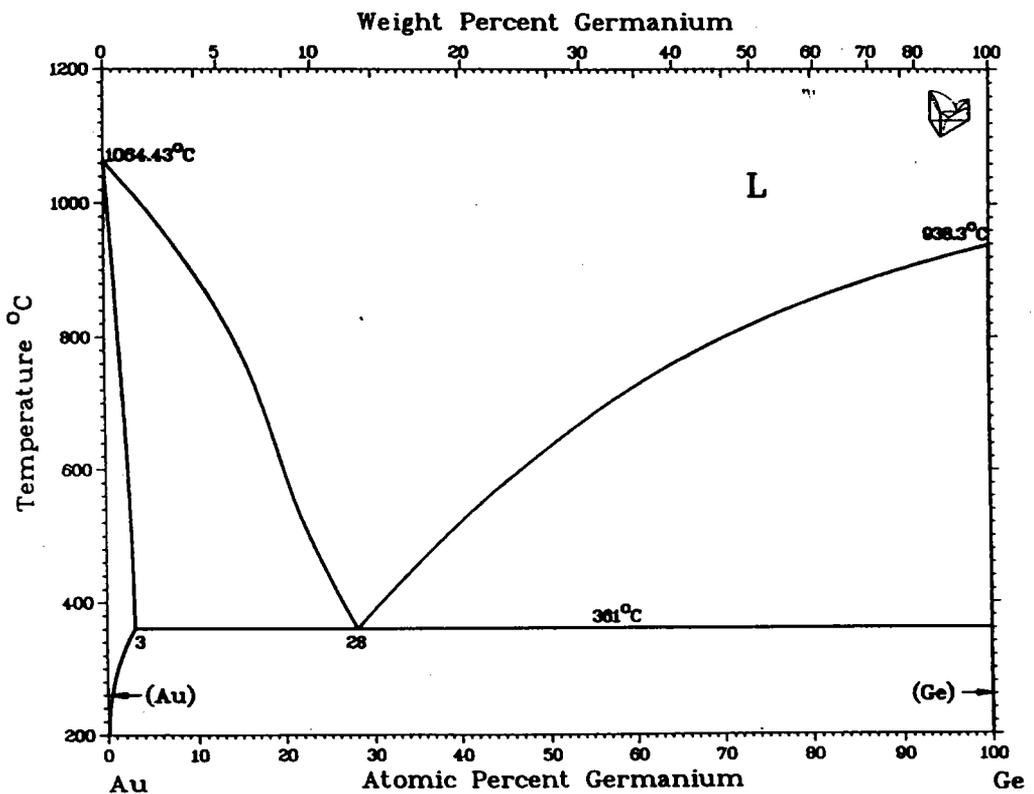


Figure f4.02: Diagramme de phase du système Au-Ge [Massalski et al. 1990]

Nous avons mesuré la résistivité électrique de ce système dans le cadre de l'étude d'une famille d'alliages: métal noble-germanium publié par Paulick et al. [1993]. Dans ce travail, nous avons comparé les comportements ou les tendances des trois métaux nobles (Cu, Ag et Au) quand ils sont alliés au germanium.

IV. 3.1 Résultats expérimentaux

La résistivité des alliages liquides $Au_{1-x}Ge_x$ a été déterminée entre le liquidus et $1200^{\circ}C$ pour des concentrations variant de 5 en 5% at. près de l'eutectique et de 10 en 10% ailleurs. Les mesures effectuées en montée de température coïncident parfaitement, pour toutes les compositions étudiées, avec celles en descente sauf dans la zone de surfusion. Toutes les données ont été mesurées d'une manière continue et automatique.

La dépendance en température de la résistivité des alliages $Au_{1-x}Ge_x$ est représentée sur deux figures f4.10 et f4.11, et est décrite par des polynômes de degré 1, 2 et 3 selon le cas. Les coefficients sont donnés dans le tableaux T4.4 ci-dessous:

x_{Ge}	a_0 ($\mu\Omega.cm$)	$a_1 \cdot 10^3$ ($\mu\Omega.cm.^{\circ}C^{-1}$)	$a_2 \cdot 10^6$ ($\mu\Omega.cm.^{\circ}C^{-2}$)	$a_3 \cdot 10^9$ ($\mu\Omega.cm.^{\circ}C^{-3}$)
0,00	15,130	15,21	---	---
0,14	83,564	-7,843	6,495	---
0,20	91,812	-9,703	7,335	---
0,25	93,951	-12,387	12,846	-2,3768
0,30	93,061	-11,784	14,929	-3,5084
0,35	92,195	-10,650	14,486	-3,4312
0,40	87,528	-2,2902	6,0041	---
0,45	85,750	-2,0092	6,2221	---
0,50	84,046	-1,4329	5,9991	---
0,60	80,753	-1,9368	6,9941	---
0,70	75,918	-2,6345	7,9153	---
0,80	71,231	-2,6579	8,3323	---
0,90	67,249	-3,9323	9,3696	---
1,00	51,911	16,673	---	---

Tableau T4.4: Coefficients des polynômes ajustant la résistivité des alliages liquides $Au_{1-x}Ge_x$: $\rho = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 T^2 + a_3 T^3$.

La résistivité des corps purs (chapitre III) est linéaire en fonction de la température, ce n'est pas le cas pour les alliages, qui montrent une variation parabolique. De plus dans la zone $0,20 \leq x_{Ge} \leq 0,40$, le coefficient de température est légèrement négatif près du liquidus.

À cause des risques de casse de la cellule lors de la solidification de ces alliages, seuls deux tentatives de solidification ont été faites au milieu du diagramme de phase. Ceci ne nous a pas permis de conclure vers quel composé la solidification se fait.

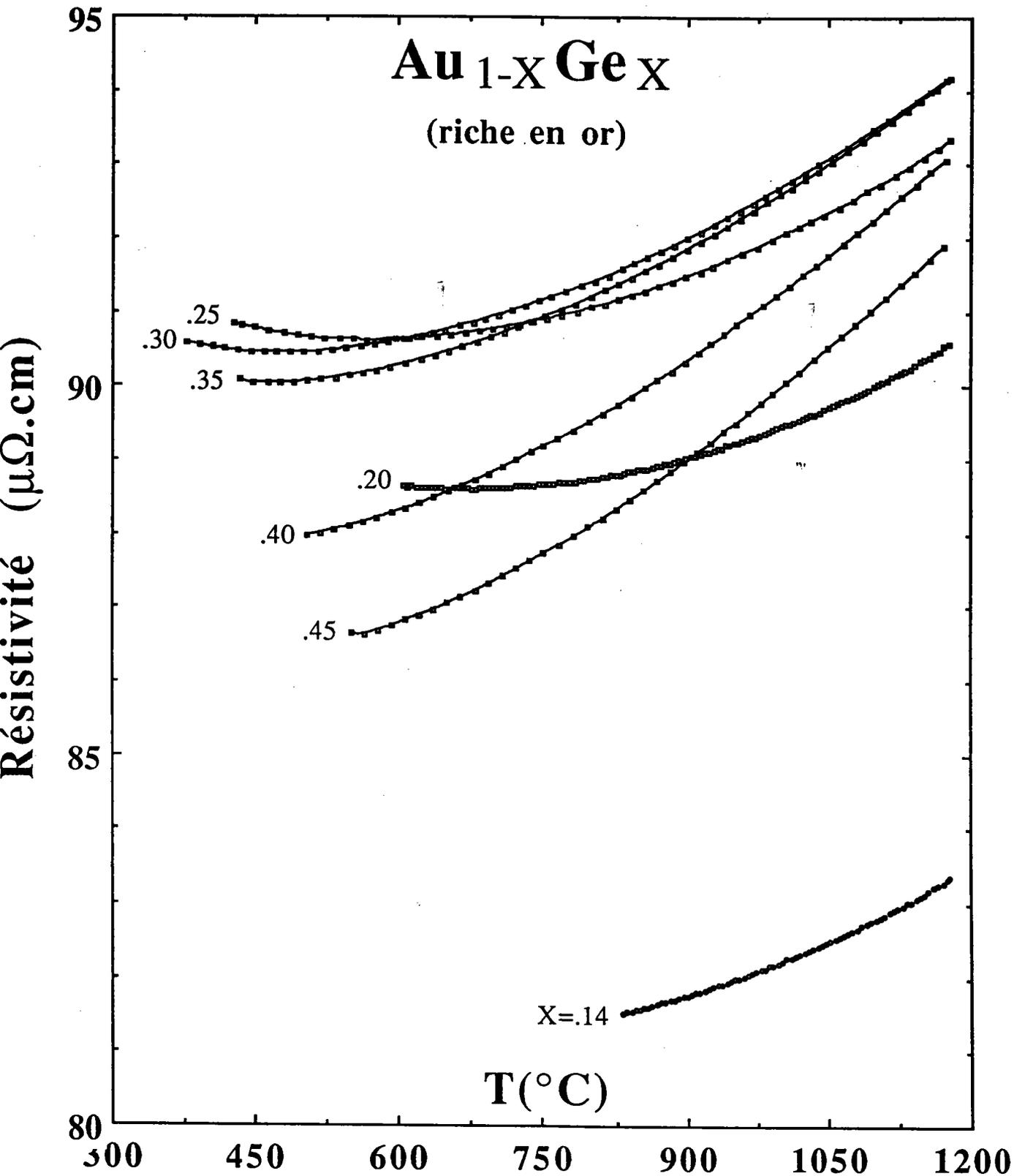


Figure f4.10: Résistivité électrique des alliages Au-Ge, riches en or, en fonction de la température.

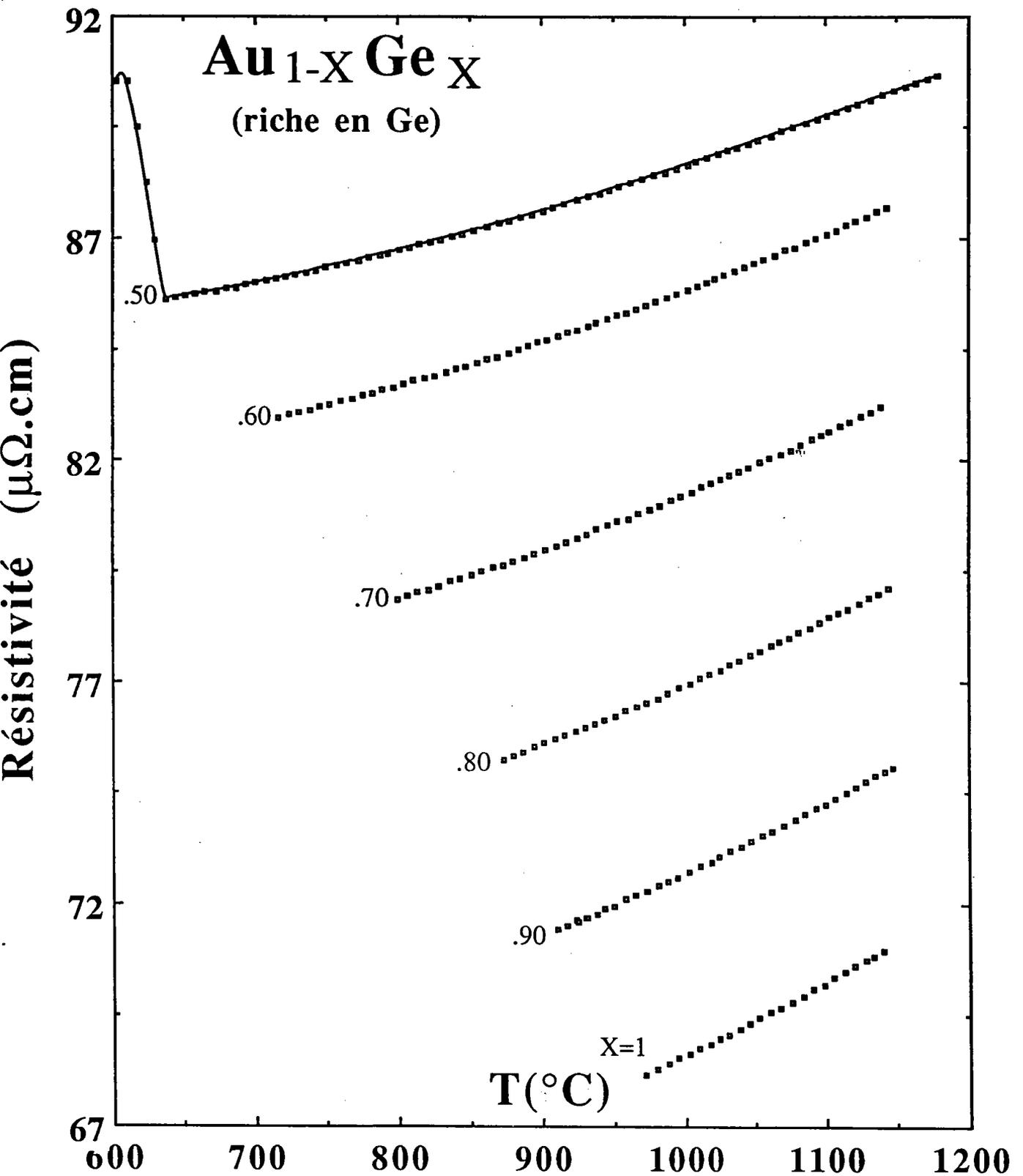


Figure f4.11: Résistivité électrique des alliages Au-Ge, riches en germanium, en fonction de la température.

Sur la figure f4.12, nous avons représenté l'isotherme de la résistivité en fonction de la composition à trois températures. La représentation reflète la principale caractéristique de cette classe de systèmes, qui est l'augmentation rapide de la résistivité pour les faibles rajout de métal polyvalent à l'or pur. Un maximum net est noté vers la composition $x_{\text{Ge}} \approx 0,30$. Nous n'avons pas constaté, dans le cas de ce système, le phénomène (croisement des courbes isothermes) noté pour Au-Ga. La discussion et la comparaison des résultats se fera au paragraphe suivant.

IV. 3.2 Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques

Comme pour les autres systèmes, la discussion des résultats se fera à $T=1100^\circ\text{C}$. Les coefficients de température expérimentaux et calculés sont obtenus de la même manière que pour le système Au-Ga.

Le tableau T4.5 regroupe les valeurs expérimentales et calculées avec différents déphasages. Dans nos calculs, nous avons utilisé les mêmes prescriptions que pour le système précédent. Les données permettant le calcul sont indiquées au chapitre III. Pour les deux corps purs, les déphasages donnés par les différents auteurs, y compris les nôtres, sont différents les uns des autres.

x_{Ge}	expérience	Slater $\eta_i=f(E)$	Kohn-Sham $\eta_i=f(E)$	Waseda η_i fixes	Dreirach η_i fixes
0,00	31,86	66,67	33,49	26,51	35,18
0,05	---	67,78	324,03	78,36	115,27
0,10	---	69,49	1127,01	107,66	152,13
0,14	82,80	71,17	755,32	120,83	166,75
0,20	90,01	73,90	456,15	130,39	175,09
0,25	92,70	76,29	359,00	128,73	170,48
0,30	93,49	78,66	287,35	124,49	161,26
0,35	93,44	80,94	228,83	118,04	150,64
0,40	92,27	83,08	183,91	111,29	140,23
0,45	91,07	85,02	151,44	104,82	130,67
0,50	89,73	86,74	128,59	98,83	122,14
0,60	87,08	89,46	100,93	88,46	107,99
0,70	82,60	91,19	85,55	80,06	97,05
0,80	78,39	91,91	75,20	73,28	88,57
0,90	74,26	91,68	66,80	67,81	81,92
1,00	70,25	90,56	59,12	63,40	76,68

Tableau T4.5: Résistivité ($\mu\Omega.\text{cm}$) expérimentale et calculée des alliages $\text{Au}_{1-x}\text{Ge}_x$ à $T=1100^\circ\text{C}$.

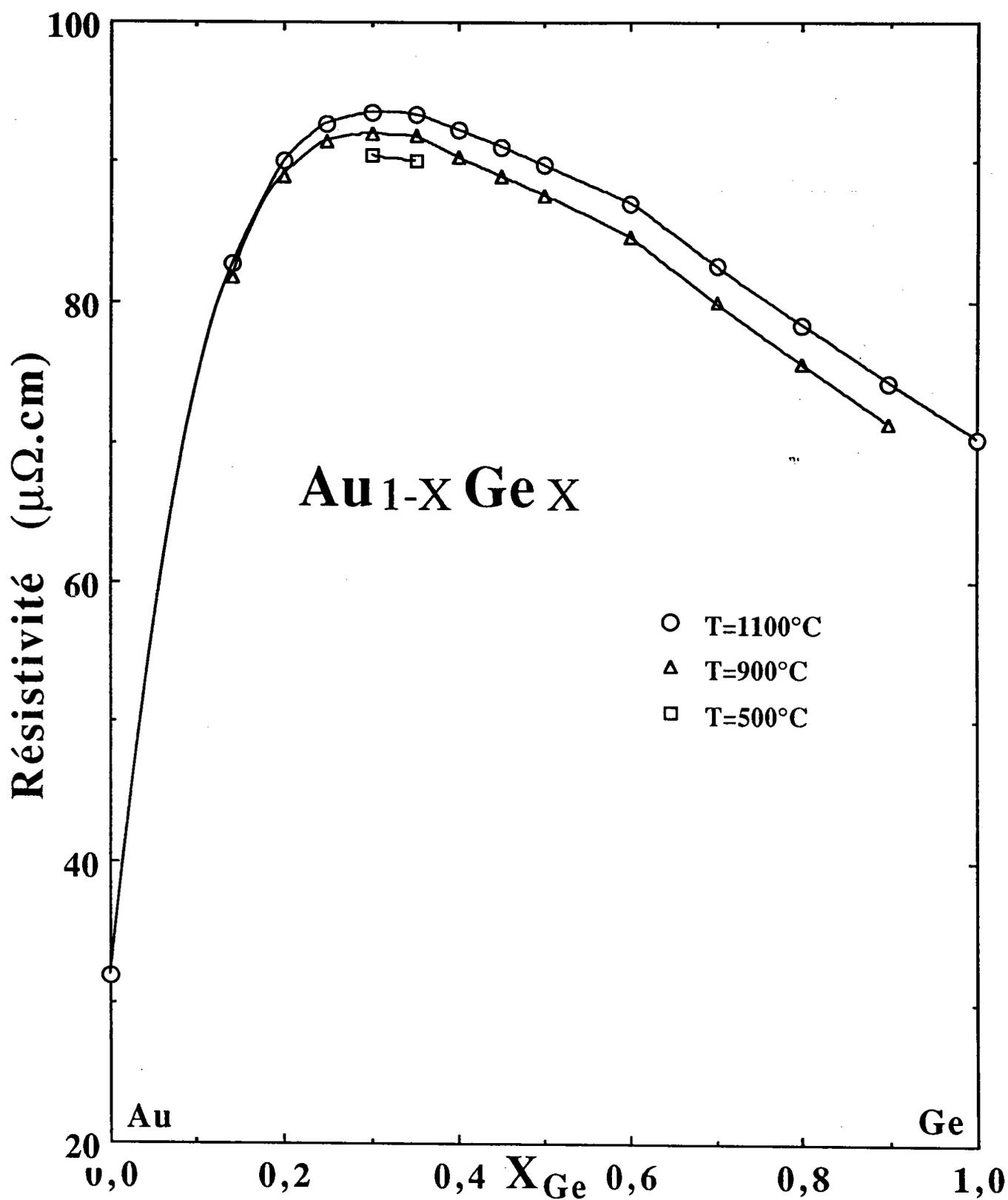


Figure f4.12: Résistivité électrique en fonction de la concentration à trois températures.

La résistivité calculée, pour les corps purs, avec les déphasages fixes de Waseda [1980] et de Dreirach [1972] est à 10% de l'expérience. Pour les alliages un maximum apparaît à la composition $x_{\text{Ge}}=0,20$ dans les deux cas (f4.13bis). Ce maximum est situé à 300% de la valeur interpolée linéairement pour Dreirach et à 280% pour Waseda, tandis que le maximum expérimental, se trouvant à la composition $x_{\text{Ge}}\approx 0,30$, est à 100% au dessus de l'interpolation linéaire.

Avec les déphasages dépendants de l'énergie, dans le cas de l'échange de Kohn-Sham (voir figures f4.13 et f4.13bis), la résistivité passe par un maximum très élevé de l'ordre de $1100 \mu\Omega.\text{cm}$ dans la région riche en or pour les mêmes raisons que précédemment.

La correction à l'aide du ΔE_{F} , obtenu après ajustement sur les corps purs, a considérablement abaissé les valeurs dans le cas de $E_{\text{F}2}$ et l'on obtient une résistivité pas très éloignée de celle d'un mélange idéal. Le calcul avec $E_{\text{F}1}$ n'a guère amélioré la résistivité (f4.13).

Le calcul avec $\alpha=1$ (Slater, f4.14) donne un meilleur résultat qu'avec Kohn-Sham à part que l'on n'obtient pas un maximum dans le même domaine de concentration qu'expérimentalement. Après correction, avec $E_{\text{F}1}$, nous retrouvons, à 2% près, les valeurs obtenues avec les déphasages de Waseda (indépendants de l'énergie). Le maximum se situe à la même composition. La deuxième énergie ajustée sur la résistivité de l'or, soit $E_{\text{F}2}$, donne des valeurs inférieures à l'expérience mais ne présente pas de maximum.

Entre les deux échanges, c'est celui de Slater qui décrit le mieux la résistivité du système Au-Ge. Quant aux énergies de Fermi, c'est avec $E_{\text{F}1}$ qu'on a le meilleur résultat. Il ne faut pas oublier que dans le cas du système Ag-Ge (Mayoufi et al.), il a été montré que la prise en compte des facteurs de structures partiels expérimentaux permettait pratiquement d'abaisser une courbe très voisine de celle obtenue ici à une valeur très proche de la résistivité expérimentale.

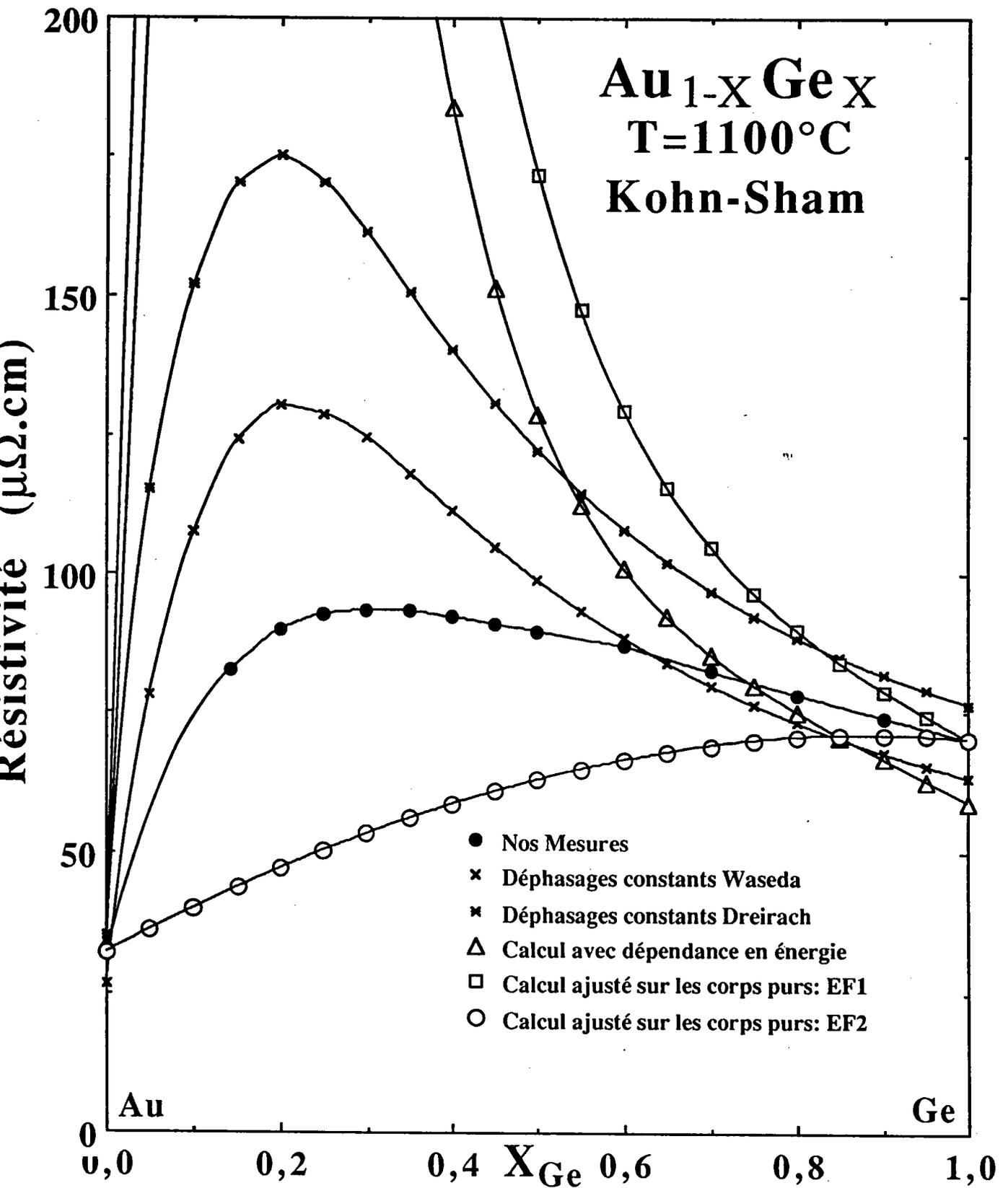


Figure f4.13bis: Résistivité en fonction de la concentration calculée avec trois séries de déphasages et correction pour $\alpha=2/3$.

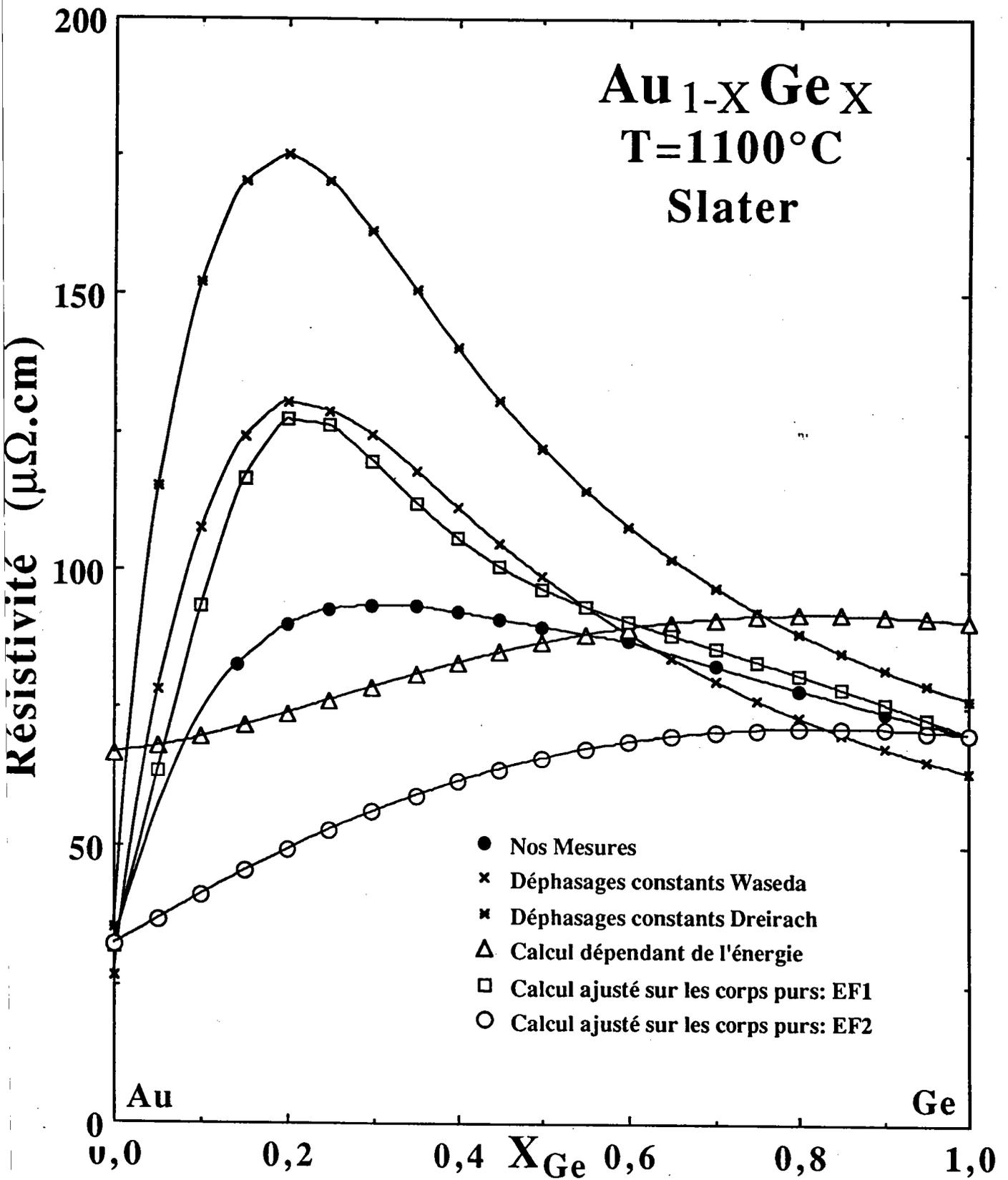


Figure f4.14: Résistivité en fonction de la concentration calculée avec trois séries de déphasages et correction pour $\alpha=1$.

La discussion sur le coefficient de température (table T4.6) nous permet d'affiner notre analyse. En effet, le calcul avec les deux séries de déphasages constants donne un C.T.R. raisonnablement proche de l'expérience (figure f4.15), avec un minimum qui est plus profond et négatif, dans la région riche en or, que la courbe mesurée.

Le calcul avec les déphasages dépendants de l'énergie, pour $\alpha=2/3$ (f4.16 et f4.16bis), donne des résultats présentant la même allure que l'expérience excepté pour l'or pur; Celle du germanium, $17,4 \text{ n}\Omega.\text{cm}/^\circ\text{C}$, est en très bon accord avec l'expérience qui donne $16,6 \text{ n}\Omega.\text{cm}/^\circ\text{C}$.

La correction à l'aide du ΔE_F , dans le cas de Slater (f4.15), fait apparaître un minimum du C.T.R., positif, vers la composition $x_{\text{Ge}} \approx 0,20$ si on prend la valeur E_{F2} pour l'or. Quant à E_{F1} , elle donne un C.T.R. semblable à celui trouvé avec les déphasages constants.

Si avec l'échange de Slater les résultats sont relativement bons, ils le sont moins avec celui de Kohn-Sham (voir figures f4.16 et f4.16bis). En effet, le calcul sans correction donne un C.T.R. qui sort du domaine métallique dans la région riche en or. La correction avec E_{F1} n'améliore pas les résultats; Cependant, celle avec E_{F2} ($N_c=4,16$) semble supprimer l'anomalie et donne des valeurs positives et proches de l'expérience.

En conclusion, l'échange de Slater est le mieux approprié pour décrire le système Au-Ge, le nombre d'électrons de conduction effectif pour l'or est pris égal à 2,94, celui du germanium $N_C=4,18$.

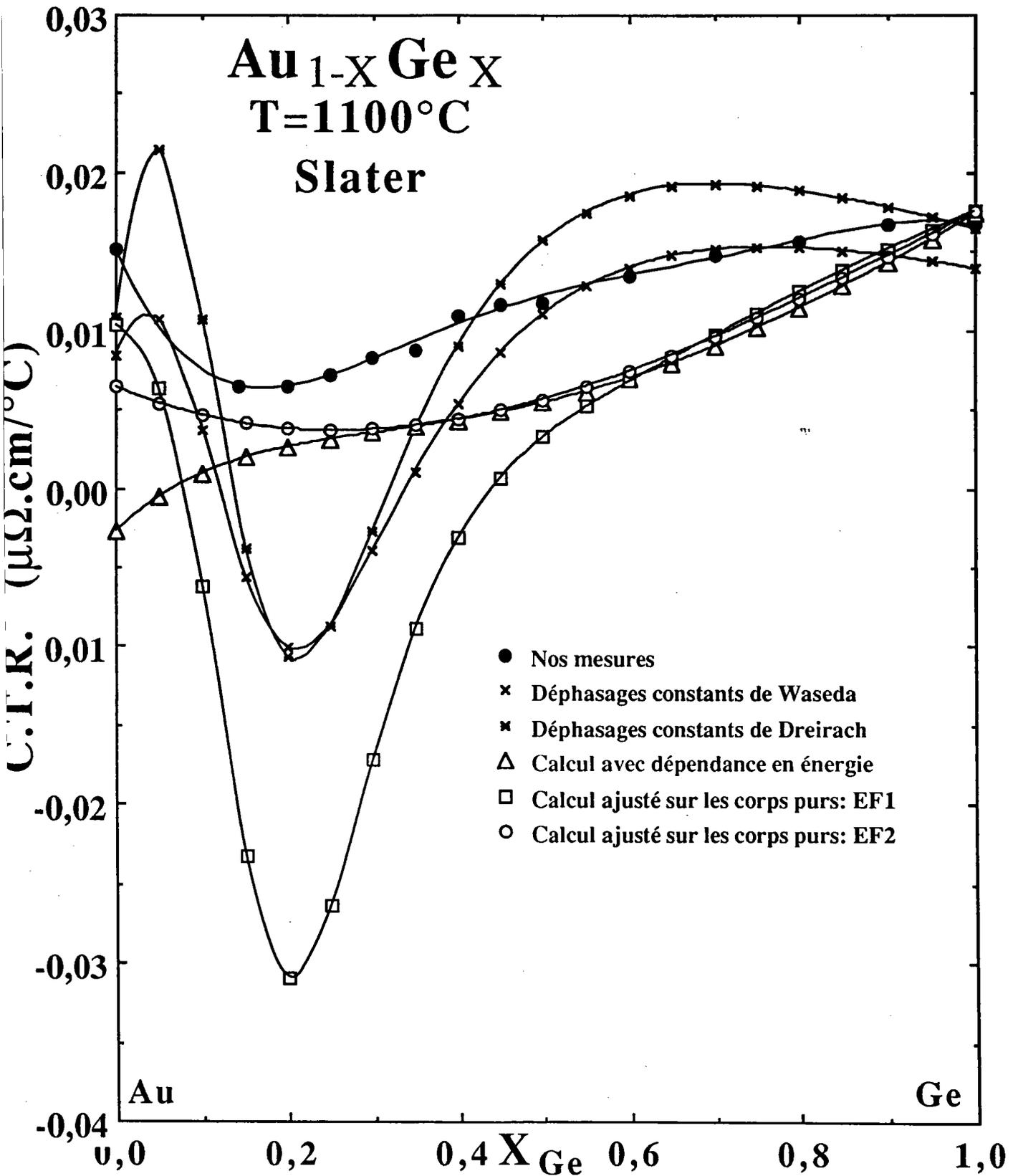


Figure f4.15: Coefficient de température de la résistivité des alliages liquides Au-Ge, calculés sans et avec correction pour $\alpha=1$.

x_{Ge}	expérience	Slater	Kohn-Sham	Was-Was	Dreir-Was
0,00	0,015	-0,0027	-0,0011	0,008	0,011
0,05	---	-0,0005	-0,1683	0,011	0,021
0,10	---	0,0010	0,5326	0,004	0,011
0,14	0,006	0,0017	0,4174	-0,004	-0,001
0,20	0,006	0,0026	0,1011	-0,010	-0,011
0,25	0,007	0,0031	-0,0067	-0,009	-0,009
0,30	0,008	0,0035	-0,0346	-0,004	-0,003
0,35	0,009	0,0039	-0,0276	0,001	0,004
0,40	0,011	0,0043	-0,0142	0,005	0,009
0,45	0,012	0,0048	-0,0043	0,009	0,013
0,50	0,012	0,0055	0,0013	0,011	0,016
0,60	0,013	0,0070	0,0053	0,014	0,019
0,70	0,015	0,0090	0,0068	0,015	0,019
0,80	0,016	0,0114	0,0084	0,015	0,019
0,90	0,017	0,0143	0,0104	0,015	0,018
1,00	0,017	0,0174	0,0127	0,014	0,016

Tableau T4.6: Coefficients de température expérimentaux et calculés (sans correction) des alliages $\text{Au}_{1-x}\text{Ge}_x$ à $T=1100^\circ\text{C}$.

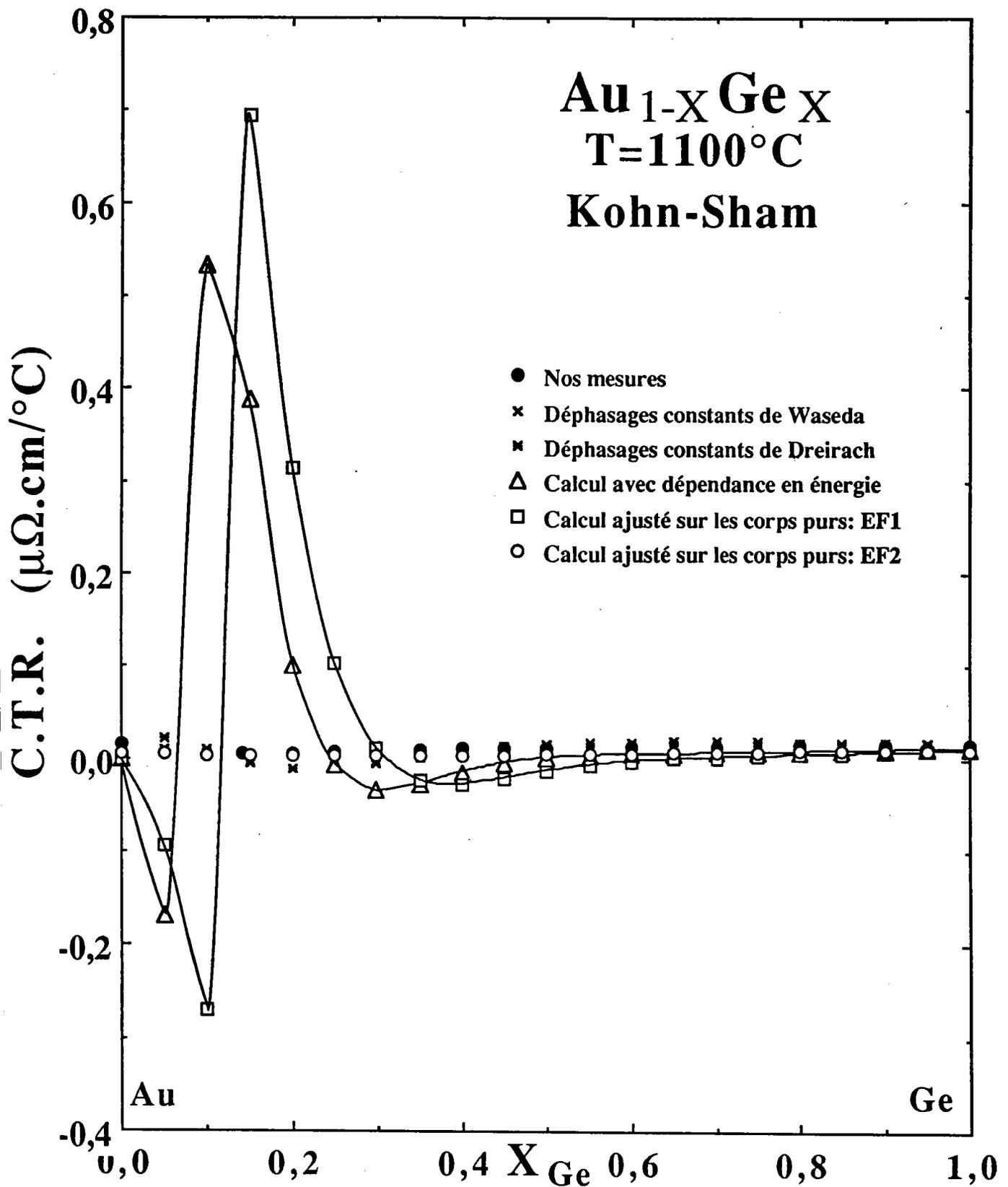


Figure f4.16: Coefficient de température de la résistivité des alliages liquides Au-Ge, calculés sans et avec correction pour $\alpha=2/3$.

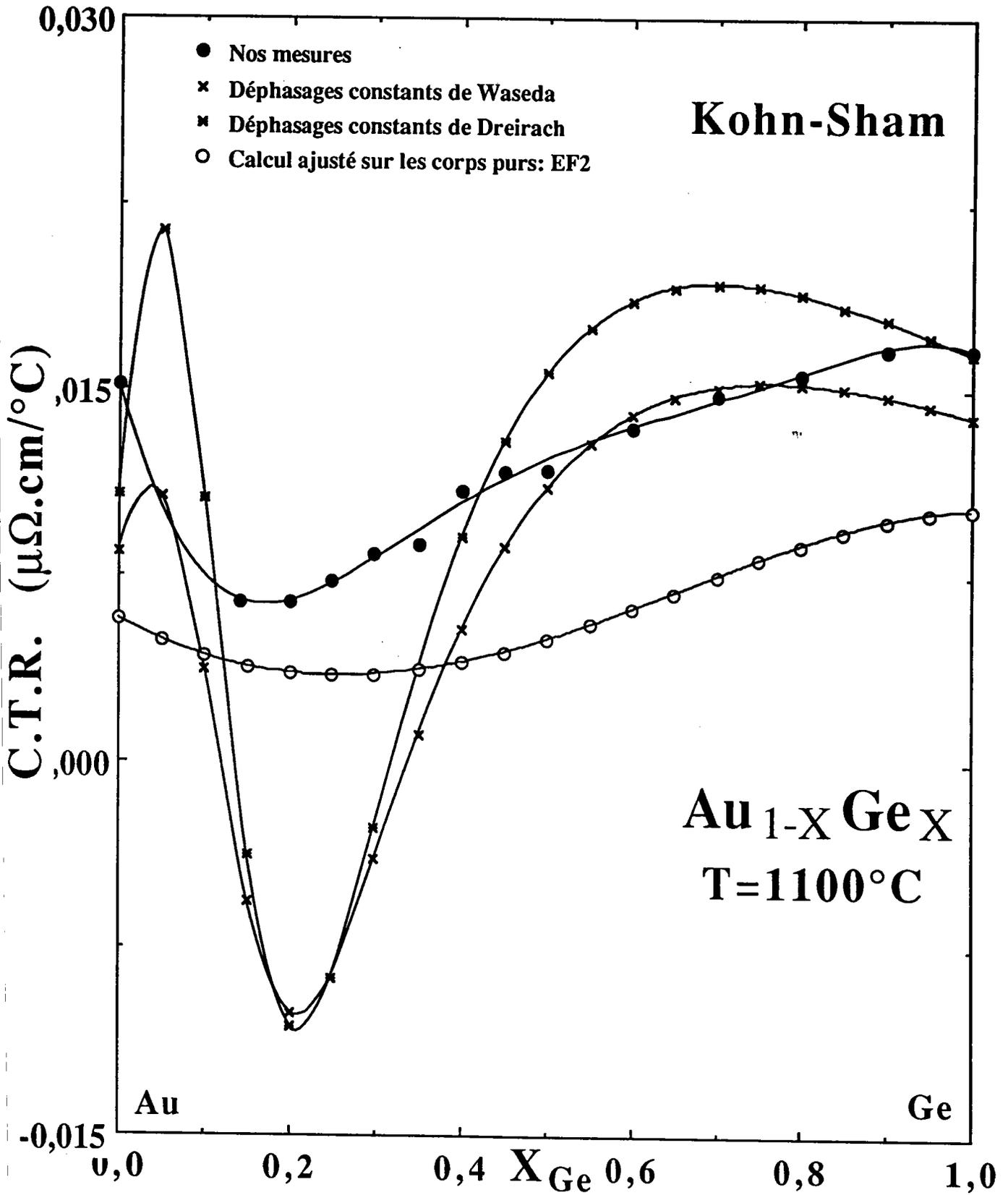


Figure f4.16bis: Coefficient de température de la résistivité des alliages liquides Au-Ge, calculé à l'aide de la correction E_{F2} .

IV.4 LA RÉSISTIVITÉ DE L'ALLIAGE Au-In

La résistivité électrique des alliages $Au_{1-x}In_x$ a été déterminée pour toutes les concentrations. Le système Au-In possède un diagramme de phase (f4.03) semblable à celui du Au-Ga; on s'attend donc à ce qu'il montre le même comportement.

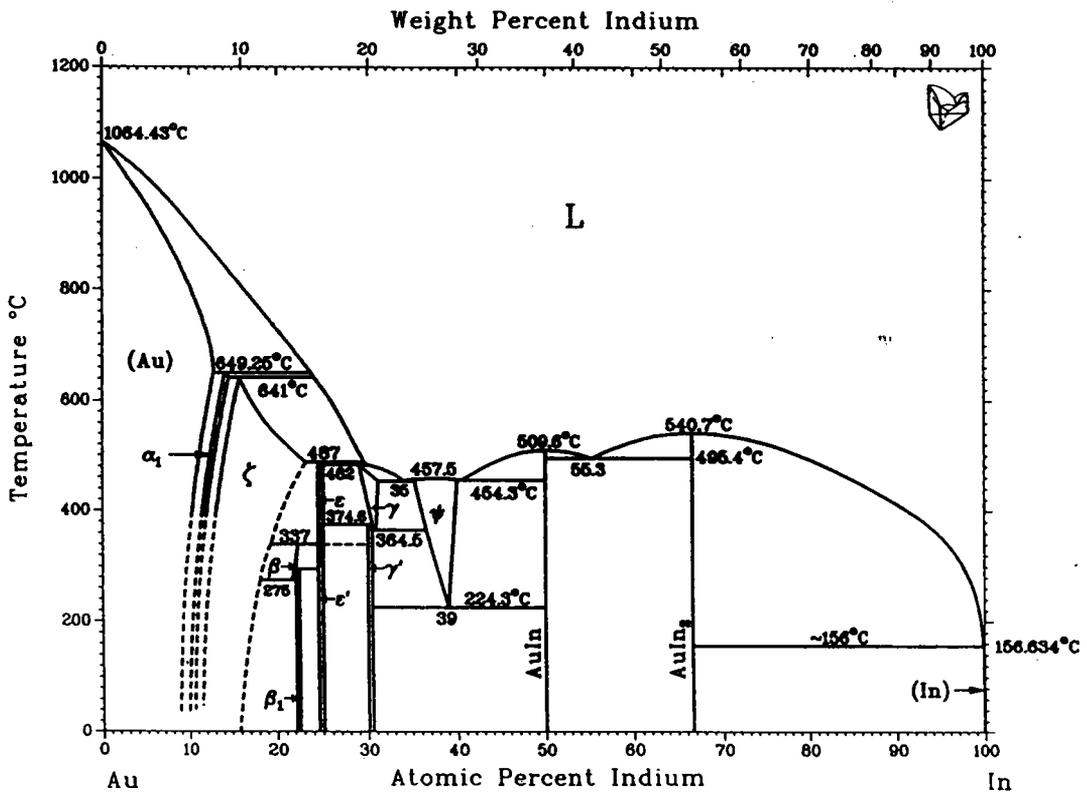


Figure f4.03: Diagramme de phase du système Au-In [Massalski et al. 1990]

La dépendance en concentration montre un maximum net pour la résistivité et un minimum pour le C.T.R. au point $x_{In}=0,3$. La résistivité et son coefficient de température sont discutés en terme de déphasages utilisant le facteur de structure des sphères dures.

IV.4.1 Résultats expérimentaux

La résistivité électrique des alliages $Au_{1-x}In_x$ a été déterminée expérimentalement uniquement par Busch et Güntherodt [1967], seulement pour cinq concentrations et sur un domaine de température très restreint.

Nous avons fait des mesures entre le liquidus et 1200°C par pas suffisamment petit pour exploiter le diagramme de phase [annexe xx]. Les alliages ont été obtenus en mélangeant les corps purs de pureté meilleure que 5N. Toutes les données ont été prises d'une manière continue et automatique à l'aide du programme mis au point dans le cadre de ce travail. Les résultats sont reportés sur les figures f4.17 et f4.18.

La figure f4.17 représente le côté riche en or $0 \leq x_{In} \leq 0,3$; les mesures sont faites en refroidissement jusqu'à solidification partielle de l'alliage. Nous remarquons que le comportement linéaire de ρ_{Au} persiste jusqu'à $x_{In} \approx 0,18$.

La figure f4.18 couvre le côté riche en indium $0,35 \leq x_{In} \leq 1$. Dans le domaine $0,18 \leq x_{In} \leq 0,70$, la résistivité suit une variation parabolique en fonction de la température avec un domaine où le C.T.R. est négatif; au delà, le comportement linéaire se rétablit. Le coefficient de température devient négatif dans le domaine de concentration $0,20 \leq x_{In} \leq 0,55$.

Nous avons regroupé les coefficients des polynômes, ajustant la résistivité en fonction de la température, dans le tableau T4.7 ci-après. Les coefficients de corrélation sont tous égal à 1,000.

x_{In}	a_0 ($\mu\Omega.cm$)	$a_1.10^3$ ($\mu\Omega.cm.^{\circ}C^{-1}$)	$a_2.10^6$ ($\mu\Omega.cm.^{\circ}C^{-2}$)	$a_3.10^9$ ($\mu\Omega.cm.^{\circ}C^{-3}$)
0,00	15,24	15,21	---	---
0,06	28,46	12,04	---	---
0,12	40,36	8,241	---	---
0,18	57,47	-9,612	6,716	---
0,24	73,52	-37,55	28,66	-6,223
0,30	79,40	-47,54	36,48	-8,285
0,35	81,38	-56,19	48,07	-12,73
0,40	76,94	-49,40	44,40	-11,83
0,46	71,82	-41,38	39,54	-10,57
0,51	66,14	-31,90	32,89	-8,622
0,65	50,42	-1,274	7,364	---
0,70	46,89	2,579	6,374	---
0,80	40,17	10,41	3,795	---
0,90	33,45	19,62	---	---
1,00	28,67	23,92	---	---

Tableau T4.7: Coefficients des polynômes ajustant la résistivité des alliages

$$Au_{1-x}-In_x : \rho = a_0 + a_1.T + a_2T^2 + a_3T^3.$$

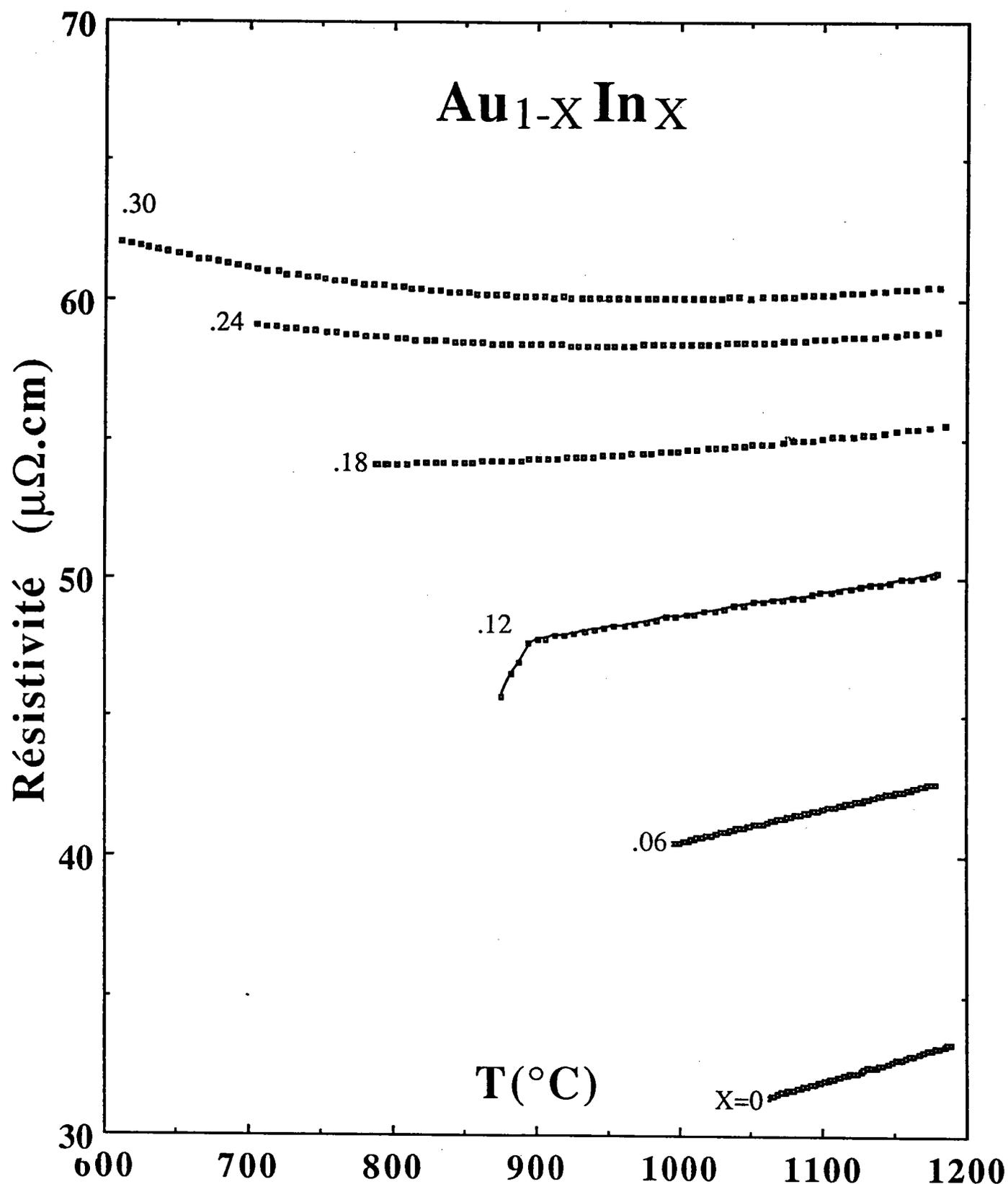


Figure f4.17: Résistivité électrique des alliages Au-In, riches en or, en fonction de la température.

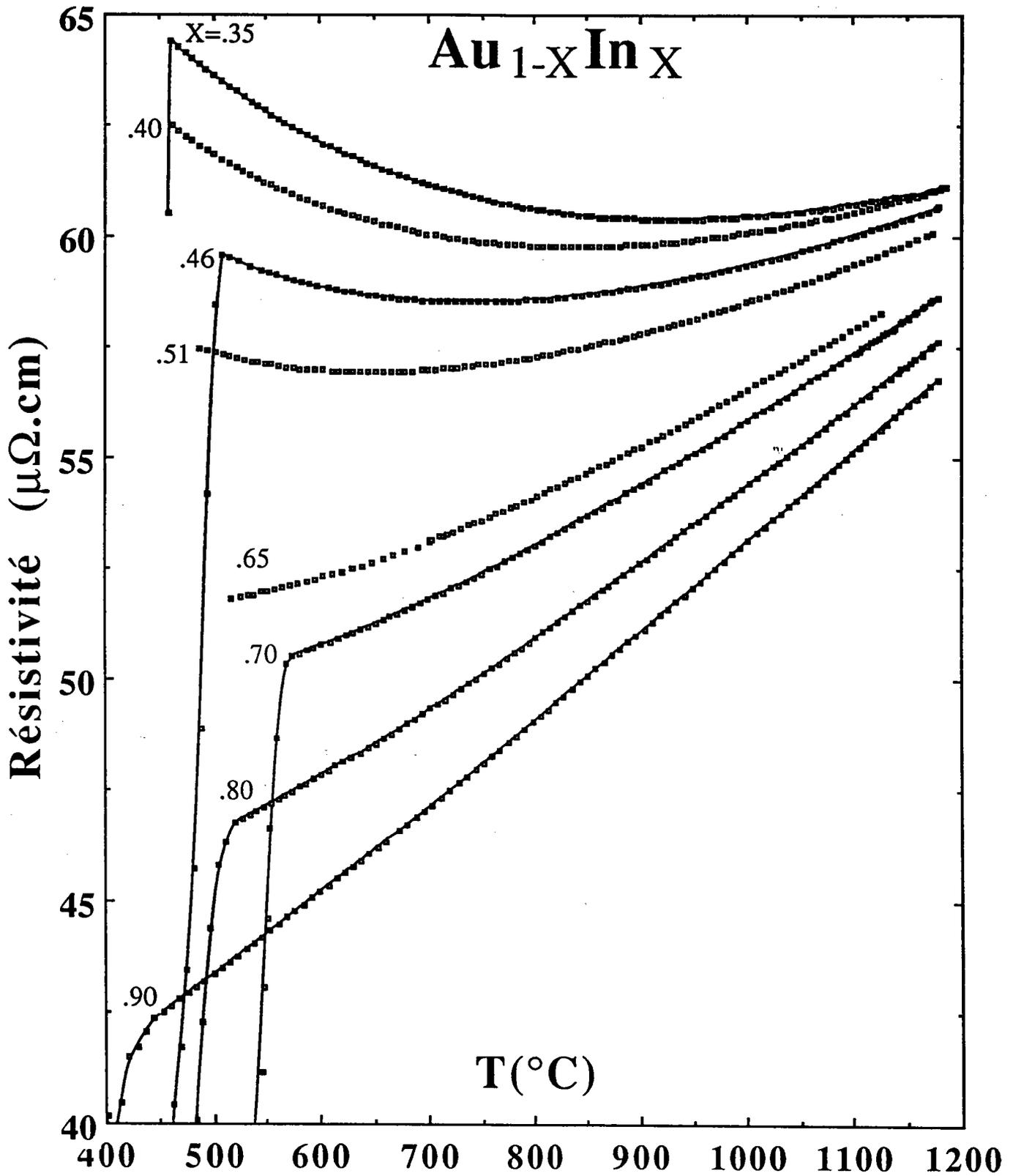


Figure f4.18: Résistivité électrique des alliages Au-In, riches en indium, en fonction de la température.

Les mesures autour du point de fusion sont faites seulement dans la région riche en indium où les risques de casse de cellule sont faibles. Une seule tentative de solidification a été faite au point $x_{\text{In}}=0,12$ pour voir la manière dans laquelle les précipitations se font. Nous constatons que la résistivité des alliages $\text{Au}_{1-x}\text{-In}_x$ est toujours supérieure à celle des corps purs, et que lors de la solidification, celle-ci décroît.

Sur la figure f4.19, nous avons présenté la résistivité électrique de l'alliage $\text{Au}_{65}\text{-In}_{35}$, qui montre le passage par un minimum de ρ et un C.T.R. négatif sur une plage de température de 500°C environ; Nous avons représenté les données en chauffe (montée) et en refroidissement (descente). Il est à noter que les courbes sont confondues et l'écart maximum est de $0,14\%$.

Busch et Güntherodt [1967] ont étudié ce système, mais seulement pour cinq concentrations et dans un domaine de température très restreint. Une comparaison des résultats est faite à la composition $x_{\text{In}}\approx 0,40$ que la figure f4.20 montre d'une manière claire. L'écart maximum est de $1,2\%$ qui est un accord relativement satisfaisant compte tenu de la pureté des corps purs qu'ils ont utilisés. Sur les cinq alliages qu'ils ont étudiés, le meilleur accord est de $0,4\%$ pour $x_{\text{In}}\approx 0,80$ tandis que le plus mauvais dépasse les 2% pour $x_{\text{In}}\approx 0,50$.

Dans ce cas encore, le système Au-In est un exemple typique; en effet, sur la figure f4.21 on voit croître rapidement la résistivité dès les faibles concentrations en indium ($0\leq x_{\text{In}}\leq 0,30$). Juste après, $x_{\text{In}}\approx 0,35$, on constate un maximum prononcé dont la résistivité est supérieure à celle des corps purs. Une particularité du système réside dans le fait que pour les températures inférieures à 700°C , le maximum, se trouvant toujours à la composition $x_{\text{In}}\approx 0,35$, croît quand la température diminue. L'isotherme $T=500^\circ\text{C}$ montre le maximum le plus élevé. Nous réservons la présentation et la discussion des résultats concernant le C.T.R. au paragraphe suivant.

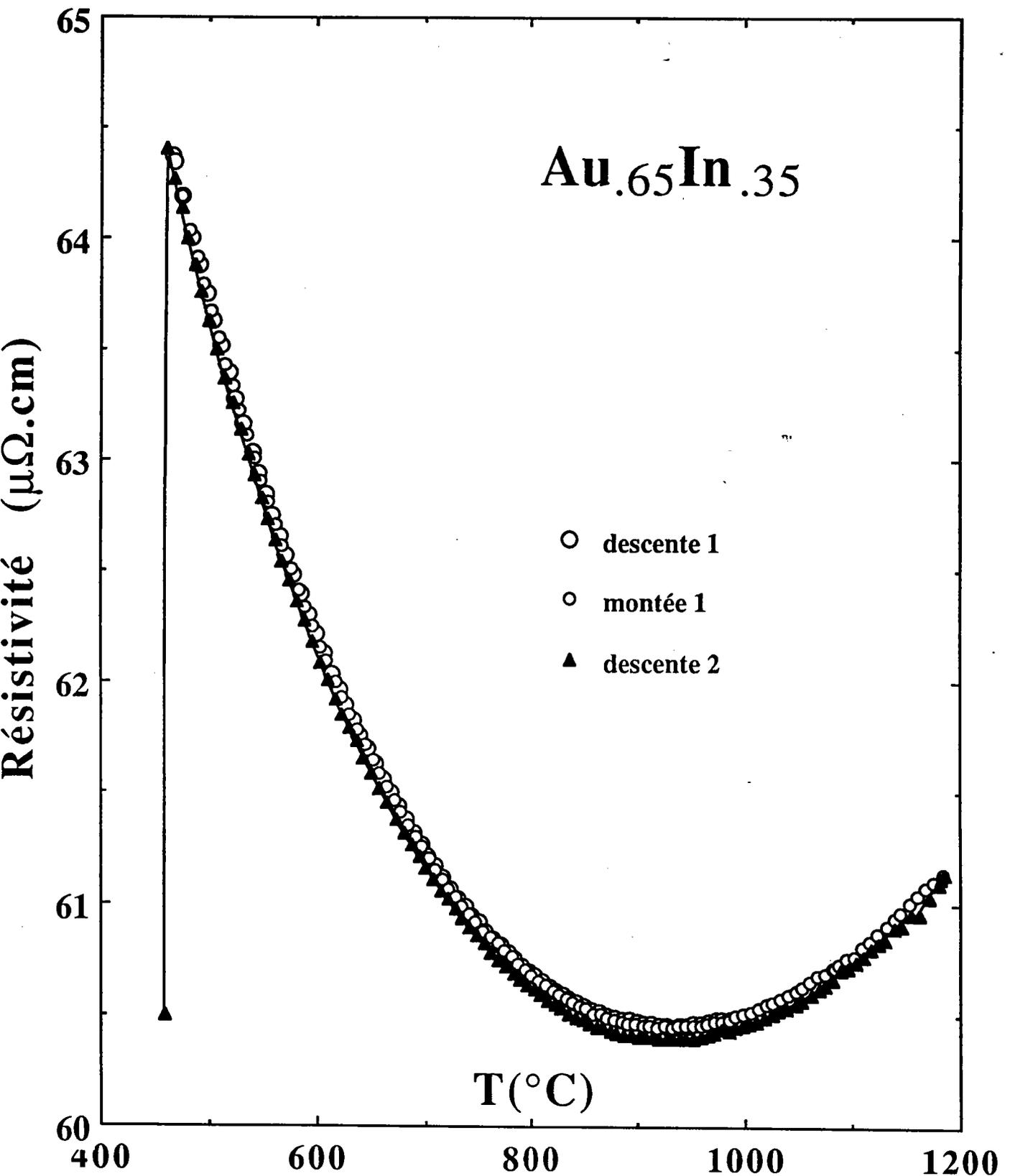


Figure f4.19: Résistivité électrique de l'alliages Au_{0.65}In_{0.35}, en fonction de la température en chauffe et en refroidissement.

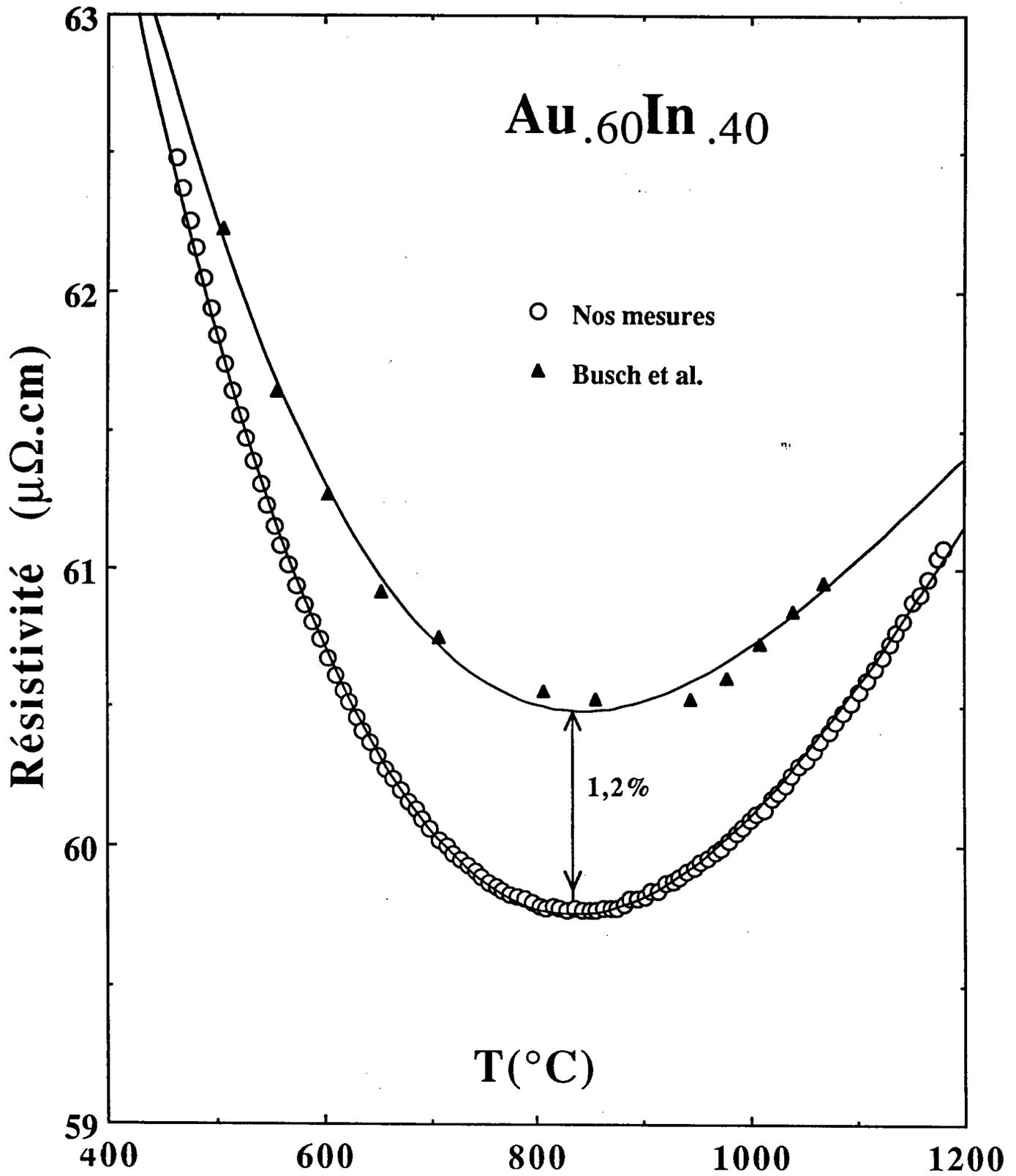


Figure f4.20: Comparaison des résistivités expérimentales.

IV. 4.2 Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques

Nous avons choisi de discuter nos résultats à $T=1100^{\circ}\text{C}$. Les valeurs expérimentales ainsi que celles calculées sont reportées dans les tableau T4.8 ci-dessous:

x_{In}	expérience	Slater $\eta_i=f(E)$	Kohn-Sham $\eta_i=f(E)$	Waseda η_i fixes	Dreir-Was η_i fixes
0,00	31,98	66,67	33,49	26,51	35,18
0,05	---	63,02	132,63	51,65	60,71
0,06	41,71	---	---	---	---
0,10	---	59,54	420,83	69,39	79,03
0,12	49,43	---	---	---	---
0,15	---	56,20	983,88	81,66	91,63
0,18	55,03	---	---	---	---
0,20	---	52,98	1046,71	89,17	98,90
0,24	58,61	---	---	---	---
0,25	---	49,86	745,97	92,51	101,52
0,30	60,23	46,84	525,74	92,55	100,40
0,35	60,79	43,91	388,48	90,32	96,85
0,40	60,57	41,05	295,09	86,77	92,00
0,45	---	38,26	227,64	82,58	86,67
0,46	60,08	---	---	---	---
0,50	---	35,54	176,96	78,23	81,34
0,51	59,39	---	---	---	---
0,55	---	32,87	138,42	73,97	76,28
0,60	---	30,25	108,85	69,92	71,62
0,65	57,93	27,68	85,94	66,17	67,39
0,70	57,44	25,16	67,99	62,71	63,56
0,75	---	22,69	53,72	59,54	60,12
0,80	55,96	20,26	42,21	56,64	57,02
0,85	---	17,87	32,79	53,98	54,20
0,90	55,04	15,51	24,95	51,54	51,67
0,95	---	13,20	18,34	49,31	49,36
1,00	54,99	10,92	12,68	47,24	47,24

Tableau T4.8: Résistivité ($\mu\Omega.\text{cm}$) expérimentale et calculée des alliages $\text{Au}_{1-x}\text{In}_x$ à $T=1100^{\circ}\text{C}$.

Les calculs sont effectués moyennant les mêmes hypothèses que pour les alliages étudiés précédemment.

Nous rappelons que les déphasages donnés par différents auteurs sont relativement loin les uns des autres, ce qui se traduit sur les propriétés de transport électronique.

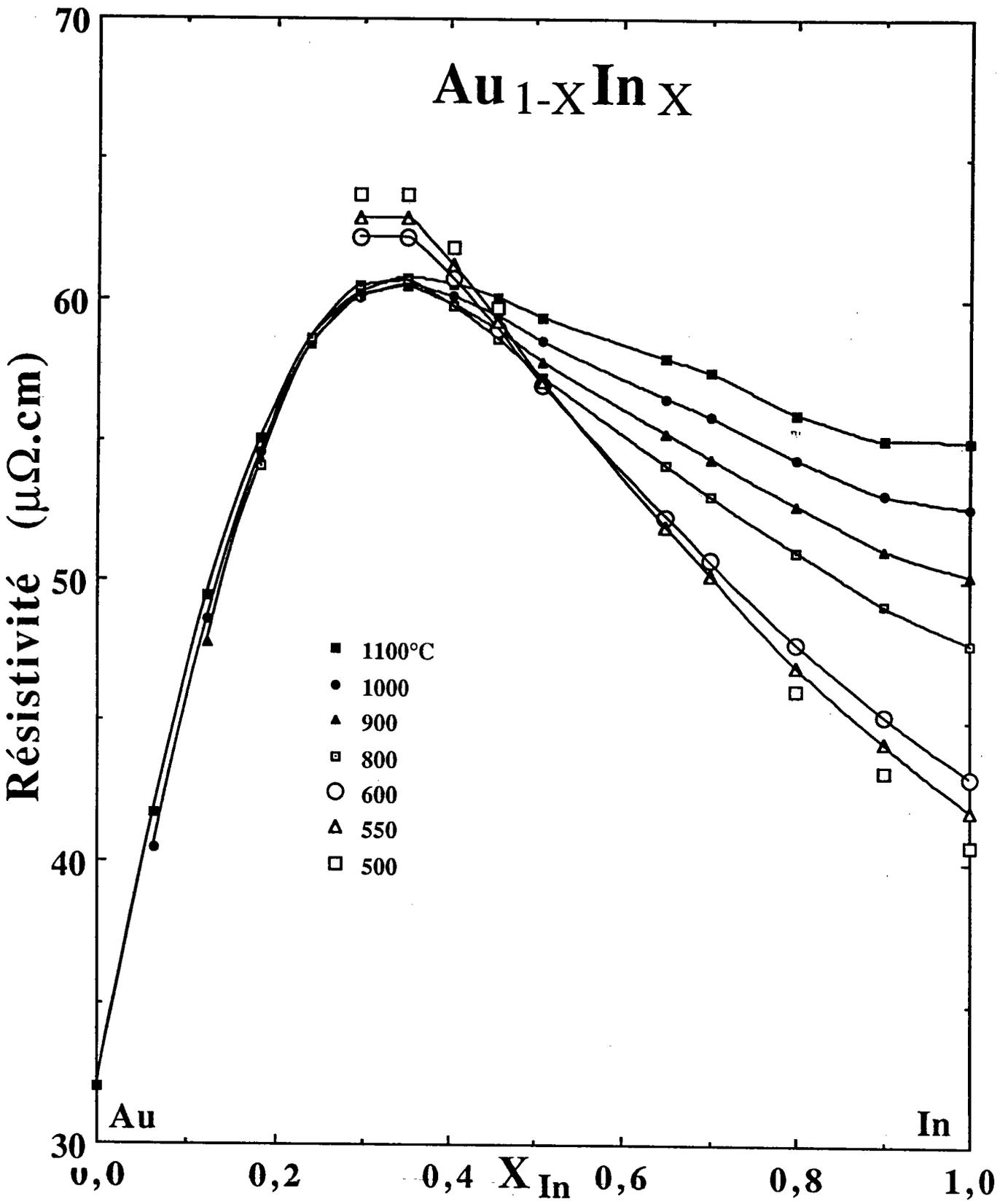


Figure f4.21: Isothermes de la résistivité des alliages Au-In.

L'alliage Au-In présente un maximum moins marqué que dans le cas de l'alliage Au-Ga. Ceci est dû à la fois à la diminution du maximum et à la résistivité plus élevée de l'indium pur par rapport à celle du gallium pur. Le maximum est également moins marqué que pour le système Au-Ge. Il apparaît à une concentration de 25% atomique d'indium. Le maximum correspond à 160% de la valeur interpolée linéairement entre les résistivités des corps purs.

Comme précédemment, nous avons effectué le calcul dans cinq cas de figure. Nous avons d'abord calculé la résistivité avec les déphasages de Waseda [1980] et de Dreirach et al. [1972] avec énergie de fond de bande et masse effective. Ne disposant que de la valeur des déphasages à l'énergie de Fermi des corps purs, nous les avons gardés constants dans le cas de l'alliage. Les courbes obtenues sont voisines. Elles présentent toutes deux un maximum vers 25% atomique d'indium, ce qui est très proche de la valeur expérimentale. Par contre, le maximum est sensiblement plus élevé que celui correspondant à la mesure.

Ainsi le maximum expérimental est voisin de $60\mu\Omega\cdot\text{cm}$, tandis que celui de Waseda est proche de $90\mu\Omega\cdot\text{cm}$ et celui de Dreirach et al. de $100\mu\Omega\cdot\text{cm}$.

Nous avons calculé, de la même manière que pour les systèmes précédents, la résistivité à l'aide des déphasages dépendant de l'énergie et représenté sur la figure f4.22bis le résultat de ce calcul avec l'échange de Slater et sur la figure f4.23 celui obtenu avec Kohn-Sham. Dans le premier cas, le résultat est pratiquement une interpolation linéaire des valeurs des corps purs. L'ordre de grandeur est respecté mais les résultats ne peuvent pas être considérés comme bons. Avec l'échange de Kohn-Sham, la courbe passe par un maximum extrêmement élevé ($>1000\mu\Omega\cdot\text{cm}$) qui correspond au passage de l'énergie de Fermi dans la résonance du paramètre η_2 . Ce résultat doit être rejeté.

Nous avons également considéré qu'il pouvait y avoir un décalage de l'énergie de Fermi obtenue à partir de la densité d'état de Lloyd. Nous avons calculé ce décalage de façon à ce que la valeur de la résistivité calculée soit ajustée sur la résistivité des corps purs à la température considérée (1100°C différente de celle des corps purs). Cela conduit à la valeur E_{F1} et E_{F2} .

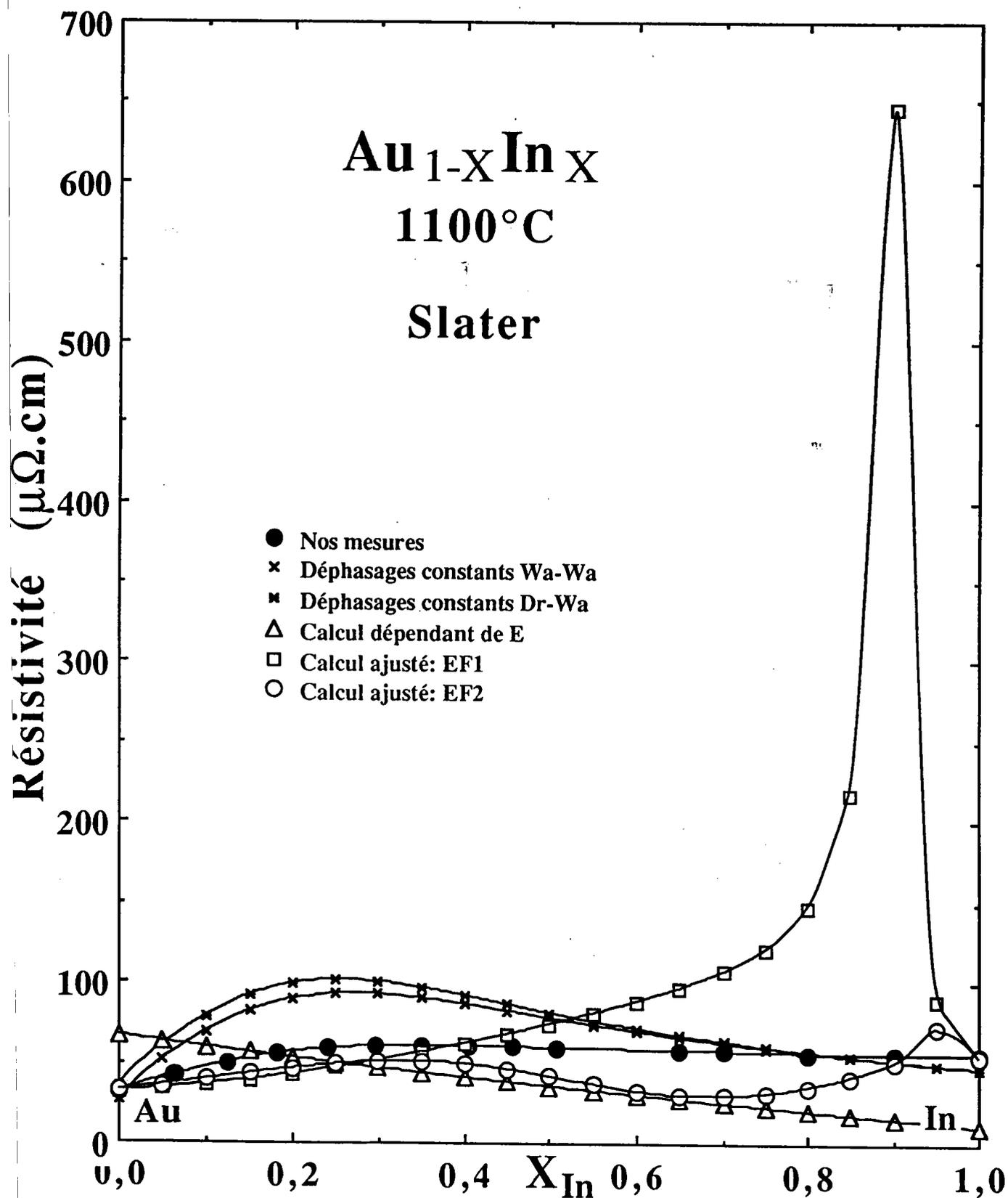


Figure f4.22: Résistivité en fonction de la concentration calculée avec trois séries de déphasages et correction pour $\alpha=1$.

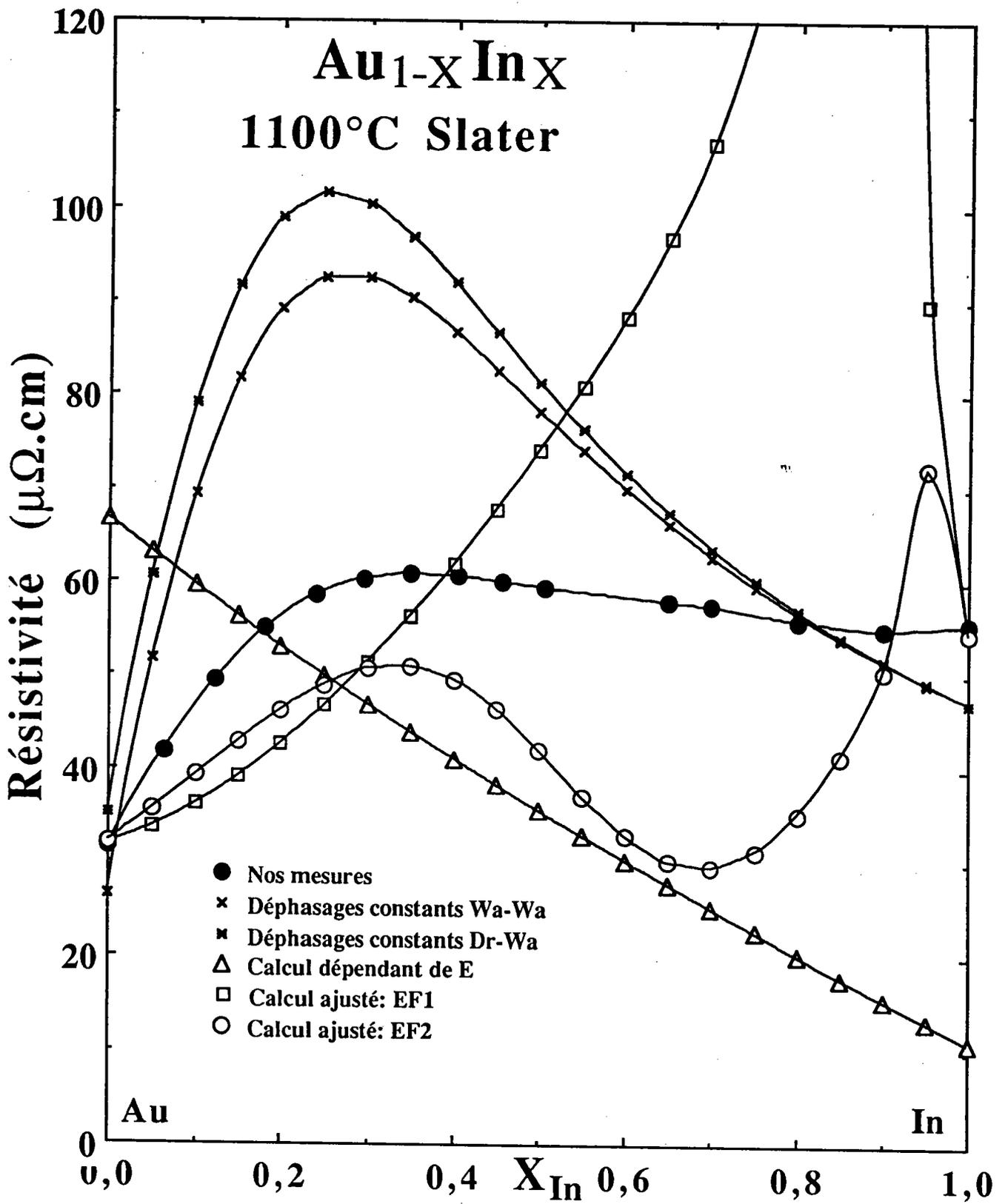


Figure f4.22bis: f4.22 en échelle dilatée.

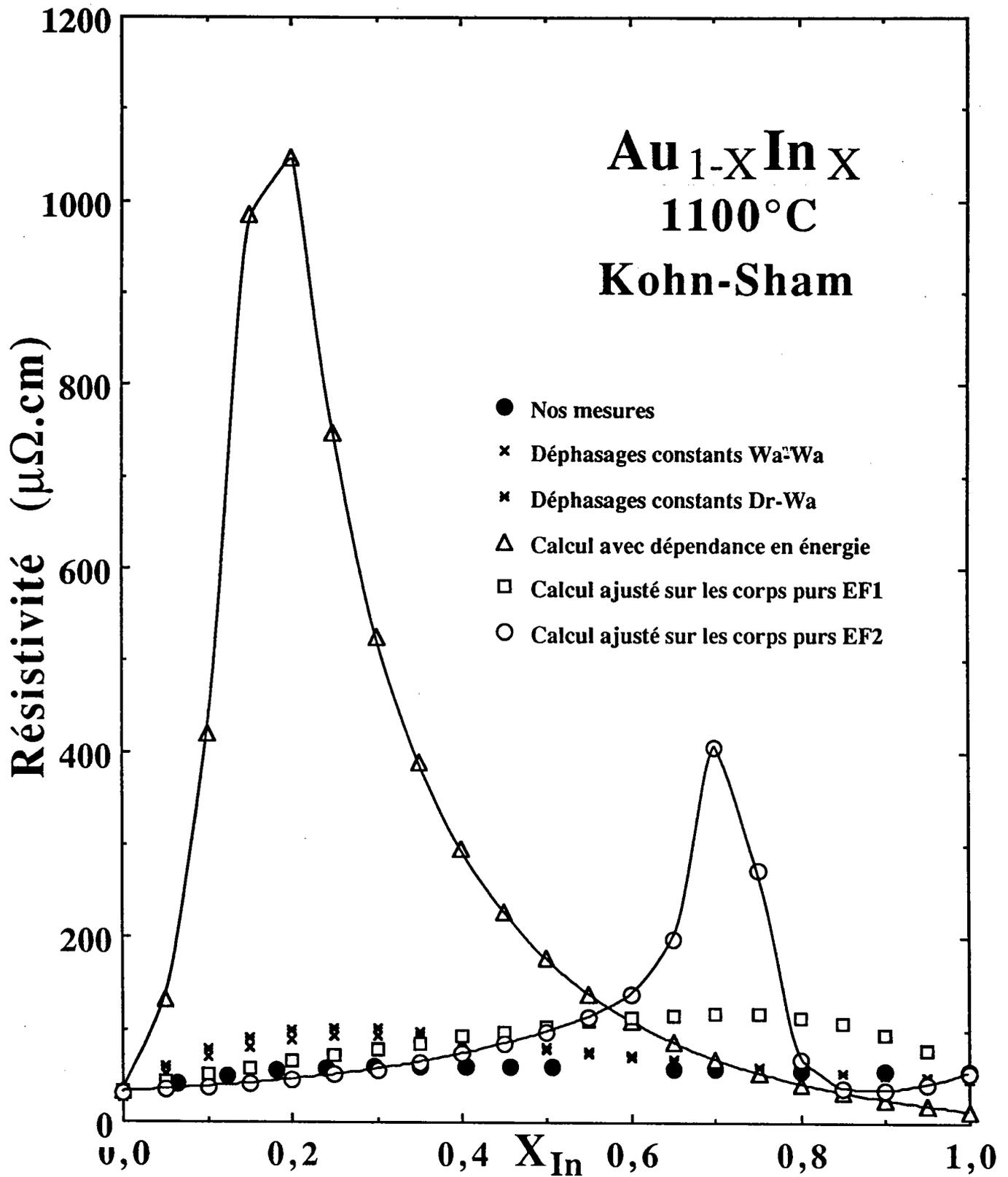


Figure f4.23: Résistivité en fonction de la concentration calculée avec trois séries de déphasages et correction pour $\alpha=2/3$.

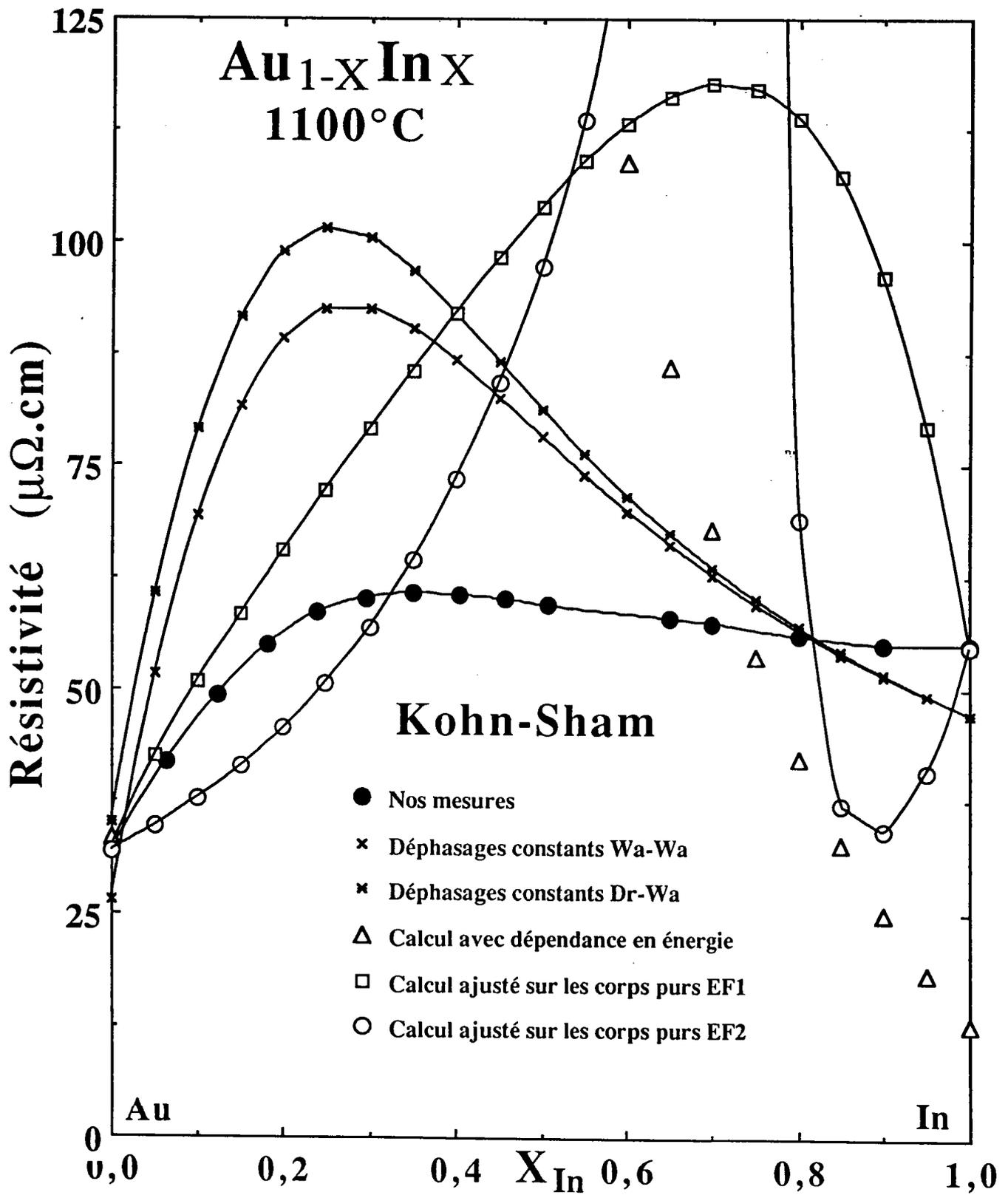


Figure f4.23bis: Résultats de la figure f4.23 représentés en échelle dilatée.

Nous avons représenté les résultats de ces calculs sur les figures f4.22 et f4.22bis (échelle dilatée) avec l'échange de Slater et sur les figures f4.23 et f4.23bis (échelle dilatée) en utilisant l'échange de Kohn-Sham.

Avec l'échange de Slater et E_{F1} (0,36Ryd) pour Au et $E_F=0,145$ Ryd pour l'indium, la courbe passe par un maximum très marqué du côté riche en indium. Les résultats nous semblent aberrants du fait de la valeur aberrante du nombre d'électrons de conduction obtenue pour l'indium pur ($N_c=0,39$). La courbe avec E_{F2} ne nous semble pas plus raisonnable. Il serait utile de refaire des calculs de déphasages en disposant d'autres données sur la structure $g(r)$ de l'indium pur et de la densité d'état expérimentale.

Il semblerait que Waseda ait également rencontré de telles difficultés si l'on en croit la valeur anormalement élevée de l'énergie du fond de bande de l'indium (-0,247Ryd).

Dans le cas du coefficient d'échange de Kohn-Sham, les résultats sont de même nature.

Nous avons représenté sur les figures f4.24 et f4.24bis avec l'échange de Slater et sur f4.25 et f4.25bis avec l'échange de Kohn-Sham le coefficient de température de la résistivité (Table T4.9) calculé dans les mêmes conditions. Les mêmes conclusions peuvent être tirées. Il semblerait que les résultats les plus raisonnables soient ceux obtenus avec les déphasages de Waseda et Dreirach avec une interrogation sur la méthode et la raison du choix de l'énergie de fond de bande et la masse effective.

x_{In}	expérience	Slater	Kohn-Sham	Was-Was	Dreir-Was
0,00	0,0152	-0,002	-0,001	0,008	0,011
0,05	---	-0,003	-0,060	0,008	0,010
0,06	0,0120	---	---	---	---
0,10	---	-0,003	-0,290	0,005	0,005
0,12	0,0082	---	---	---	---
0,15	---	-0,003	-0,165	0,001	-0,001
0,18	0,0052	---	---	---	---
0,20	---	-0,003	0,613	-0,004	-0,007
0,24	0,0029	---	---	---	---
0,25	---	-0,004	0,493	-0,006	-0,010
0,30	0,0027	-0,004	0,247	-0,006	-0,009
0,35	0,0034	-0,004	0,121	-0,004	-0,07
0,40	0,0053	-0,004	0,052	-0,002	-0,004
0,45	---	-0,004	0,023	0,001	-0,000
0,46	0,0073	---	---	---	---
0,50	---	-0,003	0,011	0,003	0,002
0,51	0,0092	---	---	---	---
0,55	---	-0,003	0,006	0,005	0,005
0,60	---	-0,003	0,004	0,006	0,006
0,65	0,0149	-0,003	0,003	0,007	0,007
0,70	0,0166	-0,003	0,002	0,008	0,008
0,80	0,0188	-0,003	0,001	0,009	0,009
0,90	0,0197	-0,002	-0,001	0,009	0,009
1,00	0,0239	-0,002	-0,002	0,009	0,009

Tableau T4.9: Coefficients de température expérimentaux et calculés (sans correction) des alliages $Au_{1-x}In_x$ à $T=1100^\circ C$.

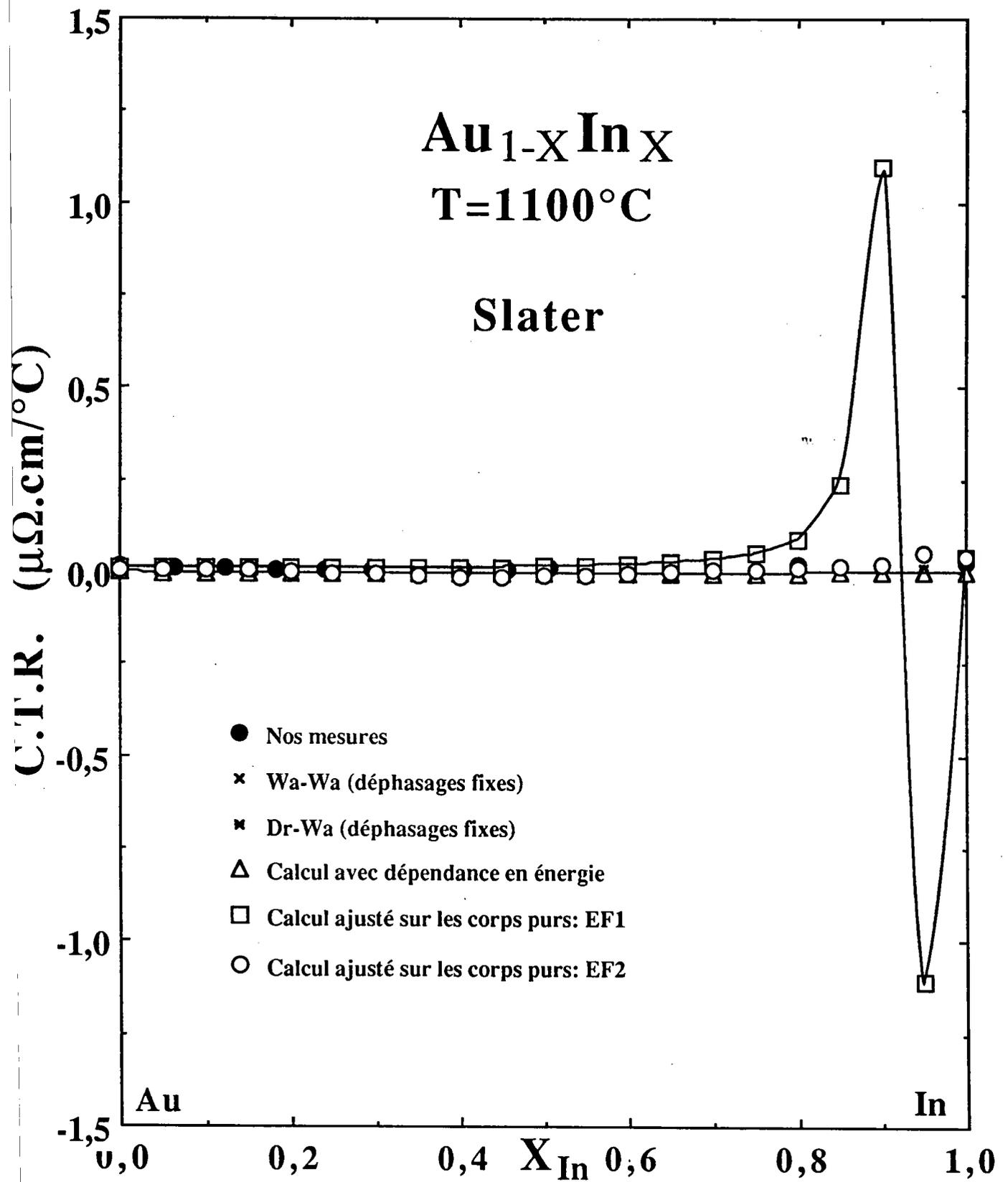


Figure f4.24: C.T.R. des alliages liquides Au-In avec les différents déphasages et correction à l'aide de ΔE_F pour $\alpha=1$.

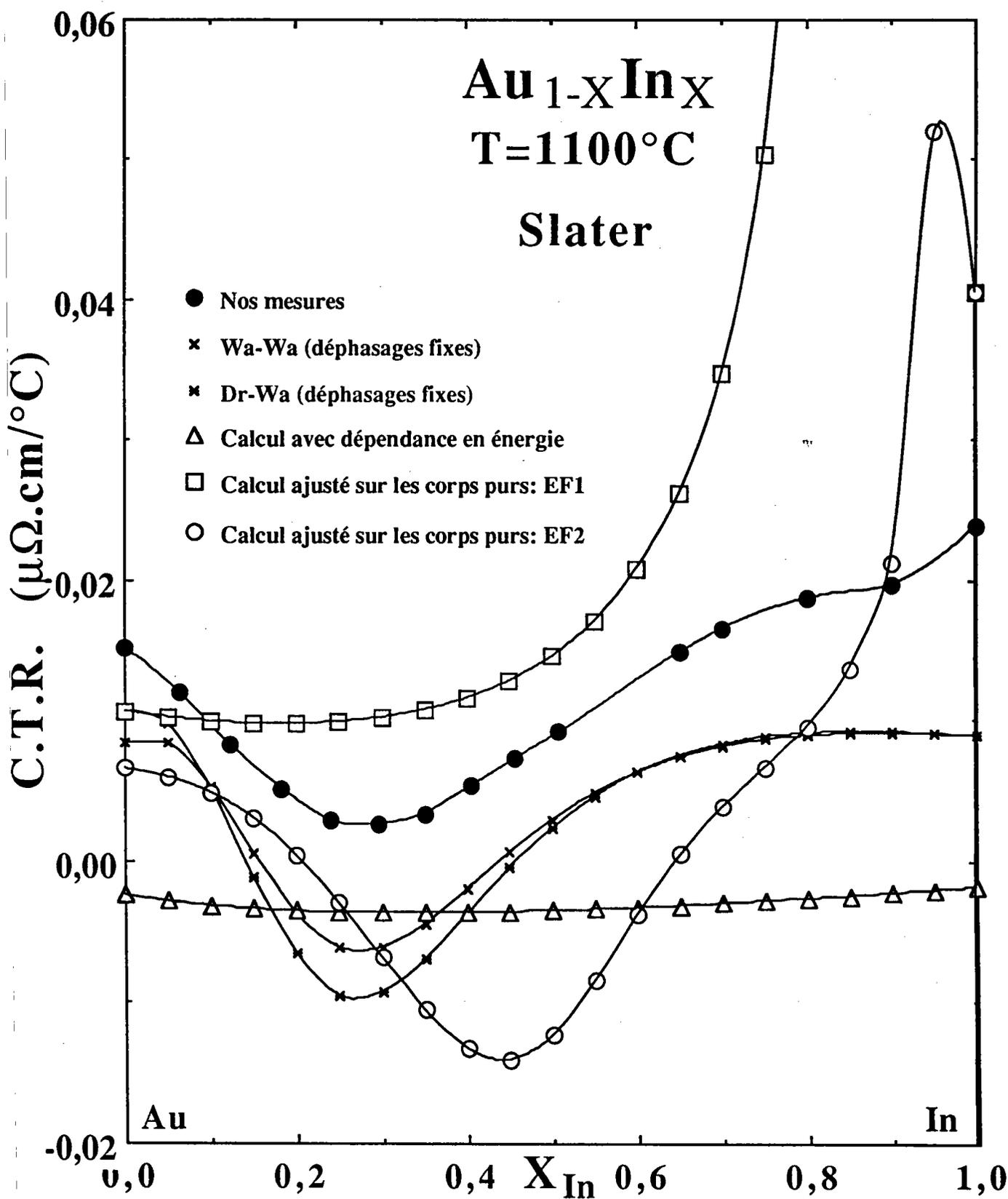


Figure f4.24bis: Résultats de la figure f4.24 en échelle dilatée.

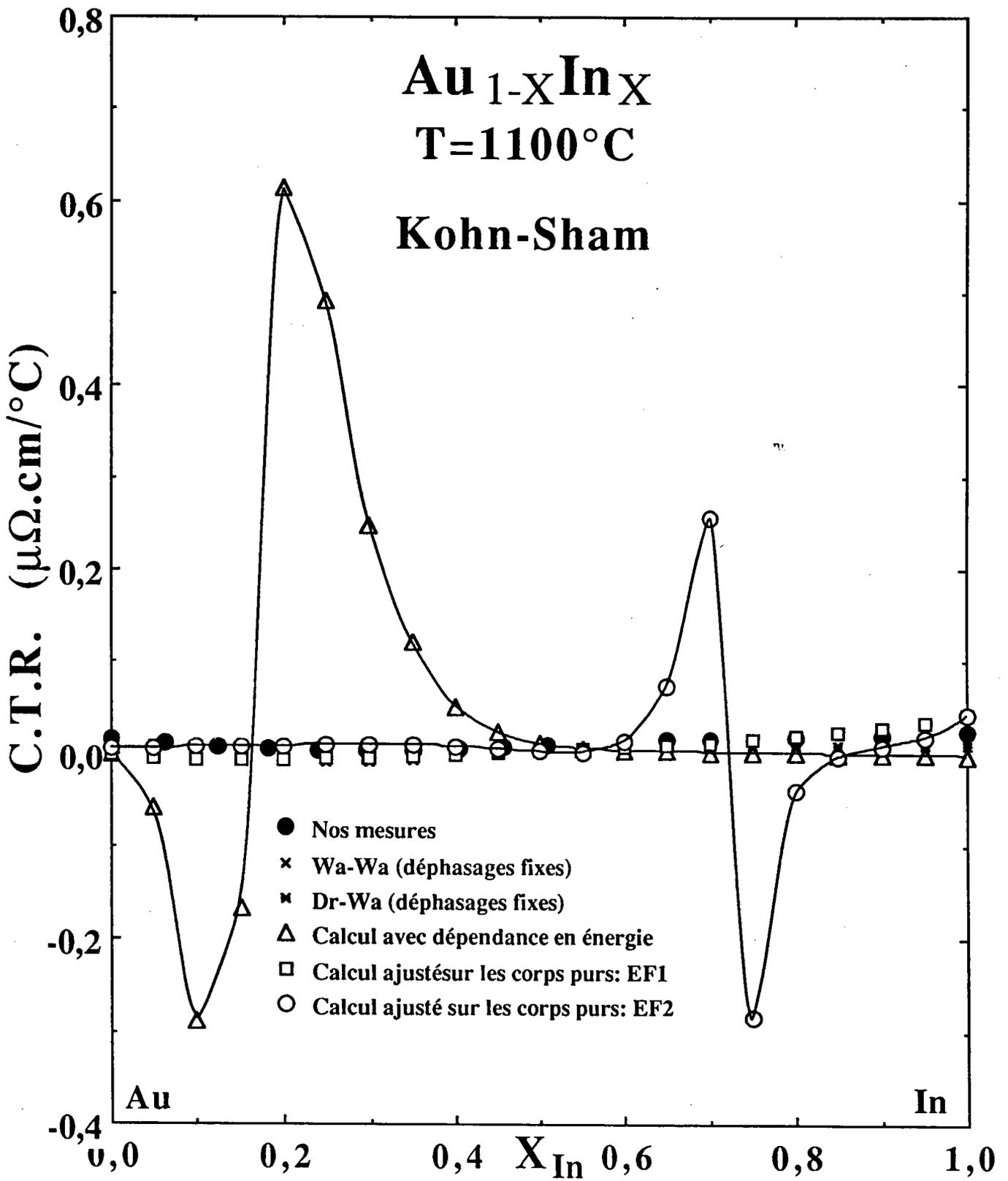


Figure f4.25: C.T.R. des alliages liquides Au-In expérimental et calculé avec les différents déphasages et correction à l'aide de ΔE_F pour $\alpha=2/3$.

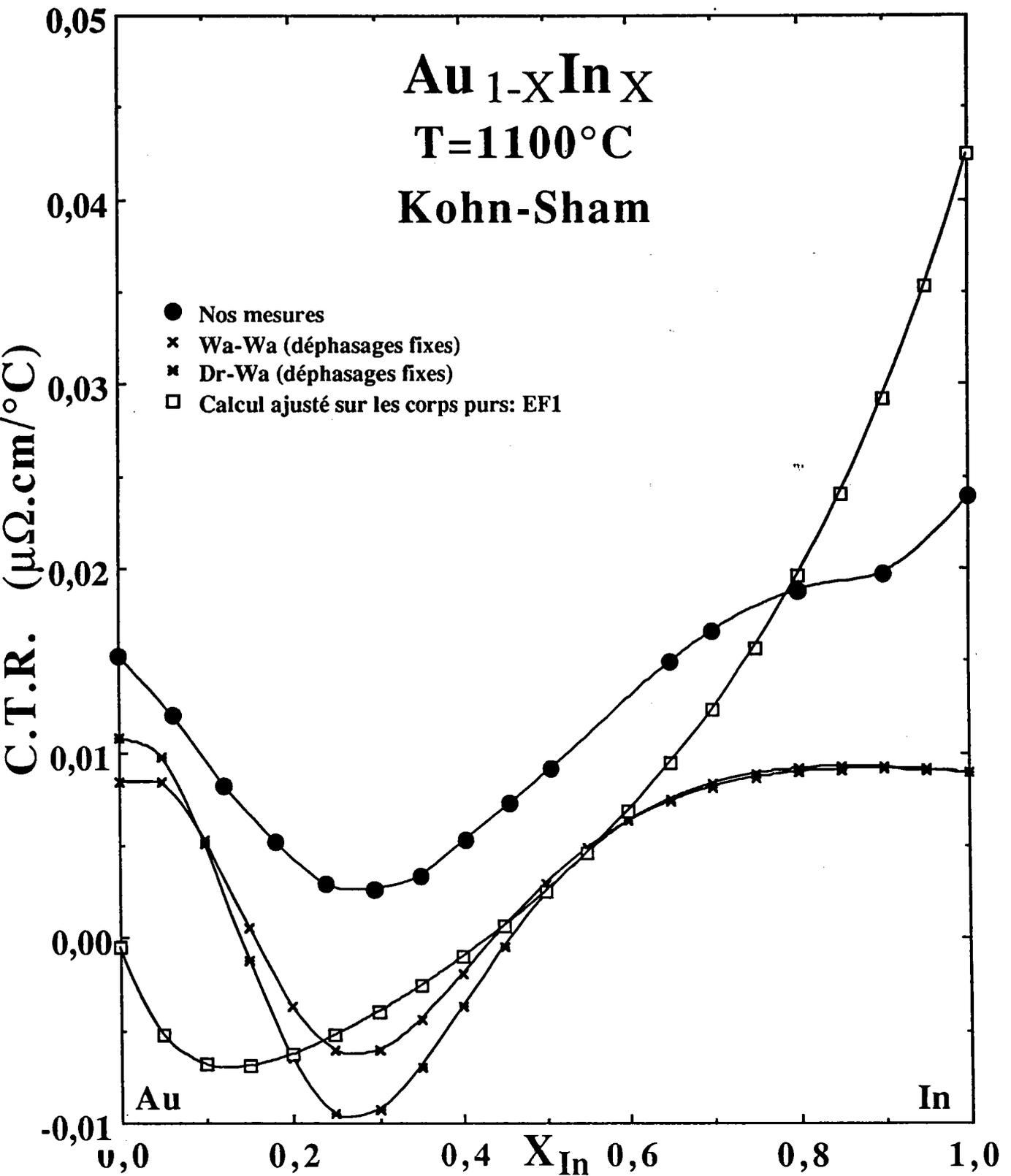


Figure f4.25bis: Résultats de la figure f4.25 en échelle dilatée.

IV. 5 LA RÉSISTIVITÉ DE L'ALLIAGE Au-Sb

IV. 5.1 Résultats expérimentaux

La résistivité électrique des alliages $Au_{1-x}Sb_x$ a été mesurée en utilisant des cellules en silice fondue décrite dans le chapitre II, et ceci sur toute la plage de concentration, du liquidus à 1200°C .

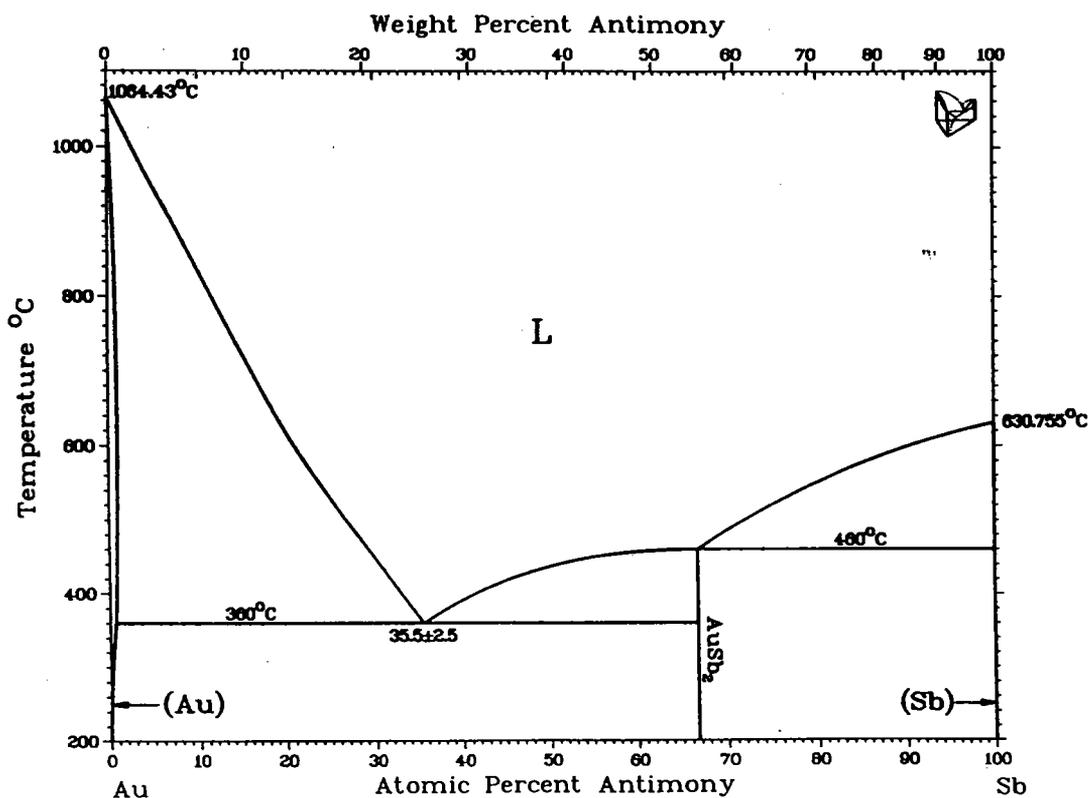


Figure f4.04: Diagramme de phase du système Au-Sb [Massalski et al. 1990]

Les alliages ont été obtenus en mélangeant de l'or et de l'antimoine purs (99,999%, Johnson Matthey). Les données des alliages riches en or, jusqu'à 30% at. d'antimoine, ont été prises manuellement avec un pas de 10 à 20 °C, le reste des données était pris d'une manière continue et automatique.

À cause du chevauchement des courbes représentant la résistivité en fonction de la température dans la région de concentration $0,3 \leq x_{Sb} \leq 0,6$, nous les avons représenté sur deux figures distinctes. La figure f4.26 représente le côté riche en or jusqu'à $x_{Sb}=0,3$ et les figures f4.27 et f4.27bis représentent le côté riche en antimoine $0,35 \leq x_{Sb} \leq 1$ sur une échelle dilatée.

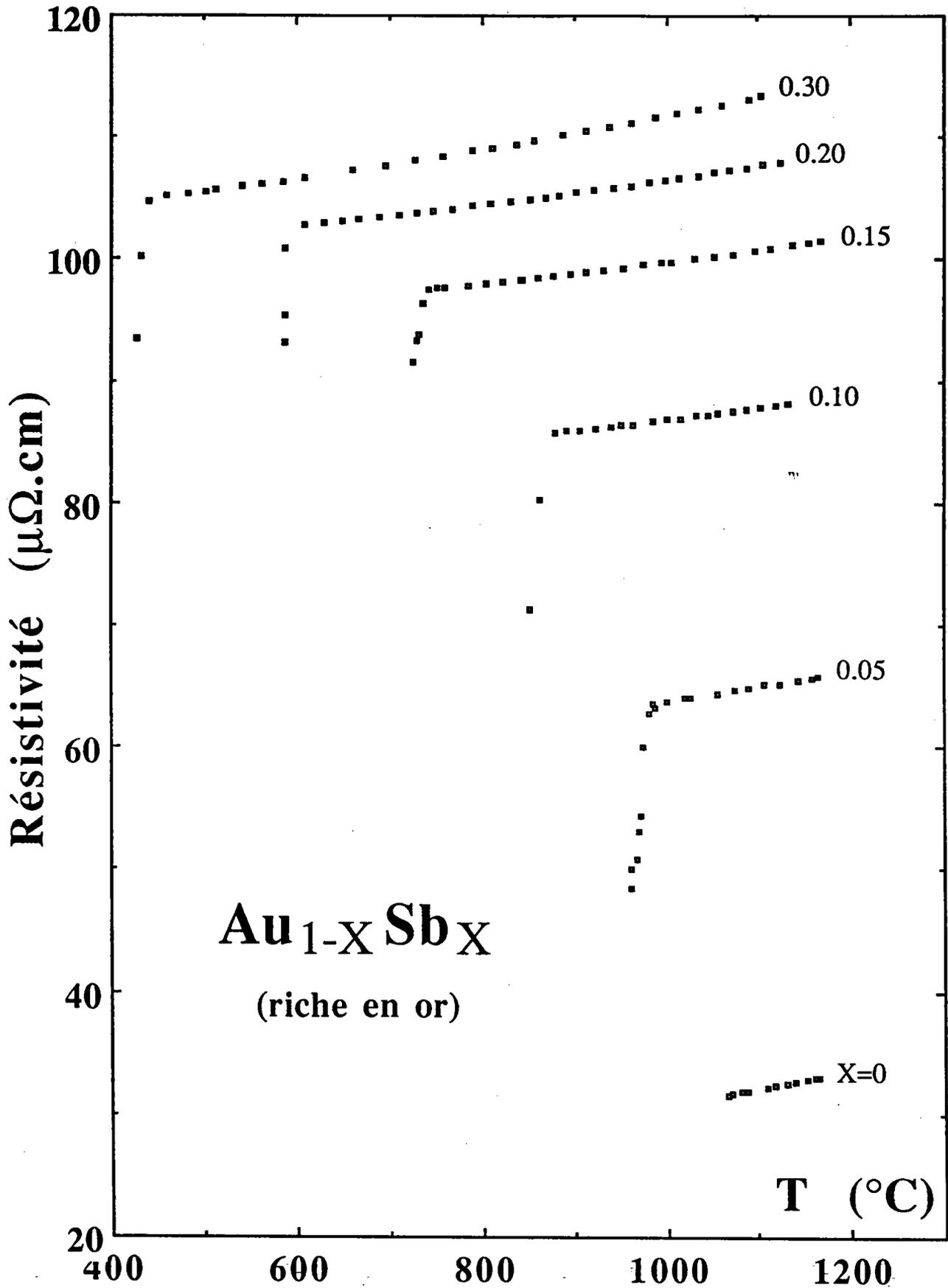


Figure f4.26: Résistivité électrique des alliages Au-Sb, riches en or, en fonction de la température.

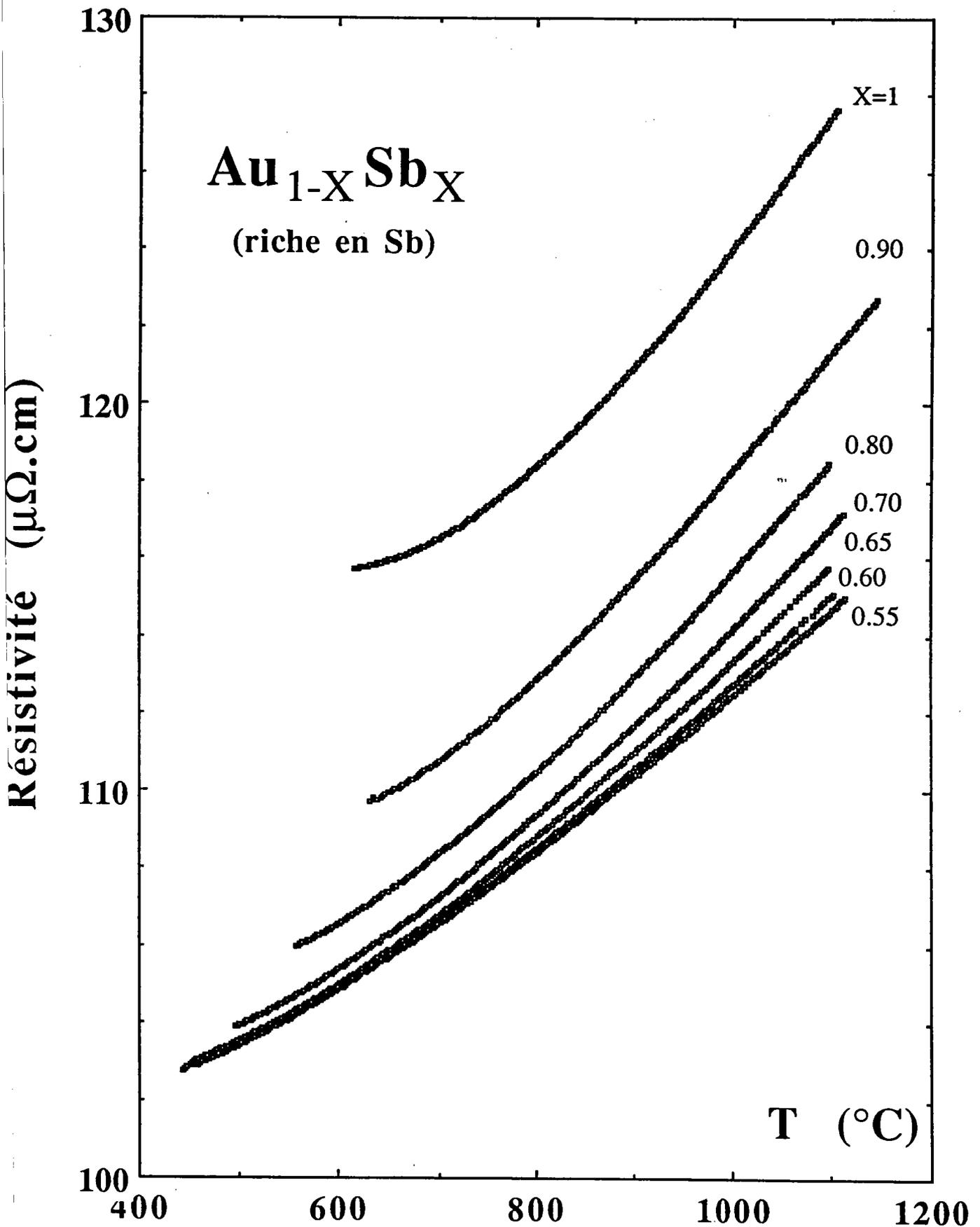


Figure f4.27: Résistivité électrique des alliages Au-Sb, riches en antimoine, en fonction de la température.

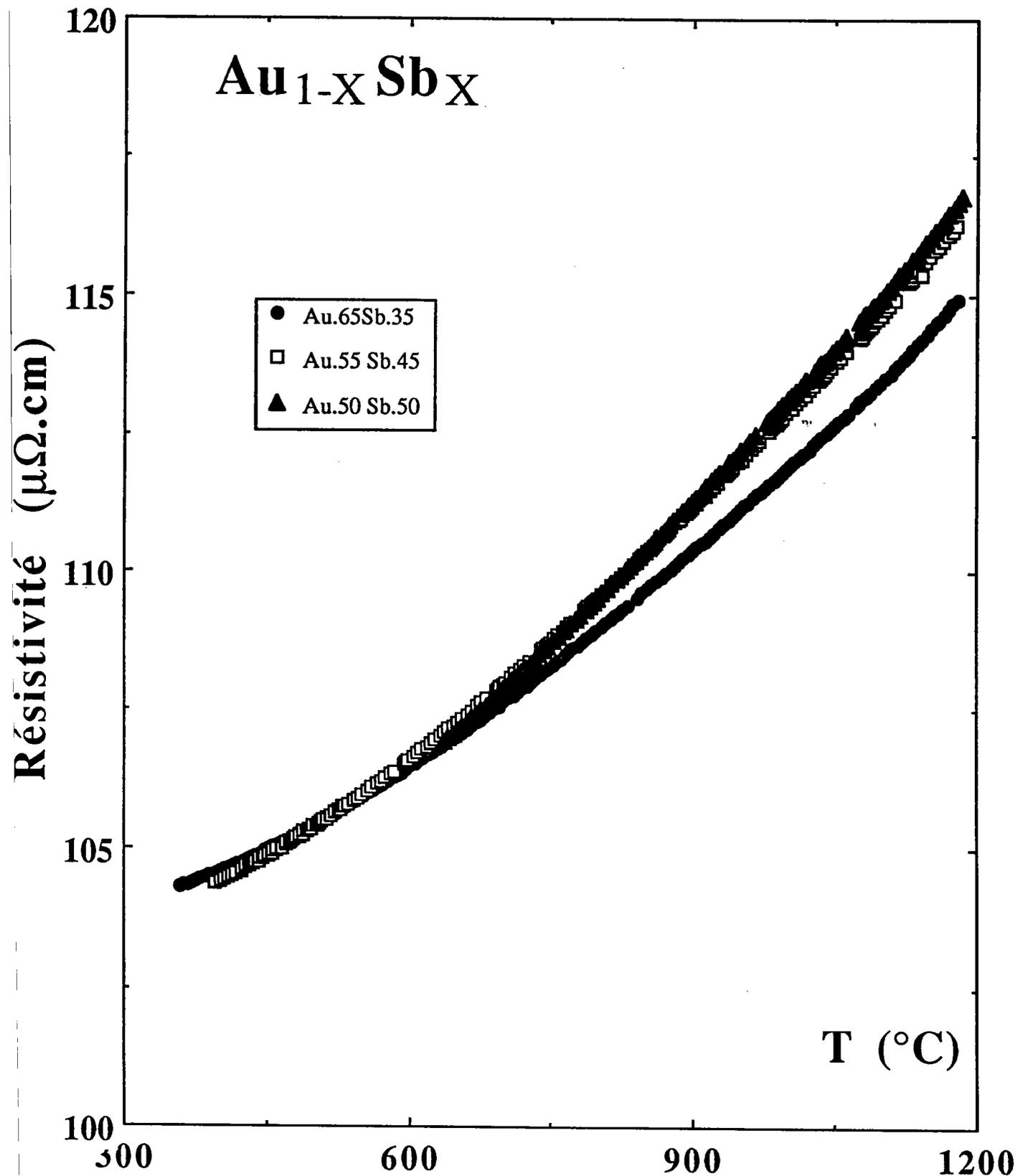


Figure f4.27bis: Résistivité électrique des alliages Au-Sb, $x_{\text{Sb}}=0,35$ à $0,50$.

À cause des risques de casse de la cellule à haute température lors de la solidification, la plage exploitée sur le côté riche en or est très restreinte. Nous remarquons que la résistivité varie linéairement avec la température jusqu'à $x_{Sb}=0,1$, ce comportement se perd avec le rajout de l'antimoine qui impose progressivement son caractère parabolique. Cependant le coefficient de température (C.T.R.) reste toujours positif.

La variation des résistivités expérimentales en fonction de la température a été ajustée par des polynômes de degré donnant le meilleur coefficient de corrélation soit $r=1,000$. Les coefficients de ces polynômes sont donnés dans le tableau T4.10 pour toutes les compositions.

x_{Sb}	a_0 ($\mu\Omega.cm$)	$a_1.10^3$ ($\mu\Omega.cm.^{\circ}C^{-1}$)	$a_2.10^6$ ($\mu\Omega.cm.^{\circ}C^{-2}$)
0,00	15,984	14,657	---
0,05	51,474	12,275	"
0,10	81,676	1,0131	4,1324
0,15	94,582	0,7098	4,4503
0,20	99,630	2,5180	4,3608
0,30	102,10	2,6914	5,9418
0,35	102,14	3,5568	6,1564
0,40	101,70	4,5869	6,0763
0,45	101,19	5,2829	6,3908
0,50	99,512	8,3109	5,2679
0,55	98,589	5,8396	8,0122
0,60	98,343	5,8102	8,5657
0,65	98,581	4,7573	9,9881
0,70	98,963	4,1489	11,038
0,80	101,66	-0,57049	14,518
0,90	104,65	-2,4842	16,054
1,00	120,30	-26,198	29,857

Tableau T4.10: Coefficients des polynômes ajustant la résistivité des alliages $Au_{1-x}Sb_x$: $\rho = a_0 + a_1.T + a_2T^2$.

Les discontinuités situées au début de certaines courbes sur la figure f4.26 sont dues aux solidifications partielles des alliages considérés. Il est à noter que les températures de transition et la forme (le sens) des discontinuités permettent de reproduire le détail du diagramme de phase [Massalski,1990] qui montre un eutectique profond à $x_{Sb}=0,36$ et un péritectique qui correspond à la composition $AuSb_2$. Un moyen de contrôler la manière dans laquelle les précipitations se forment en refroidissement. la précipitation de l'or ($0 \leq x_{Sb} \leq 0,36$) comme pour le composé $AuSb_2$ ($0,36 \leq x_{Sb} \leq 0,66$) a toujours le même effet sur la résistivité. Lors de la solidification, la résistivité décroît.

Cependant, la précipitation de l'antimoine se produit dans le côté riche en Sb ($0,67 \leq x_{Sb} \leq 1$) induisant une tendance vers une résistivité élevée, ce qui est une caractéristique de l'antimoine pur.

Nous nous attendions à ce que le système Au-Sb appartienne à la même classe d'alliages. En effet, la figure f4.28 illustre d'une manière claire cette caractéristique, c'est à dire une croissance très rapide de la résistivité avec des dilutions relativement faibles en antimoine ($x_{Sb} \leq 0,2$). Juste après ($0,2 \leq x_{Sb} \leq 0,7$), on constate, au lieu d'un maximum prononcé de la résistivité, un palier avec un point d'inflexion à une composition intermédiaire. Ce palier est dû à la résistivité élevée de l'antimoine pur. Ce comportement n'est pas caractéristique de l'ensemble des alliages noble-antimoine. Ainsi la résistivité mesurée par Mian et al. pour l'alliage Cu-Sb présente un maximum assez bien défini (cf. f4.29). L'isotherme $T=500^\circ\text{C}$ montre le cas où ce palier est pratiquement horizontal. Les courbes de la résistivité en fonction de la température des films Au-Sb [Häussler 1979] ne sont pas comparables en amplitude, mais la forme principale reste la même. Elles montrent aussi une pente importante aux faibles concentrations de Sb et un point d'inflexion au environ de $x_{Sb} \approx 0,5$.

Quant au coefficient de température de la résistivité des alliages $\text{Au}_{1-x}\text{Sb}_x$, les résultats seront présentés et comparés aux valeurs théoriques dans le paragraphe suivant.

IV. 5.2 Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques

Notre discussion théorique sera faite à $T=1100^\circ\text{C}$, la température pour laquelle tous les alliages sont liquides et les résultats sont directement comparables pour toutes les compositions. Les valeurs expérimentales ainsi que celles calculées sont reportées dans le tableau T4.11 ci-dessous.

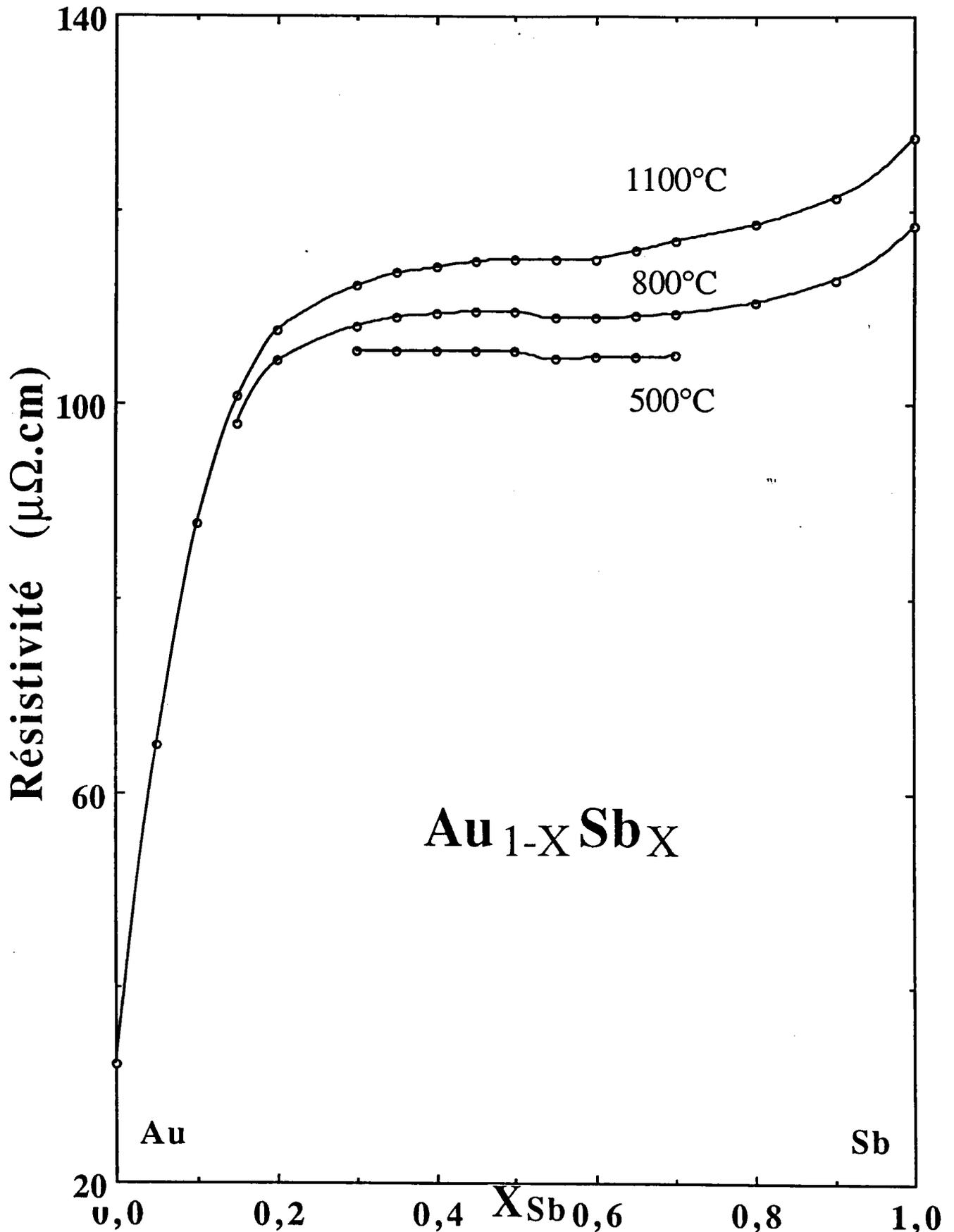


Figure f4.28: Résistivité électrique des alliages (liquides et amorphes) Au-Sb en fonction de la concentration.

x_{Sb}	expérience	Slater	Kohn-Sham	Waseda	Dreir-Ball
0,00	32,10	66,67	33,49	26,51	35,18
0,05	64,93	68,97	372,10	133,94	192,28
0,10	87,79	71,92	1075,5	182,14	234,45
0,15	100,75	75,01	658,17	199,50	243,00
0,20	107,67	77,99	479,13	196,91	235,97
0,30	112,16	83,07	287,63	171,40	207,96
0,35	113,50	85,10	225,31	159,48	194,77
0,40	114,10	86,78	182,52	149,60	183,19
0,45	114,73	88,14	153,46	141,73	173,31
0,50	115,00	89,20	133,17	135,41	164,83
0,55	114,94	89,98	118,37	130,38	157,64
0,60	115,02	90,51	107,04	126,29	151,45
0,65	115,80	90,83	98,00	122,98	146,15
0,70	116,81	90,96	90,50	120,24	141,55
0,80	118,52	90,74	78,49	116,06	134,09
0,90	121,32	89,99	68,98	113,06	128,33
1,00	127,45	88,86	61,04	110,85	123,84

Tableau T4.11: Résistivité expérimentale et calculée des alliages $Au_{1-x}Sb_x$ à $T=1100^\circ C$.

Comme précédemment, nous avons effectué les calculs avec les déphasages de la littérature, ceux ci étant maintenus constants.

Les résultats présentent des maxima très marqués à une concentration située entre 15 et 20% atomique d'antimoine. Le maximum atteint $200\mu\Omega.cm$ avec ceux de Dreirach et al. [1972] pour l'or et de Ballentine et al. [1977] pour l'antimoine à comparer à une valeur de l'ordre de $110\mu\Omega.cm$ pour la mesure.

Les résultats obtenus avec les déphasages dépendants de l'énergie sont une combinaison presque linéaire des résistivités calculées des corps purs.

Comme précédemment, nous avons ajusté l'énergie de Fermi sur la résistivité des corps purs.

Dans le cas de l'échange de Slater, l'énergie la plus élevée ($E_{F2}=0,77Ryd$) conduit (f4.29) à une interpolation pratiquement linéaire des résistivités des corps purs. Le calcul avec l'énergie la plus faibles donne une courbe qui nous semble relativement raisonnable. Elle est néanmoins située 60% au dessus de la valeur expérimentale.

Les courbes obtenues avec l'échange de Kohn-Sham (f4.30 et f4.30bis) présentent des maxima non physiques lorsque les déphasages dépendent de l'énergie et avec le décalage d'énergie conduisant à E_{F1} . Les résultats des calculs avec l'énergie E_{F2} sont trop faibles par rapport à l'expérience.

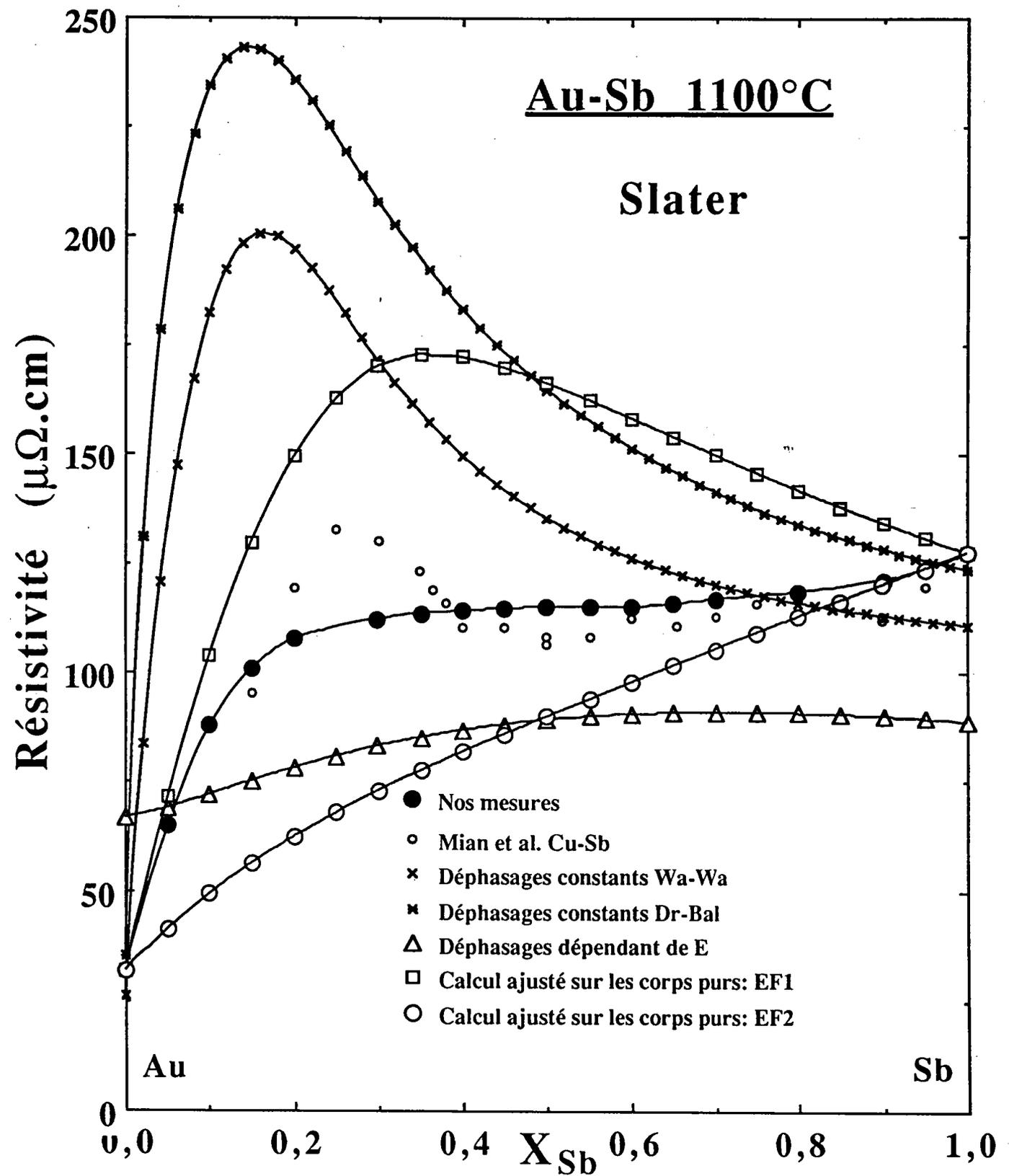


Figure f4.29: résistivité électrique des alliages Au-Sb mesurée et calculée.

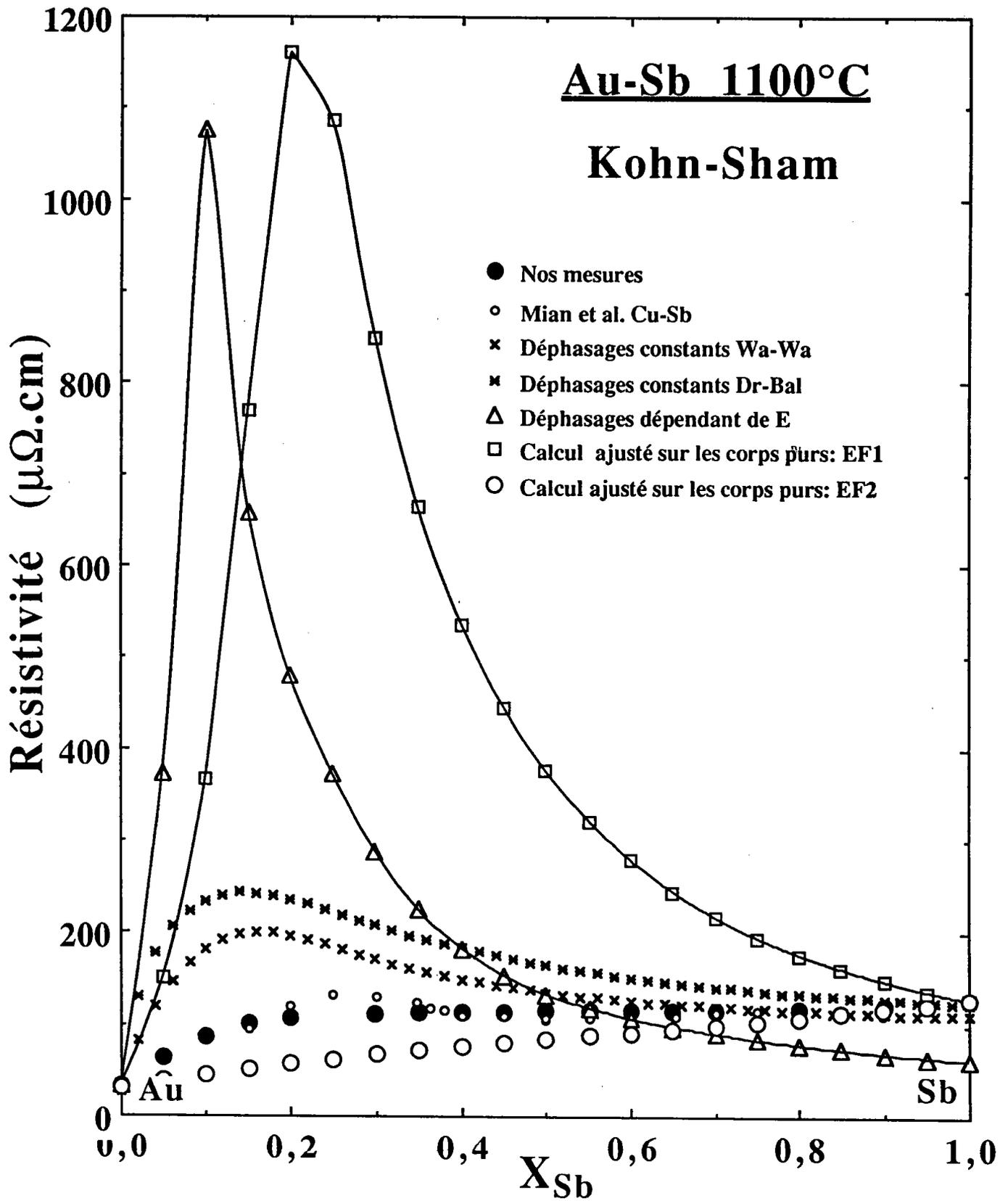


Figure f4.30: résistivité électrique des alliages Au-Sb mesurée et calculée.

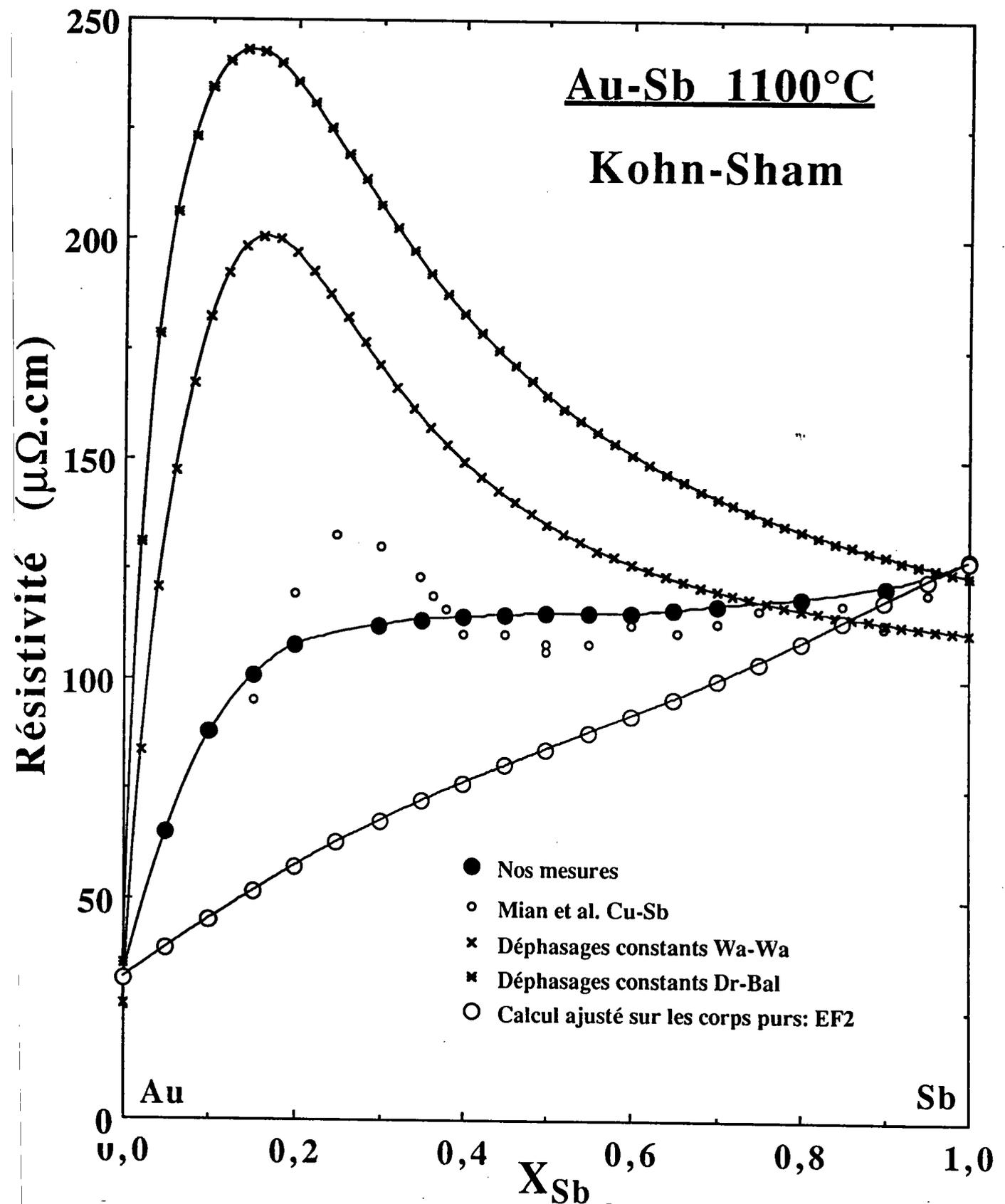


Figure f4.30bis: Résultats du cas $\alpha=2/3$ avec correction en échelle dilatée.

Le coefficient de température passe par un minimum vers 12% atomique d'antimoine. A cette composition, on constate un comportement similaire pour la susceptibilité magnétique. Häussler et al. [1979] ont constaté que dans le cas de l'amorphe AuSb, la mobilité de Hall présente une discontinuité pour 20% atomique d'antimoine.

Nous avons comparé le C.T.R. expérimental avec le C.T.R. calculé avec l'échange de Slater (f4.31) et de Kohn-Sham (f4.32 et f4.32bis: échelle dilatée) Les valeurs numériques sont regroupées dans le tableau T4.12 ci-dessous:

xSb	expérience	Slater	Kohn-Sham	Waseda	Dreir-Ball
0,00	0,0144	0,0107	-0,0005	0,0087	0,0112
0,05	0,0133	0,0086	-0,0490	0,0208	0,0477
0,10	0,0101	0,0038	-0,2023	0,0056	0,0293
0,15	0,0105	-0,0037	-0,4095	-0,0022	0,0191
0,20	0,0121	-0,0116	0,0584	0,0051	0,0219
0,30	0,0157	-0,0174	0,4202	0,0232	0,0333
0,35	0,0167	-0,0146	0,2515	0,0268	0,0361
0,40	0,0175	-0,0099	0,1346	0,0280	0,0372
0,45	0,0188	-0,0049	0,0690	0,0277	0,0374
0,50	0,0201	-0,0001	0,0361	0,0267	0,0368
0,55	0,0223	0,0041	0,0207	0,0252	0,0359
0,60	0,0231	0,0077	0,0138	0,0237	0,0347
0,65	0,0249	0,0107	0,0108	0,0224	0,0335
0,70	0,0267	0,0134	0,0096	0,0209	0,0322
0,80	0,0300	0,0177	0,0094	0,0183	0,0297
0,90	0,0327	0,0210	0,0104	0,0160	0,0273
1,00	0,0353	0,0236	0,0119	0,0142	0,0253

Tableau T4.12: Coefficients de température expérimentaux et calculés des alliages $Au_{1-x}Sb_x$ à $T=1100^\circ C$.

Le C.T.R. expérimental est toujours positif. Il passe par un minimum entre 10 et 15% atomique d'antimoine. Ce minimum n'est pas très marqué car cette courbe est représentée à $1100^\circ C$ (Une courbe à quelques degrés au dessus du liquidus aurait indiquée un minimum sensiblement plus profond).

Avec les déphasages fixes, le C.T.R. passe par un maximum très près de la composition de l'or pur puis par un minimum vers 15% atomique d'antimoine. Les allures des deux courbes sont voisines et décalées de 10 à $15n\Omega.cm/^\circ C$.

La courbe obtenue avec nos déphasages dépendant de l'énergie, avec l'échange de Slater, est pratiquement linéaire entre la valeur de l'or pur est celle de l'antimoine. Elle est décalée d'environ $15n\Omega.cm/^\circ C$ par rapport à l'expérience et ne présente pas de minimum.

Avec un décalage d'énergie conduisant à E_{F1} , l'allure de la courbe est voisine de celle de la courbe expérimentale. Le minimum est néanmoins beaucoup plus prononcé et sa position est décalée vers des compositions plus riches en antimoine ($\approx 30\%$ at. d'antimoine). Avec E_{F2} , l'allure est très voisine de celle de l'expérience, mais décalée de 15 à $20\text{n}\Omega.\text{cm}/^\circ\text{C}$.

Avec l'échange de Kohn-Sham, le C.T.R. passe par deux extréma pour les déphasages dépendant de l'énergie et ceux corrigés par E_{F1} .

Le seul calcul qui ne soit pas totalement non physique est celui avec E_{F2} bien que représentant moins bien la réalité que dans le cas de l'échange de Slater.

IV. 6 Discussion générale des résultats et conclusions

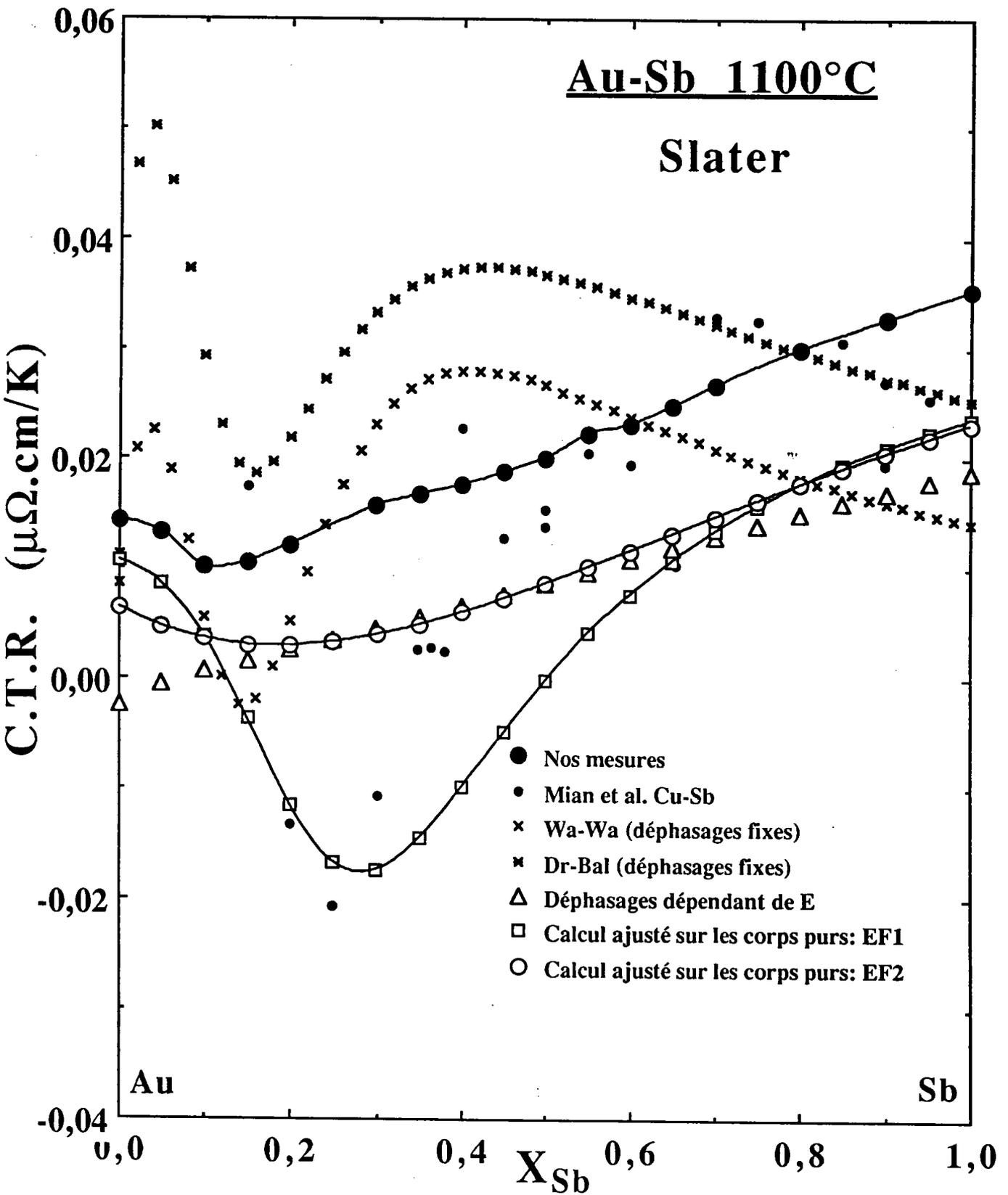


Figure f4.31: C.T.R. mesuré et calculé à l'aide des déphasages (Slater)

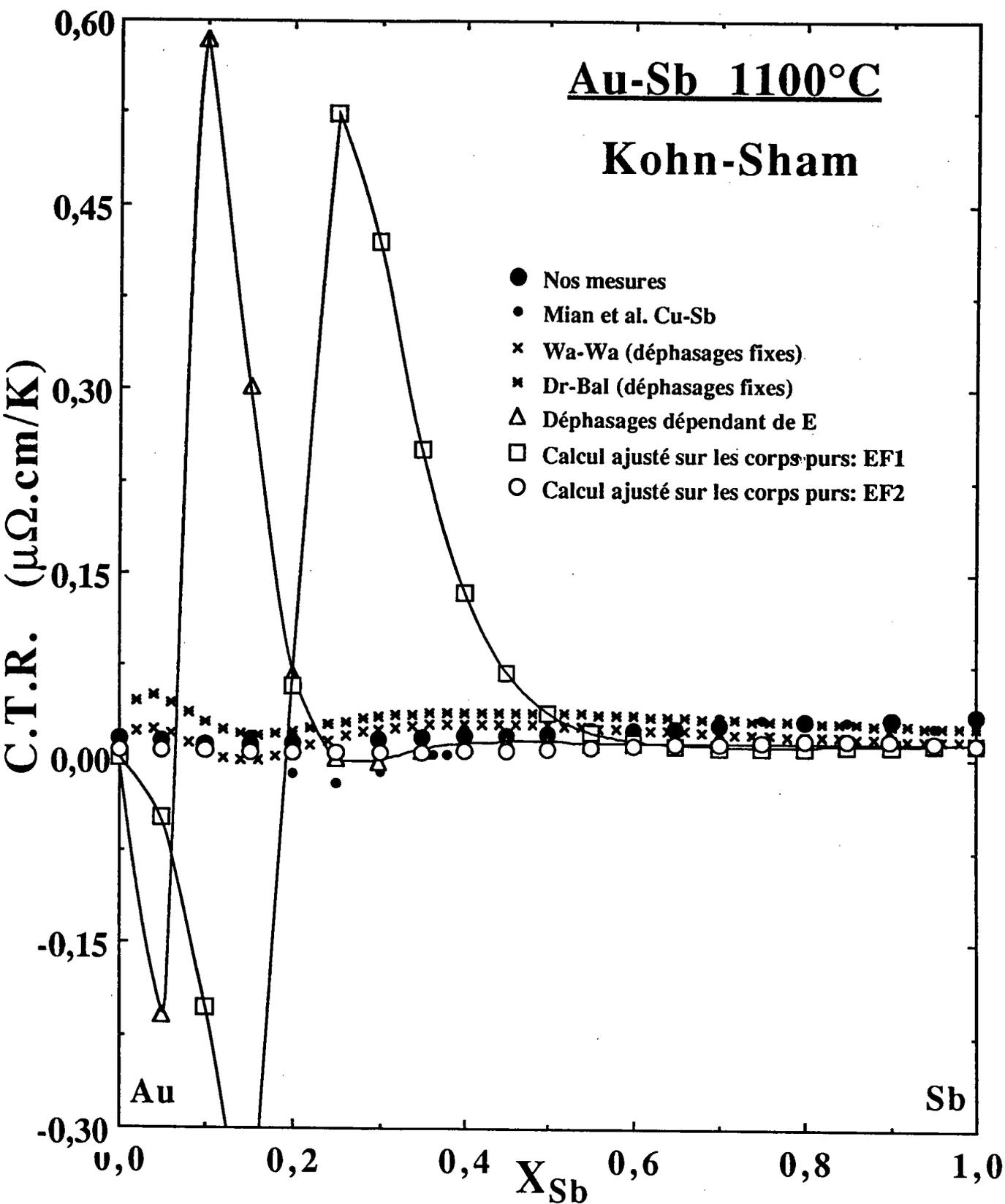


Figure f4.32: C.T.R. mesuré et calculé à l'aide des déphasages (Kohn-Sham)

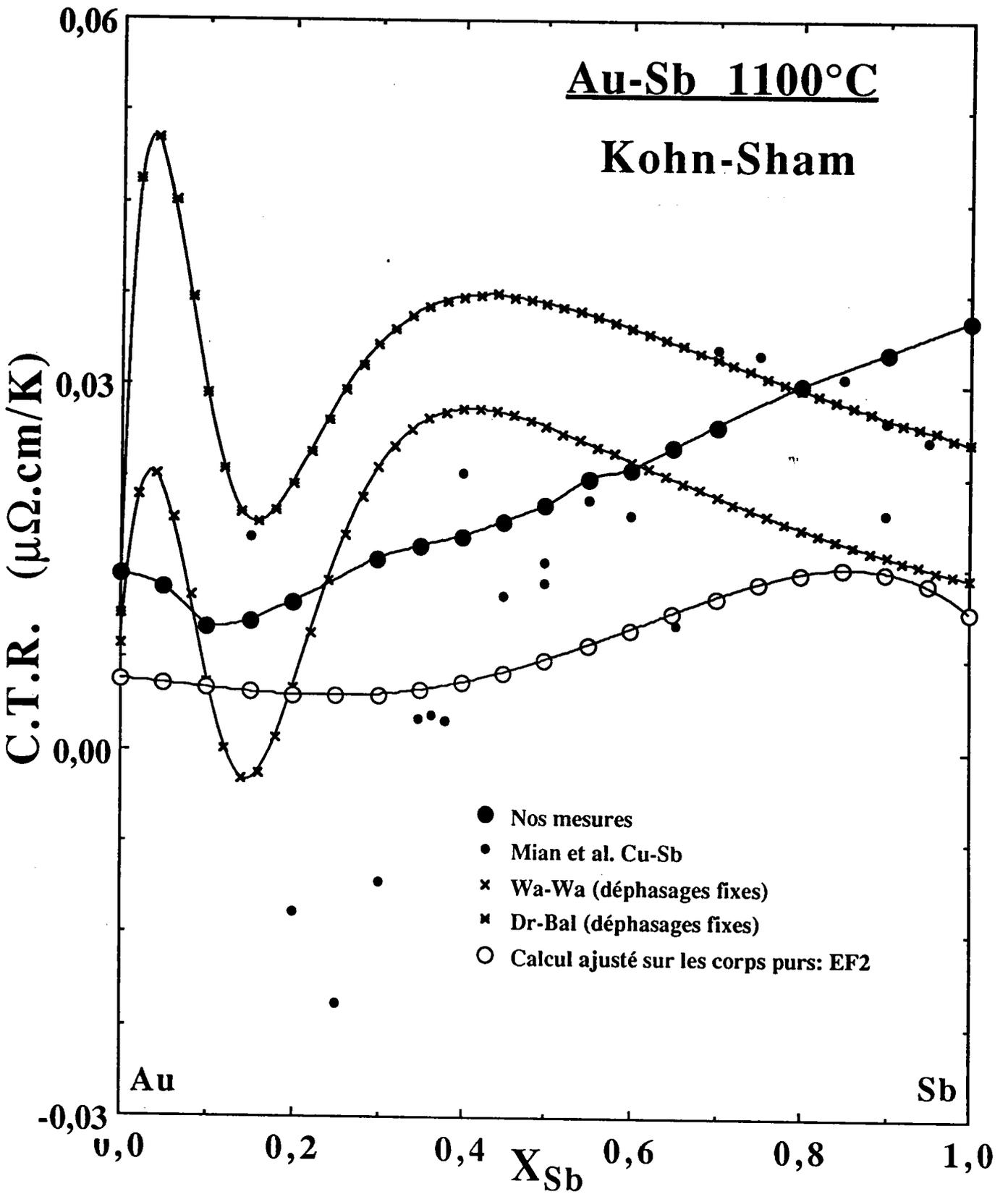


Figure f4.32bis: Les résultats de la figure f4.32 en échelle dilatée.

Bibliographie

A

- Abarenkov I.V., Heine V.; *Phil.Mag.* **12** (1965) 529.
Alder B. J., Alley W. E., Dymond J. H., *J. Chem.* **61** (1974) 1415.
Alder B. J., Gass D. M., Wainwright T. E., J.; *Chem. Phys.* **53** (1970) 3813.
Alder B. J., Wainwright T. E.; *Phys. Rev. A* **1** (1970) 18.
Animalu A. O. E., Heine V. 1965.
A.O.I.P. Mesures F-91006 Every; Certificat d'étalonnage N° E-1030. (1992)
Ashcroft N.W.; *Phys.Lett.* **23** (1966) 48.
Ashcroft N.W., Langreth D. C.; *Phys. Rev.* **156** (1967) 500.
Ashcroft N.W., Langreth D. C.; *Phys. Rev.* **156** (1967) 685.
Ashcroft N.W., Lekner J.; *Phys. Rev.* **145**. (1966) 83.

B

- Ballentine J.E., Huberman M.J.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10** (1977) 1991.
Banchila S. N., Filippov L. P.; *Hihg Temp.* **II** (1973) 1166.
Bellissent M. C., Chieux P., Levesque D. et Weis J.J.; *Phys. Rew. A* **39** 12
(1989) 6310
Ben Abdellah A.; Thèse (1994) Université de Metz.
Benazzi N., Gasser J.G. et Kleim R.; *Phys. Chem. Liq.*, **24** (1992) 177.
Bhatia A. B.; *Liquid metals. Inst. Phys. Confer. Ser.* **30** (1976) 21.
Bhatia A. B., Thornton D. E.; *Phys. Rev.*, **B 2** (1970) 3004.
Busch G., Güntherodt H.J.; *Phys. Condens. Materie* **6** (1967) 325.
Busch G., Tièche Y.; *Phys. Condens. Materie* **1** (1963) 78.

C

- Castanet R., Ditz W., Komarek K.L. et Reiffenstein E.; *Z. MetallK.*, **72** (1981)
H.3 p.176
Contamin P.; *Rapport scientifique de l'A.T.P. liquides et matériaux amorphes*
Contrat N° 2067 (1978).
Cowley E. R., Leaver A., Brault H.; *J. Phys. F.* **7** (1977) 2291.
Crawley A. F.; *Int. Met. Rev.* **19** (1974) 32.
Culler M.; *Liquid Semiconductors*, (Academic Press, New York 1970)

D

- Davies H. A. et LEACH J. S. L.; *Phys. Chem. Liq.* **2** (1970) 1.
Delley B., Beck H.; *J. Phys.* **F 11**.
Delley B., Beck H., Künzi H. U., Güntherodt H. J.; *Phys. Rev. Lett* **40**
(1978) 193.

- Dominicali C.A.; *J. Appl. Phys.* **28** (1957) 749.
Dreirach O., Evans R., Güntherodt H.J., Künzi H.U.; *J. Phys. F: Metal Phys.* **2** (1972) 709.
Dupree R. et Seymour E.F.W.; *Liquid Metal*, Beer
Dupree R. et Sholl C.A.; *Z. Physik* **B20** (1975) 275.

E

- El Bakkali T. M., Gasser J.-G. et Terzieff P.; *Z. MetallKd.* **84** (1993) 9, p.622
Enderby J.E. et North D.M.; *Phys. Chem. Liquids*; **1** (1968) 1.
Esposito E., Ehrenreich H., Gelatt C. D.; *Phys. Rev.* **B 18** (1978) 3913.

F

- Faber T.E; *Theory of liquid metals*, (Cambridge at the University Press)
(1972).
Faber T. E., Ziman J. M.; *Phyl. Mag* **11** (1965) 153.
Field R. D., Fraser H. L.; *Mater. Sci. Eng* **68** (1984) L17.

G

- Gasser J. G.; Thèse D'état (1982) Metz.
Gasser J.-G., Mayoufi M. et Kleim R.; *J. Non. Cryst. Sol.* **117/118** (1990) 383
Gasser J.-G., Mayoufi M., Kleim R. et Bellissent-Funel M.C.; *J. Non-Cryst. Solids* **117/118** (1990) 383.
Gay-Lussac; *Ann. Chim., Phys.* **17** (1864) 221.
Güntherodt H.J., Tièche H.; *Helv. Phys. Acta* **41** (1968) 857.

H

- Haisty R.W. et Krebs H.; *J. Non Cryst. Sol.* **1(5)** (1969) 399.
Halim H.; Thèse (1992) Université de Metz.
Ham F.S; *Solide State Physics.* **1** (1955) 127. (ed. Seitz and Turnbull).
Hamilton D. R. et Seidensticker R. G.; *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 2697.
Harrison W.A.; *Pseudopotentiels in the theory of metal.* (ed. Benjamin inc,
Häussler P., Müller W.H.G. et Bauman F.; *Z. Phys.* **B35** (1979) 325.
Heine V., Abarenkov I.V.; *Phil.Mag.* **9** (1964) 451.
Herman P. T., Alder B. J. *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 987.
Herman F.C., Skilmann; *Atomic strictur calculations.* (ed. Hall, New-Jersey
1963).
Honenberg P., Kohn W.; *Phys. Rev.* **3B 136** (1964) 864.

I

- Itami T., Shimoji M.; *Phil. Mag.* **25** (1972) 1361.
Iwamatsu M., Lai S.K., Moore R.A. et Wang S.; *J. Phys. F: Met. Phys.* **13** (1983) 1027

J

- Jacucci G., McDonald I. R.; *Physica A* **80** (1975) 607.
Janner A., Janssen T.; *Phys. Rev. B* **15** (1977) 643.
Jayne D.T., Fatemi N.S. et Weizer V.G.; *J. Vac. Sci. Technol.* **A9,3** (1991) 1410
Johann M., Friedrich G., Kurt L. K.; *Z. Metallkde.* **79** (1988) 755.

K

- Kefif B., Halim H., El Ghemmaz M. et Gasser J.-G.; *J. Non-Cryst. Solids* **117/118** (1990) 387.
Keita M., Steinemann S., Kunzi H., Guntherodt H. J.; *Inst. Phys. Conf. Ser.* **30** (1977) 655.
Keyes R. W.; *Phys. Rev.* **84** (1951) 267.
Kleppa O.J.; *J. Non Cryst. Solids* **61** et **62** (1984) 101.
Kohn W., Sham L. J.; *Phys. Rev.* **4A 140** (1965) 1133.
Kreichgauer, Jaeger; *Ann. Phys.* **47** (1892) 513.

L

- Leitz H. et Buckel W.; *Z. Phys.* **B35** (1979) 1979.
Lloyd P.; *Proc. Phys. Soc.* **90** (1967) 207.

M

- Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R., Kacprzak L.; *Binary alloy phase diagrams A.S.M. Publi., Metals Park, OH* (1990).
Matuyama Y.; *Sci. Rep. Tohoku Univ.* **16** (1927) 447.
Mattheiss L.F.; *Phys. Rev.*; **133** (1964) A 1399.
Mayoufi M.; Thèse (1985) Université de Metz.
Mera Y., Kita Y. et Adachi A.; *Tech. Rep. Osaka Univ.* **22** (1972) 445.
Messiah A.; *Mécanique quantique*. Editeur: Dunod, Paris (1964).
Mian M.R., Mikula A., Komarek K.L. et Neumann W.; *Z. MetallKde.* **16*** (1985) H.3 p.176.
Mikler J., Janitsch A. et Komarek K.L.; *Z. MetallKde.* **75** (1984) H9 p.719
Mott N.F., Davies E.A.; *Electronic Process in Cristalline Materrials*, (ed. Clarendon Press, Oxford 1971)
Mukhopadhyay G., Jain A., Ratti V. K.; *Sol. St. Com* **13** (1973) 1623.

N

- Nagel S.R. et Tauc J.; *Phys. Rev. Let.* **35,6** (1975) 380.
Newport R.J., Gurman S.J. et Howe R.A.; *Phil. Mag.* **42** (1980) 587.
Nozières P.; *Le problème à N corps*, (ed. Dunod, Paris 1963).

P

- Paulick C., Quitmann D., Saadeddine S., El Bakkali T. M., Gasser J.-G. et Regnault C.; *J. Non-Cryst. Solids*; **156-158** (1993) 276.
Percus J.K., Yevick G.J.; *Phys. Rev.* **110** (1958) 1.
Philips J.C., Kleinman L.; *Phys. Rev.* **116** (1959) 287.
Pines D.; *The many Body Problem*. (ed. Benjamin, New York 1961).

R

- Roll A., Felger H. et Motz H.; *Z. MetallKde.* **47** (1956) 707.
Roll A., Motz H.; *Z. Metallk.* **48** (1957) 272.
Rowdo C.; *Thèse Ingénieur C. N. A. M* (1981) Université de Metz.

S

- Saadeddine S.; *Thèse* (1994) Université de Metz.
Shaw R.W.; *Phys.Rev.* **174** (1968) 769
Silbert M., Young W. H.; *Phys. Lett.* **58 A** (1976) 469.
Slater J. C., Wood J. H.; *Int. J. of Quantum Chemistry* **4** (1971) 334.
Smith C. S., Janak J. F. et Adler R. B. ; McGraw-Hill, Inc. (1967)
Spring W.; *Bull. Acad. Belg.* **49** (1880) 323.

T

- Takeuchi S. et Endo H.; *Trans. J. I. M.* **3** (1962) 30.
Takeuchi S. et Ikeda S.; *Nippon Kinzoku Gakkaishi* **32** (1968) 607.
Takeuchi S., Suzuki K., Misawa M., Ito F. et Murakami K.; *Sci. Rep. RITU* **A25** (1974) 56.
Terzieff P. et Komarek K.L.; *LAM6 Garmisch-Partenkirchen* (1986) p.24
Terzieff P., Komarek K.L. et Wachtel E.; *J. Phys. F: Met. Phys.* **16** (1986) p.1071.
Terzieff P., Komarek K.L. et Wachtel E.; *J. Phys.: Condens. Matter* **4** (1992) 1233.
Terzieff P., Komarek K.L. et Wachtel E.; To be published.
Tomlinson J.L. et Lichter B.D.; *Ttans. AIME* **245** (1969) 2261.
Tschirner H. U.; *Z. MetallK.* **60** (1969) 46.

U

Uemura O. et Ikeda S.; *Trans. Jap. Inst. Met.* **14** (1973) 351.

V

Vinckel J.; Thèse (1994) Université de Metz.

W

Wagner G., Schottky W.; *Z. Physik. Chem.* **B 11** (1930) 163.

Wang Z. C., Yu S. K., Sommer F. J.; *Chim. Phys.* **90** (1993) 469.

Waseda Y.; *The Structure of Non-Crystalline Materials* (1980) (New-York : McGraw Hill).

Waseda Y., Jain A., Tamaki S.; *J. Phys.* **F8** (1978) 125.

Wignall G. D., Egelstaff P. A.; *J. Phys. C: Proc. Phys. Soc., London* . **1** (1968) 1088.

Z

Ziman J.M; *Phil.Mag.* **6** (1961) 1013.

Ziman J.M; *Adv.Phys.* **13** (1964) 89.