



**HAL**  
open science

# Etude du transport électronique de métaux liquides, amorphes et cristallins à hautes températures

Karim Khalouk

► **To cite this version:**

Karim Khalouk. Etude du transport électronique de métaux liquides, amorphes et cristallins à hautes températures. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2009. Français. NNT : 2009METZ022S . tel-01752646

**HAL Id: tel-01752646**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752646>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

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

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

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

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

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



Ecole Doctorale de Chimie et Physique Moléculaires SESAMES

Laboratoire de Physique des Milieux Denses  
LPMD – EA 3469

## **THESE**

Présentée par

**Karim KHALOUK**

En vue de l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL VERLAINE – METZ**

SPECIALITE : Milieux Denses et Matériaux

# **Etude du transport électronique de métaux liquides, amorphes et cristallins à hautes températures**

**Soutenue le 6 novembre 2009 devant le jury composé de :**

<b>M. B. LEGENDRE</b>	Professeur à l'Université Paris XI, (Rapporteur).
<b>M. A. BEN ABDELLAH</b>	Professeur Université Abdelmalek Essaadi de Tanger (Rapporteur).
<b>M. J.-G. GASSER</b>	Professeur à l'Université Paul Verlaine Metz, (Co-Directeur).
<b>M. I. KABAN</b>	Docteur à Chemnitz University of Technology, (Co-Directeur).
<b>M. A. MAKRADI</b>	MCF HDR à l'Université Louis Pasteur Strasbourg, (Examinateur).
<b>M. C. REGNAUT</b>	Professeur à l'Université du Val de Marne Créteil, (Examinateur).
<b>M. B. GROSDIDIER</b>	MCF HDR à l'Université Paul Verlaine Metz, (Examinateur).
<b>Mme H. XU</b>	Professeur à l'université Paul Verlaine Metz, (Invitée).
<b>M. S. HELLAL</b>	MCF HDR à l'Université de Tizi-Ouzou, (Invité).

## Remerciements

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Physique des Milieux Denses à l'université Paul Verlaine – Metz et au laboratoire Professor « Röntgen – und Neutroendiffraktometrie » à Technische Universität für Chemnitz.

Je ne remerciais jamais comme il se doit le Pr J-G. Gasser qui a dirigé mes recherches. Il a su me guider habilement dans un sujet riche tout en m'accordant sa confiance. Ses conseils avisés, la pertinence de ses analyses et son approche de questions scientifiques sont pour moi un exemple. Qu'il soit remercié pour toute la bienveillance, l'aide et la sympathie dont il a fait preuve envers moi. C'était pour moi un honneur et un plaisir de travailler sous sa direction.

Je souhaite exprimer ma plus sincère reconnaissance au Dr I. Kaban qui a dirigé mes travaux de recherche en Allemagne à la TU Chemnitz pour son accueil chaleureux et sa gentillesse. Sa pertinence et ses analyses ont permis de faire avancer ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur B. Legendre, Professeur à l'Université de Paris-Sud et pour avoir accepté de rapporter, de présider le jury et de m'avoir prodigué de nombreux conseils. Je tiens également à remercier Monsieur A. Ben Abdellah, Professeur à l'Université Abdelmalek Essaadi de Tanger pour avoir accepté de rapporter ce travail, pour les discussions diverses et l'ambiance sympathique lors de ses séjours au laboratoire.

Je voudrais également remercier Monsieur C. Regnaut, Professeur à l'Université Paris XII, Monsieur B. Grosdidier, MCF HDR à l'Université Paul Verlaine – Metz, Monsieur A. Makradi, MCF HDR à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg pour avoir examiné mon travail.

Je voudrais enfin remercier Madame H. Xu, Professeur à l'Université Paul Verlaine – Metz et Monsieur S. Hellal MCF HDR à l'Université Tizi Ouzou d'avoir accepté de participer à la commission d'examen.

Je témoigne toute ma gratitude au Professeur W. Hoyer, DP S. Gruner et DP M. Kehr pour tout ce qu'ils m'ont apporté lors de nos expériences, discussions et séjours à Chemnitz.

Je voudrais remercier tout particulièrement madame F. Gasser qui a écrit le programme labview permettant le pilotage convivial et l'acquisition automatisée des données de mesure simultanée de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu sans lequel il aurait été impossible d'effectuer le grand nombre de mesures figurant dans ma thèse.

A monsieur le Professeur M. Mayoufi, j'exprime ma profonde gratitude et mes remerciements pour sa disponibilité, ses conseils et ses encouragements ainsi que pour l'aide qu'il m'a prodiguée. Qu'il trouve ici l'expression de ma vive admiration et mon profond respect.

Je ne remerciais jamais assez mademoiselle C. Perrin pour son soutien et pour la bonne ambiance qu'elle a su créer au laboratoire. Je lui souhaite un bon avenir avec plein de succès.

Mes remerciements vont à toute l'équipe technique du laboratoire, à savoir, Messieurs M. Berisha, J. Lopez, J-L. Pierrot et J-C. Humbert.

Quesoient remerciés, Dr. D. Es Sbihi, Dr. F. Sar et Dr. S. Mhiaoui pour leurs aides « expérimentaux », leurs encouragements et pour tout ce qu'ils m'ont appris lors de cette thèse.

Un grand merci à tous mes amis et collègues du LPMD à Metz pour les discussions scientifique et les relations humaines que nous avons développées durant les années de thèse. Je citerais en particulier M. Mouas, M. Mansour, A. Chafi, N. Harchoui, H. Elmandoub, A. Nassour, J. Arbaoui, A. Abadlia, D. Dafri. Nos discussions drôles et animées lors des déjeuners, de pauses café, dans un bureau sont de bons souvenirs que je conserverai de cette période.

Je n'oublierais jamais mes amis de la cuisine (John et Mounir) avec lesquels j'ai « dégusté » de bons moments et amis foteux pour les matchs animés. Mes amis A. Darjaoui et C. Zemori.

Pour finir, j'aimerais exprimer ma gratitude et mes remerciements à ma copine Khadija d'avoir été toujours à mes côtés (même de loin) pour partager des instants surtout difficiles et pour son soutien moral. Mes remerciements vont également à mes sœurs Afaf (et sa petite famille) et Nawal et à mes frères Aymen et Anas.

Je ne remercierais jamais assez les personnes les plus chères à mon cœur, c'est grâce à vous maman et papa que je suis arrivé là. Merci du plus profond de mon cœur pour tout votre amour d'abord et pour vos interminables sacrifices.

## Résumé

Plusieurs problématiques physiques, technologiques, instrumentales et industrielles concernant les métaux liquides et le transport électronique ont été traitées dans ce travail.

La première porte sur des anomalies de résistivité d'alliages liquides observées lors d'une première montée en température. Ces anomalies constatées par plusieurs auteurs ont été reliées à des phénomènes d'« hystérésis » et de « changement de phase » à l'état liquide et présentent un intérêt industriel dans la mesure où le matériau obtenu par solidification peut être différent suivant la température à laquelle le bain liquide a été chauffé. Nous avons essayé de comprendre et d'expliquer le mécanisme à l'origine de ce phénomène.

Nous avons ensuite étudié un alliage à base de bismuth afin d'essayer de comprendre le comportement des métaux lourds purs et alliés à un second métal. Notre choix a porté sur les alliages Bi-In. Nous avons discuté le choix de la valence du bismuth pur ainsi qu'allié à un second composant pour interpréter le transport électronique.

Nous avons conduit en collaboration avec l'université de Chemnitz dans le cadre de COST MP0602, une étude exhaustive de nouvelles compositions de soudures sans plomb « hautes températures » à base d'étain-argent additionné de bismuth, d'indium et de germanium susceptibles d'améliorer les caractéristiques des soudures. Nous avons étudié les conductivités électriques et thermiques, les tensions superficielles et interfaciales, la densité et l'angle de contact de ces alliages.

Nous nous sommes intéressés à l'utilisation du dispositif automatique de mesure simultanée de résistivité et du coefficient de Seebeck pour caractériser des transformations de phase et de structures d'alliages métalliques solides entre l'ambiante et 700°C. Nous avons caractérisé la recristallisation de rubans d'amorphes métalliques par ces mesures électriques et thermoélectriques et avons montré leur utilité en tant que méthodes de « contrôle non destructif ». Nous avons pu interpréter semi quantitativement les propriétés de transport grâce au formalisme de Ziman, prouvant ainsi que celui ci pouvait aussi être utilisé pour interpréter le transport électronique de solides cristallisés.

Enfin nous avons étudié à l'état liquide, le transport électronique d'alliages (Ga-Mg-Zn) à des compositions donnant des quasi-cristaux à l'état solide. À l'exception d'Al-Mn étudié au laboratoire il y a quelques années, aucune étude sur des matériaux de ce type n'avait été réalisée auparavant à notre connaissance. Les quasi-cristaux présentent des anomalies et il convient d'examiner si le transport électronique anormal persiste une fois l'alliage fondu et de comprendre si l'origine provient d'une composition particulière ou de la structure caractéristique des quasi-cristaux.

**Mots clés : Résistivité, pouvoir thermoélectrique absolu, conductivité thermique, soudures sans plomb, soudures hautes températures, métaux et alliages liquides, solidification, masse volumique, tension superficielle, tension interfaciale, mouillabilité, transition de phase, amorphes, cristallisation, quasi-cristaux, hautes températures.**

# SOMMAIRE

## Introduction générale ..... 10

### *Chapitre I : Théorie du transport électronique dans le domaine métallique. .... 13*

#### **1- Introduction :..... 14**

#### **2- Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu : ..... 15**

2-1- Fonction de distribution des électrons : ..... 15

2-2- Conductivité électrique : ..... 16

2-3- Temps de relaxation : ..... 17

2-4- Elément de matrice du potentiel diffusant : ..... 18

2-5- Modélisation des potentiels dans les métaux : ..... 19

2-5-1 Approximations : ..... 19

2-5-2- Méthode de pseudo-potential : ..... 20

2-6- Extension de la théorie de Ziman: matrice  $t$  ..... 20

2-6-1- Expression du pouvoir thermoélectrique absolu : ..... 21

#### **3- Calcul des déphasages : ..... 22**

3-1- Construction du potentiel « muffin-tin » : ..... 22

3-2- Calcul de l'énergie de Fermi : ..... 23

3-3- Extension aux alliages binaires : ..... 25

#### **4- Structure : ..... 26**

4-1- Fonction de corrélation de paire et facteur de structure : ..... 26

4-2- Modèle de sphères dures : ..... 26

### **Chapitre II : Techniques expérimentales..... 28**

#### **1- Introduction:..... 29**

#### **2- Aspects théoriques :..... 30**

2-1- Conductivité électrique et coefficient de Peltier d'un élément : ..... 30

2-2- Conductivité thermique et coefficient de Seebeck d'un élément : ..... 31

2-3- Relations de Kelvin : ..... 31

2-4- Loi de Wiedemann-Franz : ..... 32

#### **3- Mesure de la résistivité électrique : ..... 32**

3-1- Méthode sans électrodes : ..... 32

3-2- Méthode avec électrodes : ..... 33

#### **4- Effets thermoélectriques :Aspects expérimentaux ..... 34**

4-1- Effet Seebeck d'un couple : ..... 34

4-2- Effet Peltier d'un couple : ..... 35

4-3- Effet Thomson d'un élément pur : ..... 35

4-4- Relations de Kelvin pour un couple : ..... 36

4-5- Application des lois de la thermoélectricité : ..... 36

4-6- Méthodes de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu : ..... 36

4-6-1- Méthode des grandes variations de température (Etalonnage des thermocouples): ..... 37

4-6-2- Méthode des petites variations de température : ..... 40

#### **5- Cellules de mesures :..... 41**

5-1 Cellule en quartz : ..... 41

5-2 Cellule en alumine : ..... 42

5-3 Cellule en nitrure de bore : ..... 42

#### **6- Four et son pilotage : ..... 44**

#### **7- Système de vide/pression : ..... 44**

#### **8- Processus expérimental et chaîne de mesure : ..... 45**

#### **9- Estimation des incertitudes de mesures : ..... 46**

### **Chapitre III : Y a-t-il des transitions de phase à l'état métallique liquide? ..... 50**

#### **1- Introduction :..... 51**

#### **2- Mode opératoire : ..... 52**

#### **3- Expériences sur l'alliage $In_{63}Pb_{37}$ (nous utilisons des pourcentages massiques) :... 53**

<b>4- Expérience sur L'alliage <math>Bi_{67}In_{33}</math> (%massique):</b> .....	<b>56</b>
<b>5- Expérience sur l'alliage <math>Bi_{88}In_{12}</math> (massique %):</b> .....	<b>56</b>
<b>6- Expériences sur l'alliage <math>Bi_{31,28}In_{68,72}</math> (pourcentage massique):</b> .....	<b>58</b>
<b>7- Expériences sur les métaux purs :</b> .....	<b>60</b>
<b>8- Homogénéité des alliages :</b> .....	<b>62</b>
<b>9- Conclusions :</b> .....	<b>64</b>
<b>Chapitre IV : Alliage binaire <math>Bi_xIn_{1-x}</math>.</b> .....	<b>67</b>
<b>1- Introduction :</b> .....	<b>68</b>
<b>2- Corps purs :</b> .....	<b>69</b>
2-1- Bismuth pur : .....	69
2-1-1- Construction du potentiel « muffin-tin » : .....	71
2-1-2- Déphasages : .....	71
2-2- Indium pur : .....	75
<b>3- L'alliage binaire <math>Bi_xIn_{1-x}</math>.</b> .....	<b>77</b>
3-1- Introduction : .....	77
3-2- Résultats expérimentaux : .....	77
3-3- Calcul avec le potentiel d'Ashcroft : .....	80
<b>4- Conclusions</b> .....	<b>83</b>
<b>Chapitre V : Soudures hautes températures.</b> .....	<b>85</b>
<b>1- Introduction :</b> .....	<b>86</b>
<b>2- Résistivité des soudures hautes températures :</b> .....	<b>88</b>
2-1- Introduction : .....	88
2-2- Résistivité des corps purs et de la soudure traditionnelle : .....	88
2-3- Résistivité des nouvelles soudures sans plomb : .....	90
<b>3- Tension superficielle :</b> .....	<b>92</b>
3-1- Introduction : .....	93
3-2- Principe de mesure utilisé à Chemnitz : .....	93
3-3- Dispositif de mesure : .....	96
3-4- Résultats de tension superficielle: .....	97
3-5- Résultats de la masse volumique : .....	98
<b>4- Angle de contact :</b> .....	<b>100</b>
4-1- Mouillage : .....	100
4-2- Loi de Young : .....	100
4-3- Principe de la mesure et dispositif expérimental : .....	101
4-4- Résultats : .....	101
<b>5- Température de fusion :</b> .....	<b>103</b>
5-1- Introduction : .....	103
5-2- Principe de la mesure et dispositif expérimental : .....	103
5-3- Résultats : .....	103
<b>6- Conclusion</b> .....	<b>105</b>
<b>Chapitre VI : Le transport électronique pour caractériser les transformations de phases</b> <b>dans les solides : Application à la recristallisation des amorphes.</b> .....	<b>107</b>
<b>1- Introduction :</b> .....	<b>108</b>
<b>2- Méthodes et appareillages utilisés :</b> .....	<b>110</b>
<b>3- Recristallisation d'amorphes métalliques :</b> .....	<b>112</b>
3-1- $Ni_{80}P_{20}$ .....	112
3-1-1- Evolution de l'alliage en fonction de la température : .....	112
3-1-2- Evolution de l'alliage en fonction des traitements thermiques : .....	113
3-1-3- Evolution de l'alliage en fonction du temps : .....	114
3-2- $Ni_{63,7}Zr_{36,3}$ : .....	119
3-2-1- Evolution de l'alliage en fonction de la température : .....	119
3-2-2- Evolution de l'alliage en fonction du temps : .....	119
3-3- $Ni_{36,5}Pd_{36,5}P_{27}$ .....	124
3-3-1- Evolution de l'alliage en fonction de la température : .....	124
3-4- $Fe_{80}Si_6B_{14}$ .....	126

3-4-1- Evolution de l'alliage en fonction de la température : .....	126
3-4-2- Structure : .....	126
3-5-Fe <sub>82</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>16</sub> .....	129
<b>4- Conclusion :.....</b>	<b>135</b>
<b>Chapitre VII : Propriétés de transport électronique d'alliages liquides, qui à l'état solide</b>	
<b>sont des quasi-cristaux. Cas du ternaire Mg-Ga-Zn. ....</b>	<b>138</b>
<b>1- Introduction :.....</b>	<b>138</b>
<b>2- Mode opératoire : .....</b>	<b>139</b>
2-1- difficulté de la mesure : .....	139
2-2- variante de la méthode des petites variations de température :.....	140
2-3- préparation de l'alliage : .....	140
2-4- dispositif de mesure : .....	141
<b>3- Nos résultats : .....</b>	<b>142</b>
<b>4- Discussion :.....</b>	<b>143</b>
<b>5- Conclusion :.....</b>	<b>144</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>146</b>
ANNEXE 1.....	148
ANNEXE 2.....	150
Liste des symboles.....	151

# Introduction générale

Les importants progrès réalisés dans l'étude des propriétés de transport électronique des métaux et alliages liquides sont dus à l'importance quantitative et qualitative des recherches aussi bien expérimentales que théoriques. Sur le plan expérimental, un grand nombre de métaux et d'alliages liquides ont été étudiés en utilisant des techniques variées. Sur le plan théorique, différents formalismes ont été adoptés pour la détermination de la structure et des propriétés de transport électronique. Le domaine de recherche est encore vaste car plusieurs catégories d'alliages n'ont pas pu être étudiées en raison de difficultés expérimentales. Ainsi les alliages à base de métaux très réactifs ont été rarement étudiés à l'état liquide. Pourtant ces matériaux, tels les quasi-cristaux, ont des propriétés intéressantes à l'état solide. Les amorphes métalliques massifs font aussi partie de ces matériaux nouveaux. Leur résistivité et leur pouvoir thermoélectrique peuvent être expliqués dans le cadre de la théorie de Faber-Ziman étendue.

Récemment, des mesures de résistivités de quelques alliages liquides ont été publiées par des chercheurs de l'université d'Hefei (Chine) en utilisant une « méthode avec électrodes ». Un changement marqué de la pente de la résistivité en fonction de la température a été observé suivant l'historique de l'alliage dans l'état liquide et les auteurs ont conclu à des transitions de phase dans le mélange. Nous avons jugé intéressant d'examiner soigneusement ces « anomalies » avec un protocole expérimental rigoureux pour comprendre son origine entre d'une part des « transitions de phase » à l'état liquide comme pensent les auteurs de Hefei et d'autre part des « causes expérimentales » divers (bulles de gaz, homogénéité ...).

La détermination de la résistivité électrique et de la conductivité thermique de l'alliage binaire  $\text{Bi}_x\text{In}_{1-x}$  est intéressante notamment pour ce qui concerne le nombre d'électrons de conduction du bismuth. D'un point de vue expérimental, peu de mesures de résistivité de cet alliage existent dans la littérature. Les mesures anciennes sont restreintes à 500-600°C maximum et sont mesurées par une technique sans électrodes, moins précise. Sur le plan appliqué, l'ajout de faibles pourcentages du bismuth et d'indium à l'eutectique Sn-Ag permet d'améliorer plusieurs propriétés liées au procédé de soudage en microélectronique. Il est intéressant de voir comment évoluent la conductivité électrique et thermique lorsqu'on ajoute ces deux

éléments dans les nouvelles soudures sans plomb à base d'étain-argent. D'un point de vue théorique, il est admis que le phénomène du transport électronique des métaux liquides simples a été expliqué par la théorie des électrons presque libres avec le formalisme de Ziman pour les métaux simples. Mais pour le bismuth qui est un métal lourd avec 5 électrons s et p, ce formalisme n'est pas adapté. Usuellement, les différents auteurs ont utilisés 5 électrons de conduction pour interpréter leurs résultats. Des mesures et des calculs de densités d'états ont montré que cette hypothèse est fautive et que la bande s est séparée de la bande p par un gap d'environ 3 eV.

L'eutectique binaire  $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_{3.5}$  (w%) est une des soudures sans plomb les plus répandues. Elle est caractérisée par de bonnes propriétés mécaniques comme la résistance à la fatigue. Malgré l'intérêt que présentent le bismuth et l'indium, ils ne pourront intervenir que comme éléments mineurs dans ces nouvelles soudures. Un faible pourcentage du bismuth augmente la dureté de la microstructure et améliore le mouillage sur le substrat en cuivre. Un faible pourcentage de germanium (environ 0.1%) ajouté à l'alliage Sn-Ag-Bi montre une remarquable propriété « anti-oxydation » et rend les propriétés mécaniques encore meilleures. L'ajout de l'indium quant à lui peut permettre de baisser la température de fusion des soudures. Quel est l'effet de l'addition de ces éléments sur les autres propriétés liées aux procédés de soudage ?

Les amorphes sont un état de la matière intéressant. Leur structure est très similaire à celle des liquides alors que ce sont des matériaux solides. Nous avons adapté le dispositif expérimental des métaux liquides pour des rubans amorphes. Les fils thermoélectriques utilisés lors de ces expériences ont été étalonnés par rapport au platine 67. La mesure de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu est un moyen performant pour déterminer les températures auxquelles les transitions de phase ou autres changements structuraux ont lieu. A titre d'exemple, pour les amorphes, ce changement indique le passage de l'état amorphe à l'état cristallin et se traduit par une brusque variation de la valeur de la résistivité électrique et du PTA.

Enfin, nous avons étudié à l'état liquide (et solidifié) un alliage qui à l'état solide peut exister sous forme quasi-cristalline. En effet, nous souhaitons savoir de quelle manière les propriétés anormales de transport électronique à l'état solide pourraient être modifiées à l'état liquide. Aucun travail de ce type n'a encore jusqu'ici été publié à notre connaissance.

La première partie de cette thèse concerne l'étude des propriétés de transport des métaux et alliages liquides d'un point de vue théorique (chapitre 1) et expérimental (chapitre 2). Dans le troisième chapitre nous effectuons une étude critique de phénomènes irréversibles apparaissant lors d'un premier chauffage du bain liquide. Nous confirmons l'existence de tels types de phénomènes mais nous infirmons les conclusions selon lesquelles elles seraient dues à des transformations de phase de l'alliage liquide.

Dans le chapitre 4, nous étudions le transport électronique de bismuth, d'indium et d'alliages bismuth-indium. Nous discutons notamment de la valence qu'il faut attribuer au bismuth lorsque celui-ci est pur ou est allié avec l'indium. Dans le chapitre 5, nous présentons nos mesures de résistivité, de tension superficielle, de masse volumique, d'angle de contact et de température de fusion de quelques nouvelles soudures sans plomb ( $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_{3.5}$  avec des additifs de bismuth, d'indium et de germanium qui améliorent certaines propriétés).

Dans le chapitre 6, nous présentons nos résultats de résistivité et de PTA de quelques rubans amorphes en particulier lors de la recristallisation. Enfin, nous terminons par la mesure du PTA à l'état liquide et solidifié du ternaire Mg-Ga-Zn qui correspond à un quasi-cristal à l'état solide.

# Chapitre I : Théorie du transport électronique dans le domaine métallique.

## **1- Introduction**

## **2- Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu**

2-1- Fonction de distribution des électrons

2-2- Conductivité électrique

2-3- Temps de relaxation

2-4- Elément de matrice du potentiel diffusant

2-5- Modélisation des potentiels dans les métaux

**2-5-1- Approximations**

**2-5-2- Méthode de pseudo-potentiel**

2-6- Extension de la théorie de Ziman : Matrice  $t$

**2-6-1- Expression du pouvoir thermoélectrique absolu**

## **3- Calcul des déphasages**

3-1- Construction du potentiel « Muffin-tin »

3-2- Calcul de l'énergie de Fermi

3-3- Extension aux alliages binaires

## **4- Structure**

4-1- Fonction de corrélation de paires et facteur de structure.

4-2- Modèle des sphères dures

## **1- Introduction :**

Le métal liquide du point de vue des propriétés de transport électronique (résistivité, pouvoir thermoélectrique absolu (PTA) et conductivité thermique) est considéré comme un ensemble d'ions où ne règne qu'un ordre à courte distance et qui est baigné par un gaz d'électrons libres. Les électrons, plus légers et plus mobiles, sont diffusés par les potentiels des ions fixes et sont écrantés par les autres électrons de conduction. On peut distinguer les métaux à faible diffusion de ceux à forte diffusion.

Le premier cas concerne les métaux simples dont la résistivité est en général inférieure à  $100 \mu\Omega.cm$ . La densité d'états est celle des électrons libres et le phénomène peut être traité en perturbation dans le cadre de la théorie des pseudo-potentiels développée par Ziman [1] et étendue aux alliages par Faber-Ziman [2]. Le deuxième cas concerne les métaux polyvalents lourds, les semi-métaux, les métaux nobles et de transition. La densité d'états présente un pseudo-gap et s'éloigne de celle des électrons libres. Le phénomène ne peut plus être traité en perturbation et on fait appel au formalisme de la matrice  $t$  calculée à partir des déphasages. Ce calcul a été employé par Evans et al. [3] pour les corps purs et a été étendu aux alliages par Dreirach et al. [4].

Lorsqu'on se place dans le cadre de la théorie de Ziman, on peut donc calculer les propriétés de transport électronique des métaux et alliages liquides si l'on connaît d'une part le facteur de structure image de l'arrangement géométrique des ions et d'autre part, le facteur de forme image de l'action d'un ion sur un électron de conduction compte tenu de l'écrantage. Dans le cas des alliages binaires, il faut connaître trois fonctions d'interférences partielles et deux facteurs de forme liés aux ions des deux types d'atomes.

Dans ce chapitre nous ne donnerons qu'un aperçu général sur la théorie du transport électronique dans les métaux et alliages métalliques à l'état liquide. Pour plus de détails, il existe plusieurs ouvrages et thèses qui ont traité le sujet dans son intégralité.

## 2- Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu :

### 2-1- Fonction de distribution des électrons :

Le mouvement des électrons, considérés comme des particules quasi classiques, est décrit à l'aide d'une fonction de distribution  $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ . Elle obéit à l'équation de transport de Boltzmann largement discutée dans les ouvrages de base [5,6] où il est montré que la variation de la fonction de distribution dans le temps est due à deux causes antagonistes:

- L'action du champ électrique et du gradient de température qui tendent à écarter le système de l'équilibre.

- Les collisions qui agissent dans le sens de son rétablissement.

L'équation de Boltzmann s'écrit

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \dot{\vec{k}} \cdot \nabla_{\vec{k}} f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \quad (1-1)$$

Avec  $\dot{\vec{r}} = \frac{\hbar \vec{k}}{m}$  et  $\dot{\vec{k}} = \frac{m \vec{\gamma}}{\hbar}$  ( $\vec{\gamma}$ : vecteur accélération de l'électron).

Lorsque le système atteint l'équilibre, la fonction  $f$  devient simplement la fonction de distribution de Fermi-Dirac  $f_0$ .

$$f_0(E_k) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_k - \mu_e}{k_B T}}} \quad (1-2)$$

$k_B$  est la constante de Boltzmann et  $\mu_e$  est le potentiel électrochimique à l'équilibre. En général, un système placé hors équilibre et laissé à lui même revient d'une façon exponentielle à sa position d'équilibre avec la constante de temps  $\tau$  :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} = -\frac{f - f_0}{\tau} = -\frac{g}{\tau} \quad (1-3)$$

Où  $\tau$  est le temps de relaxation.

En utilisant les équations (1-1) et (1-3), on obtient:

$$\left(\frac{\partial f_o}{\partial E}\right) \bar{v} \left[ \frac{E - \mu_e}{T_K} \vec{\nabla} T + \vec{\nabla} \mu \right] = - \frac{f - f_o}{\tau} \quad (1-4)$$

C'est l'équation de Boltzmann linéarisée pour un système dans un état stationnaire.

$\mu$  représente le potentiel chimique et  $\mu_e$  le potentiel électrochimique. On a  $\mu = \mu_e + q\Phi$  avec  $\Phi$  potentiel extérieur appliqué.

## 2-2- Conductivité électrique :

La densité de courant est:

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int \bar{v} \cdot f(\vec{r}, \vec{k}, t) d^3k \quad (1-5)$$

Après un certain nombre de calculs, décrits en détail dans [7], on obtient la forme générale:

$$\vec{J} = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{s.d.F.} \tau \frac{\bar{v}(\vec{v} \cdot \vec{E})}{|\vec{v}|} dS \quad (1-6)$$

L'intégrale est calculée sur la sphère de Fermi (S.d.F.). Si le liquide est isotrope et si le champ électrique est dirigé suivant  $ox$ , on a:

$$\sigma = \frac{e^2}{12\pi^3 \hbar} \int_{s.d.F.} \tau v dS \quad (1-7)$$

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

$$\sigma = \frac{e^2 k_F^3}{3\pi^2 m} \tau \quad (1-8)$$

Après avoir défini  $\sigma(E)$  comme étant la valeur de (1-8) sur une surface d'énergie  $E$ , le pouvoir thermoélectrique, dérivée logarithmique de la conductivité électrique par rapport à l'énergie, est donné par :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left( \frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (1-9)$$

### 2-3- Temps de relaxation :

En régime stationnaire  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ . Si la température T est constante, le gradient de f est nul.

L'équation (1-1) devient :

$$\dot{\vec{k}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (1-10)$$

Dans le cadre de la diffusion élastique, l'énergie reste constante  $E(\vec{k})=E(\vec{k}')$  et seule la direction du vecteur d'onde est modifiée ( $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$ ). Le terme  $\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$  est exprimé en fonction de la probabilité de diffusion par unité de temps  $P(\vec{k}, \vec{k}')$  de l'état  $|\vec{k}\rangle$  vers l'état  $|\vec{k}'\rangle$ . La variation de  $\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$  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 la probabilité pour que l'état d'arrivée soit vacant, on peut écrire :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = (1 - f_{\vec{k}}) \int_{\text{s.d.F.}} f_{\vec{k}'} P(\vec{k}, \vec{k}') dS' - f_{\vec{k}} \int_{\text{s.d.F.}} (1 - f_{\vec{k}'}) P(\vec{k}, \vec{k}') dS' \quad (1-11)$$

Ou:

$$P(\vec{k}, \vec{k}') = P(\vec{k}', \vec{k})$$

il vient

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \int_{\text{s.d.F.}} (g_{\vec{k}'} - g_{\vec{k}}) P(\vec{k}, \vec{k}') dS' \quad (1-12)$$

En utilisant (1-3), le terme  $1/\tau$  prend [8] la forme suivante:

$$\frac{1}{\tau} = \int (1 - \cos \theta) P(\theta) d\Omega \quad (1-13)$$

$P(\theta)$  représente la probabilité de diffusion d'un électron à un angle  $\theta$  à travers l'angle  $d\Omega$ . La probabilité de transition  $P(\theta)$  est donnée dans le cadre de l'approximation de Born :

$$P(\theta) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \vec{k}' | U | \vec{k} \rangle \right|^2 N(E') \quad (1-14)$$

Le potentiel diffusant total est exprimé par le terme  $U$ .  $\langle \vec{k}' | U | \vec{k} \rangle$  est l'élément de matrice de transition.  $N(E')$ , la densité d'états finale, est donnée par:

$$N(E') = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{dS'}{|\nabla_{\vec{k}} E|} \quad (1-15)$$

Dans le cas d'un liquide (isotrope), la surface de Fermi est sphérique et par conséquent:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{2\pi \hbar^3} \int_0^1 8 \left| \langle \vec{k} + \vec{q} | U | \vec{k} \rangle \right|^2 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d\left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (1-16)$$

#### 2-4- Élément de matrice du potentiel diffusant :

L'élément de matrice du potentiel diffusant responsable de la transition  $|k\rangle \rightarrow |k'\rangle$  s'écrit:

$$\langle \vec{k}' + \vec{q} | U | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} U(\vec{r}) d^3 r \quad (1-17)$$

Le potentiel d'interaction est décomposé en une somme de potentiels dus aux ions centrés en

$$R_i: \quad U(\vec{r}) = \sum_i u(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (1-18)$$

En injectant (1-18) dans (1-17) on a le résultat très important: Factorisation

$$\langle \vec{k}' | U | \vec{k} \rangle = S(\vec{q}) u(\vec{q}) \quad (1-19)$$

$$\text{Et} \quad \left| \langle \vec{k}' | U | \vec{k} \rangle \right|^2 = S(\vec{q})^2 |u(\vec{q})|^2 = \frac{1}{N} a(\vec{q}) |u(\vec{q})|^2 \quad (1-20)$$

Avec:

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_i e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_i} \quad (1-21)$$

$$u(\vec{q}) = \frac{N}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} u(\vec{r}) d^3 r \quad (1-22)$$

$$a(\vec{q}) = N |S(\vec{q})|^2 \quad (1-23)$$

$S(\vec{q})$  est le facteur de structure, il ne représente que les positions relatives des ions.  $u(\vec{q})$  est le facteur de forme, il ne représente que l'action d'un ion sur un électron.  $a(\vec{q})$  est la fonction d'interférence que l'on peut aussi appeler "facteur de structure ionique".

En injectant (1-20) dans (1-16) on obtient:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{m k_F}{\pi \hbar^3} \frac{\Omega}{N} \int_0^1 a(q) |u(q)|^2 4 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad (1-24)$$

La résistivité  $\rho$  ( $\rho = \frac{1}{\sigma}$ ) devient à l'aide des relations (1-8) et (1-24)

$$\rho = \frac{3\pi m^2}{\hbar^3 e^2 k_F^2} \frac{\Omega}{N} \int_0^1 a(q) |u(q)|^2 4 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad (1-25)$$

C'est la "formule de Ziman" qui permet de calculer la résistivité des métaux liquides simples.

## 2-5- Modélisation des potentiels dans les métaux :

Un métal est décrit théoriquement par l'équation de Schrödinger dont l'hamiltonien comporte l'énergie cinétique de tous les ions et tous les électrons et toutes les interactions entre eux. La présence de  $10^{23}$  atomes dans le système rend impossible la résolution de cette équation. Il est nécessaire d'introduire des approximations.

### **2-5-1 Approximations :**

Compte tenu de la différence entre les vitesses des électrons et celles des ions, on introduit l'approximation adiabatique qui permet de séparer l'équation de Schrödinger en deux parties, l'une décrivant le mouvement des électrons et l'autre celui des ions. Ceci limite le calcul à la résolution de l'équation de Schrödinger des électrons dans un champ de potentiel ionique fixe.

La deuxième approximation (champs auto-cohérent) consiste à supposer que chaque électron se déplace dans un champ moyen produit par tous les autres électrons et tient compte du principe d'exclusion de Pauli. Elle permet de réduire l'équation de Schrödinger électronique à  $N$  équation mono-électronique dans laquelle chaque électron est soumis au champ créé par les ions et au champ moyen créé par les autres électrons.

La troisième approximation est celle des petits cœurs. Elle repose sur deux hypothèses :

- i/ Il n'y a pas de recouvrement des cœurs voisins de sorte qu'il n'y a pas d'interactions directes entre les ions autres que leurs répulsions coulombiennes.
- ii/ Les potentiels créés par les autres ions et électrons sont quasi-constants dans tout le cœur.

L'approximation de Born 1-14 implique que le potentiel diffusant est faible. Ceci n'est pas le cas du vrai potentiel  $V$ .

### 2-5-2- Méthode de pseudo-potentiel :

Un électron de conduction est décrit par l'équation de Schrödinger monoatomique. La méthode des pseudo-potentiels consiste à remplacer le vrai potentiel  $V$  par un pseudo-potentiel  $U$  peu profond à condition de conserver le spectre d'énergie. L'équation peut être résolue dans le cadre de la théorie des perturbations. L'écrantage des électrons est caractérisé par une fonction diélectrique statique  $\varepsilon(q)$  qui intervient dans le facteur de forme écranté  $u(q)$ .

### 2-6- Extension de la théorie de Ziman: matrice $t$

Pour certains éléments tels que les métaux polyvalents lourds, les métaux de transition, les métaux de terres rares et les métaux nobles, la théorie citée auparavant s'est révélée inadéquate. En effet, pour ces derniers, 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. Ziman [9] a montré qu'il convient d'écrire la probabilité de diffusion

$$P(\theta) \propto \left| \langle \vec{k} | T | \vec{k}' \rangle \right|^2 N(E_F) \quad (1-26)$$

$N(E_F)$  représente la densité d'état finale des électrons libres à l'énergie de Fermi. Le terme  $\langle \vec{k} | T | \vec{k}' \rangle$ , appelé matrice  $t$ , représente la probabilité de diffusion d'un état  $|\vec{k}\rangle$  en un état  $|\vec{k}'\rangle$ .

Après un certain nombre de calcul décrits en détail dans [7], une écriture de la matrice  $t$  après normalisation par le volume atomique  $\Omega_o$  donne:

$$t(k, k') = -\frac{2\pi\hbar^3}{m\sqrt{2mE}\Omega_o} \sum_l (2l+1) \sin \eta_l(E) \cdot \exp(i\eta_l(E)) P_l(\cos \theta) \quad (1-27)$$

Les  $\eta_l(E)$  sont les déphasages à l'énergie  $E$ . Ils sont calculés par intégration numérique de l'équation de Schrödinger avec un potentiel de "muffin-tin" suivant la méthode de Hermann-Skilman [10].

$P_l(\cos \theta)$  sont les polynômes de Legendre de degré  $l$ .  $\theta$  est l'angle entre les deux vecteurs.

La formule de Ziman de la résistivité étendue aux matrices  $t$  devient:

$$\rho = \frac{3\pi m^2}{\hbar^3 e^2 k_F^2} \frac{\Omega}{N} \int_0^1 a(q) |t(q)|^2 4 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad (1-28)$$

### 2-6-1- Expression du pouvoir thermoélectrique absolu :

La connaissance de la résistivité à partir de la théorie de Ziman permet d'accéder au pouvoir thermoélectrique absolu. Celui-ci est souvent exprimé en fonction du paramètre thermoélectrique  $\chi$ . Il s'écrit:

$$\chi = -\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln E}\right)_{E_F} = -\left(\frac{k}{2\rho} \frac{\partial \rho}{\partial k}\right)_{E_F} = -\left(\frac{k}{2} \frac{\partial \ln \rho}{\partial k}\right)_{E_F} = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial E}{\partial \rho}\right)_{E_F} \quad (1-29)$$

Le pouvoir thermoélectrique absolu est relié au paramètre thermoélectrique  $\chi$  par :

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|E_F} \chi \quad (1-30)$$

En introduisant la relation (1-28) dans l'expression (1-29), le paramètre thermoélectrique s'écrit sous la forme :

$$\chi = 3 - 2\alpha - \beta / 2 \quad (1-31)$$

avec

$$\alpha = \frac{t_{2k_F}^2(k_F) a(2k_F)}{\int_0^1 4a(q) t^2(q) \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)} \quad (1-32)$$

et

$$\beta = 2k_F \frac{\int_0^1 a(q) t(q) \left(\frac{\partial t(q)}{\partial k}\right)_{k_F} \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)}{\int_0^1 4a(q) t^2(q) \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)} \quad (1-33)$$

Dans l'expression (1-31) le terme 3 provient des électrons libres. Le terme  $2\alpha$  correspond à la déviation de la limite supérieure d'intégration de la résistivité. Le dernier terme  $\beta$  représente la dépendance en énergie de l'intégrand. Il est très difficile à calculer pour les alliages. La plupart des auteurs prennent ce terme égal à zéro. Le terme  $\alpha$  est toujours positif, le signe du pouvoir thermoélectrique dépend de l'importance relative des termes  $2\alpha + \beta/2$  par rapport à 3.

### **3- Calcul des déphasages :**

#### **3-1- Construction du potentiel « muffin-tin » :**

Un électron se déplaçant dans la sphère de rayon "muffin-tin" ( $R_{MT}$ ) subit l'influence d'un potentiel "muffin-tin" construit en tenant compte des effets suivants:

- Une attraction coulombienne du noyau (et celle des noyaux des ions voisins).
- Un potentiel d'échange calculé dans le cadre de l'approximation de Slater [11] (qui réduit l'interaction électrostatique et tient compte du fait que deux électrons ayant le même spin ne peuvent pas être dans le même état (principe d'exclusion de Pauli)). Il est exprimé en première approximation (Dreirach et al. [4]) sous la forme :

$$V_{ex}(r) = \alpha V_{ex}^{Slater} = -3\alpha e^2 \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} [\rho(r)]^{1/3} \quad (1-35)$$

où  $\rho(r)$  est la densité de charge électronique. Le terme  $\alpha$  prend la valeur de 1 pour l'échange de Slater [11] et 2/3 pour l'échange de Kohn-Sham [12].

Dans le cas d'un métal liquide, l'ordre est décrit par la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  et n'a de sens que pour les petites valeurs de  $r$ . Dans cet esprit la densité de charge dans la sphère de "muffin-tin" et l'attraction coulombienne moyenne sont calculées.

On tient compte de la distribution atomique décrite par la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  [13] (approche de Mukhopadhyay). Dans le liquide, si nous considérons un atome fixé à l'origine, un autre atome peut se trouver à l'intérieur du volume élémentaire  $d^3R$  à une distance  $R$  avec une probabilité  $P(R)d^3R$ .  $P(R)$  est reliée à la fonction  $g(R)$  à travers la relation suivante:

$$P(R)d^3R = \frac{4\pi R^2}{\Omega_0} g(R) dR \quad (1-36)$$

La partie coulombienne devient:

$$V^c(r) = u_a^c + \frac{1}{\Omega_o} \int_0^\infty u_a^c(r-R)g(R) dR \quad (1-37)$$

Par analogie avec l'équation précédente, la densité de charge totale au point r dans le liquide est:

$$\rho(r) = \rho_a(r) + \frac{1}{\Omega_o} \int_0^\infty \rho_a(r-R)g(R) dR \quad (1-38)$$

$\rho_a(r)$  est la densité de charge atomique obtenue par la méthode de Herman-Skilman [10].

Une fois le potentiel "muffin-tin" construit pour les métaux étudiés à l'état liquide, on calcule les déphasages par intégration numérique de l'équation de Schrödinger radiale (Loucks [14]) dans la sphère de "muffin-tin". Le rayon  $R_{MT}$  de cette sphère est égal à la moitié de la distance entre l'origine et le premier pic de  $g(r)$ . Au-delà de  $R_{MT}$ , le potentiel est pris constant et est donné par le potentiel moyen entre  $R_{MT}$  et le rayon de la sphère de Wigner Seitz  $R_{WS}$ :

$$R_{ws} \left( \frac{4\pi}{3} R_{ws}^3 = \Omega_o \right) \text{ (pour prendre en compte le vide interstitiel).}$$

### 3-2- Calcul de l'énergie de Fermi :

Dans ces travaux, l'approche de Dreirach pour calculer l'énergie de Fermi a été choisie.

$$E_F = E_B + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*}$$

$m^*$  est appelée masse effective, elle est déduite des calculs de structure de bande dans le solide.  $E_B$  est l'énergie du fond de bande (figure 1).

Cette énergie est souvent prise arbitrairement comme égale à 0. On peut préférer la calculer en utilisant la formule proposée par Ziman [15] :

$$E_B = \frac{-4\pi}{\Omega_o K_0} \left( \cos(\eta_0) - \frac{n_0(K_0 R_{MT})}{j_0(K_0 R_{MT})} \right)^{-1} \left( \frac{j_0(0)}{j_0(K_0 R_{MT})} \right)^2$$

Avec  $j_0$  et  $n_0$  sont les fonctions de Bessel. On effectue les calculs en utilisant une densité d'état d'électrons libres.

Une autre approche pour déterminer l'énergie de Fermi est proposée par Esposito [16] (figure 1) Contrairement à l'approche de Dreirach, on n'utilise pas de masse effective et on prend  $E_B=0$ . Par contre on introduit une charge effective et on tient compte de la vraie densité d'état.

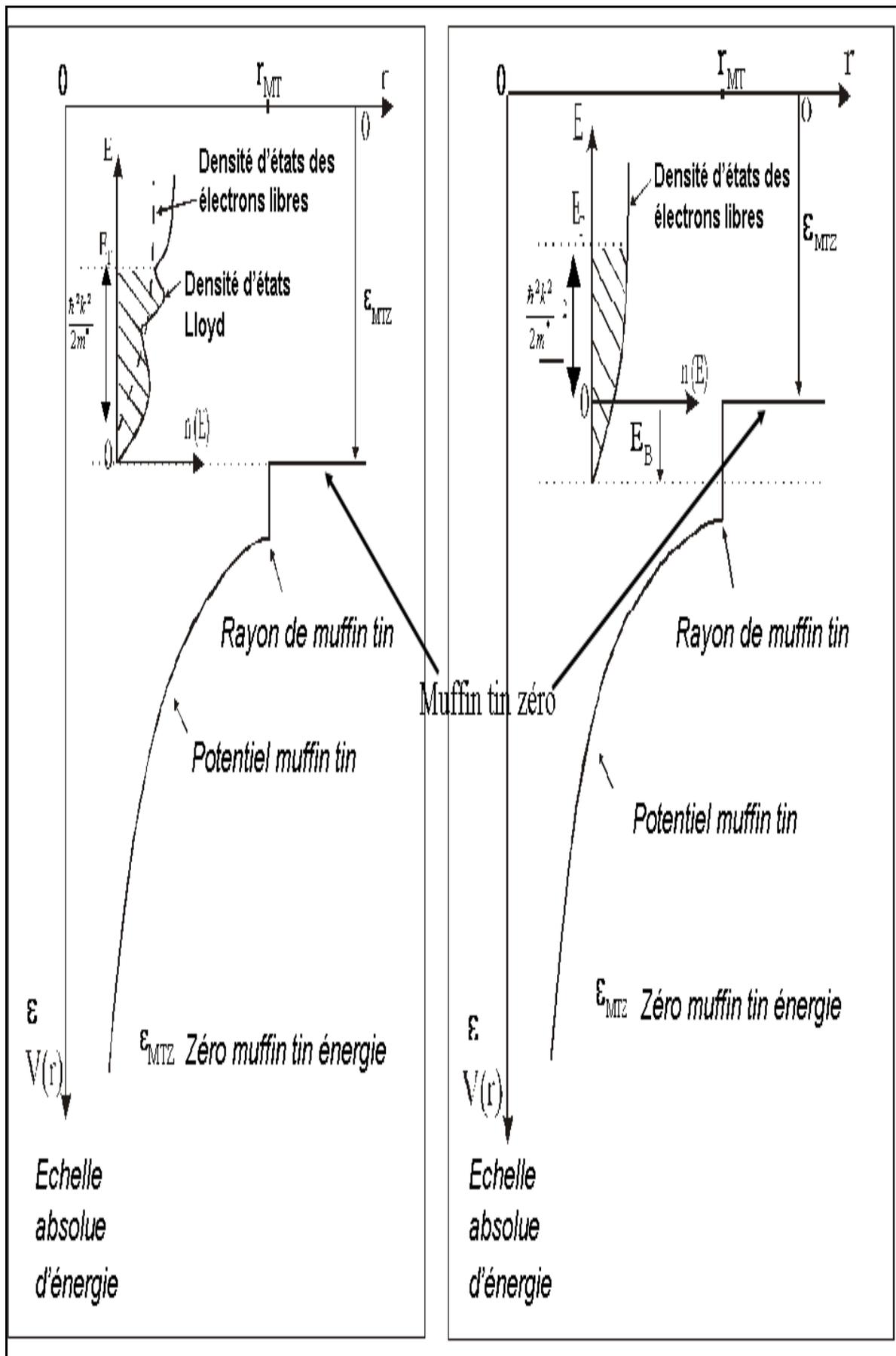


Figure 1 : Détermination de l'énergie de Fermi suivant la méthode d'Esposito [16] et de Dreirach [4].

### 3-3- Extension aux alliages binaires :

Le calcul de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique par la formule de Ziman a été étendu au cas des alliages par Faber et al. [2]. La forme générale de la résistivité ne change pas et s'écrit toujours:

$$\rho_{\text{alliage}} = \frac{3\pi m^2}{\hbar^3 e^2 k_F^2} \Omega_o \int_0^1 |t_{\text{alliage}}|^2 4\left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad (1-39)$$

La quantité  $|t_{\text{alliage}}|^2$  est représentée par la relation proposée par Dreirach et al. [4] et se met sous la forme:

$$c_1 |t_1|^2 [1 - c_1 + c_1 a_{11}(q)] + c_2 |t_2|^2 [1 - c_2 + c_2 a_{22}(q)] + c_1 c_2 (t_1^* t_2 + t_1 t_2^*) [a_{12}(q) - 1] \quad (1-40)$$

$a_{ij}(q)$  sont les fonctions d'interférences partielles de Faber-Ziman définies précédemment.

$c_i$  et  $t_i$  sont respectivement la concentration et la matrice du corps  $i$  composant l'alliage. L'extension de la formule de Ziman aux alliages a été faite en considérant que la totalité des électrons de conduction des deux constituants participe à la conduction.

On détermine le nombre d'électrons de conduction de l'alliage en interpolant le nombre d'électrons de conduction des deux corps purs :

$$Nc_{\text{moy}} = c_1 \cdot Nc_1 + c_2 \cdot Nc_2 . \quad (1-41)$$

De la même manière, le volume atomique est remplacé par le volume atomique moyen que l'on peut écrire:

$$\Omega_{\text{moy}} = c_1 \Omega_{01} + c_2 \Omega_{02} \quad (1-42)$$

De ce fait, le nombre d'onde de Fermi  $k_F$  se met désormais sous la forme:

$$k_F^3 = \frac{3\pi^2 Nc_{\text{moy}}}{\Omega_{\text{moy}}} \quad (1-43)$$

## 4- Structure :

### 4-1- Fonction de corrélation de paire et facteur de structure :

A la fusion d'un métal, 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 décrit à l'aide de la fonction de distribution radiale (aussi appelée fonction de corrélation de paire)  $g(r)$ . Celle-ci est définie comme le rapport de la densité atomique  $\rho(r)$  (à la distance  $r$  d'un atome arbitraire considéré comme origine) par la densité

atomique moyenne  $\rho_0$  du liquide:  $g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}$ .

L'écart de  $g(r)$  par rapport à l'unité, mesure 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 indique la distance des plus proches voisins et ainsi de suite. La fonction de distribution radiale  $g(r)$  est déterminée expérimentalement par diffraction d'ondes cohérentes en différents points du liquide (Waseda [17]). Une transformée de Fourier lie la fonction d'interférence  $a(q)$  à la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  par

$$a(q) - 1 = \int \rho_0 (g(r) - 1) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3r \quad (1-34)$$

Avec  $\rho_0 = \frac{N}{\Omega_0}$  (densité atomique moyenne)

Il est également possible d'utiliser une approche théorique consistant à calculer directement  $g(r)$  à partir du potentiel de paire  $u(r)$ . Le potentiel le plus simple est le modèle "des sphères dures" qui est, de nos jours, largement utilisé comme point de départ de l'étude des systèmes métalliques à l'état liquide.

### 4-2- Modèle de sphères dures :

Pour les alliages, les facteurs de structure partiels obtenus à partir des mesures de diffraction, sont rarement disponibles. On est ainsi amené à calculer ces facteurs en utilisant des modèles théoriques.

Plusieurs approximations de la théorie des liquides relient par des équations intégrales la fonction de distribution de paire  $g(r)$  au potentiel inter ionique  $u(r)$ . La solution sphère dure de l'équation de Percus-Yevick [18] a été introduite dans la théorie des métaux liquides par Ashcroft et Lekner [19] pour les métaux purs et par Ashcroft et Langreth [20] pour les alliages binaires.

- [1] Ziman J.M.; Phil. Mag. 6 (1961) 1013.
- [2] Faber T.E. et Ziman J.M. ; Phil. Mag. 11 (1965) 153.
- [3] Evans R., Greenwood D.A. et Lloyd P.; Phys. Lett 35A (1971) 57.
- [4] Dreirach O., Evans R., Güntherodt H.J. et Künzi U.; J. Phys. F: Metals 2 (1972) 709.
- [5] Barnard R.D.; Thermoelectricity in metals et alloys (Taylor Francis LTD, London, (1972)).
- [6] Smith A.C., Janak J.F. et Adler R.B.; Electronic conduction in solids (Mc Graw-Hill, New York, (1967)).
- [7] Chaïb C.; Thèse d'état (19..) Université de Metz.
- [8] Ziman J.M.; Principles of the theory of solids ( Cambridge University Press (1972)).
- [9] Ziman J.M.; Adv. Phys. 16 (1967) 551.
- [10] Herman F.C. et Skilman; Atomic Structure Calculations (Prentice Hall New Jersey (1963)).
- [11] Slater J.C. et Wood J.H.; Int. J. of quantum chemistry 4 (1971) 334.
- [12] Kohn W. et Sham L.J.; Phys. Rev. 4 A 140 (1965) 1133.
- [13] Mukhopadhyay G., Jain A. et Ratti V.K.; Solid State Com.13 (1973) 1623.
- [14] Louks; Augmented plane wave method ( Benjamin New York (1967)).
- [15] Ziman JM ; Proc. Phys. Soc 91 (1967) 701.
- [16] Esposito E., Ehrenreich H. et Gellatt C.D.; Phys. Rev. B 18 (1978) 3913.
- [17] Waseda Y.; The structure of non crystalline materials (Mc Graw Hill Int.Book Company (1980)).
- [18] Percus J.K. et Yevick G.J.; Phys. Rev. 110 (1958) 1.
- [19] Ashcroft N.W. et Lekner J.; Phys. Rev. 145 (1966) 83.
- [20] Ashcroft N.W. et Langreth D.C.; Phys. Rev. 145 (1967) 685.

# Chapitre II : Techniques expérimentales.

## **1- Introduction**

## **2- Aspects théoriques**

2-1- Conductivité électrique et coefficient de Peltier d'un élément

2-2- Conductivité thermique et coefficient de Seebeck d'un élément

2-3- Relations de Kelvin

2-4- Loi de Wiedemann-Franz

## **3- Mesure de la résistivité électrique**

3-1- Méthode sans électrodes

3-2- Méthode avec électrodes

## **4- Effets thermoélectriques : Aspects expérimentaux**

4-1- Effet Seebeck d'un couple

4-2- Effet Peltier d'un couple

4-3- Effet Thomson d'un élément pur

4-4- Relations de Kelvin pour un couple

4-5- Application des lois de la thermoélectricité

4-6- Méthodes de mesure du pouvoir thermoélectrique

4-6-1- Méthode des grandes variations de température (étalonnage)

4-6-2- Méthode des petites variations de température

## **5- Cellules de mesure**

5-1- Cellule en quartz

5-2- Cellule en alumine

5-3- Cellule en nitrure de bore

## **6- Four et son pilotage**

## **7- Système de vide/pression**

## **8- Processus expérimental et chaîne de mesure**

## **9- Estimation de l'incertitude sur la mesure**

## **1- Introduction:**

Notre laboratoire a contribué à l'étude des propriétés de transport électronique des métaux et alliages liquides durant les trois dernières décennies tant sur le plan expérimental (un grand nombre de métaux et d'alliages liquides ont été étudiés en utilisant des techniques variées) que sur le plan théorique (différents formalismes ont été adoptés pour la détermination de la structure et des propriétés de transport électronique). La résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu (PTA ou coefficient de Seebeck) sont deux grandeurs particulièrement intéressantes à mesurer du fait qu'elles sont liées à des grandeurs telles la structure électronique et atomique d'un système métallique.

Réaliser des mesures aussi précises que reproductibles des propriétés de transport électronique des métaux à l'état liquide n'est pas chose aisée. Une connaissance assez générale des différentes composantes et appareils du dispositif expérimental ainsi que des principes de mesure ne suffisent pas à mener à bien ce type d'expériences. En effet les problèmes expérimentaux et technologiques liés à l'environnement sévère que représentent les hautes températures sont nombreux. Aux hautes températures, les métaux peuvent réagir chimiquement avec la cellule de mesure et ses électrodes. Ainsi, il est indispensable à la fois de travailler sous atmosphère contrôlée ou sous vide et de choisir le matériau constitutif de la cellule et des électrodes de manière à ce qu'ils ne réagissent pas avec le métal liquide aux températures considérées.

Nous nous sommes servis d'un programme écrit en Turbo Pascal pour le pilotage des manipulations et pour l'acquisition des données. Ce langage a l'avantage d'être simple et peut être modifié en fonction de l'expérience. Ceci nous a permis d'optimiser tous les paramètres pour avoir une mesure aussi précise que reproductible. Dernièrement, nous avons utilisé un nouveau programme de mesure en LabView pour suivre l'évolution de la technologie informatique ainsi que celle des appareils de mesures (Système d'exploitation Xp, Keithley 2000/2001, cartes d'acquisitions...). Ce nouveau logiciel semble être prometteur vu la facilité d'utilisation de son interface qui regroupe tous les paramètres de l'expérience. Il a l'avantage de visualiser les résultats au fur et à mesure du déroulement de l'expérience ce qui nous permet d'identifier systématiquement les bulles de gaz ou toute autre anomalie susceptible de fausser les mesures.

Nous commencerons ce chapitre par une brève présentation des différents principes de mesure de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu. Ensuite nous présenterons nos méthodes expérimentales et toutes les parties fonctionnelles du dispositif tout en décrivant le rôle et les critères de choix de telles méthodes ou de tels outils. Finalement nous porterons notre attention sur les différentes sources d'erreur possibles, nous discuterons les solutions et nous estimerons la précision totale sur la mesure des deux propriétés.

## **2- Aspects théoriques :**

Dans un conducteur, un gradient de potentiel  $\vec{\nabla}V$  engendre une densité de courant électrique  $\vec{j}$ . La conductivité électrique  $\sigma$  est définie par la relation  $\vec{j} = -\sigma\vec{\nabla}V$  à gradient de température nul  $\vec{\nabla}T=0$ . De la même manière, un gradient de température  $\vec{\nabla}T$  engendre une densité de flux de chaleur  $\vec{Q}$ . La conductivité thermique est définie par  $\vec{Q} = \lambda\vec{\nabla}T$  à densité de courant nul  $\vec{j}=0$ .

Mais il existe des effets « croisés » supplémentaires : un gradient de température induit une densité de courant et un gradient de potentiel induit une densité de flux de chaleur. Ces phénomènes sont appelés « effets thermoélectriques ». On en dénombre trois : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson. Ils sont la résultante de deux phénomènes de transport, chaleur et électricité, se produisant simultanément.

La densité de courant et la densité de flux thermique sont liées aux gradients de température et de potentiel par [1,2] :

$$\begin{cases} \vec{j}_e = e^2 k_{11} \vec{E} - (e/T_K) k_{12} (-\vec{\nabla}T_K) \\ \vec{Q}_e = -\|e\| k_{21} \vec{E} + (1/T_K) k_{22} (-\vec{\nabla}T_K) \end{cases} \quad (2-1)$$

Où  $\vec{j}_e$  est la densité de courant,  $\vec{Q}_e$  la densité de flux de chaleur et  $\vec{E}_e = -\vec{\nabla}V$  le gradient de potentiel. Les coefficients  $k_{ij}$  ne sont pas directement mesurables et il est indispensable d'introduire d'autres quantités physiques.

### **2-1- Conductivité électrique et coefficient de Peltier d'un élément:**

- Pour un gradient de température nul (température uniforme) :

$$\vec{J}_e = \sigma \vec{E} = -\sigma \vec{\nabla}V \quad (2-2)$$

avec  $\sigma = e^2 k_{11}$ , c'est la loi d'Ohm microscopique ou  $\sigma$  est la conductivité électrique.

On a aussi :

$$\vec{Q} = -\|e\|k_{21}\vec{E} = -\frac{\|e\|k_{21}}{e^2k_{11}}\vec{j}_e = \pi \cdot \vec{j}_e \quad (2-3)$$

$\pi$  est le coefficient de Peltier pour un élément (pur ou alliage). Le coefficient de Peltier est par conséquent le rapport entre la densité de flux de chaleur et la densité de courant à gradient de température nul. A notre connaissance, il ne peut être mesuré à partir de sa définition.

## 2-2- Conductivité thermique et coefficient de Seebeck :

- A densité de courant nulle  $\vec{j}_e = \vec{0}$  (circuit ouvert) :

$$\vec{Q}_e = -\lambda \vec{\nabla} T_K \quad (2-4)$$

avec  $\lambda = \frac{k_{22}k_{11} - k_{12}k_{21}}{T_K k_{11}}$ . C'est la loi de Fourier ou  $\lambda$  est la conductivité thermique. On a

aussi :

$$\vec{E} = \frac{-k_{12}}{\|e\|k_{11}T_K}(-\vec{\nabla} T_K) = S \cdot \vec{\nabla} T_K \quad (2-5)$$

S est le pouvoir thermoélectrique (coefficient de Seebeck) d'un élément (pur ou alliage). Le coefficient de Seebeck est par conséquent le rapport entre le gradient de potentiel et le gradient de température à circuit ouvert. La mesure du gradient de potentiel nécessite la fermeture d'un circuit sur le voltmètre soit avec un conducteur différent et nous avons introduit un couple, soit avec le même conducteur et notre circuit fermé ne comprend plus de gradient de température. A notre connaissance, il ne peut être mesuré ainsi.

## 2-3- Relations de Kelvin :

Une relation entre  $\pi$  et S peut être trouvée :

$$\pi = \frac{k_{21}}{k_{12}} T_K S = T_K S \quad (2-6)$$

C'est la première relation de Kelvin ; la seconde, dite de Kelvin-Onsager relie un nouveau coefficient thermoélectrique, le coefficient de Thomson, à celui de Seebeck. Sa démonstration est plus complexe et peut être trouvée dans les livres de physique du solide (Ziman [3])

$$h(T) = T_K \frac{dS(T)}{dT_K} \quad ; \quad S(T) = \int_0^T \frac{h(T)}{T_K} dT_K \quad (2-7)$$

La connaissance d'un coefficient nous permet la détermination de l'autre à partir de la première équation de Kelvin, la connaissance du coefficient de Thomson entre  $0^\circ\text{K}$  et  $T_K$  permet la détermination du coefficient de Seebeck.

#### 2-4- Loi de Wiedemann-Franz :

A partir des équations (2-1) on peut montrer que la conductivité électrique, thermique et le coefficient de Seebeck sont reliés par la relation :

$$\lambda = \frac{(L_0 - S^2)}{\rho} = L_0 \frac{T_K}{\rho} \quad (2-8)$$

La seconde approximation (qui néglige le PTA) est appelée la loi de Wiedemann-Franz, ou  $L_0$  est la « valeur de Sommerfeld » du nombre de Lorentz. ( $L_0 = 2.45 \times 10^{-8} \text{W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ ).

### 3- Mesure de la résistivité électrique :

La conductivité électrique  $\sigma$ , fonction du matériau et de la température, est décrite par la loi d'Ohm microscopique. La résistivité électrique  $\rho$  est l'inverse de la conductivité  $\sigma$ . Il existe plusieurs méthodes de mesure de la résistivité électrique dont les deux plus couramment utilisées sont :

#### 3-1- Méthode sans électrodes :

Roll, Felger et Motz (1956) [4] ont mis au point une méthode de mesure sans électrodes en plaçant le métal liquide dans une nacelle de forme cylindrique suspendue à un fil de torsion et soumise à un champ magnétique tournant engendrant des courants de Foucault dans l'échantillon. La résistivité électrique est déduite d'une manière indirecte à partir de la mesure l'angle de rotation. Cette méthode évite les contacts avec des électrodes. Il n'y a pas de tensions thermoélectriques parasites. L'oxydation et la dissolution des électrodes par des métaux corrosifs sont évitées. Par contre, elle nécessite un calibrage soigné et la connaissance de multiples paramètres ainsi que leurs dépendances en température (densité, viscosité, champ magnétique, dimensions).

### 3-2- Méthode avec électrodes :

Elle permet une mesure directe et absolue de la résistivité. C'est une méthode volt-ampèremétrique à quatre fils qui consiste à faire passer un courant  $I$  par deux électrodes aux extrémités du métal et à mesurer la tension  $U$  aux bornes des deux autres. La résistance  $R_m$  du métal liquide est obtenue par la loi d'Ohm  $U=R_m I$ . (figure 1).

Cette résistance est liée à la résistivité par la relation :

$$R = \int_0^L \rho \frac{dl}{S(l)} \quad (2-9)$$

À température et concentration constantes, la résistivité est indépendante de la position, par conséquent:

$$R = \rho \int_0^L \frac{dl}{S(l)} = \rho.C \quad (2-10)$$

$dl$  est l'élément de longueur sur le chemin parcouru par le courant,  $S(l)$  la section droite du conducteur à la coordonnée  $l$ ,  $L$  la longueur totale du conducteur et  $C$  est une constante appelée « constante de cellule » qui dépend uniquement de la géométrie du conducteur.

Pour avoir une valeur correcte de la résistivité, il faut déterminer (avec précision) la constante de cellule  $C$ . Le calcul direct de l'intégrale nous donnera un résultat d'autant plus précis que la mesure des dimensions du capillaire l'est. Mais le capillaire de mesure n'a pas de forme géométrique bien déterminée (le capillaire subit plusieurs déformations lors de la fabrication de la cellule et par conséquent il est quasi impossible de mesurer ses dimensions). Nous avons recours alors à la détermination de cette constante par l'intermédiaire d'un métal « étalon » dont la résistivité est bien connue. Le mercure tri-distillé répond parfaitement à cette condition. Il est liquide à température ambiante, sa résistivité est connue avec une grande précision, elle est donnée par Kreichgauer et Jaeger [5] :  $\rho_{Hg} = \rho_{20} (1 + 0,8862.10^{-3}T + 1,1057.10^{-6}T^2)$  avec  $\rho_{20} = 95,783 \mu\Omega.cm$ , où  $\rho_{20}$  est la résistivité du mercure tri-distillé à 20°C.

De plus, le mercure peut être facilement évacué de la cellule par distillation sous vide en la plaçant dans une étuve à 200°C pendant une vingtaine d'heures.

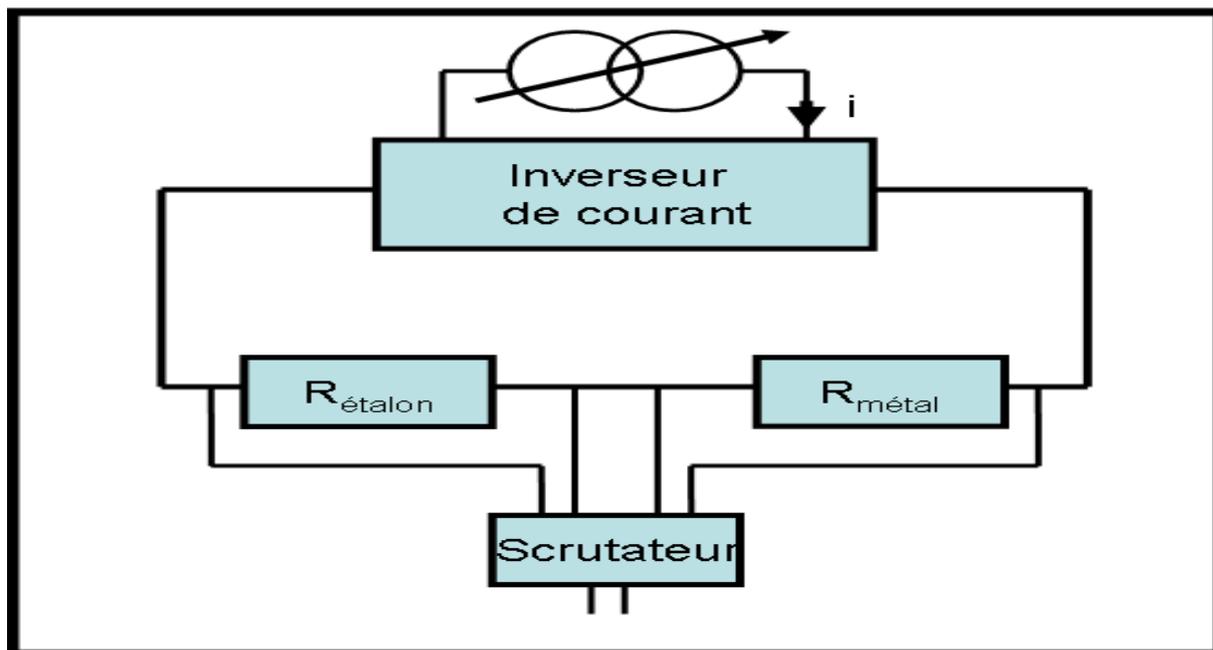


Figure 1 : Principe de mesure de la résistivité électrique.

Le principe de mesure consiste donc à faire passer un courant électrique continu de l'ordre de 0,2A (si l'on dépasse cette valeur, un phénomène d'auto-échauffement par effet Joule apparaît) à travers le métal liquide et la résistance étalon placée en série (figure 1). On mesure les tensions aux bornes des deux résistances ( $R_m$  et  $R_é$ ) et on inverse le sens du courant avant de remesurer ces mêmes tensions. Cette méthode nous permet d'éliminer les f.é.m. parasites d'origines thermoélectriques quasi constantes et indépendantes du sens du courant. Connaissant la valeur du courant traversant le circuit et ayant relevé les moyennes sur les tensions avant et après l'inversion du courant, nous pouvons remonter à la résistance du métal liquide et en déduire sa résistivité.

#### **4- Effets thermoélectriques : Aspects expérimentaux**

##### 4-1- Effet Seebeck d'un couple :

D'un point de vue expérimental, l'effet Seebeck consiste en l'apparition d'une différence de potentiel électrique sous l'effet d'un gradient thermique appliqué aux jonctions d'un couple de métaux ou d'alliages. Le pouvoir thermoélectrique, ou coefficient de Seebeck de couple s'exprime usuellement en  $\mu V / K$ . Ce dernier se manifeste dans un circuit constitué par deux métaux différents A et B, qui est schématisé sur la figure 2. La différence entre les pouvoirs thermoélectriques absolus des métaux A et B à la température T,  $S_{AB} = S_A - S_B$ , est égale au rapport  $dE_{AB}/dT$  lorsque  $dT$  tend vers zéro.

Par convention, on appellera Pouvoir thermoélectrique Absolu (PTA), le pouvoir thermoélectrique d'un élément (métal ou alliage) tandis que le pouvoir thermoélectrique d'un couple sera appelé PTE.

$$S_{AB} = \frac{dE_{AB}(T)}{dT} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E_{AB}(T)}{\Delta T} = S_A - S_B \quad (2-11)$$

Cette définition ne permet pas la mesure directe des pouvoir thermoélectriques absolus des éléments. Mesurant  $S_{AB}$  et si l'on connaît le PTA d'un élément  $S_A$ , on déduit le PTA de l'autre  $S_B$ . Il est par conséquent indispensable de connaître au moins le PTA d'un élément.

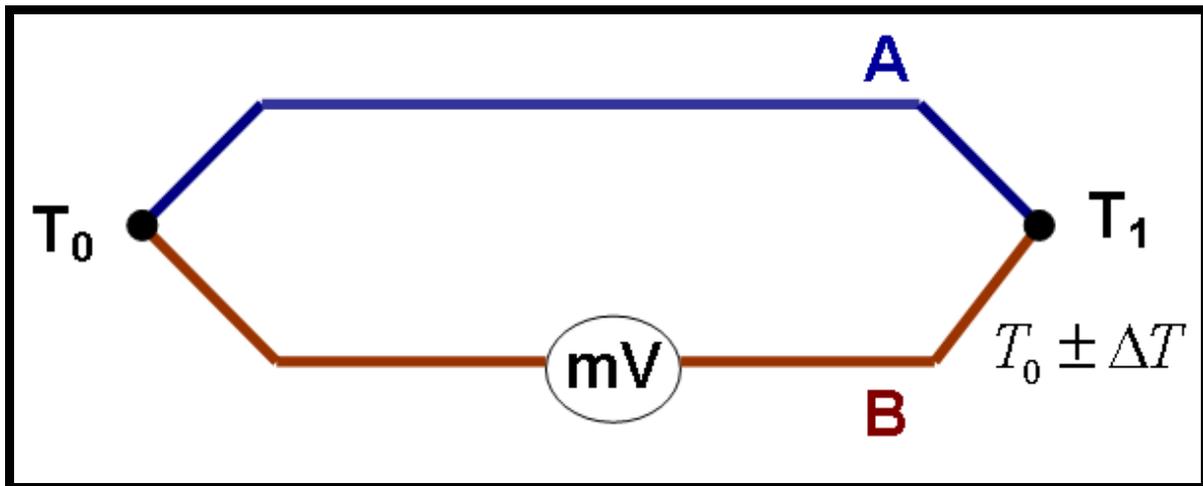


Figure 2 : Effet Seebeck.

#### 4-2- Effet Peltier d'un couple:

Si l'on fait passer un courant électrique d'intensité  $I$  à travers une jonction formée de deux conducteurs de nature différente à la même température, on observe à l'interface ou à la jonction une absorption ou un dégagement de chaleur  $dQ$  par unité de temps proportionnelle à l'intensité qui la traverse.

Le coefficient de proportionnalité  $\pi_{AB}$  est le coefficient de Peltier de la jonction. Il dépend de la nature des deux matériaux et de la température de la jonction. Son unité est le volt (V).

#### 4-3- Effet Thomson d'un élément :

Un conducteur unique, soumis à un gradient de température  $dT$  et parcouru par un courant électrique, échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Il est ainsi le siège d'une force électromotrice  $dV = h_A(T)dT$  ou  $h_A(T)$  est le coefficient de Thomson du conducteur. Il dépend exclusivement de la nature du conducteur et de la température  $T$ . Son unité est le  $V/K$ .

#### 4-4- Relations de Kelvin pour un couple :

L'effet Seebeck peut être déterminé à partir de la force électromotrice du couple A/B représenté sur la figure 2. Partant d'un point arbitraire de ce circuit et décrivant celui-ci dans un sens choisi. On remonte successivement les d.d.p. correspondant aux phénomènes :

- Dus aux gradients de température dans un métal (effet Thomson).
- Dus à la différence de nature des conducteurs aux jonctions (effet Peltier).

On obtient la somme algébrique suivante :

$$E_{T_0}^{T_1}(A/B) = \pi_{A/B}(T_1) - \pi_{A/B}(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} [h_B(T) - h_A(T)] dT \quad (2-12)$$

Elle dépend uniquement de la température des jonctions et de la nature des matériaux. Les deux relations de Kelvin relient les trois coefficients thermoélectriques du couple:

$$\begin{aligned} - \pi_{A/B}(T) &= -T \frac{dE_{A/B}(T)}{dT} = TS_{AB}(T) \\ - h_A(T) - h_B(T) &= T \frac{d^2 E_{A/B}(T)}{dT^2} = T \frac{dS_{AB}(T)}{dT} \end{aligned} \quad (2-13)$$

#### 4-5- Application des lois de la thermoélectricité :

Les phénomènes thermoélectriques sont utilisés en pratique pour la mesure de la température par thermocouples (effet Seebeck) et pour le refroidissement (effet Peltier). L'insertion d'un troisième métal de nature différente dans n'importe quelle partie du circuit initial A/B, n'introduit aucune modification de la f.é.m. à condition que les raccordements soient à la même température. On appelle ce phénomène la loi des métaux intermédiaires, celle-ci est très importante du point de vue expérimental car elle nous permet de placer un fil (le plus souvent en cuivre) entre la soudure froide (généralement 0°C) et un appareil de mesure à température ambiante (voltmètre) sans fausser les résultats.

#### 4-6- Méthodes de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu :

À partir de l'équation (2-11), une détermination du pouvoir thermoélectrique du couple est possible si l'on connaît la force électromotrice  $E_{AB}$  et sa dépendance par rapport à la température. Ensuite, connaissant le coefficient de l'un des deux métaux nous pouvons en déduire celui du second. On distingue deux méthodes de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu. La première (méthode des grandes variations de températures) est adaptée aux fils

métalliques solides (étalonnage des thermocouples), la seconde (méthode de petites variations de températures) aux métaux à l'état liquide.

#### 4-6-1- Méthode des grandes variations de température (Étalonnage des thermocouples):

Dans notre laboratoire, l'utilisation des thermocouples est quasi quotidienne. Mais pour se servir correctement de ceux-ci, il faut au préalable les étalonner et de la qualité de cet étalonnage dépendra en grande partie la précision des futures mesures de température et du coefficient de Seebeck. Nous avons vu que pour obtenir le pouvoir thermoélectrique absolu d'un corps pur ou alliage on a besoin de connaître trois fonctions (soit sous forme de tables soit sous forme de polynôme):

$$\begin{cases} T_{A/B} = f(E_{A/B}) \\ E_{A/B} = g(T) \\ S_{A/B} = h(T) \\ S_A = i(T) \end{cases} \quad (2-14)$$

Le premier polynôme sert à convertir les tensions mesurées en températures, le second sa fonction inverse, le troisième donne le pouvoir thermoélectrique du couple en fonction de la température et le quatrième donne le coefficient de Seebeck d'un élément servant d'étalon secondaire (qui servira par la suite comme corps de référence). Pour cela, on dispose d'un thermocouple de type S (platine/ platine avec 10% de rhodium) qui nous servira d'étalon de température. C'est le thermocouple le plus stable et le plus précis.

Comme indiqué sur la figure 3, nous avons placé dans une perle multifilaire en alumine plusieurs fils métalliques. Ainsi, des fils de tungstène et de tungstène avec 26% de rhénium (formant le thermocouple non standard de type G), de chromel et d'alumel (formant le thermocouple standard de type K) sont soudés au bout de la perle avec un fil de platine de référence. Ce fil a été étalonné par rapport au platine 67, la référence de la thermoélectricité (voir annexe, certificat d'étalonnage du fils de platine). Cette perle est elle-même mise dans un gros tube en céramique dont la tête (refroidie par un circuit d'eau) contient les raccordements des fils ainsi que les entrées du vide et d'argon. La soudure (réalisée avec un apport de platine sous un flux d'argon) est placée dans un bloc en alumine servant à homogénéiser la température de la jonction.

On relève les différences de potentiel (d.d.p.) entre chaque fil et le fil de platine pur en fonction de la température mesurée par le thermocouple étalon. Par soustraction, on dispose des différentes f.é.m. donnant la d.d.p. de chaque thermocouple en fonction de la température. Les forces électromotrices et les coefficients de Seebeck des différents couples sont tabulés ou

approximés par des polynômes. La dérivée de ces polynômes nous donne le pouvoir thermoélectrique des couples  $S_{AB}$ .

Nous disposons aussi des différents polynômes donnant la f.é.m. de chaque fil en fonction de la température par rapport au platine pur. Roberts [6,7,8] a mesuré le pouvoir thermoélectrique absolu en reliant, par la première relation de Kelvin, le coefficient de Seebeck au coefficient de Thomson du platine 67 déterminé par calorimétrie. Nous exprimons sa valeur sous la forme d'un polynôme fonction de la température. Par transitivité, on peut obtenir le pouvoir thermoélectrique absolu de tous les éléments (corps pur ou alliages). Nous disposons en fin de compte du pouvoir thermoélectrique absolu du tungstène, du chromel, de l'alumel qui seront utilisés pour la détermination du PTA de n'importe quel élément solide ou liquide.

La figure 4 présente le pouvoir thermoélectrique absolu de notre fils de tungstène pur en fonction de la température (entre 0 et 1350°C) comparé à celui de Roberts [6] et de Cusack [9].

Il apparaît que notre échantillon de tungstène est très voisin de la bibliographie, la différence ne dépassant pas  $|0.4\mu V / K|$  mais étant le plus souvent inférieur.

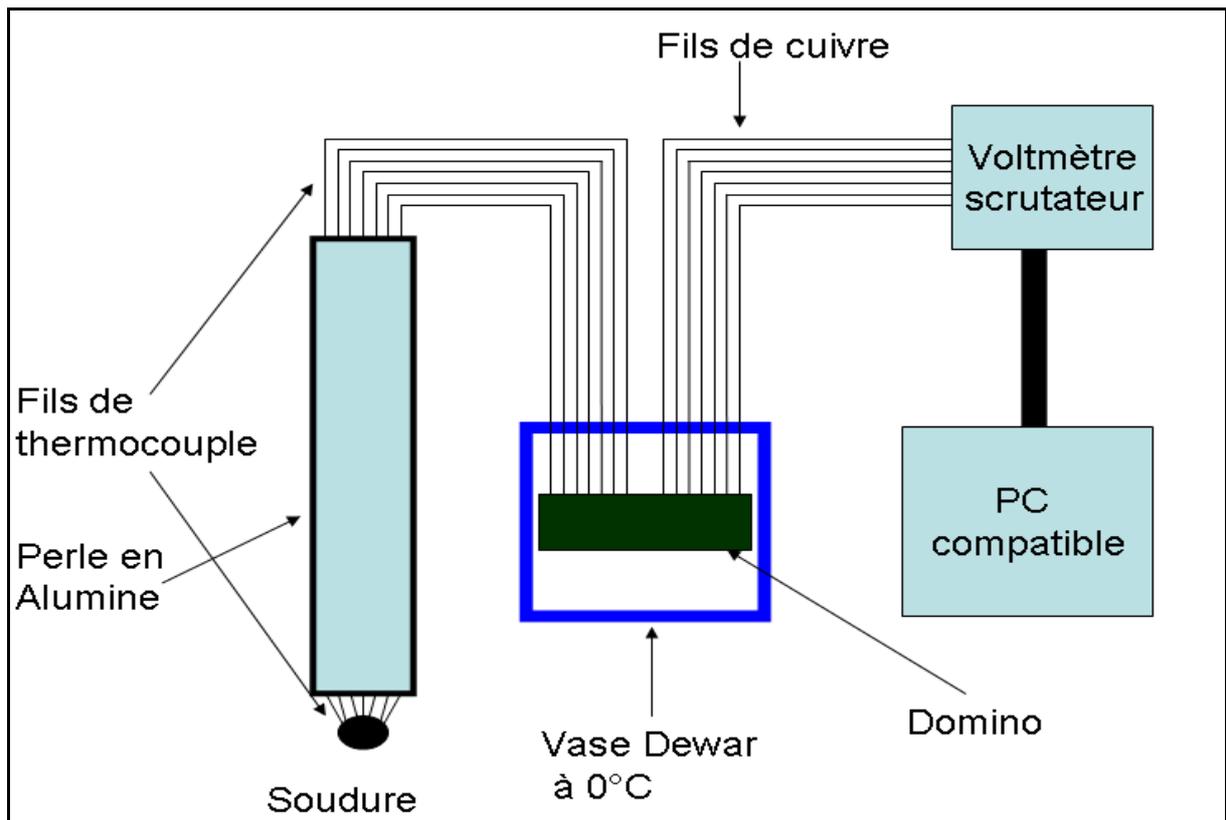


Figure 3 : Etalonnage des fils de thermocouples.

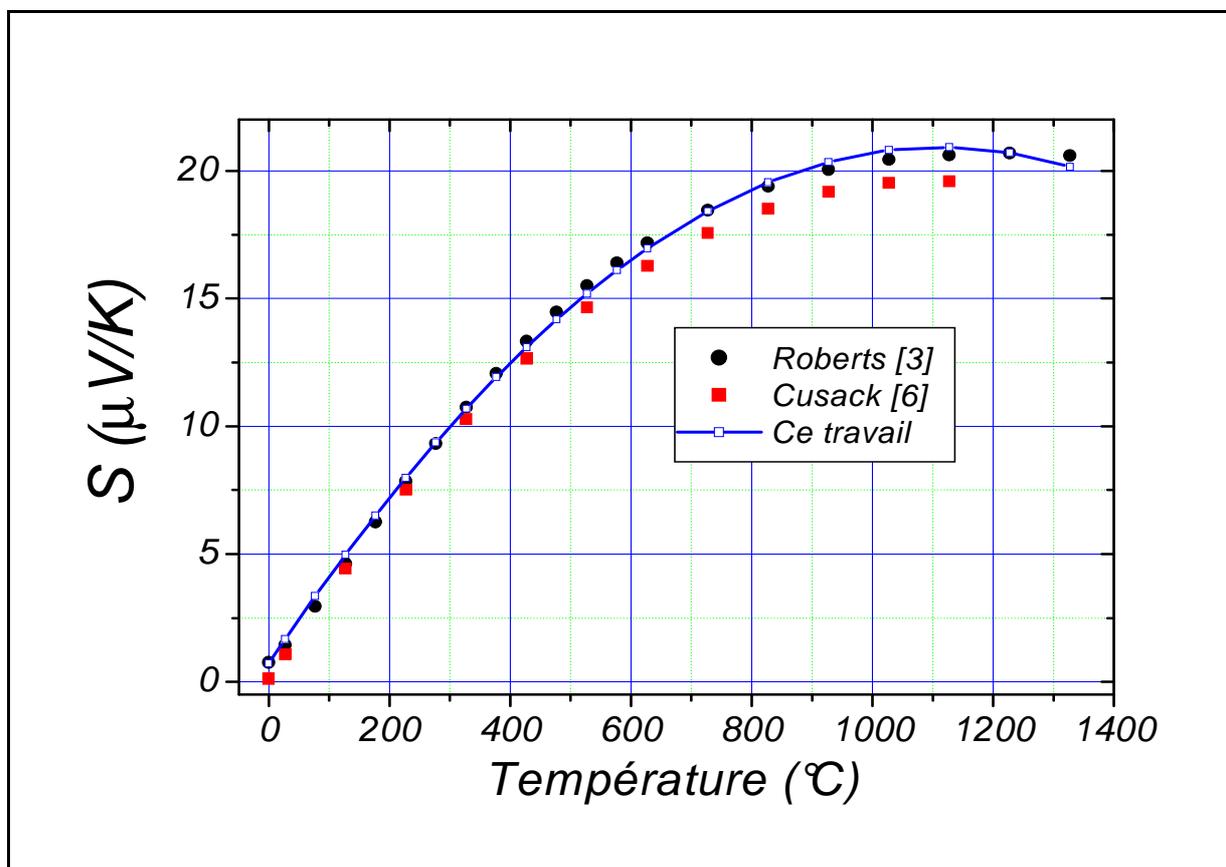


Figure 4 : Pouvoir thermoélectrique absolu de notre fil de tungstène pur en fonction de la température, comparé aux résultats standards de Roberts [6] et de Cusack [9].

#### 4-6-2- Méthode des petites variations de température :

La figure 5 schématise le principe de mesure. Les fils 1 et 3 sont de même nature (noté A). De même, les fils 2 et 4 sont composés d'un même matériau (noté B). Les fils 1 et 2 forment un thermocouple susceptible de mesurer la température  $T$ . De même, les fils 3 et 4 forment un thermocouple qui mesurera la température  $T + \Delta T$ . On a :

$$S_{A/B} = \frac{\Delta E_{A/B}}{\Delta T} = \frac{(V_{12} - V_{34})}{\Delta T} \quad (2-15)$$

On écrit ensuite le pouvoir thermoélectrique par rapport au corps A :

$$S_{A/métal} = \frac{\Delta E_{A/métal}}{\Delta T} = \frac{V_{1/métal} + V_{métal/3}}{\Delta T} = \frac{V_{13}}{\Delta T} \quad (2-16)$$

$$\text{On a donc } S_{A/métal} = S_{A/B} \frac{V_{13}}{(V_{12} - V_{34})} = S_{A/B} \frac{V_{13}}{(V_{13} - V_{24})} \quad (2-17)$$

L'une des jonctions est maintenue à une température constante  $T$  alors que l'autre jonction est soumise à un gradient de température variable dans le temps. Au départ la jonction de droite, est à la température  $T - \Delta T$ , elle doit être d'environ deux degrés plus froide que celle de gauche ( $T$ ). On élève la température de la partie la plus froide à l'aide d'un élément chauffant auxiliaire jusqu'à ce que cette température devienne supérieure de  $2^\circ\text{C}$  environ à la température de l'autre jonction (qui reste constante tout au long de la mesure). Une fois cette inversion de température réalisée, on laisse le système retourner à la situation de départ. Au cours de cette opération, on mesure les différences de potentiel entre les fils de même nature  $V_{13}$  et  $V_{24}$  en fonction du temps. On détermine la pente  $p$  de  $V_{24}$  en fonction de  $V_{13}$  par la méthode des moindres carrées, et ainsi le PTA en utilisant la relation (2-18). (Sur ce petit intervalle de température on suppose que le PTA est une fonction linéaire de la température). Cette méthode est une méthode dynamique, qui a pour effet de rendre cette pente indépendante des forces électromotrice parasites et de petites dissymétries dans le PTA des deux fils de même nature.

Si l'on pose  $T_m$ , la température moyenne tout au long du processus, on a la formule finale :

$$S_{métal}(T_m) = \frac{S_{A/B}(T_m)}{p - 1} + S_A(T_m) \quad (2-18)$$

La variation de température entre les deux jonctions peut être créée de différentes manières. La plus fréquente est celle consistant à utiliser un élément chauffant auxiliaire. On peut aussi déplacer mécaniquement l'ensemble du système dans le four pour profiter de son profil thermique spécifique.

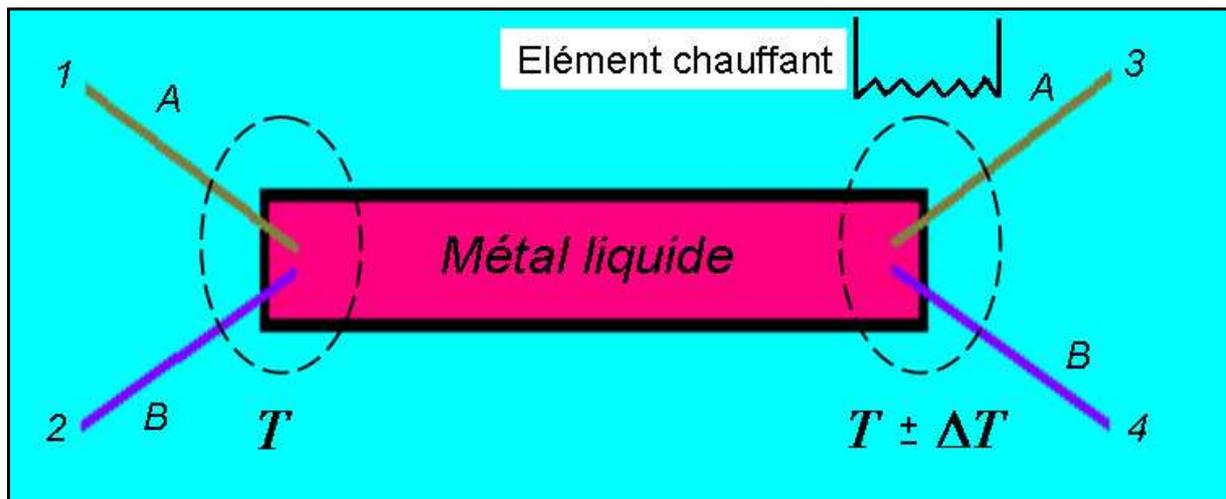


Figure 5 : Principe de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu des métaux liquides. Méthode des petites variations de températures.

## **5- Cellules de mesures :**

Depuis trois décennies de recherche dans le domaine des métaux liquide dans notre laboratoire, différentes cellules de mesures des propriétés de transport électronique des métaux et alliages liquides ont été conçues et mises au point. Elles se différencient par leurs natures et leurs géométries. Ainsi des cellules en pyrex, en silice fondue, en alumine et en nitrure de bore ont été élaborées suivant des géométries verticales (pyrex et quartz) ou horizontales (alumine et nitrure de bore). Chaque type étant adapté pour la mesure de la résistivité (qui nécessite un capillaire assez long avec une faible section) ou du pouvoir thermoélectrique ou les deux simultanément. Le choix de telle ou telle cellule repose aussi sur la réactivité du matériau la constituant, ses électrodes et les métaux liquides à hautes températures.

### **5-1 Cellule en quartz :**

C'est une cellule réalisée en silice fondue assemblée et soudée grâce à un micro chalumeau oxygène-acétylène (figure 6). Elle a été conçue suivant une géométrie verticale permettant un meilleur positionnement dans le four. Elle se compose d'un tube central (de diamètre 8mm interne) qui permet de connecter la cellule à la pompe à vide et à la bouteille d'argon. Ce tube est relié à un réservoir auxiliaire par un capillaire de mesure aux bornes duquel on mesure la résistivité. Ce même tube sert au rajout du métal lors du changement de composition. Le capillaire de mesure, de longueur 12 cm environ et de diamètre de 1 mm interne, permet de

disposer à la fois d'un capillaire long de faible section pour une mesure précise de la résistivité électrique et d'une distance suffisante pour créer la différence de température entre le petit et le grand réservoir nécessaire à la mesure du PTA. Cette cellule nous permet donc, moyennant quelques précautions, de faire une mesure simultanée de ces deux propriétés. La cellule en quartz est la cellule qui présente les meilleurs avantages pour avoir des mesures à la fois plus précises et plus reproductibles, néanmoins elle présente un certain nombre de limitations. Ainsi la température ne doit pas dépasser 1250°C (température de ramollissement), il faut aussi s'assurer de l'absence de réactions chimiques entre la silice et les constituants de l'alliage étudié. Enfin, il est fréquent que la cellule casse lors de la solidification ce qui nous oblige à maintenir le métal ou l'alliage à l'état liquide avec tout ce que cela entraîne de complications et de risques.

### 5-2 Cellule en alumine :

Les cellules en alumine, de géométrie horizontale, présentent plusieurs avantages du point de vue de la réactivité, de la facilité de fabrication, et de la réfractivité. En effet, l'alumine ne réagit pas avec la quasi-totalité des métaux y compris à hautes températures. Nous disposons de plusieurs barreaux d'alumine non frités ayant été comprimés à 1,5 kBar. Ceci nous a permis de concevoir et d'usiner plusieurs modèles de cellules. Nous avons pu fritter nos cellules dans un four de frittage pouvant atteindre 1700°C. Les cellules en alumine présentent tout de même certains inconvénients. La géométrie horizontale (vu la forme de nos fours) rend plus difficile l'élaboration d'un dispositif avec capillaire long pour la résistivité. La mesure du pouvoir thermoélectrique est aussi complexe car nos cellules sont horizontales et le gradient thermique nécessaire à la mesure du PTA est plus difficile à réaliser horizontalement que verticalement compte tenu du profil thermique du four sur des fours verticaux.

### 5-3 Cellule en nitrure de bore :

Le nitrure de bore est encore moins réactif que l'alumine. Son coût est raisonnable et il se travaille plus facilement. Nous disposons d'une barre (de longueur 7 cm, de largeur 2 cm et de hauteur 2 cm (figure 7)), nous pouvons en peu de temps la travailler pour en faire une cellule. L'usinabilité de ce matériau nous facilite la mesure du PTA car nous pouvons facilement percer des petits trous dans un côté de la cellule dans lesquels on enfile un élément chauffant en fils de molybdène afin de créer la différence de température entre les deux jonctions.

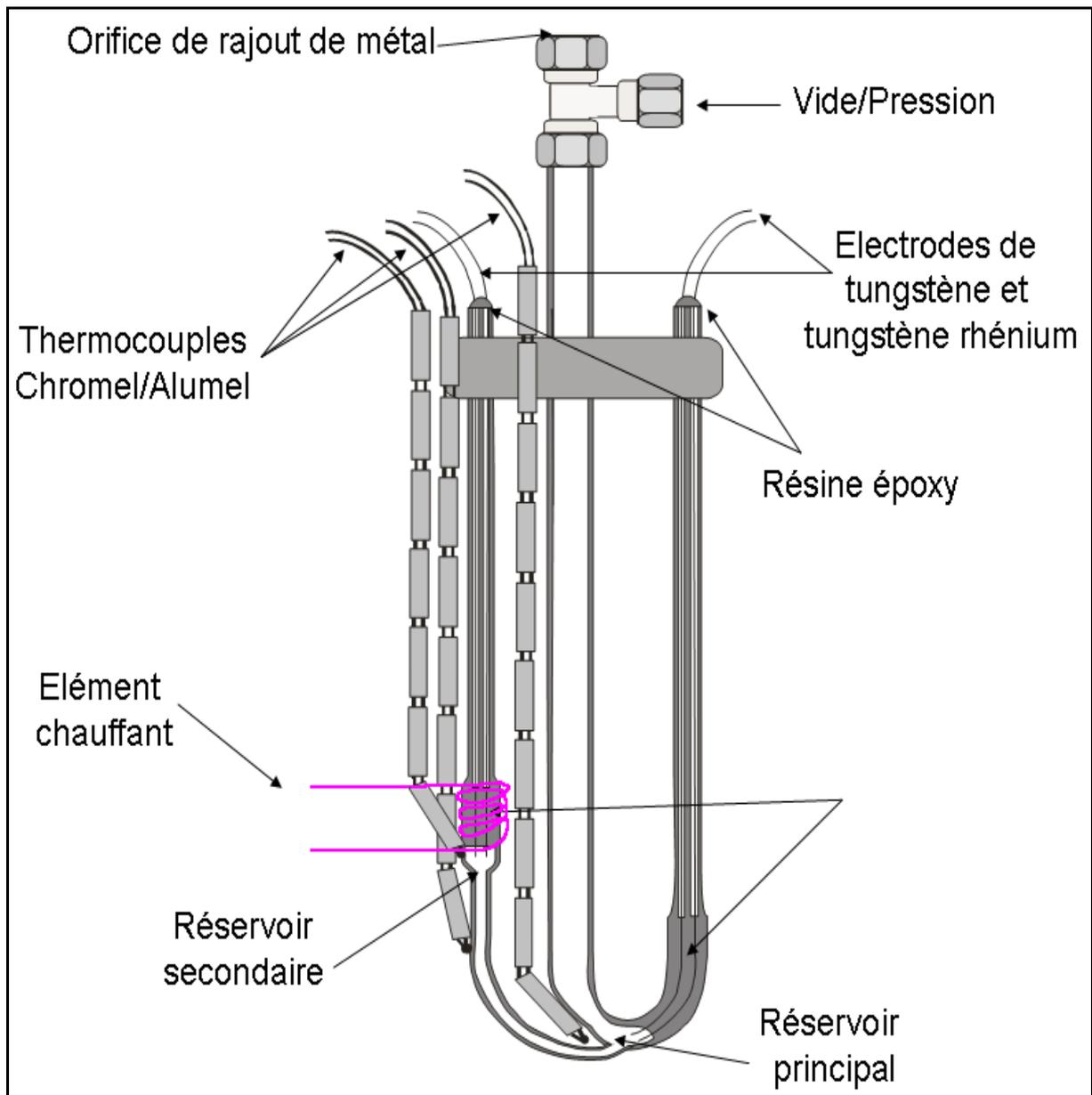


Figure 6 : Cellule en quartz.

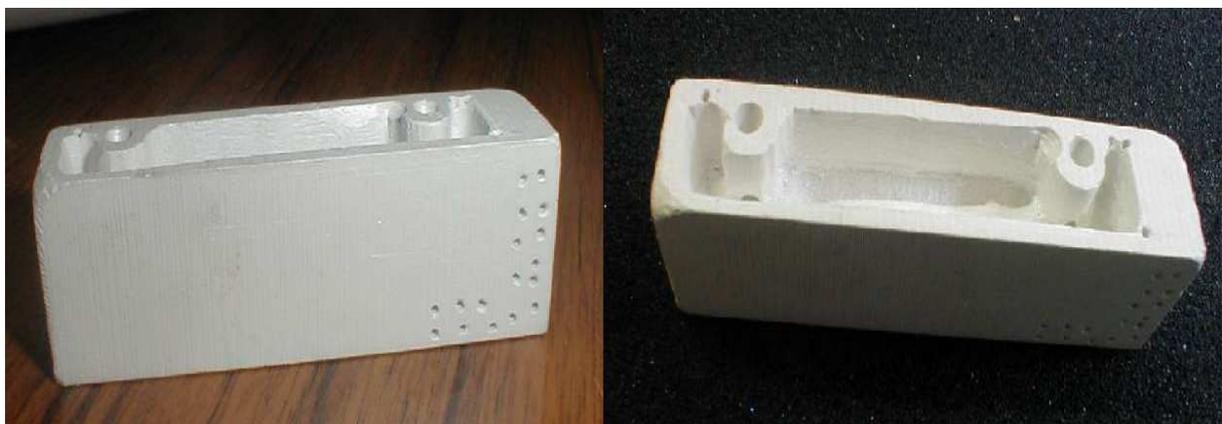


Figure 7 : Cellule en nitrure de bore pour la mesure du PTA.

## **6- Four et son pilotage :**

Nous disposons de trois types de four. Un four Pyrox vertical permettant d'atteindre des températures assez élevées (1450 à 1700°C selon le bouchon utilisé). Il est adapté pour l'étalonnage des thermocouples et pour la mesure du pouvoir thermoélectrique absolu de certains métaux à haut point de fusion dans des cellules en alumine ou en nitrure de bore. L'inconvénient majeur de ce four est l'inhomogénéité aux basses températures (< 800°C) compte tenu du grand volume chauffé par les éléments chauffant en pyrox 2000.

Le second type de four est le plus fréquemment utilisé pour nos mesures. Ces fours, construits au laboratoire, ont été conçus pour maîtriser la chauffe, la stabilité et l'uniformité de la température ainsi que le refroidissement. Ils sont formés par un tube central en silimanite sur lequel un élément chauffant en « Kanthal A1 » a été bobiné. Le tout est entouré par un autre tube de diamètre supérieur contenant à ses extrémités deux éléments chauffants auxiliaires. Ces éléments sont alimentés par trois alternostats 220 volts permettant ainsi le contrôle de la puissance électrique délivrée sur le tube central et le tube extérieur. Le profil thermique du four peut être maîtrisé. Le profil de température mesuré pour chaque four, nous donne une idée assez précise de l'endroit où placer notre cellule afin d'avoir la différence de température initiale indispensable à la mesure du PTA. La cellule pourra être positionnée de manière à ce qu'elle soit dans l'endroit le plus homogène du four. Ces fours sont inclinables et peuvent être utilisés verticalement (pour les mesures avec des cellules en quartz) ou horizontalement (pour les mesures avec des cellules en alumine ou en nitrure de bore). La puissance des fours ainsi que leur régulation sont gérées par des programmeurs à rampe de type PID nous permettent de choisir la variation de la température en fonction du temps suivant la manipulation et le matériau à chauffer. Pour nos mesures, dynamiques, nous avons choisi une rampe de 1,5°C par minute pour ne pas rompre l'équilibre thermique. Par contre, lors de la préparation des alliages, des rampes plus élevées ont été utilisées.

Le dernier type de four est un four de frittage permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 1700°C et est adapté pour le frittage des pièces en alumine.

## **7- Système de vide/pression :**

A haute température les métaux et alliages ont une tendance plus ou moins forte à s'oxyder. Il est donc primordial de travailler sous atmosphère protégée ou sous vide.

Pour cela, on dispose d'un dispositif de vide/pression constitué de :

- Une pompe à vide primaire, fournissant une pression limite de  $10^{-2} Torr$ .

- Une bouteille d'argon ultra pur (ou d'argon avec 2% d'hydrogène).
- Un ensemble de manomètres, jauges, filtres, vannes et canalisations en acier inoxydable.

Avant toute manipulation, on teste l'étanchéité de la cellule et des différents raccordements. Ensuite, l'ensemble des tuyaux, des raccords, des vannes et de la cellule est purgé plusieurs fois en faisant le vide et en appliquant une pression d'argon. Nous avons ainsi éliminé toutes traces d'oxygène dans notre système. Cette opération est indispensable pour protéger l'alliage liquide de l'oxydation à haute température. La pression livrée par la bouteille d'argon, sert aussi à comprimer le métal liquide dans le petit réservoir et le capillaire de mesure.

Deux phénomènes apparaissent lors des mesures :

- 1) Du gaz dissous dans le métal ou résultant de la décomposition d'oxydes qui, à hautes températures, forment des bulles dans le capillaire de mesure changeant ainsi la constante géométrique de la cellule. Notre système permet soit de faire le vide pour aspirer ces gaz soit d'augmenter la pression (jusqu'à 3 bar) au point de rendre la taille des bulles négligeable.
- 2) Compte tenu de leurs différences de densités, les métaux liquides peuvent avoir des difficultés à se mélanger lorsqu'on les met ensemble dans un tube vertical. Ainsi, le métal le plus dense se retrouvera en bas du capillaire alors que le moins dense se retrouvera en haut. Cet effet est plus ou moins marqué selon la température atteinte et l'affinité chimique des métaux. L'alliage n'est donc pas toujours homogène et la température à elle seule ne suffira pas à assurer le mélange notamment pour les alliages à seuil de démixtion. Avec le système de vide/pression, on peut mélanger mécaniquement les deux métaux en effectuant des séries de vide/pression. Cette technique fera sortir le métal du petit réservoir (sous forme de geyser) et le ramènera dans le grand quand on applique le vide. Un second brassage a lieu lorsqu'on applique la pression. Après plusieurs séries d'opérations, l'alliage est homogène tout au long du capillaire de mesure.

## **8- Processus expérimental et chaîne de mesure :**

Les alliages sont préparés à partir des métaux purs sous forme de granules, de barres ou d'aiguillettes avec des précautions particulières de propreté. Les outils et les métaux eux mêmes sont nettoyés avec de l'alcool avant utilisation. Les métaux sont pesés avec une balance de précision (0,1mg près) de manière à obtenir exactement la composition désirée.

Les grains sont introduits dans le grand réservoir d'une cellule en quartz préalablement étalonée. La cellule est ensuite placée dans le four en reliant les différents fils de thermocouples à la soudure froide (0°C) placée dans un vase Dewar contenant un mélange de glace et d'eau duquel sortent des fils de cuivre qui vont vers le voltmètre. Le vase est régulièrement alimenté en glace et l'excédant d'eau est enlevé au cours de la manipulation de manière à maintenir la température à zéro degré. Le métal est soigneusement dégazé par application d'un vide primaire tout en étant chauffé progressivement. Lorsque les alliages sont fondus, nous appliquons une pression d'argon pour remplir le capillaire de mesure. On vérifie ensuite l'homogénéité de l'alliage en effectuant des cycles de vide/pression à température constante tout en mesurant la résistivité jusqu'à ce que cette dernière se stabilise. Le mélange obtenu est alors homogène et l'on peut commencer nos mesures. Les programmes de pilotage en turbo pascal ou en Labview nous permettent de suivre en temps réel l'évolution des résultats. Ainsi les bulles de gaz sont systématiquement détectées et chassées soit en effectuant le vide soit en les réduisant par application de pressions croissantes.

## **9- Estimation des incertitudes de mesures :**

La résistivité du métal liquide est calculée à partir de la relation :  $\rho = \frac{U_m}{U_{\text{étalon}}} \frac{R_{\text{étalon}}}{C}$ .

Donc

$$\frac{u(\rho)^2}{\rho^2} = \frac{u(U_m)^2}{U_m^2} + \frac{u(U_{\text{étalon}})^2}{U_{\text{étalon}}^2} + \frac{u(R_{\text{étalon}})^2}{R_{\text{étalon}}^2} + \frac{u(C)^2}{C^2} \quad (2-19)$$

On mesure les deux tensions  $U_m$  et  $U_{\text{étalon}}$  avec le même voltmètre. L'erreur de lecture de la tension aux bornes du métal est égale à celle de la résistance étalon. La constante de cellule C est mesurée en utilisant la même formule pour déterminer la résistivité.

$$\frac{u(C)^2}{C^2} = 2 \frac{u(U)^2}{U^2} + \frac{u(R_{\text{étalon}})^2}{R_{\text{étalon}}^2} + \frac{u(\rho_{\text{Hg}})^2}{\rho_{\text{Hg}}^2} \quad (2-20)$$

Finalement :

$$\frac{u(\rho)^2}{\rho^2} = 4 \frac{u(U)^2}{U^2} + 2 \frac{u(R_{\text{étalon}})^2}{R_{\text{étalon}}^2} + \frac{u(\rho_{\text{Hg}})^2}{\rho_{\text{Hg}}^2} \quad (2-21)$$

L'incertitude de la résistance étalon donnée par le constructeur est de l'ordre de :

$$\frac{u(R_{\text{étalon}})^2}{R_{\text{étalon}}^2} = (0,00002)^2 \text{ (AOIP Mesures F-91006 Evry ; Certificat d'étalonnage n° E-1030,}$$

1992). Tandis que l'incertitude sur la gamme (0,1V) de la tension mesurée V est définie sur la notice du voltmètre Keithley 2000 par :  $U(V) = 50 \times 10^{-6} \times V + 35 \times 10^{-6} \times 0,1$

Dans l'incertitude de la résistivité du mercure, nous incluons l'écart entre les valeurs de  $\rho_{Hg}$  données dans la littérature [5] et l'incertitude liée à la détermination et à la non homogénéité

de la température du mercure  $\frac{u(\rho_{Hg})^2}{\rho_{Hg}^2} = (0,00033)^2$ .

On peut estimer l'incertitude sur la résistivité  $\frac{u(\rho)}{\rho} = 0,71\%$

PTA :

L'incertitude absolue  $\Delta S_M$  est déterminée à la température moyenne  $T_m$  à partir de la relation :

$$S_M = \frac{S_{AB}}{p-1} + S_A$$

Où p est la pente de  $V_{24}$  en fonction de  $V_{13}$

$$u(S_M)^2 = \left( \frac{\partial S_M}{\partial S_{AB}} \right)^2 u(S_{AB})^2 + \left( \frac{\partial S_M}{\partial S_A} \right)^2 u(S_A)^2 + \left( \frac{\partial S_M}{\partial p} \right)^2 u(p)^2$$

$$u(S_M)^2 = \left( \frac{u(S_{AB})}{p-1} \right)^2 + u(S_A)^2 + \left( \frac{S_{AB}}{p-1} \right)^2 u(p)^2 \quad (2-22)$$

Les valeurs de  $S_{AB}$  utilisées dans nos expériences proviennent soit de la littérature (les couples standards), soit mesurées dans notre laboratoire auparavant. Tandis que les valeurs de  $S_A$  proviennent uniquement de la littérature (Roberts [6]). Cette incertitude est de l'ordre de  $0,2 \mu V / K$  pour le platine. Dans notre cas, l'étalonnage des fils des électrodes a été effectué dans notre laboratoire par nous même. Nous avons mesuré la différence de potentiel  $V_{AB}(T)$  et ce sur toute la gamme de température (0 – 1360°C). En dérivant  $V_{AB}(T)$  par rapport à la température, nous obtenons  $S_{AB}(T)$ .

Nous avons donc :

$$\left( \frac{u(S_{A/B})}{S_{A/B}} \right)^2 = 2 \left( \left( \frac{u(V_{A/B})}{V_{A/B}} \right)^2 + \left( \frac{u(T)}{T} \right)^2 \right) \quad (2-23)$$

$U(V_{AB}) = 50 \times 10^{-6} \times V_{AB} + 35 \times 10^{-6} \times 0,1$  L'erreur sur la température est largement inférieure à  $0,5^\circ C$  sur toute la gamme de mesure.

L'erreur sur  $S_{AB}$  est par conséquent négligeables devant celle de  $S_A$  provenant de Roberts (sauf si la pente est proche de 1).

Une application numérique avec des valeurs typiques donne une incertitude négligeable devant celle de Roberts. L'erreur sur la pente est fortement réduite lorsqu'on la calcule avec la méthode des moindres carrés. Finalement la quasi-totalité de l'incertitude est portée par l'erreur de détermination du PTA du platine de Roberts  $U(S_M) = 0,2\mu V / K$ .

Il est important de noter, que contrairement à l'incertitude de la résistivité (qui est relative), l'incertitude pertinente sur le PTA est une incertitude absolue. En effet, dans ce travail, les valeurs du PTA ne sont pas loin de zéro. L'incertitude relative pourrait être très élevée. Elle n'a pas de sens.

Il existe d'autres sources d'erreur qui n'ont pas été exprimées dans ce calcul. Parmi ces sources, il y a la variation de la température de la jonction froide durant la manipulation (cette variation est infime), les parasites générés par la régulation du four (masse mesure). Tous ces paramètres ont une influence sur le PTA mais tout à fait négligeable sur la résistivité. L'incertitude de mesure sur le PTA est évaluée de 0,1 à  $0,2\mu V / K$ . En résumé l'incertitude sur le PTA est estimée à  $0,4\mu V / K$  en tout et celle sur la résistivité est inférieure à 0,71%. Les incertitudes ne prennent pas en compte l'erreur sur la composition et le vieillissement des appareils, négligeable à notre avis.

- [1] Barnard R.D.; Thermoelectricity in metals et alloys (Taylor Francis LTD, London, (1972)).
- [2] Smith A.C., Janak J.F. et Adler R.B.; Electronic conduction in solids (Mc Graw-Hill, New York, (1967)).
- [3] Ziman J.M.; Principles of the theory of solids ( Cambridge University Press (1972)).
- [4] Roll A, Felger H, Motz H. Z.Metallk. 47 (1956) 707.
- [5] Kreichgauer, Jaeger; Ann. Phys. 47 (1892) 513.
- [6] Roberts RB; Phil. Mag. 36 (1977) 91
- [7] Roberts RB; Phil. Mag. B43 (1981) 1125.
- [8] Roberts RB, Righini F, Compton RC; Phil. Mag. B (1985) 145: 83.
- [9] Cusack N, Kendall P. Proc Phys Soc (1958) 72:898.

# Chapitre III : Y a-t-il des transitions de phase à l'état métallique liquide?

## 1- Introduction

## 2- Mode opératoire

## 3- Expériences sur l'alliage $\text{In}_{63}\text{Pb}_{37}$ <sup>1</sup>

## 4- Expérience sur l'alliage $\text{Bi}_{67}\text{In}_{33}$

## 5- Expérience sur l'alliage $\text{Bi}_{88}\text{In}_{12}$

## 6- Expériences sur l'alliage $\text{Bi}_{31.28}\text{In}_{68.72}$

## 7- Expériences sur les métaux purs

## 8- Homogénéité des alliages

## 9- Conclusions

---

<sup>1</sup> Toutes les concentrations sont en pourcentage massique

## **1- Introduction :**

Récemment, des mesures de résistivités de quelques alliages liquides ont été publiées par des chercheurs de l'université d'Hefei (Chine) [1,2,3,4,5,6,7,8] en utilisant une « méthode avec électrodes ». Un changement marqué de la pente de la résistivité en fonction de la température a été observé suivant l'historique de l'alliage dans l'état liquide et les auteurs ont conclu à des transitions de phase dans le mélange. Par ailleurs, plusieurs auteurs [9,10] avaient également mis en évidence un comportement dépendant de l'historique du bain liquide et avaient montré qu'un solide différent pouvait se former suivant la température maximale atteinte par le bain liquide et sa durée. Nous avons aussi constaté de tels phénomènes que nous avons attribué à des « canulars d'expérience ». Nous avons néanmoins jugé intéressant d'examiner soigneusement ces phénomènes avec un protocole expérimental rigoureux pour comprendre leur origine.

Yu et al. [1] ont mesuré sept compositions différentes de l'alliage liquide In-Pb entre le point de fusion et 1200°C. Un changement de la pente de la résistivité en fonction de la température a été observé en dessus du liquidus, le plus important a été observé pour la composition In<sub>37</sub>Pb<sub>63</sub> (w%). Xi et al [2] ont mesuré six différentes compositions de l'alliage liquide Bi-In entre le point de fusion et 1000°C. Ils ont observé un changement de pente de la résistivité en fonction de la température pour quatre alliages. Le plus important a été observé pour la composition Bi<sub>67</sub>In<sub>33</sub> (w%). D'autres auteurs [3,4,5,6,7,8] du même laboratoire ont observé le même phénomène pour plusieurs alliages binaires et ont mis en évidence ce qu'ils ont appelé un « changement de structure » à l'état liquide. Le phénomène observé (pour d'autres propriétés physiques) prend place uniquement dans la première montée en température et il est irréversible.

Nous avons aussi rencontré des difficultés à avoir une courbe de résistivité stable pour différents métaux purs et alliages liquides lors de la première montée en température et avons observé un changement de pente dans la plupart des cas. La question qui se pose est de savoir si cette allure de courbes peut être expliquée par des problèmes purement expérimentaux ou si l'on doit invoquer un nouveau phénomène physique (transitions de phase dans l'état métallique liquide).

Parmi les différentes erreurs expérimentales possibles, la plus probable est due au gaz dissous ou aux bulles dues à la pression de vapeur des métaux eux même quand on approche leur point d'ébullition. L'inhomogénéité chimique à la concentration nominale de l'alliage liquide dans le capillaire de mesure peut aussi expliquer certaines erreurs de mesures.

Dans ce travail, Nous avons essayé d'identifier la cause des ces phénomènes entre d'une part des «transitions de phase» à l'état liquide comme pensent les auteurs de Hefei et d'autre part des «erreurs expérimentales» (bulles de gaz, homogénéité ...). Notre dispositif expérimental nous permet de mélanger mécaniquement l'alliage pour le rendre homogène, de supprimer les bulles de gaz en appliquant le vide ou de réduire leur taille en augmentant la pression d'argon. Après ces opérations et des cycles thermiques, la résistivité est stabilisée et est reproductible. Les résistivités de quelques métaux liquides purs et d'alliages ont été mesurées en fonction de la température. Une attention particulière est donnée à l'historique de l'alliage en incluant la solidification et les conditions de la fusion.

## **2- Mode opératoire :**

Afin de comparer nos résultats avec ceux de Yu et al. [1] et de Xi et al. [2], nous avons essayé de reproduire suivant les quelques informations données dans leurs articles leur processus expérimental. Les alliages ont été préparés à la composition souhaitée à partir des éléments purs (pureté : 99,999% pour l'indium, le bismuth et le plomb) fondus sous vide dans un tube en quartz. Ils ont été chauffés puis mélangés (à des températures variables) et ensuite refroidis rapidement à la température ambiante sous pression d'argon afin d'avoir un alliage solide le plus homogène possible. Le lingot obtenu est ensuite placé dans la cellule de mesure, refondu sous vide et poussé à l'état liquide dans le capillaire de mesure par application d'une pression d'argon.

### **3- Expériences sur l'alliage In<sub>63</sub>Pb<sub>37</sub> (nous utilisons des pourcentages massiques) :**

L'alliage est préparé à 350°C (échantillon 1). À cette température nous sommes sûrs que tous les grains solides des métaux purs sont fondus puisqu'on est au dessus du point de fusion du plomb (327,46°C) qui, suivant le diagramme de phase, est la plus haute température à laquelle le solide peut exister. Nous avons mélangé mécaniquement l'alliage et avons appliqué successivement la pression et le vide. Après ces opérations, l'alliage a été refroidi et introduit dans la cellule. Les flèches indiquent la température à laquelle nous avons augmenté la pression pour réduire la taille des bulles ou appliqué le vide pour les évacuer du capillaire. La figure 1a présente la résistivité de cet alliage en fonction de la température. De 600 à 725°C la résistivité de l'alliage augmente rapidement. Dans un premier temps nous avons appliqué des pressions d'argon croissantes qui n'ont pas suffi pour ramener la mesure sur la droite de montée en température. En appliquant le vide pendant quelques secondes et en appliquant à nouveau de la pression, la résistivité apparente décroît de 69,3 à 61,1  $\mu\Omega.cm$ . À 990°C, la même allure est obtenue. Le vide est à nouveau appliqué. La courbe de montée devient stable et celle de la descente est linéaire et se superpose à la montée.

La figure 1b présente les résultats de la seconde expérience (échantillon 2) à la même composition et préparée suivant la même procédure. La résistivité de cet échantillon diverge uniquement à partir de 950°C. De la même manière que pour l'échantillon 1, nous avons augmenté la pression de 0,5 à 2,5 bar mais cette opération n'a pas eu d'effet. Nous avons appliqué le vide pendant quelques secondes et nous avons observé que la résistivité apparente décroît. On a continué d'augmenter la température de l'alliage sous une pression de 0,5 bar. On rencontre à nouveau le même problème à partir de 1050°C et il est nécessaire d'augmenter la pression à 2,5 bar. Immédiatement la résistivité décroît de 76,2 à 74,6  $\mu\Omega.cm$  et continue d'évoluer quasi-linéairement jusqu'à 1100°C. Lors de la descente nous avons baissé la pression de 2,5 à 1,5 bar à 820°C. Une augmentation quasi-imperceptible de la valeur de la résistivité est observée. La résistivité mesurée par Yu et al [1] est reportée sur les mêmes graphes. Les valeurs sont inférieures aux nôtres de 10% et un écart par rapport à un comportement linéaire est observé.

Nous sommes convaincus que l'application du vide pour une longue durée permettrait d'évacuer tous les gaz présents dans le capillaire de mesure. Nous ne pouvons pas appliquer cette méthode à hautes températures de peur d'évaporer les éléments les plus volatils ce qui

pourrait changer la concentration de l'alliage liquide. Dans les expériences que nous avons menées lors de ce travail, nous sommes certains qu'aucune évaporation ne s'est produite.

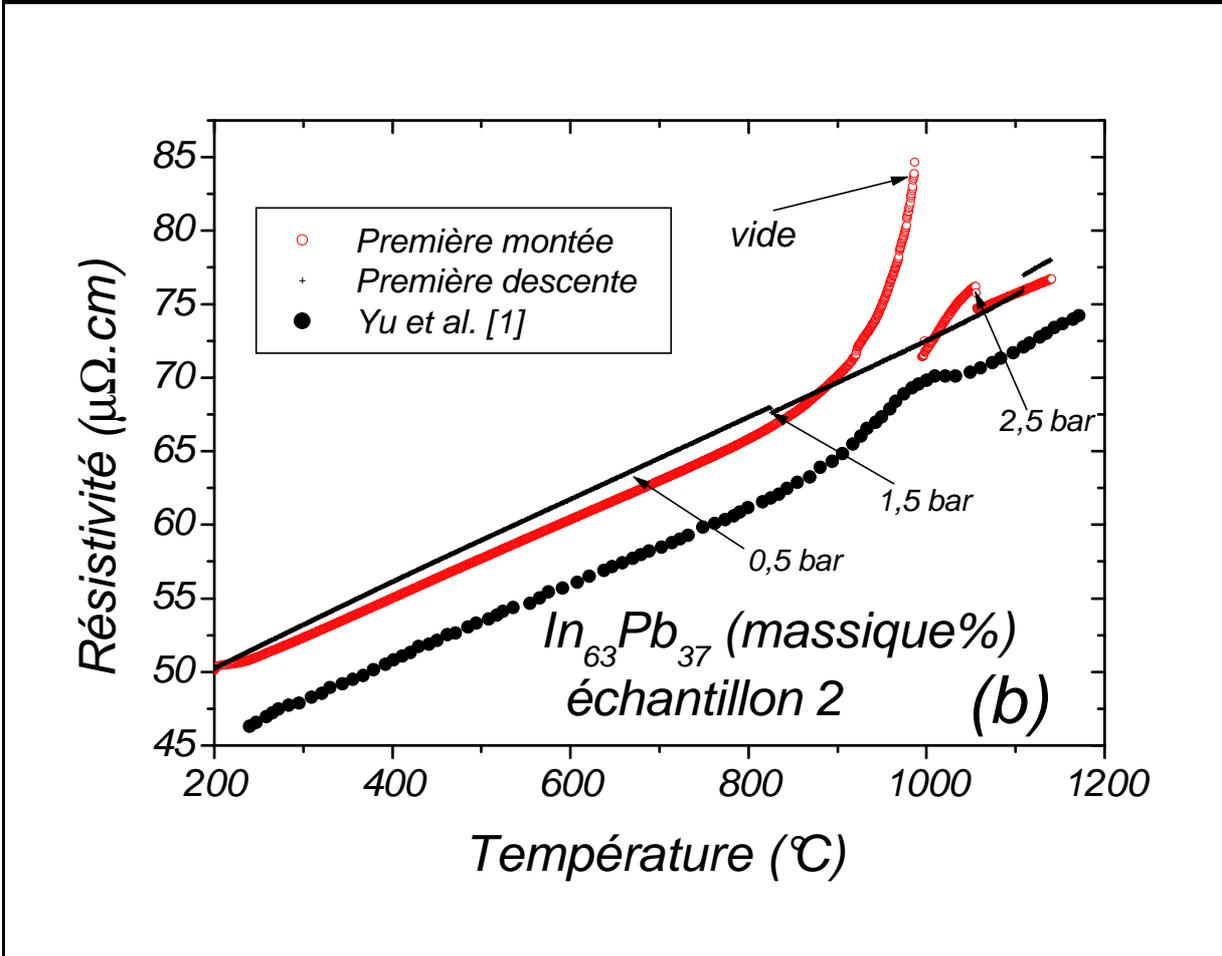
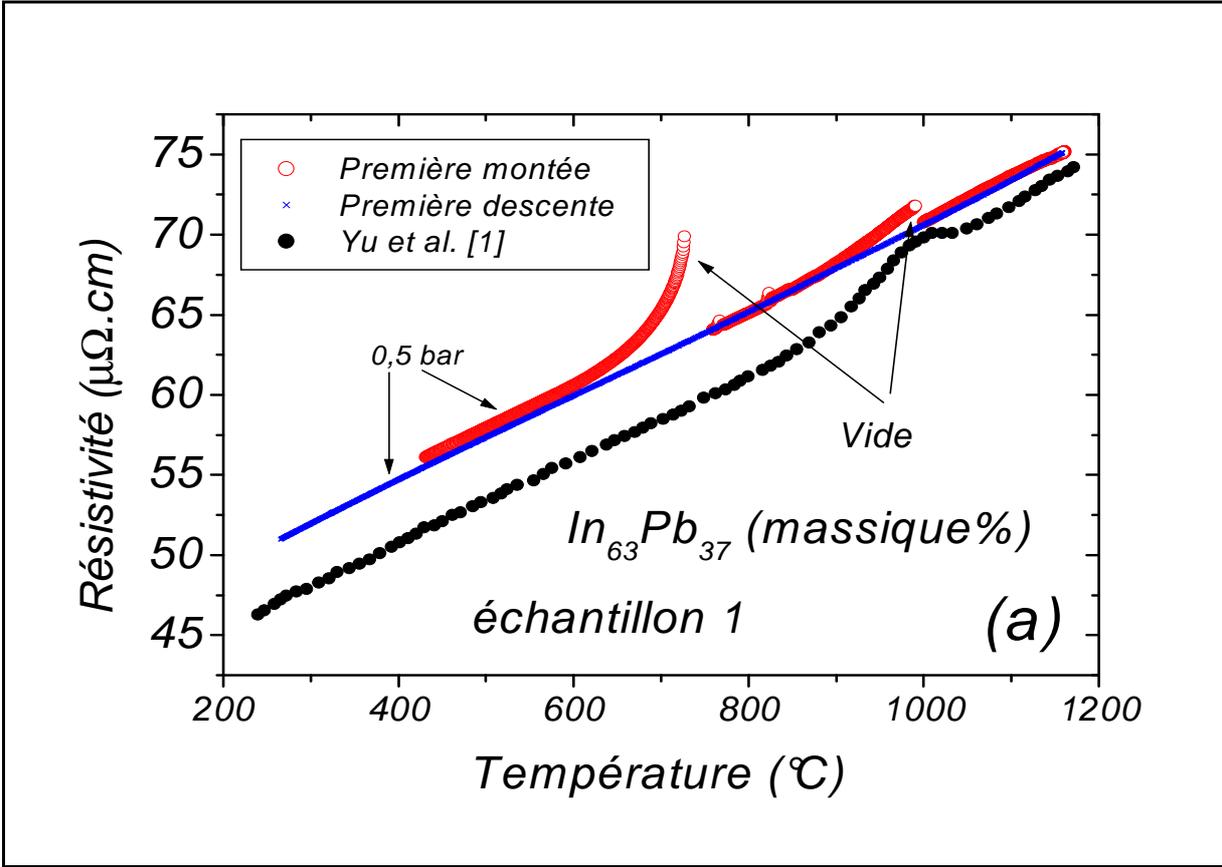


Figure 1 : Résistivité de l'alliage  $In_{63}Pb_{37}$  en fonction de la température.

#### **4- Expérience sur L'alliage Bi<sub>67</sub>In<sub>33</sub> (%massique):**

Nous avons représenté sur la figure 2a la résistivité électrique de Xi et al. [2] avec quatre de nos mesures que nous avons obtenu successivement. Pendant la première montée en température nous avons mélangé mécaniquement l'alliage à 180°C (le point de fusion de l'alliage est 110°C). Nous avons ensuite mesuré sa résistivité jusqu'à 300°C. A cette température nous sommes au dessus du liquidus et donc nous sommes sûrs que tous les grains solides sont fondus. Nous avons observé une petite diminution de la valeur de la résistivité après avoir vidé le capillaire preuve que la composition n'était pas encore totalement homogène. Nous avons continué à augmenter la température jusqu'à 800°C ou Xi et al. [2] ont observé le changement de pente (ils n'ont pas indiqué à quelle pression ils travaillent). Nous avons aussi observé une dérive qui est moins marquée dans nos courbes. A cette température nous avons augmenté la pression de 0,5 à 1 bar puis à 1,5 bar. De 800 à 960°C une nouvelle dérive est observée. Une variation de pression décale la courbe mais ne met pas fin à sa concavité. La température est augmentée jusqu'à 1100°C. Nous diminuons ensuite la température de 1100 à 180°C sans intervention (première descente en température sur la figure 2a). A cette température la résistivité est presque la même qu'au début de l'expérience. Nous avons vidangé plusieurs fois le capillaire et nous avons débuté une deuxième montée en température en mesurant la résistivité à 0,5 bar. Nous n'avons plus observé d'anomalies et la deuxième descente est superposée à la deuxième montée.

#### **5- Expérience sur l'alliage Bi<sub>88</sub>In<sub>12</sub> (massique %) :**

Le lingot a été préparé, introduit et mélangé dans la cellule de mesure à 280°C. la figure 2b présente la résistivité en fonction de la température. Au alentour de 850°C, nous avons observé une inflexion de la courbe de la résistivité en fonction de la température. Vers 900°C la résistivité diverge et vers 980°C nous augmentons la pression de 0,5 à 1 bar. La résistivité apparente décroît de 181,7 à 170,6  $\mu\Omega.cm$ . Une deuxième augmentation de la pression à 1,5 bar ramène la résistivité à la valeur de 162,5  $\mu\Omega.cm$ . Nous avons ensuite refroidi l'alliage (première descente en température). A 280°C, nous avons vidangé plusieurs fois le capillaire et nous avons mesuré la résistivité de l'alliage en montée et en descente une deuxième fois. Les courbes de la deuxième montée et de la deuxième descente sont quasi-superposées et nous n'avons plus observé aucun changement de pente de la résistivité à 850°C (figure 2b).

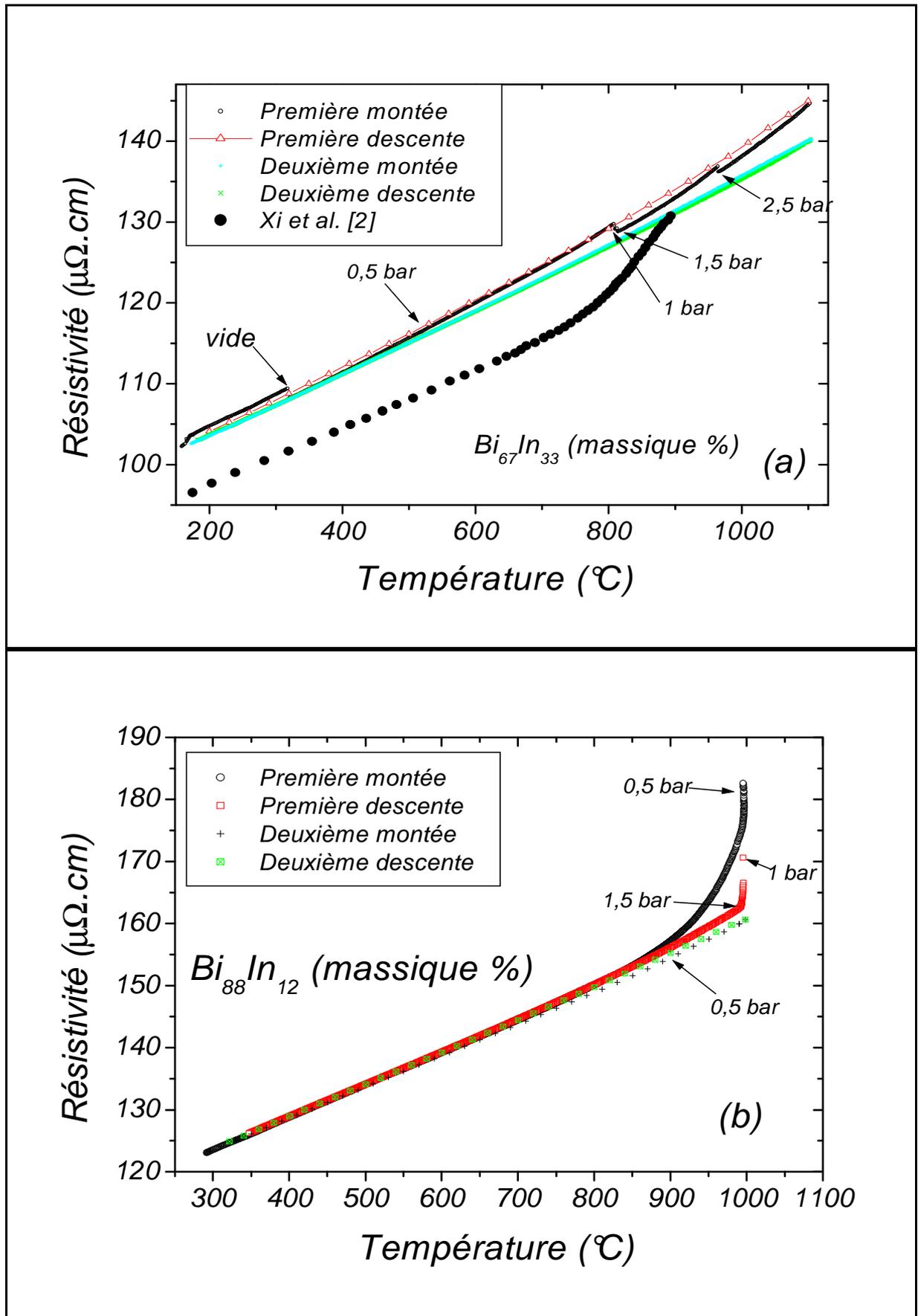


Figure 2 : a) Résistivité du  $\text{Bi}_{67}\text{In}_{33}$  en fonction de la température

b) Résistivité du  $\text{Bi}_{88}\text{In}_{12}$  en fonction de la température

## **6- Expériences sur l'alliage Bi<sub>31,28</sub>In<sub>68,72</sub> (pourcentage massique) :**

Deux expériences différentes ont été effectuées pour cette composition. Dans la première expérience (échantillon 1) nous avons préparé l'alliage à 1000°C sous pression d'argon. De temps en temps nous appliquions très rapidement (pour éviter la distillation) le vide ensuite nous l'avons refroidi à la température ambiante. Le lingot préparé est ensuite introduit et refondu dans la cellule de mesure. La figure 3a présente la résistivité en fonction de la température. Avec cet échantillon, la résistivité change brutalement de pente vers 950°C. Nous avons appliqué le vide pendant quelque secondes et nous avons remis la même pression d'argon, immédiatement la résistivité apparente décroît de 94 à 87  $\mu\Omega.cm$ . La première descente et la deuxième montée en température sont superposées dans tout le domaine de température. Elles sont superposées à la première montée en dessous de 950°C.

Dans la deuxième expérience (échantillon 2), nous avons préparé l'alliage à 1000°C dans la cellule de mesure placée suivant une position horizontale afin de libérer plus facilement les bulles de gaz qui peuvent être présentes dans le capillaire de mesure. Le lingot a été solidifié à l'intérieur de la cellule sous une pression d'argon et **n'a jamais été mis en contact avec l'air**. La figure 3b montre que la courbe de résistivité en fonction de la température est linéaire et ne présente aucune anomalie et que les courbes de la première montée et descente en température sont superposées.

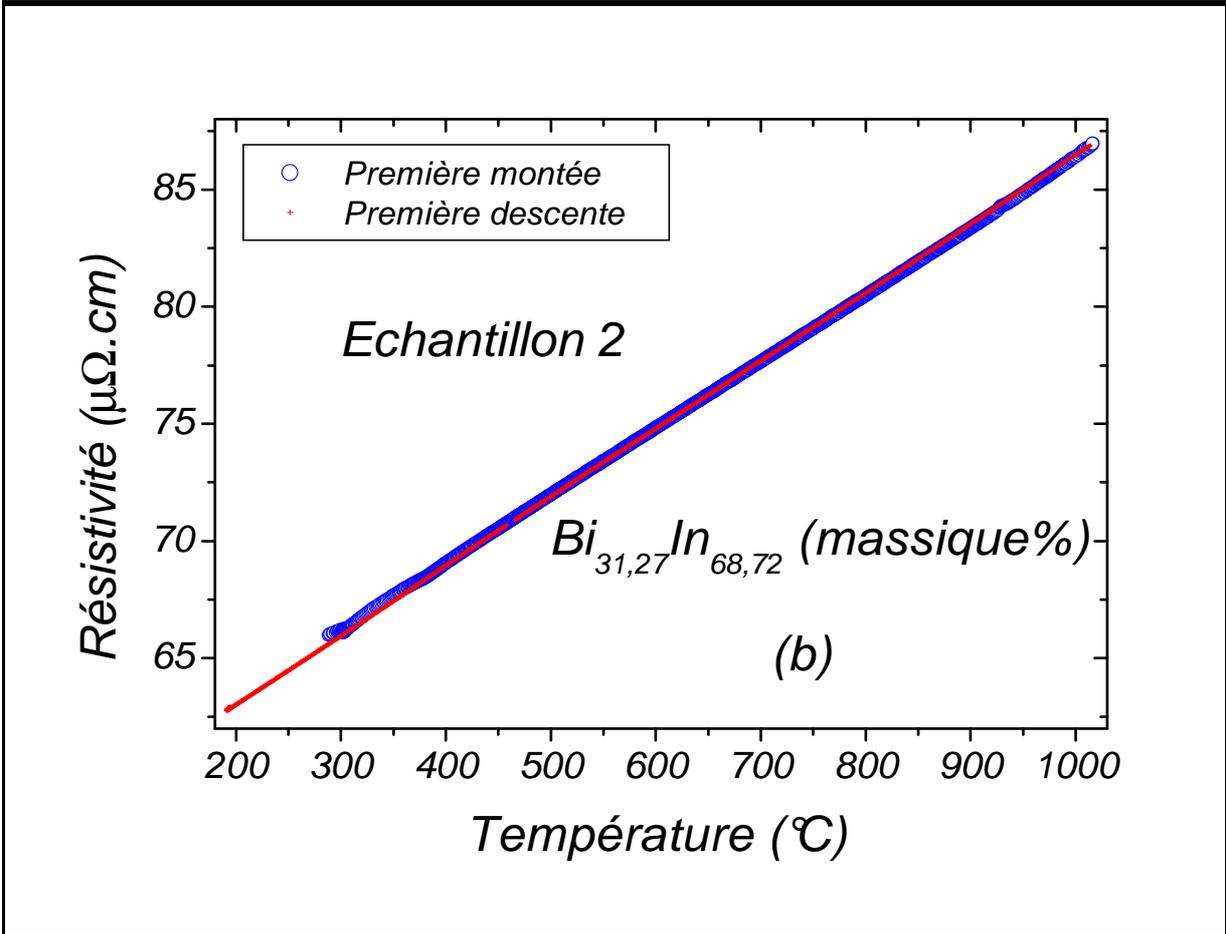
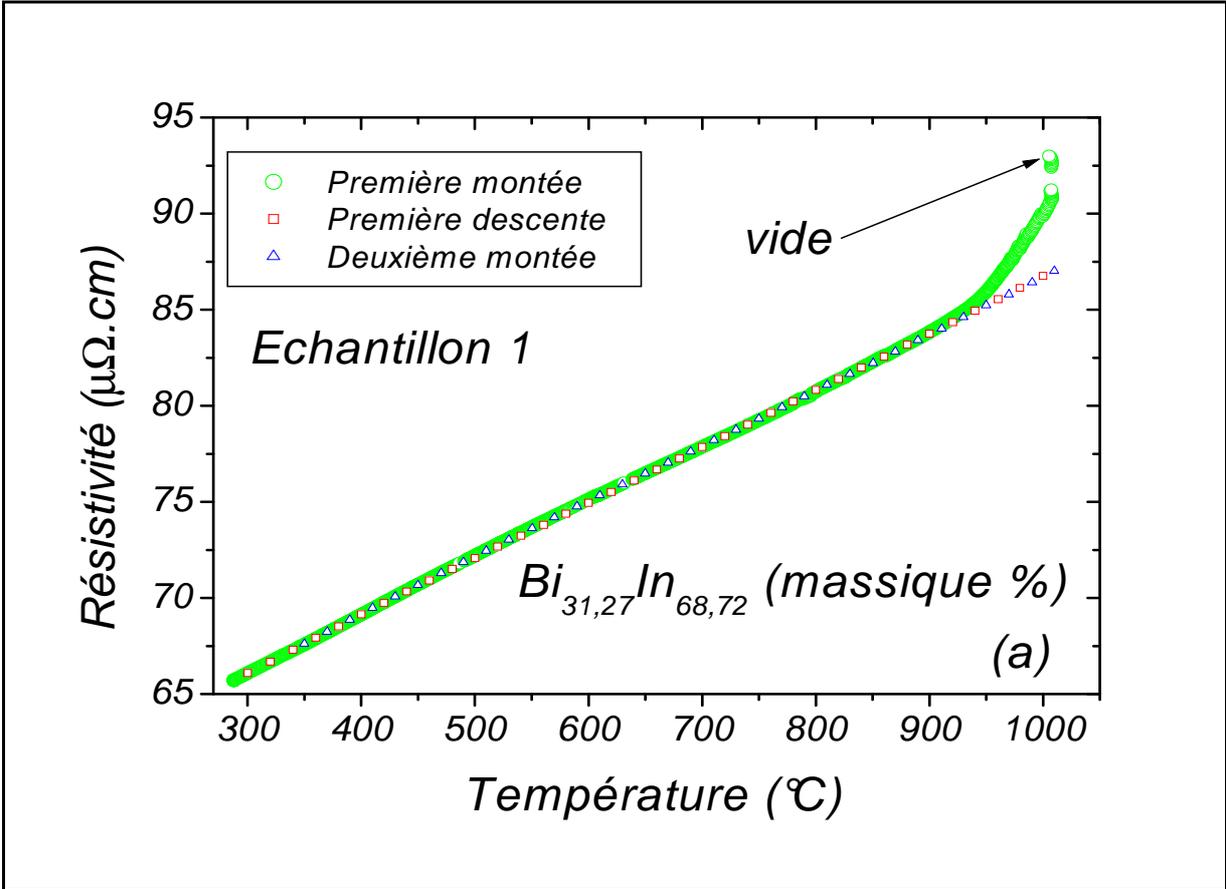


Figure 3 : Résistivité du  $Bi_{31,27}In_{68,72}$  en fonction de la température.

## 7- Expériences sur les métaux purs :

Les anomalies décrites auparavant n'ont pas été observées par les références 1 à 7 pour les corps purs. Nous avons jugé indispensable de mesurer les résistivités des métaux purs que nous avons utilisés pour préparer nos alliages. Nos résultats sont reportés dans la figure 4a pour le bismuth, 4b pour le plomb et 4c pour l'indium et ont été comparés aux résultats d'autres auteurs. Le même phénomène que pour les alliages apparaît aussi dans les éléments purs entre 400-500°C pour le bismuth, à 900°C pour le plomb et entre 450 et 700°C pour l'indium. Une fois ces éléments chauffés à hautes températures et dégazés, le phénomène disparaît et les courbes de descentes sont linéaires.

On peut remarquer que les mesures des références 1 et 2 sont éloignées de nos mesures (environ 10% en dessous de nos courbes). Nous avons rapporté des résultats expérimentaux d'autres auteurs qui sont plus proches de nos valeurs. Une telle différence est généralement due à la constante de cellule lors de son étalonnage.

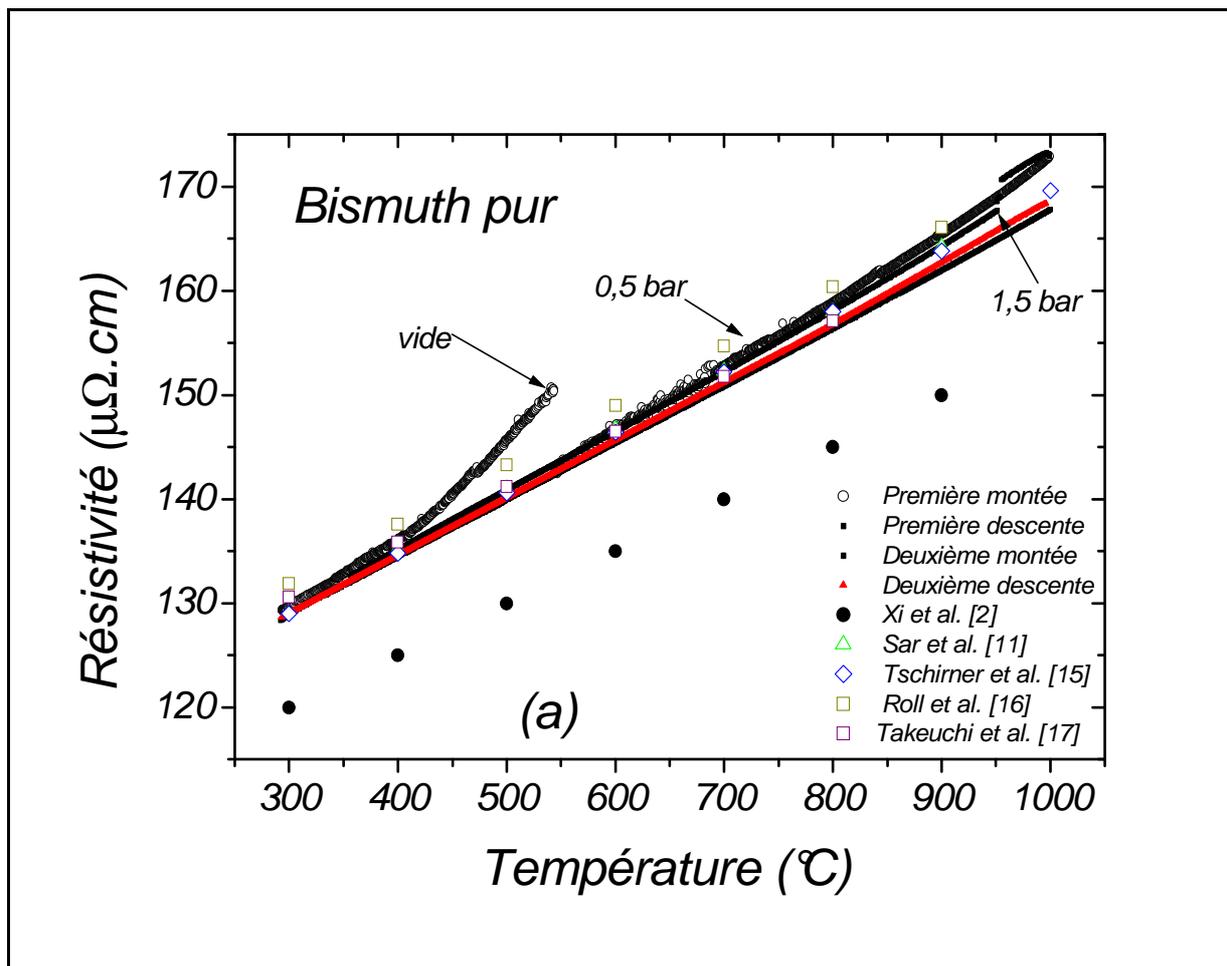


Figure 4a : Résistivité du bismuth liquide pur en fonction de la température.

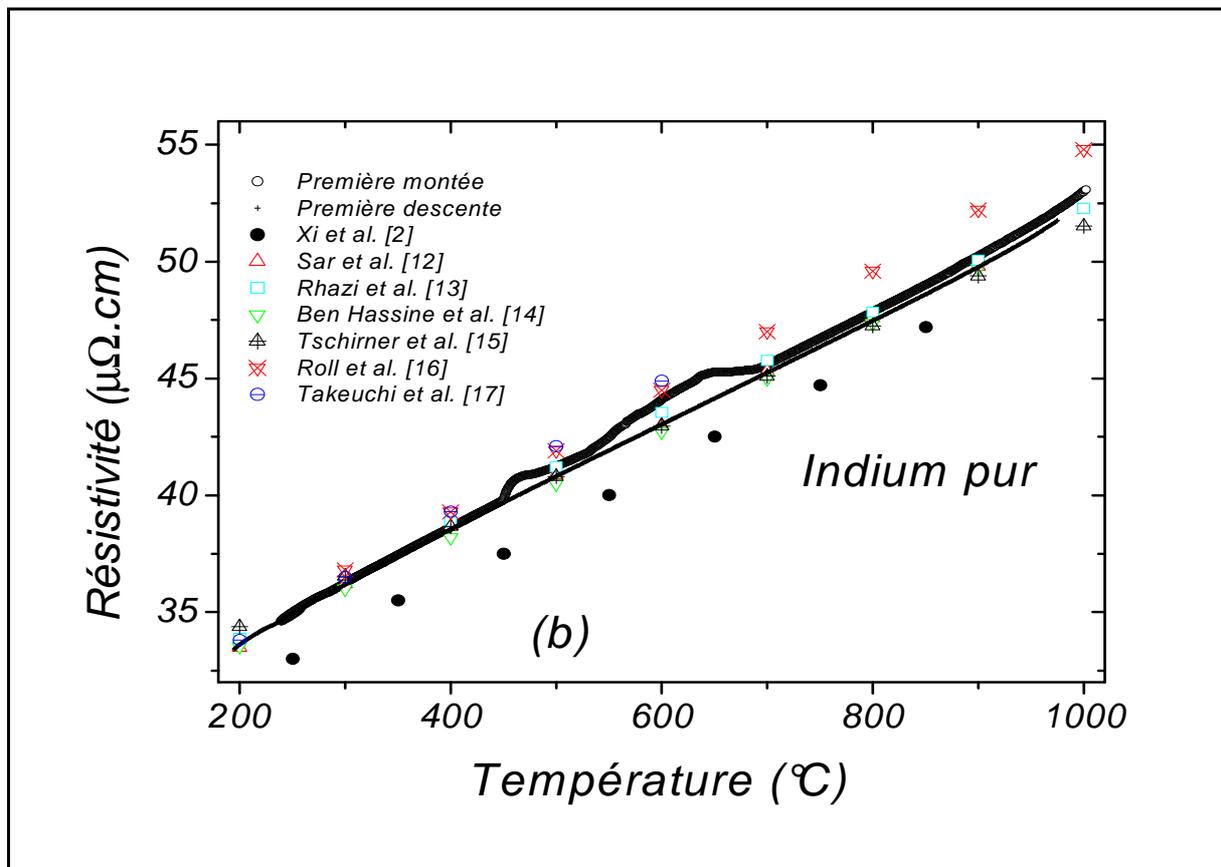


Figure 4b : Résistivité de l'indium liquide pur en fonction de la température.

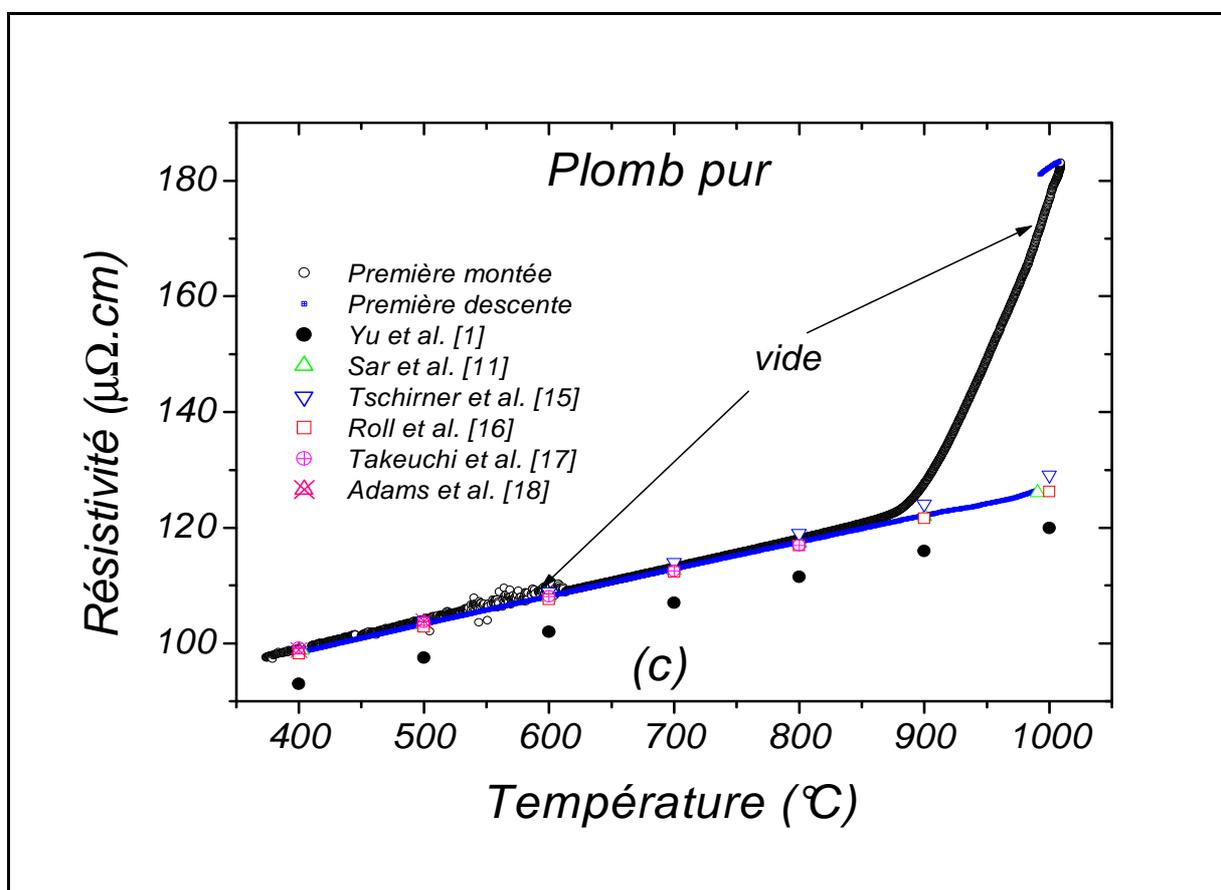


Figure 4c : Résistivité du plomb liquide pur en fonction de la température.

Les diagrammes de la figure 5 présentent les différentes températures de décomposition des oxydes de bismuth et de plomb [19,20,21]. Il est important de remarquer que ces températures sont dans la même gamme de température des anomalies observées dans les corps purs et les alliages.

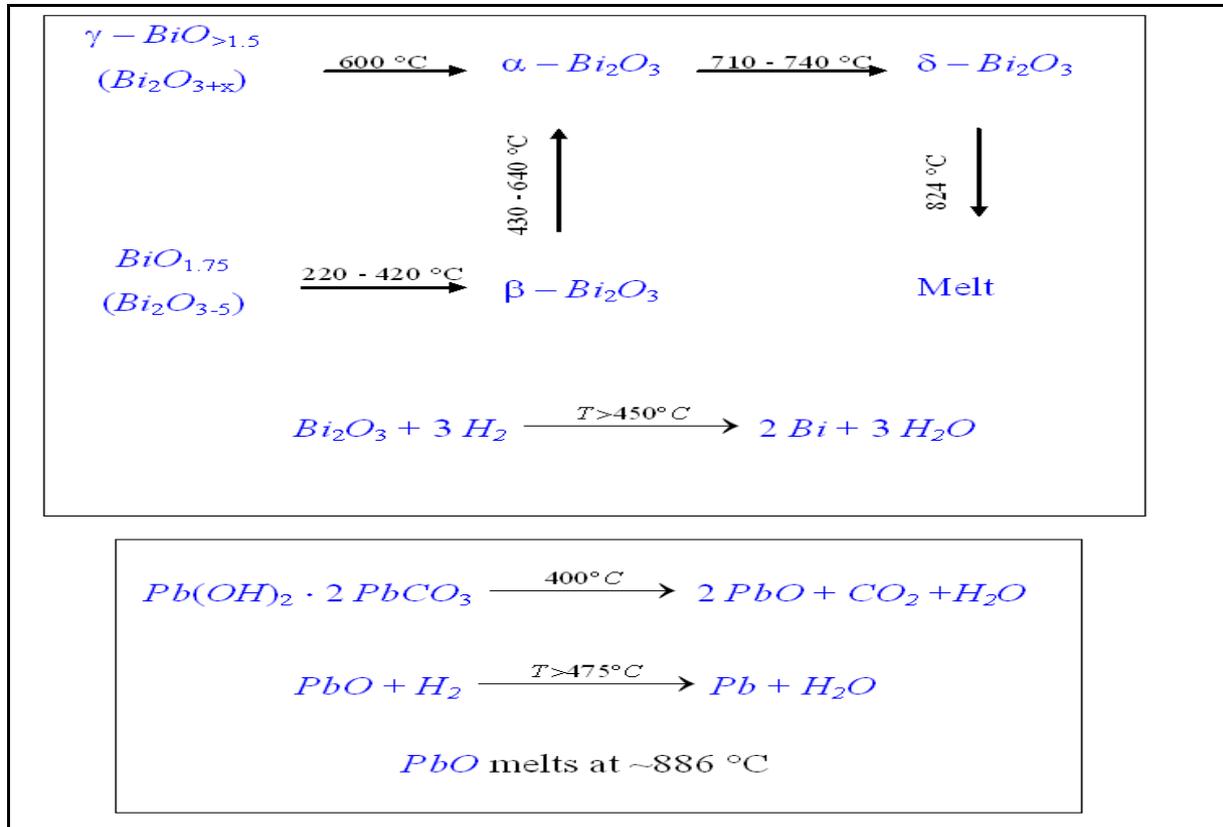


Figure 5 : Réactions et températures de décomposition d'oxydes de bismuth et de plomb [19,20,21].

## **8- Homogénéité des alliages :**

Nous allons maintenant discuter une autre procédure expérimentale testée sur l'alliage  $Bi_{30}In_{70}$  (pourcentage atomique). Nous avons commencé les mesures à partir du bismuth pur et nous avons mesuré plusieurs fois la résistivité jusqu'à  $1000^\circ C$ . Nous avons ensuite rajouté de l'indium pur sous forme de grains dans le grand réservoir jusqu'à atteindre la composition  $Bi_{30}In_{70}$  (figure 6 chapitre 2). Les alliages obtenus successivement sont plusieurs fois de suite mélangés mécaniquement jusqu'à ce que la résistivité soit stable. La première montée en température donne une valeur de départ de  $91,67\ \mu\Omega.cm$  à  $180^\circ C$  (la courbe ne présente pas d'anomalie), la première descente est un peu en dessus. A  $180^\circ C$  la résistivité est de  $89,13\ \mu\Omega.cm$ . En vidangeant plusieurs fois le capillaire, nous avons obtenu une nouvelle valeur stable de  $82\ \mu\Omega.cm$  qui est inférieure à celle du départ. Nous avons ensuite effectué une deuxième montée et descente en température jusqu'à  $1000^\circ C$ . La deuxième descente est

un peu décalée par rapport à la deuxième montée. La résistivité obtenue à 180°C est de  $81,16 \mu\Omega.cm$ . À cette température nous avons re-vidangé le capillaire plusieurs fois jusqu'à obtenir une valeur descendue à  $74,4 \mu\Omega.cm$ . Nos troisième et quatrième montées et descentes sont exactement superposées. Ce dernier résultat est celui que l'on admet comme correct et correspondant à la composition nominale. Cette expérience montre qu'il est difficile d'obtenir un mélange homogène dans la cellule de mesure lorsqu'on rajoute un métal de faible densité à un métal plus dense malgré le brassage et qu'il faut combiner brassage mécanique et cycles thermiques pour obtenir un alliage homogène.

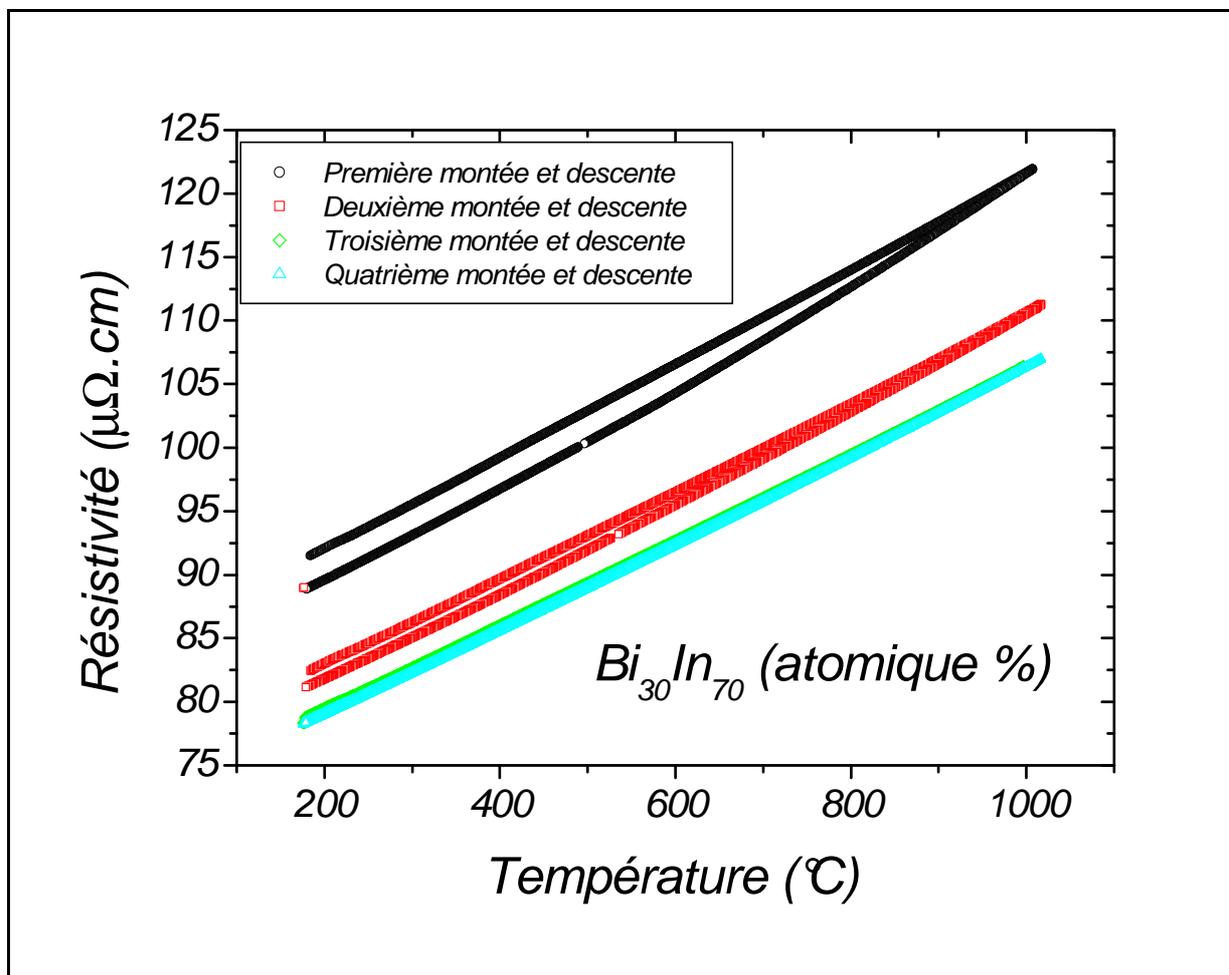


Figure 6 : Influence du temps et des cycles thermiques sur la résistivité d'un alliage hétérogène.

## **9- Conclusions :**

Plusieurs anomalies ont été observées dans la courbe de résistivité en fonction de la température pour les métaux purs et leurs alliages. Un changement brutal dans la pente de la résistivité apparente prend place dans toutes les premières montées en température. C'est le même phénomène que celui observé par les références 1 à 7.

- 1- La pureté nominale des métaux est excellente (99,999%). Néanmoins, les métaux restent pendant de longues périodes à température ambiante. Ils peuvent absorber des gaz et de la vapeur d'eau de l'atmosphère. Des composants solides comme des oxydes ou des hydroxydes peuvent être créés et ils se décomposent dans la même gamme de température ou les anomalies ont été observées. Le concept de notre cellule nous permet de contrôler et de prévenir la formation des bulles dans l'alliage liquide en pompant ou en appliquant des pressions croissantes d'argon pour réduire leurs tailles. Après ces opérations, nous n'avons plus observé d'anomalies. L'échantillon solidifié et refondu sous pression d'argon ne présente pas ce comportement, c'est ce qui nous laisse penser qu'il s'agit de gaz de l'atmosphère (comme l'oxygène ou la vapeur d'eau) adsorbés ou chimiquement liés au métal.
- 2- Compte tenu de la pesanteur, il est difficile de mélanger (dans un capillaire vertical) deux métaux liquides de densités différentes comme le bismuth et l'indium. De plus quelques alliages ont une tendance à l'homocoordination. Nous avons toujours observé qu'il est plus rapide d'obtenir un alliage homogène lorsque nous rajoutons le métal le plus dense. Dans ce cas de figure la différence de densité aide à mélanger. Le temps nécessaire pour homogénéiser un alliage préparé à partir de métaux de densités différentes peut expliquer quelques anomalies dans la courbe de résistivité en fonction de la température. Pour ce type de métaux il faut à la fois mélanger mécaniquement et réaliser des cycles thermiques à des températures assez élevées afin d'assurer son homogénéisation.
- 3- Il n'est pas possible de conclure qu'un alliage préparé avant l'expérience et qui a été refroidi donne un alliage homogène quant il est refondu. En effet la solidification se traduit par différentes phases solides avec des concentrations différentes qui mettent du temps avant de se mélanger une deuxième fois dans l'état liquide.

Dans les alliages étudiés dans ce travail et avec l'expérience du laboratoire de plus de cent autres alliages, nous avons plusieurs fois observé l'effet de la pression et du vide et nous sommes persuadés que ce phénomène provient de la décomposition d'hydroxydes ou d'oxydes plutôt que de transitions de phase à l'état liquide. Il a été clairement montré que le phénomène est fortement perturbé par l'application de la pression ou du vide. Par ailleurs, nous avons pu observer visuellement la cassure de la colonne du liquide dans la cellule. De plus la température de décomposition de certains composants (oxydes, hydroxydes ou autres) est proche de la gamme de température observée à la fois pour les métaux purs et les alliages. D'autres auteurs ont discuté les anomalies dans l'état liquide et leurs effets sur la solidification des alliages [9,10,22]. Ils ont démontré l'importance scientifique et technologique de ce point compte tenu du fait que l'on peut obtenir des solides différents suivant l'historique de l'alliage. Il est par conséquent certain qu'il existe un effet pour lequel nous suggérons une explication cohérente avec l'ensemble des expériences. En effet, d'autres expériences (viscosité, friction interne...) ont été invoquées par les références 1 à 7 mais toutes peuvent être expliquées par la décomposition d'oxydes, d'hydroxydes, la vaporisation de gaz adsorbés ou l'inhomogénéité de la composition chimique.

Nous avons observé des anomalies similaires dans les courbes de première montée en température pour d'autres propriétés comme la viscosité et la tension superficielle. Le phénomène des bulles de gaz ainsi que celui de l'homogénéité des alliages apparaissent. Toutes les courbes de première montée présentent des anomalies et même si on laisse l'alliage à haute température pendant une nuit, l'homogénéité n'est pas assurée. Il est primordial de bien mélanger l'alliage.

Pour les mesures de tension superficielle, le tampon en alumine sert à brasser l'alliage liquide tandis que pour la viscosité le mélange est assuré par des mouvements appliqués au creuset. Les mesures ne se font que pendant la descente en température.

- [1] Yu J., Zhang Y., Zu F.Q., Xi Y., Li X.F., Xu W., Liu H.M.; *Physics and Chemistry of Liquid*. **44** (2006) 401-408.
- [2] Xi Y., Zu F.Q., Li X.F., Liu L.J., Li Q., Chen Z.H.; *Phys. Lett. A* **329** (2004) 221-225.
- [3] Zu F.Q., Shen R.R., Xi Y., Li X.F., Ding G.H., Liu H.M. ; *J. Phys. Condens. Matter* **18** (2006) 2817-2823.
- [4] Zu F.Q., Li X.F., Ding H.F., Ding G.H.; *Phase Transitions* **79**, 4-5, (2006) 277-283.
- [5] Li X.F., Zu F.Q., Ding H.F., Yu J., Liu L.J., Li Q., Xi Y.; *Physica B* **358** (2005) 126-131.
- [6] Li X.F., Zu F.Q., Ding H.F., Yu J., Liu L.J., Xi Y.; *Physics Lett. A* **354** (2006) 325-329.
- [7] Shen R.R., Zu F.Q., Li Q., Xi Y., Li X.F., Ding G.H., Liu H.M.; *Phys. Scr.* **73** (2006) 184-187.
- [8] Jia E.G., Guo L.J., Wu A.Q., Shan W.J., Zhu Z.G.; *Phys. Scr.* **75** (2007) 490-493.
- [9] Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M., Popel P.S., Sidorov V.E.; *Eur. Phys. B* **14** (2000) 639.
- [10] Calvo-Dahlborg M, Ruppert JM, Tabachnikova ED, Bengus VZ, Dahlborg U, Haussler F, Sidorov VE, Popel PS ; *J. Phys. IV France* 11 (2001) 41.
- [11] Sar F., Mhiaoui S., Gasser J.G.; *J. Non-Cryst Solids* **353** (2007) 3622-3627.
- [12] Sar F., PhD Thesis, University of Metz (2005).
- [13] Rhazi A., Auchet J., Gasser J.G.; *J. Phys. Condens. Matter* **9** No 46 (1997) 10115-10120.
- [14] Ben Hassine L., PhD Thesis, University of Metz (2000).
- [15] Tschirner H.U., *Z. Metallkde.* **60** (1969) 46.
- [16] Roll A. and Motz H. 1957 *Z. Metallk.* **48** 272
- [17] Takeuchi S. and Endo H., *Trans. Jap. Inst. Metals* **3** (1962) 30.
- [18] Adams P.D. and Leach J.S., *Phys. Rev.* **156** (1967) 178.
- [19] Greenwood N.N., Earnshaw A. *Chemie der Elemente*, VCH Verl. GmbH, (1990).
- [20] Jakubke H.-D., Jeschkeit H. *Brokhaus ABC Chemie* (Leipzig: VEB F.A.Brockhaus Verl.) (1987).
- [21] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie* (Weinheim/Bergstr.: Verl. Chemie GmbH)(1969).
- [22] Mhiaoui S., Sar F., Gasser J.G.; *Intermetallics* **11** (2003) 1377-1382.

# Chapitre IV : Alliage binaire $\text{Bi}_x\text{In}_{1-x}$

## 1- Introduction

## 2- Corps purs

### 2-1- Bismuth

#### 2-1-1- Construction du potentiel « Muffin-Tin »

#### 2-1-2- Déphasages

### 2-2- Indium

## 3- L'alliage binaire $\text{Bi}_x\text{In}_{1-x}$ <sup>2</sup>

### 3-1- Introduction

### 3-2- Résultats expérimentaux

### 3-3- Calcul avec le potentiel d'Ashcroft

## 4- Conclusion

---

<sup>2</sup> Toutes les concentrations sont en pourcentage atomique

## **1- Introduction :**

La détermination de la résistivité électrique (ou son inverse, la conductivité électrique) et de la conductivité thermique de l'alliage binaire  $\text{Bi}_x\text{In}_{1-x}$  est importante. D'un point de vue expérimental, peu de mesures de résistivité de cet alliage existent dans la littérature. Les mesures anciennes [1,2,3] sont restreintes à 500-600°C maximum et sont mesurées par une technique sans électrodes, moins précise. Des mesures récentes ont été faites [4] et sont en désaccord avec les mesures plus anciennes. Sur le plan appliqué, l'ajout de faibles pourcentages du bismuth et d'indium à l'eutectique  $\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_{3,5}$  permet d'améliorer plusieurs propriétés liées au procédé de soudage en microélectronique. Il est intéressant de voir comment évolue la conductivité électrique et thermique lorsqu'on ajoute ces deux éléments dans les nouvelles soudures sans plomb à base d'étain-argent.

D'un point de vue théorique, il est admis que le problème du transport électronique des métaux liquides simples a été résolu par la théorie des électrons presque libres avec le formalisme de Ziman [5,6] pour les corps purs et Faber-Ziman [7] pour les alliages. L'indium est un métal simple dont la densité d'états est proche de celle des électrons libres. Ses propriétés de transport électronique peuvent être décrites en utilisant le formalisme de Ziman. Par contre, le bismuth est un métal lourd avec 5 électrons s et p. Usuellement, les différents auteurs ont utilisés 5 électrons de conduction. Des mesures [8,9] et des calculs [10] des densités d'états ont montré que cette hypothèse est fautive et que la bande s est séparée de la bande p par un gap d'environ 3 eV. Le formalisme nécessite d'être adapté.

Nous avons mesuré la résistivité électrique des deux éléments purs bismuth et indium ainsi que celle de l'alliage binaire Bi-In entre 200 et 1000°C sur toute la gamme de concentration (par pas de 10% atomique). Nous avons ensuite déduit la conductivité thermique en utilisant la loi de Wiedemann-Franz. Nos résultats expérimentaux ont été interprétés théoriquement en utilisant d'un côté la formule de Faber-Ziman étendue avec la matrice t dont les déphasages sont calculés à partir d'un potentiel de muffin-tin pour les métaux purs et d'un autre côté la formule de Faber-Ziman avec un potentiel d'Ashcroft pour les alliages.

## 2- Corps purs :

### 2-1- Bismuth pur :

La figure 1 présente la résistivité et le PTA du bismuth en fonction de la température comparées à d'autres auteurs [1,2,3,11,12,13]. On observe une dépendance de la résistivité en fonction de la température qui s'écarte peu de la linéarité. La résistivité peut s'écrire :  $\rho(T) = 113,855 + 51,24 \times 10^{-3} T_c + 5,32 \times 10^{-6} T_c^2$  ou  $T_c$  est la température en degré Celsius.

La différence entre nos valeurs et les valeurs antérieures ne dépasse pas 0,7% sur toute la gamme de température parcourue à part les résultats de Takeuchi et al [3] qui sont différents des nôtres de l'ordre de 2%. Mais Takeuchi a utilisé une méthode sans électrodes. Pour le PTA, on observe une valeur négative qui décroît non linéairement en fonction de la température. L'accord avec Sar [11] est excellent puisque la différence entre nos valeurs et les siennes ne dépasse pas  $0,1 \mu V / K$ , par contre une différence notable mais toujours dans la précision de la mesure est observée avec les résultats d'Halim [13].

Le bismuth est un métal polyvalent lourd pour lequel l'approximation des électrons libres ne peut pas être faite. Nous avons utilisé la formule de Ziman étendue [5] exprimée en fonction des déphasages des corps purs calculés par intégration de l'équation de Schrödinger. Les paramètres de ce calcul sont : le nombre d'électrons de conduction, la densité d'état et la position du fond de bande par rapport au potentiel de muffin-tin.

Comme décrit au chapitre 1, la résistivité d'un métal pur est donnée par la formule de Ziman étendue [5]

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

Ou  $t^2(q)$  est le carré de la matrice  $t$  exprimée en fonction des déphasages,  $\Omega_0$  le volume atomique,  $k$  le vecteur d'onde et  $q$  le vecteur d'onde de diffusion.

La fonction  $a(q)$  est soit mesurée (Waseda [14] ; Ishenwood et Orton [15]) soit calculée à partir d'un modèle dont le modèle de potentiel de sphère dure est le plus connu. Le bismuth est un des éléments polyvalents dont le facteur de structure présente un épaulement à droite du premier pic de facteur de structure.

Une approche plus phénoménologique peut être faite en utilisant le formalisme des pseudo-potentiels (formule de Ziman pour les corps purs et Faber-Ziman pour les alliages). Le carré de la matrice  $t$  est simplement remplacé par le carré du facteur de forme  $v^2(q)$  : le facteur de forme est obtenu par transformée de Fourier du pseudo-potentiel et est écranté par la fonction diélectrique statique.

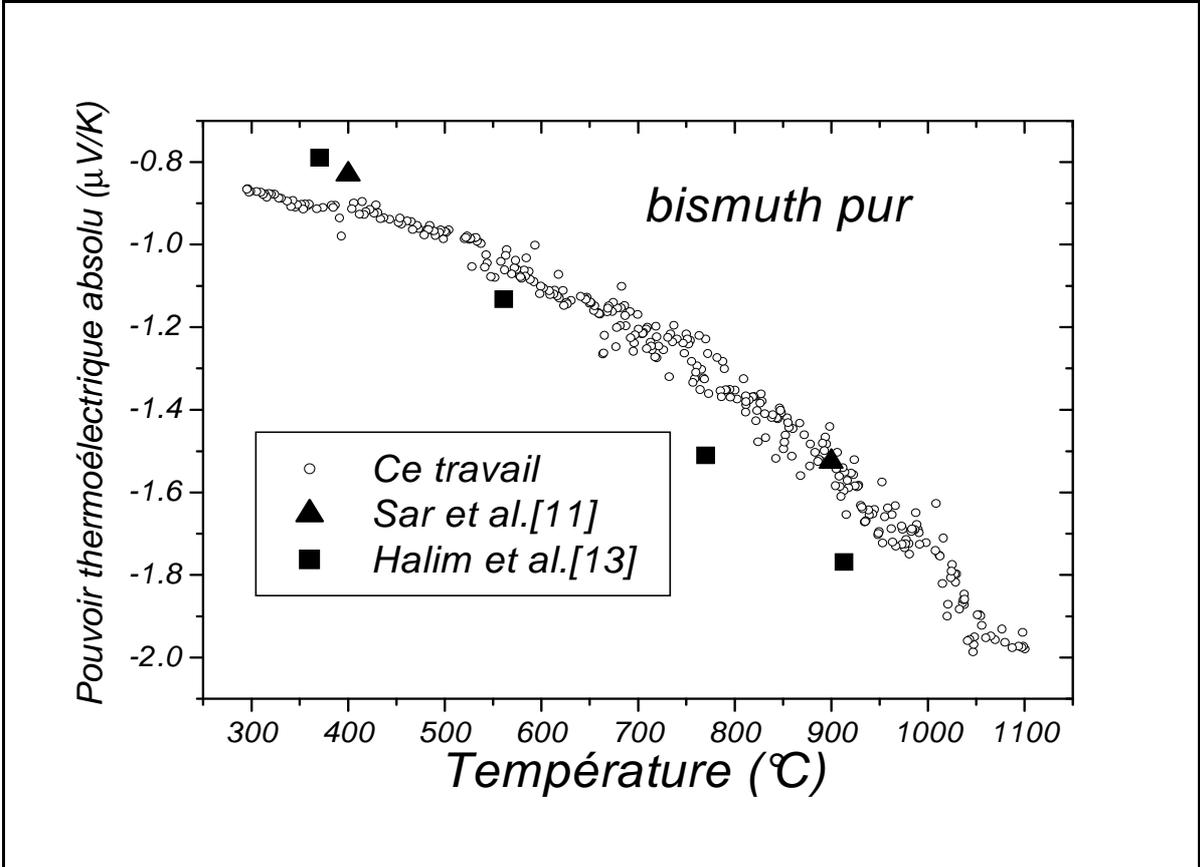
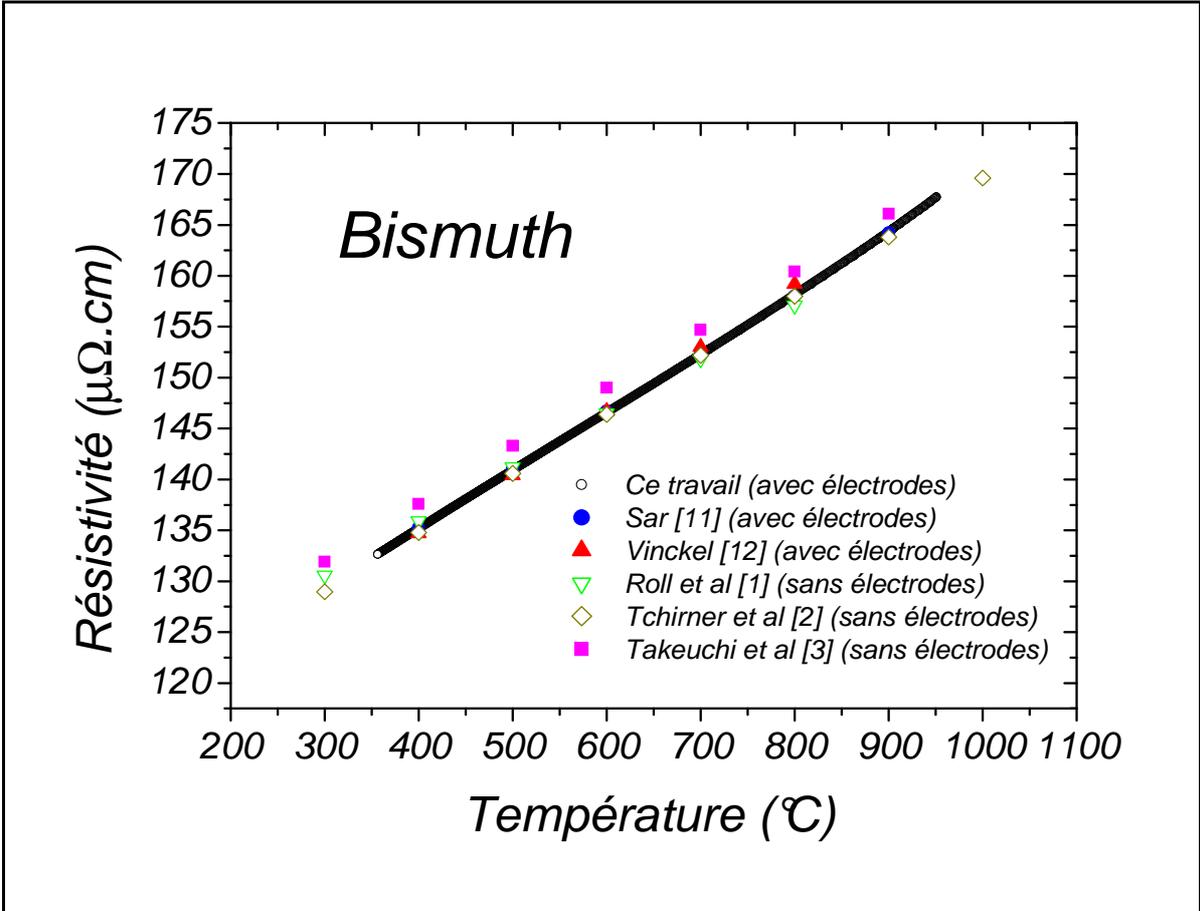


Figure 1 : Résistivité électrique et pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de la température pour le bismuth liquide pur.

### **2-1-1- Construction du potentiel « muffin-tin » :**

La construction du potentiel « muffin-tin » du bismuth liquide est fondée sur la superposition des potentiels des pseudo atomes neutres, de leurs densités de charge et de leur potentiel suivant la prescription de Mattheiss [16] établie pour les solides et décrite pour les liquides dans [17]. Nous avons utilisé l'approche de Mukhopadhyay [18] dans la construction du potentiel « muffin-tin » pour prendre en compte l'arrangement des premiers voisins. Un tel potentiel est construit pour les liquides jusqu'à un rayon correspondant à la moitié de la distance entre l'origine et le premier pic de  $g(r)$ . Au delà du rayon de muffin-tin, le potentiel est constant et est donné par le potentiel moyen entre la sphère de Muffin-tin et celle de Wigner Seitz. La contribution à l'échange et à la corrélation du potentiel a été exprimée en utilisant l'approximation d'échange de Slater [19] et dépend simplement de la densité électronique à n'importe quelle distance  $r$ .

### **2-1-2- Déphasages :**

Les déphasages entrant dans l'expression des propriétés de transport électroniques sont calculés à partir du potentiel « muffin-tin ». Une fois que les déphasages en fonction de l'énergie sont calculés (par rapport au potentiel de muffin-tin zéro), on estime l'énergie de Fermi qui est le paramètre le plus important dans le calcul des propriétés de transport électronique. Esposito et al [20] a proposé une méthode consistante à déterminer  $E_F$  sans faire appel ni à l'énergie  $E_b$  (énergie de fond de bande de conduction reliée au potentiel muffin-tin zéro) ni à la masse effective  $m^*$ . Il a introduit une valence effective  $N_C$  (nombre d'électrons de conduction effectif) différent de la valence  $Z$  (figure 1 ; chapitre 1).

Les paramètres du calcul avec échange de Slater sont tabulés au tableau 1. La résistivité et le PTA en fonction de l'énergie sont tracés respectivement sur les figures 4 et 5. Une fois que  $E_F$  est déterminée en remplissant la bande par les  $Z$  électrons disponibles, les déphasages et leur dépendance en énergie à l'énergie  $E_F$  peuvent être calculés pour évaluer la résistivité et le PTA du métal liquide et les comparer à l'expérience.

Nous avons calculé les déphasages en fonction de l'énergie pour le bismuth pur (figure 2). Pour obtenir l'énergie de Fermi, on fait deux hypothèses. Dans la première on considère que le bismuth est pentavalent. Dans la seconde on se base sur le fait que les bandes  $6s^2$  et  $6p^3$  sont séparées suivant l'observation d'Indelkofer [8,9] par détermination expérimentale de la densité d'états en utilisant les méthodes XPS et UPS et par conséquent seule la bande  $p$  participe à la conduction. Nous avons ainsi pris en compte l'énergie de Fermi dans les deux

cas ( $Z=3$  et  $Z=5$ ), la première étant mieux justifiée physiquement. Les densités d'états expérimentale et d'électrons libres sont présentées et comparées dans la figure 6.

Le coefficient de Hall mesuré par différents auteurs [21,22] et collecté dans l'article de synthèse de Lee et Licher [23] correspond à un grand nombre d'électrons libres (environ 8) ce qui est non physique. Il n'est pas possible de considérer que la théorie de l'effet Hall à partir des électrons libres est satisfaisante pour expliquer ce coefficient du bismuth liquide. Enderby [24] a introduit une correction correspondant au carré du facteur de Mott «g». Ballentine et Huberman [25] ont développé une théorie de l'effet Hall pour les métaux liquides. Ils ont introduit un «skew scattering» dû au couplage spin-orbite. Il est nécessaire de rappeler que les déphasages sont très dépendants de l'énergie. On n'a donc pas une situation théorique très claire permettant d'interpréter le coefficient de Hall des métaux lourds. Une description correcte devait combiner la dépendance des déphasages en énergie, le couplage spin-orbite et la correction de la densité d'état à l'énergie de Fermi correcte.

Métal	Indium à 300°C	Bismuth Trivalent à 950°C	Bismuth Pentavalent à 950°C
Valence $Z$	3	3	5
Nombre d'électrons de conduction $N_C$	-	2.50	4.60
$E_F$ (Ry)	0.52	0.44	0.66
$\eta_0(E_F)$	3.576	-2.150	-2.460
$\eta_1(E_F)$	3.368	0.960	0.990
$\eta_2(E_F)$	-0.024	0.020	0.050
$\rho_{cal} (\mu\Omega.cm)$	29	161.9	74.9
$\rho_{exp} (\mu\Omega.cm)$	36	163.6	163.6
$S_{local} (\mu V / K)$		18.3	7.50
$S (\mu V / K)$		-8.30	-6.60
$S_{exp} (\mu V / K)$		-1.77	-1.77
$\lambda_{exp} (W / m.K)$		18.3	18.3
$\lambda_{cal} (W / m.K)$		20.69	-

Tableau 1 : paramètres du calcul.

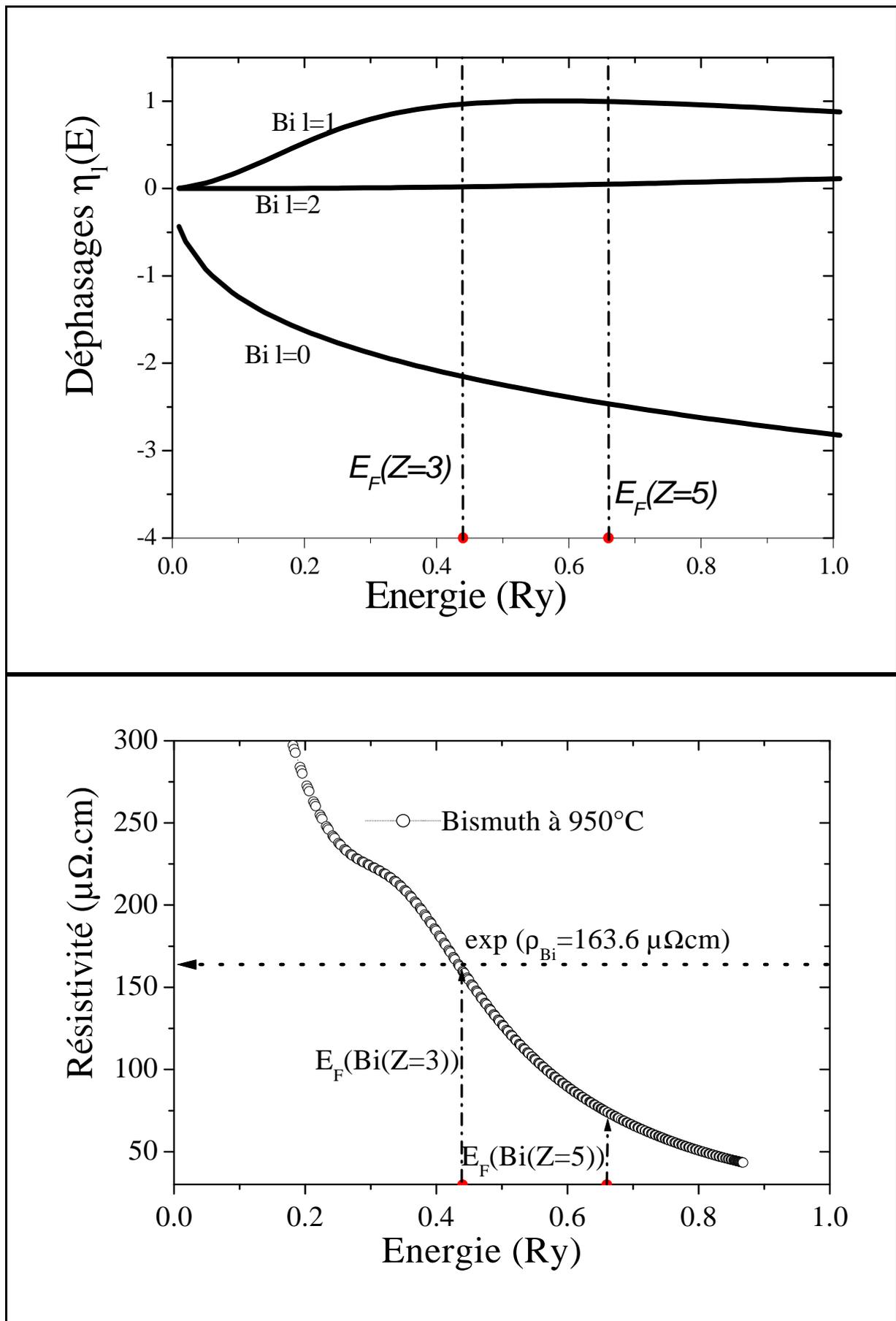


Figure 2 : Déphasages et résistivité du bismuth pur en fonction de l'énergie (cas ou  $Z=3$  et 5).

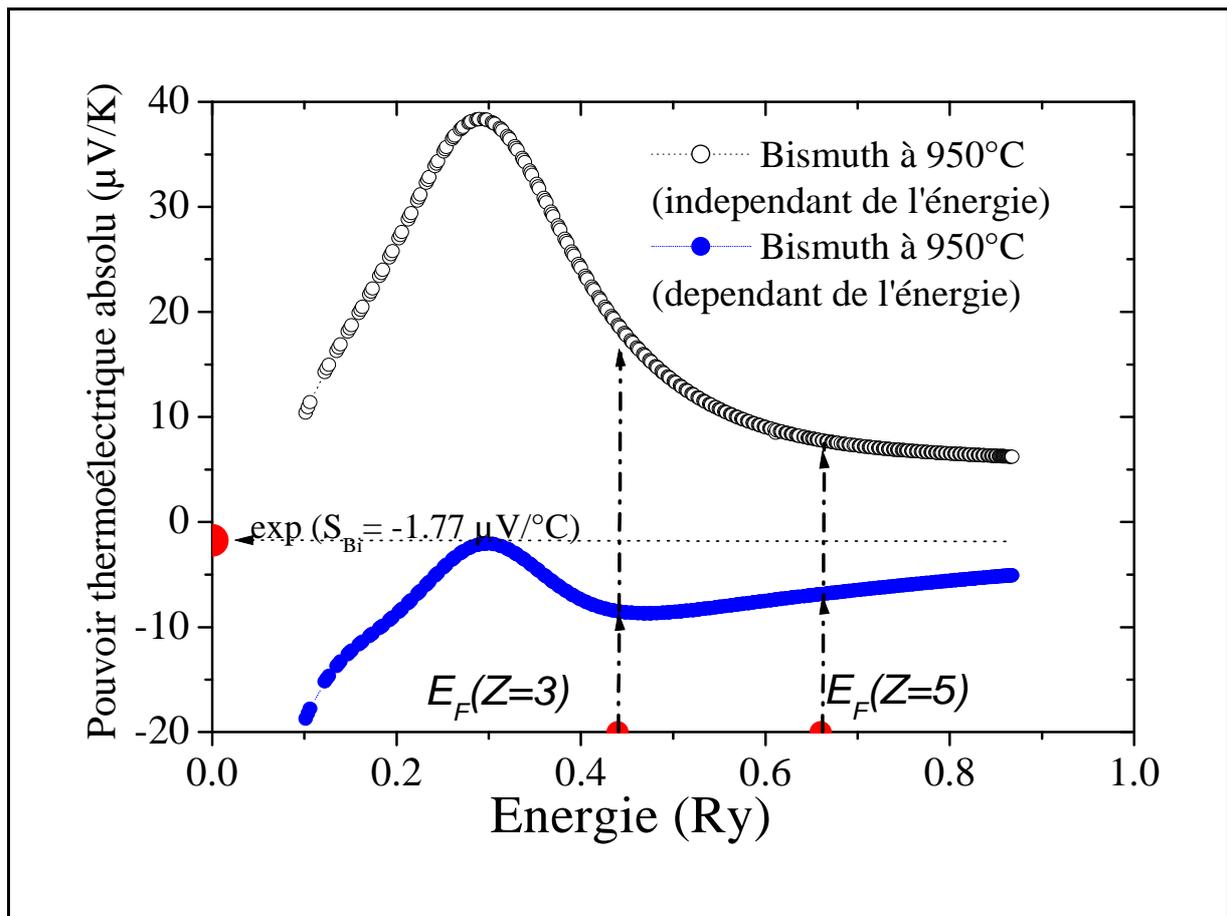


Figure 3 : Pouvoir thermoélectrique absolu du bismuth liquide à 950°C. Calculs dépendant et indépendant de l'énergie.

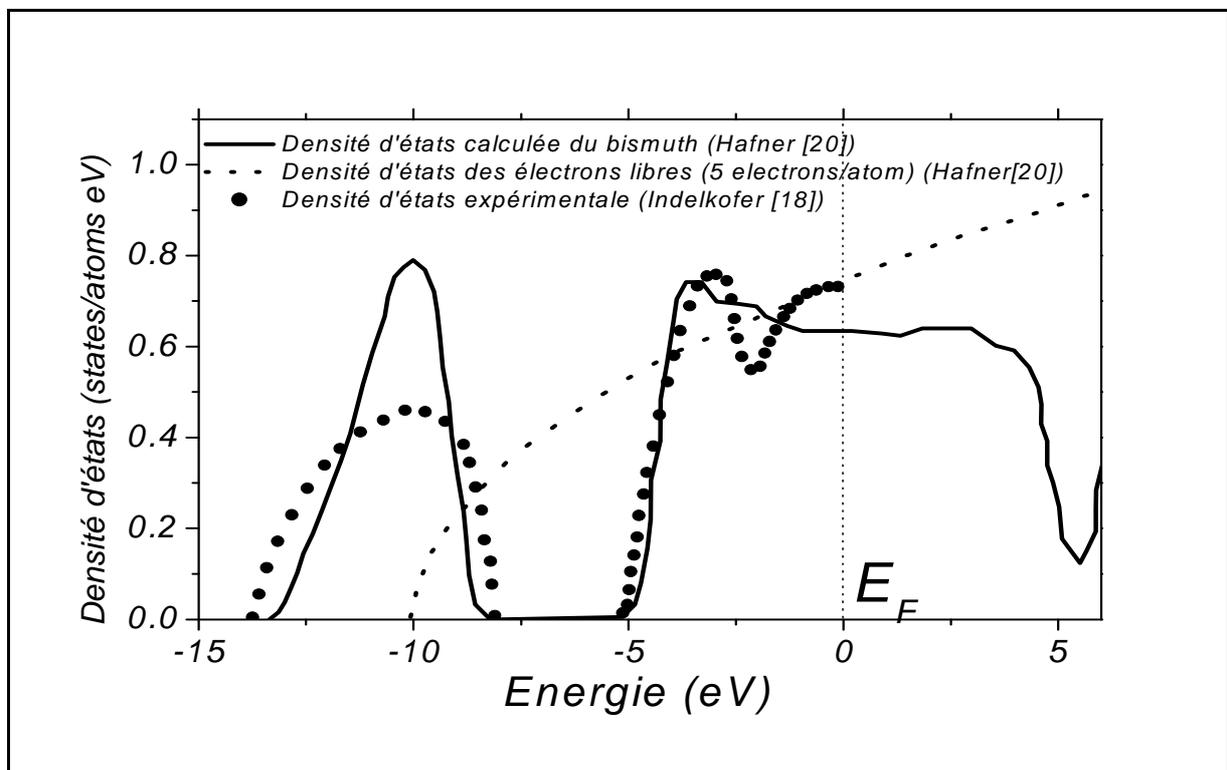


Figure 4 : Densités d'états expérimentale et calculée du bismuth comparées à la densité d'états des électrons libres.

## 2-2- Indium pur :

La figure 5 présente la résistivité en fonction de la température (de 200 à 1000°C) comparée à celle d'autres auteurs [1,2,3,27,28,29]. La différence entre nos valeurs et celles de la littérature (dans le cas de méthode avec électrodes) ne dépasse pas 1% sur toute la gamme de température parcourue. La différence notablement plus importante entre nos valeurs et ceux de Tchirner et al [2] est sans doute due à la méthode sans électrodes, moins précise.

L'équation décrivant la résistivité s'écrit :  $\rho(T) = 29,047 + 23,93 \times 10^{-3} T_C - 0,986 \times 10^{-6} T_C^2$   
ou  $T_C$  est la température en degré Celsius.

Nous avons procédé de la même manière que pour le bismuth pur pour le calcul avec les déphasages pour l'indium pur à 300°C avec une valence de 3. La résistivité calculée en fonction de l'énergie est représentée sur la figure 6. La valeur calculée n'est pas très différente de la valeur expérimentale.

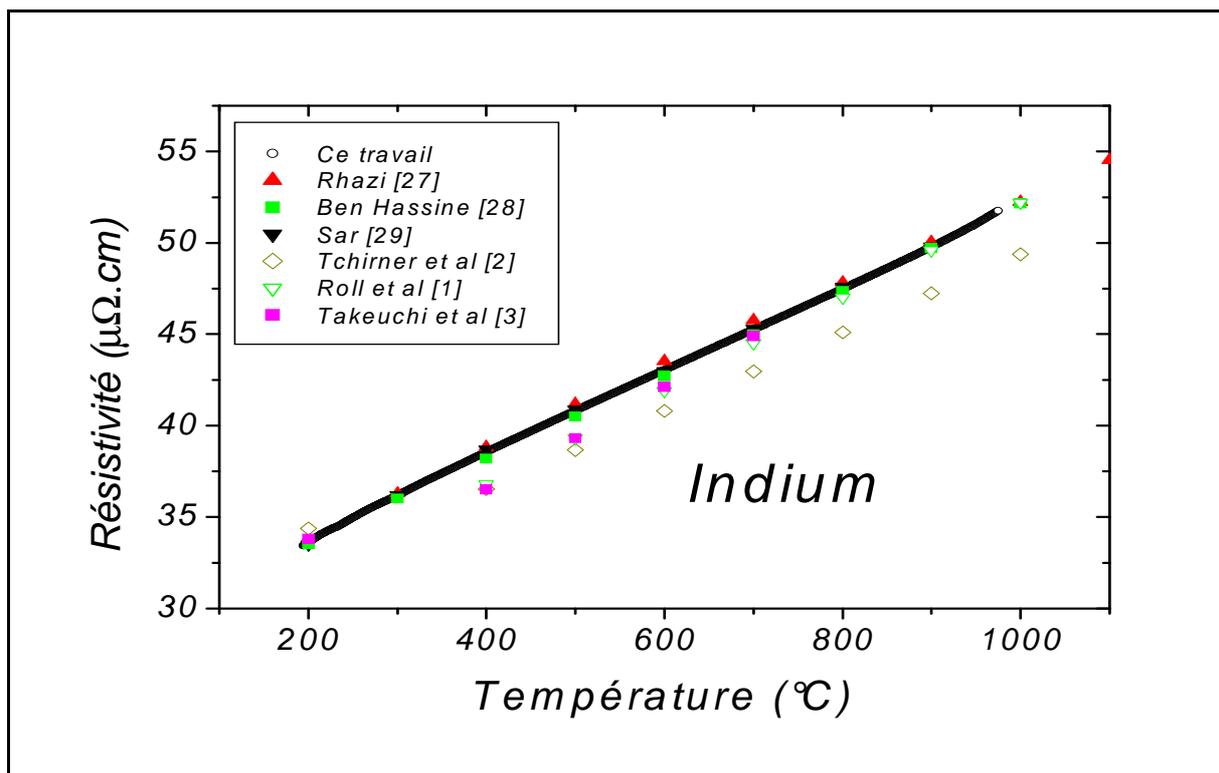


Figure 5 : Résistivité de l'indium pur en fonction de la température.

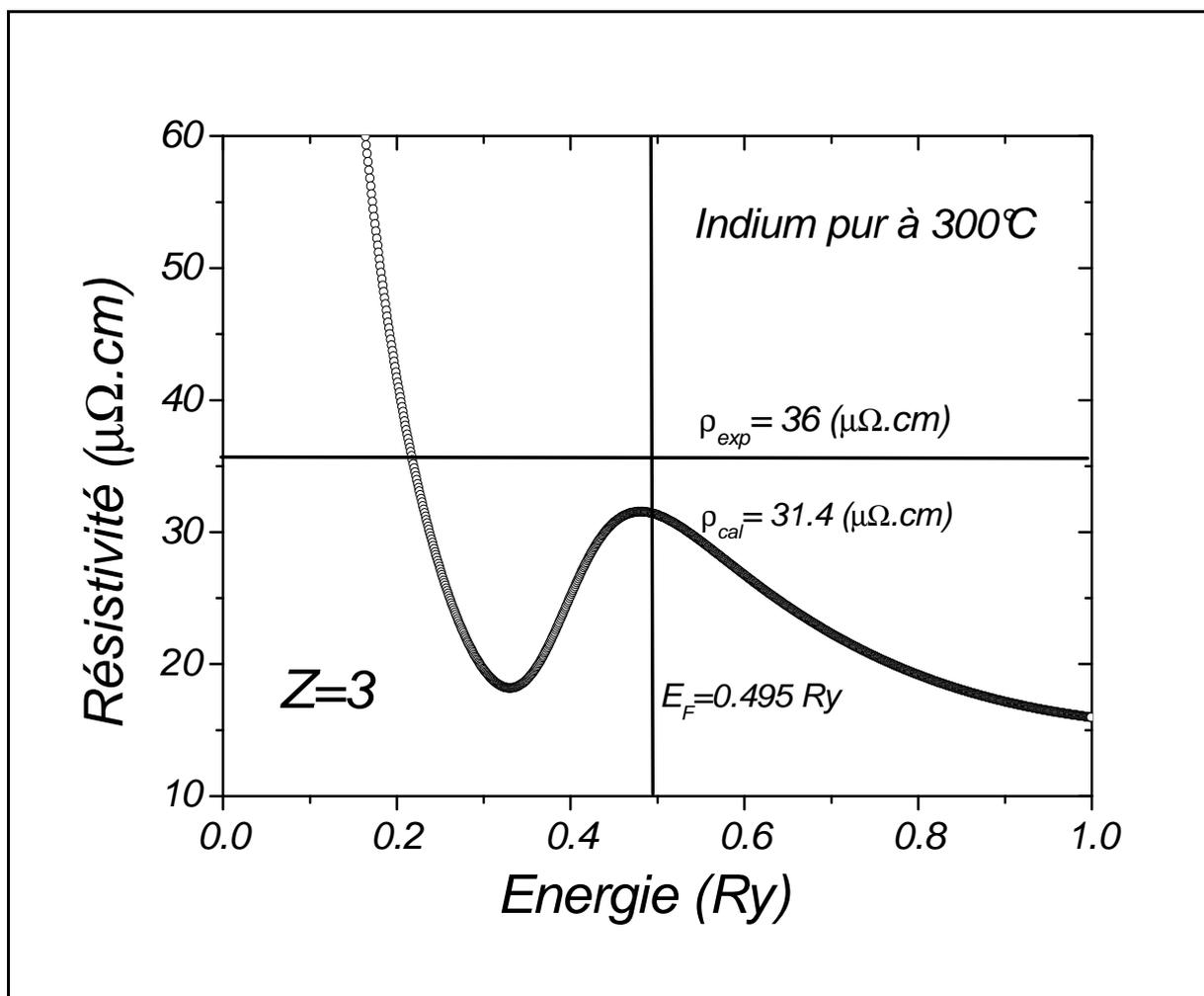


Figure 6 : Résistivité de l'indium liquide à 300°C en fonction de l'énergie.

### **3- L'alliage binaire $\text{Bi}_x\text{In}_{1-x}$ .**

#### **3-1- Introduction :**

Takeuchi et Endo [2] ont déterminé la résistivité électrique de cet alliage en utilisant la méthode de Roll et Motz [1] « sans électrodes ». La dépendance en concentration a été présentée et discutée expérimentalement et théoriquement à 300, 400, et 600°C pour sept compositions. Tschirner et Wobst [3] ont mesuré 35 compositions du même alliage en fonction de la température entre 200 et 500°C en utilisant la même méthode. Récemment (2004), Xi et al. [4] a publié de nouvelles mesures en utilisant une « méthode avec électrode ». Six différentes compositions ont été mesurées entre le point de fusion et 1000°C.

#### **3-2- Résultats expérimentaux :**

La figure 7 présente la résistivité de l'alliage  $\text{Bi}_x\text{In}_{1-x}$  en fonction de la température entre le liquidus et 1000°C par pas de 10% atomique. Les résistivités ont une allure quasi linéaire pour toutes les concentrations et toutes les températures. Nous avons utilisé deux cellules dans ce travail. Dans la première, nous avons commencé les mesures sur le bismuth pur en rajoutant de l'indium tandis dans la seconde, nous avons commencé les mesures avec l'indium pur en rajoutant du bismuth. Ceci nous a permis de vérifier notre manière de procéder en mesurant par deux manipulations différentes trois compositions communes (Les résistivités de ces trois compositions sont quasiment superposées).

Sur la figure 8, nous présentons la résistivité de l'alliage  $\text{Bi}_x\text{In}_{1-x}$  en fonction de la concentration à 400°C. Nos valeurs sont en bon accord avec celles de Tschirner et al. [2] et de Xi et al. [4].

Nous avons ajusté la résistivité par une loi polynomiale  $\rho(T) = A_0 + A_1T_C + A_3T_C^2$ . Les valeurs sont tabulées dans le tableau 2.

Nous avons utilisé la loi de Wiedemann-Franz (équation 2-12) pour déduire la conductivité thermique de l'alliage  $\text{Bi}_x\text{In}_{1-x}$  en fonction de la température (les deux corps purs ainsi que leurs alliages ont des faibles valeurs de PTA qui peut de ce fait être négligé). Nous avons présenté la conductivité thermique en fonction de la température sur la figure 8.

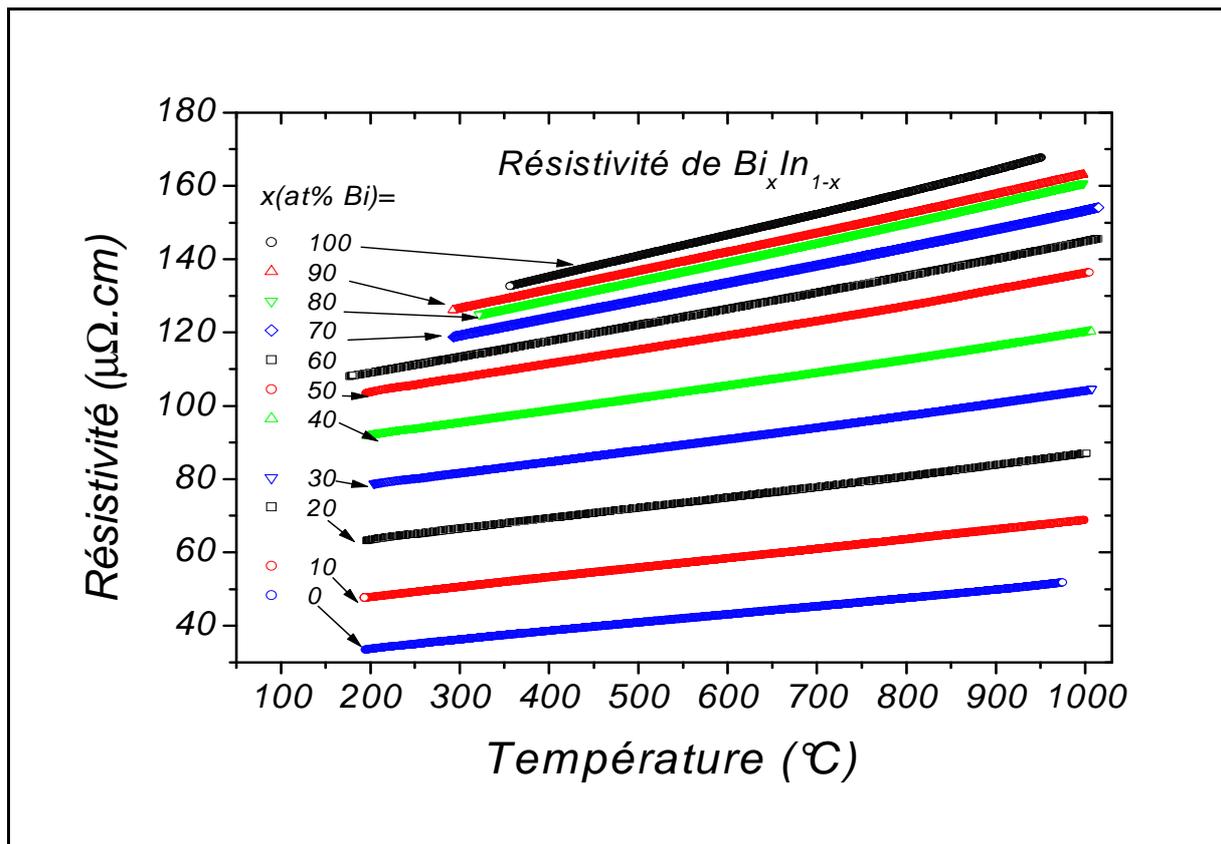


Figure 7 : Résistivités expérimentales de l'alliage  $Bi_xIn_{1-x}$  en fonction de la température.

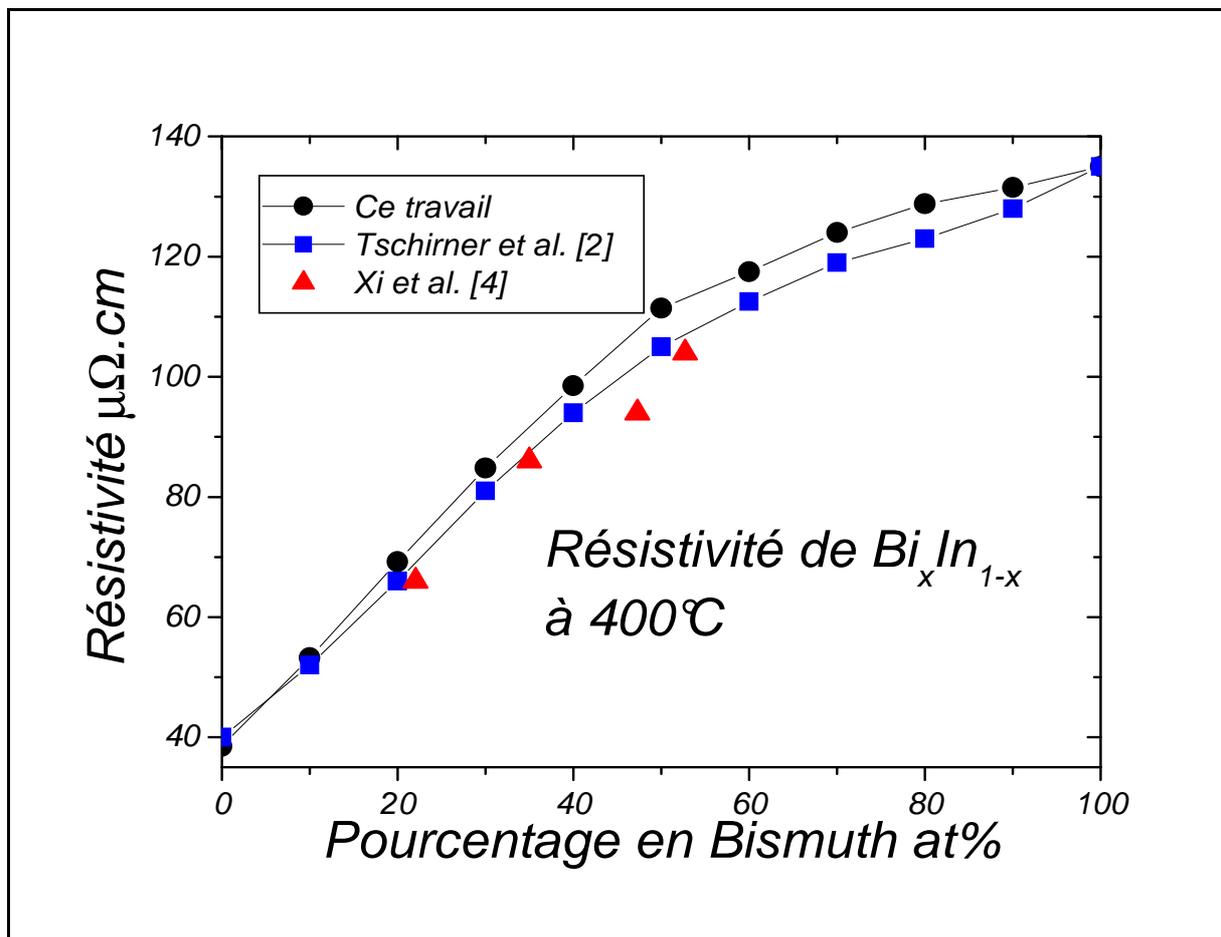


Figure 8 : Comparaison entre nos valeurs et celle de Tschirner et al. [2] et Xi et al. [4] à  $400^{\circ}C$ .

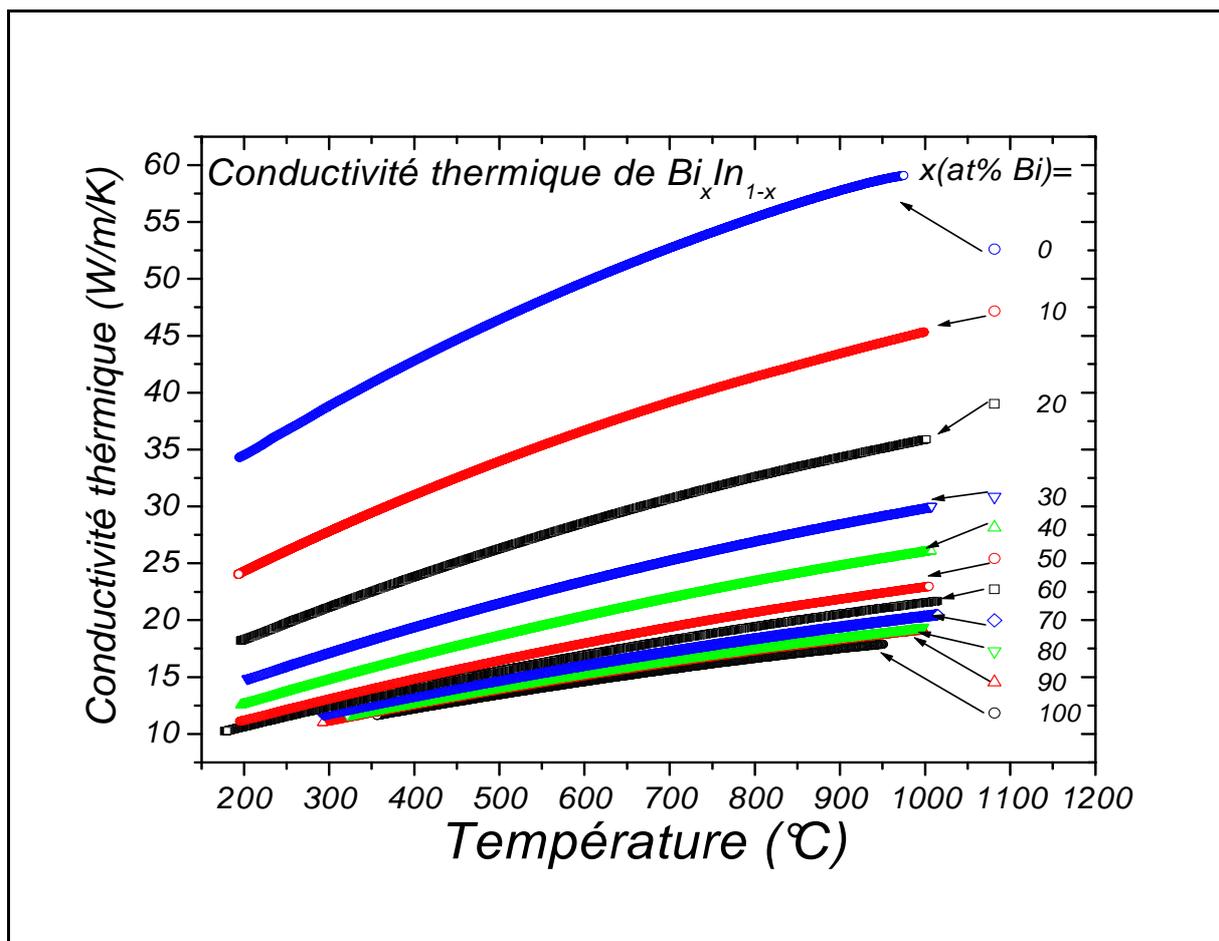


Figure 9 : Conductivités thermiques de l'alliage  $Bi_xIn_{1-x}$  en fonction de la température.

Composition	$A_0$	$A_1 \times 10^3$	$A_2 \times 10^6$	Gamme de température (°C)	Coefficient de corrélation
Bi	113.855	51.240	5.320	300-950	0.99992
$Bi_{90}In_{10}$	111.780	48.160	3.176	300-1000	0.99998
$Bi_{80}In_{20}$	109.263	47.540	3.948	300-1000	0.99998
$Bi_{70}In_{30}$	105.622	44.670	2.910	300-1000	0.99996
$Bi_{60}In_{40}$	100.684	40.980	3.057	200-1000	0.99999
$Bi_{50}In_{50}$	96.992	33.610	5.413	200-1000	0.99985
$Bi_{40}In_{60}$	85.752	30.150	4.069	200-1000	0.99996
$Bi_{30}In_{70}$	73.101	28.160	2.984	200-1000	0.99995
$Bi_{20}In_{80}$	58.253	26.570	2.005	200-1000	0.99985
$Bi_{10}In_{90}$	42.382	27.290	-0.960	200-1000	0.99992
In	29.047	23.930	-0.986	200-960	0.99976

Tableau 2 : Coefficients du fit polynomiale de la résistivité du liquide  $Bi_xIn_{1-x}$ .

### 3-3- Calcul avec le potentiel d'Ashcroft :

Dans le cas des alliages, la résistivité est donnée par la formule de Faber –Ziman [3].

$$\rho = \frac{3\pi m^2 \Omega_o}{e^2 \hbar^3 k_F^2} \int_0^1 c_1 |v_1|^2 [1 - c_1 + c_1 a_{11}(q)] + c_2 |v_2|^2 [1 - c_2 + c_2 a_{22}(q)] + 2c_1 c_2 (v_1 v_2) [a_{12}(q) - 1] 4 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)$$

Les fonctions  $a_{ij}(q)$  sont obtenues avec le modèle de sphères dures d'Ashcroft et Langreth [30] (il n'existe pas de facteurs de structures expérimentaux à notre connaissance). Le diamètre des sphères dures est calculé pour les métaux purs et est maintenu constant dans l'alliage. Pour chaque métal pur on utilise le taux d'empilement à la température considérée à partir de la formule :  $\eta = A \exp(-BT_K)$  ou A et B sont tabulés dans le livre de Waseda [14]. La densité prise en compte est celle obtenue à partir des données compilées par Crawley [31] avec la formule  $d = a + b(T - T_f)$ . Les paramètres a et b étant spécifique à chaque métal pur.

Comme pour les métaux purs, la formule de Ziman étendue peut être simplifiée en utilisant le concept de pseudo-potentiels.

L'interaction ion-électron est décrite par le modèle de potentiel d'Ashcroft [33,34]

$$v_i = (-2E_F / 3)(\lambda^2 \cos(2k_F R_i) q / x^2 \varepsilon(q))(Z_i / Z) \quad \text{ou } x = q / 2k_F ; \quad \lambda^2 = (\pi a_0 k_F)^{-1}$$

$a_0$  est le rayon de Bohr,  $E_F$  l'énergie de Fermi, Z la valence moyenne,  $Z_i$  valence de l'élément i et  $\varepsilon(q)$  est la fonction diélectrique.

La valeur de  $R_i$  (1,2 pour deux constituants) a été ajusté sur les valeurs expérimentales de la résistivité des corps purs avec une fonction diélectrique de Vashista-Singwi [35]. Deux valeurs de  $R_C$  permettent d'obtenir la résistivité expérimentale.

Les résistivités calculées en fonction de la concentration à 300 et 900°C ont été tracées sur la figure 10 pour le bismuth trivalent et pentavalent. Les indices XX correspondent aux valeurs de  $R_C$ , (1) pour la valeur qui correspond au plus petit gamma et (2) pour l'autre valeur. Les résistivités ont été calculées par pas de 2 % atomique. La plus petite détermination de  $R_C$  sera symbolisée par l'indice 1, la plus grande par l'indice 2.

Contrairement au bismuth pur, c'est plutôt la valence 5 qui décrit mieux les valeurs expérimentales pour le calcul de l'alliage. Nous expliquons ce comportement par le fait que l'ajout de l'indium bouche le gap du bismuth et que le bismuth dans l'alliage doit être considéré comme pentavalent.

	$R_C$ (Å) (1)	$R_C$ (Å) (2)
<b>Bismuth à 300°C avec Z=5</b>	0.7485	0.5181
<b>Bismuth à 300°C avec Z=3</b>	0.8377	0.5464
<b>Bismuth à 900°C avec Z=5</b>	0.7737	0.5079
<b>Bismuth à 900°C avec Z=3</b>	0.8771	0.5393
<b>Indium à 300°C</b>	0.6820	0.6035
<b>Indium à 900°C</b>	0.7067	0.6050

Table 3: Valeur des deux rayons  $R_C$  (1) et  $R_C$  (2) des deux corps purs à 300 et 900°C.

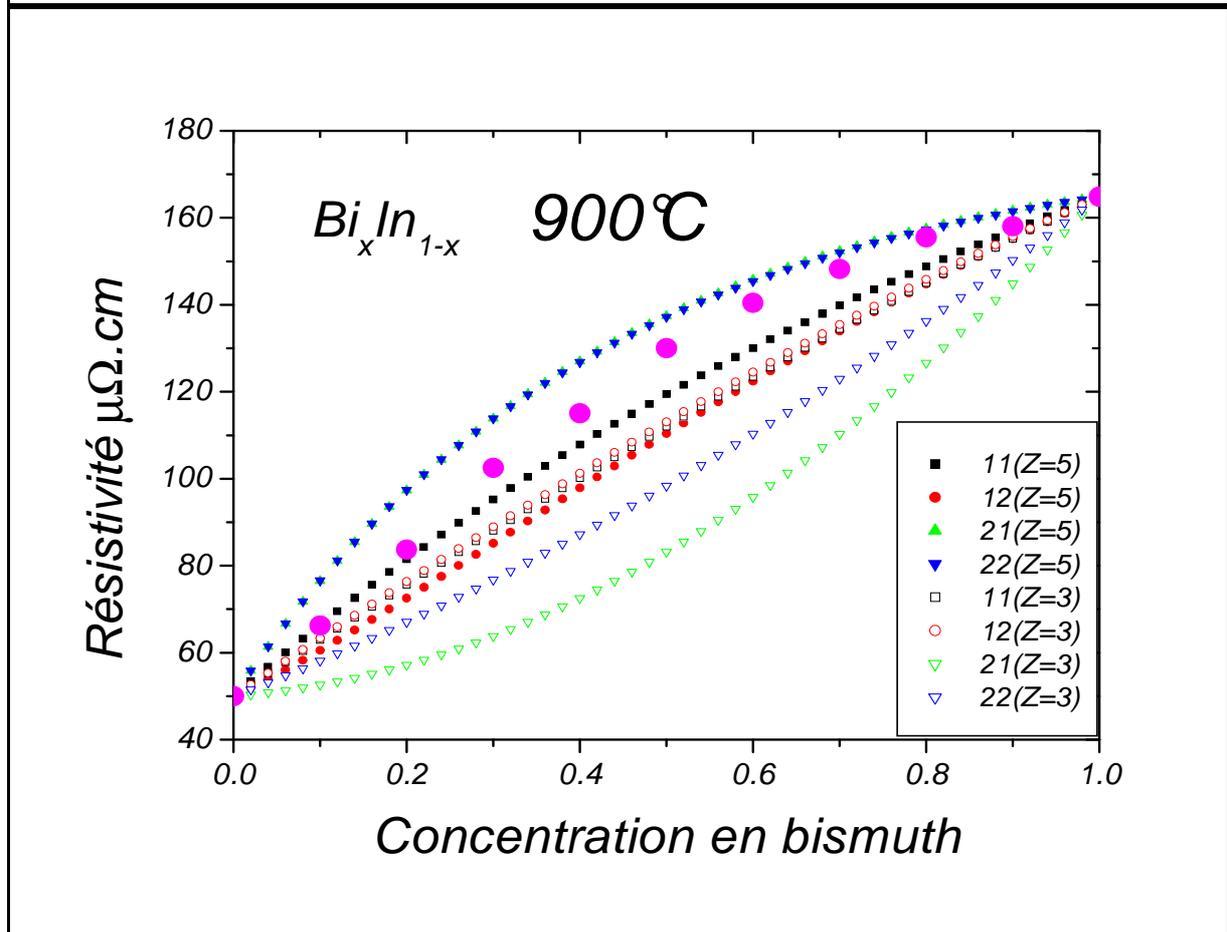
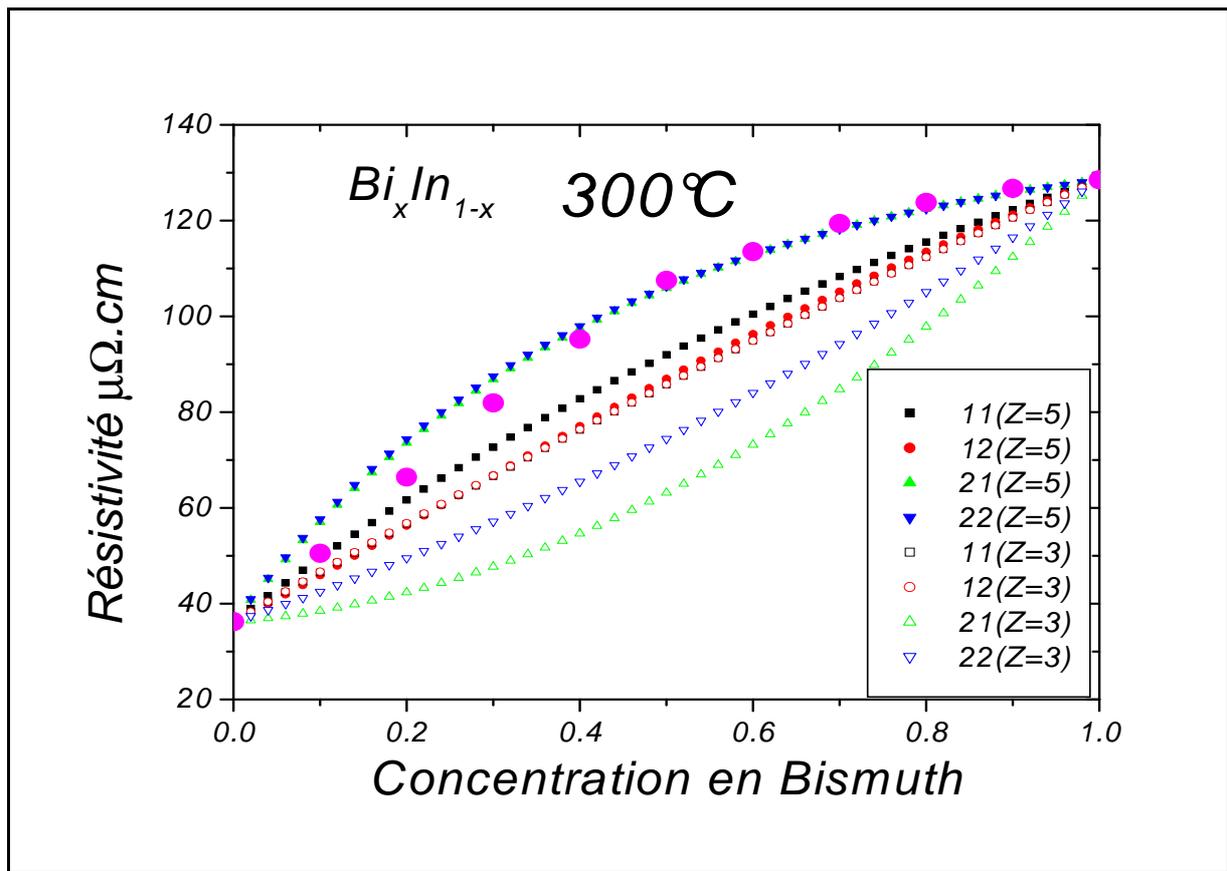


Figure 10 : Calculs théoriques pour l'alliage Bi-In à 300 et 900°C.

## **4- Conclusions**

Dans ce chapitre, nous avons présenté des nouvelles mesures de résistivité de l'alliage bismuth-indium entre l'ambiante et 1000°C. Nous avons déduit la conductivité thermique en utilisant la loi de Wiedemann-Franz. Nos mesures de résistivité nous ont permis de confirmer et de compléter les résultats de Takeuchi [3] obtenus par une méthode sans électrode et de ce fait moins précise.

La formule de Ziman étendue avec les déphasages ne permet pas de décrire correctement la résistivité du bismuth liquide si l'on considère 5 électrons de conduction. Par ailleurs, cet élément est un métal polyvalent dont la densité d'états expérimentale [8,9] et théorique [10] indique la présence d'un gap de 3eV entre les deux bandes s et p. Par conséquent, le nombre d'électrons de conduction est logiquement de 3. Avec cette valence, la résistivité calculée est en parfait accord avec la valeur expérimentale [22] contrairement à tous les résultats antérieurs qui utilisaient une valence de 5.

Récemment, une équipe de notre laboratoire (Es-Sbihi et al. [23]) a confirmé notre hypothèse en montrant que la structure atomique du bismuth est également correctement décrite avec une valence 3.

Pour l'alliage, nous avons calculé les résistivités en fonction de la concentration. Nos valeurs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Des différences existent néanmoins entre la théorie et l'expérience. Elles peuvent être expliquées, pour l'essentiel, par l'approximation consistant à utiliser des facteurs de structure des sphères dures.

- [1] Roll A, Motz H. *Z. Metallk.* 48 (1957) 272.
- [2] Tschirner HU, Wobst M. *J. Less-Common Metals* 23 (1970) 203-211
- [3] Takeuchi S, Endo H. *Trans. J.I.M.* 3 (1962) 30.
- [4] Xi Y, Zu FQ, Li XF, Liu LJ, Li Q, Chen ZH. *Phys Lett A* 329 (2004) 221-225.
- [5] Ziman JM ;“ Electrons and phonons” version 1967, first published in 1960, p 384.
- [6] Ziman JM; “Principles of theory of solids” paperback second edition 1979, first published in 1964, p 230-232.
- [7] Faber T E. “An introduction to the theory of liquid metals”. Cambridge, UK: Cambridge at the University Press (1972).
- [8] Indlekofer G ; Thesis, “Systematics in the electronic structure of polyvalent liquid metals determined by electron spectroscopy” University of Basel (1987).
- [9] Indlekofer G, Oelhafen P, Lapka R and Güntherodt H J. *Z für Physikalische Chemie Neue Folge* 157 S (1988) 465.
- [10] Hafner J, Jank W; *Phys. Rev. B*, 45 (1992) 2739.
- [11] Sar F, Mhiaoui S, Gasser J G ; *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 3622-3627.
- [12] Vinckel J, Gasser JG. *J. Non-Cryst Solids* 388 (1996) 105-207.
- [13] H Halim; PhD Thesis, University of Metz (1991).
- [14] Waseda Y;”The Struct. Of Non-Crystal. Material, Liquid and Amorphous Solids”. 1980.
- [15] Isherwood SP, Orton BR; *Phil. Mag.* 17 (1968) 561.
- [16] Mattheis L F ; *Phys. Rev.* 133A, 1399 (1964).
- [17] Vinckel J, Hugel J, Gasser JG; *Phil. Mag. B* 73 (1996) 231.
- [18] Mukhopadhyay G, Jain A and Ratti V K ; *Solid State Com.*, (1973) 1623.
- [19] Slater J C ; *Phys. Rev.*, 81 (1951) 385.
- [20] Esposito J C, Ehrenreich H and Gellat C D ; *Phys. Rev. B*, 18 (1978) 3913.
- [21] Shiota I, Tamaki S; *J. Phys. F.* 7 (1977) 2361.
- [22] Khalouk K, Chaib C and Gasser JG; *Phil Mag* ; 89 (2009)3 ; 249-262.
- [23] Es-Sbihi D, Grosdidier B, Ben Abdellah A and Gasser JG ; *Phil Mag* ; (2009)

# Chapitre V : Soudures hautes températures.

## **1- Introduction <sup>3</sup>**

## **2- Résistivité des soudures hautes températures**

2-1- Introduction

2-2- Résistivité des corps purs et de la soudure traditionnelle

2-3- Résistivité des nouvelles soudures sans plomb

## **3- Tension superficielle et masse volumique**

3-1- Introduction

3-2- Principe de la mesure utilisé à Chemnitz

3-3- Dispositif de mesure

3-4- Résultats de tension superficielle

3-5- Résultats de masse volumique

## **4- Angle de contact**

4-1- Mouillage

4-2- Loi de Young

4-3- Principe de la mesure et dispositif expérimental

4-4- Résultats

## **5- Température de fusion**

5-1- Introduction

5-2- Principe de la mesure et dispositif expérimental

5-3- Résultats

## **6- Conclusion**

---

<sup>3</sup> Toutes les concentrations sont en pourcentage massique

## **1- Introduction :**

Le remplacement du plomb dans les alliages servant de soudure dans l'industrie de la microélectronique est l'objet d'un enjeu économique et stratégique mondial. La nocivité du plomb est connue (à faibles doses, son ingestion entraîne des troubles neurologiques ou des malformations à la naissance). A hautes doses, cet élément provoque un empoisonnement de l'organisme. Le risque est limité pour les utilisateurs de circuits électroniques à température proche de l'ambiante. Par contre les alliages de plomb classiques mis en décharge peuvent polluer les nappes phréatiques. Les personnels qui manipulent des circuits électroniques à des températures élevées et en grandes quantités sont aussi soumis à un risque.

Quelques années après que la législation ait statué sur les principales échéances pour remplacer le plomb dans les alliages de soudure, la demande demeure imprécise et aucun standard ne peut se substituer totalement à l'eutectique étain/plomb (soudure traditionnelle). L'élément de base de l'alliage de remplacement demeure l'étain qui a un point de fusion relativement bas (mais plus élevé de 50°C que l'eutectique Sn-Pb) et qui est l'élément le plus répandu dans les nouveaux alliages de soudure. D'autres éléments, alliés à ce corps, peuvent se substituer au plomb. A partir d'une matrice d'étain, plusieurs alliages ont été élaborés et certains d'entre eux ont été étudiés. (Notamment dans le cadre du projet européen COST 531 « Lead Free Solders » auquel notre équipe a participé). La problématique économique n'est pas anodine. En effet, le remplacement du plomb par le bismuth ou l'indium est impensable compte tenu des faibles niveaux de réserves limitées. Malgré l'intérêt que présentent ces deux éléments, leur usage est limité et donc ils ne pourront intervenir que comme éléments mineurs dans les nouvelles soudures.

Pour avoir une soudure de bonne qualité, plusieurs critères doivent être remplis. Ainsi la soudure doit bien « mouiller » la surface solide (aux températures de soudage), elle doit bien s'étaler et ne doit pas être localisée en dehors de la piste conductrice. Le sur-échauffement des composants électroniques et des appareils doit être évité. La conductivité électrique doit être élevée pour minimiser l'effet Joule et ne pas influencer la fonctionnalité électrique du circuit. L'eutectique binaire Sn<sub>96,5</sub>Ag<sub>3,5</sub> (w%) est l'une des soudures sans plomb les plus répandues. Elle est caractérisée par de bonnes propriétés mécaniques comme la résistance à la fatigue [1]. L'ajout de certains éléments à cet eutectique améliore quelques propriétés de la soudure. Par

exemple, un faible pourcentage du bismuth augmente la dureté de la microstructure et améliore le mouillage sur le substrat en cuivre [2]. Un faible pourcentage de Germanium (environ 0.1%) ajouté à l'alliage Sn-Ag-Bi montre une remarquable propriété d'anti-oxydation et rend les propriétés mécaniques encore meilleures [3]. L'ajout de l'indium quant à lui peut permettre de baisser la température de la fusion des soudures. **Quel est l'effet de l'addition de ces éléments sur les autres propriétés liées aux procédés de soudage ?**

Afin d'éviter les erreurs expérimentales discutées au chapitre 3, nous avons pris le soin d'assurer l'homogénéité de nos alliages en tenant compte de leurs densités, de les mélanger par divers moyens et de les chauffer à haute température pendant quelques heures. Les métaux utilisés dans ce travail ont tous une pureté de 99,999%.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet COST MP0602 « Advanced Materials for High Temperatures » en collaboration entre les universités de Metz et de Chemnitz en continuation du COST 531. Les soudures hautes températures sont des alliages destinés à l'électronique des « circuits embarqués » (véhicules à moteurs et aéronefs).

Dans ce chapitre, il sera question de présenter les mesures expérimentales de la résistivité, de la tension superficielle, de la masse volumique, de l'angle de contact et de la température de fusion des trois soudures qui ont été choisies ( $\text{Sn}_{91,84}\text{Ag}_{3,33}\text{Bi}_{4,83}$ ,  $\text{Sn}_{91,84}\text{Ag}_{3,33}\text{Bi}_{4,73}\text{Ge}_{0,1}$  et  $\text{Sn}_{90,71}\text{Ag}_{3,29}\text{Bi}_2\text{In}_4$  toutes les concentrations sont en massique w%). Un bref rappel du principe de la mesure ainsi qu'une présentation du dispositif expérimental de chaque propriété précèdent la présentation des résultats.

Toutes nos mesures sont comparées à la soudure traditionnelle Sn-Pb et à l'eutectique Sn-Ag.

## 2- Résistivité des soudures hautes températures :

### 2-1- Introduction :

La conductivité électrique (inverse de la résistivité électrique) et la conductivité thermique sont des propriétés importantes des soudures en microélectronique. Les nouvelles soudures sans plomb doivent avoir une conductivité proche (si ce n'est plus élevée) de celle de la soudure traditionnelle.

### 2-2- Résistivité des corps purs et de la soudure traditionnelle :

La résistivité électrique a été mesurée en fonction de la température en utilisant la méthode « avec électrodes » et le dispositif expérimental décrits au chapitre 2.

Dans un premier temps, nous avons comparé les résistivités des corps purs, étain et plomb, à celles de Sar [4,5]. Les figures 1 et 2 présentent les résistivités électriques de ces deux éléments en fonction de la température. Les deux courbes sont quasi linéaires sur toute la gamme de température. La différence entre nos valeurs et celles de Sar [4,5] n'excède pas 0.6% pour les deux éléments et pour toutes les températures.

Nous avons ensuite mesuré la résistivité de l'alliage étain-plomb classique ( $\text{Sn}_{60}\text{Pb}_{40}$ ) en fonction de la température. Nous avons utilisé des corps très purs pour ce faire. Nous avons comparé nos résultats aux mesures de Mhiaoui [6] effectuées sur des soudures industrielles (moins purs). Les résultats sont comparés sur la figure 3. Elles sont du même ordre de grandeur sur toute la gamme de température parcourue et suivent des lois linéaires.

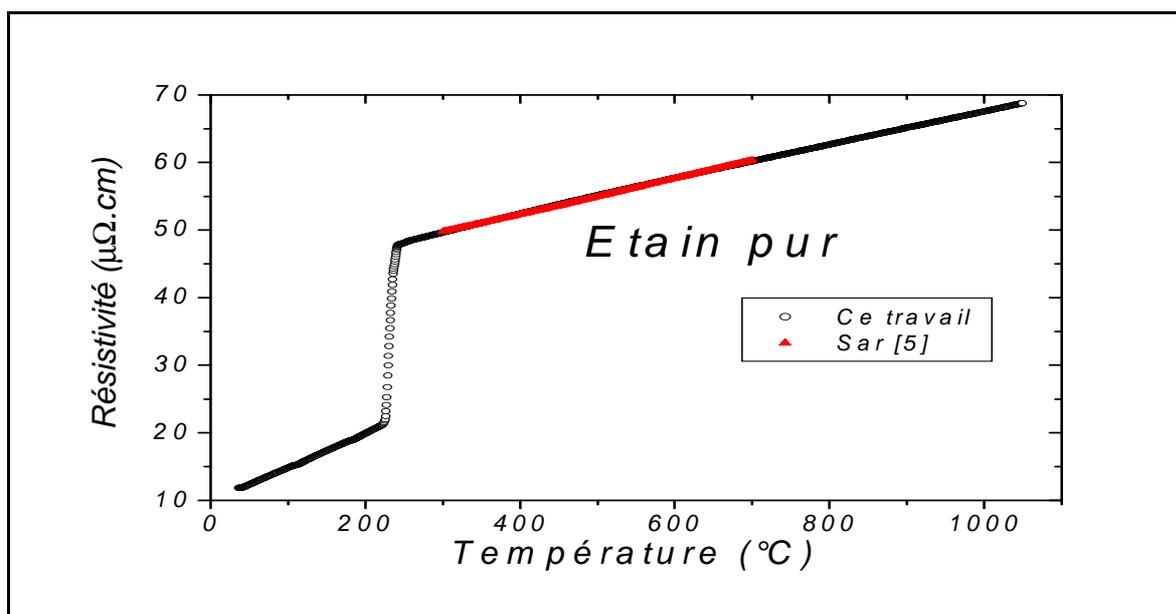


Figure 1 : Résistivité de l'étain pur en fonction de la température.

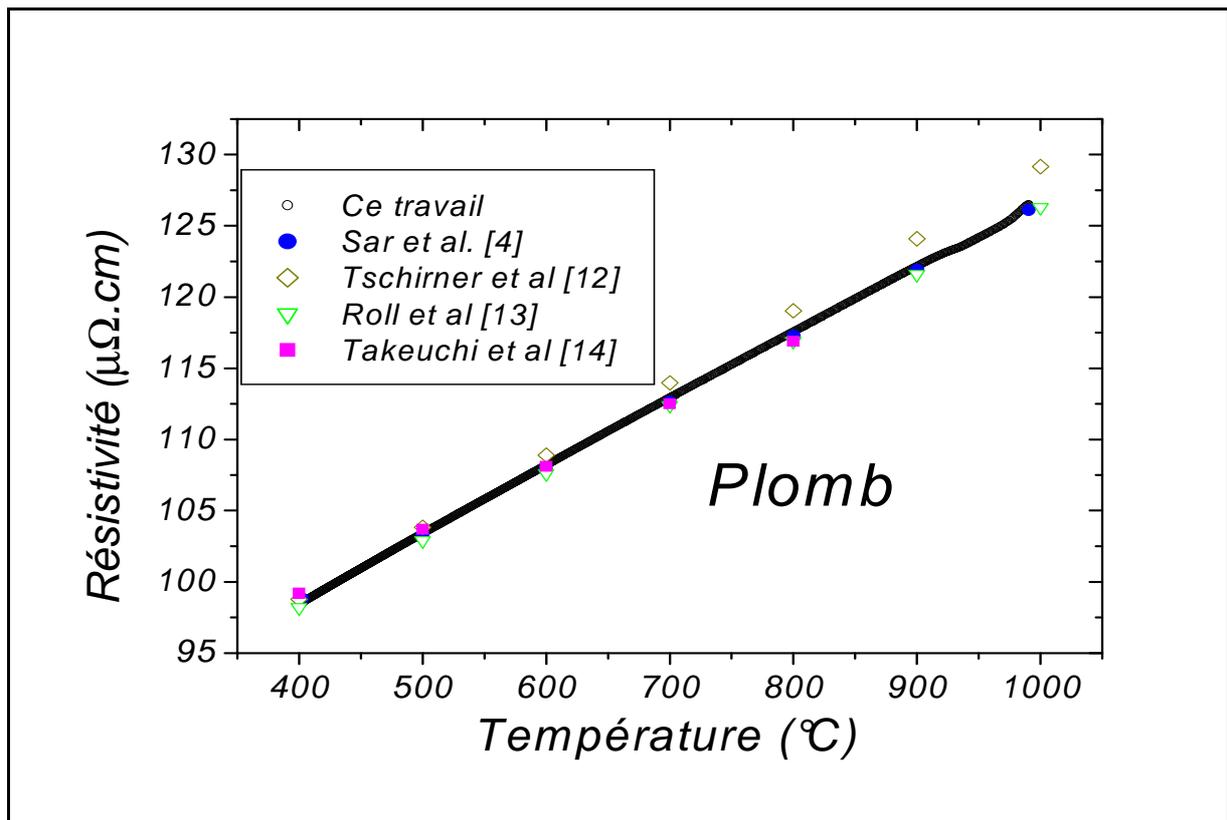


Figure 2 : Résistivité du plomb pur liquide en fonction de la température.

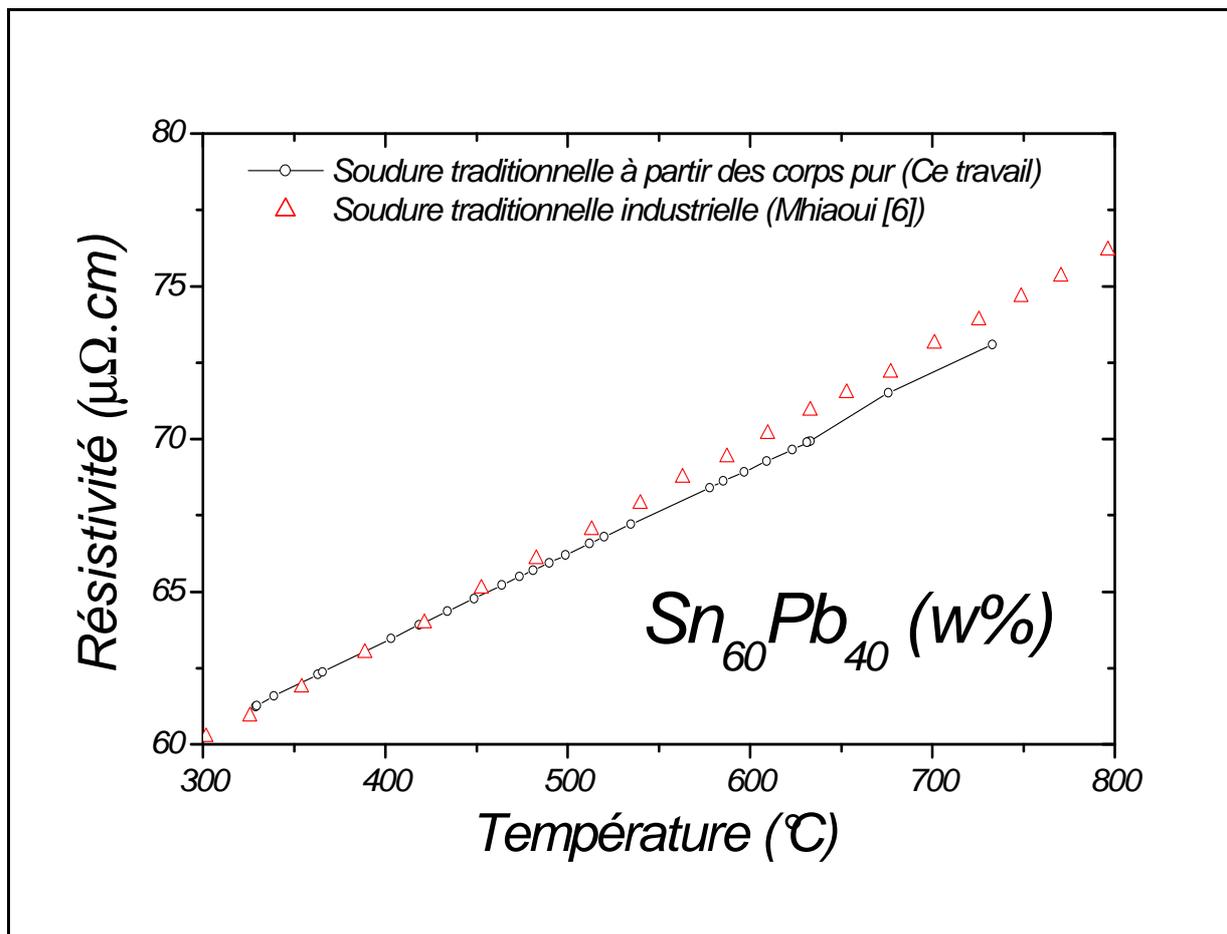


Figure 3 : Comparaison de la résistivité en fonction de la température de la soudure traditionnelle industrielle et de celle obtenue à partir des corps purs.

### 2-3- Résistivité des nouvelles soudures sans plomb :

Nous présentons sur la figure 4 la résistivité des trois nouvelles soudures choisies  $\text{Sn}_{91,84}\text{Ag}_{3,33}\text{Bi}_{4,83}$ ,  $\text{Sn}_{91,84}\text{Ag}_{3,33}\text{Bi}_{4,73}\text{Ge}_{0,1}$  et  $\text{Sn}_{90,71}\text{Ag}_{3,29}\text{Bi}_2\text{In}_4$  en fonction de la température comparées à la soudure traditionnelle et à l'eutectique Sn-Ag. Les mesures ont été faites dans le sens de la montée et de la descente en température et sont superposées.

Les résistivités électriques des nouvelles soudures sont très proches, à l'état liquide, de celle de l'eutectique Sn-Ag (3-6% au dessus) et suivent une loi linéaire. L'addition de faible pourcentage de Bi ou de Ge, qui sont plus résistifs, augmente légèrement la résistivité.

A l'état solide, les résistivités du  $\text{Sn}_{91,84}\text{Ag}_{3,33}\text{Bi}_{4,83}$  et  $\text{Sn}_{91,84}\text{Ag}_{3,33}\text{Bi}_{4,73}\text{Ge}_{0,1}$  suivent une loi linéaire. Par contre pour  $\text{Sn}_{90,71}\text{Ag}_{3,29}\text{Bi}_2\text{In}_4$  on observe une déviation de la linéarité qui est sans doute due à l'inhomogénéité de la composition chimique de cet alliage à l'état solide. En effet les deux premiers composés sont proches d'un eutectique ternaire et donc solidifient en des compositions bien définies alors que pour l'alliage  $\text{Sn}_{90,71}\text{Ag}_{3,29}\text{Bi}_2\text{In}_4$ , qui est loin d'une composition eutectique, le liquide change de composition en même temps que l'un des corps purs se solidifie. L'alliage solide le long du capillaire de mesure n'est donc pas homogène. Cette conclusion peut être confirmée en analysant l'intervalle de solidification qui est de 50°C pour cet alliage alors que pour les deux autres, cet intervalle est de seulement 7°C. Les eutectiques bien connus Sn-Ag et Sn-Pb quand à eux solidifient sur un intervalle de 4°C. Les résistivités ont été approximées par des lois linéaires à l'état solide et liquide à l'exclusion du domaine de température où la solidification a lieu. Les résultats sont tabulés dans le tableau 1. La conductivité thermique due aux électrons est déduite en utilisant la loi de Wiedemann-Franz équation (2-10)). La figure 5 présente la conductivité thermique des trois nouvelles soudures. Nos valeurs se situent entre celles des eutectiques Sn-Ag et Sn-Pb à l'état liquide et solide.

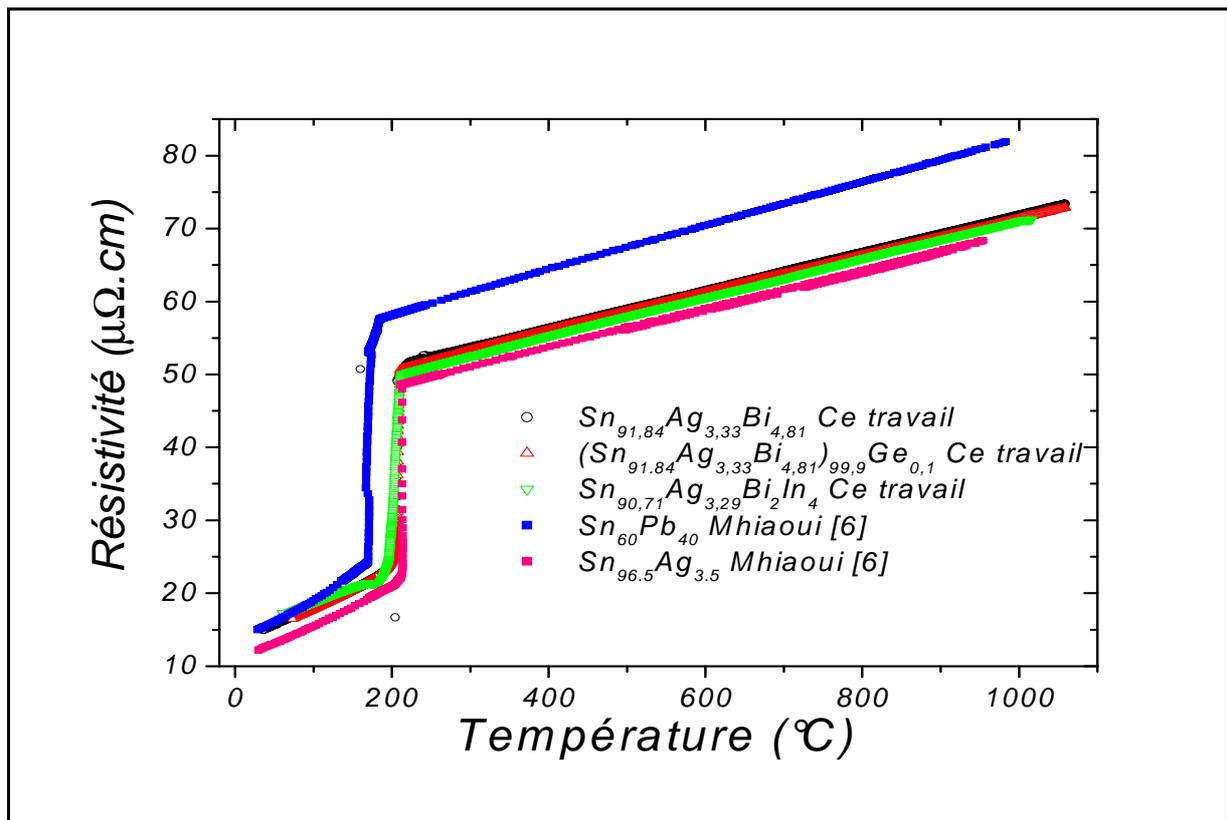


Figure 4 : Résistivités des nouvelles soudures sans plomb en fonction de la température comparées à la soudure traditionnelle et à l'eutectique Sn-Ag.

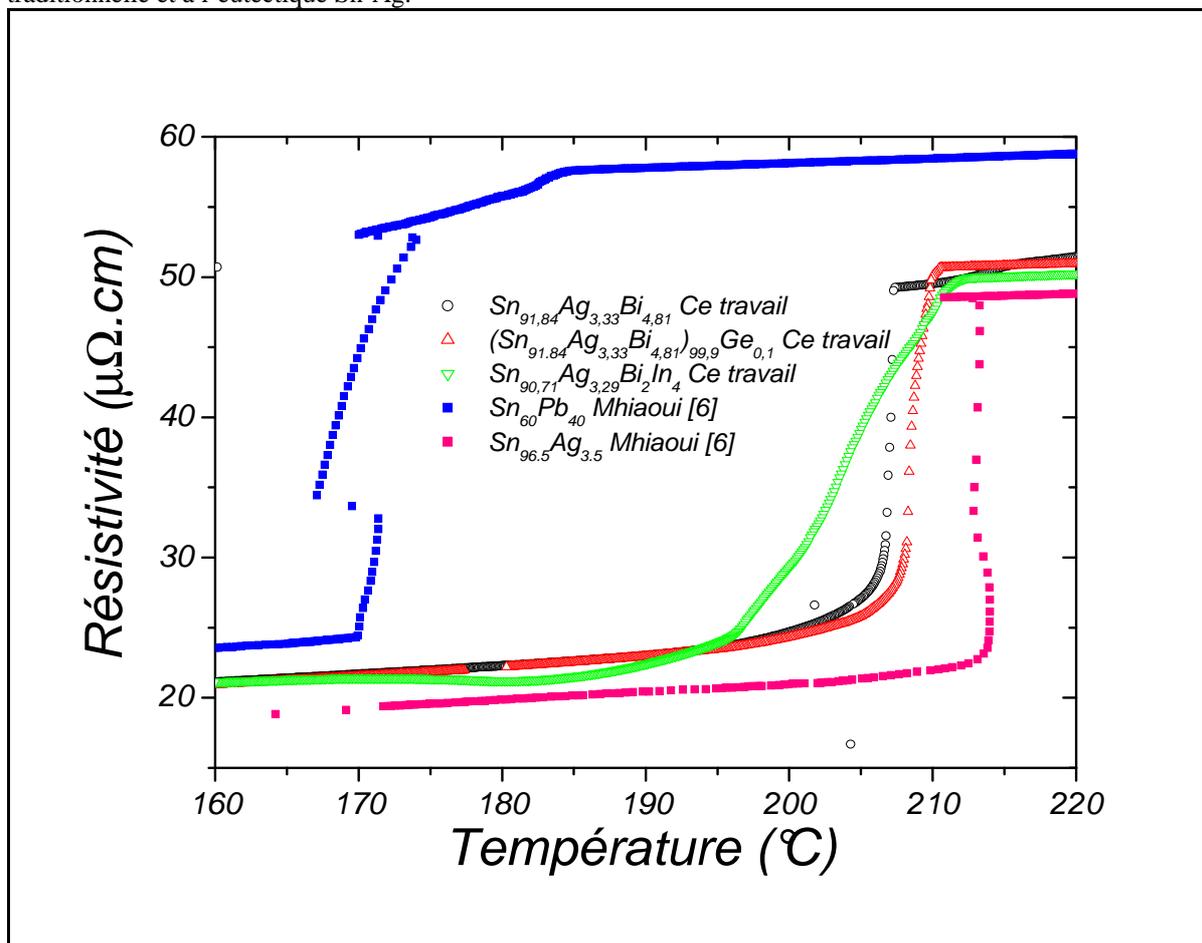


Figure 4Bis : Résistivités des nouvelles soudures sans plomb en fonction de la température en échelle dilatée.

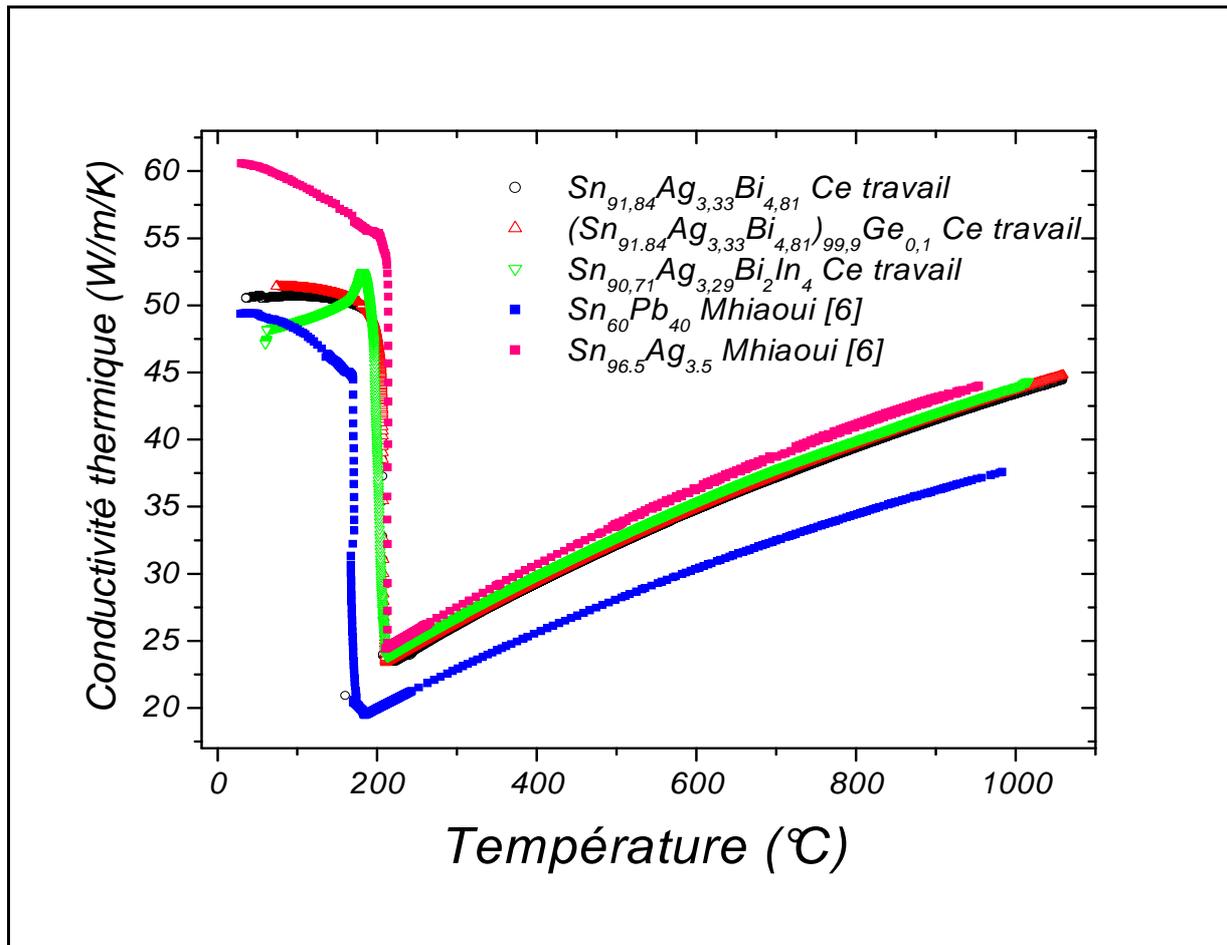


Figure 5 : Conductivités thermiques des nouvelles soldures en fonction de la température.

Etat	Composition	$A_0$	$A_1 \cdot 10^3$	Gamme de température (°C)	Coefficient de corrélation
Solide	$\text{Sn}_{91,84}\text{Ag}_{3,33}\text{Bi}_{4,83}$	13,078	50,570	30-200	0,99986
	$\text{Sn}_{91,84}\text{Ag}_{3,33}\text{Bi}_{4,73}\text{Ge}_{0,1}$	12,317	54,880	30-200	0,99958
	$\text{Sn}_{90,71}\text{Ag}_{3,29}\text{Bi}_2\text{In}_4$	14,549	41,530	50-200	0,99982
Liquide	$\text{Sn}_{91,84}\text{Ag}_{3,33}\text{Bi}_{4,83}$	45,782	26,090	220-1050	0,99997
	$\text{Sn}_{91,84}\text{Ag}_{3,33}\text{Bi}_{4,73}\text{Ge}_{0,1}$	45,721	25,630	220-1050	0,99997
	$\text{Sn}_{90,71}\text{Ag}_{3,29}\text{Bi}_2\text{In}_4$	44,538	26,630	220-1050	0,99992

Tableau 1 : Approximation linéaire de la résistivité des trois soldures à l'état liquide et solide.

### **3- Tension superficielle :**

#### **3-1- Introduction :**

Les molécules/atomes au sein du liquide sont le siège d'interactions attractives avec toutes leurs voisines de façon symétrique. A la surface, il y a une brisure de cette symétrie moléculaire et la résultante des forces attractives n'est pas nulle mais dirigée vers l'intérieur du liquide. Si  $U$  est l'énergie de cohésion par molécule, une molécule à la surface perd en gros  $U/2$ . La tension superficielle mesure directement ce défaut d'énergie par unité de surface. Plus les interactions attractives sont fortes, plus la tension de surface est grande.

Les méthodes de mesures de la tension superficielle sont nombreuses et la plupart d'entre elles sont indirectes. On peut les diviser en deux grandes parties : les méthodes dynamiques et statiques. Durant les procédés dynamiques (pression maximale de bulle), la surface du liquide se renouvelle constamment et la couche d'adsorption n'a pas le temps de se former. De ce fait ils sont moins sensibles à la présence des impuretés en surface et sont plus adaptées pour la mesure de la tension superficielle des solutions aqueuses des substances organiques à basses températures. Dans les procédés statiques (goutte posée) la surface ne se renouvelle pas et elle est très sensible aux impuretés néanmoins elle est adaptée pour les métaux liquide à haute température.

Nous avons utilisé dans ce travail une méthode tensiométrique d'immersion consistant à mesurer la force appliquée par le liquide sur un corps immergé. Elle est adaptée aux métaux et alliages liquides à haute température et elle permet la détermination de la tension superficielle et de la masse volumique.

#### **3-2- Principe de mesure utilisé à Chemnitz :**

La tension superficielle de l'alliage liquide est déterminée avec une méthode tensiométrique décrite en détails dans les réf [7,8]. La technique est basée sur la mesure expérimentale de la force appliquée à un tampon submergé au niveau de la surface liquide libre (figure 6 réf[8]).

La force  $\vec{F}^{\text{exp}}$  est déterminée en fonction de l'enfoncement du tampon  $h$  et est analysée tout le long du déplacement (aller –retour) et pas seulement la force maximale (comme la méthode de la pression maximale de bulle). La force  $\vec{F}^{\text{exp}}$  mesurée par une balance initialement mise à zéro résulte de la superposition de la force d'Archimède  $\vec{F}_A$  et de la force causée par le ménisque  $\vec{F}_{Men}$

$$\vec{F}^{\text{exp}} = \vec{F}_A + \vec{F}_{Men} \quad (4-1)$$

La force d'Archimède vaut :

$$F_A = \Delta\rho g V_A \quad (4-2)$$

Où  $V_A$  est le volume de l'échantillon immergé,  $g$  est la constante d'accélération gravitationnelle,  $\rho$  la densité du liquide.

La force causée par le ménisque peut être écrite d'une part à partir de l'angle de contact  $\theta$  par l'équation :

$$F_{Men} = \sigma 2\pi r_s \cos \theta \quad (4-3)$$

Où  $\sigma$  est la tension superficielle et  $r_s$  le rayon du tampon. D'autre part, la force dans la partie où la surface agit sur le tampon dans la direction verticale est égale au poids du ménisque de volume  $V_{Men}$ .

$$F_{Men} = \Delta\rho g V_{Men} = \sigma 2\pi r_s \cos \theta \quad (4-4)$$

La relation entre la forme du ménisque et la force qu'il exerce sur le tampon est à la base de l'application de cette méthode de mesure. Le volume du ménisque peut être calculé à partir de l'équation (4-4) en prenant en compte la mouillabilité et la géométrie du creuset et du tampon. Le ménisque est modélisé par résolution numérique de l'équation de Laplace, qui décrit la différence de pression  $\Delta p$  le long de l'interface liquide-vapeur :

$$\sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta p = p_1 - p_2 \quad (4-5)$$

Où  $R_1$  et  $R_2$  sont les rayons de courbure de l'interface ;  $p_1$  et  $p_2$  sont respectivement les pressions dans la partie concave et convexe du ménisque.

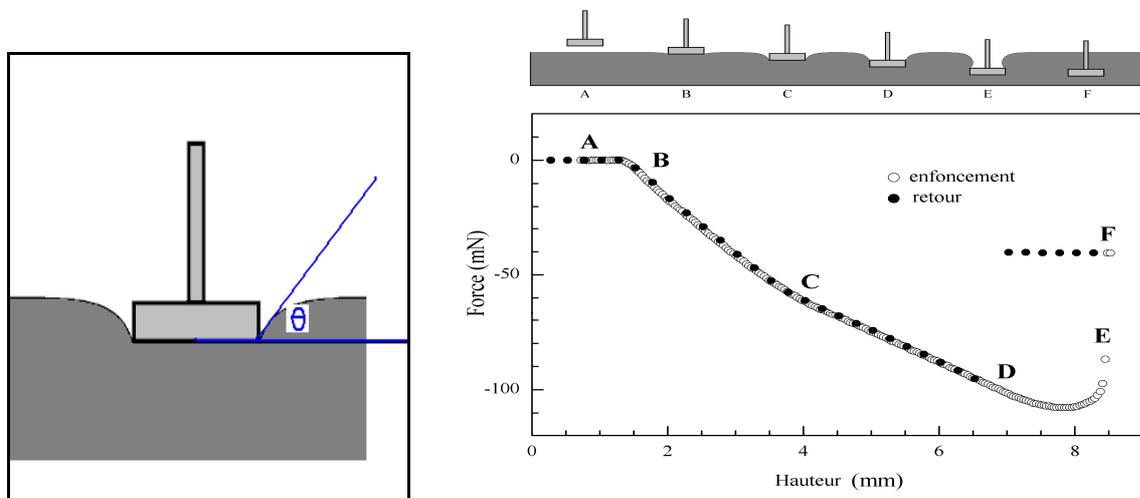


Figure 6 : Force appliquée au tampon en fonction de la hauteur [8].

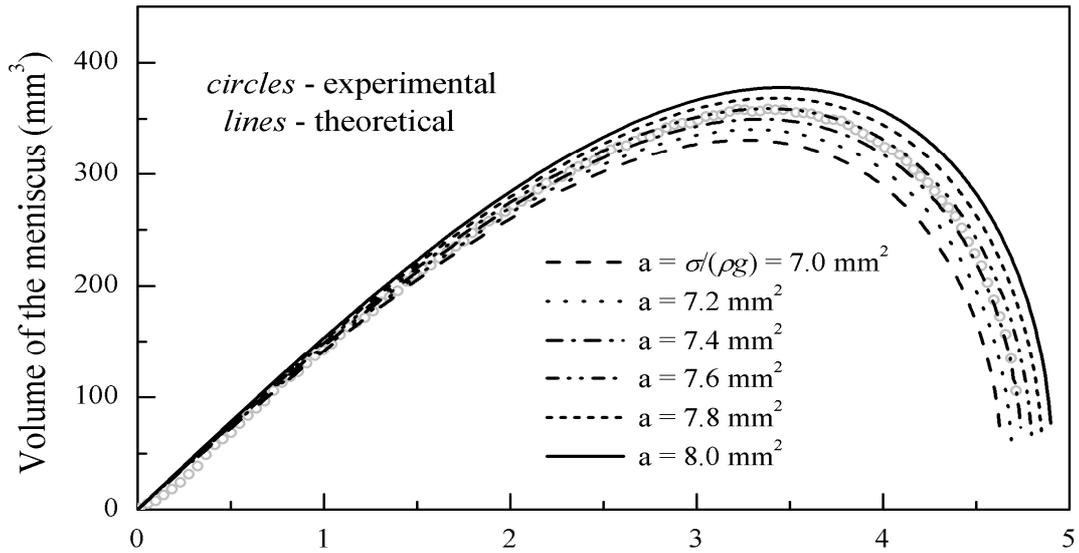


Figure 7 : Volume du ménisque modélisé et expérimental.

L'utilisation de corps d'immersion cylindrique permet de réduire les calculs du volume théorique par résolution de l'équation de Laplace à un problème à une dimension. Seule une coordonnée  $x$  reste à considérer le long de l'axe de symétrie verticale :

$$\sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta \rho \cdot g \cdot x \quad (4-6)$$

Merkwitz [8,9] a mis au point une technique d'analyse du profil du volume du ménisque en fonction de sa hauteur (figure 7). Il ajuste le paramètre «  $a$  » de façon à reproduire au mieux le profil expérimental. Lors de l'application de l'expression de la géométrie différentielle pour les rayons de courbures, l'équation de Laplace s'écrit :

$$\frac{x'}{r(1+x'^2)^{1/2}} + \frac{x''}{r(1+x'^2)^{3/2}} = \frac{\Delta \rho \cdot g \cdot x}{\sigma} \quad (4-7)$$

Avec  $r^2 = y^2 + z^2 = dx/dr$ ,  $x'' = d^2x/dr^2$

La solution numérique de l'équation (4-7) permet la modélisation de la symétrie radiale du ménisque et le calcul de la dépendance par rapport à son volume à la hauteur  $x_0$  pour différents rayons de la ligne de contact (c.à.d pour différents tampons) et pour différentes valeurs de la constante capillaire  $a$ , définie comme :

$$a = \frac{\sigma}{\Delta \rho g} \cong \frac{\sigma}{\rho g} \quad (4-8)$$

(la densité de la phase vapeur est négligeable).

La comparaison entre les courbes de volume du ménisque expérimental  $V_{Men}^{exp}(x_0)$  et modélisé  $V_{Men}^{model}(x_0)$  (figure 7) pour la forme du tampon utilisé permet la détermination de la constante capillaire du liquide étudié et ainsi sa tension superficielle.

### 3-3 Dispositif de mesure :

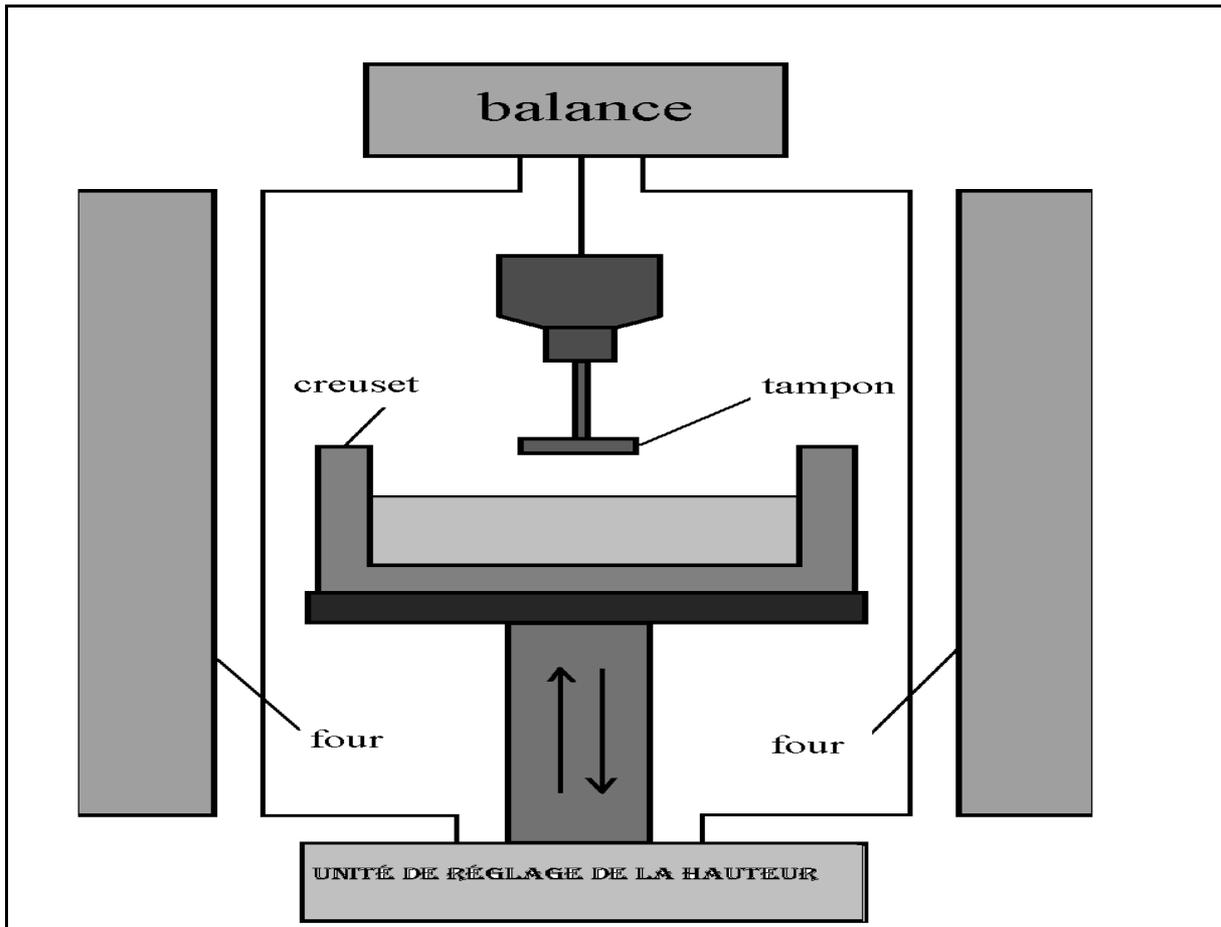


Figure 8 : Dispositif expérimental de mesure de la tension superficielle et de la masse volumique.

La figure 8 schématise le dispositif expérimental utilisé qui comporte une balance, un four, un creuset, un tampon et un moteur à pas. Le creuset ne doit pas réagir chimiquement avec les alliages liquides à haute température. Il doit posséder une géométrie bien connue et son diamètre doit être aussi grand que possible sans se dilater à haute température. Nous avons utilisé un creuset en graphite (de diamètre interne 5 cm, externe 6 cm et de hauteur 4 cm) qui répond parfaitement à ces conditions. L'erreur sur le rayon due à la dilatation thermique a été prise en compte pour ce creuset. Le graphite présente l'avantage d'absorber l'oxygène et d'empêcher la formation d'oxydes des métaux étudiés.

Les tampons plongeurs doivent avoir aussi une géométrie bien connue et être inertes chimiquement par rapport au bain liquide. La surface doit être lisse pour éviter les effets d'hystérésis. La matière utilisée pour les tampons est de la céramique frittée. La surface et la face latérale du cylindre ont été bien polies. Pour la tige, la matière utilisée est soit du verre de silice soit de la céramique frittée. Un poids additionnel a été partiellement fixé en haut de la tige pour faciliter l'alignement horizontal du tampon.

La variation de la hauteur du tampon est obtenue à l'aide d'un manipulateur de parcours 100 mm par palier de  $2.5 \mu\text{m}$  se déplaçant verticalement (0,1 mm pour l'aller et 0,4mm pour le retour) grâce à un moteur pas à pas piloté par ordinateur. Une balance nous sert à mesurer la force du poids du liquide avec une précision de 1mg dont le zéro est vérifié à chaque courbe de mesure (qui correspond à un point dans la courbe de la tension superficielle ou de la masse volumique).

Les corps purs sont placés dans le creuset en graphite (suivant leurs densités) initialement positionné dans le four. On laisse l'alliage sous vide à  $1000^\circ\text{C}$  pendant une nuit afin de le faire diffuser. Ensuite pour assurer son homogénéité, nous avons mélangé mécaniquement en enfonçant et en remontant le tampon plusieurs fois avant la mesure. Une fois la température stabilisée à la valeur la plus élevée, nous effectuons les mesures avant de diminuer cette température par palier de  $50^\circ\text{C}$ .

Pour éliminer le maximum d'oxydes, les alliages sont nettoyés par un mélange de HCL et  $\text{HNO}_3$  puis rincés avec de l'eau distillée et du méthanol. Une fois l'échantillon placé dans le tensiomètre et avant de chauffer, on fait un vide de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar dans la chambre de mesure. On introduit ensuite un mélange de gaz d'argon avec 10% d'hydrogène à une pression de 1 bar. L'ensemble de l'expérience est géré par un programme écrit en turbo pascal.

### 3-4- Résultats de tension superficielle:

Sur la figure 9 nous avons présenté les résultats expérimentaux de la tension superficielle en fonction de la température pour les trois nouvelles soldures comparés à l'eutectique Sn-Ag et à la soudure traditionnelle Sn-Pb. L'ajout de bismuth à Sn-Ag a pour effet de diminuer la tension superficielle de l'eutectique Sn-Ag. Près du liquidus, les valeurs de la tension de surface de  $\text{Sn}_{91,84}\text{Ag}_{3,33}\text{Bi}_{4,83}$ ,  $\text{Sn}_{91,84}\text{Ag}_{3,33}\text{Bi}_{4,73}\text{Ge}_{0,1}$  sont proches de celles de la soudure traditionnelle alors que celles du  $\text{Sn}_{90,71}\text{Ag}_{3,29}\text{Bi}_2\text{In}_4$  sont plutôt proches de l'eutectique Sn-Ag.

Il est généralement admis que la dépendance en température de la tension superficielle des corps contenant du bismuth présente une allure non-linéaire ce qui est également le cas de nos soudures.

### 3-5- Résultats de la masse volumique :

La masse volumique peut être déduite de la même expérience utilisée pour la détermination de la constante capillaire. La forme du ménisque et la tension superficielle bouge le long du tampon cylindrique (étapes C-D dans la figure 6). A ce stade, seule la force d'Archimède exercée par le liquide sur le corps d'immersion change. Par conséquent, à partir de la partie linéaire de la courbe expérimentale, la variation de la force mesurée  $F^{\text{exp}}$  avec la hauteur  $h - dF^{\text{exp}} / dh$  peut être déterminée. La masse volumique est ensuite calculée en utilisant l'expression :

$$\rho = \frac{dF^{\text{exp}}}{dh} \frac{1}{g\pi} \left( \frac{1}{r_s^2} - \frac{1}{R_t^2} \right) \quad (4-9)$$

Où  $R_t$  et  $r_s$  sont les rayons du creuset et du tampon respectivement. Le rayon du creuset doit être pris en compte car l'augmentation du niveau de liquide au cours de l'enfoncement du tampon en dépend.

La figure 10 présente les résultats expérimentaux de la masse volumique des trois soudures en fonction de la température. Les courbes sont linéaires et ne sont pas très éloignées les unes des autres et sont très proches de la courbe de l'eutectique Sn-Ag.

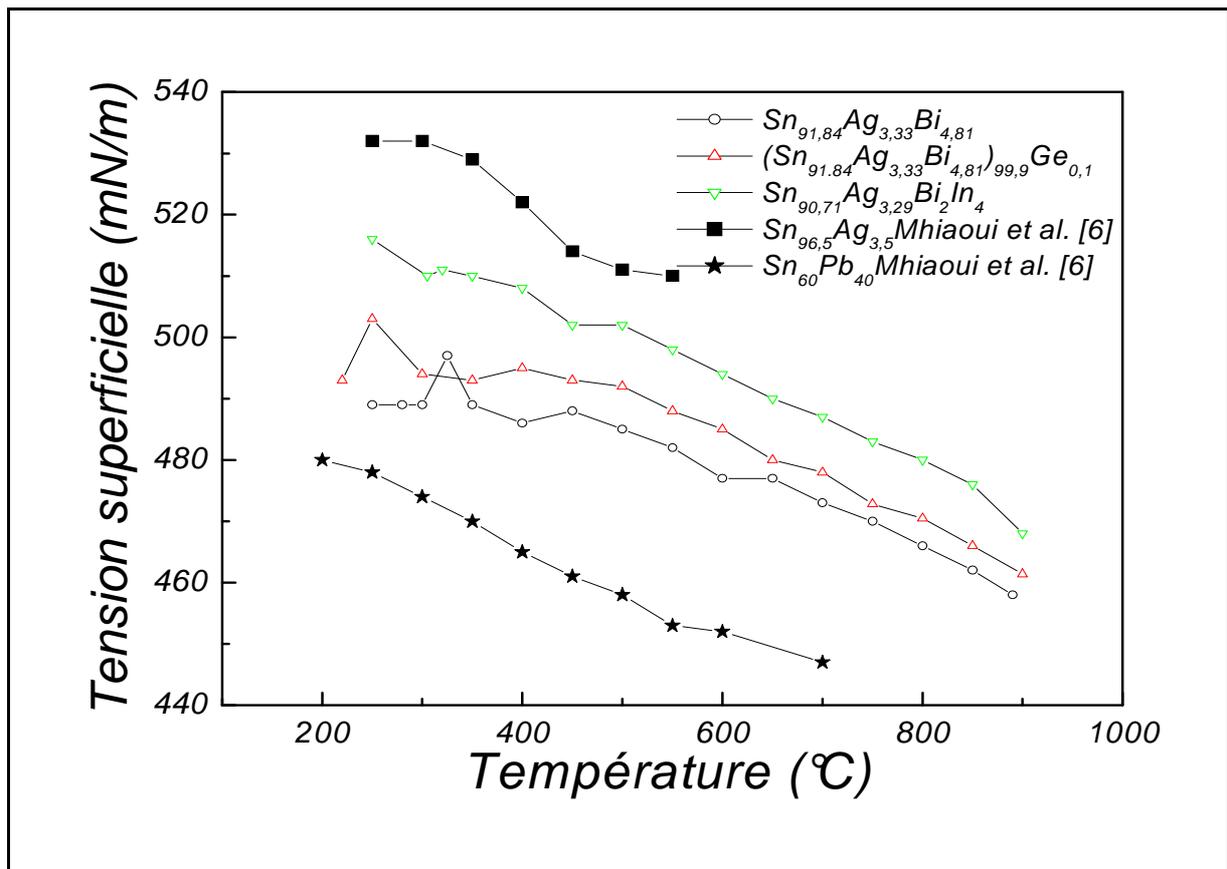


Figure 9 : Tension superficielle expérimentale des nouvelles soudures en fonction de la température.

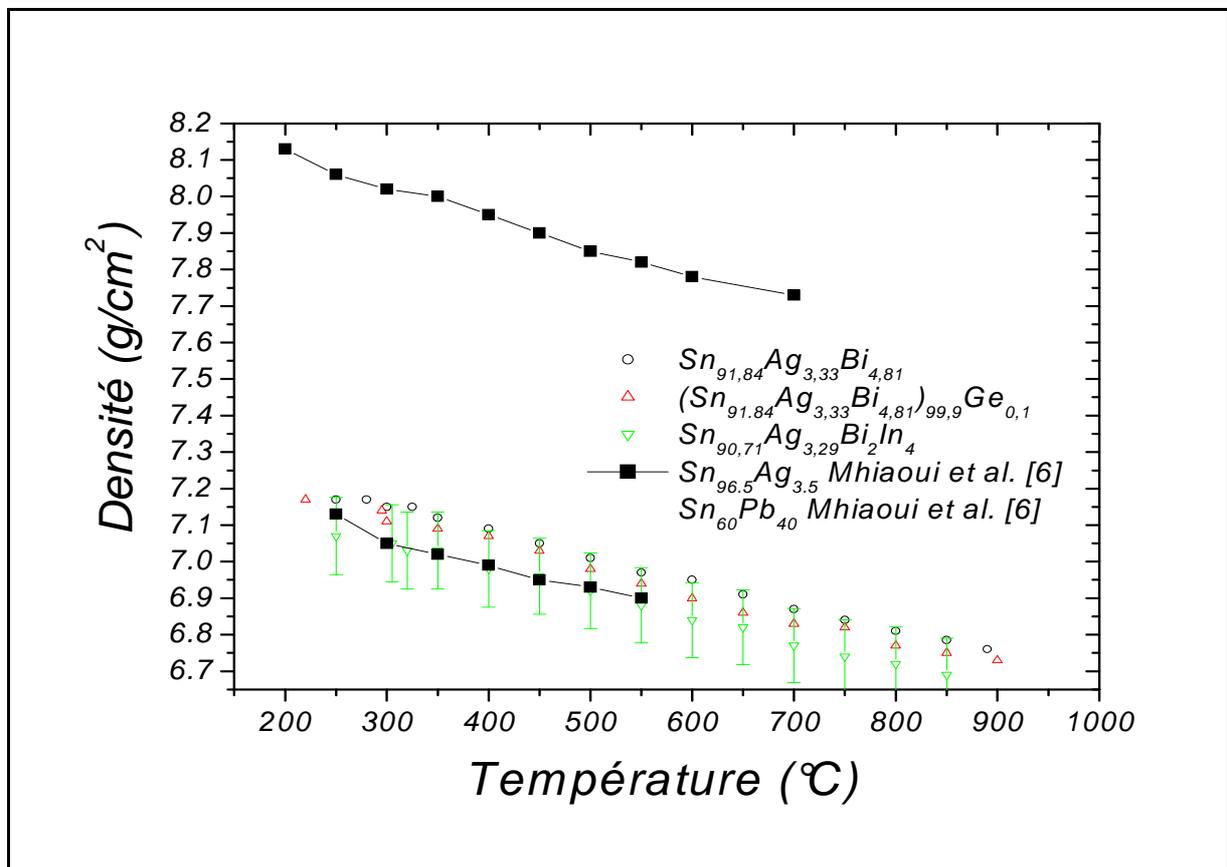


Figure 10 : Masse volumique des nouvelles soudures en fonction de la température.

## 4- Angle de contact :

### 4-1- Mouillage :

Le mouillage est l'aptitude d'une goutte liquide à s'étaler sur un substrat solide (ou liquide) plan parfaitement lisse et homogène. Il est caractérisé par l'angle de contact (ou de raccordement)  $\theta$  formé à la ligne triple du système composé du liquide (L), du solide (S) et de la phase vapeur (V).

Ainsi suivant la valeur de cet angle on dit que le liquide est plus au moins mouillant par rapport au substrat solide (figure 11).

$\theta > 90^\circ$  : Le liquide est non mouillant (cas du mercure sur du verre).

$\theta < 90^\circ$  : Le liquide est mouillant (cas de l'huile sur du verre).

$\theta = 90^\circ$  : Le liquide est ni mouillant ni non mouillant.

### 4-2- Loi de Young :

Si on pose une goutte liquide sur un plan solide lisse, elle adopte un angle de contact d'équilibre avec le substrat. Comme cette configuration correspond à un minimum d'énergie de surface, un déplacement infinitésimal de la ligne de contact de  $dx$  engendre une variation du travail donnée par :

$$\delta W = (\sigma_{SV} - \sigma_{SL})dx - \sigma \cdot \cos \theta \cdot dx \quad (4-10)$$

Où  $\sigma_{SL}$ ,  $\sigma_{SV}$  et  $\sigma$  sont respectivement les tensions interfaciales solide/liquide, solide/vapeur et liquide /vapeur. Cette dernière quantité est désignée par tension superficielle et est identifiée à celle définie au §3. Ce travail est nul à l'équilibre, ce qui conduit à l'équation connue de Young :

$$\sigma_{LV} \cos \theta = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} \quad (4-11)$$

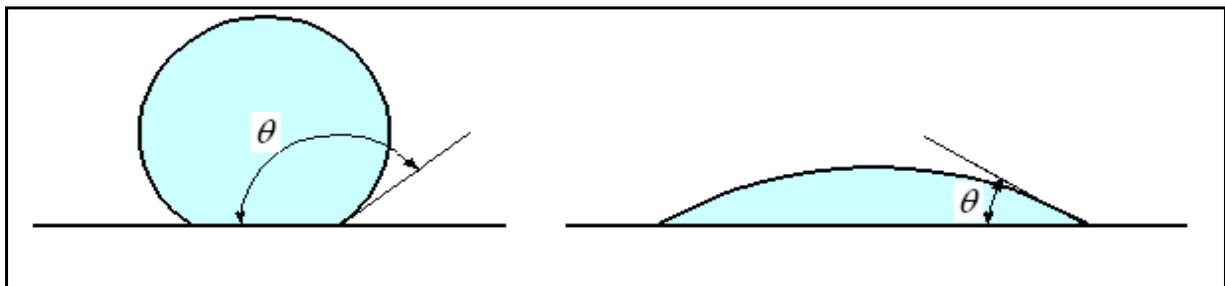


Figure 11 : Angle de contact dans le cas d'un liquide mouillant et non mouillant.

En fonction de la taille de la goutte, celle-ci est déformée par son poids. Ceci doit être pris en compte dans l'exploitation des mesures. Nous avons utilisé la méthode de la goutte posée qui permet une mesure de l'angle de contact. Nous ne présenterons ici qu'un bref résumé de la procédure et du dispositif expérimental. La procédure complète compte tenue des différentes corrections, est décrite par dans les références [6] et [10].

#### 4-3- Principe de la mesure et dispositif expérimental :

La mesure consiste à photographier le profil de la goutte de soudure posée sur un substrat en cuivre ou en nickel horizontal à une température donnée. Les photographies digitalisées des gouttes sont analysées par un logiciel graphique développé par KÖLER [10].

L'appareillage utilisé se compose de :

- Un four horizontal réglable (sur les trois axes).
- Une source lumineuse placée à l'opposé du four.
- Un objectif photographique suivi d'une camera CCD placé dans l'axe optique ;
- Un support en céramique contenant un thermocouple de mesure placé juste au-dessus du substrat solide.

L'erreur sur la mesure est d'environ 5% [10].

#### 4-4- Résultats :

La figure 12 présente l'angle de contact des trois soldes en fonction de la température d'une part sur un substrat en cuivre (a) et d'autre part sur un substrat en nickel (b). Il apparaît que l'ajout de 4.83% de bismuth à l'eutectique Sn-Ag améliore le mouillage sur le substrat en cuivre commençant environ à 230°C. Un bon mouillage avec les corps contenant du Ge et In est observé seulement à partir de 320°C. Le mouillage des trois soldes est médiocre sur le substrat en nickel comparé avec celui sur le cuivre. Seul le ternaire Sn-Ag-Bi montre un bon mouillage en dessous de 350°C. Le mouillage des trois nouvelles soldes reste médiocre par rapport à celui de la soude traditionnelle.

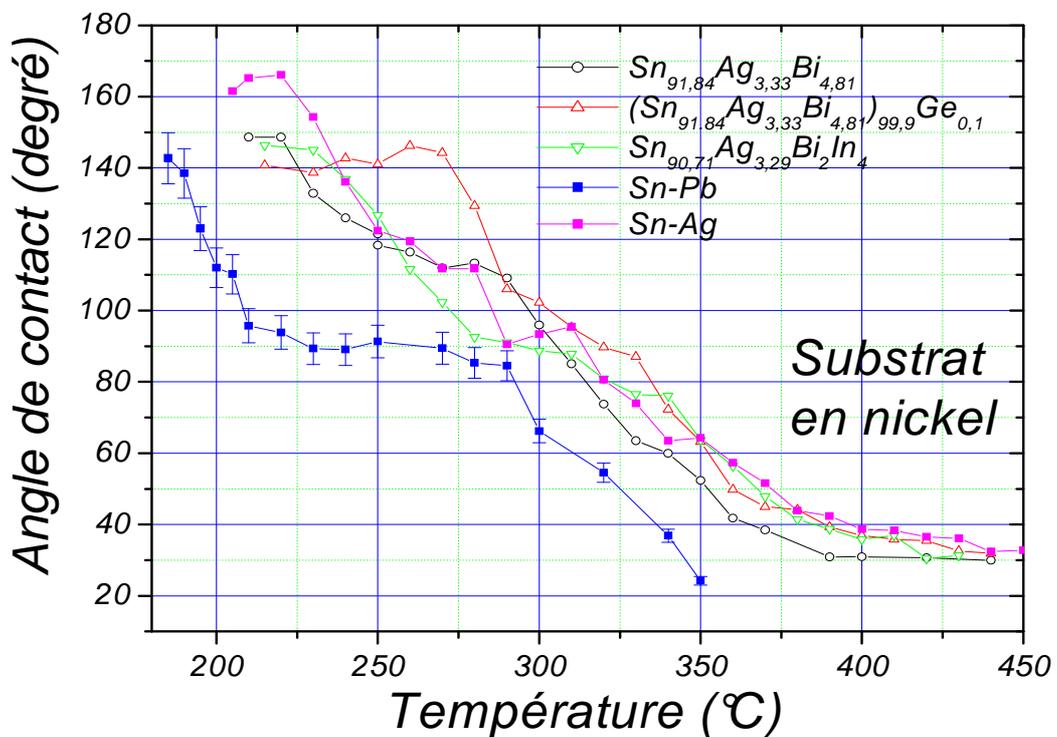
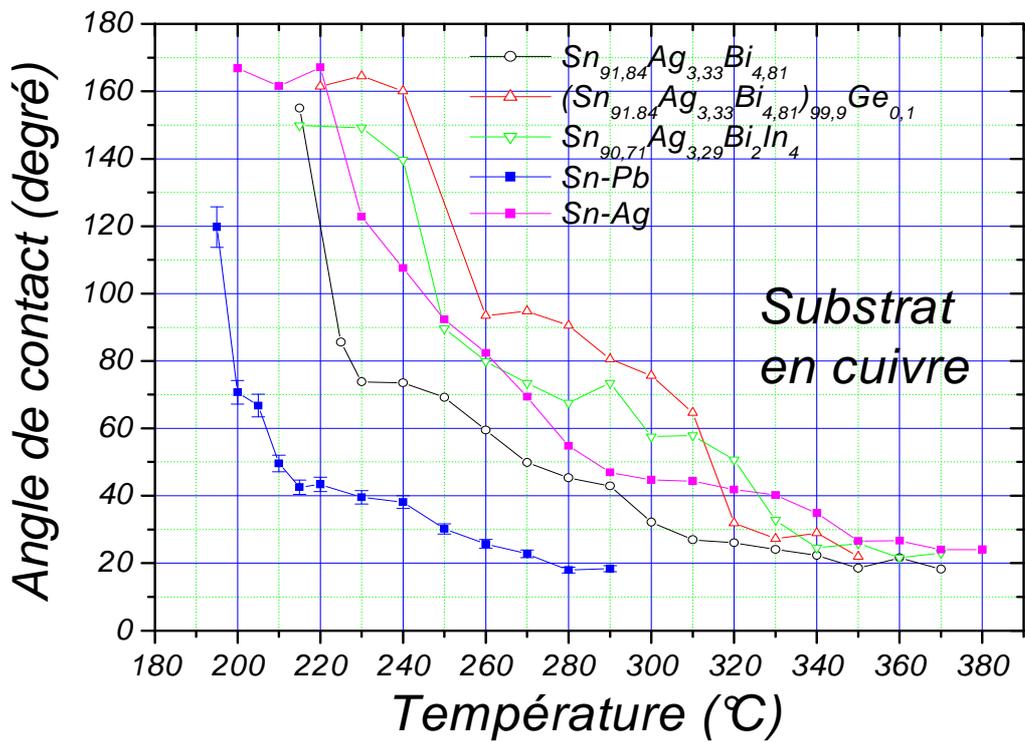


Figure 12 : Angle de contact en fonction de la température : a) substrat en cuivre. b) substrat en nickel

## **5- Température de fusion :**

### **5-1- Introduction :**

La température de fusion des nouvelles soudures choisies est une propriété très importante à mesurer. D'ailleurs les choix des alliages susceptibles de remplacer l'alliage Sn-Pb y sont directement liés. La soudure traditionnelle a une température du liquidus comprise entre 310°C pour Sn<sub>3</sub>Pb<sub>97</sub> à 183°C pour Sn<sub>63</sub>Pb<sub>37</sub> (w%) [11]. L'eutectique Sn-Ag à une température de fusion plus élevée que l'eutectique Sn-Pb. Ceci complique le procédé de soudage. L'ajout d'un faible pourcentage de métaux à bas point de fusion comme l'indium et le bismuth pourrait abaisser le point de fusion.

### **5-2- Principe de la mesure et dispositif expérimental :**

La mesure de température de fusion a été faite à l'aide d'un « Differential Scanning Calorimeter DSC NETZSCH 404C ». L'échantillon a été découpé à partir d'un échantillon plus massif ayant servi initialement à la mesure de la tension superficielle ou élaboré à partir de corps pur. Nous n'avons pas trouvé de différence notable entre les deux.

Le système de mesure se compose :

- D'un four horizontal.
- D'un porte échantillon en céramique.
- D'un thermocouple de type S placé juste en dessus du porte échantillon.
- D'une enceinte avec atmosphère contrôlée (argon pur).

Les mesures se font en montée et en descente de température avec des rampes variables 5 - 20K/min plusieurs fois et avec plusieurs échantillons différents. Une bonne reproductibilité des mesures est obtenue.

### **5-3- Résultats :**

Sur la figure 13 nous avons présenté la courbe des températures de fusion des nouvelles soudures comparées à Sn-Ag et Sn-Pb. L'allure des courbes DSC obtenues durant la montée en température révèle qu'on n'est pas loin des eutectiques. En effet, les pics de la transformation endothermique sont plus raides pour les eutectiques Sn-Ag et Sn-Pb que pour le ternaire et les quaternaires. La température de fusion de Sn<sub>91,84</sub>Ag<sub>3,33</sub>Bi<sub>4,83</sub>, Sn<sub>91,84</sub>Ag<sub>3,33</sub>Bi<sub>4,73</sub>Ge<sub>0,1</sub> est environ 7°C inférieure à l'eutectique Sn-Ag alors que pour et Sn<sub>90,71</sub>Ag<sub>3,29</sub>Bi<sub>2</sub>In<sub>4</sub>, la température de fusion est environ 12°C inférieure à celle de Sn-Ag.

L'ajout de faibles pourcentages de bismuth et d'indium baisse la température de fusion par rapport l'eutectique Sn-Ag.

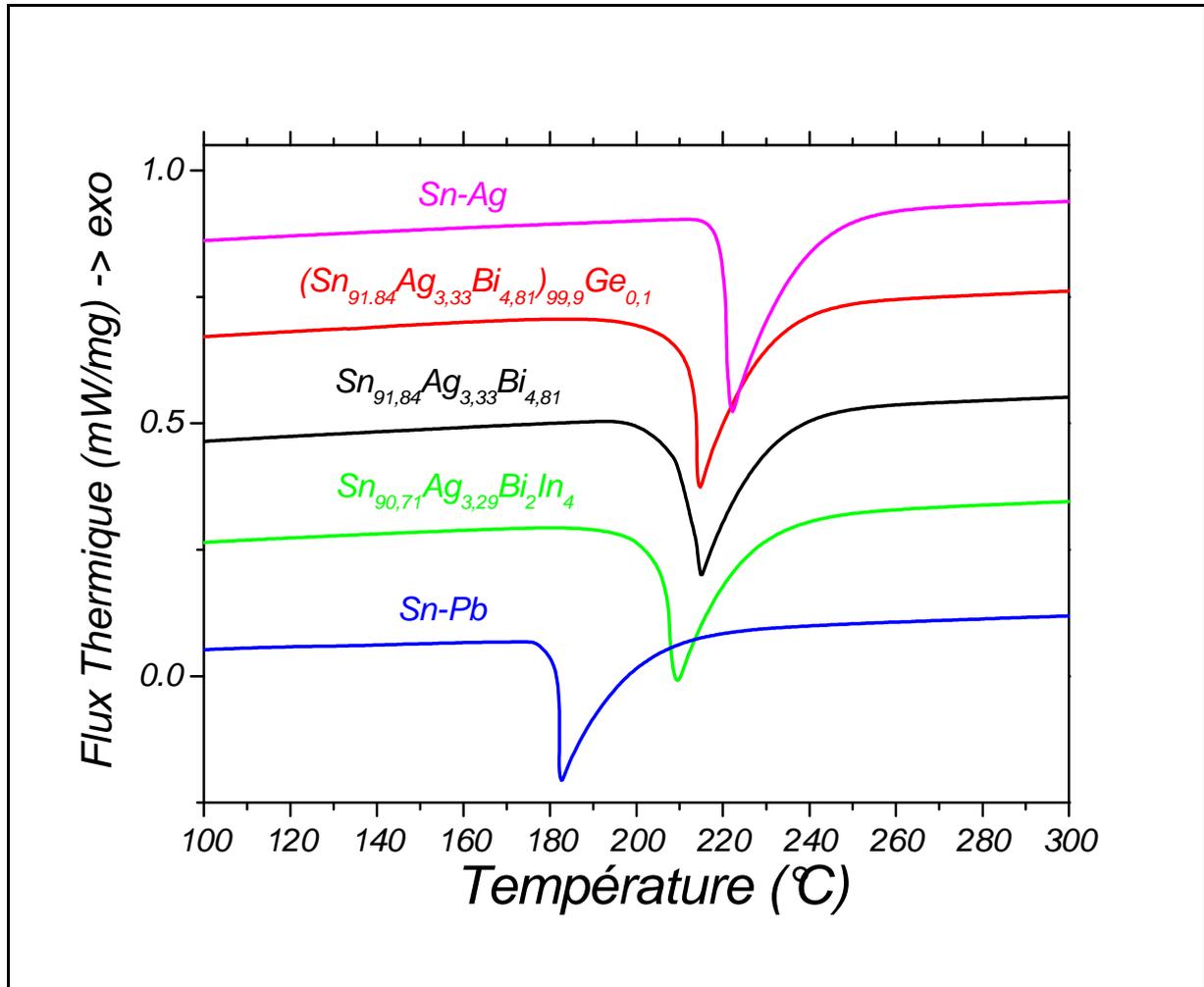


Figure 13 : Température de liquidus des nouvelles soldures comparées à l'eutectique Sn-Ag et à la soudure traditionnelle Sn-Pb.

## **6- Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons exposé nos résultats des propriétés physique (conductivité électrique et thermique, tension superficielle, masse volumique, angle de contact et température de fusion) des alliages  $\text{Sn}_{91,84}\text{Ag}_{3,33}\text{Bi}_{4,83}$ ,  $\text{Sn}_{91,84}\text{Ag}_{3,33}\text{Bi}_{4,73}\text{Ge}_{0,1}$  et  $\text{Sn}_{90,71}\text{Ag}_{3,29}\text{Bi}_2\text{In}_4$  en comparaison avec les eutectiques  $\text{Sn}_{60}\text{Pb}_{40}$  et  $\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_{3,5}$  (w%).

Nous avons pu montrer que l'addition de faible pourcentage de bismuth et d'indium diminue la température de fusion des alliages ternaires et quaternaires et permet de gagner jusqu'à 10°C (sur 40°C) sur la température de fusion. L'ajout de 0.1 w% en germanium n'a pas d'effet significatif sur cette propriété.

Toutes les compositions proches de l'eutectique  $\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_{3,5}$  ont une conductivité électrique voisine et notablement supérieure à celle de l'alliage  $\text{Sn}_{60}\text{Pb}_{40}$  que ce soit à l'état liquide ou solide.

La tension superficielle de  $\text{Sn}_{91,84}\text{Ag}_{3,33}\text{Bi}_{4,83}$ ,  $\text{Sn}_{91,84}\text{Ag}_{3,33}\text{Bi}_{4,73}\text{Ge}_{0,1}$  et  $\text{Sn}_{90,71}\text{Ag}_{3,29}\text{Bi}_2\text{In}_4$  montre un comportement non-linéaire en fonction de la température que nous expliquons par la ségrégation du bismuth à la surface.

L'addition de bismuth ( $\text{Sn}_{91,84}\text{Ag}_{3,33}\text{Bi}_{4,83}$ ) améliore considérablement le mouillage sur les surface en cuivre ou en nickel. L'addition d'un faible pourcentage de germanium ou d'indium n'a pas d'incidence notable sur la mouillabilité du circuit imprimé (qu'il soit en cuivre ou en nickel) par la soudure.

- [1] D.R. Frear, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 18 (2007) 319.
- [2] P.T. Vianco, J.A. Rejent, J. Electron. Matter. 28 (1999) 1138.
- [3] K Habu, N Takeda, H Watanabe, H Ooki, J Abe, T Saito, Y Taniguchi, K Takayama, 1<sup>st</sup> Int. Symp. On Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing. Los Alamitos, CA: IEEE Computer Society, (1999) 606.
- [4] F Sar, S Mhiaoui and JG Gasser; Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007)3622-3627.
- [5] F Sar, PhD Thesis, University of Metz (2005).
- [6] S Mhiaoui, PhD Thesis, University of Metz (2007).
- [7] I Kaban, S Mhiaoui, W Hoyer and JG Gasser ; J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 7867-7873.
- [8] Merkwitz M 1997 PhD Thesis, Chemnitz University of Technology. <http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/1997/0036>.
- [9] M Merkwitz, J Weise, K Thriemer and W Hoyer ;Z Metallk. 89 (1998) 247.
- [10] M. Köhler, Diploma thesis, Chemnitz University of Technology (2008).
- [11] TB Massalski, JL Murray, KH Bennet, and H Baker, *Binary Alloy Phase Diagrams* (Metals Park, OH, American Society for Metals 2 (1986) 1848.

# Chapitre VI : Le transport électronique pour caractériser les transformations de phases dans les solides : Application à la recristallisation des amorphes.

## 1- Introduction

## 2- Méthodes et appareillages utilisés

## 3- Recristallisation d'amorphes métalliques

### 3-1- Ni<sub>80</sub>P<sub>20</sub><sup>4</sup>

3-1-1- Evolution de l'alliage en fonction de la température

3-1-2- Evolution de l'alliage en fonction des traitements thermiques

3-1-3- Evolution de l'alliage en fonction du temps

### 3-2- Ni<sub>63,7</sub>Zr<sub>36,3</sub>

3-2-1- Evolution de l'alliage en fonction de la température

3-2-2- Evolution de l'alliage en fonction du temps

### 3-3- Ni<sub>36,5</sub>Pd<sub>36,5</sub>P<sub>27</sub>

3-3-1- Evolution de l'alliage en fonction de la température

### 3-4- Fe<sub>80</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>14</sub>

3-4-1- Evolution de l'alliage en fonction de la température

3-4-2- Structure

## 4- Conclusion

---

<sup>4</sup> Toutes les concentrations sont en pourcentage atomique

## **1- Introduction :**

Les amorphes sont des matériaux solides qui ont une structure atomique (arrangements des atomes) très similaire à celle des liquides. Le facteur de structure des matériaux amorphes a une grande ressemblance avec celui des métaux liquides. La résistivité de ce type de matériaux est souvent élevée et son ordre de grandeur est voisin de celui du même composé à l'état liquide. Elle est en général trois ou quatre fois plus grande pour l'amorphe que pour le cristal de même composition.

Les amorphes peuvent être produits de différentes manières : par refroidissement ultra rapide ( $10^6 C/sec$ ) à partir d'un mélange liquide à hautes températures, par électrodéposition (électrochimie), à partir de la phase vapeur, par broyage mécanique. L'aptitude d'un alliage donné à former un amorphe dépend de critères thermodynamiques et cinétiques qui dépendent eux même de la méthode de production.

Les systèmes les plus simples sont les alliages binaires à base de fer ou de nickel : Fe-X ou Ni-X ou X est un non-métal ou une combinaison de non-métaux comme B, P, Si ou C.

La recherche et développement dans le domaine des amorphes a été l'objet d'un intérêt important. La raison en est que les amorphes sont un état de la matière solide qui présente un intérêt scientifique et industriel. Ils sont à la base de recherches tant sur le plan expérimental, théorique ainsi que sur le plan des applications industrielles. D'un point de vue expérimental, de nombreuses mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu ont été effectuées pour les amorphes (à basses températures) mais peu d'interprétation théoriques ont été faites.

L'état amorphe est un état hors équilibre. Lorsqu'il est chauffé, il se dilate. De ce fait les molécules ou les atomes peuvent bouger, dans ce cas il est transformé en un liquide surfondu. Ce liquide est dans un état métastable tant qu'il se trouve à une température inférieure à la température de fusion. Pour passer du liquide surfondu au cours d'un chauffage, le produit passe par une zone de température  $T_g$  (c'est-à-dire de transition vitreuse). Cette transition n'est pas un phénomène invariant. On nomme habituellement  $T_g$  le point d'inflexion de la courbe. La température de cette zone dépend de l'historique thermique du produit, du vieillissement, de la vitesse de chauffe...

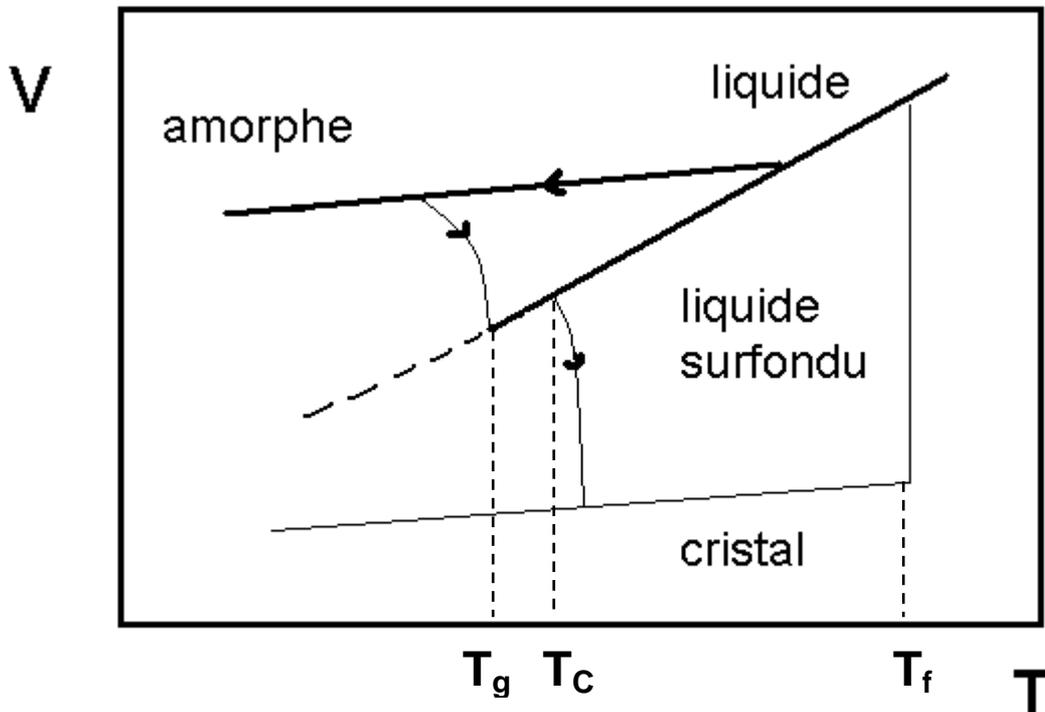


Figure 1 : volume spécifique d'un alliage sous différentes formes : liquide, amorphe et cristallisée.

Le système peut également recristalliser à la température  $T_c$ , fonction des conditions expérimentales (durée du maintien à une température donnée, vitesse de chauffe...) [1,2].

Le changement qui indique le passage de l'état amorphe à l'état cristallin se traduit par une brusque variation de la valeur de la résistivité électrique et du PTA. La mesure de ces deux propriétés est donc un moyen performant pour déterminer les températures auxquelles les transitions de phase ou autres changements structuraux ont lieu.

Il a été montré que la température la plus haute à laquelle le mélange initial à l'état liquide a été préparé ainsi que le temps d'attente à cette température avant le refroidissement ultra rapide influencent la structure et les propriétés physique de l'amorphe obtenu [1,2].

Dans ce chapitre, nous allons présenter les mesures de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu de quelques rubans amorphes en fonction de la température, des recuits et du temps. En premier, nous présenterons le dispositif expérimental dérivant de celui des métaux liquides explicité au chapitre 2.

## **2- Méthodes et appareillages utilisés :**

Le principe de la mesure simultanée de la résistivité et de PTA est décrit au chapitre 2. La résistivité est mesurée avec une méthode volt-ampèremétrique à quatre fils et le PTA avec la méthode des petites variations de température. Il convient néanmoins de noter que contrairement au liquide ou la constante géométrique fait l'objet d'un étalonnage, dans le cas du solide la constante géométrique est le résultat de mesures dimensionnelles. De ce fait l'imprécision est notablement plus importante et pourrait atteindre 20%. Il convient de se rapporter d'avantage aux variations relatives qu'à la valeur absolue indiquée qui n'est donnée qu'à titre de comparaison.

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 2. Il peut être translaté à l'intérieur du four afin de profiter du profil thermique initialement déterminé. L'échantillon est placé de manière à avoir une petite différence de température initiale indispensable pour la mesure du PTA.

L'ensemble du système est placé dans un grand tube en quartz permettant d'appliquer le vide ou une pression d'argon. Il comprend des perles multifilaires en alumine dans lesquelles se trouvent les fils des électrodes de mesures et les fils des thermocouples de contrôle ainsi que deux fils de cuivre pour alimenter l'élément chauffant auxiliaire en kanthal A1 ou en thermocoax.

Les jonctions sont réalisées avec des dominos en acier inoxydable. Nous avons limité les mesures à la température de 700°C pour éviter que le domino ne réagisse ou ne contamine les échantillons amorphes, les électrodes ou les thermocouples.

Les électrodes de courant et de tension (qui forment aussi les thermocouples de mesures) ainsi que les thermocouples de contrôle sont du type K (Chromel/Alumel) étalonnés par rapport au platine pur. Ce thermocouple a été choisi pour sa faible réaction avec les échantillons et le reste du système à haute température ainsi que pour sa stabilité dans le temps et en fonction de la température.

Nous avons choisi une rampe de 0,5°C/min afin de rester en quasi-équilibre thermique pour une mesure précise de la résistivité en fonction de la température et pour permettre à la mesure du PTA de se faire autour de la température de consigne.

Nous disposons de quatre échantillons sous forme de ruban. Trois d'entre eux sont à base de nickel :  $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ ,  $\text{Ni}_{36,5}\text{Pd}_{36,5}\text{P}_{27}$ ,  $\text{Ni}_{63,7}\text{Zr}_{36,3}$  et un à base de fer :  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ .

L'épaisseur exacte du ruban est difficile à mesurer. La « constante géométrique » et par conséquent la résistivité est imprécise. Plusieurs auteurs présentent les résultats de la résistivité de manière relative (par rapport à la résistivité à température ambiante). Par contre le pouvoir thermoélectrique absolu ne nécessite pas la connaissance des dimensions de l'échantillon.

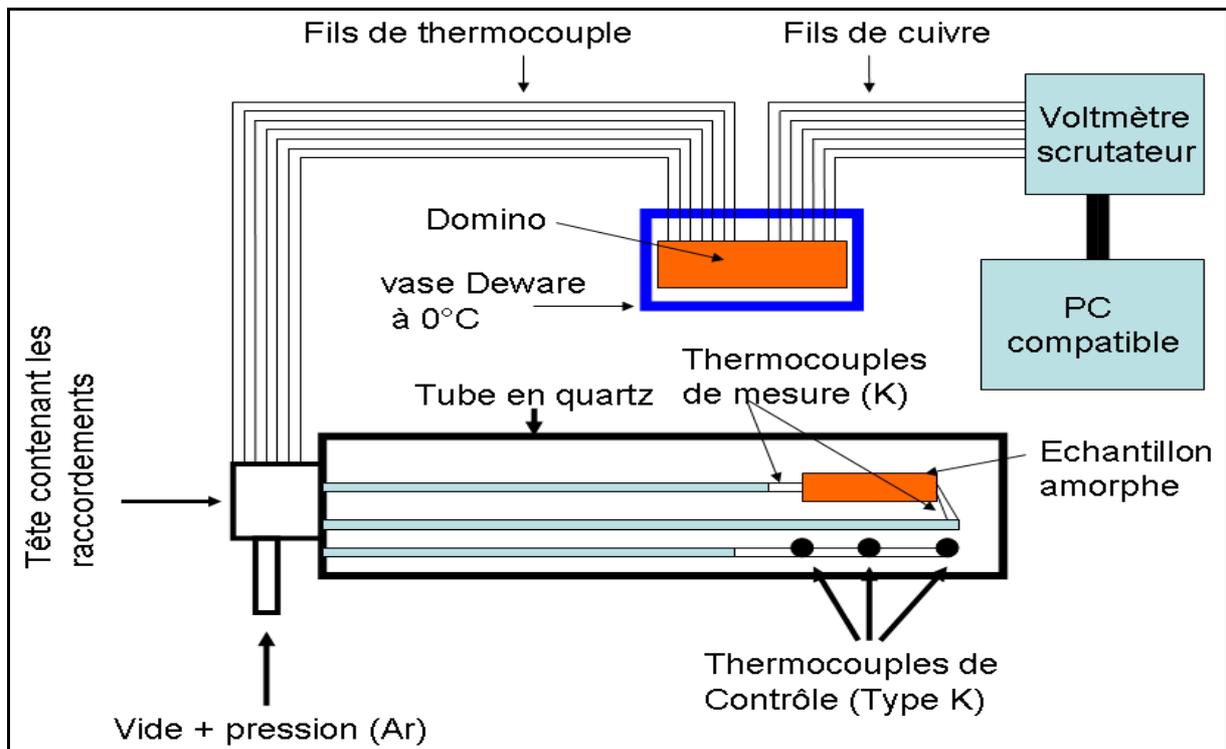


Figure 2 : Schéma du dispositif expérimental.

Pour éviter toute oxydation, un vide primaire de l'ordre de  $10^{-2}$ Torr est obtenu. On effectue ensuite plusieurs séries « vide/pression » avant de commencer chaque expérience. Les échantillons sont nettoyés avec de l'éthanol et n'ont pas été en contact avec les mains. Ensuite une pression de +0,3 bar par rapport à l'atmosphère a été appliquée à partir de 50°C.

Les expériences ont été pilotées pour la première fois par un programme écrit en LabView par Mme F. Gasser. L'interface regroupe les données nécessaires à l'expérience :

- Les coefficients des polynômes caractérisant les f.é.m. des couples thermoélectriques.
- Les coefficients des polynômes caractérisant le coefficient de Seebeck des métaux et couples de référence.
- Les intervalles de variation de température.

- La constante géométrique.
- La valeur de la résistance étalon.
- Les paramètres de filtrage.

Ces paramètres sont modifiables au cours de l'expérience. Ce nouveau logiciel permet de visualiser en temps réel les résultats obtenus.

### **3- Recristallisation d'amorphes métalliques :**

#### **3-1- Ni<sub>80</sub>P<sub>20</sub>**

Le système Ni<sub>80</sub>P<sub>20</sub> est sans doute l'amorphe le plus étudié surtout aux environs de la température ambiante. Ce système a été utilisé industriellement.

Cote et al. [3,4] ont mesuré la résistivité en fonction de la température (de -170 à +300°C) à l'état amorphe, désordonné et cristallin pour une composition voisine (Ni<sub>76</sub>P<sub>24</sub>). Dahlborg et al. [1] ont mesuré le facteur de structure en fonction de la température de deux échantillons de même composition mais produits différemment (ruban et solide massif) et ont montré que les propriétés physiques des ces deux échantillons n'étaient pas identiques.

Li et al. [5] indiquent que de 0 à 300°C, les mesures sont réversibles, ce qui signifie qu'il n'y a aucun changement structural durant ce traitement thermique. A 357°C, l'échantillon cristallise en Ni pur et Ni<sub>3</sub>P d'après Li et al. [5].

La température de transition déduite des courbes d'analyse thermique est d'autant plus élevée que la vitesse de chauffage l'est (Jiaquiang et al. [6].)

#### **3-1-1- Evolution de l'alliage en fonction de la température :**

La figure 3 présente nos mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu du Ni<sub>80</sub>P<sub>20</sub> amorphe et recristallisé en fonction de la température. Nos résultats sont comparés aux résultats de Cote et al. [3] pour une composition voisine. La résistivité commence à une valeur élevée (210 μΩ.cm), elle augmente légèrement jusqu'environ 310°C où elle chute brusquement de 219 à 180 μΩ.cm à 340°C pour suivre une loi non linéaire jusqu'à 650°C. La descente en température donne une courbe linéaire avec un léger changement de pente à 350°C. La deuxième montée et descente en température donnent des courbes superposées avec la première descente (la valeur finale à température ambiante est de 70 μΩ.cm). La différence entre nos valeurs et celles de Cote et al. [3] n'est pas très importante et peut être

due à l'imprécision sur la mesure de l'épaisseur du ruban, à sa méthode de fabrication ou à la différence de composition entre nos échantillons ( $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ ) et les leurs ( $\text{Ni}_{76}\text{P}_{24}$ ).

Pour le PTA, on remarque que celui-ci est positif sur la courbe de la première montée et augmente légèrement en fonction de la température avant de décroître brutalement au dessus de  $350^\circ\text{C}$ . La première descente ainsi que la deuxième montée et deuxième descente sont quasi-superposées et restent parallèles à la première montée mais le PTA est négatif.

Il convient de remarquer que ces deux mesures ont été effectuées simultanément sur le même échantillon et avec les mêmes électrodes (thermocouples). Si la transition est observée entre  $320$  et  $340^\circ\text{C}$  pour la résistivité, celle-ci n'apparaît qu'à  $360^\circ\text{C}$  pour le PTA.

### **3-1-2- Evolution de l'alliage en fonction des traitements thermiques :**

Dans l'expérience précédente, la température augmentait ou diminuait linéairement en fonction du temps à vitesse constante ( $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

La figure 4 présente la résistivité et le PTA en fonction de la température en suivant des cycles thermiques choisis en se basant sur la courbe de montée-descente de la première expérience (figure 3). Pour une première chauffe de l'échantillon jusqu'à  $290^\circ\text{C}$  (juste en dessous de la température de cristallisation) la résistivité croît avec la température. De  $290$  à  $100^\circ\text{C}$ , la résistivité commence à suivre la courbe précédente puis augmente. En chauffant de  $100$  à  $350^\circ\text{C}$  la résistivité augmente linéairement avec la température puis diminue brutalement à partir de  $275^\circ\text{C}$ . L'allure de cette partie de courbe est identique à la première mesure. On diminue la température de  $350^\circ\text{C}$  à  $240^\circ\text{C}$ . Comme précédemment, on observe une augmentation de la résistivité en dessus de  $280^\circ\text{C}$ . Puis la température est augmentée à  $430^\circ\text{C}$ . La résistivité augmente puis chute de l'ordre de 20%. Comme observé sur la figure 4 l'amplitude des cycles diminue avec la température.

En ce qui concerne le PTA, on observe que les premiers cycles donnent des résultats identiques à la montée et à la descente de température. Une différence notable est observée à  $600^\circ\text{C}$ . Nous avons maintenu cette température constante pendant 6 heures. La résistivité n'évolue pas tandis que le PTA diminue de  $2\mu\text{V}/\text{K}$ .

Nous constatons que le comportement de la résistivité et du PTA sont différents pour le même échantillon. Il est probable que la résistivité et le PTA ne sont pas reliés aux mêmes caractéristiques structurales. La résistivité montre un comportement d'hystérésis difficile à interpréter. Le temps et la température ont un effet sur les modifications de résistivité et par conséquent sur les changements de phase à l'état solide.

### 3-1-3- Evolution de l'alliage en fonction du temps :

Fort de ces résultats, nous avons conduit une troisième expérience sur un cycle unique montée-descente en température. L'expérience précédente ayant mis en évidence un effet de « recuit ». Il est donc intéressant de suivre l'évolution de la résistivité et du PTA à température constante pendant plusieurs heures.

La figure 5 présente la résistivité et le PTA en fonction du temps à différentes températures. Le recuit de l'échantillon à 235°C pendant 6 heures fait croître la résistivité de l'ordre de 20% alors qu'il n'y a quasiment aucun changement sur la valeur du PTA (figure 5). La température est maintenue à 335°C pendant 10 heures, un changement de la valeur du PTA de l'ordre  $2\mu V/K$  est obtenu tandis que la valeur de la résistivité reste quasi constante. A 435°C (c.à.d. au dessus de la température de cristallisation), un changement modéré de la résistivité et du PTA est observé. A 600°C, le PTA change de l'ordre de  $2\mu V/K$  tandis que la résistivité ne change pas de manière significative. A 700°C, la résistivité est quasi constante tandis que le PTA change de manière importante de plus de  $3\mu V/K$ .

Sur la figure 6, nous avons présenté la résistivité en fonction du temps à 235°C et le PTA en fonction du temps à 695°C pour une durée de 6 heures pour chaque température. A 235°C, la vitesse d'augmentation de la résistivité diminue avec le temps tandis qu'à 695°C le PTA semble diminué linéairement avec le temps.

Nous pouvons déduire pour l'amorphe  $Ni_{80}P_{20}$  que :

- La température de cristallisation est de l'ordre de 350°C et n'est observée que par la PTA.
- Les variations de résistivité et de PTA ne se produisent pas à la même température.
- L'évolution structurale semble se terminer quand on a atteint 700°C. Si l'on se réfère à la résistivité.
- L'évolution structurale semble continuer à 700°C si l'on prend en compte le PTA.
- Cette évolution semble se poursuivre en fonction du temps (figure 6).

Seules les deux expériences conduites de manière simultanée permettent de saisir la complexité de l'évolution structurale. Idéalement, il serait intéressant de corréler l'évolution des propriétés de transport électronique à l'évolution des propriétés structurales déterminées par exemple par diffraction des rayons X.

Sur le tableau 1, sont tabulées quelques mesures de la température de cristallisation du même amorphe (ou des compositions voisines) données par d'autres auteurs.

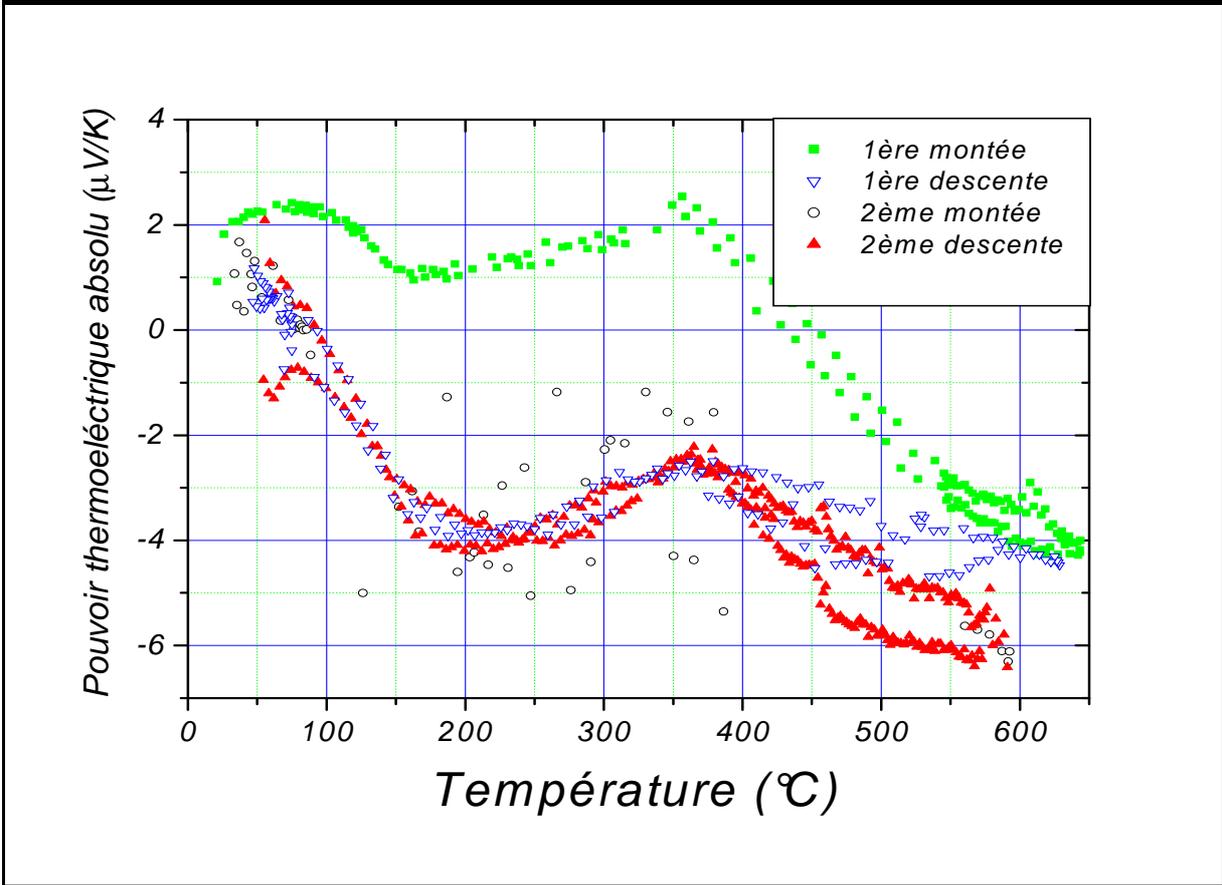
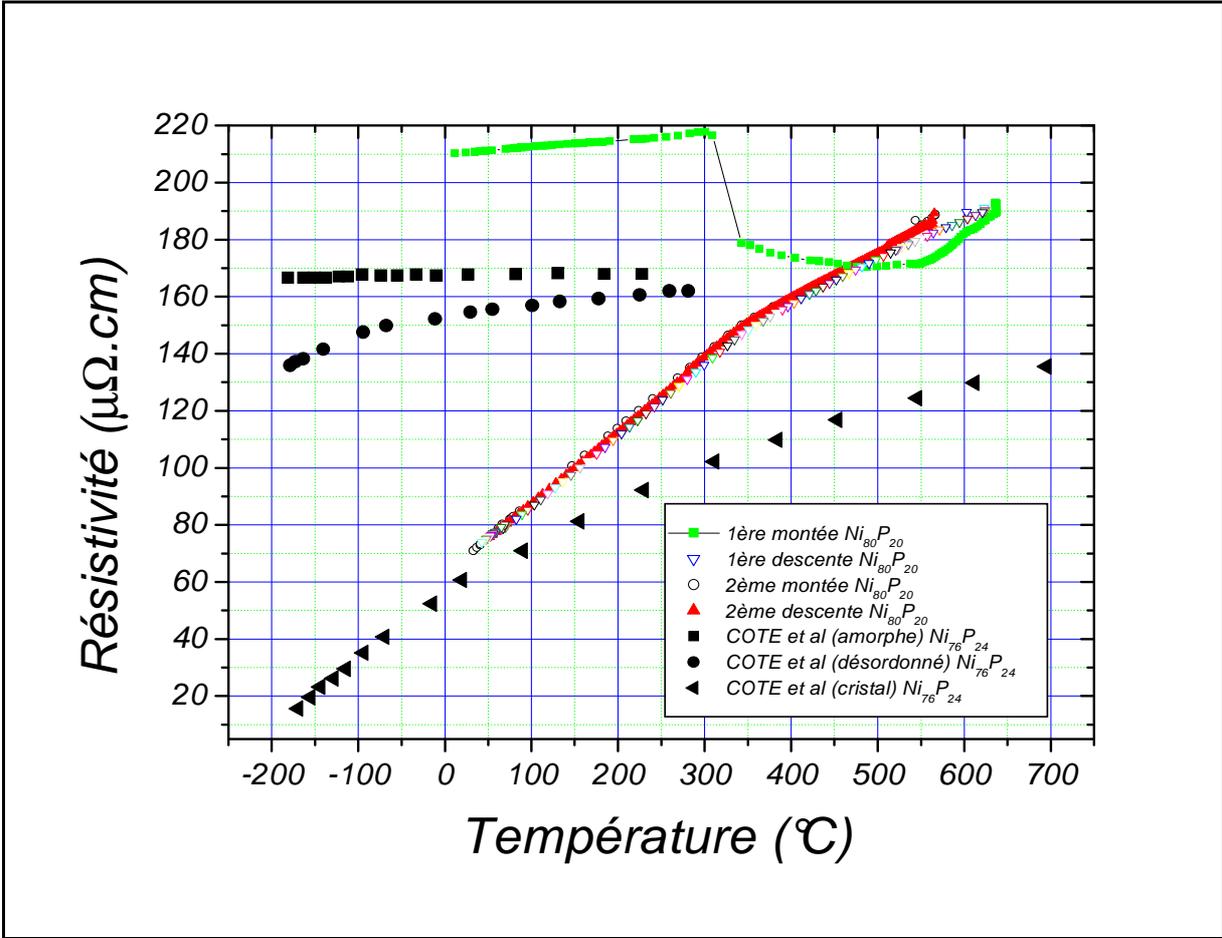


Figure 3 : Résistivité et PTA du  $Ni_{80}P_{20}$  amorphe et cristallin en fonction de la température.

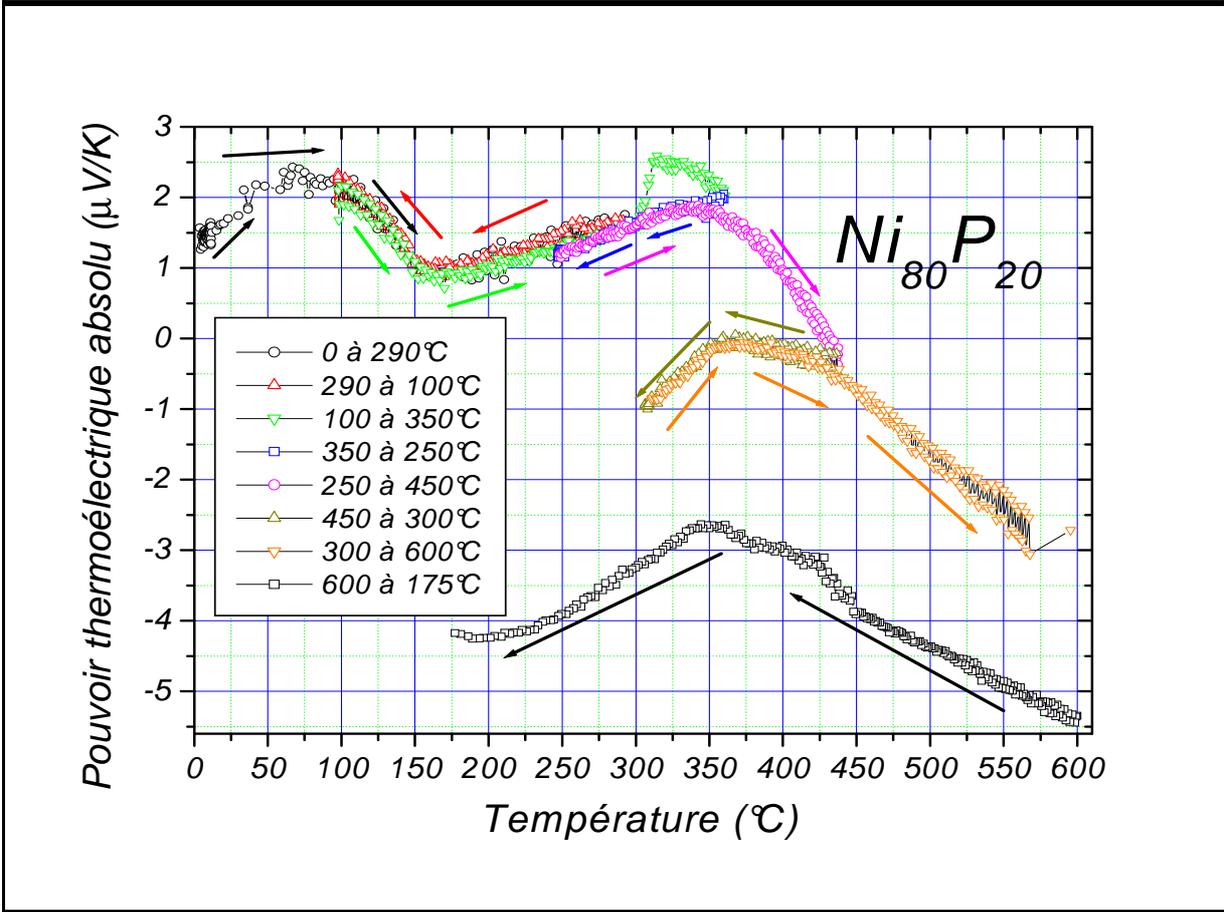
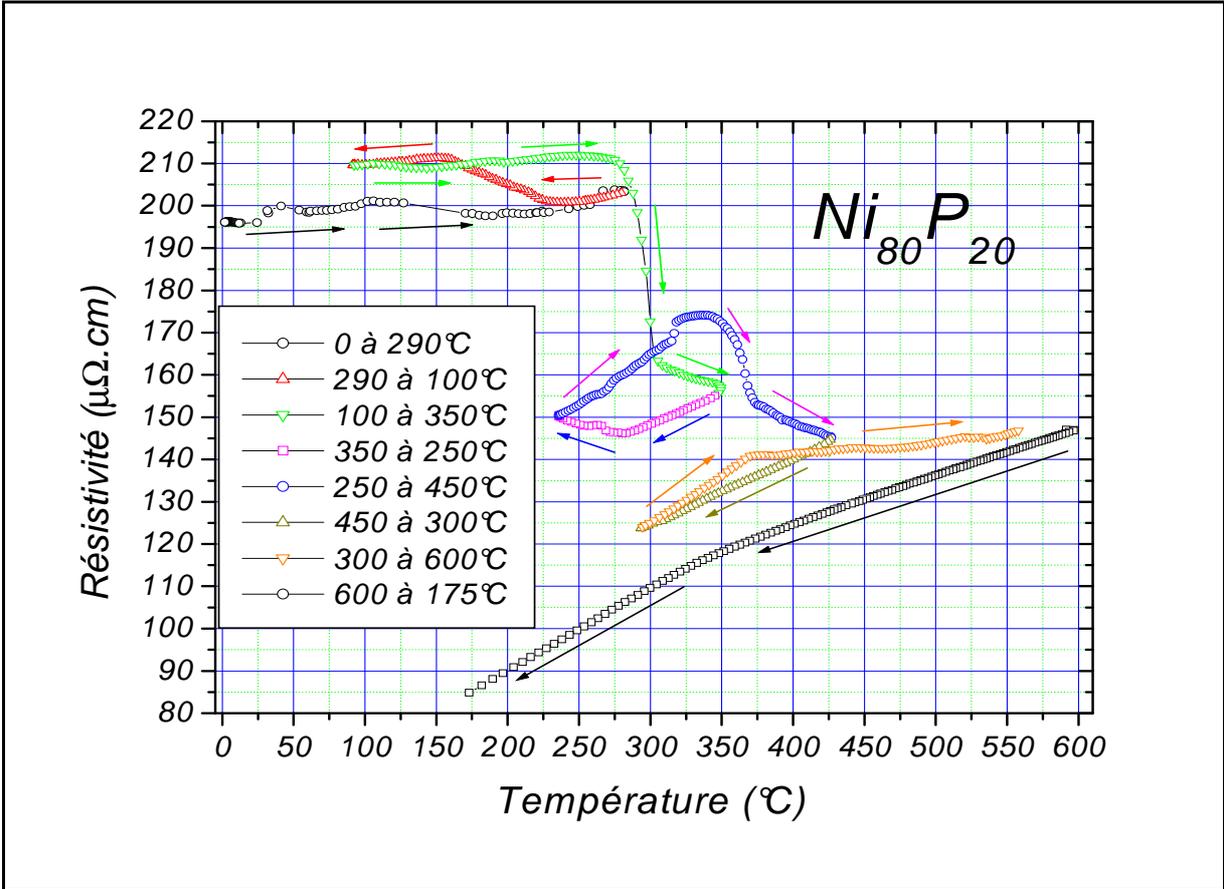


Figure 4 : Résistivité et PTA du  $Ni_{80}P_{20}$  amorphe et cristallin en fonction de la température suivant des cycles thermiques.

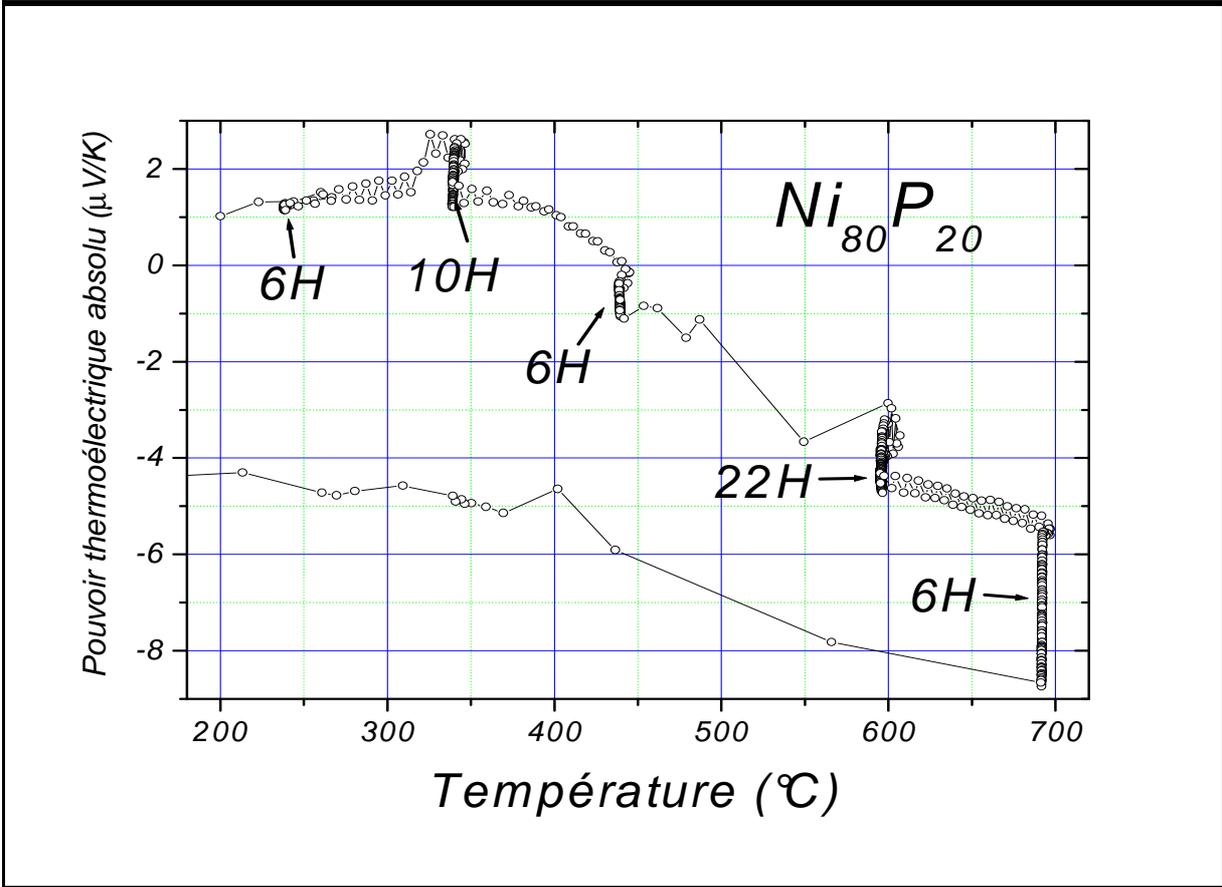
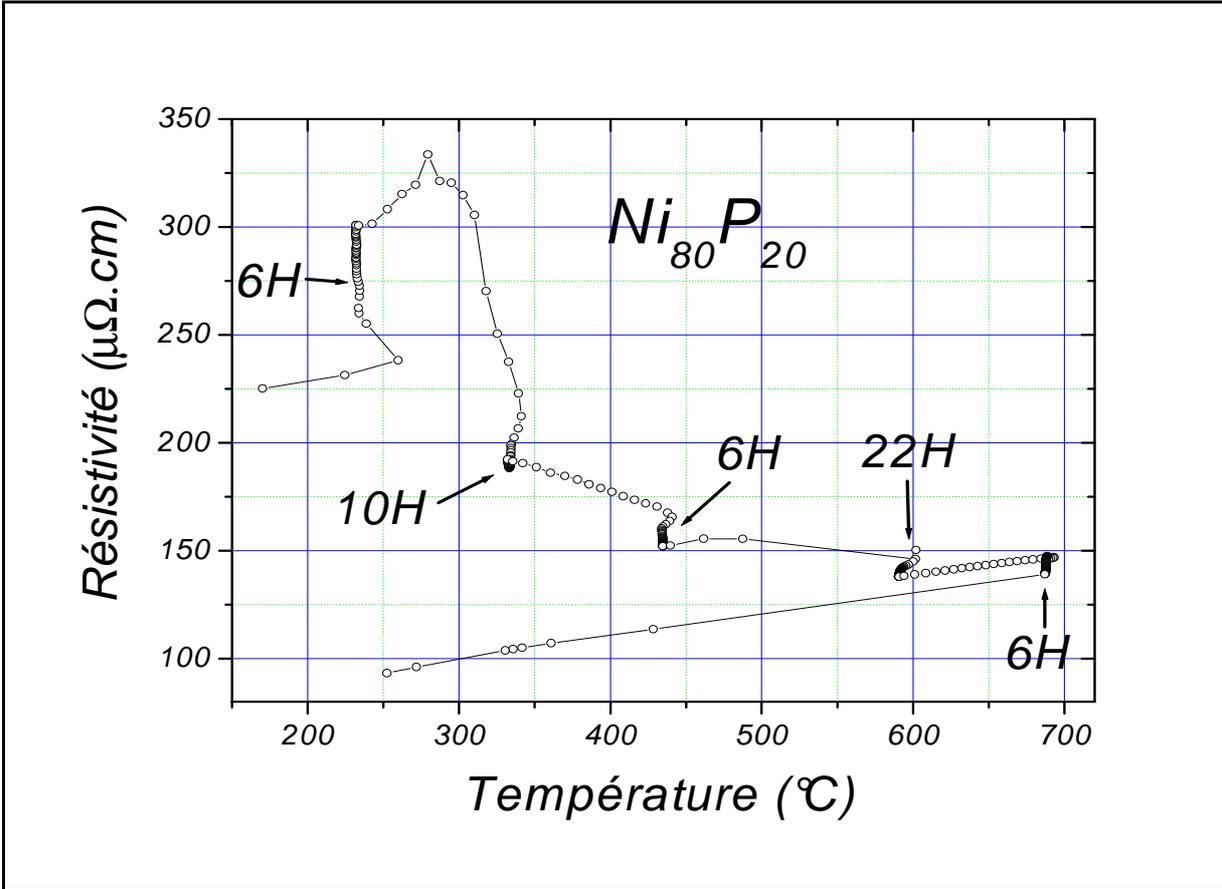


Figure 5 : Résistivité et PTA du Ni<sub>80</sub>P<sub>20</sub> amorphe et cristallin en fonction de la température (à des températures stables).

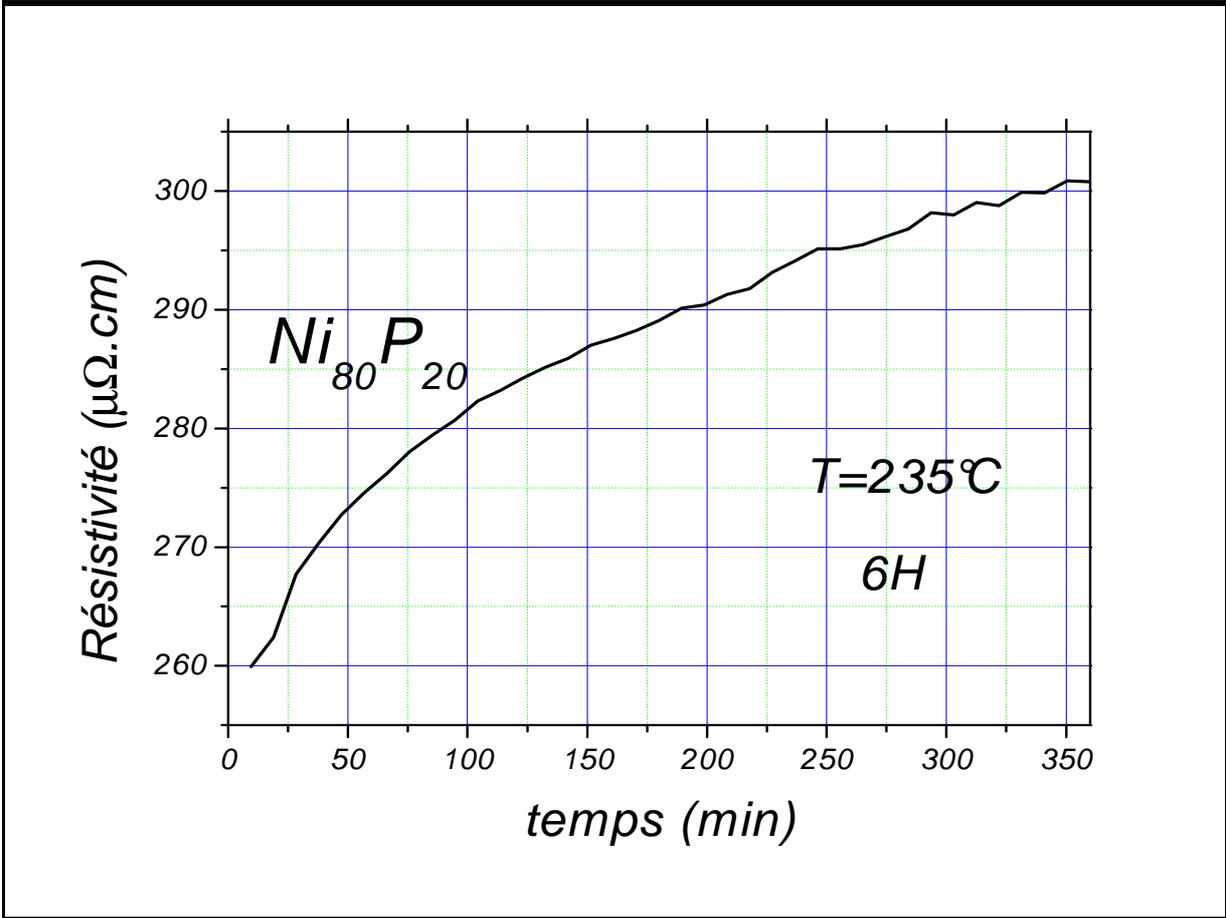
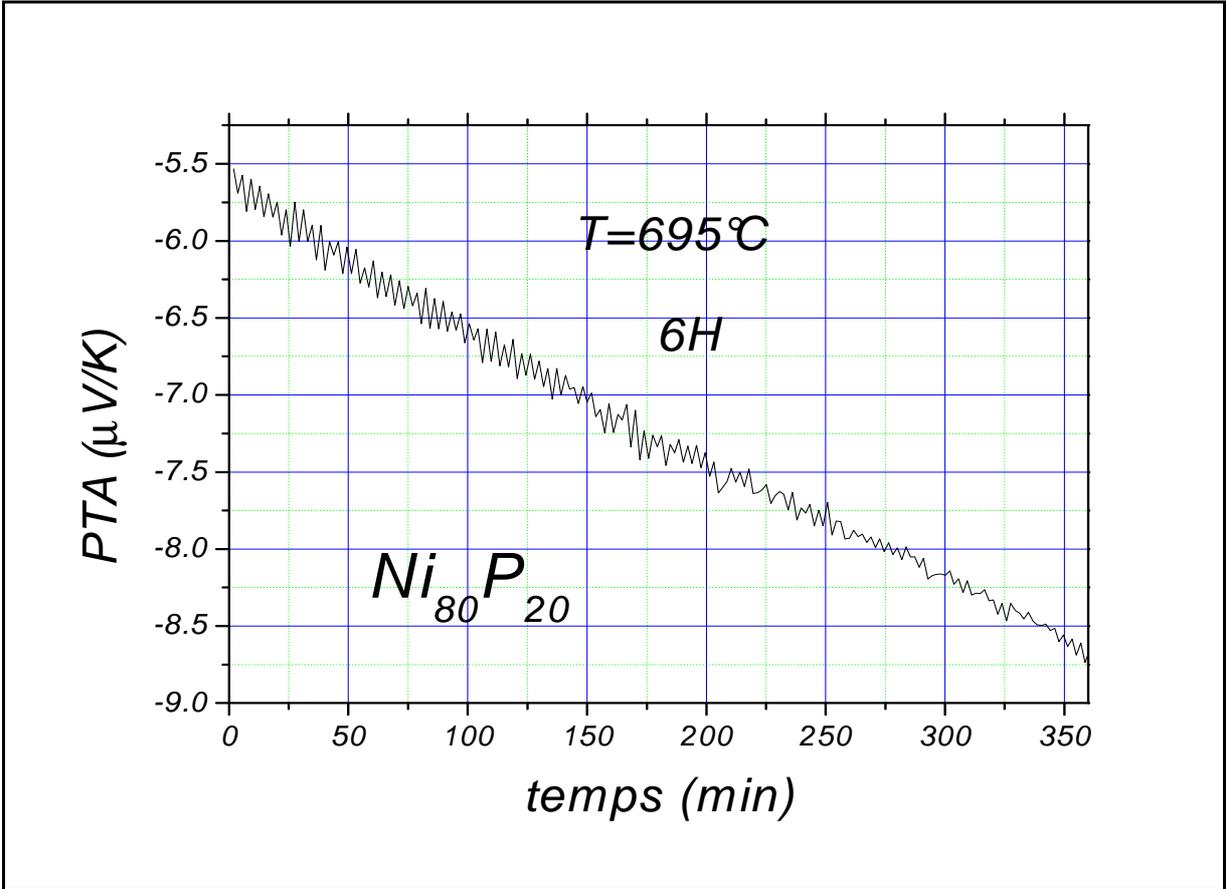


Figure 6 : résistivité et PTA en fonction du temps à différentes températures.

### 3-2- Ni<sub>63,7</sub>Zr<sub>36,3</sub> :

L'alliage Ni-Zr peut être amorphe sur une large gamme de composition. Il est l'un des amorphe les plus étudiés. Son originalité vient du fait qu'il est à 100% constitué de métaux. Grandjean et al. [7] ont mesuré la résistivité de Ni<sub>45</sub>Zr<sub>55</sub> en fonction de la température jusqu'à 720°C. Altounian et al. [8] ont mesuré la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu de Ni-Zr en fonction de la concentration en nickel à température ambiante. Ils ont montré que la valeur maximale de la résistivité correspond à la valeur minimale du PTA pour la concentration Ni<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub>. Nos mesures sont effectuées pour l'alliage de composition Ni<sub>63,7</sub>Zr<sub>36,3</sub>.

#### **3-2-1- Evolution de l'alliage en fonction de la température :**

La figure 7 présente la résistivité et le PTA de l'alliage Ni<sub>63,7</sub>Zr<sub>36,3</sub> en fonction de la température. La courbe de résistivité de la première montée en température décroît très légèrement avant de changer de pente vers 400°C. La résistivité est élevée. De ce fait le coefficient de température est cohérent avec le critère de Moij. Le PTA reste quasi stable et change aussi de pente à 400°C. Les courbes de la première descente et des deuxièmes montées et descentes sont superposées ce qui prouve qu'aucun changement structural ne s'opère plus après la première montée en température et que le système s'est probablement complètement cristallisé en une phase stable. Il est à noter d'une part que la valeur de la résistivité est plus élevée que celles des autres amorphes et d'autre part que le coefficient de température de la phase cristallisée est positif et élevé. La résistivité de la phase cristalline est linéaire avec une légère inflexion à 350°C. Elle est plus élevée que celle de la phase amorphe et n'obéit pas à la règle de Moij.

#### **3-2-2- Evolution de l'alliage en fonction du temps :**

La figure 8, présente la résistivité et le PTA à des températures stables. Un premier recuit à 330°C ne provoque aucun changement sur la résistivité et le PTA. Un cycle entre 160 et 330°C donne des courbes pratiquement superposées. Un deuxième recuit à 480°C (au dessus de la température de début de cristallisation) pendant 10 heures fait considérablement croître la résistivité de 30% qui s'arrête d'évoluer (figure 9) au bout de 3 heures à une valeur qui correspond à l'état cristallin. À 600°C aucun changement de résistivité n'est observé pendant 24 heures.

Le PTA à 480°C chute mais contrairement à la résistivité qui rejoint la valeur de l'état cristallin, il continue son évolution à 600°C pour rejoindre cette courbe. La courbe de la résistivité correspondant à l'état cristallin montre aussi un léger changement de pente vers 350°C. Le PTA a la même allure que celui de la première expérience mais sa valeur est plus faible.

La figure 9 présente la résistivité et le PTA en fonction du temps à 485°C (au dessus de la température de cristallisation).

Pour l'alliage  $\text{Ni}_{63,7}\text{Zr}_{36,3}$ , le PTA semble être une grandeur plus sensible aux évolutions.

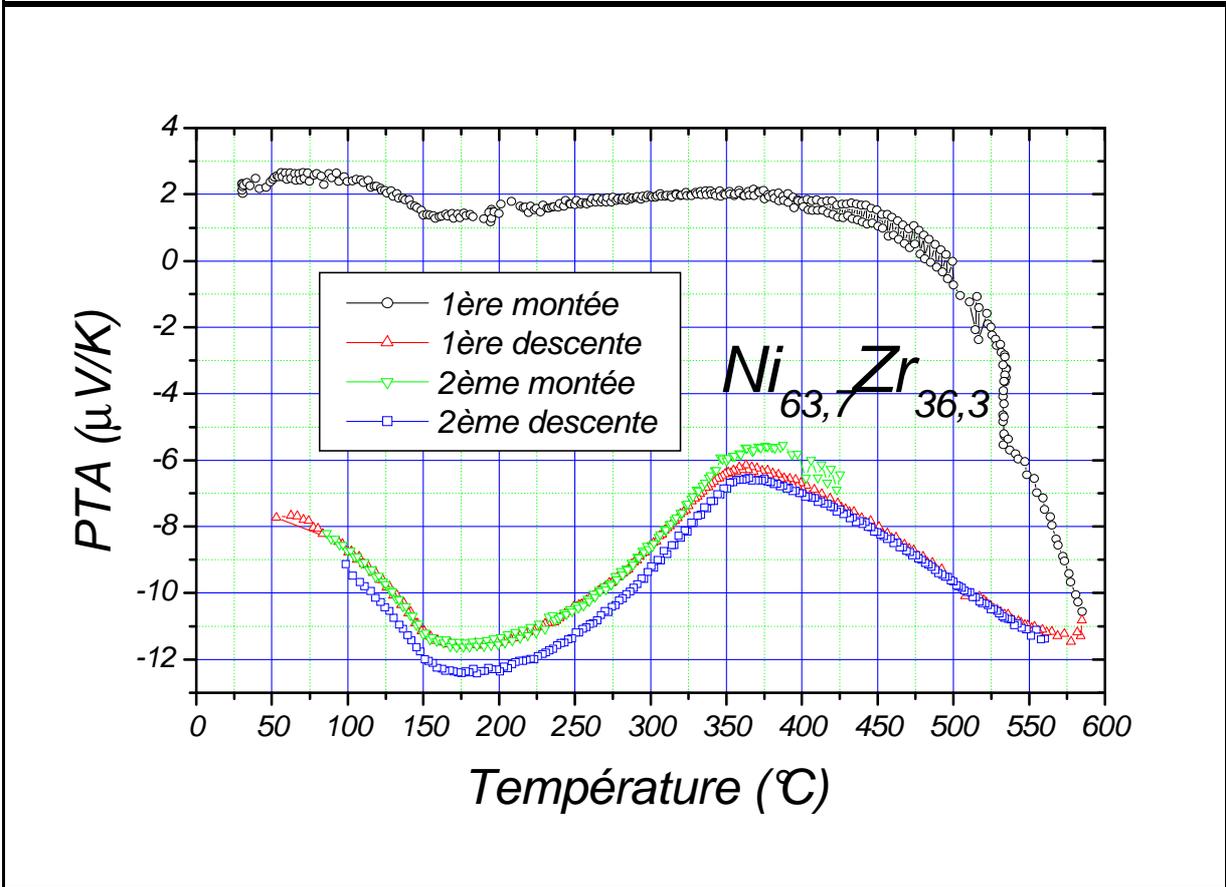
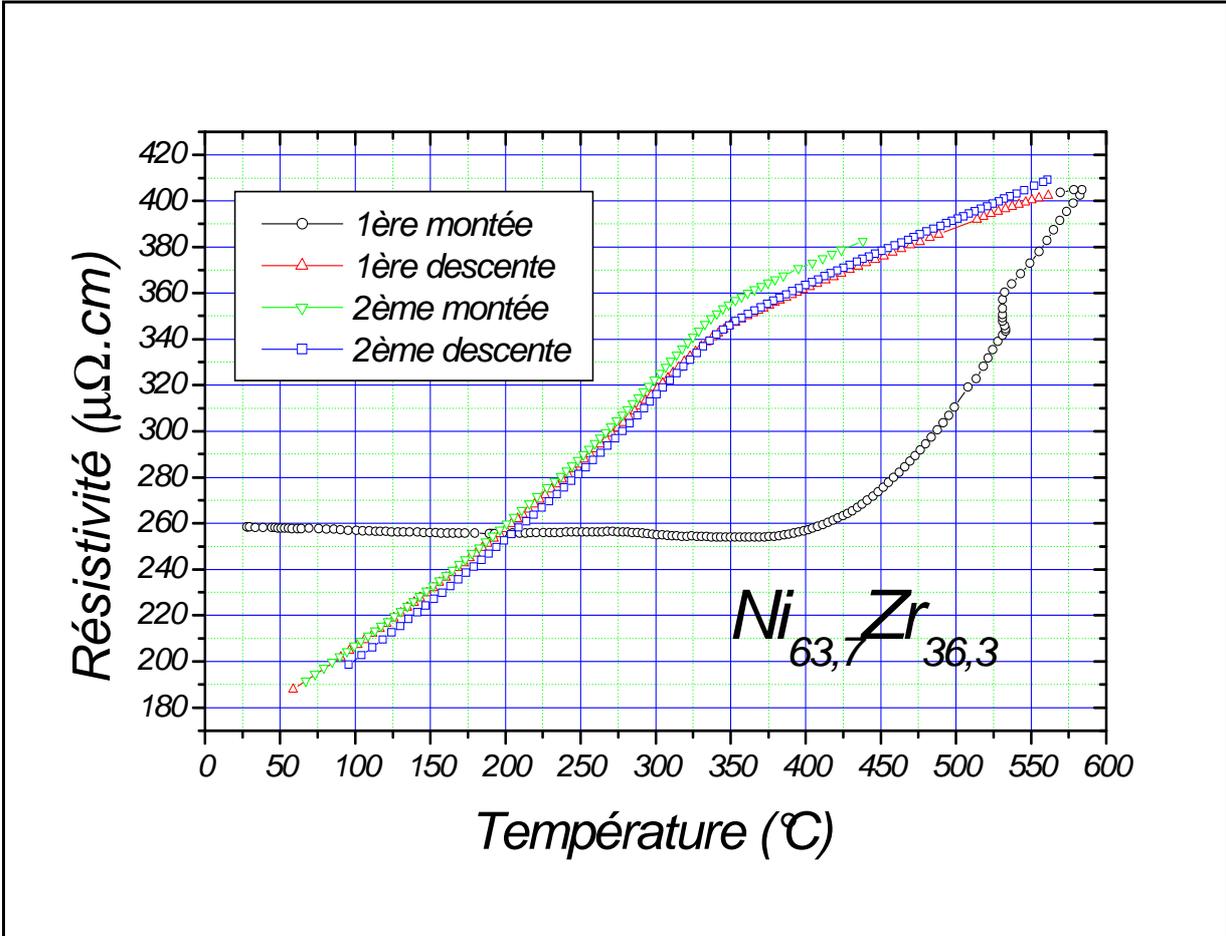


Figure 7 : Résistivité et PTA du  $Ni_{63,7}Zr_{36,3}$  amorphe et cristallin en fonction de la température.

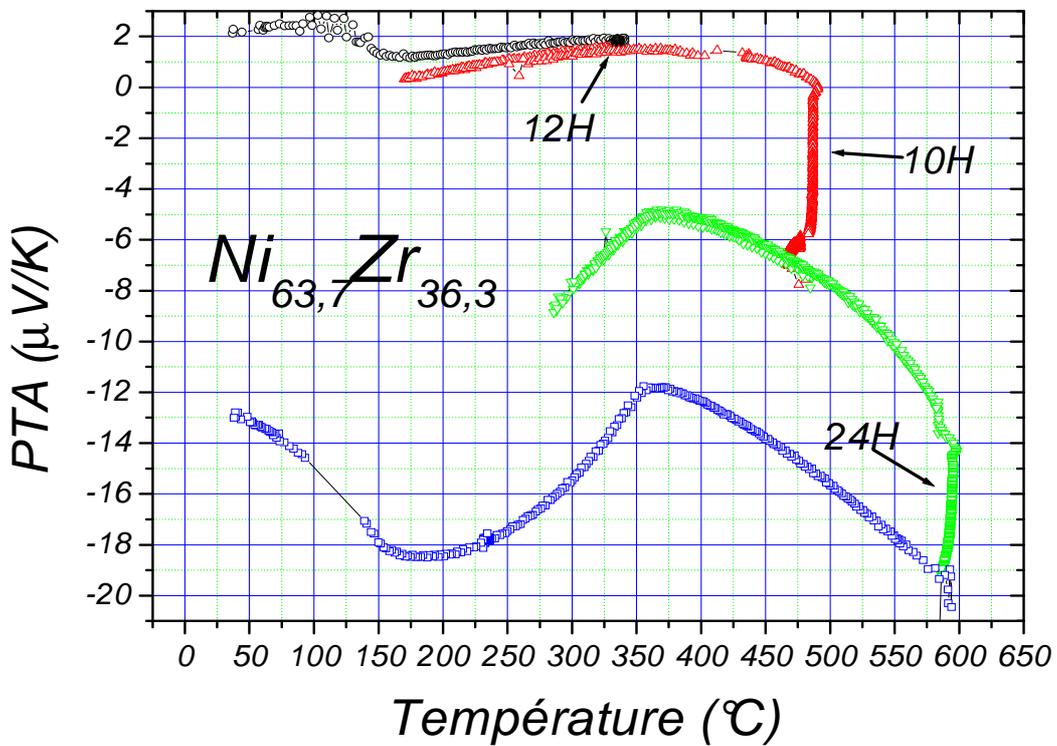
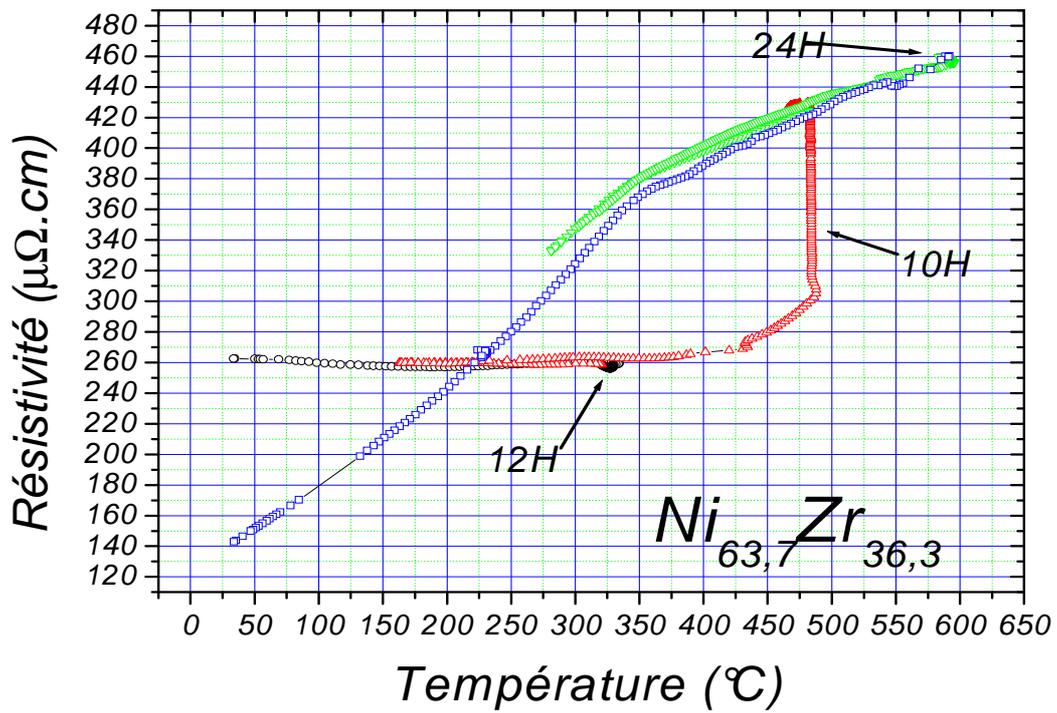


Figure 8: Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de la température.

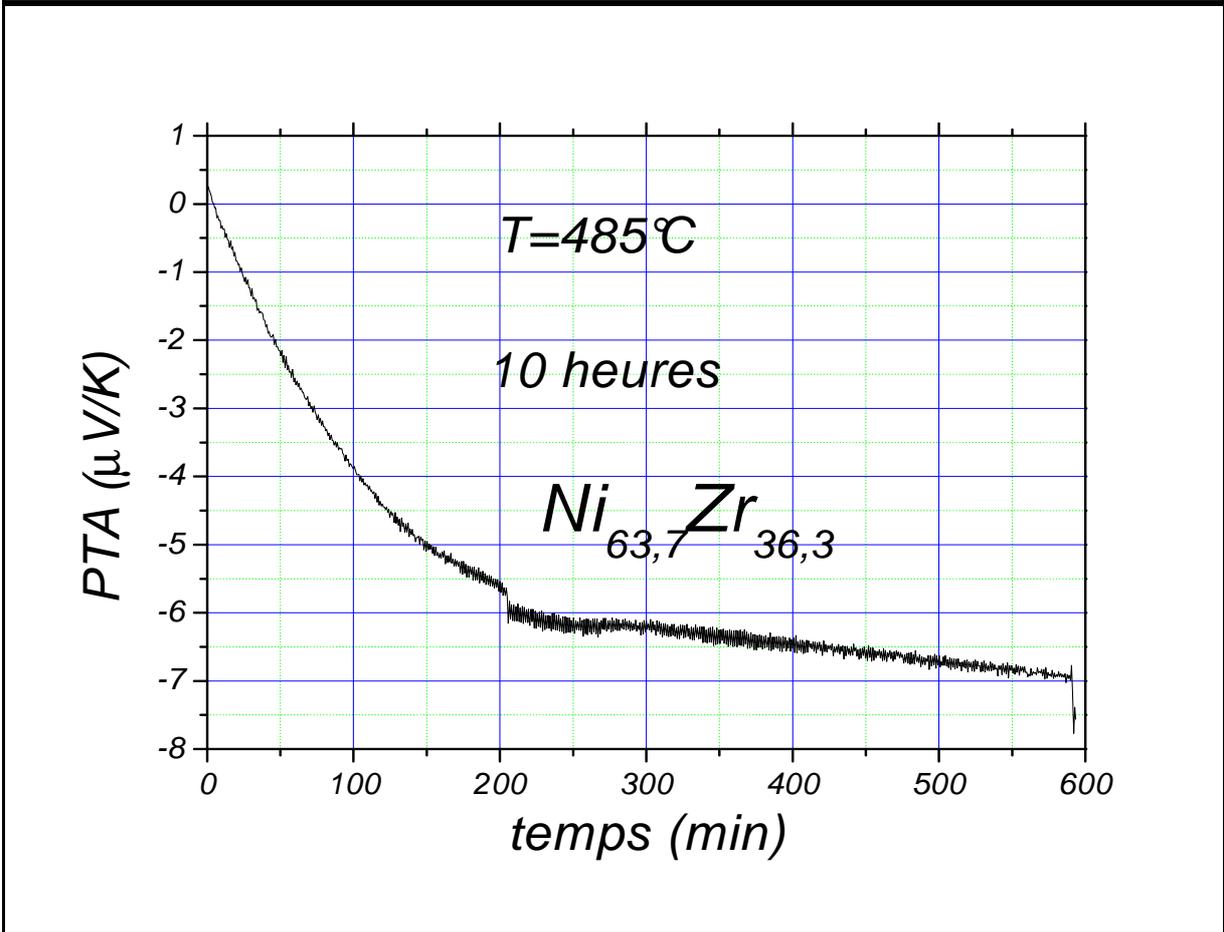
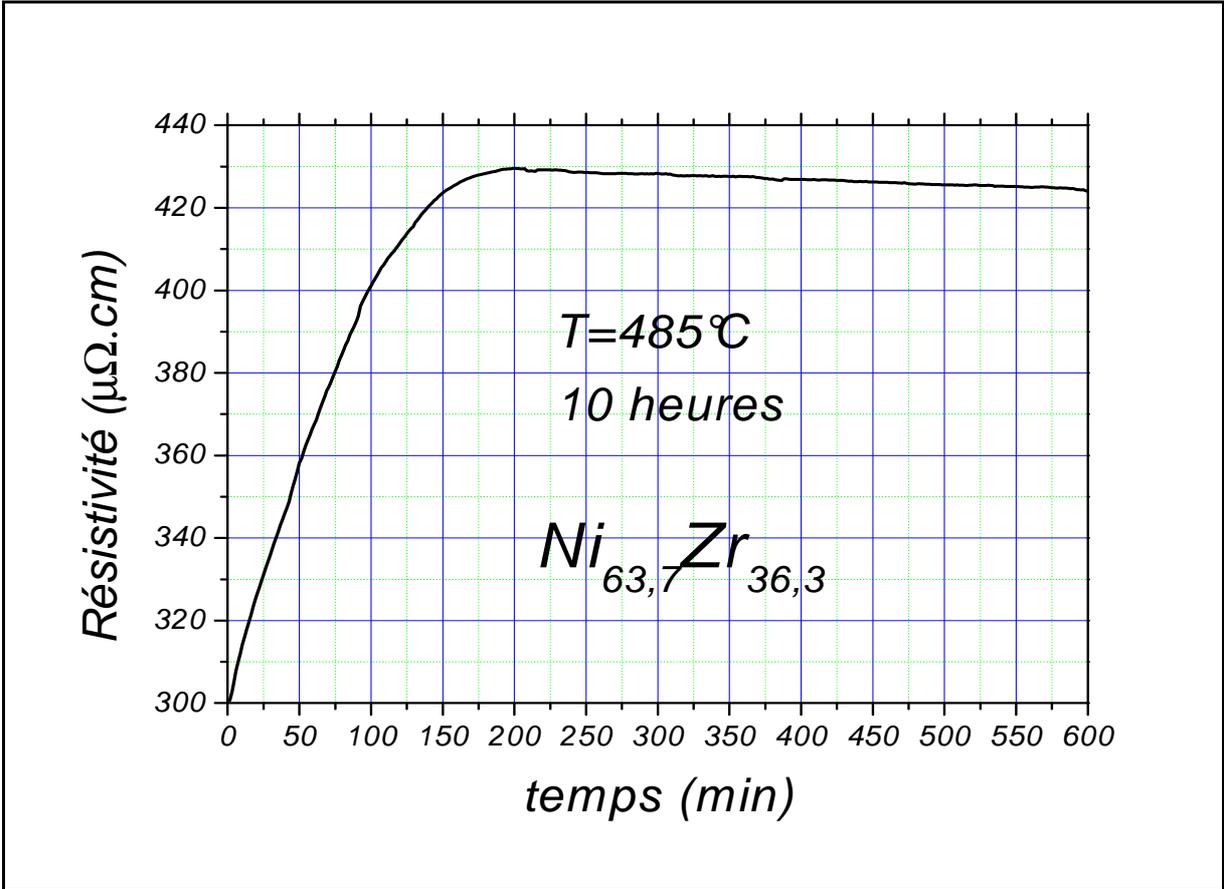


Figure 9 : Résistivité et PTA en fonction du temps à 485°C.

### 3-3- Ni<sub>36,5</sub>Pd<sub>36,5</sub>P<sub>27</sub>

Haruyama et al. [9] ont présenté la résistivité en fonction de la température entre l'ambiante et 700°C pour une composition voisine Ni<sub>40</sub>Pd<sub>40</sub>P<sub>20</sub>. Ils constatent une température de cristallisation d'environ 350°C. Avec des mesures de DSC sur le même échantillon cette température est de l'ordre de 390°C. Willncker et al. [10] trouvent une température de cristallisation de l'ordre de 410°C. Enfin Tuinstra et al. [11] expliquent comment la température de transition change si l'on fait subir des recuits à l'échantillon à 150°C.

#### **3-3-1- Evolution de l'alliage en fonction de la température :**

La figure 10 présente la résistivité et le PTA de Ni<sub>36,5</sub>Pd<sub>36,5</sub>P<sub>27</sub> en fonction de la température. La résistivité commence à une valeur de l'ordre de grandeur des amorphes (220 μΩ.cm comme pour Ni-P) avec un coefficient de température négatif avant de chuter vers 370°C vers 95 μΩ.cm à 580°C. La courbe du PTA montre la même allure et commence à une valeur positive (+4 μV/K) pour terminer à 3,5 μV/K. Les courbes de la première descente et des deuxièmes montées et descentes sont superposées. Entre l'ambiante et 150°C toutes les courbes de la première montée en PTA montrent une concavité.

En comparant la résistivité de cet amorphe avec Ni-P on remarque que la transition est beaucoup plus marquée pour le Ni<sub>36,5</sub>Pd<sub>36,5</sub>P<sub>27</sub> (50% de changement contre 19% pour le Ni-P). L'ajout du Pd décroît la valeur de résistivité de l'alliage cristallin.

La résistivité à l'état cristallin suit une loi linéaire. Aucune inflexion n'est observée. La résistivité à l'état cristallin du Ni-P est pratiquement le double de celle de Ni<sub>36,5</sub>Pd<sub>36,5</sub>P<sub>27</sub> alors que les PTA de ces deux amorphes à l'état cristallin sont grosso modo les mêmes.

L'évolution en température de cet alliage est relativement simple. La température de transition est bien marquée et apparaît à la même température pour le PTA et la résistivité.

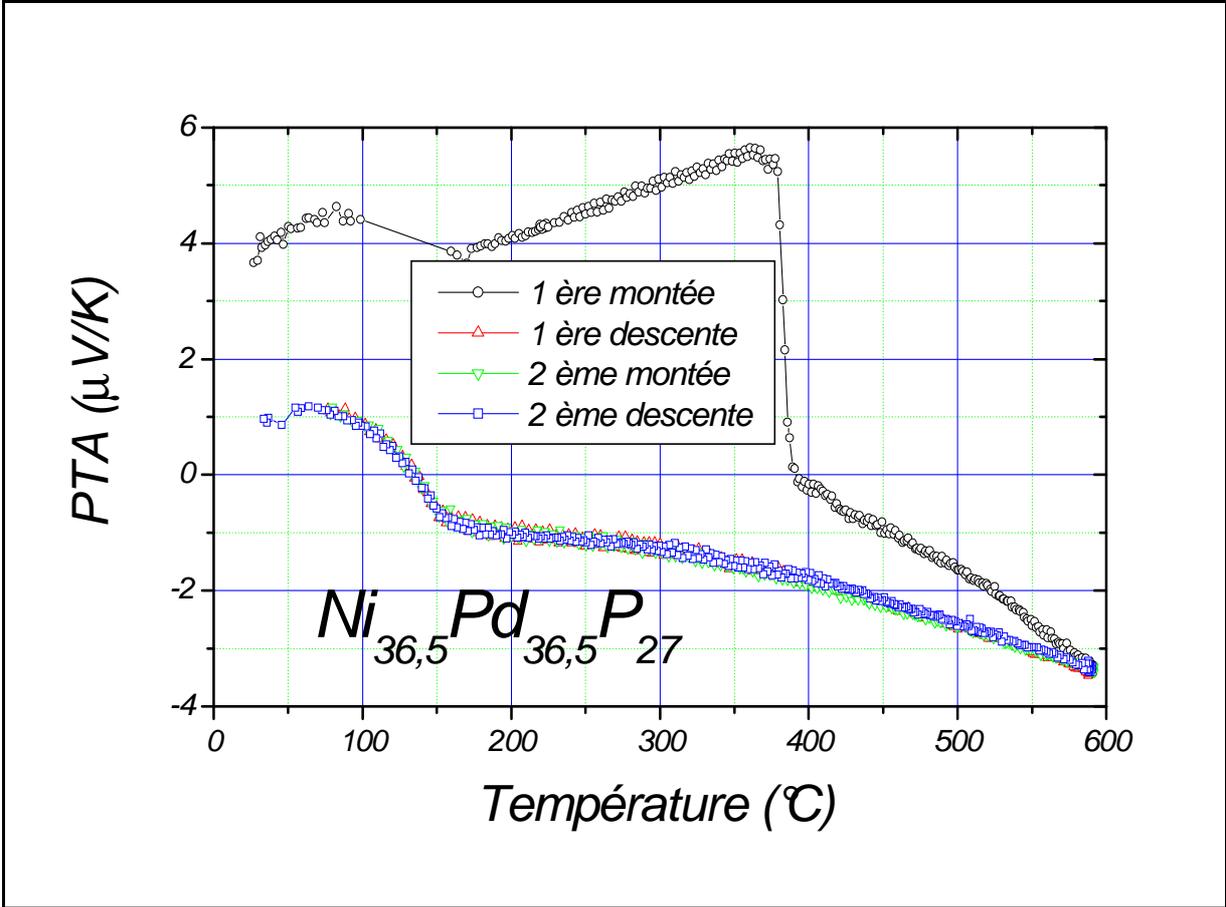
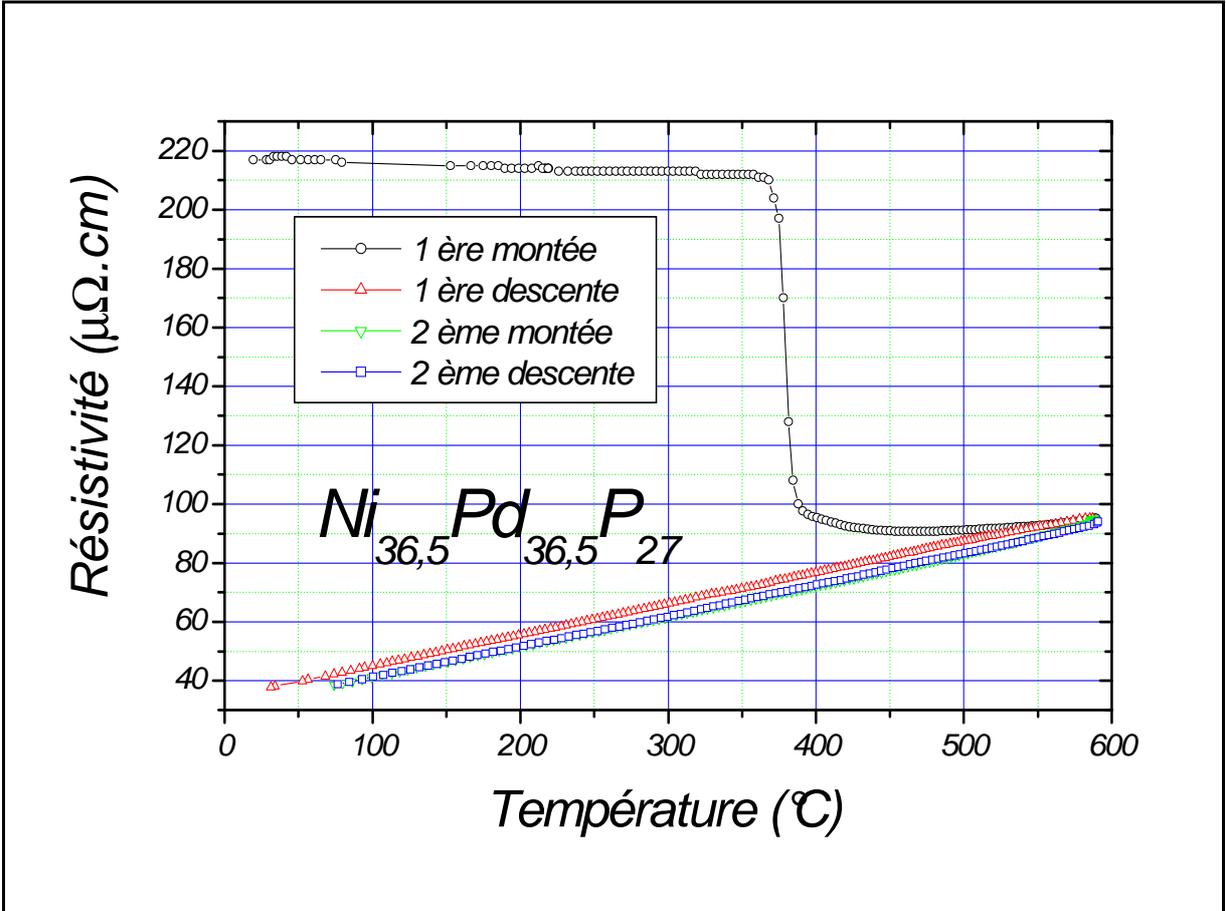


Figure 10 : Résistivité et PTA du  $\text{Ni}_{36,5}\text{Pd}_{36,5}\text{P}_{27}$  amorphe et cristallin en fonction de la température.

### 3-4- Fe<sub>80</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>14</sub>

Le système Fe-Si-B fait partie des amorphes ferromagnétique. Il a fait l'objet de plusieurs études de magnétisme. Granovsky et al. [12] ont présenté des courbes de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu de deux compositions voisines à la nôtre entre la température ambiante et 700°C. Alia et al. [13] ont mesuré la résistivité (relative) entre l'ambiante et 1000°C d'un alliage de même composition contenant 1% de CuIn en plus. Leurs courbes montrent une pré-transition qui apparait vers 450°C et puis une seconde vers 650°C.

#### **3-4-1- Evolution de l'alliage en fonction de la température :**

La figure 11 présente la résistivité et le PTA du Fe<sub>80</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>14</sub> en fonction de la température. La résistivité croit légèrement jusqu'à 450°C. Sa valeur est supérieure à 200  $\mu\Omega.cm$  et le coefficient de température est positif violant ainsi la règle de Moij. La température de transition est observée à 465°C. La valeur du PTA de la phase cristalline est beaucoup plus faible (3 à 4 fois). Les courbes se superposent lors d'une seconde montée et descente en température.

Bien que l'amorphe soit constitué essentiellement de fer, sa résistivité à l'état cristallin reste très élevée par rapport à celle du fer solide [14] et liquide.

#### **3-4-2- Structure :**

La figure 12 présente le facteur de structure de « Faber-Ziman » du Fe<sub>80</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>14</sub> amorphe et cristallin. La similitude est nette entre le facteur de structure de l'amorphe et celui du liquide. Un bosse dans le deuxième pic est présente et indique qu'il s'agit d'un amorphe (Waseda [20]).

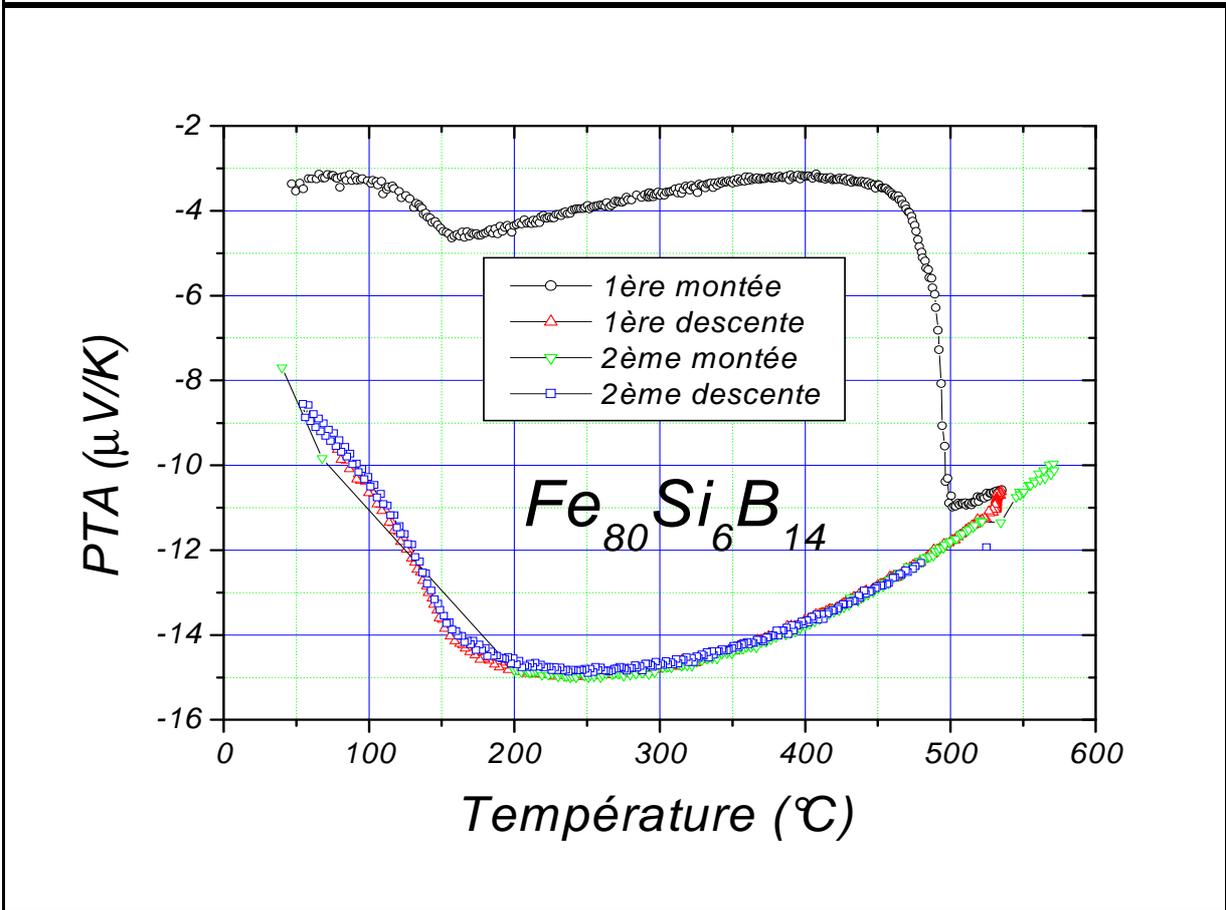
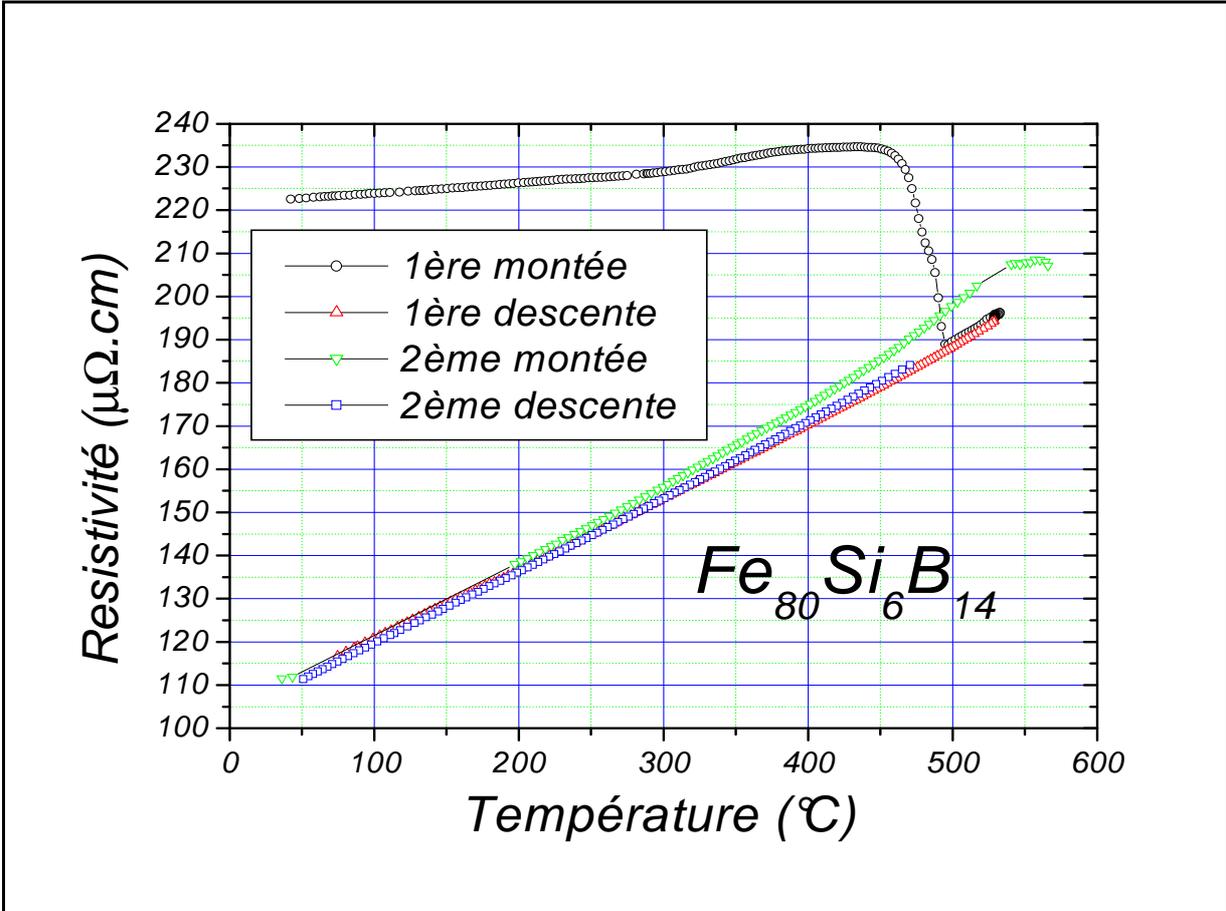


Figure 11 : Résistivité et PTA du  $Fe_{80}Si_6B_{14}$  amorphe et cristallin en fonction de la température.

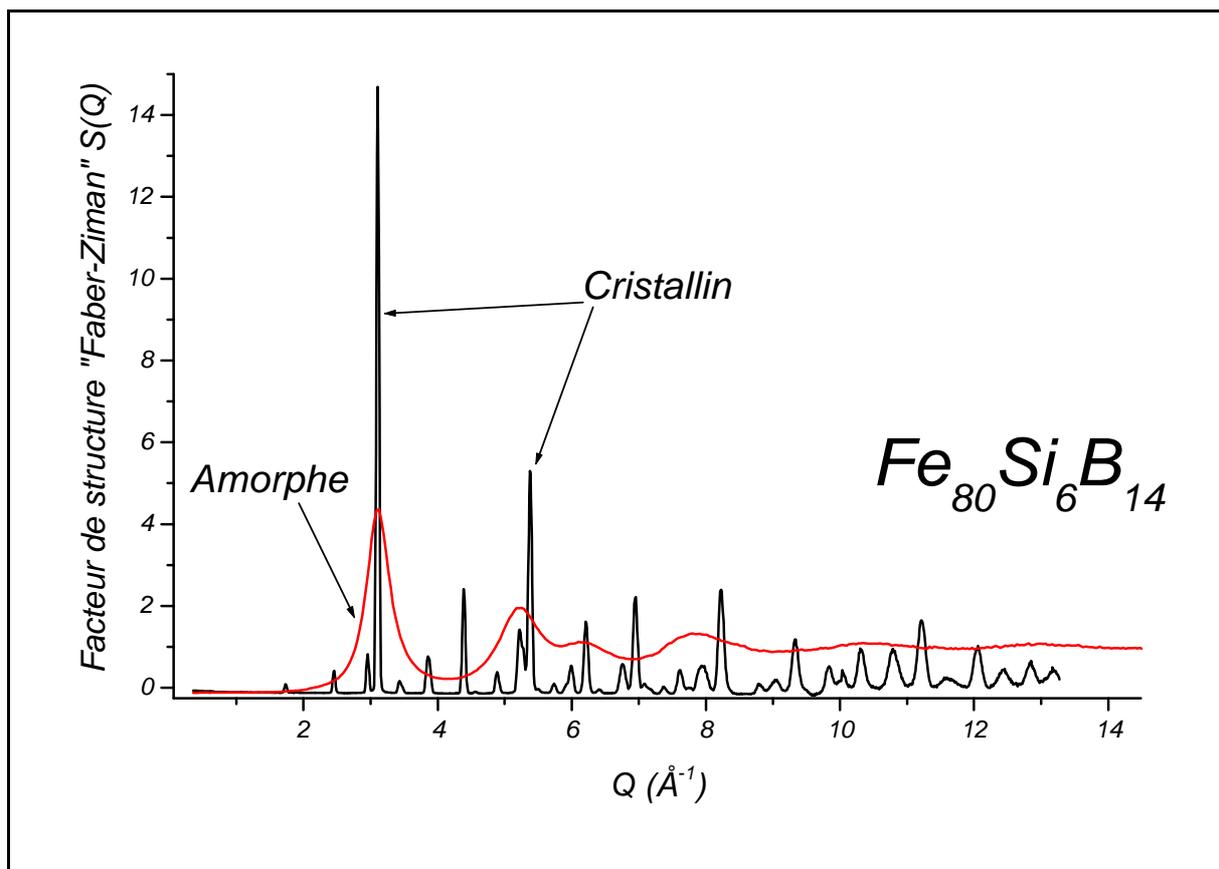


Figure 12 : Facteur de structure du  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$  amorphe et cristallin.

Amorphe	Référence	Tc (°C)	Nos mesures (°C)
$\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$	Kumar et al. [15]	330	350
$\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ (ruban)	Dalhborg et al. [1]	338	
$\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ (massif)	Dalhborg et al. [1]	372	
$\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$	Jiaqiang et al. [6]	350	
$\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$	Keong et al. [16]	347	
NiZr	Brauer et al. [17]	390	400 ( $\text{Ni}_{63,7}\text{Zr}_{36,3}$ )
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	Tunstra et al. [11]	340	370 ( $\text{Pd}_{36,5}\text{Ni}_{36,5}\text{P}_{27}$ )
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	Harayama et al. [9]	387	
$\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$	Pekala et al. [18]	430	460 ( $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ )
$\text{Fe}_{73,5}\text{B}_9\text{Si}_{13,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$	Allia et al. [13]	480	
$\text{Fe}_{79,8}\text{B}_{15}\text{Si}_5\text{Co}_{0,1}\text{Cr}_{0,1}$	Granovsky et al. [12]	420	
$\text{Fe}_{74}\text{B}_{15}\text{Si}_5\text{Co}_3\text{Cr}_3$	Granovsky et al. [12]	520	

Table 1 : Comparaison entre les températures de cristallisation déduites de nos courbes et celles de la littérature pour des compositions identiques ou voisines.

Corps	Référence	T(°C)	PTA ( $\mu V / K$ )	Nos mesures ( $\mu V / K$ )
NiZr	Toth et al. [19]	23	1,6	2 (Ni <sub>63,7</sub> Zr <sub>36,3</sub> )
NiZr	Altounian et al. [8]	23	1,8	2
Fe <sub>79,8</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub> Co <sub>0,1</sub> Cr <sub>0,1</sub> amorphe	Granovsky et al. [12]	123	-4	-4 (Fe <sub>80</sub> B <sub>14</sub> Si <sub>6</sub> )
Fe <sub>79,8</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub> Co <sub>0,1</sub> Cr <sub>0,1</sub> cristallin	Granovsky et al. [12]	123	-13	-13 (Fe <sub>80</sub> B <sub>14</sub> Si <sub>6</sub> )
Fe <sub>74</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub> Co <sub>3</sub> Cr <sub>3</sub> amorphe	Granovsky et al. [12]	123	-2	
Fe <sub>74</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>5</sub> Co <sub>3</sub> Cr <sub>3</sub> cristallin	Granovsky et al. [12]	123	-7	

Table 2 : Comparaison entre nos mesures de pouvoir thermoélectrique absolu et celles de la littérature pour des compositions identiques ou voisines.

Compte tenu de la grande erreur sur la mesure de l'épaisseur des rubans, nous n'avons pas pu comparer nos résultats de résistivité avec la littérature. Par contre, pour le PTA qui est indépendant de la géométrie de l'échantillon, nous avons comparé nos résultats avec ceux de la littérature pour des compositions identiques ou voisines aux nôtres.

### 3-5- Fe<sub>82</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>16</sub>

Sur la figure 13 nous présentons la structure de l'alliage Fe<sub>82</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>16</sub> mesurée par diffraction de rayon X par Maslov et al. [21]. La mesure suit l'évolution de la structure d'un ruban amorphe porté à 420 °C en fonction du temps. On observe la transformation progressive d'un état amorphe vers un état polycristallin avec un premier et deuxième pic de l'intensité diffusée devenant de plus en plus intenses et de plus en plus étroits. D'autres pics, non présents à l'état amorphe apparaissent.

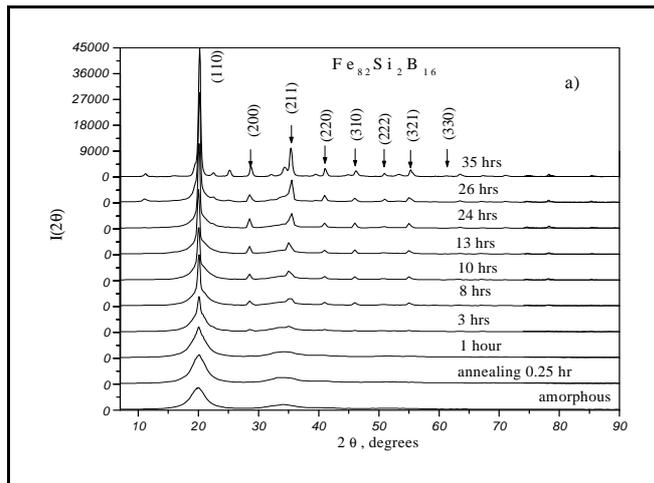


Figure 13 : Facteur de structure du  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_2\text{B}_{16}$  en fonction du temps à  $420^\circ\text{C}$ .

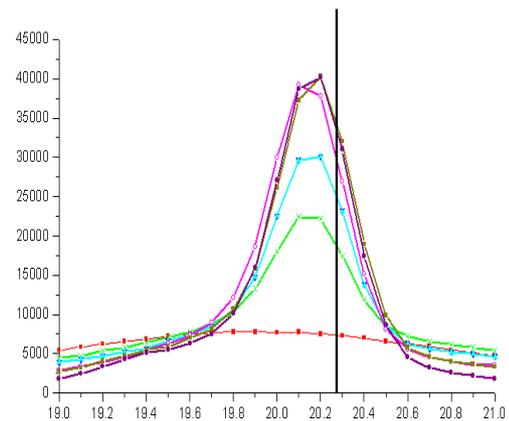


Figure 14 : Premier pic du facteur de structure du  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_2\text{B}_{16}$  en fonction du temps à  $420^\circ\text{C}$ .

Nous avons reporté sur la figure 14 l'évolution du premier pic en fonction du temps. On y constate que la structure se stabilise au bout d'environ 24 H. Il est aussi clair que le maximum du pic de l'intensité diffusée se déplace vers les plus grands angles lors de la cristallisation (de 19.8 à 20.2 degrés). Si le pic principal se stabilise au bout de 24h, on voit néanmoins apparaître des petits pics supplémentaires entre 24 et 36 H après le début de l'expérience.

#### Interprétation théorique :

On calcule la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu de métaux pur par la formule de Ziman en terme d'intégrale sur la sphère de Fermi de toutes les transitions d'un vecteur d'onde initial vers tous les vecteurs d'onde finaux possibles sous l'effet du potentiel total du milieu. Le formalisme de Ziman, par le biais de ce qu'on appelle la factorisation, permet de tenir compte de deux grandeurs rendues indépendantes, le facteur de forme qui caractérise la diffusion par chaque site ionique et le facteur de structure qui caractérise la position relative des sites diffusants. Dans la formule de Ziman, le facteur de forme est calculé par transformée de Fourier d'un « pseudopotentiel » dans le cadre de la théorie des perturbations. Ce formalisme est adapté au cas des métaux présentant une densité d'états proche de celle des électrons libres (alcalins et alcalino-terreux légers, aluminium...). La formule de Ziman a été étendue aux alliages (formule de Faber Ziman [22]) par l'introduction de facteurs de forme caractérisant chaque site diffusant et de facteurs de structure partiels. Le calcul en perturbation a été remplacé par un calcul plus exact faisant appel à la théorie de la diffusion par un potentiel dans la matière dense. Evans [23] a amélioré la formule de Ziman pour les

métaux purs et Dreirach et al. [24] ont amélioré la formule de Fabert-Ziman pour les alliages. On parle de la formule de Ziman étendue et de la formule de Faber-Ziman étendue. Le facteur de forme est remplacé par une matrice diffusion (matrice  $t$ ) exprimée en fonction des déphasages des ondelettes partielles de l'électron incident. La formule étendue permet de calculer les propriétés des métaux de valence élevée, des métaux nobles, de transition et des terres rares. Elle a été utilisée pour les métaux liquides et amorphes, mais, à notre connaissance, jamais pour les métaux cristallisés bien que Cote et al. [3,4] aient suggéré l'utilisation. Or au vu de ce qui a été rappelé ci-dessus il n'y a aucune raison théorique de ne pas appliquer ce formalisme aux métaux (poly)cristallins. La diffusion d'un électron par un ion change peu quand on passe d'un milieu amorphe à un milieu cristallisé. Par contre le facteur de structure change énormément. Des pics intenses et étroits apparaissent, mais aucune raison théorique n'empêche l'utilisation de la formule de Ziman pour les milieux cristallins pourvu que l'on tienne compte de ces modifications.

Si l'on observe les données expérimentales de résistivité et de PTA, on constate que d'énormes variations de ces propriétés apparaissent à l'état solide sans qu'une interprétation physique ne permette jusqu'à présent de les expliquer. On observe néanmoins que ces variations sont liées à un changement d'état ou de phase des milieux considérés. Parfois les résistivités augmentent, parfois elles diminuent, parfois les PTA sont positifs, parfois ils sont négatifs, parfois ils changent de valeur, parfois ils changent de valeur et de signe, parfois les variations de résistivités et de PTA sont corrélés, parfois elles ne le sont pas.

Ce qui suit est une première tentative d'interprétation, qualitativement et semi quantitativement, de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu dans le cadre de la théorie de Faber-Ziman étendue appliquée aux alliages cristallisés. Disposant de l'évolution continue de la structure depuis l'état amorphe jusqu'à l'état de polycristal, il est intéressant de la corréler à l'évolution de la résistivité et du PTA dans les mêmes conditions expérimentales.

Nous avons préparé notre échantillon amorphe dans un tube en silice fondue sous protection d'argon. Parallèlement nous avons préchauffé notre four à 420°C. Nous avons rapidement introduit le dispositif expérimental dans le four et avons immédiatement commencé nos mesures de résistivité et de PTA en fonction du temps. Les résultats sont représentés sur la figure 15. La résistivité est réduite d'un tiers passant d'environ 180 à 124  $\mu\Omega$  cm tandis que dans le même temps le PTA passe de  $-3.5\mu\text{VK}^{-1}$  à  $-9.8\mu\text{VK}^{-1}$ . Les deux grandeurs se

stabilisent après 22H pour la résistivité et 25 H pour le PTA. On observe que leur évolution est étroitement corrélée à la variation de la structure en fonction du temps.

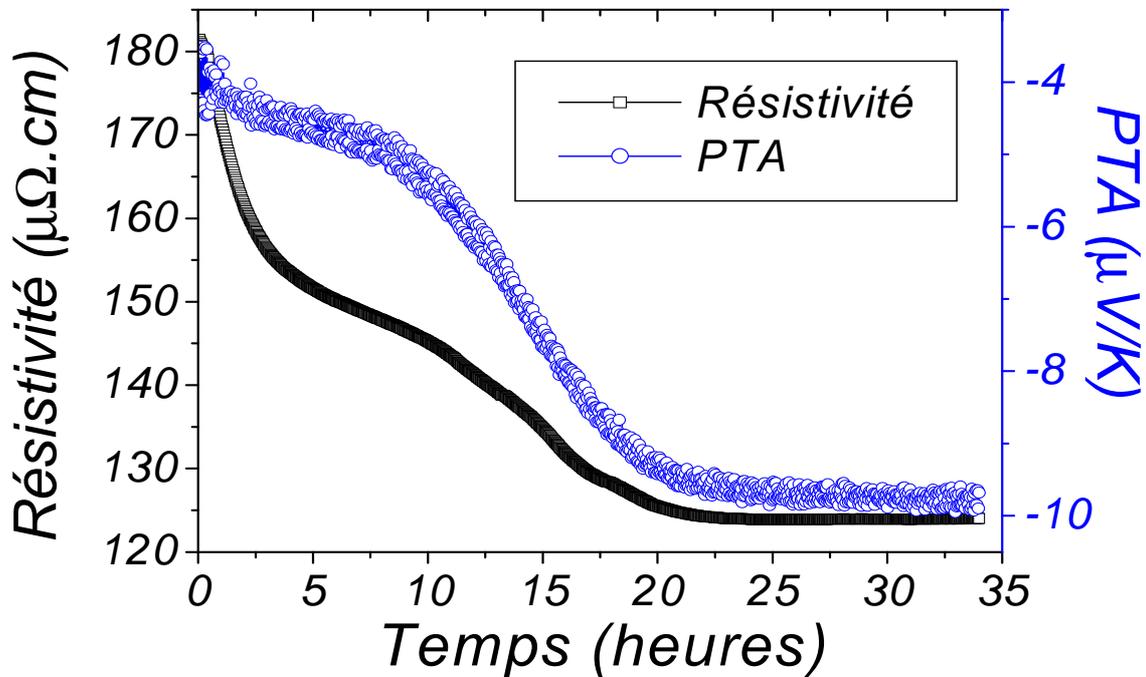


Figure 15 : Résistivité et PTA du  $Fe_{82}Si_2B_{16}$  en fonction du temps à  $420^{\circ}C$ .

L'élément clé pour interpréter les propriétés de transport est la position de  $2k_F$ , limite d'intégration dans la formule de Ziman et qui apparaît aussi au dénominateur du préfacteur comme développé par Gasser [25]. Ainsi en première approximation (celle du changement de volume atomique), on peut considérer que le carré de la matrice  $t$  des éléments ne changera que très peu au passage de l'état amorphe à l'état (poly)cristallisé (les mêmes éléments à la même concentration sont en présence). Le changement par contre sera considérable pour ce qui concerne le facteur de structure. Rappelons que dans la formule de Ziman l'intégrant est très fortement pondéré par un terme en  $q^3$ , que le carré du facteur de forme présente un minimum, voire même un nœud pour  $0.8*2k_F < q < 0.9*2k_F$ . Si le pic du facteur de structure se situe dans cette région, la résistivité sera diminuée, ce qui est apparemment le cas de l'alliage étudié. Le PTA est la dérivée logarithmique de la résistivité par rapport à l'énergie en l'énergie de Fermi. La résistivité calculée en fonction de l'énergie, est modulée par le pic du facteur de structure. Le PTA, c'est-à-dire la dérivée par rapport à l'énergie de la résistivité, en  $2 k_F$  est donc reliée au facteur de structure en  $2k_F$  [26]. Prenons l'exemple de la figure 15.

Notre alliage comprend plus de 80% de fer (valence voisine de 2) et moins de 20% de bore (valence voisine de 3). L'énergie de Fermi se situe par conséquent à droite du pic du facteur de structure à un endroit voisin de celui indiqué par le trait vertical. On observe à la fois une forte variation du facteur structure et de sa pente susceptible d'expliquer un pouvoir thermoélectrique négatif (partie décroissante du facteur de structure) et 4 fois plus important à l'état recristallisé qu'à l'état amorphe. Cette expérience est donc la première preuve expérimentale que la théorie de Faber-Ziman est susceptible d'expliquer semi quantitativement la variation du PTA (grandeur subtile s'il en est) au passage de l'état amorphe à l'état recristallisé.

**Généralisation du concept :** De manière plus générale on peut prévoir le comportement des propriétés de transport électronique au passage de l'état amorphe à l'état cristallisé et nous allons illustrer cela sur le graphique ci-dessous en ayant en mémoire la courbe de résistivité en fonction de l'énergie (Gasser [25]).

- Premier cas de figure : La limite  $2k_F$  se situe à gauche du pic du facteur de structure de l'amorphe. Cette situation apparaît quand la valence moyenne se situe entre 1 et 2, c'est à dire pour les alliages riches en métaux nobles, en métaux divalents ou en métaux de transition comprenant peu d'électrons d. Le pouvoir thermoélectrique de l'amorphe est positif ainsi que celui du polycristal.
- Deuxième cas de figure : La limite  $2k_F$  est à droite du premier pic de l'amorphe, mais à gauche du premier pic du polycristal ( $19.8 < 2\theta < 20.2^\circ$  pour notre exemple). Le pouvoir thermoélectrique de l'amorphe est faiblement négatif, celui du polycristal fortement positif.
- Troisième cas de figure (le plus fréquent) : La limite  $2k_F$  est à droite du premier pic de l'amorphe et du polycristal. Le PTA de l'amorphe est faiblement négatif tandis que celui du polycristal est fortement négatif. Cette situation concerne les métaux de transition ayant un grand nombre d'électrons d (Fe, Co, Ni) ou les métaux nobles ou divalents ou les autres métaux de transition (petit nombre d'électrons d) alliés à des polyvalents apportant au moins 3 électrons de conduction.

- Quatrième cas de figure : La limite  $2k_F$  est très à droite du premier pic de l'amorphe et du polycristal. Le PTA ne change pratiquement pas (état métallique avec un nombre d'électrons de conduction supérieur à 3-4)

L'interprétation de la résistivité est plus complexe dans la mesure où la résistivité une intégrale pondérée par  $q^3$  et dont le pré-facteur est en  $k_F^{-6}$ .

- Premier cas de figure :  $2k_F$  se situe à gauche du pic du facteur de structure de l'amorphe. Le facteur de structure du polycristal étant inférieur à celui de l'amorphe, la résistivité du polycristal est inférieure à celle de l'amorphe.
- Deuxième cas de figure : La limite  $2k_F$  est à droite du premier pic de l'amorphe, mais à gauche du premier pic du polycristal ( $19.8 < 2\theta < 20.2^\circ$  pour notre exemple). La résistivité du polycristal varie très fortement avec  $2k_F$ , une augmentation faible du pourcentage de polyvalent de l'alliage est susceptible d'augmenter fortement la résistivité à l'état polycristallin qui est supérieure à celle de l'état amorphe.
- Troisième cas de figure (le plus fréquent) : La limite  $2k_F$  est à droite du premier pic de l'amorphe et du polycristal. Une forte diminution de la résistivité du polycristal avec le pourcentage de métal polyvalent est attendue.
- Quatrième cas de figure : Pour des valences moyennes supérieures à environ 2.5 on s'attend à une résistivité du polycristal devenant inférieure à celle de l'amorphe.

D'un point de vue quantitatif, Giordanengo et al. [26] ont développé une expression approchée où apparaît explicitement que le PTA est une fonction linéaire de la valeur du facteur de structure en  $2k_F$  (expression 8). On constate sur la figure 15 que si  $2k_F$  se situe à l'endroit indiqué par la barre verticale, la valeur du facteur de structure en  $2k_F$  est 3 fois plus importante pour l'alliage cristallisé que pour l'amorphe. De manière concomitante, le PTA de cet alliage passe de -4 à -10  $\mu V / K$ . Le signe négatif apparaissant du fait que la valeur de  $2k_F$  se situe sur la partie décroissante du pic du facteur de structure (cf. discussion Gasser [25]). Il nous semble par conséquent que ceci est la première preuve expérimentale de la validité de la formule de Ziman pour les corps cristallisés.

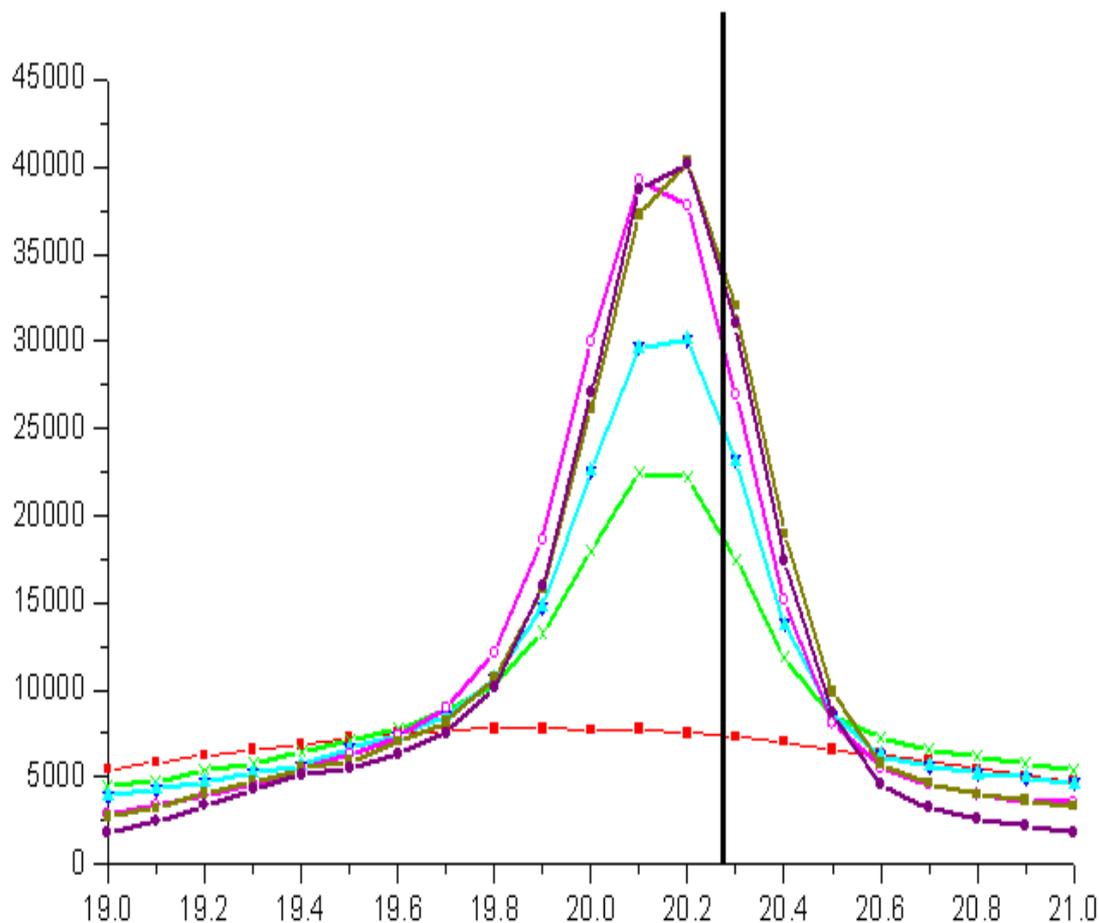


Figure 16 : Premier pic du facteur de structure du  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_2\text{B}_{16}$  en fonction du temps à  $420^\circ\text{C}$ .

#### **4- Conclusion :**

Nous avons mesuré la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu de quelques échantillons amorphes sous forme de rubans. Le système de mesure étant initialement conçu pour les métaux et alliages liquides, nous l'avons adapté aux solides en gardons la même précision.

La grande sensibilité des propriétés de transport électronique aux changements de structure nous a permis de trouver les transitions de phase où les amorphes passent de l'état désordonné à l'état cristallin qui se traduit par un brusque changement dans la valeur de la résistivité et du PTA en fonction de la température.

Nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature, les légères différences peuvent être dues à la mesure de l'épaisseur du ruban, à la composition qui n'est pas identique ou enfin au procédé d'élaboration.

- [1] Calvo-Dahlborg M, Ruppert JM, Tabachnikova ED, Bengus VZ, Dahlborg U, Haussler F, Sidorov VE, Popel PS ; J. Phys. IV France 11 (2001) 41.
- [2] Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M., Popel P.S., Sidorov V.E.; Eur. Phys. B **14** (2000) 639.
- [3] Cote PJ, Meisel LV ; Phys. Rev. B 20 (1979)8, 3030-3035.
- [4] Meisel LV and Cote PJ ; Phys. Rev. B 15 (1977)6, 2970-2973.
- [5] Li H, Wang W, Chen H, Deng JF ; Journal of Non-Crystalline Solids 281 (2001) 31-38.
- [6] Jiaquiang J, Yating W, Lei L, Bin S, Weubin H, Materials letters 59 (2005) 1665-1669.
- [7] Grandjean A and Limoge Y ; Acta Matter. Vol 45 N4 (1997) 1585-1598.
- [8] Altonian Z, Foiles CL, Muir WB, Strom-Olsen JO ; Phys. Rev. B 27 (1983) 4, 1955-1958.
- [10] Willncker R, Wittmann K, Gorler GP ; Journal of Non Crystalline Solids 156-158 (1993) 450-451.
- [9] Haruyama O, Annoshita N, Nishiyama N, Kimurah HM, Inoue A; Materials Science and Engineering 375-77 (2004) 288-291.
- [11] Tuinstra P, Peter A, Duine and Jilt Sietsma ; Journal of Non Crystalline Solids, 156-158 (1993) 519-522.
- [12] Granovsky A, Vasiliera R ; Journal of Magnetism and Magnetic Materials ; 161 (1996) 195-198.
- [13] Allia P, Baricco M, Tiberto P, Virai F ; Journal of Non Crystalline Solids, 156-158 (1993) 585-588.
- [14] Van Zytveld JB ; Colloque C8, Tome 41 (1980) C8-503.
- [15] Kumar SP and Nair K ; Journal of Materials Processing Technology 56 (1996) 511-520.
- [16] Keong KG, Sha W, Malinov S ; Materials Science and engineering A, 365 (2004) 212-218.
- [17] Brauer S, Strom-Olsen JO, Sutton M, Yang YS, Zaluska A ; Phys. Rev. B ; 45 (1992) 14.
- [18] Pekala M, Jachimowicz M, Fadeeva VI, Matyja H, Grabias A ; Journal of Non Crystalline Solids, 287 (2001) 380-384.
- [19] Toth J, Bakonyi I, Hilscher G; Europhysics Letter ; 24 (1993) 379-383.
- [20] Waseda Y.; The structure of non cristalline materials (Mc Graw Hill Int.Book Company (1980)).
- [21] Maslov VV, Nosenko VK, Brovko AP, Zelinskaya GM, Mashira VA; Metallofizika Novejshie Tekhnologii; 24 (2002) 11; 1509-1523.
- [22] Faber T.E. et Ziman J.M. ; Phil. Mag. 11 (1965) 153.
- [23] Evans R., Greenwood D.A. et Lloyd P.; Phys. lett 35A (1971) 57.
- [24] Dreirach O., Evans R., Güntherodt H.J. et Künzi U.; J. Phys. F: Metals 2 (1972) 709.

[25] Gasser J-G; J. Phys: Condens. Matter 20; 114103 (2008) 14.

[26] Giordanengo B, Ben Moussa A, Makradi A, Chaaba H and Gasser J-G ; J. Phys.: Condens. Matter 12 (200) 3595-3604.

# Chapitre VII : Propriétés de transport électronique d'alliages liquides, qui à l'état solide sont des quasi-cristaux. Cas du ternaire Mg-Ga-Zn<sup>5</sup>.

## **1- Introduction**

## **2- Mode opératoire**

2-1- Difficulté de la mesure

2-2- Variante de la méthode des petites variations de température

2-3- Préparation de l'alliage

2-4- Dispositif de mesure

## **3- Nos résultats**

## **4- Discussion**

## **5- Conclusion**

### **1- Introduction :**

Les quasi-cristaux sont des matériaux solides possédant une géométrie n'obéissant pas aux règles classiques de la cristallographie. De ce fait, ils n'ont pas d'ordre à longue distance. Cette particularité de leur structure les rend intéressants à analyser du point de vue de transport électronique. Le pouvoir thermoélectrique absolu des quasi-cristaux prend des

---

<sup>5</sup> Le pourcentage est en atomique

valeurs surprenantes. Il varie fortement suivant la composition du quasi-cristal et peut passer par des valeurs négatives de l'ordre de -20 à des valeurs positives de l'ordre de +45  $\mu V / K$  pour un changement de composition de 1% pour le ternaire  $Al_{62,5}Cu_{26,5}Fe_{11}$  à température ambiante [1]. Ils peuvent être utilisés comme matériaux thermoélectriques.

Les quasi-cristaux sont en général produits par refroidissement ultra rapide de la phase liquide par la même méthode que les amorphes. Ils peuvent parfois être produits par refroidissement lent [2]. D'un point de vue expérimental, la plupart des quasi-cristaux comportent au moins un métal très corrosif (Mg, Mn, Al...) et de ce fait aucune expérience de transport électronique n'a été publiée à notre connaissance à l'état liquide. Pour le ternaire Mg-Zn-Ga, seule la composition  $Mg_{36}Ga_{24}Zn_{40}$  est identifiée comme quasi-cristalline par refroidissement lent de 1°C/min [3]. Mizutani et al. [4] ont mesuré le pouvoir thermoélectrique des alliages solides jusqu'à 300°C en fonction de la concentration [4].

La composition  $Mg_{39,5}Ga_{20,5}Zn_{40}$ , qui peut être quasi-cristalline suivant le mode de refroidissement, a été choisie pour l'étude du PTA. La présence de 40% de magnésium complique la mesure. En effet nos cellules en quartz ne peuvent pas être utilisées compte tenu de leur forte réaction avec ce métal. Le pourcentage élevé de zinc qui fond à 420°C et qui a une forte tension de vapeur (température d'ébullition 900°C) été un problème supplémentaire.

## **2- Mode opératoire :**

### **2-1- Difficulté de la mesure :**

La difficulté à travailler avec des alliages qui composent les quasi-cristaux est évidente. La présence à haute concentration de métaux très corrosifs nous oblige à abandonner les techniques classiques de mesure.

Pour les mesures de PTA, on doit disposer l'alliage dans une cellule et on doit tremper deux électrodes dans deux zones isothermes de l'alliage. La température de l'une de ces zones peut être variée grâce à un élément chauffant auxiliaire. Avec des rampes de chauffe de 0.5°C par

minute et pour plusieurs cycles thermiques, une expérience peut durer des jours. Dans ces conditions, pour le ternaire Mg-Zn-Ga, le choix du matériau constituant la cellule se limite au nitrure de bore et celui des électrodes au tungstène pur et tungstène avec 26% de rhénium.

Nous avons utilisé deux techniques de mesure : La méthode des petites variations de température (décrite au chapitre 2) et sa variante (décrite ci-dessous).

### 2-2- Variante de la méthode des petites variations de température :

Cette variante utilise le même principe de mesure que la méthode des petites variations de la température à la seule différence que la température est mesurée dans la cellule et non pas à l'endroit où l'électrode est trempée (figure 1). Il existe un gradient de température entre les deux points de mesure (de potentiel et de température). Néanmoins, si la variation de température au contact tungstène-métal était la même que dans la cellule en nitrure de bore, le résultat serait correct. Ceci nous ramène à la difficulté technologique de rapprocher au maximum les quatre électrodes.

Cette méthode a été utilisée par Bath [5] et nécessite un travail soigné et rigoureux. Son utilisation dans la mesure du pouvoir thermoélectrique des métaux trop corrosifs ou à très haute température comme le manganèse est inévitable car seul le tungstène pur n'est pas attaqué par le liquide.

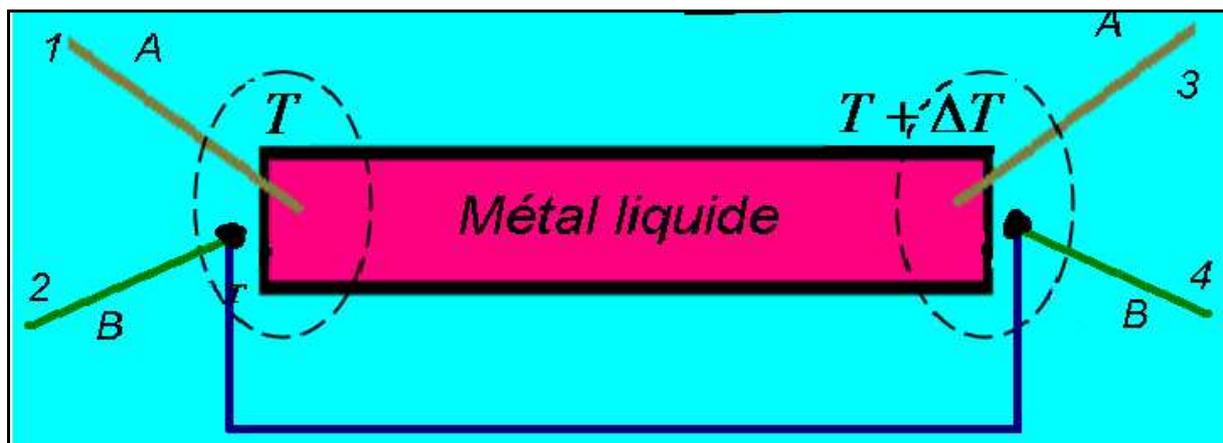


Figure 1 : Principe de mesure de la variante de la méthode des petites variations de température.

### 2-3- Préparation de l'alliage :

Pour avoir un alliage homogène trois conditions doivent être satisfaites : il faut atteindre la température de fusion de tous les corps purs constituant l'alliage. Il faut ensuite maintenir

cette température un certain temps. Enfin, il faut trouver un moyen de brassage pour s'assurer que l'alliage est bien homogène. Dans certaines conditions, des cycles thermiques successifs sont indispensables.

Le ternaire se compose du gallium (liquide à 29°C), du zinc qui fond à 420°C et qui a une tension de vapeur élevée et du magnésium qui fond à 650°C et qui est l'un des métaux les plus réactifs qui soient.

Nous avons utilisé trois méthodes de préparation de l'alliage :

Dans la première, nous avons mis les grains des métaux purs dans la cellule en nitrure de bore suivant leurs densités. Le gallium est placé en haut de la cellule. En fondant à 29°C, il commence à dissoudre le zinc et le magnésium.

Dans la seconde, nous avons mis les grains des corps purs dans un creuset en alumine ouvert. L'ensemble est mis dans un gros tube en inox. Nous avons chauffé l'alliage à 700°C en brassant le liquide avec une perle en alumine sous protection d'argon.

Dans la troisième, l'alliage est préparé dans un tube en quartz. Le brassage est assuré grâce à des variations de pression. Néanmoins, la température et la durée de cette opération sont limitées en raison de la réactivité de l'alliage. Un chalumeau à gaz assure un chauffage rapide. On a pu obtenir un alliage à la fois homogène et propre. Cette technique nous semble être la meilleure.

#### 2-4- Dispositif de mesure :

Pour les mesures avec la méthode classique des petites variations de températures, nous avons utilisé des électrodes en tungstène pur et en tungstène avec 26% de rhénium étalonnés par rapport au platine 67 (voir chapitre 2 /étalonnage de thermocouples).

Pour les mesure avec la variante, les électrodes de tension sont en tungstène pur et les thermocouples extérieurs sont en chromel/alumel.

Les cellules sont placées dans des tubes en quartz ou en alumine permettant d'effectuer le vide ou d'appliquer une pression d'argon pur.

### **3- Nos résultats :**

Sur la figure 2 nous avons présenté le PTA en fonction de la température pour deux échantillons du ternaire de même composition  $Mg_{39,5}Ga_{20,5}Zn_{40}$  mais préparés dans des creusets différents (nitrure de bore et quartz). Ces mesures ont été effectuées avec la méthode des petites variations de température. La fusion des deux échantillons commence à la même température (environ  $340^{\circ}C$ ). Une fois à l'état liquide, les courbes sont superposées. Cela signifie que les deux échantillons ont la même composition et que la préparation dans un tube en quartz n'affecte pas sensiblement la mesure pourvu que cette préparation soit suffisamment rapide. Par contre, compte tenu de la préparation différente de l'alliage, à l'état solide le PTA est différent d'environ  $4 \mu V / K$ .

Nous avons réalisé une troisième mesure avec un échantillon préparé dans un creuset en alumine avec la variante de mesure de PTA. Les courbes sont représentées sur la figure 2. Les valeurs se superposent à l'état solide, par contre elles diffèrent de 2 à  $5 \mu V / K$  à l'état liquide par rapport aux mesures avec la méthode classique qui montre ainsi les limites de cette variante.

Pour chaque nouvelle expérience, des thermocouples nouveaux ont été utilisés. Tous les dominos et les perles ont été changés.

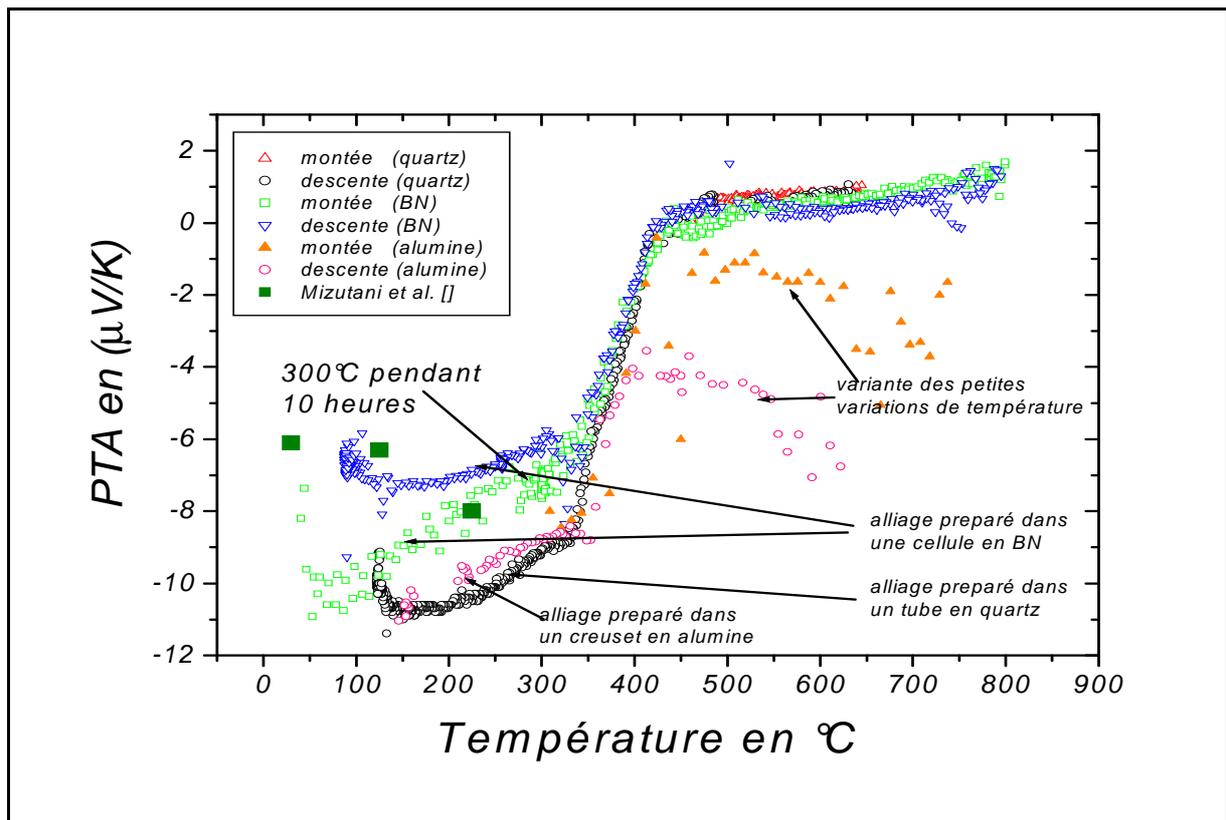


Figure 2 : PTA du ternaire  $Mg_{39,5}Ga_{20,5}Zn_{40}$  en fonction de la température.

#### **4- Discussion :**

A l'état solide, nos mesures sont du même ordre de grandeur que celles de Mizutani et al. [4], par contre la dépendance en température est différente. Mizutani effectuait ses mesures sur un quasi-cristal tandis que nous travaillions sur un alliage solidifié lentement à partir d'une composition en moyenne identique à celle du quasi-cristal. Une première conclusion pourrait être que l'état quasi-cristallin a un effet sur la dépendance en température mais que l'ordre de grandeur du PTA est voisin. A l'état fondu, les mesures conduisent à des résultats voisins dès lors que l'on utilise deux électrodes trempant dans l'alliage liquide.

Le pouvoir thermoélectrique change notablement à la fusion puisqu'il passe d'une valeur négative de  $-9 \mu V / K$  à une valeur faiblement positive (de 0 à  $1 \mu V / K$ ). Sans faire de calculs numérique avec la formule de Ziman, on peut rappeler que les divalents présentent une valeur faiblement positive du PTA. ( $0.2 \mu V / K$  pour le zinc et  $1.6 \mu V / K$  pour le magnésium). Le ternaire comporte 80% de métal divalent pour 20% de métal trivalent. On peut par conséquent conclure que l'existence d'un état quasi-cristallin à l'état solide semble totalement oubliée une fois fondu, pour l'alliage  $Mg_{39,5}Ga_{20,5}Zn_{40}$ .

## **5- Conclusions :**

Nous avons développé des cellules en nitrure de bore permettant d'obtenir des résultats reproductible de PTA avec des métaux chimiquement très actifs à des températures élevées.

Il n'existe aucun travail publié à ce jour sur le PTA d'alliages liquide Mg-Ga-Zn dont la composition correspond à des quasi-cristaux à l'état solide. Nos résultats sont a priori intéressants et doivent être confirmés par des mesures de résistivité et de PTA d'alliages de compositions voisines.

- [1] FS Pierce, FS Bancel, BD Biggs, Q Guo and SJ Poon ; Phys. Rev. B 47 ; 10 (1993) 5670
- [2] RN Singh, F Sommer ; Rep. Prog. Phys. 60 (1997) 57-150.
- [3] P Jelen, M Surowiec ; Journal of Crystal Growth ; 261 (2004) 581-589
- [4] U Mizutani, Y Sakabe, T Matsuda ; J. Phys. : Condens. Matter 2 (1990) 6153-6167.
- [5] A Bath, Thèse de l'université de Metz (1983).

## Conclusion générale

Ce travail de thèse porte essentiellement sur le transport électronique de matériaux liquides et solides en corrélation avec d'autres propriétés physiques telles que la tension superficielle, la masse volumique, l'angle de mouillage et l'analyse thermique différentielle.

Dans un premier temps, nous avons vérifié les résultats expérimentaux de chercheurs pensant avoir mis en évidence des transformations de phase à l'état liquide par la mesure de changements anormaux de la résistivité de liquides. Nous avons observé des phénomènes analogues mais une analyse très détaillée a pu attribuer la cause de ces anomalies à des « dégazages » dus très probablement à des décompositions d'oxydes ou d'hydroxydes à haute température. Par ailleurs, nous avons pu montrer que dans certaines conditions, il était très difficile d'obtenir un alliage homogène en concentration. Nous ne remettons cependant pas en cause le fait que des cycles thermiques à des températures différentes puissent permettre d'obtenir des matériaux solidifiés différents.

Nous avons étudié le transport électronique du bismuth, de l'indium et des alliages bismuth-indium. Nos résultats expérimentaux confirment, complètent et précisent les résultats de la méthode sans électrodes de Takeuchi. Pour les corps purs, nous avons calculé les propriétés de transport électronique. Nous avons montré en utilisant la formule de Ziman étendue, que la résistivité calculée avec 3 électrons de conduction pour le bismuth donne des résultats en excellent accord avec l'expérience contrairement à l'hypothèse de 5 électrons couramment employée. Le résultat est conforté par les densités d'états expérimentale et calculée qui montrent une séparation (gap) entre la bande s et p d'environ 3eV. Pour l'alliage, nous avons calculé les résistivités en fonction de la concentration en bismuth en utilisant le formalisme de Faber-Ziman. Nos résultats théoriques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales à condition d'utiliser la valence 5 pour le bismuth dans l'alliage en contradiction avec nos résultats pour le bismuth pur. La contradiction apparente est levée dès lors que l'on prend en considération la densité d'états de l'alliage pour laquelle le gap peut être comblé par l'ajout d'indium.

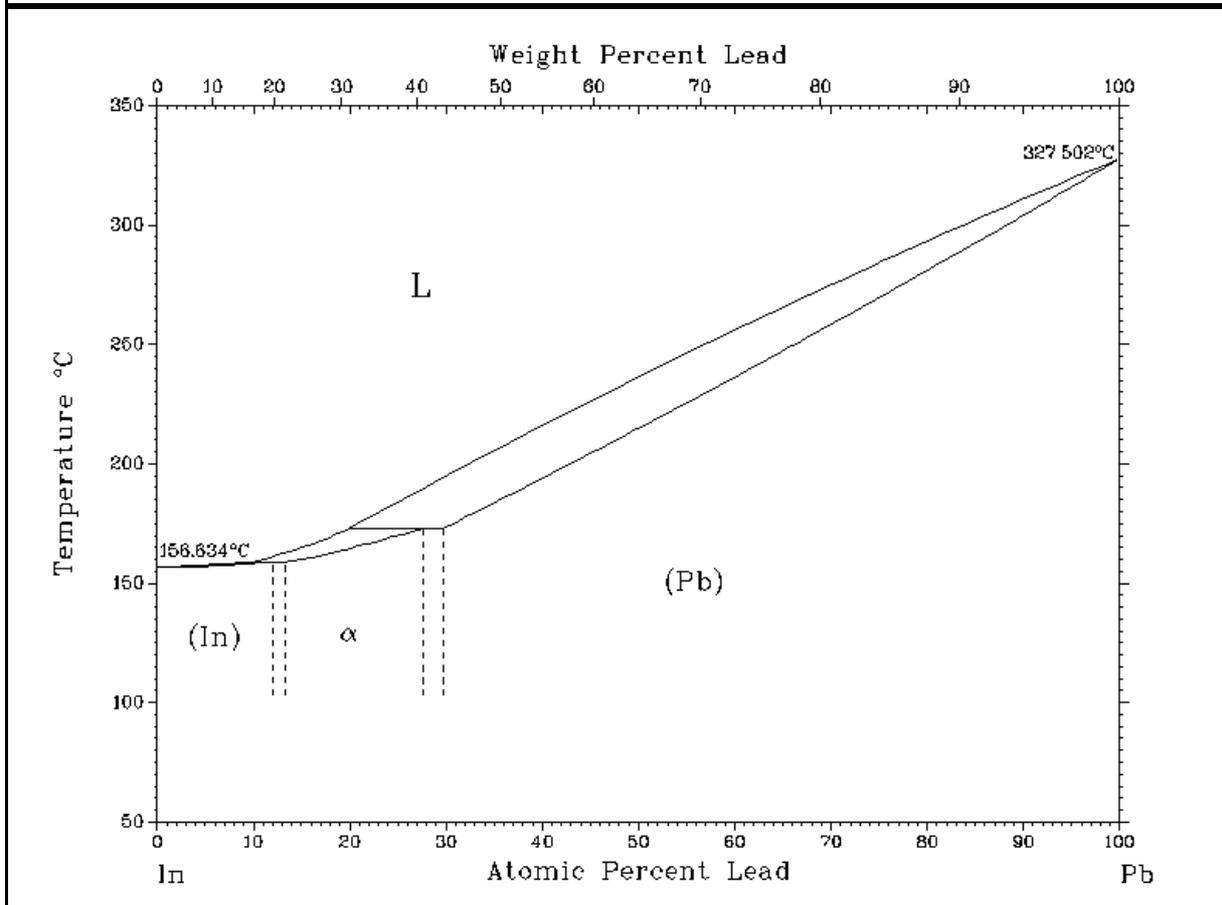
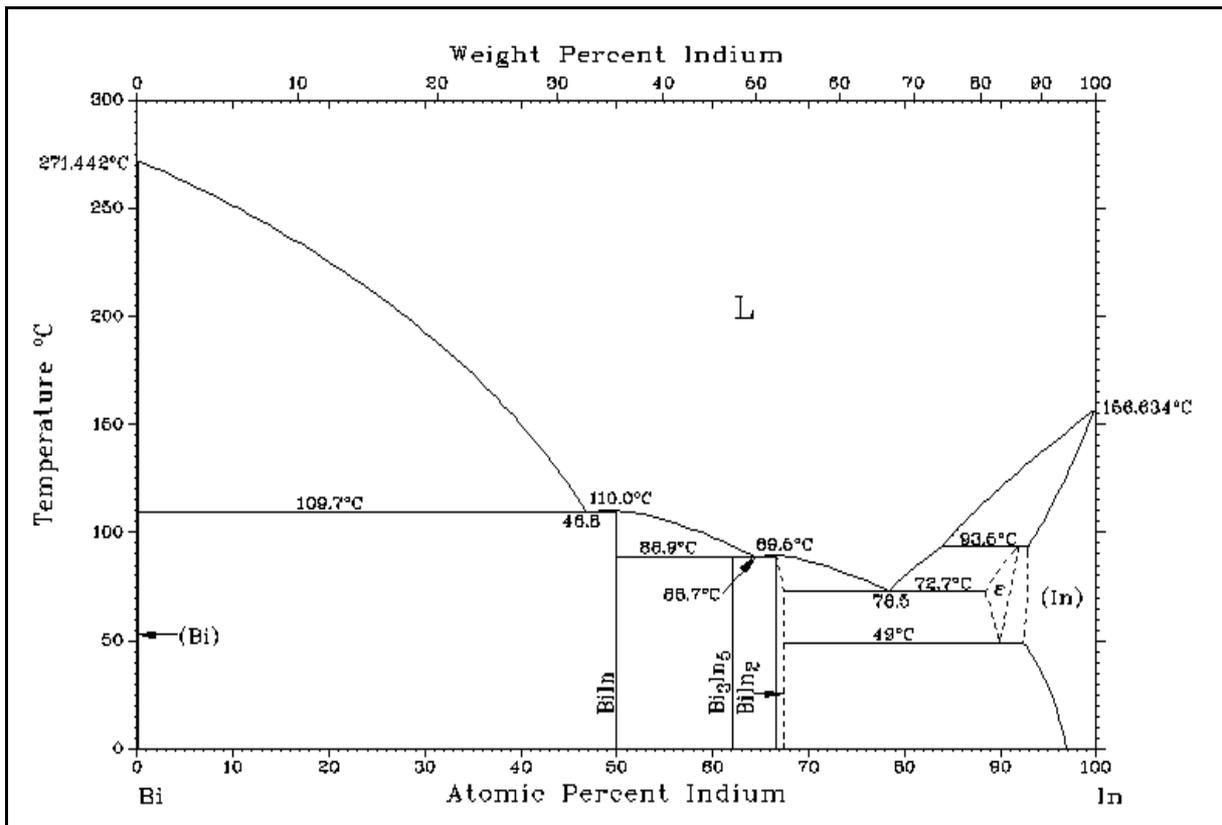
Nous avons comparé les propriétés physiques des nouvelles soudures sans plomb avec celles de la soudure traditionnelle. Nous avons déterminé la conductivité électrique et thermique de

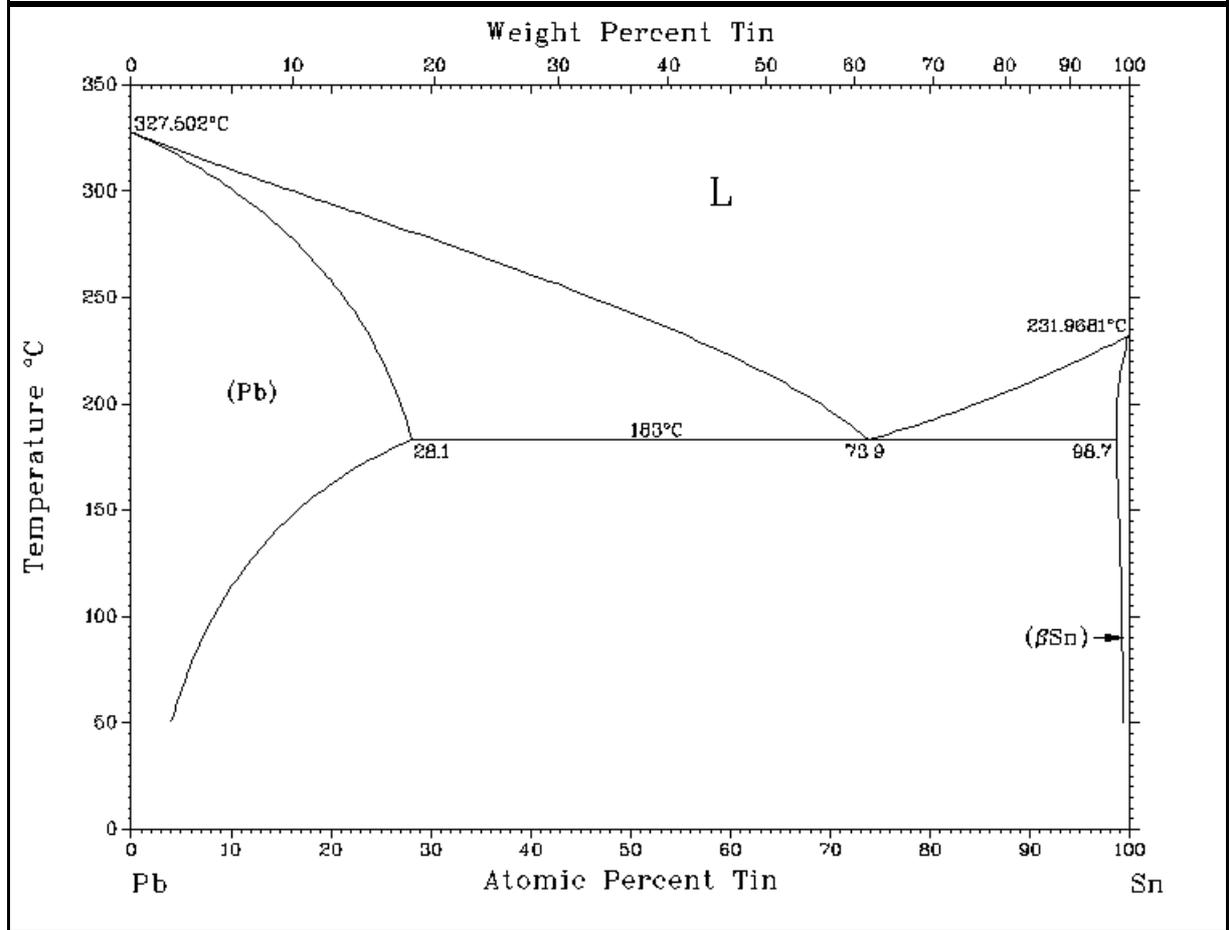
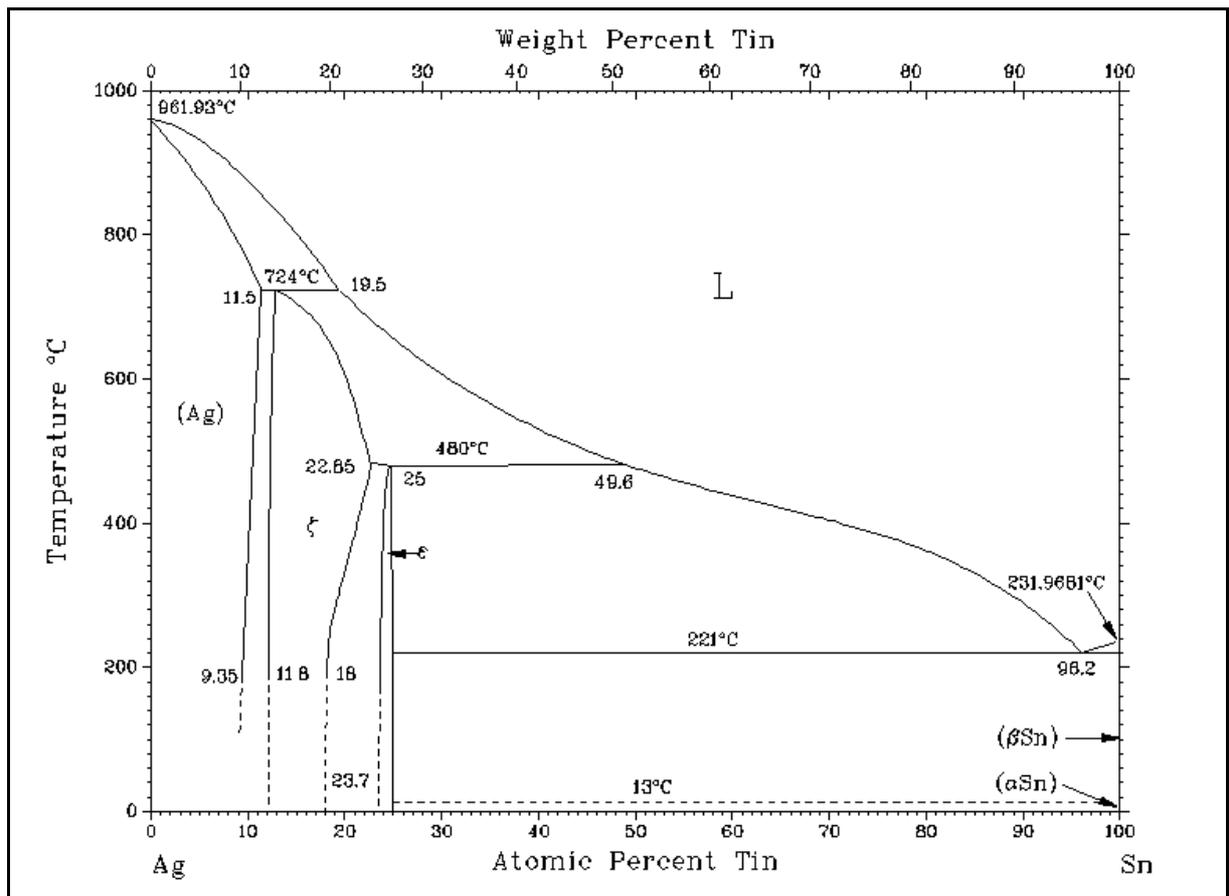
ces alliages et nous avons montré que les caractéristiques électrique et thermique de ces nouvelles soudures sont meilleures que celles des soudures avec plomb. Nous avons ensuite mesuré la tension superficielle, la masse volumique, l'angle de contact et la température de fusion de ces mêmes alliages en fonction de la température. L'effet de l'addition de bismuth, d'indium ou de germanium n'a pas d'effet significatif sur la tension superficielle et la masse volumique. Par contre, l'ajout de bismuth améliore le mouillage sur les substrats en cuivre et en nickel. L'addition d'indium permet de réduire la température de fusion d'environ 10°C (sur 40°C). Les trois alliages que nous avons étudiés présentent des avantages et des inconvénients. Ils peuvent remplacer les soudures avec plomb avec des précautions.

Nous avons mesuré la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu de quelques échantillons amorphes sous forme de rubans. La grande sensibilité des propriétés de transport électroniques aux changements de structure nous a permis de matérialiser les transitions de phase où les amorphes passent de l'état désordonné à l'état cristallin. Cela se traduit par un brusque changement de la résistivité et du PTA sur les courbes résistivité et PTA en fonction de la température. Nos mesures ont été effectuées de l'état amorphe (au voisinage de la température ambiante) à 700°C. Nous avons observé la recristallisation et d'autres phénomènes (précipitation ?). Au voisinage de la température ambiante et à l'état amorphe, nos mesures coïncident avec celles d'autres auteurs. Très peu de résultats existent à température élevée. Nous avons pu montrer que le transport électronique permet de suivre les évolutions structurales, en fonction de la température et, à température constante, en fonction du temps. Il convient de plus de noter que, suivant la température, nous avons observé que parfois seule la résistivité évoluait avec le temps, parfois seul le PTA évoluait avec le temps. L'explication physique reste encore obscure.

Nous avons développé de nouvelles cellules en nitrure de bore pour les mesures sur des métaux très réactifs. Ces nouvelles cellules, nous ont permis de mesurer le pouvoir thermoélectrique d'alliage liquides qui à l'état solide forment des quasi-cristaux. A l'état solide, nous mesurons des propriétés de transport électronique voisines mais néanmoins différentes. Une transition apparaît à la fusion où les propriétés de transport sont voisines de celles prévues par la théorie. Nous en déduisons que les propriétés de transport des quasi-cristaux sont plutôt dues à la position de l'énergie de Fermi par rapport aux pics du facteur de structure qu'à des densités d'états anormales à l'énergie de Fermi.

# ANNEXE1





# ANNEXE 2



## Johnson Matthey

### Noble Metals

Orchard Road, Royston, Hertfordshire, SG8 5HE

Tel : +44 (0) 1763 253000 Fax : +44 (0) 1763 253313/253305 Email : nobleuk@matthey.com

Web Site : www.noble.matthey.com

# Certificate of Test

Certificate No: W20052

We certify that this thermo-element when matched against Platinum 67 Standard will be in accordance with the data below.

Combination  
Thermopure Platinum

Batch  
MM28038

The temperature / e.m.f. relationship of the thermocouple may be affected by slight work hardening and the wire should be re-annealed if it is required for the most precise work.

#### Additional Information

When a sample from the above batch combination was tested at 0.2 mm diameter against a Platinum 67 standard the following results were obtained (ITS 90).

<u>Reference Point (ITS 90)</u>	<u>Test e.m.f. in <math>\mu</math>V</u>
Gold (1064.18°C)	7
Palladium in air (1553.5°C)	14

Customer: Johnson Matthey SA  
JM Order Number: 3088144 / 001 & 002

Inspected by:

NM. 80

Date: 8-Feb-08

Released by:



Precious Metals Division  
Johnson Matthey Public Limited Company  
Registered Office : 40-42 Hatton Garden, London EC1N 8EE  
Registered in England No. 33774

## Liste des symboles

### Chapitre 1 :

- $k_F$  : valeur du vecteur d'onde à l'énergie de Fermi.  
 $E_F$  : Energie de Fermi.  
 $\mu$  : Potentiel chimique.  
 $\mu_e$  : Potentiel électrochimique.  
 $\tau$  : Temps de relaxation.  
 $\vec{j}$  : Densité de courant.  
 $\vec{Q}$  : Densité de flux de chaleur.  
 $\lambda$  : Conductivité thermique.  
 $\sigma$  : Conductivité électrique.  
 $\rho$  : Résistivité électrique.  
 $S$  : Coefficient de Seebeck.  
 $h$  : Coefficient de Thomson.  
 $\pi$  : Coefficient de Peltier.  
 $t(q)$  : Matrice  $t$  (matrice diffusion) caractérisant la diffusion par un potentiel « muffin tin ».  
 $u(q)$  : Facteur de forme représentant le potentiel diffusant (pseudo potentiel) dans l'espace réciproque.  
 $S(q)$  : Facteur de structure.  
 $g(r)$  : Fonction de distribution de paire.  
 $\eta_l$  : Déphasages.  
 $Z$  : Nombre d'électrons de conduction.  
 $R_C$  : Rayon du cœur.

### Chapitre 2

- PTA : Pouvoir Thermoélectrique Absolu ou coefficient de Seebeck.  
 $C$  : Constante de cellule.  
 $R_m$  : Résistance du métal.  
 $R_\epsilon$  : Résistance étalon.  
 $p$  : pente de  $V_{AA'}$  par rapport à  $V_{BB'}$ .

### Chapitre 5

- $\vec{F}_A$  : Force d'Archimède.  
 $\vec{F}_{Men}$  : Force du ménisque.  
 $g$  : Constante de gravitation.  
 $a$  : Constante capillaire.  
 $\sigma_{SL}$  : Tension interfaciale solide/liquide  
 $\sigma_{SV}$  : Tension interfaciale solide/vapeur  
 $\sigma_{LV}$  : Tension interfaciale solide/liquide (ou tension superficielle).  
 $\sigma$  : Tension superficielle.  
 $\theta$  : Angle de contact ou angle de raccordement.

### Chapitre 6

- $T_g$  : Température de transition vitreuse.  
 $T_C$  : Température de cristallisation.