Propriétés physiques de soudures sans plomb à l'état liquide et solide

Souad Mhiaoui

▶ **To cite this version:**

Souad Mhiaoui. Propriétés physiques de soudures sans plomb à l'état liquide et solide. Physique [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 2007. Français. NNT : 2007METZ055S . tel-01775382

HAL Id: tel-01775382
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775382

Submitted on 24 Apr 2018

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

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

AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

THESE

Présentée par

Souad MHIAOUI

DOCTEUR de l'UNIVERSITE PAUL VERLAINE-METZ

et de l'UNIVERSITE DE CHEMNITZ

Spécialité : Physique des Milieux Denses

PROPRIETES PHYSIQUES DE SOUDURES SANS PLOMB A L'ETAT LIQUIDE ET SOLIDE

Soutenue le 17 avril 2007

Devant la commission d'examen

B. LEGENDRE	**Professeur (Rapporteur)**	**Université de Paris XI**
J.B. SUCK	**Professeur (Rapporteur)**	**Université de Chemnitz/ILL**
J.G. GASSER	**Professeur (Directeur de thèse)**	**Université Paul Verlaine-Metz**
W. HOYER	**Professeur (Directeur de thèse)**	**Université de Chemnitz**
D. GERLICH	**Professeur (examinateur)**	**Université de Chemnitz**
T. ABOKI	**Maître de Conférences (examinateur)**	**Université de Paris VI**

Ce travail a été effectué en collaboration entre le laboratoire de Physique des Milieux Denses à l'Université Paul Verlaine-Metz et le laboratoire Professur Röntgen- und Neutroendiffraktometrie à Technische Universität de Chemnitz "TU".

Je souhaite exprimer ma plus sincère reconnaissance au 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 resteront pour moi un exemple. Qu'il soit remercié pour toute la bienveillance dont il a fait preuve envers moi.

Je ne remercierai jamais assez Pr. Dr. W. Hoyer qui a dirigé mes travaux de recherche en Allemagne à la TU Chemnitz pour son accueil chaleureux et sa gentillesse. Ses conseils avisés et la pertinence de 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 Monsieur J.B. Suck Professeur émérite de la Technische Universität de Chemnitz, Allemagne, et conseiller scientifique à l'Institut Laue Langevin de Grenoble pour avoir accepté de rapporter et de juger mon travail.

Je voudrais également remercier Monsieur D. Gerlich, Professeur à la TU Chemnitz, Allemagne pour avoir examiné mon travail.

Je suis très reconnaissante à Monsieur T. Aboki, maître de conférence à l'ENSCP de l'Université Paris VI, pour m'avoir permis d'examiner mes soudures avec le MEB. Je le remercie également d'avoir accepté de participer à la commission d'examen.

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

A Monsieur Dr. A. Makradi, 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.

Monsieur Dr. O. Enaciri et Monsieur Dr. M. Mansour méritent toute ma reconnaissance pour les nombreuses et longues discussions que nous avons eues sur le principe d'éllipsométrie et ses applications.

Mes remerciements vont à toute l'équipe technique du laboratoire, à savoir Messieurs J. Lopez, J-L. Pierrot, M. Berisha et bien sûr Monsieur J-C. Humbert, à qui je souhaite une retraite heureuse, pour leur soutien et leurs bonnes idées.

Un grand merci à tous mes amis et collègues du LPMD à Metz et Professur RND à Chemnitz pour les discutions scientifiques et les relations humaines que nous avons développées durant les années de thèse. Je citerais en particulier F. Sar qui m'a apporté son aide lors de mes travaux expérimentaux au DEA, S. El Azzouzi, N. Lahmidi, F. Knider, A. Chafi, D. Essibihi, K. Khalouk, A. Takhtoukh, N. Hassan, D. Dafri, N. Harchaoui et A. Nassour. Nos discussions drôles et animées lors de déjeuners, de pauses café, dans un bureau sont des délicieux souvenirs que je conserve de cette période.

Les mots me manquent pour remercier mes frères et mes soeurs pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Pour finir, j'aimerais exprimer ma gratitude et mes remerciements à mon mari d'avoir toujours été à mes côtés pour partager des instants parfois difficiles et pour son soutien chaleureux et financier. Je ne remercierais jamais assez les personnes les plus chères à mon coeur, c'est grâce à vous maman et papa que je suis arrivée là, merci de tout mon coeur.

Résumé

Ce travail présente une contribution à l'étude expérimentale des propriétés de transport électronique d'alliages liquides binaires et ternaires et à leur utilisation industrielle en tant que soudures. La résistivité est une sonde très sensible de l'état des matériaux. Nous l'avons utilisée pour analyser un effet d'hystérésis mis en évidence auparavant par Miller, Paces et Komarek. Nous avons mené cette étude en effectuant des cycles thermiques d'amplitude croissante pour l'alliage $Cd_{60}Sb_{40}$. M.P.K. ont attribué ce phénomène à la présence d'agrégats qui persisteraient à l'état liquide. Dahlborg et al. ont étudié récemment et mis en évidence l'influence de l'historique du bain liquide sur les caractéristiques du solide. Les propriétés d'alliages solides qui ont été chauffés (à l'état liquide) à des températures différentes, ne sont pas les mêmes. Dahlborg et al. attribuent aussi ce phénomène à l'existence d'agrégats qui se détruiraient avec la température et qui en fonction de leur présence ou de leur absence induiraient une solidification de grains suivant des tailles et des phases différentes. Nous avons confirmé l'existence de ce phénomène et proposé une autre explication.

Dans une première étape, nous avons mesuré avec une cellule en verre de silice verticale la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A.) de l'alliage $Cd_{1-x}Sb_x$ en fonction de la température et de la concentration puis nous en avons déduit la conductivité thermique. L'interprétation des résultats expérimentaux sur l'ensemble du diagramme de phase du système étudié a été faite au moyen de la théorie de Faber-Ziman en utilisant des pseudopotentiels locaux et des facteurs de structure de sphères dures. Nous avons pu interpréter quantitativement, pour la première fois à notre connaissance, la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu de l'antimoine liquide. Pour cela, nous avons introduit un facteur de correction suggéré par Mott que nous avons rendu dépendant de l'énergie. Nous avons confirmé qu'au milieu du diagramme de phase persistait une réminiscence de caractéristiques de l'état semiconducteur du solide, disparaissant totalement au-dessus de 760°C.

Dans une deuxième étape, nous nous sommes intéressés aux problèmes posés par le remplacement de soudures traditionnelles (étain - plomb) par des soudures sans plomb

(étain - argent - cuivre..). Ce travail est effectué en collaboration entre l'université de Metz, et l'université de Chemnitz. Une soudure doit bien conduire l'électricité et bien dissiper la chaleur. A Metz, nous avons mesuré la résistivité (la conductivité électrique) et le P.T.A. des soudures ($Sn_{95,3}Ag_4Cu_{0,7}$; $Sn_{96}Ag_4$; $Sn_{60}Pb_{40}$; $Sn_{97}Cu_3$; $Sn_{90}Pb_{10}$; $Sn_{96,5}Ag_{3,5}$; $Sn_{95}Sb_5$), et en avons déduit la conductivité thermique en fonction de la température en employant les relations entre les coefficients de transport électronique. A l'état liquide et solide, les conductivités thermique et électrique des soudures sans plomb sont meilleures que celles des soudures avec plomb, ce qui est souhaité.

Pour réaliser une bonne soudure, il est nécessaire que celle ci "coule" bien et "mouille" bien le substrat (circuit imprimé). Nous avons mesuré la densité mais aussi la tension superficielle et la tension interfaciale qui caractérisent la "mouillabilité" et la remontée capillaire. Nous avons pu comparer la mouillabilité de différentes soudures sur différents substrats dans des conditions de laboratoire (métaux très purs sous vide et atmosphère contrôlée) et des conditions industrielles (soudures industrielles à l'air et avec flux). Nous avons également réalisé des mesures de viscosité pour les compositions de soudures sans plomb les plus aptes à remplacer la soudure traditionnelle et avons vérifié l'influence d'une très faible quantité de nickel sur la viscosité des soudures sans plomb caractérisée par une fusion pâteuse. Pour pouvoir faire des observations métallographiques, nous avons mis au point une technique de mélange de poudre nanocristalline avec de la soudure sans plomb. Ces soudures sont observées avec différents microscopes et sont brièvement commentées.

Mots clés : résistivité, pouvoir thermoélectrique absolu, conductivité thermique, brasure, soudure, soudure sans plomb, métaux liquides, solidification, densité, tension superficielle, tension interfaciale, mouillabilité, viscosité.

Abstract

This work presents a contribution to the experimental study of the electronic transport properties of binary and ternary liquid alloys and to their industrial use as solders. The resistivity is a very sensitive probe of the state of materials. We used it to analyze a hysteresis effect highlighted before by Miller, Paces and Komarek. We undertook this study by carrying out thermal cycles of increasing amplitude for the $Cd_{60}Sb_{40}$ alloy. Miller Paces and Komarek allotted this phenomenon to the presence of aggregates which would persist in the liquid state. Dahlborg and al. recently studied and highlighted the influence of the history of the liquid bath on the characteristics of the solid. The solid alloy properties are different when the liquid alloy has been heated at different temperatures. Dahlborg and al. allot also this phenomenon to the existence of aggregates which would be destroyed with temperature and which according to their presence or their absence would induce a solidification of grains with different sizes and different phases. We confirmed the existence of this phenomenon and proposed another explanation.

In a first stage, we measured with a vertical silica glass cell, the resistivity and the absolute thermoelectric power (ATP) of $Cd_{1-x}Sb_x$ alloys according to temperature and to concentration, then we deduced thermal conductivity from them. The interpretation of the experimental results over the whole phase diagram of the studied system was made by mean of the Faber-Ziman theory by using local pseudopotentials and hard spheres structure factors. We could interpret quantitatively, for the first time to our knowledge, the absolute thermoelectric power of liquid antimony. For that, we introduced a correction factor suggested by Mott that we made dependent on energy. We confirmed that in the medium of the phase diagram persisted reminiscence of characteristics of the solid semiconductor state, disappearing completely above 760°C.

In a second step, we were interested in the problems arising from the replacement of traditional solders (tin - lead) by lead free solders (tin - silver - copper). This work is carried out in collaboration between the Metz University, and the Chemnitz University. A solder must conduct electricity well and dissipate heat well. In Metz, we measured the

resistivity (electric conductivity) and the ATP of the solders ($Sn_{95.3}Ag_4Cu_{0.7}$; $Sn_{96}Ag_4$; $Sn_{60}Pb_{40}$; $Sn_{97}Cu_3$; $Sn_{90}Pb_{10}$; $Sn_{96.5}Ag_{3.5}$; $Sn_{95}Sb_5$), and deduced from them thermal conductivity according to temperature by employing the relations between the electronic transport coefficients. In the liquid and solid state, thermal and electrical conductivities of the lead free solders are better than those of tin-lead solders, which is wished.

To carry out a good solder, it is necessary that it "runs" well and "wets well" the substrate (printed circuit). We measured the density but also the surface tension and the interfacial tension which characterize wetting, spreading and the capillary increase. We could compare the wetting of various solders on various substrates under laboratory conditions (very pure metals under vacuum and controlled atmosphere) and industrial conditions (industrial solders in air and with flux). We also carried out viscosity measurements for the compositions of the lead free solders ready to replace the traditional solder and checked the influence of a very small quantity of nickel on the viscosity of the lead free solders characterized by a pasty solidification. To be able to make metallographic observations, we developed a technique of mixing nanocristalline powder with lead free solders. These solders are observed with various microscopes and are briefly commented.

Key words : resistivity, absolute thermoelectric power, thermal conductivity, soldering brazing, lead free solders, molten metals, solidification, density, surface tension, interfacial tension, wetting, spreading, viscosity.

Table des matières

Introduction générale **11**

I Etude fondamentale des propriétés de transport des métaux et alliages liquides **14**

1 Principe et techniques expérimentales de mesures des propriétés de transport électronique **15**

1.1 Introduction 15

1.2 Mesure de la résistivité 16

1.3 Pouvoir thermoélectrique absolu 17

1.3.1 Rappel sur les phénomènes thermoélectriques 17

1.3.2 Applications des effets thermoélectriques 20

1.3.3 Méthodes de mesure du P.T.A. 20

1.3.4 Principe de la méthode employée 22

1.4 Cellule de mesure 25

1.5 Le four 26

1.6 Dispositif de vide pression 27

1.7 Chaîne de mesure 28

1.8 Préparation et déroulement de la manipulation 29

1.9 Incertitude 29

1.9.1 Incertitude sur la mesure de la résistivité 29

1.9.2 Incertitude sur la mesure du P.T.A. 31

2 Théorie **33**

2.1 Introduction 33

2.2 Aspects macroscopique 34
2.3 Aspect microscopique 37
2.3.1 Equation de Boltzmann 37
2.3.2 Calcul du temps de relaxation 38
2.3.3 Coefficients de transport 39
2.4 Liquides et amorphes 40
2.4.1 Temps de relaxation 40
2.4.2 Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu '**P.T.A.**' 41
2.5 Semi-métaux 44
2.5.1 Introduction 44
2.5.2 Modèle de Mott : transition semiconducteur-métal 44
2.6 Modélisation des potentiels dans les métaux 45
2.6.1 Régime de diffusion 45
2.6.2 Notion de pseudopotentiel 46
2.7 Modèles de Potentiel 47
2.7.1 Potentiel de Heine et Abarenkov (H-A) 47
2.7.2 Potentiel d'Ashcroft 48
2.8 Ecrantage 49
2.9 Matrice "t" 50
2.10 Calcul des déphasages 50
2.10.1 Construction du potentiel de Muffin-tin 50
2.10.2 Calcul de l'énergie de Fermi 52
2.11 Structure 54
2.11.1 Fonction de distribution radiale ou fonction de corrélation de paire 54
2.11.2 Modèle des sphères dures 55

3 Propriétés de transport électronique du système Cadmium-Antimoine 56
3.1 Introduction 59
3.2 résultats expérimentaux 59
3.2.1 Résistivité électrique de l'antimoine 59
3.2.2 Pouvoir thermoélectrique de l'antimoine 61
3.3 Interprétation théorique 61

3.3.1 Calcul avec pseudopotentiel : étude bibliographique 61
3.3.2 Notre approche 62
3.4 Introduction 80
3.5 Résultats expérimentaux 81
3.5.1 Matériel et modification de la composition de l'alliage 81
3.5.2 Résistivité 81
3.5.3 Pouvoir thermoélectrique 85
3.6 Calcul de la résistivité et du PTA 87
3.6.1 Calcul de la résistivité 87
3.6.2 Calcul du PTA 89
3.7 Conclusion 89

II Application aux études de soudures sans plomb 91

4 La soudure sans plomb (LFS) : problématique et propriétés 92
4.1 Introduction générale 94
4.2 Pourquoi interdire le plomb 94
4.2.1 L'histoire du plomb 94
4.2.2 Les risques sanitaires du plomb 95
4.3 Le choix des alternatives du plomb 95
4.4 Pourquoi le choix de SAC ? 96
4.5 Les propriétés physiques des "LFS" 97
4.6 Les objectifs 98
4.6.1 Propriétés appropriées pour la fabrication 98
4.6.2 Propriétés appropriées pour la fiabilité 98

5 Propriétés de transport électronique de soudures sans plomb à l'état liquide et solide 100
5.1 Introduction 100
5.2 Détails de l'expérience 101
5.2.1 Nature des alliages et leurs impuretés 101
5.2.2 Matériel utilisé pour le transport électronique 101
5.3 Résultats expérimentaux 102

5.3.1 Résistivité électrique 102
5.3.2 Pouvoir thermoélectrique absolu (coefficient de Seebeck) 104
5.3.3 Conductivité thermique 105
5.4 Interprétation théorique 109
5.5 Conclusion 111

6 Tension superficielle et interfaciale ; mouillabilité et aptitude à l'étalement 113

6.1 Introduction 113
6.2 Phénomène de capillarité 114
6.2.1 Tension superficielle 114
6.2.2 Condition d'équilibre mécanique d'une interface : Equation de Laplace 115
6.3 Mouillage 116
6.3.1 La loi de Young 117
6.3.2 Travail d'adhésion et de cohésion 117
6.4 La longueur capillaire 119
6.5 Ménisques 120
6.6 Méthodes de mesure 122
6.7 Courbe typique de mesure 123
6.8 Processus de mesure de tension superficielle 124
6.9 Ménisques, volumes et forces 126
6.9.1 Les ménisques théoriques 126
6.9.2 Les courbes des volumes théoriques 127
6.10 Application de la méthode de mesure 127
6.10.1 Application de cette méthode pour la mesure de la densité 128
6.10.2 Application de cette méthode pour la mesure de la tension superficielle des systèmes métalliques 129
6.11 Le dispositif de mesure 129
6.11.1 Le manipulateur 130
6.11.2 La balance 131
6.11.3 Le creuset 131
6.11.4 Les corps d'immersion 131

6.12 Résultats expérimentaux . . . 132
6.13 Mesure de la mouillabilité et limitations . . . 142
6.13.1 L'angle de contact : méthode de la goutte posée . . . 142
6.13.2 La taille de la goutte . . . 142
6.14 Méthode de mesure . . . 143
6.15 Équipement expérimental de Chemnitz . . . 143
6.15.1 Système . . . 143
6.15.2 Four . . . 144
6.15.3 Enregistrement vidéo . . . 144
6.15.4 Atmosphère . . . 145
6.16 Préparation des échantillons . . . 145
6.17 Résultats expérimentaux . . . 145
6.17.1 Angle de contact sous vide et sans flux . . . 146
6.17.2 Angle de contact à l'air et avec flux . . . 148
6.18 Conclusions . . . 150

7 L'influence des additifs sur la viscosité 153
7.1 Introduction . . . 153
7.2 Définition . . . 154
7.3 Variation de la viscosité avec la température . . . 155
7.3.1 Généralités . . . 155
7.3.2 Modèle de viscosité . . . 155
7.3.3 La loi d'Arrhenius . . . 156
7.4 Choix de la méthode viscosimètrique . . . 156
7.5 Méthode et principe de mesure . . . 157
7.5.1 Période et décrément logarithmique . . . 158
7.5.2 Détermination de la viscosité dynamique . . . 160
7.6 Résultats expérimentaux . . . 161
7.6.1 Préparation et déroulement de l'expérience . . . 161
7.6.2 Résultats et discussion . . . 162
7.7 Conclusion . . . 164

Conclusions générales 167

A **172**

A.1 Microscope optique 173

A.2 Microscope électronique à balayage 'MEB' 174

B **176**

Introduction générale

Les métaux et les alliages métalliques liquides ont été l'objet de nombreuses études. Les métaux liquides se rencontrent dans de nombreux domaines (métallurgie, production d'énergie, géophysique...). Les travaux de Ziman pour les métaux purs et de Faber et Ziman pour les alliages ont contribué très largement à l'étude des propriétés de transport électronique en faisant appel aux concepts de facteur de structure et de facteur de forme. Les facteurs de forme sont déterminés en faisant appel à la mécanique quantique par l'intermédiaire du concept de pseudopotentiel ou par la matrice diffusion d'un électron par un potentiel type « muffin-tin ». Les modèles de potentiel issu des travaux d'Animalu-Heine et le calcul de la structure à partir du modèle de potentiel de "sphères dures" d'Ashcroft et Lekner ont eu un grand succès et ont permis de rendre l'interprétation semi-quantitative. Une autre approche, basée sur la théorie des collisions, a été développée par R. Evans et al. [1] ("formule de Ziman étendue") notamment dans le cas des métaux nobles, métaux de transition, métaux lourds et semi-métaux. Elle consiste à remplacer, dans la formule de Ziman, le carré du facteur de forme calculé à partir d'un pseudopotentiel par le carré de l'élément de matrice t calculé à partir des déphasages dans le cadre de la théorie de la diffusion. Ceci a permis de mieux interpréter les propriétés de transport de ce type de métaux et d'alliages.

Notre équipe de recherche à Metz s'intéresse particulièrement aux études expérimentales de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique absolu de métaux et alliages liquides, Elle a mis au point des dispositifs de mesure de ces propriétés de transport électronique. Ces travaux ont permis l'étude de nombreux corps purs et alliages.

Deux objectifs majeurs sont ainsi traités dans ce travail : le premier a pour objet essentiel d'apporter une contribution à la connaissance des phénomènes de transport

électronique, pouvoir thermoélectrique et résistivité électrique des alliages métalliques cadmium-antimoine. Le deuxième objectif, qui est effectué dans le cadre d'une collaboration entre l'université de Metz et l'université de Chemnitz, est une étude des soudures sans plomb. Une soudure doit, notamment, bien conduire l'électricité et bien conduire/dissiper la chaleur. Au LPMD (à Metz) on a mesuré les propriétés de transport électronique (conductivité électrique, pouvoir thermoélectrique et conductivité thermique) de différentes soudures sans plomb (Sn-Ag-Cu, Sn-Cu, Sn-Ag, Sn-Sb) à l'état liquide et solide que l'on a comparées à celles de la soudure étain-plomb (Sn-Pb). Les alliages ou compositions étudiées durant cette thèse, sont ceux susceptibles de remplacer la soudure avec plomb. A Chemnitz nous avons mesuré la tension superficielle et la densité des soudures sans et avec plomb avec un tensiomètre et la mouillabilité par la méthode de la goutte posée. Nous avons également mesuré la viscosité de ces soudures avec et sans additifs notamment de nickel.

La 1ère partie de la thèse concerne l'étude fondamentale des propriétés de transport des métaux et alliages liquides. Cette partie est organisée en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la description du dispositif expérimental et de la méthode de mesure de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique absolu. Le deuxième chapitre est consacré à la compréhension des propriétés de transport électronique d'un point de vue macroscopique et d'un point de vue microscopique. Dans le troisième chapitre, nous présentons nos résultats expérimentaux pour l'étain pur, nous examinons le phénomène d'hystérésis des propriétés de transport électronique d'une composition déjà étudiée auparavant, puis nous étudions les propriétés sur l'ensemble du diagramme de phase. Nous comparons nos résultats à des résultats antérieurs et aux calculs théoriques.

La 2ème partie de ce travail de recherche est consacrée à l'étude des propriétés physiques de soudures industrielles. Dans le quatrième chapitre, nous exposons les problèmes posés pour l'utilisation du plomb dans les soudures, par les soudures sans plomb et les risques sanitaires du plomb. Dans le cinquième chapitre nous exposons nos résultats de mesures des propriétés de transport électronique : conductivité électrique, thermique et pouvoir thermoélectrique absolu des alliages de soudures à base d'étain. Nous les interprétons grâce aux calculs théoriques effectués en utilisant le potentiel

d'Ashcroft. Le chapitre six est consacré à la présentation des dispositifs expérimentaux de mesure de la tension superficielle et de la mouillabilité, et des résultats des mesures effectuées à Chemnitz. Dans le septième chapitre nous définissons la viscosité, nous décrivons la méthode et le principe de mesure et présentons les résultats de mesure de la viscosité des soudures sans et avec plomb. Pour améliorer les propriétés mécaniques des soudures sans plomb, on a rajouté une très faible quantité en nickel. Nous vérifions son influence sur la coulabilité et la viscosité de la soudure.
Enfin, nous concluons ce mémoire.

N.B. La partie de la thèse consacrée aux soudures sans plomb a été effectuée dans le cadre du COST 531 "Lead Free Solders". Nous remercions le COST 531 pour le soutien accordé pour financer les déplacements à Chemnitz.

Première partie

Etude fondamentale des propriétés de transport des métaux et alliages liquides

Chapitre 1

Principe et techniques expérimentales de mesures des propriétés de transport électronique

1.1 Introduction

La détermination expérimentale de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A) est en général difficile à réaliser. De nombreux problèmes d'ordre technologique sont à surmonter. En effet, un liquide n'a pas de forme géométrique bien définie, il est indispensable de lui en donner une en le mettant dans une cellule convenable. Les matériaux constituants de la cellule doivent être choisis parmi ceux qui ne réagissent pas avec les métaux liquides. Ces matériaux doivent rester des isolants électriques. Ce genre de problèmes se pose fréquemment à haute température. Les métaux liquides sont des bons conducteurs électriques, il est donc essentiel d'employer un dispositif expérimental de mesure de faible résistance. D'autres problèmes sont liés au choix des matériaux réfractaires, à la résistance aux chocs thermiques, à la tension de vapeur du métal liquide et à l'oxydation des électrodes. Il est par conséquent nécessaire de travailler sous atmosphère contrôlée ou sous vide. Dans notre laboratoire, nous utilisons un dispositif automatisé permettant des mesures simultanées de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu en utilisant une cellule en verre de silice.

1.2 Principe et méthodes expérimentales de mesure de la résistivité

La conductivité électrique, fonction de la nature du matériau et de la température, est décrite par la loi d'Ohm microscopique. La conductivité électrique est le facteur de proportionnalité entre le champ électrique $\vec{E}$ et la densité de courant $\vec{J}$. Dans la relation : $\vec{J} = \sigma\vec{E}$. La résistivité ρ est l'inverse de la conductivité électrique σ.

La technique de mesure utilisée dans ce travail, dite "avec électrodes", a été utilisée pour la première fois au laboratoire par Gasser [2] sur des cellules en verre de silice. Elle repose sur une méthode volt-ampèremétrique à quatre fils et consiste à faire passer un courant aux extrémités du métal liquide par deux électrodes et à relever la tension aux bornes des deux autres électrodes. L'application directe de la loi d'Ohm ($U = R_m I$) donne la résistance du métal liquide. Cette résistance est liée à la résistivité par :

$$R = \rho \int_0^L \frac{dl}{S\,(l)} = \rho.C \tag{1.2.1}$$

dl est l'élément de longueur sur le chemin parcouru par le courant, S(l) la section droite du conducteur à la coordonnée l et L est la longueur totale du conducteur. Pour déterminer la résistivité, nous avons besoin de déterminer avec précision ces trois paramètres :

- Le courant I traversant l'échantillon.
- La tension U aux bornes de l'échantillon.
- La constante C, dépendant uniquement de la géométrie de l'échantillon.

Le principe de mesure (fig. 1.2.1) est de faire passer un courant électrique continu de l'ordre de 0,3 A (afin d'éviter le phénomène d'auto-échauffement par effet Joule) à travers notre échantillon (dont la résistance est inconnue) ainsi qu'à travers une résistance étalon placée en série. La tension est relevée aux bornes de la résistance inconnue et de la résistance étalon. On mesure ces mêmes tensions après avoir inversé le sens du courant. Cette méthode de mesure permet d'éliminer les f.é.m. parasites d'origine thermoélectrique, indépendantes du sens du courant. Après avoir pris les valeurs moyennes des tensions obtenues avant et après inversion du courant, l'intensité traversant le circuit est obtenue en effectuant le rapport de la tension aux bornes de la résistance étalon par la valeur de celle-ci. Connaissant maintenant le courant traversant le circuit, la loi d'Ohm nous permet de calculer la valeur de la résistance inconnue R_m. Pour déduire la résistivité électrique,

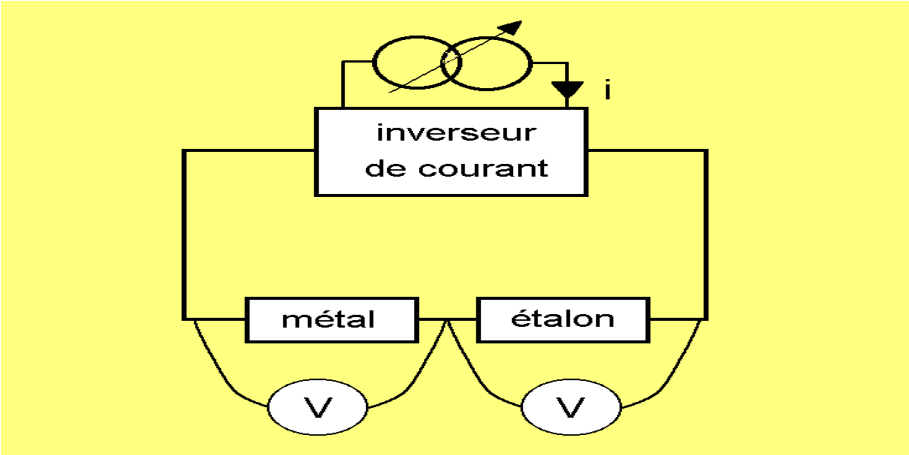

FIG. 1.2.1 – Principe de mesure de la résistivité électrique

il reste à déterminer la constante C, souvent appelée constante de la cellule. Les cellules n'ayant pas de forme simple, C ne peut pas être déterminée simplement par mesure des dimensions. Par contre elle peut être obtenue en plaçant dans la cellule de mesure un liquide dont la résistivité est connue avec précision, et qui peut être retiré intégralement de la cellule. Le mercure tri-distillé, liquide à température ambiante, répond parfaitement à ces conditions. Sa résistivité entre 0 et 30°C est donnée par Kreichgauer et Jaeger [3] sous la forme d'un polynôme du second degré, soit :

$$\rho_{Hg} = \rho_0(1 + 0,8862.10^{-3}.T + 1,1057.10^{-6}.T^2) \tag{1.2.2}$$

avec $\rho_0 = 94,0733\mu\Omega.cm$ (la résistivité de mercure à $0^\circ C$) et T la température en °C. La constante de cellule est déterminée à température ambiante sous pression d'argon. Une fois que les mesures sont terminées, le mercure peut facilement être évacué par distillation sous vide en plaçant la cellule dans une étuve à 200°C pendant 24 heures.

1.3 Pouvoir thermoélectrique absolu "P.T.A."

1.3.1 Rappel sur les phénomènes thermoélectriques

1. Effet Seebeck

   L'électricité et la chaleur sont deux types d'énergie susceptibles de donner lieu à différentes manifestations dans les conducteurs. En 1821 Seebeck a constaté qu'un circuit fermé, constitué par deux conducteurs métalliques de nature différente A

et B, est le siège d'une force électromotrice si les deux jonctions S_0 et S_1 sont à des températures différentes T_0 et T_1. On utilise fréquemment le circuit (fig. 1.3.1)

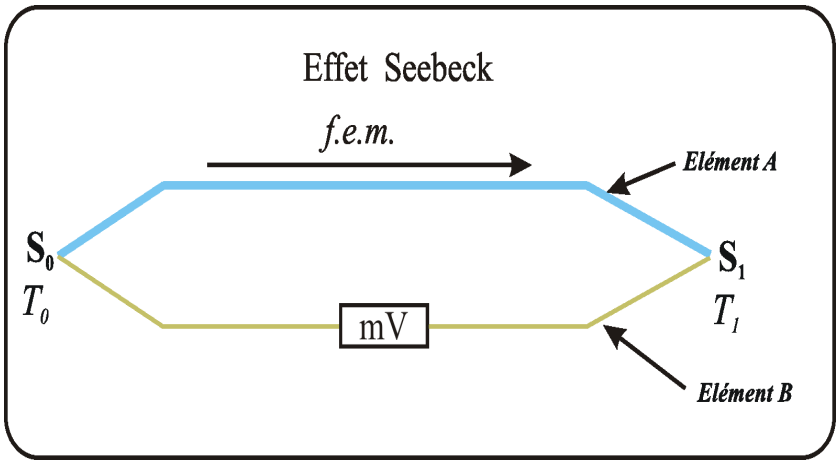

FIG. 1.3.1 – effet Seebeck

appelé thermocouple. Un voltmètre est placé dans le circuit. Par commodité on le place souvent en S_0. La force électromotrice obtenue ne dépend que de la nature des conducteurs en contact et des températures des deux jonctions. Cet effet est caractérisé par le coefficient de Seebeck que l'on définit comme le rapport de la tension à l'écart de température lorsque ces derniers sont infiniment petits. La mesure de ce coefficient est souvent effectuée en maintenant l'une des jonctions à une température fixe choisie comme référence (généralement 0°C) et l'autre à une température variable (jonction de mesure). La dérivée de la f.é.m. en fonction de la température donnera le coefficient de Seebeck du couple.

2. Effet Peltier

   Lorsqu'un courant électrique traverse la jonction entre deux conducteurs, de la chaleur est dégagée ou absorbée à la soudure, selon le sens du courant. La quantité de chaleur dQ absorbée ou produite par unité de temps est proportionnelle à l'intensité du courant électrique I.

$$dQ = \pi_{A/B} I dt \tag{1.3.1}$$

   $\pi_{A/B}$ désigne le coefficient de Peltier de la combinaison des conducteurs A/B. Le coefficient de Peltier est positif lorsque le flux électrique va du conducteur A au conducteur B (fig. 1.3.2), il produit de la chaleur au point de contact. A température uniforme, la mesure directe de la différence de potentiel de contact $\pi_{A/B}$ n'est pas

réalisable car en raison de la loi des chaînes métalliques énoncée par Volta, un circuit métallique hétérogène n'est traversé par aucun courant. Dans un tel circuit, la somme algébrique des d.d.p de contact est donc nulle.

3. Effet Thomson

   Dans un conducteur unique A soumis à une différence de température dT (fig. 1.3.3), les électrons se déplacent et créent un champ électrique. On constate une f.é.m. proportionnelle à l'écart de température dT : $dV = h_A(T)dT$ où $h_A(T)$ est le coefficient de Thomson du conducteur A et $h_B(T)$ est le coefficient de Thomson du conducteur B, exprimés en V/K. Il dépend de la nature du conducteur et de la température. Cet effet est réversible comme l'effet Peltier : une inversion de courant par rapport au sens du gradient de température inverse le sens des effets thermiques. L'effet Seebeck est une résultante de la superposition de l'effet Peltier et de l'effet Thomson. L'effet Seebeck donne naissance à la f.é.m. d'un couple thermoélectrique A/B (fig. 1.3.1). Par convention, on part d'un point quelconque de ce circuit avec un sens choisi, la f.é.m. mesurée correspond à ces deux phénomènes.

   Cette force électromotrice qui dépend uniquement de la température des jonctions et de la nature des matériaux est donnée par :

$$E_{T_0}^{T_1}(A/B) = \pi_{A/B}(T_1) - \pi_{A/B}(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} [h_A(T) - h_B(T)]dT = \int_{T_0}^{T_1} [S_A(T) - S_B(T)]dT \tag{1.3.2}$$

S_A et S_B sont les coefficients de Seebeck des éléments A etB.

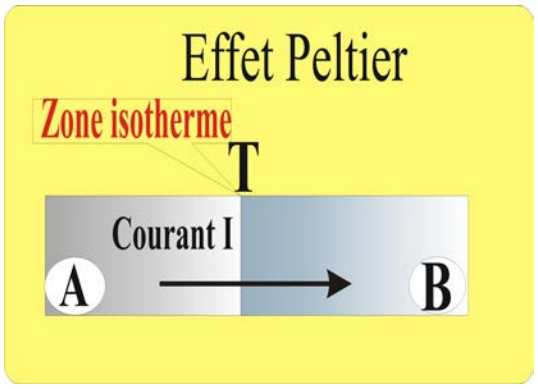

FIG. 1.3.2 – effet Peltier

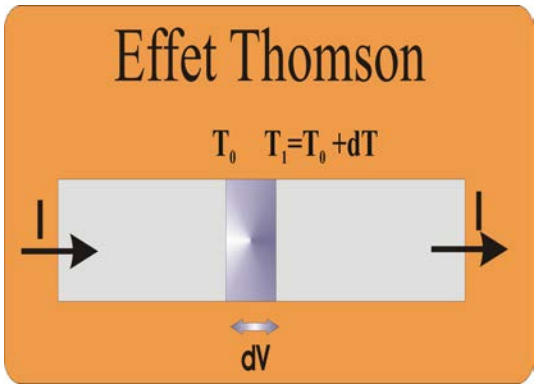

FIG. 1.3.3 – effet Thomson

1.3.2 Applications des effets thermoélectriques

Les phénomènes thermoélectriques peuvent être utilisés en pratique pour la mesure de la température par thermocouple (effet Seebeck). On utilise l'effet Peltier pour élaborer des générateurs thermoélectriques permettant de convertir l'électricité en "chaleur" ou de manière plus intéressante en "froid" (réfrigération ou chauffage thermoélectrique). Dans le cas des thermocouples, 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 cette propriété : "loi des métaux intermédiaires", celle ci est très importante du point de vue expérimental, car elle nous permet d'intercaler un fil (le plus souvent du cuivre) entre la soudure froide pour la relier à un appareil de mesure, sans fausser les résultats. Tenant compte de ces lois, on a deux types de circuits possibles pour les mesures de thermoélectricité suivant le point ou l'appareil est intercalé. Dans notre laboratoire, on utilise un circuit ouvert au niveau d'une soudure. On relie le voltmètre par des fils en cuivre au thermocouple dont la jonction froide est portée à la température T_0 (en général 0°C) et la jonction chaude à T_1.

1.3.3 Méthodes de mesure du P.T.A.

Le pouvoir thermoélectrique S_{AB} d'un circuit constitué par deux conducteurs A et B de nature différente est la dérivée par rapport à la température de la force électromotrice E_{AB} délivrée par le couple AB. Cette force a pour origine la superposition des effets Peltier et Thomson qui apparaissent dans le circuit : c'est l'effet Seebeck.

$$S_{AB}(T) = \frac{dE_{AB}(T)}{dT} = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta E_{AB}(T)}{\Delta T} \tag{1.3.3}$$

Il existe des relations entre les différents coefficients thermoélectriques (chap. 2). Ces relations appelées relation de Kelvin relient les coefficients de Peltier (π), de Seebeck (S) et de Thomson (h) entre eux. On a :

$$S_{AB}T = \pi_{AB} \tag{1.3.4}$$

$$h_A - h_B = T\frac{dS_{AB}}{dT} \tag{1.3.5}$$

que l'on peut aussi écrire :

$$S_{AB} = \int_0^T \frac{h_A - h_B}{T} dT \tag{1.3.6}$$

Le coefficient de Thomson est caractéristique d'un corps, on peut en conséquence définir le pouvoir thermoélectrique absolu et le coefficient de Peltier absolu de ce même corps à partir de la mesure de l'effet Thomson grâce aux relations de Kelvin.

$$S_A = \int_0^T \frac{h_A}{T} dT \tag{1.3.7}$$

$$\pi_A = T.S_A \tag{1.3.8}$$

La mesure du coefficient de Thomson a été réalisée pour un nombre très limité d'éléments (platine). Ce dernier servira de référence de PTA. On écrira $S_{AB} = S_A - S_B = \frac{dE_{AB}}{dT}$ S_A et S_B sont les pouvoirs thermoélectriques absolus (P.T.A.) des corps A et B. Pour déterminer au laboratoire le P.T.A. du corps A, il faut connaître celui du corps B et mesurer la f.é.m. E_{AB} en fonction de la température T. Il est donc primordial de disposer d'un corps de référence. Le P.T.A. d'un métal inconnu à la température T peut être déterminé à partir d'un montage classique de thermocouple (fig. 1.3.4) où l'un des conducteurs est le métal inconnu (ou alliage) (M) à étudier et l'autre (A) un corps de référence dont le P.T.A. est bien connu (par exemple : le platine). On mesure la f.é.m. de Seebeck du couple quand la température de l'une des jonctions varie.

Lors des différents montages utilisés dans notre laboratoire, nous avons donné une grande importance à des points essentiels pour avoir des bonnes mesures :

- La bonne homogénéité des alliages.
- L'étalonnage des conducteurs de référence.
- L'élimination de l'effet des tensions parasites durant le temps d'une mesure.

Deux méthodes "pratiques" de détermination du pouvoir thermoélectrique S, à partir du montage du couple thermoélectrique (conducteur de référence/ métal ou alliage liquide/ conducteur de référence), sont utilisées selon l'importance du gradient de température entre les jonctions :

a-Méthode des grandes différences de température

La jonction de référence est maintenue à une température constante T_0 et une variation de la température de l'autre jonction est réalisée sur un large domaine. Le pouvoir

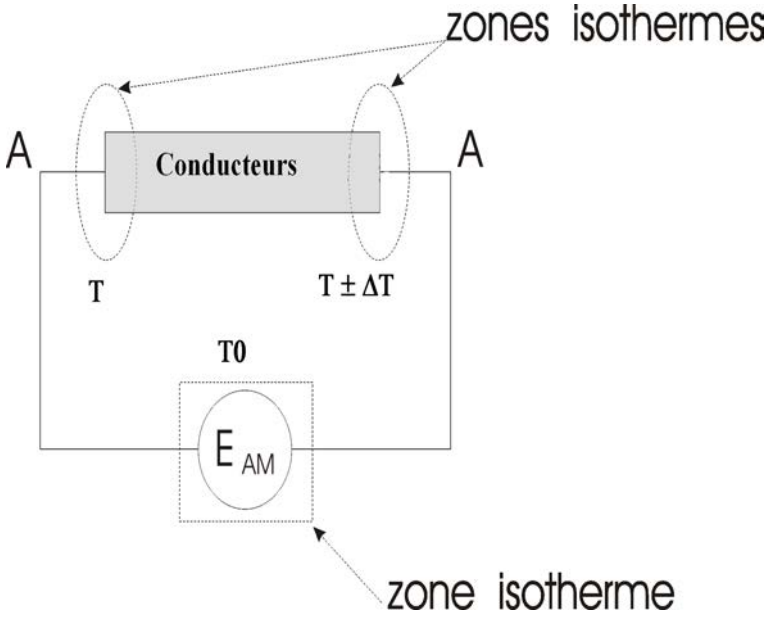

FIG. 1.3.4 – Méthode de mesure du PTA

thermoélectrique est donné par la pente de la f.é.m. de Seebeck en fonction de la température. On emploie en général cette méthode dite "des grands ΔT", pour l'étalonnage de nos fils de thermocouples et dans le cas des solides.

b-Méthode des faibles variations de température

Elle nécessite l'introduction dans le montage d'un second fil de nature différente (fig. 1.3.5). Le fil A permet de mesurer l'effet Seebeck de l'alliage inconnu et le couple AB permettra de mesurer la température. Une variation de la différence de température de l'ordre de 2 à 5°C est créée entre les jonctions (la température d'une jonction est fixe et vaut T_1, l'autre est variable en fonction du temps de $T_1 - \Delta T$ à $T_1 + \Delta T$). Cette méthode est la plus adaptée pour la mesure du pouvoir thermoélectrique absolu des alliages métalliques liquides, car un gradient thermique trop important peut provoquer une diffusion des atomes de natures différentes et modifier localement la composition de l'alliage. C'est cette méthode que nous avons employée pour déterminer le PTA de nos systèmes liquides.

1.3.4 Principe de la méthode employée

Le dispositif utilisé est représenté sur la figure 1.3.5. En outre, les circuits $A - M - A'$ et $B - M - B'$ donnent simultanément deux f.é.m. entre des fils de même nature (V_{13} *et* V_{24}) qui sont mesurées pendant la variation de la température de la jonction droite.

Les f.é.m. V_{12} *et* V_{34} donnent la température de chaque jonction. Sur ce faible intervalle de température on suppose que les f.é.m. varient de manière linéaire avec la température. Décomposons les f.é.m. V_{13} et V_{24} en leurs différents termes. A la température T_1 pour la jonction gauche, les tensions s'écrivent :

$$V_{13}(T_1) = \int_{T_R}^{T_1} h_A(T)dT + \pi_{AM}(T_1) + \int_{T_1}^{T} h_M(T)dT + \pi_{MA'}(T_1) + \int_{T}^{T_R} h_{A'}(T)dT \quad (1.3.9)$$

À la température T_2, l'expression de la tension V_{13} se modifie pour donner :

$$V_{13}(T_2) = \int_{T_R}^{T_2} h_A(T)dT + \pi_{AM}(T_2) + \int_{T_2}^{T} h_M(T)dT + \pi_{MA'}(T_2) + \int_{T}^{T_R} h_{A'}(T)dT \quad (1.3.10)$$

On applique le même calcul pour déterminer $V_{24}(T_1)$ *et* $V_{24}(T_2)$. Les fils de même nature sont marqués différemment (A et A') car leurs caractéristiques ne sont jamais tout à fait identiques. En effet, on constate que même si les deux jonctions sont maintenues à température identique, on observe une f.é.m. parasite provoquée par la différence d'appariement des fils de nature semblable. Pendant l'expérience, ces f.é.m. peuvent varier quelque peu en fonction du temps et sont le signe d'une dégradation des caractéristiques thermoélectriques des fils de référence. Cette f.é.m. parasite s'écrit :

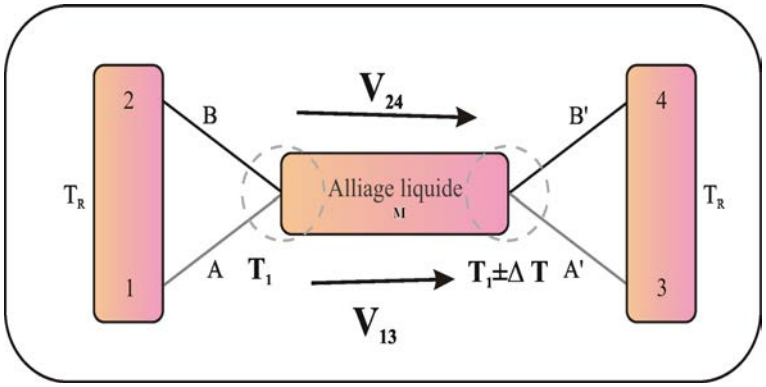

FIG. 1.3.5 – Schéma de mesure du PTA

$$V_{13}(T) = \int_{T_R}^{T} (h_A(T) - h_{A'}(T))dT + \pi_{AM}(T) + \pi_{MA'}(T) \quad (1.3.11)$$

La même expression est obtenue pour $V_{24}(T)$. Les tensions V_{13} *et* V_{24} varient de manière linéaire avec la température mais peuvent ne pas être nulles lorsque les jonctions sont à la même température. La méthode que nous décrivons ci-dessous permet d'éliminer les

erreurs dues à ces dérives. On réalise une variation de température pendant un temps relativement court durant lequel on considère que les caractéristiques thermoélectriques ne varient pas. On mesure la pente de la droite $V_{24} = f(V_{13})$. Celle-ci prend l'expression suivante :

$$p = \frac{\Delta V_{24}}{\Delta V_{13}} = \frac{\int_{T_1}^{T_2}(h_B(T) - h_M(T))dT + \pi_{BM}(T_2) - \pi_{BM}(T_1)}{\int_{T_1}^{T_2}(h_A(T) - h_M(T))dT + \pi_{AM}(T_2) - \pi_{AM}(T_1} = \frac{\int_{T_1}^{T_2}(S_B(T) - S_M(T))dT}{\int_{T_1}^{T_2}(S_A(T) - S_M(T))dT} \tag{1.3.12}$$

Des relations de Kelvin (2.2.10, 1.3.8) et de l'approximation de la linéarité des f.é.m. sur l'intervalle T, on déduit que :

$$S_{MB}(T_1) = S_{MB}(T_2) \approx S_{MB}(T_m) \tag{1.3.13}$$

avec T_m qui est la température moyenne. En utilisant les notions précédentes, la pente p devient :

$$p = \frac{S_{MB}(T_m)}{S_{MA}(T_m)} \tag{1.3.14}$$

Cette expression montre bien que la mesure de V_{24} en fonction de V_{13} donne une droite de pente p. Après décomposition de cette relation, l'expression du P.T.A. du métal M s'écrit :

$$S_M(T_m) = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{S_{BA}(T_m)}{p-1} + S_A(T_m) \tag{1.3.15}$$

En conclusion, la détermination de S_M par la méthode utilisée nécessite la connaissance des caractéristiques thermoélectriques des métaux de référence A et B. Un étalonnage préalable de ces conducteurs nous fournira en fonction de la température :

- le P.T.A. du métal A en fonction de la température.
- Le P.T.A. du couple A/B en fonction de la température.
- La température du couple A/B en fonction de la f.é.m.

Le rôle des métaux A et B peut être interverti. La mesure de cette f.é.m. fournit la température T_m de l'expérience. Les mesures de V_{24} *et* V_{13} déterminent la pente p. Pour déterminer le pouvoir thermoélectrique de notre métal (ou alliage) liquide, il est nécessaire d'effectuer l'étalonnage de nos différents fils de référence.

1.4 Cellule de mesure

La cellule que nous avons retenue pour nos mesures simultanées de résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu est dérivée de celle décrite par Gasser [2]. La cellule en verre de silice a été choisie en raison de ses caractéristiques. Elle présente peu de réactions chimiques avec les corps étudiés, elle peut être rapidement mise en oeuvre et utilisée jusqu'à 1200°C. De plus elle présente un très faible coefficient de dilatation. Elle est représentée sur la figure 1.4.1. Elle est constituée d'un tube de silice de diamètre 10 mm sortant du four. Celui-ci permet de modifier la composition de l'alliage durant la manipulation, de faire le vide ou de créer une atmosphère inerte d'argon. Ce tube principal est relié par un capillaire à un réservoir secondaire plus petit. Au sommet du petit réservoir et au bas du tube principal sont soudés deux tubes bifilaires dans chacun desquels sont introduits deux électrodes, l'une de tungstène (W) et l'autre de tungstène-rhénium 26% ($WRe26\%$). Les quatre électrodes sont utilisées pour la mesure de la résistivité. Les quatre électrodes de $W/WRe26\%$ mesurent aussi la température dans les deux réservoirs. L'étanchéité aux extrémités des tubes bifilaires (à l'extrémité du four) est réalisée par une résine époxy "araldite" conservant ses qualités jusqu'à 200°C. Pour pouvoir créer un gradient de température ΔT qui est indispensable pour les mesures de P.T.A., on fixe un enroulement chauffant (type "Thermocoax") au niveau du petit réservoir. Pour ne pas perturber la température de l'autre jonction (grand réservoir) lors de la création du gradient de température, on isole thermiquement l'ensemble petit réservoir et "thermocoax" du reste de l'atmosphère du four par de la laine isolant en "Kerlane". Le métal est introduit par le tube d'alimentation (fig. 1.4.1). Avant et pendant la période de chauffage, la cellule et le métal sont soigneusement dégazés par pompage à moins que la tension de vapeur ne soit trop importante (pour éviter la distillation). Afin de réaliser le contact électrique entre les électrodes et d'effectuer la lecture de la différence de potentiel aux extrémités du capillaire, nous appliquons une pression d'argon qui rempli le capillaire et le petit réservoir de métal liquide. Si au cours de la manipulation, une variation de pression entraîne la variation de la d.d.p aux bornes des électrodes de tension, cela signifie que les mesures sont faussées et qu'il y a des bulles dans le capillaire. On élimine ces bulles, en faisant des manoeuvres de vidange et remplissage successifs du capillaire et en mesurant la résistivité de l'alliage liquide en fonction du temps à une température donnée. Lorsque la résistivité

ne se modifie plus lors d'une vidange, l'homogénéité est obtenue.

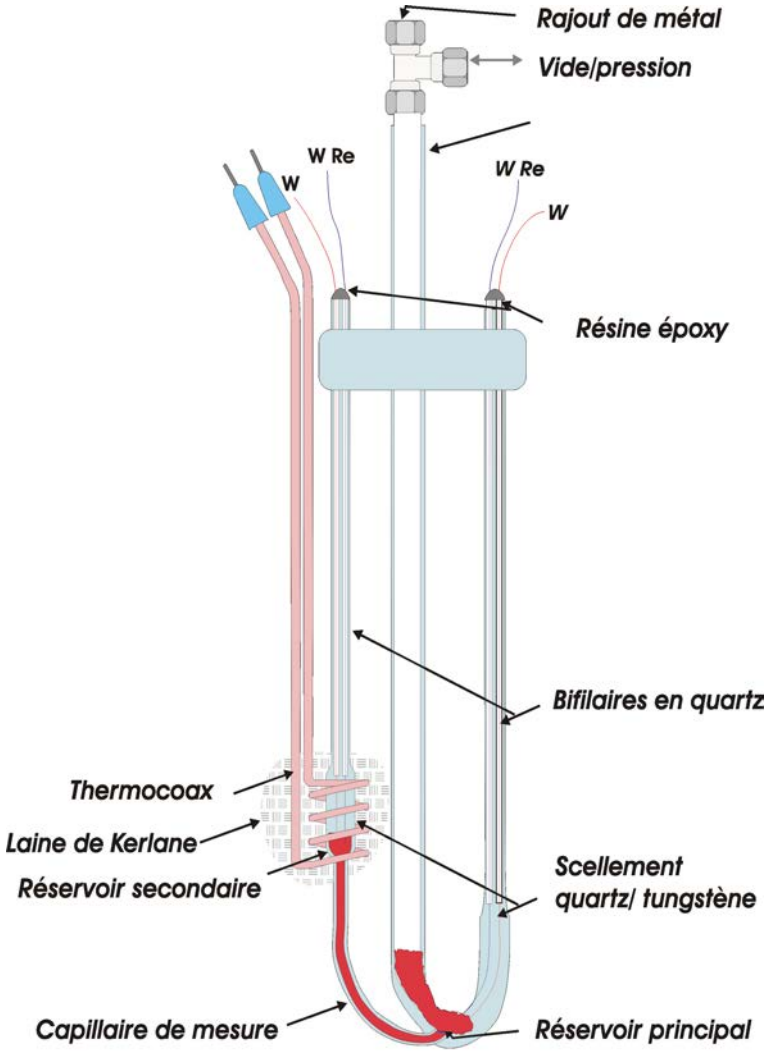

FIG. 1.4.1 – Cellule en quartz de mesure de la résistivité et du PTA

1.5 Le four

La chauffe des métaux a été réalisée en utilisant un four basculant de 60 cm de longueur et d'un diamètre externe de 30 cm, il est schématisé sur la figure 1.5.1. Sur un tube central en céramique, on a bobiné un élément chauffant en Kanthal A1 pouvant être chauffé jusqu'à 1300°C environ. L'isolation est réalisée au moyen de la laine de Kerlane, bon isolant thermique. La température du four est commandée par un régulateur programmable (PID). Au cours de la manipulation, la rampe en montée et en descente de

température ne doit pas dépasser plus de 2°C par minute afin de rester dans situation de quasi-équilibre.

FIG. 1.5.1 – Four de mesure

1.6 Dispositif de vide pression

A haute température les métaux et alliages ont une tendance plus ou moins forte à s'oxyder. Pour éviter l'oxydation du métal et celle des électrodes, ainsi que pour éliminer les gaz dissous dans les métaux et pour s'assurer de l'étanchéité de la cellule, un bon vide dans la cellule, avant et après la chauffe est nécessaire. Ce dispositif vide-pression est constitué de :

- Une pompe à vide primaire, fournissant une pression limite de 10^{-3} Torr, permet de vérifier la bonne étanchéité de la cellule ainsi que les raccords entre celle-ci et la pompe à vide.
- Une bouteille d'argon, permet d'appliquer sur la cellule une pression jusqu'à 10

bars (nous n'avons pas dépassé 5 bars).

– Un ensemble de manomètres, jauges, filtres, vannes et canalisations en acier inoxydable.

1.7 Chaîne de mesure

La mesure se fait d'une manière automatique par le biais d'une d'automatisation dont la dernière version est due à Frédéric Sar [4]. Elle comporte un ordinateur compatible P.C., gérant les différentes étapes d'une mesure et sauvegardant les résultats. Par l'intermédiaire d'une carte I.E.E.E., l'ordinateur agit sur un voltmètre scrutateur Keithley modèle 2000 de grande impédance d'entrée. Le scrutateur est relié à la jonction de référence des thermocouples (qui est maintenue à $0^{\circ}C$ dans un vase Dewar contenant un mélange de glace et d'eau) par des fils de cuivre (aussi courts que possible pour réduire les potentiels parasites). A cette jonction arrivent aussi les fils de thermocouple (W/WRe26) de notre cellule. Ceci permet de lire toutes les tensions nécessaires pour déduire le P.T.A., la résistivité et la température de l'alliage liquide. D'autre part, l'ordinateur contrôle par l'intermédiaire d'une carte PCPIA :

– La commutation entre une mesure de résistivité et une mesure du P.T.A.,
– L'apport ou non de puissance sur l'élément chauffant auxiliaire chargé de créer un gradient de température $\Delta T(\pm 5^{\circ}C)$,
– L'inversion du courant provenant du générateur pour éliminer l'influence des tensions parasites d'origine thermoélectrique pendant les mesures de résistivité.

Pour la mesure de la résistivité, le courant électrique provient d'un générateur de courant continu stabilisé. Il passe par une résistance étalon $(0,1\Omega)$ et est directement injecté à la sortie de la cellule sur les électrodes de tungstène. Le voltmètre-scrutateur, qui a une grande précision, relève les f.é.m. aux bornes de la cellule (V_{24}) et de la résistance étalon. L'élément chauffant "thermocoax" est alimenté par un alternostat 220 volts auquel est ajouté un transformateur abaisseur de tension. Pour éviter l'influence d'éventuelles f.é.m. parasites l'ensemble du dispositif est soumis à un blindage soigné ; on place dans le four un tube en acier réfractaire relié à la terre. La cellule est placée à l'intérieur de ce tube. Le four, ainsi que la gaine du thermocoax, sont également mis à la terre. Ces précautions permettent d'assurer la sécurité des personnes et d'éviter les perturbations

d'origine électrique dont la plus importante est générée par la régulation du four. C'est la cause principale de perturbation électrique constaté sur une mesure de pouvoir thermoélectrique. Malgré nos précautions, les parasites ne sont pas totalement éliminés compte tenu des très faibles tensions mesurées pour le P.T.A.

1.8 Préparation des alliages et déroulement de la manipulation

Les alliages cadmium-antimoine sont préparés à partir des métaux purs sous forme de grains ou de barres qui sont de grande pureté ($99,999\%$ pour Cd et $99,95\%$ pour Sb). Avant chaque expérience, les métaux sont nettoyés, séchés puis pesés avec précision de façon à obtenir la composition exacte de l'alliage désiré avant de l'introduire dans la cellule. La composition de l'alliage liquide est exprimée en concentration atomique. Les autres alliages industriels à base d'étain (étain-cuivre, étain-argent, étain-antimoine, étain-argent-cuivre, étain-plomb), sont fournis sous forme de barreau avec des compositions bien définies. Ces alliages sont moins purs et sont exprimés en composition en masse. Après une analyse de ces compositions industrielles par microscopie électronique, on a notamment trouvé des traces de plomb (autres métaux). Ces alliages sont destinés aux applications industrielles des 'soudure sans plomb'. Une fois que la cellule est étalonnée, et le mercure éliminé par distillation sous vide, la manipulation comporte les étapes suivantes :

- Mise en place des thermocouples
- Introduction du métal solide
- Mise en place de la cellule dans le four de manière à ce que la partie supérieure se trouve initialement à une température inférieure à celle du grand réservoir.
- Mise sous vide de la cellule et du reste des canalisations, test de l'étanchéité du montage et dégazage du métal. Une fois le vide atteint, le four est mis en route.
- Une fois que le métal a fondu et a été dégazé, on applique la pression d'argon. Le métal remonte dans le petit réservoir et le contact électrique est réalisé.

1.9 Calcul d'incertitude

1.9.1 Incertitude sur la mesure de la résistivité

Les incertitudes peuvent être divisées en deux types : les incertitudes de type A et les incertitudes de type B. L'incertitude de type A caractérise la dispersion des résultats ob-

tenus, elle est estimé par l'écart quadratique moyen. Les erreurs de type B sont appréciées par l'expérimentateur. Elles dépendant du montage. L'incertitude totale (u) associée au résultat de mesure est déterminée par la composition appropriée des contributions d'incertitude individuelles (u_i).

La résistivité ρ du métal liquide étudié est calculée à partir de la relation : $\rho = \frac{V_M}{V_{etalon}} \frac{R_{etalon}}{C}$.

Donc

$$\frac{u(\rho)^2}{\rho^2} = \frac{u(V_M)^2}{V_M^2} + \frac{u(V_{etalon})^2}{V_{etalon}^2} + \frac{u(R_{etalon})^2}{R_{etalon}^2} + \frac{u(C)^2}{C^2} \tag{1.9.1}$$

Il est important de noter que l'on mesure les tensions V_M *et* V_{etalon} avec le même voltmètre. L'erreur de lecture de la tension au borne du métal est égale à celle de la résistance étalon. La constante de cellule C est mesurée en utilisant la même formule pour déterminer ρ.

$$\frac{u(C)^2}{C^2} = 2\frac{u(V)^2}{V^2} + \frac{u(R_{etalon})^2}{R_{etalon}^2} + \frac{u(\rho_{Hg})^2}{\rho_{Hg}^2} \tag{1.9.2}$$

Finalement :

$$\frac{u(\rho)^2}{\rho^2} = 4\frac{u(V)^2}{V^2} + 2\frac{u(R_{etalon})^2}{R_{etalon}^2} + \frac{u(\rho_{Hg})^2}{\rho_{Hg}^2} \tag{1.9.3}$$

L'incertitude de la résistance étalon est donné par le constructeur de l'ordre de : $\frac{u(R_{talon})^2}{R_{talon}^2} = (0,00002)^2$ (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 ρ_{Hg} données dans la littérature [3] et l'incertitude liée à la détermination et à la non homogénéité de la température de mercure $\frac{u(\rho_{Hg})^2}{\rho_{Hg}^2} = (0,00033)^2$.

L'incertitude généralisée (Incertitude étendue) se détermine en introduisant un facteur de couverture k et s'écrit $U(x) = k\ u(x)$. Si on choisit k=2, le choix classique, on a 95% des valeurs mesurées comprises entre x+U(x) et x-U(x). En partant d'une valeur typique de tension mesurée au voltmètre : V= 1mV, on peut estimer l'incertitude : $U(\rho)/\rho = 0,71\%$

Pour un alliage liquide, une erreur sur la composition entraînera une erreur supplémentaire sur la résistivité.

1.9.2 Incertitude sur la mesure du P.T.A.

L'incertitude absolue ΔS_M est déterminée à la température moyenne T_m à partir de la relation :

$$S_M = \frac{S_{BA}}{p-1} + S_A \tag{1.9.4}$$

où p est défini par l'équation 1.3.14

$$u(S_M)^2 = (\frac{\partial S_M}{\partial S_{BA}})^2 u(S_{AB})^2 + (\frac{\partial S_M}{\partial S_A})^2 u(S_A)^2 + (\frac{\partial S_M}{\partial p})^2 u(p)^2 \tag{1.9.5}$$

$$u(S_M)^2 = (\frac{u(S_{BA})}{p-1})^2 + u(S_A)^2 + (\frac{S_{BA}}{p-1})^2 u(p)^2 \tag{1.9.6}$$

Les valeurs de S_{BA} utilisées dans nos expériences proviennent soit de la littérature (les couples standards), soit sont mesurées dans notre laboratoire auparavant. Tandis que les valeurs de S_A proviennent uniquement de la littérature (Roberts [5]). 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 F. Sar. Il a mesuré la différence de potentiel $V_{AB}(T)$ et ce sur toute une gamme de température. En dérivant $V_{AB}(T)$ par rapport à la température, nous obtenons $S_{AB}(T)$. D'après les calculs réalisés par F. Sar, nous avons donc :

$$\left(\frac{u(S_{A/B})}{S_{A/B}}\right)^2 = 2\left(\left(\frac{u(V_{A/B})}{V_{A/B}}\right)^2 + \left(\frac{u(T)}{T}\right)^2\right) \tag{1.9.7}$$

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

Donc l'erreur sur S_{AB} est négligeable devant celle de S_A provenant de Roberts, sauf si la pente p est proche de 1.

Une application numérique avec des valeurs typiques S_{AB}= 0,16 $\mu V/K$, V_{AB}= 1mV, p=-7,8*10^{-2} a donné $U(S_{AB})$ de l'ordre de 10^{-6} $\mu V/K$. Ce qui est négligeable devant l'incertitude de Roberts. Aussi l'erreur sur la pente est négligeable après avoir effectué un grand nombre de différences de potentiel avant de calculer la pente avec la méthode des moindres carrés. Finalement, la quasi totalité de l'incertitude est portée par la référence de Roberts ; $U(S_M) \approx\ 0,2\mu V/K$.

Il est important de noter, que contrairement à l'incertitude de la résistivité (l'incertitude relative), pour le P.T.A. on donne l'incertitude absolue. En effet, dans ce travail, les

valeurs du PTA ne sont pas loin de zéro. Le calcul de l'incertitude relative donnerait une valeur très élevée qui 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 (0°C) durant la manipulation (cette variation est très petite), ainsi que les parasites générés par la régulation du four.... Tous ces paramètres ont une influence significative sur le PTA et négligeable sur la résistivité. Le PTA est très sensible à ces paramètres, d'autant plus que sa valeur est presque nulle. L'incertitude sur le PTA est réévaluée par les expérimentateurs par une augmentation entre $0,1$ *et* $0,2\mu V/K$. Dans ce cas l'erreur sur le PTA est estimée à $0,4\mu V/K$ alors que celle de la résistivité reste insensible à ces erreurs $(U(\rho)/\rho) = 0,71\%$.

Chapitre 2

Théorie

2.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons rappeler brièvement les propriétés de transport électronique dans un métal en l'examinant d'abord d'un point de vue macroscopique par la thermodynamique des phénomènes irréversibles, puis d'un point de vue microscopique à partir de l'équation de Boltzmann. La résistivité et le pouvoir thermoélectrique ont été exprimés en utilisant le formalisme développé par Ziman [6] dans le cadre de la théorie des perturbations pour les amorphes et les métaux liquides purs simples. Ce calcul a été étendu aux métaux nobles et de transition grâce à la "formule de Ziman étendue" [1, 7, 8] où l'on remplace le carré du facteur de forme par le carré de la matrice t déterminé à partir du potentiel de muffin tin. Cette seconde approche est aussi mieux adaptée que celle du modèle de potentiel pour les métaux polyvalents, de valence élevée. Elle a été généralisée aux alliages binaires par Faber et Ziman [9] et aux alliages de métaux nobles et de transition (Dreirach et al. [10]) par la formule de 'Faber-Ziman étendue'. Le calcul théorique des potentiels et par la suite des propriétés de transport électronique dépendent du régime de diffusion. Un métal à l'état liquide est un système globalement désordonné formant un 'gaz d'électrons libres' ou de 'conduction' (ion noyé dans un nuage d'électrons presque libres). On distingue deux types de régime de diffusion : diffusion faible et diffusion forte.

2.2 Aspects macroscopique : traitement thermodynamique des effets thermoélectriques

Les phénomènes de transport de chaleur et d'électricité dans les conducteurs donnent lieu à différentes manifestations connues sous le nom d'effets thermoélectriques. Ces effets n'ont en fait pas d'existence séparée et sont la résultante de deux phénomènes de transport (chaleur et électricité) se produisant simultanément. L'étude de ces phénomènes par la thermodynamique des phénomènes irréversibles, conduit à deux relations entre le pouvoir thermoélectrique absolu S ou coefficient de Seebeck, le coefficient de Thomson σ_T et le coefficient de Peltier π. Ces relations sont connues sous le nom de relations de Kelvin. Dans cette approche où l'entropie joue un rôle central, le système hors d'équilibre est divisé en sous-systèmes. Chaque sous système est supposé en équilibre localement. Les paramètres intensifs dépendent ainsi des coordonnées de position (des sous systèmes) et les gradients $\vec{F}$ de ces paramètres (forces généralisées) produisent des phénomènes irréversibles qui se traduisent par des densités de flux de courant ou de chaleur $\vec{J}$ (particules, chaleur,....). Si on n'est pas trop loin de l'équilibre, les forces généralisées sont faibles, et on a une relation linéaire entre densités de flux et forces.

$$\vec{J_i} = \sum_j L_{ij}.\vec{F_j} \tag{2.2.1}$$

Les coefficients L_{ij} dépendent de la nature du conducteur et de la température. Onsager et Casimir ont donné les équations phénoménologiques suivantes :

$$\vec{J_n} = eL_{11}\frac{(-\vec{\nabla V})}{T} - L_{12}\frac{\vec{\nabla T}}{T^2} \tag{2.2.2}$$

$$\vec{J_Q} = eL_{21}\frac{(-\vec{\nabla V})}{T} - L_{22}\frac{\vec{\nabla T}}{T^2} \tag{2.2.3}$$

avec $L_{12} = L_{21}$

1. **Conductivité électrique**

   A gradient de température nul (système isotherme $\vec{\nabla T} = \vec{0}$), le gradient de potentiel induit une densité du courant. On définit la conductivité électrique σ à partir de la première équation.

$$\vec{J} = e\vec{J_n} = e^2 L_{11}\frac{1}{T}(-\vec{\nabla V}) \tag{2.2.4}$$

où e est la valeur absolu de la charge d'électron.

La relation 2.2.4 n'est autre que la loi d'Ohm $\vec{J} = -\sigma\vec{\nabla V} = \sigma\vec{E}$. La conductivité électrique isotherme est donnée par :

$$\sigma = e^2\frac{L_{11}}{T} \tag{2.2.5}$$

2. **Conductivité thermique**

Un gradient de température crée une densité de flux de chaleur. A densité de courant $\vec{J}$ nulle (circuit ouvert), on détermine la conductivité thermique λ. Elle est donnée par la loi de Fourier par :

$$\vec{J_Q} = -\lambda\vec{\nabla T} \tag{2.2.6}$$

A partir de cette relation et les deux équations (2.2.3, 2.2.3) on obtient :

$$\lambda = \frac{1}{T^2}(L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}}) \tag{2.2.7}$$

3. **Pouvoir thermoélectrique absolu "P.T.A"**.

Supposons maintenant que l'on réalise un circuit ouvert, les deux fils constituant le circuit thermoélectrique sont interrompus (ou aussi, en reliant les deux extrémités à un voltmètre d'impédance infinie, de manière à ce que le courant dans le circuit devienne nul). Si le courant est nul, il existe néanmoins un gradient de potentiel électrochimique non nul à tout point où le gradient de température est non nul. Ce gradient de potentiel électrochimique est lié au gradient de température par la relation que nous obtenons en faisant $\vec{J_n} = \vec{0}$

$$\vec{\nabla V} = -\frac{L_{12}}{eL_{11}T}\vec{\nabla T}$$

on écrit

$$S = -\frac{\vec{\nabla V}}{\vec{\nabla T}}$$

alors

$$S = \frac{1}{eT}\frac{L_{12}}{L_{11}} \tag{2.2.8}$$

où S est le coefficient de Seebeck.

4. **Coefficient de Peltier**

   Le coefficient de Peltier est le flux de chaleur disponible par unité de courant électrique à température uniforme ($\nabla T = 0$) : $\vec{J_Q} = \pi e \vec{J_n}$. A partir de (2.2.3), on a :

$$\pi = \frac{1}{e}\frac{L_{21}}{L_{11}} \tag{2.2.9}$$

   En comparant les deux formules (eq. 2.2.8 et 2.2.9), en tenant compte de la relation de symétrie d'Onsager $L_{12} = L_{21}$, on obtient la première relation de Kelvin :

$$\pi = TS \tag{2.2.10}$$

   Cette relation est une conséquence directe de la relation d'Onsager. Les quatre coefficients cinétiques associés aux effets thermoélectriques peuvent s'exprimer à l'aide des trois coefficients dissipatifs indépendants σ (conductivité électrique), λ (conductivité thermique en circuit ouvert), et S (pouvoir thermoélectrique), qui sont accessibles à l'expérience.

5. **Coefficient de Thomson**

   Pour le déterminer, nous devons calculer la quantité de chaleur émise (absorbée) par un conducteur parcouru par un courant en présence d'un gradient de température. La puissance dégagée à l'extérieur par unité de volume est :

$$\frac{dQ}{dt} = \vec{\nabla}.\lambda\vec{\nabla}T - T\frac{\partial S}{\partial T}\vec{\nabla}T.\vec{J} + \frac{1}{\sigma}\vec{J}^2 \tag{2.2.11}$$

   Il y'a donc trois contributions à l'échange de chaleur avec le milieu extérieur. Le premier terme est la contribution du phénomène de conduction thermique. Le troisième terme est la puissance dissipée par effet Joule, produite par le passage du courant électrique même s'il n'y a pas de gradient de température. Le second terme correspond à l'effet Thomson et donne la puissance absorbée par le milieu extérieur par unité de temps lorsqu'un courant électrique de densité $\vec{J}$ traverse le gradient de température. Le coefficient de proportionnalité est le coefficient de Thomson.

$$\sigma_T = T\frac{\partial S}{\partial T} \tag{2.2.12}$$

Cette expression est la deuxième relation de Kelvin.

Les relations de Kelvin montrent qu'il suffit de connaître l'un des coefficients σ_T, π ou S en fonction de la température (entre 0 K et la température considérée) pour déterminer les deux autres. D'un point de vue expérimental et pour un élément isolé (métal pur ou alliage) le seul coefficient de transport électronique accessible à la mesure est le coefficient de Thomson. En ce qui concerne les coefficients de Peltier et de Seebeck on ne sait mesurer que celui d'un couple d'éléments.

2.3 Théorie du transport électronique des métaux : Aspect microscopique

Après avoir examiné la forme macroscopique des équations de transport, nous allons relier les grandeurs expérimentales σ_T, S et λ à la théorie microscopique du transport électronique dans les métaux et les alliages métalliques.

2.3.1 Equation de Boltzmann

Les démonstrations et le développement ont été effectués dans le livre de Smith et al. [11]. Nous n'en présenterons que les résultats. Le mouvement des électrons est décrit à l'aide d'une fonction de distribution f qu'il suffit en principe de connaître. Elle obéit à l'équation de transport de Boltzmann généralisée qui s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{dr}}{dt}\vec{\nabla}_r f + \frac{\vec{dk}}{dt}\vec{\nabla}_k f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} \tag{2.3.1}$$

f représente la probabilité d'occupation des états électroniques. La variation de la fonction de distribution en fonction du temps se traduit par l'existence de deux effets opposés pour contrôler le déplacement des électrons dans le métal. D'une part, les champs macroscopiques extérieurs, ont tendance à écarter le système de l'équilibre. D'autre part, les collisions entre électrons et site diffuseurs ont pour effet de ramener le système à l'équilibre. Lorsqu'on supprime les perturbations extérieures, ces collisions ramènent le système à l'équilibre et f devient la fonction de distribution de Fermi-Dirac f_0 :

$$f_0(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-\mu_e}{k_B T}\right)} \tag{2.3.2}$$

où l'équation 2.3.1 se réduit à $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = 0$.

μ_e est le potentiel électrochimique en présence d'un champ extérieur, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température absolue. Un système placé hors équilibre, en absence des forces extérieures, revient d'une façon exponentielle à sa position d'équilibre, avec une vitesse proportionnelle au déséquilibre subsistant $(f - f_0)$. Les effets des champs intérieurs sont représentés par :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \frac{f - f_0}{\tau} = \frac{g}{\tau} \tag{2.3.3}$$

où τ est le temps de relaxation qui caractérise la vitesse à laquelle se rétablit l'équilibre suite à une perturbation. Dans le cas particulier du régime stationnaire, le développement de l'équation de Boltzmann bien détaillé dans le livre de Smith et al. [11], a abouti à l'équation de Boltzmann linéarisée :

$$\left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \vec{v} \left[\vec{\nabla}\mu + \frac{E - \mu_e}{T_k}\vec{\nabla}T\right] = -\frac{f - f_0}{\tau} \tag{2.3.4}$$

avec μ_C est le potentiel chimique à l'équilibre et μ_e le potentiel électrochimique, on a : $\mu_e = \mu_C + eV$ avec V : potentiel extérieur appliqué.

2.3.2 Calcul du temps de relaxation

Pour pouvoir calculer les propriétés de transport électronique dans le cas des métaux liquide, il faut déterminer le temps de relaxation à l'énergie de Fermi. L'existence d'un temps de relaxation unique est justifiée lorsque les collisions sont essentiellement élastiques $P\left(\vec{k}, \vec{k'}\right)$ et lorsque le conducteur est isotrope. On exprime le terme de collision $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$ en fonction de la densité de probabilité de transition $P\left(\vec{k}, \vec{k'}\right)$ par unité de temps pour qu'un électron dans l'état $\vec{k}$ soit diffusé dans l'état $\vec{k'}$ initialement vide, on obtient :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int P\left(\vec{k}, \vec{k'}\right) \left[f\left(\vec{r}, \vec{k'}\right) - f\left(\vec{r}, \vec{k}\right)\right] d^3k' \tag{2.3.5}$$

avec Ω est le volume de l'échantillon.

Il a été montré dans le livre de Smith. et al. [11] et la thèse de Makradi [12] après un long développement et des hypothèses, que l'on ne va pas détailler ici, qu'on peut aboutir à

l'expression du temps de relaxation :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{2\pi\hbar^3} \int_0^1 8 \left\langle \left| \vec{k} + \vec{q} \right| V \left| \vec{k} \right| \right\rangle^2 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F} \right) \tag{2.3.6}$$

V est le potentiel perturbateur total responsable de la diffusion.

2.3.3 Coefficients de transport

La densité de courant est la somme des courants transportés par tous les électrons de vitesse $\vec{v}$. Elle s'écrit :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v}.f\left(\vec{r}, \vec{k}, t\right) d^3k \tag{2.3.7}$$

D'après la relation 2.3.3, on sait que $f = f_0 + g$. Considérons que $g(\vec{r}, \vec{k})$ est une perturbation au premier ordre de la fonction de distribution, induite par un champ électrique faible. La densité de courant devient :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v}.f_0 d^3k + \frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v}.g d^3k \tag{2.3.8}$$

f_0 est une fonction paire de $\vec{k}$ et g est une fonction impaire de $\vec{k}$. Ceci annule la première intégrale de la densité de courant. On arrive à :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v}.g d^3k \tag{2.3.9}$$

On suppose que la température et le potentiel électrochimique sont uniformes. L'intégration de cette équation dans le cas d'un milieu isotrope (métaux liquides) conduit à l'expression de la conductivité électrique :

$$\sigma = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \int_{SDF} \tau.v.dS \tag{2.3.10}$$

où τ est le temps de relaxation défini en (eq. 2.3.6). Barnard [13] (équation 3.57) a montré, après un calcul complexe initialement développé par Ziman, que le coefficient de Seebeck (le pouvoir thermoélectrique absolu) et la conductivité thermique s'écrivent :

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e} T \left(\frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \right)_E \tag{2.3.11}$$

Le coefficient de Seebeck est proportionnel à la dérivée par rapport à l'énergie de la conductivité électrique.

et

$$\lambda = \frac{(L_0 - S^2)T}{\rho} \cong \frac{L_0 T}{\rho} \tag{2.3.12}$$

avec $L_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2}$.

L'approximation dans la formule de la conductivité thermique est appelée l'approximation de Wiedemann-Franz. L_0 est la valeur de Sommerfeld du nombre de Lorentz. On utilise cette approximation lorsque les valeurs du PTA sont petites ou non connues.

2.4 Liquides et amorphes

Comme indiqué précédemment, le transport électronique a été expliqué par Ziman [6] pour les métaux purs et par Faber Ziman [10] pour les alliages métalliques. On définit un liquide, par un ensemble d'ions où règne un ordre local d'ions noyés dans un gaz d'électrons libres de conduction. Le formalisme de Ziman décrit la collision d'un électron sur un coeur ionique par un potentiel d'interaction électron-ion compte tenu de l'écrantage par les autres électrons. Dans l'espace réciproque on introduit le facteur de forme écranté.

2.4.1 Temps de relaxation

La probabilité de transition par unité de temps pour qu'un électron passe sous l'influence d'un potentiel perturbateur V(r), d'un état k à un état k' (tous les deux sur la surface de Fermi), a été exprimée au premier ordre. L'élément de matrice du potentiel responsable de la transition s'écrit alors :

$$V(\vec{k}, \vec{k'}) = \left\langle \left| \vec{k'} \right| V \left| \vec{k} \right| \right\rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp\left(-i(\vec{k'} - \vec{k})\vec{r}\right) V(r) d^3\vec{r} \tag{2.4.1}$$

Il convient de noter que le potentiel est important à l'intérieur des ions et ne peut en toute rigueur être traité en perturbation. L'approximation des électrons libres trouve sa validité par l'introduction de la notion de pseudopotentiel. Dans le paragraphe suivant, on verra que le vrai potentiel V peut être remplacé par un pseudo-potentiel W faible, ayant le même "pouvoir diffusant", au voisinage des ions, c.à.d. ayant le même spectre d'énergies. Le prix à payer est que le pseudopotentiel est en fonction de l'énergie E des électrons.

On peut décomposer le (pseudo) potentiel d'interaction $W(r)$ en une somme de potentiel locaux centrés sur les ions en R_j :

$$W(r) = \sum_j w\left(\vec{r}, \vec{R_j}\right) \tag{2.4.2}$$

On effectue le regroupement suivant (hypothèse de factorisation) :

$$\left\langle \vec{k}+\vec{q}\,|W|\,\vec{k}\right\rangle = \left(\frac{1}{N}\sum_j \exp(-i\vec{q}\vec{R_j})\right)\frac{N}{\Omega}\int \exp(-i\vec{q}\vec{r})w(r)d^3\vec{r} \tag{2.4.3}$$

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

$$\left\langle \vec{k}+\vec{q}\,|W|\,\vec{k}\right\rangle = S(q)w(q,E) \tag{2.4.4}$$

$$avec\ S(q) = \frac{1}{N}\sum_j \exp(-i\vec{q}\vec{R_j}) \tag{2.4.5}$$

$$w(q,E) = \frac{N}{\Omega}\int \exp(-i\vec{q}\vec{r})d^3\vec{r} \tag{2.4.6}$$

$w(q,E)$ est le facteur de forme, il est indépendant de la position individuelle des ions et caractérise le 'pouvoir diffusant' des électrons par les ions écrantés. $S(q)$ est le facteur de structure, il ne dépend que de la position des ions. La fonction d'interférence a(q) d'un liquide peut être écrit en fonction du facteur de structure (attention a(q) est aussi souvent appelé improprement facteur de structure), par cette relation : $a(q) = N\,|S(q)|^2$
Le temps de relaxation devient :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m\Omega}{2\pi\hbar^3 N}\int_0^1 a(q)\,|w(q,E)|^2\,4\left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \tag{2.4.7}$$

2.4.2 Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu 'P.T.A.'

Ce formalisme est valable pour les métaux liquides et les amorphes métalliques.

Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu des métaux purs

1. **Résistivité** : La résistivité électrique est reliée au temps de relaxation en k_F, τ_{k_F} par :

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau_{k_F}} = \frac{3\pi^2 m}{e^2 k_F^3 \tau_{k_F}} \tag{2.4.8}$$

la résistivité ρ exprimée avec le formalisme de Ziman s'écrit :

$$\rho = \frac{3\pi m^2 \Omega}{\hbar^3 e^2 k_F^2 N} \int_0^1 a(q) \left|w(q)\right|^2 4 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \tag{2.4.9}$$

ou

$$\rho = \frac{3\pi^2 m^{*2} \Omega_0}{4e^2 \hbar^3 k_F^6} \int_0^{2k_F} a(q) w^2(q, k_F) q^3 dq \tag{2.4.10}$$

2. **P.T.A.** : Le pouvoir thermoélectrique est donné en fonction de la dérivée de la résistivité par rapport à l'énergie par :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T_k}{3\left|e\right| E_F} \chi \tag{2.4.11}$$

$$avec\ \chi = -E_F \left(\frac{\partial \ln \rho(E)}{\partial E}\right)_{E_F} \tag{2.4.12}$$

k_B est la constante de Boltzmann. χ est appelé "paramètre thermoélectrique", qui peut s'écrire sous la forme :

$$\chi = 3 - 2\alpha - \frac{\beta}{2} \tag{2.4.13}$$

où

$$\alpha = \frac{w^2(2k_F, k)_{k=k_F} a(2k_F)}{\frac{1}{(2k_F)^4} \int_0^{2k_F} 4w^2(q, k_F) a(q) q^3 dq} = \frac{w^2(2k_F, k)_{k=k_F} a(2k_F)}{\langle\langle w^2(q, k_F) a(q)\rangle\rangle}$$

$$\beta = \frac{k_F \int_0^{2k_F} 4 \left[\frac{\partial w^2(q,k)}{\partial k}\right] a(q) q^3 dq}{\int_0^{2k_F} 4w^2(q, k_F) a(q) q^3 dq} = \frac{k_F \left\langle\left\langle \left[\frac{\partial (w^2(q,k_F))}{\partial k}\right]_{k_F} a(q) \right\rangle\right\rangle}{\langle\langle w^2(q, k_F) a(q)\rangle\rangle}$$

Le terme 3 provient des électrons libres (préfacteur), le terme 2α correspond à la variation de la limite supérieure d'intégration de la résistivité, enfin β est le terme de dépendance en énergie (du facteur de forme), qui est un paramètre très difficile à calculer pour les métaux purs comme pour les alliages. De ce fait de nombreux auteurs le considèrent à tort comme égal à zéro.

Extension aux alliages binaires

Dans le cas des alliages binaires, le calcul de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique a été étendu par Faber [14]. La forme générale de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu, ne change pas à condition de tenir compte de plusieurs para-

mètres :

- le volume atomique de l'alliage pour corriger le facteur de forme,
- le nombre effectif d'électrons de conductions,
- la modification du vecteur d'onde de Fermi (notamment dans la limite d'intégration),
- la modification de la fonction diélectrique statique,
- la modification des paramètres du modèle de potentiel en fonction de l'énergie de l'électron dans l'alliage.

Le terme $a(q)w^2(q,k_F)$ dans la formule de la résistivité (eq. 2.4.10) doit être remplacé par :

$$c_1 w_1^2 \left[1 - c_1 + c_1 a_{11}(q)\right] + c_2 w_2^2 \left[1 - c_2 + c_2 a_{22}(q)\right] + 2c_1 c_2 w_1 w_2 \left[a_{12}(q) - 1\right] \qquad (2.4.14)$$

Les c_i (i = 1, 2 pour les alliages binaires) sont les concentrations des deux corps, les a_{ij} (i et j = 1, 2 pour les alliages binaires) sont les facteurs de structures partiels de Faber-Ziman [14] tandis que les w_i sont les facteurs de forme des éléments i et j dans l'alliage.
Le nombre d'électrons de conduction de l'alliage sera pris comme la moyenne pondérée par la concentration du nombre d'électrons de conduction des deux corps $N_{C_{moy}} = c_1 N_{c1} + c_2 N_{c2}$. Le volume atomique de l'alliage est la moyenne pondérée par les concentrations des volumes atomiques des corps purs : $\Omega_{moy} = c_1\Omega_1 + c_2\Omega_2$. Il convient de noter que l'on interpole les volumes atomiques, par les densités.
La présence de la sous couche d dans la bande de conduction dans le cas des métaux nobles et de transitions perturbe fortement le schéma des électrons libres. Pour bien décrire les propriétés électroniques de ces métaux, (formalisme de Faber-Ziman étendu) Evans [1] et Dreirach et al. [10], ont remplacé le facteur de forme w_i par les matrices t_i (t_i est complexe).

$$a(q)t^2(q) = c_1 t_1 t_1^* \left[1 - c_1 + c_1 a_{11}(q)\right] + c_2 t_2 t_2^* \left[1 - c_2 + c_2 a_{22}(q)\right] + c_1 c_2 (t_1 t_2^* + t_2 t_1^*) \left[a_{12}(q) - 1\right] \qquad (2.4.15)$$

Ce formalisme ne fait plus appel à la théorie des perturbations.

2.5 Cas des semi-métaux

2.5.1 Introduction

La théorie de Ziman est valable lorsque la densité d'état au niveau des Fermi est celle d'électrons libres. Dans les semiconducteurs la densité d'état peut être nulle(gap). Il existe des situations intermédiaires (pseudogap). Mott et al. [15] ont introduit un facteur correctif à la théorie de Ziman pour calculer les propriétés de transport électroniques, dans le cas des pseudogaps.

2.5.2 Modèle de Mott : transition semiconducteur-métal

Indel kofer a montré expérimentalement qu'un pseudogap apparaît et ce d'autant plus que le nombre d'électrons de valence et la masse atomique sont élevés. La conductivité électrique et le PTA sont exprimés par la théorie de Ziman corrigée. Pour un système dont la densité d'état au niveau de Fermi est très différente de celle des électrons libres, Mott propose la relation suivante :

$$\sigma = \frac{e^2 L S_F}{12\pi^3\hbar} g^2 = \frac{2\pi e^2 \hbar^3 L}{m*^2} \langle n(E_F)\rangle^2 = \sigma_Z g^2 \tag{2.5.1}$$

S_F l'aire de surface de Fermi, σ_Z est la conductivité "de Ziman", σ est la conductivité corrigée et L est le libre parcours moyen, comparable à la distance interatomique moyenne ($L \cong a$). Mott identifie le facteur correctif g au rapport

$$g = \frac{n(E_F)}{[n(E_F)_{électronslibres}]} \tag{2.5.2}$$

Le pouvoir thermoélectrique absolu est écrit par ces auteurs [15] :

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2}{3\,|e|} \left\{ \frac{dln\sigma(E)}{dE} \right\}_{E=E_F} \tag{2.5.3}$$

La limite entre le mécanisme de conduction métallique et non-métallique est donnée pour $g \cong 0,3$, d'après le modèle d'Anderson [16, 17] pour la localisation. On applique aussi ce modèle aux alliages liquides dont la conductivité électrique est comprise entre $500 \leq \sigma \leq 5000\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ (soit en SI $50000 \leq \sigma \leq 500000\ \Omega^{-1}.m^{-1}$). Ces alliages liquides ont souvent un coefficient de température $d\sigma/dT > 0$ et un PTA positif ($S > 0$). Ce genre d'alliage,

est souvent référencé comme métaux liquides pauvres ou liquides semi-métalliques.

2.6 Modélisation des potentiels dans les métaux

2.6.1 Régime de diffusion

a- Régime de faible diffusion ou régime métallique

Le libre parcours moyen est nettement supérieur à la distance interatomique moyenne. Le modèle des électrons presque libres de Ziman [6] est applicable. On sépare alors les électrons de coeur des électrons de conductions qui sont seuls responsables des propriétés caractéristiques des métaux. Les électrons de conduction sont associés à des fonctions d'ondes proches de celles des ondes planes. Dans la mesure où ces électrons sont faiblement liés aux noyaux, leur densité d'états est du type "électrons libres" ($n(E) \approx E^{1/2}$). La diffusion électron-ion est décrite dans le cadre de l'approximation de Born en utilisant la notion de pseudopotentiel. Les conducteurs liquides et les amorphes métalliques dont la résistivité électrique ne dépasse pas 100 $\mu\Omega.cm$ sont bien décrit par la théorie de Ziman [6]. Cette théorie n'est pas bien adaptée aux métaux nobles, aux métaux de transition et à certains semi-métaux. Dans ce cas, on fait appelle au formalisme de 'Ziman étendu' en substituant le carré du facteur de forme par le carré de la matrice t exprimée en fonction des déphasages.

b- Régime de forte diffusion

Lorsque le libre parcours moyen des électrons, déduit de la théorie des électrons libre est inférieur ou égal à la distance interatomique moyenne, l'interaction électron-ion ne peut plus être traitée en perturbation. On retrouve à la frontière du régime métallique et non métallique, où la résistivité est comprise entre 200 *et* 3000 $\mu\Omega.cm$. On voit apparaître un pseudogap dans la densité d'états. Celui ci est décrit par le paramètre g : $g = \frac{N(E_F)}{N_{electrons\ libre}(E_F)}$ à l'énergie de Fermi. La résistivité est proportionnelle à $1/g^2$. Le signe du pouvoir thermoélectrique peut être changé en fonction de la concentration quand le niveau de Fermi passe par le minimum de la densité d'états. L'accord entre le modèle de Ziman dans le cas du 'pseudogap' reste satisfaisant qualitativement tant pour la résistivité que pour le P.T.A. Dés qu'on s'éloigne du régime métallique, nous ne disposons plus de théorie de portée aussi générale qui permette une interprétation quantitative.

2.6.2 Notion de pseudopotentiel

L'introduction d'une interaction électron-ion (non écrantée) est caractérisée par un potentiel coulombien en dehors du coeur. Ce potentiel est très profond à l'intérieur du coeur. De ce fait l'hypothèse d'un potentiel perturbateur (traitement en perturbation) n'est pas valable. Le problème peut néanmoins être résolu grâce à l'introduction du concept du pseudopotentiel. On utilise l'hypothèse adiabatique, qui permet de séparer le mouvement des électrons de conduction de celui des ions, supposés immobiles. Dans ce cas, on définit l'hamiltonien total du métal homogène :

$$H = H_e + T_i + V_{ii} \tag{2.6.1}$$

où H_e est l'hamiltonien de l'ensemble des électrons de conduction, T_i et V_{ii} sont respectivement les énergies cinétique et potentielle des ions.

$$H_e = T + V_0(r) + V_e \tag{2.6.2}$$

T est l'énergie cinétique d'un électron de conduction, $V_0(r) = \sum_i v_0(\vec{r} - \vec{R_i})$ (somme sur les sites ioniques) est le potentiel d'interaction entre les électrons de conductions avec les ions, v_0 représente le potentiel d'un ion unique. V_e représente les interactions avec les autres électrons de conduction. Les états propres des électrons de conduction $|\Psi_k\rangle$, solution de l'équation :

$$H_e |\Psi_k\rangle = (T + V_0(r) + V_e) |\Psi_k\rangle = E_k |\Psi_k\rangle \tag{2.6.3}$$

ont un comportement voisin de celui d'une onde plane hors des coeurs ioniques et sont à caractère fortement oscillant à l'intérieur de ceux-ci.
L'idée de la théorie des pseudo-potentiels suggère de remplacer le potentiel profond $V_0(r)$ du coeur de l'ion par un autre potentiel peu profond $W_0(r)$ qui a le même "pouvoir diffusant" sur les électrons. L'avantage de ce nouveau potentiel est que la théorie des perturbations peut alors s'appliquer. Le fait d'avoir le même "pouvoir diffusant" se traduit par un spectre d'énergie électronique E_k qui se conserve et doit être identique pour V_0 et pour W_0. La fonction d'onde $\Psi_k(r)$ est remplacée par une pseudo-fonction d'onde $\varphi_k(r)$, qui a l'avantage d'être plus douce dans la région du coeur ionique. Dans ces conditions,

l'équation de Schroedinger pour le pseudo-potentiel s'écrit :

$$(T + W_0(r) + V_e) |\varphi_k\rangle = E_k |\varphi_k\rangle \tag{2.6.4}$$

A ce stade il n'y a pas d'approximation, mais les calculs restent très lourds. Les pseudo-potentiels sont ensuite remplacés par des pseudopotentiel modèles, ou modèles de pseudo-potentiels. Ces idées ont été adoptées par nombreux auteurs pour développer les modèles de potentiel plus ou moins exacts. Citons parmi eux, les modèles de Heine, Abarenkov et Animalu [18, 19], puis d'Ashcroft [20].

2.7 Modèles de Potentiel

2.7.1 Potentiel de Heine et Abarenkov (H-A)

La procédure de construction du potentiel a été introduite par Heine et Abarenkov. On commence par la construction du modèle de potentiel de l'ion isolé libre (ion sans ses électrons de conductions). On place ensuite l'ion dans la matière condensée, en rajoutant le gaz dû aux électrons de conductions. On tient compte de l'interaction entre les ions et le gaz des électrons de conduction, ainsi que des interactions de ces électrons avec ceux du coeur. Cela conduit à un décalage de l'énergie (core shift). Enfin, on prend en compte l'écrantage. Heine et Abarenkov ont supposé qu'à l'intérieur d'une sphère de rayon R_M, le potentiel est constant pour chaque valeur de moment angulaire l. Le potentiel est purement coulombien (terme local) à l'extérieur de la sphère de rayon R_M. L'expression du modèle de potentiel de H-A pour l'ion libre comprend deux termes :

Un terme local coulombien :

$$w_L(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < R_M \\ -Z/r & \text{si } r > R_M \end{cases} \tag{2.7.1}$$

Z est le nombre d'électrons de conduction.

Un terme non local :

$$w_{NL}(r) = \begin{cases} -\sum_{l=0}^{\infty} A_l(E) P_l & \text{si } r < R_M \\ 0 & \text{si } r > R_M \end{cases} \tag{2.7.2}$$

P_l est l'opérateur projection qui donne la composante correspondant au nombre quantique l dans l'espace des harmoniques sphériques Y_l^m. Les paramètres A_l sont fonctions

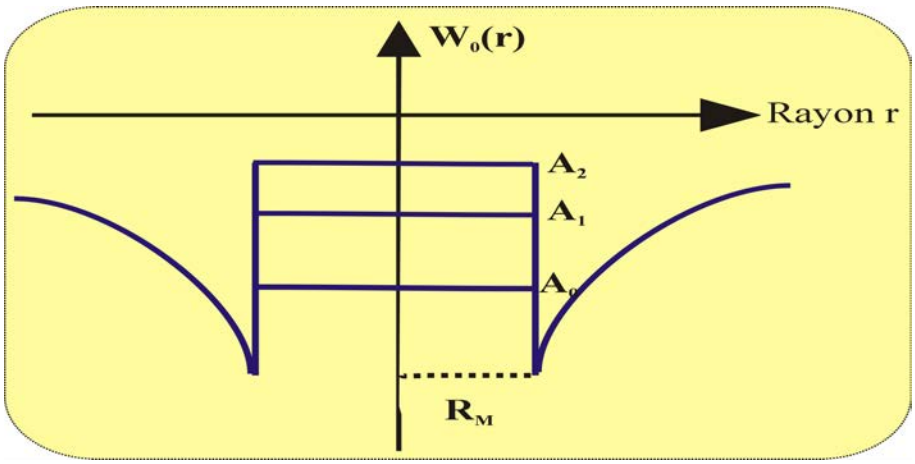

FIG. 2.7.1 – Potentiel de Heine et Abarenkov

de l'énergie des électrons, ils doivent être ajustés sur des données spectroscopiques de façon à permettre de conserver le spectre d'énergie. Le potentiel de H-A contient quatre paramètres. Il est dit "first principle".

2.7.2 Potentiel d'Ashcroft

Ashcroft a simplifié le modèle précédent de H-A. Le potentiel d'Ashcroft est un potentiel local (les paramètres sont indépendants de l) et possède un seul paramètre : le rayon du coeur R_C. Dans ce modèle, l'interaction est purement coulombienne à l'extérieur de la sphère de rayon R_C est nulle à l'intérieur. L'unique paramètre R_C de ce modèle local

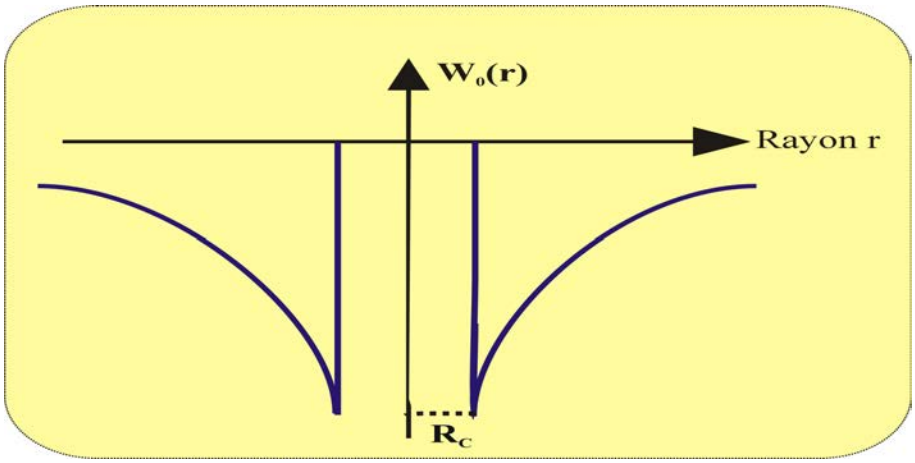

FIG. 2.7.2 – Potentiel d'Ashcroft

est déterminé par son ajustement sur une propriété macroscopique expérimentale (résistivité, pouvoir thermoélectrique, spectre des phonons, surface de Fermi des métaux purs) souvent mesurés expérimentalement. Le potentiel d'Ashcroft est dit "phénoménologique".

2.8 Ecrantage

Dans les différents modèles présentés, les interactions des électrons de conduction entre eux n'ont pas été prises en compte. L'expression du facteur de forme non écranté doit être modifié pour introduire cette nouvelle contribution. Dans la théorie de l'écrantage linéaire, le facteur de forme écranté correspond à un potentiel local obtenu simplement en divisant le facteur de forme non écranté par la fonction diélectrique $\epsilon(q)$:

$$w(q) = \frac{w_0(q)}{\epsilon(q)} \tag{2.8.1}$$

Cette expression peut être utilisée avec le potentiel d'Ashcroft. L'expression est beaucoup plus complexe quand il s'agit de pseudo-potentiels non locaux. Nous ne les aborderons pas. La théorie la plus simple de l'écrantage est développée par Thomas-Fermi et permet d'écrire le potentiel écranté de l'ion $w(r)$ dans l'espace réel à partir du potentiel nu de l'ion $w_0(r) = -\frac{Ze^2}{r}$:

$$w(r) = w_0(r) \exp -(q_s r) \tag{2.8.2}$$

q_s est la longueur d'écran tel que : $q_s^2 = \frac{4k_F}{\pi a_0}$ (a_0 est le rayon de Bohr).
La fonction diélectrique de Thomas-Fermi est définie par la transformée de Fourrier de $w(r)$:

$$\epsilon_{TF}(q) = 1 + \frac{q_s^2}{q^2} \tag{2.8.3}$$

Une autre fonction diélectrique, a été décrite par Hartree :

$$\epsilon_H(q) = 1 + \frac{2me^2 k_F}{\pi\hbar^2 q^2}\left(1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4qk_F^2}\ln\left(\left|\frac{2k_F + q}{2k_F - q}\right|\right)\right) \tag{2.8.4}$$

L'expression entre parenthèse est due à Lindhardt. L'échange et la corrélation sont introduits dans la fonction diélectrique statique au moyen de la fonction G(q) :

$$\epsilon(q) = [1 + G(q)]\,[\epsilon_H(q) - 1] + 1 \tag{2.8.5}$$

Dans nos calculs ultérieurs, on a utilisé l'expression de Vashishta-Singwi [21] considérée comme l'une des meilleures [22].

$$G(q) = A\left(1 - \exp -\frac{Bq^2}{k_F^2}\right) \tag{2.8.6}$$

A et B sont des valeurs tabulées.

2.9 Matrice "t"

L'utilisation de la méthode des pseudo-potentiels n'est valable que dans le cas des perturbations faibles du fait de l'approximation de Born. Celle-ci conduit à une expression des probabilités de transition basée sur la règle d'or de Fermi qui n'est qu'une approximation.

Pour certains éléments comprenant des électrons d et f, tels que les métaux de transition, les métaux de terres rares et les métaux nobles le formalisme de pseudopotentiel s'est révélé inadéquat. Evans [1] et Dreirach et al. [10], présentent une version étendue de la formule de Ziman. Ils remplacent la diffusion d'un électron par un pseudopotentiel écranté dans le cadre de la théorie des perturbations, par la diffusion d'un électron par le potentiel réel en utilisant le formalisme de la matrice de diffusion "t".

$$t(q,k) = -\frac{2\pi\hbar^3}{m\sqrt{2mE}}\frac{N}{\Omega}\sum_l (2l+1)\sin\left(\eta_l(E)\right)e^{i\eta_l(E)}P_l\left(\cos(\theta)\right) \tag{2.9.1}$$

$\eta_l(E)$: sont les déphasages en fonction de l'énergie. Les déphasages caractérisent le comportement des ondes partielles diffusées par rapport aux ondes partielles incidentes. Ils sont calculés par intégration numérique de l'équation de Schrödinger avec un potentiel de muffin tin construit suivant la méthode de Mukhopadhyay et al. [23] pour les liquides.

2.10 Calcul des déphasages

2.10.1 Construction du potentiel de Muffin-tin

a- Potentiel de Muffin-tin

Pour pouvoir calculer le déphasage, il est nécessaire de connaître le potentiel diffuseur. Deux approches ont été développées, l'une par Dreirach et al. [24] (Quasi Cristalline

Approximation) et l'autre par Mukhopadhyay et al. [23]. Ces derniers ont repris la théorie de Dreirach et al. l'ont adapté au désordre des métaux liquides. On définit une sphère de rayon R_{MT}, appelé rayon de muffin-tin. Ce rayon est le plus souvent déterminé comme étant la moitié de la distance entre l'origine et le premier pic de la fonction de corrélation de paire g(r) (la moitié de la distance au premier voisin). Au-delà du rayon R_{MT} (l'extérieur de la sphère), le potentiel $V(r) = V_0$ est constant. V_0 est la moyenne du potentiel V(r) entre le rayon de muffin tin R_{MT} et le rayon de Wigner-Seitz R_{WS} (R_{WS} rayon d'une sphère propre au métal liquide, ayant pour volume Ω_0, le volume atomique du corps pur) :

$$V_0 = \frac{3}{R_{WS}^3 - R_{MT}^3} \int_{R_{MT}}^{R_{WS}} V(r) r^2 dr \tag{2.10.1}$$

Par contre, à l'intérieur de la sphère, les deux contributions coulombienne et celle de l'échange qui constituent le potentiel sont traitées séparément. La contribution coulombienne (l'attraction coulombienne du noyau avec ses voisins) est celle déterminée par la superposition du terme coulombien du potentiel atomique $v_a^c(r)$, et est donnée par :

$$V^c(r) = v_a^c(r) + \sum_i v_a^c(r - R_i) \tag{2.10.2}$$

La sommation est faite sur tous les sites ioniques.
La contribution du potentiel d'échange, calculée dans le cadre de l'approximation de Slater [25], que l'on écrit comme :

$$V_{\text{éch}}(r) = \alpha V_{\text{éch}}^{Slater} = -3\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right] \tag{2.10.3}$$

où $\alpha = 1$ suivant l'approche de Slater (le cas de nos calculs) ou 2/3 suivant celle de Kohn-Sham [26]. D'autres approximations d'échange-corrélation, basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont été utilisées [27]. Ce calcul, a été développé par Makradi et al. [8] et adapté aux métaux liquides. On utilise souvent l'approximation de la densité locale (LDA) de Von Barth [28] qui est très simple. Cette approximation consiste à supposer que l'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} est une fonctionnelle locale de la densité, c'est-à-dire qu'elle ne dépend que de la densité au point r [29, 30].
L'approximation GGA (Approximation du Gradient Généralisé), a pour but de corriger les déficiences de la fonctionnelle locale en incluant le gradient de la densité dans la

fonctionnelle d'échange-corrélation (PW91). GGA est utilisée par Perdew et Wang [31]. Perdew et coll.[32] (PBE) ont proposé une amélioration du modèle GGA. ρ est la densité de charge donnée par :

$$\rho(r) = \rho_0(r) + \sum_i \rho_0(r - R_i) \tag{2.10.4}$$

Les sommations sont effectuées sur les sites ioniques. Dans un cristal, ces sites sont répartis périodiquement. A l'état liquide, un métal conserve un ordre local décrit par la fonction de corrélation de paire $g(r)$ et qui est prise en compte par Mukhopadhyay.

b- Approche de Mukhopadhyay

La méthode (quasi cristalline approximation) de construction du potentiel de muffin-tin a été publiée par Dreirach et al. [24] pour calculer le potentiel coulombien et la densité de charge dans la matière dense. Cette méthode a été reprise par Mukhopadhyay [23] et a été adaptée à la matière désordonnée. Dans un métal liquide, si l'on considère un atome fixe à l'origine, un autre atome se trouvera dans un élément de volume d^3R à la distance R avec une probabilité $P(R)d^3R$ donnée par :

$$P(R)d^3R = \frac{4\pi R^2}{\Omega_0} g(R)dR \tag{2.10.5}$$

La contribution colombienne au potentiel total (2.10.2) devient :

$$V^c(r) = v_a^c(r) + \frac{1}{\Omega_0}\int_0^\infty v_a^c(r - R)g(R)dR \tag{2.10.6}$$

De même, la densité de charge s'écrit :

$$\rho(r) = \rho_0(r) + \frac{1}{\Omega_0}\int_0^\infty \rho_0(r)(r - R)g(R)dR \tag{2.10.7}$$

2.10.2 Calcul de l'énergie de Fermi

L'énergie de Fermi a un rôle déterminant dans le calcul des propriétés de transport électroniques des métaux liquides. Suivant l'approche de Dreirach (1971) [10], l'énergie de Fermi est calculée à partir de l'énergie de fond de bande E_B (voir fig. 2.10.1) :

$$E_F = E_B + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m*} \tag{2.10.8}$$

m* est la masse effective déduite du calcul de structure de bande dans le solide. Cette énergie est souvent prise arbitrairement égale à 0, dans notre cas, on l'a calculé par rapport au muffin-tin zéro suivant la procédure proposée par Ziman [33]. Une autre approche pour déterminer l'énergie de Fermi a été développée par Esposito et al. [7] (fig. 2.10.1). Elle consiste à prendre E_B nulle et de ne plus utiliser la masse effective. Par contre Esposito utilise la méthode de Lloyd pour calculer la densité d'état réelle qui de ce fait introduit le concept de charge effective.

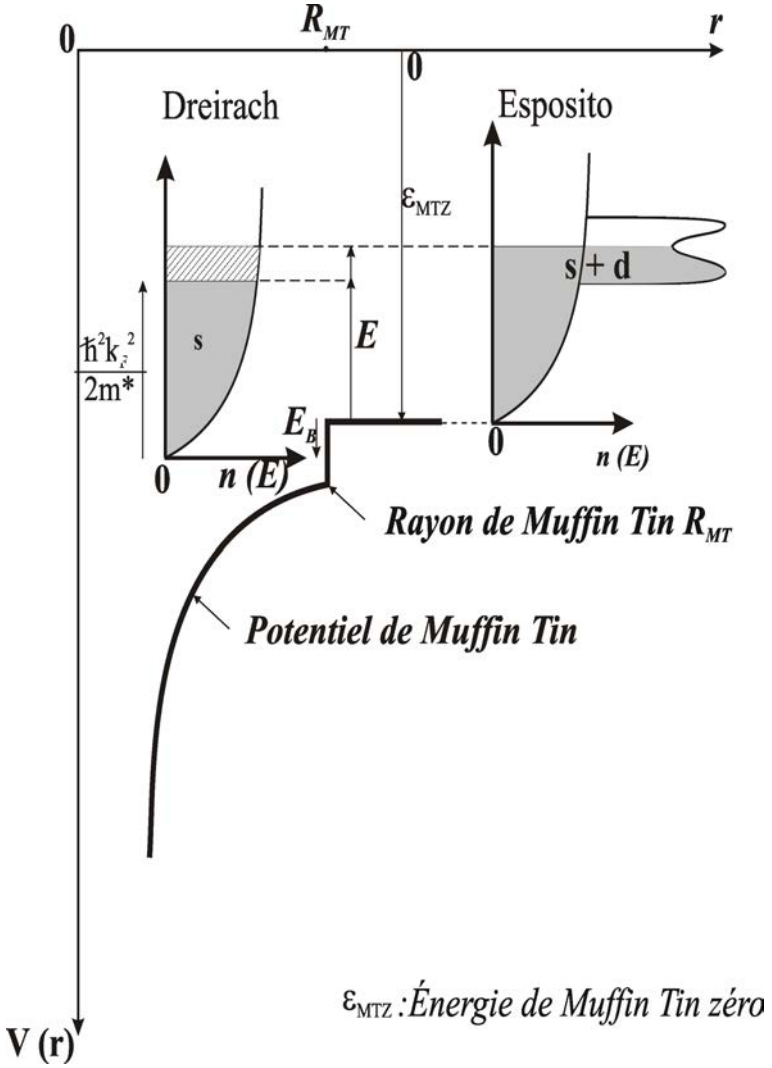

FIG. 2.10.1 – Potentiel de Muffin Tin, approche de Dreirach et d'Esposito pour déterminer l'énergie de Fermi relative au potentiel de muffin tin zéro

2.11 Structure

La structure d'un système est définie par les positions des atomes formant ce système. Le positionnement des atomes résulte principalement de l'influence des forces interatomiques qui génèrent l'ordre, et de l'agitation thermique qui engendre le désordre dans la matière. A basse température, les forces interatomiques prédominent. La matière est complètement ordonnée, c'est le cas d'un cristal. Par contre, à très haute température l'agitation thermique l'emporte pour créer un désordre atomique total. La matière est dans un état gazeux. Dans le cas des liquides, la matière se situe dans un état intermédiaire. Les températures sont telles que l'ordre des cristaux idéaux est détruit à longue distance, seul un ordre à courte distance persiste. Cette situation est bien décrite par la fonction de distribution radiale $g(r)$.

2.11.1 Fonction de distribution radiale ou fonction de corrélation de paire

L'ordre local caractéristique du liquide est généralement décrit à l'aide de la fonction de corrélation de paire $g(r)$. Elle est proportionnelle à la probabilité de trouver un atome à une distance r d'un atome d'origine. Plus précisémment elle décrit les fluctuations de la densité atomique $\rho(r)$, par rapport à la densité atomique moyenne $\rho_0 = \frac{N}{V}$ du liquide :

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \tag{2.11.1}$$

Quand $g(r)$ est partout égale à 1, le fluide est complètement désordonné (gaz). Pour les cristaux, on observe des pics dans tout le domaine de distance. Dans le cas des liquides, $g(r)$ est représentée par des oscillations autour de l'unité avec une amplitude rapidement amortie lorsque r devient grand. On a donc un premier pic correspond à la distance entre les premiers voisins. Puis un deuxième pic moins intense et plus large qui représente les seconds voisins, ainsi de suite..... La fonction de corrélation a pour limite 1 lorsque r devient grand. A ces distances les positions ne sont plus corrélées. Elle est nulle à très petite valeur de r, ce qui traduit la non-interpénétration des atomes.
La fonction d'interférences $a(q)$, caractérise la position des atomes les uns par rapport aux autres dans l'espace réciproque. Elle est obtenue expérimentalement par mesure de diffraction de rayon X, de neutrons ou d'électrons. La fonction a(q) peut s'écrire à l'aide

de la fonction de corrélation de paire $g(r)$ par :

$$a(q) = 1 + \rho_0 \int_0^\infty (g(r) - 1)\, 4\pi r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \tag{2.11.2}$$

2.11.2 Modèle des sphères dures

Les structures des métaux liquides purs et alliages binaires ont été étudiées théoriquement notamment en se basant sur le modèle de sphères dures. Pour les métaux purs, Ashcroft et Lekner [34] ont calculé le facteur de structure en utilisant sur l'équation de Percus-Yevick [35, 36]. Dans le cas des alliages binaires, les facteurs de structure partiels ont été déterminés par Ashcroft et Langreth [37], Enderby et North [38], en se basant toujours sur les solutions exactes de l'équation de Percus-Yevick obtenues par Lebowitz [39].

$$v(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r > \sigma \\ 0 & \text{si } r < \sigma \end{cases} \tag{2.11.3}$$

σ est le diamètre de sphères dures. Nous déduisons σ à partir de la densité expérimentale du métal compilée par Crawley [40] et à partir de la compacité donnée par Waseda [41].

.

Chapitre 3

Propriétés de transport électronique du système Cadmium-Antimoine

Problématique scientifique

Les alliages $Cd_{50}Sb_{50}$ et $Cd_{60}Sb_{40}$ sont des semiconducteurs à l'état solide. La tension de vapeur du cadmium est de 1 bar à 760°C (point d'ébullition). La température de fusion de l'antimoine est de 630°C, celle du cadmium de 320°C. Nous souhaitons étudier ces alliages jusqu'à une température de 850°C. L'alliage est difficile à étudier à hautes températures en raison "de bulles" de vapeur de cadmium qui se forment dans le liquide (modification de la "constante de cellule") et de l'évaporation du cadmium et de sa condensation dans les zones plus froides (modification de la composition). A l'état liquide CdSb est plutôt métallique bien qu'il subsiste, à basse température, un caractère semiconducteur un peu analogue à celui du solide [2]. En effet on observe à basse température une décroissance de la résistivité du liquide avec la température caractéristique des semiconducteurs. Il est intéressant de mettre en évidence une transition entre ce caractère semiconducteur (décroissance de la résistivité avec la température) et un caractère métallique (croissance de la résistivité avec la température). La résistivité présente un maximum en fonction de la température. A basse température on le retrouve aux environs de la composition $Cd_{48}Sb_{52}$ alors qu'à haute température on l'observe plutôt pour une composition voisine de $Cd_{40}Sb_{60}$.

Miller, Paces et Komarek [42] ont constaté une évolution de la résistivité en fonction de

l'histoire de l'alliage liquide. Ils ont attribué, (sans autre donnée expérimentale, notamment thermodynamique), ce phénomène à la présence d'agrégats (clusters), qui persisteraient à l'état liquide. L'objectif de ce travail est de vérifier ce comportement et les hypothèses sous jacentes. Nous présentons brièvement nos résultats pour l'antimoine pur. Nous reproduisons la publication correspondant à l'étude de l'historique d'un alliage fondu mesuré en effectuant des cycles de température de plus en plus grand. Nous étendons les résultats existant à des températures plus élevées et à d'autres concentrations. Enfin nous développons des calculs de propriétés de transport électronique et essayons d'interpréter les écarts entre résultats expérimentaux et calculés.

I : L'antimoine pur

3.1 Introduction

Dans une première partie de ce chapitre, nous abordons l'étude expérimentale de l'antimoine pur, qui a été le centre d'intérêt de plusieurs physiciens. Nous nous sommes intéressés à l'antimoine, car il apparaît dans plusieurs alliages que notre laboratoire a étudié et n'a jusqu'à présent pas été "discuté". L'antimoine est un semi-métal ("un mauvais métal"), et a une densité d'état particulière. Nous interprétons les propriétés de transport électronique de l'antimoine pur, grâce au formalisme de Ziman, qui est décrit dans le chapitre 2. En théorie le PTA des pentavalent devrait être négatif. Or nous avons trouvé expérimentalement un PTA positif comme Bath [43, 44], Benazzi [45]. Nous allons expliquer ce phénomène par le fait que l'antimoine est un semi-métal avec un pseudogap entre les deux bandes s et p [46]. Il faut par conséquent trouver un moyen de corriger nos résultats théoriques de PTA comme de résistivité obtenus par la théorie de Ziman. Nous proposons d'introduire de manière quantitative le facteur correctif g^2 introduit par Mott [15]. Dans ce chapitre, nous présentons nos résultats expérimentaux comparés avec les résultats de Gasser [2] et de Benazzi [45].

3.2 résultats expérimentaux

La résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu de l'antimoine (pureté de $99,95\%$) ont été mesurés simultanément sur une gamme de température allant de 650 à 1020°C. Ces mesures ont été effectuées dans une cellule en verre de silice décrite dans le premier chapitre.

3.2.1 Résistivité électrique de l'antimoine

Nous représentons sur la figure 3.2.1 nos résultats de résistivité électrique ainsi que ceux de certains autres auteurs. Nos mesures sont en très bon accord avec celles obtenues par Gasser [2]. En ce qui concerne les résultats de Benazzi [45] et Roll et Motz [45], notre courbe de résistivité est située au-dessous de leurs mesures entre 700 et 850 °C, mais l'écart diminue au-dessus de 850°C. L'écart ne dépasse cependant pas 2% dans le domaine de recouvrement. La résistivité électrique de l'antimoine, étant non linéaire, on peut l'approximer par un polynôme de deuxième degré : $\rho_{Sb}(T) = 122,91524 - 0,04152 \cdot T_C + 4,25612E^{-5} \cdot T_C^2$.

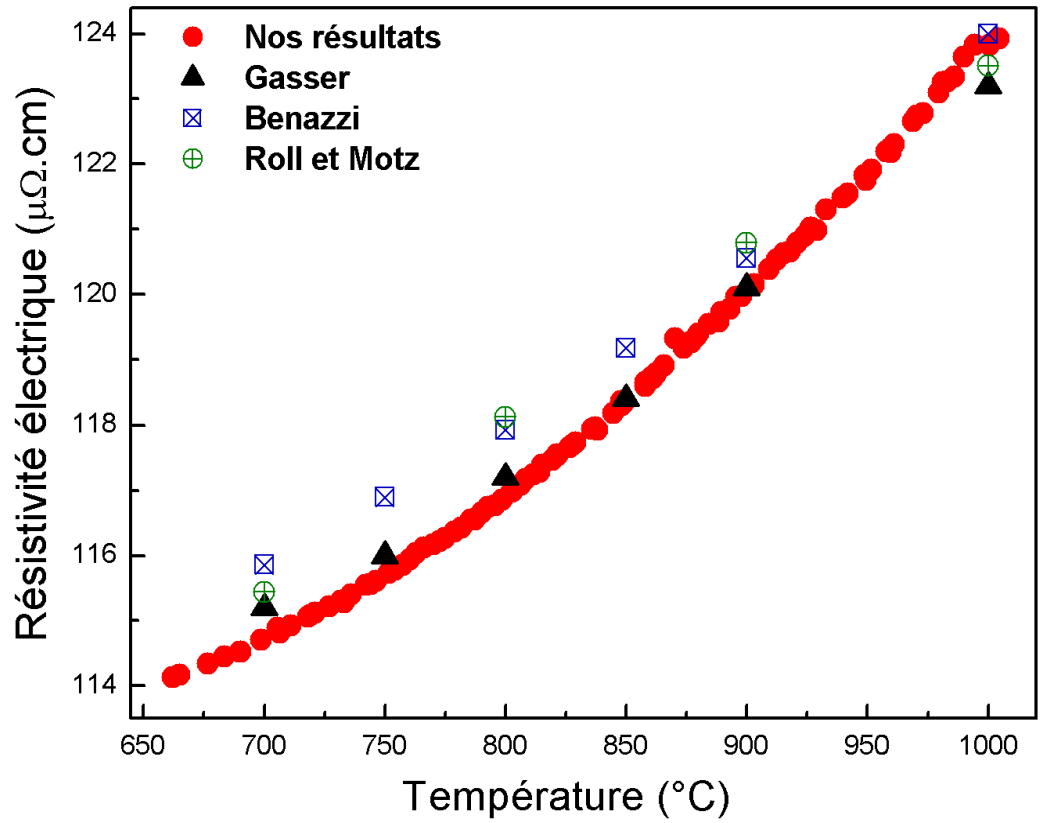

FIG. 3.2.1 – Résistivité électrique de l'antimoine liquide en fonction de la température

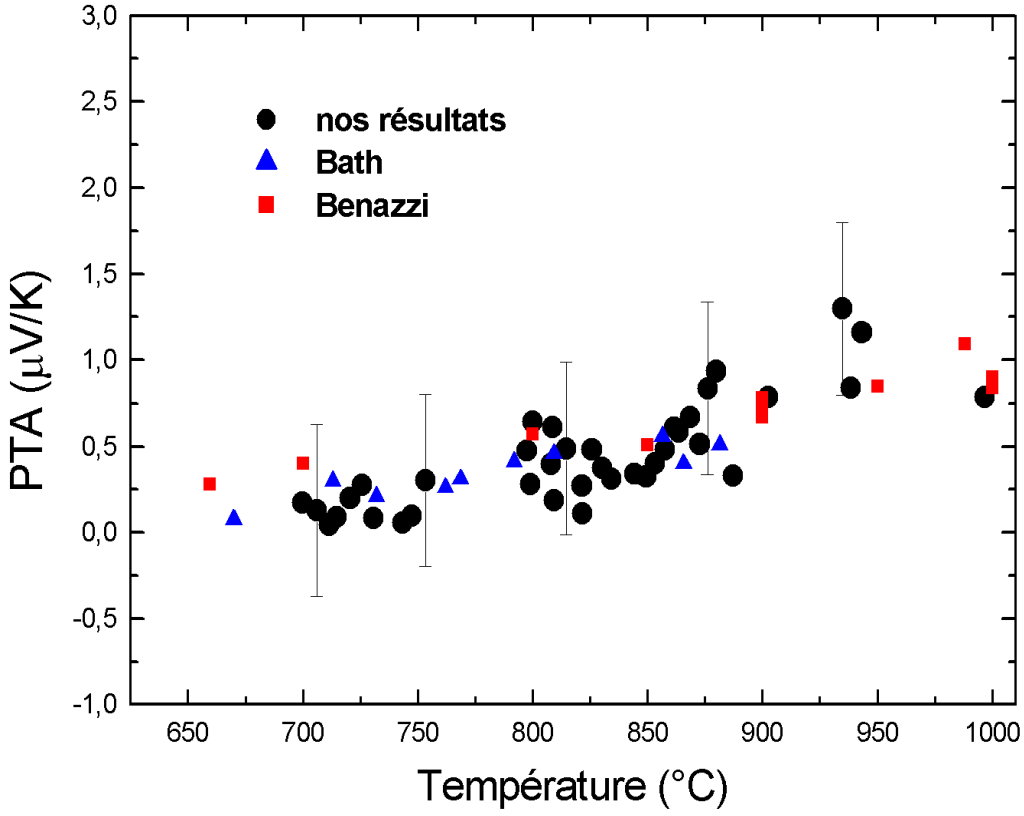

FIG. 3.2.2 – Pouvoir thermoélectrique expérimental de l'antimoine liquide

3.2.2 Pouvoir thermoélectrique de l'antimoine

Nous nous sommes intéressés à l'étude du pouvoir thermoélectrique de l'antimoine. Celui ci est légèrement positif expérimentalement alors que la théorie des électrons libres prévoit un PTA négatif. Nous avons reporté sur la figure 3.2.2 les résultats de nos mesures de PTA de l'antimoine liquide comparés à ceux obtenus par Benazzi [45] et Bath [43]. Nos valeurs encadrent celles de Benazzi et de Bath. Dans les conditions de mesure (Voltmètre K2000 de résolution $0,1\ \mu V$) la précision obtenue est estimée à $\pm 0.5 \mu V.K^{-1}$ pour l'erreur systématique (étalonnage du couple) et à $0,2\ \mu V.K^{-1}$ (erreur accidentelle : dispersion des résultats).

3.3 Interprétation théorique

3.3.1 Calcul avec pseudopotentiel : étude bibliographique

L'antimoine est un semi-métal. Il est intéressant de savoir si la théorie de Ziman, développée pour les métaux, s'applique. L'antimoine a une résistivité expérimentale de l'ordre de 117 $\mu\Omega.cm$ à 800°C et un PTA positif de l'ordre de +0,3 $\mu V/K$ alors que le calcul par différentes méthodes avec le formalisme des pseudopotentiels sous estime la résistivité et donne un PTA négatif contrairement à l'expérience. Avant de développer notre nouvelle approche, nous allons présenter sur un tableau les résultats des différents calculs "classiques" effectués sur ce métal. La résistivité et le PTA ont été calculés en fonction de la température avec différents modèles de pseudopotentiel. Nous allons citer trois types de calcul [47] qui utilisent :

- Le potentiel de Heine-Abarenkov-Animalu S.M.P. avec une fonction d'interférence de sphères dures de Waseda et une valence Z=5.
- Le potentiel de Shaw-Hallers avec une valence de 5 électrons.
- Enfin, la matrice t à partir des paramètres figurant dans le tableau (8-6, page 207) de Waseda [41] (sans prise en compte de la dépendance en énergie pour le calcul du PTA).

D'après ces résultats (tab. 3.1), nous avons remarqué que la résistivité est systématiquement sous-estimée avec les modèles de potentiel. Avec le formalisme de la matrice t et les paramètres de Waseda on obtient une résistivité calculée de l'ordre de 107 $\mu\Omega.cm$ voisine de la valeur expérimentale 117 $\mu\Omega.cm$ et peut être considérée comme étant en "bon ac-

Sphères dures/800°C	Résistivité et P.T.A. mesurés	Résistivité et P.T.A. calculés		
Modèles	/	S.M.P.	Shaw-Hallers	Matrice t
Résistivité ($\mu\Omega.cm$)	117	68,19	52,84	106,75
P.T.A. ($\mu V/K$)	+0,3	-4,46	-2,96	+2,59

TAB. 3.1 – Résistivité et P.T.A. expérimentaux et calculés par différents modèles dans la bibliographie

cord" avec l'expérience. L'énergie de fond de bande est fortement négative et a pour valeur E_B=-0,301 Ry $1Ry = 2,17991417.10^{-18}$ J). Nous avons reporté sur le même tableau les pouvoirs thermoélectriques absolu calculés à partir des mêmes modèles que ceux utilisés pour calculer la résistivité (S.M.P., matrice t avec déphasage de Waseda et modèle de Shaw-Hallers) à 800°C. On constate que les valeurs du PTA calculées à partir des déphasages sont positives toujours avec une énergie de fond de bande E_B=-0,301 Ry et une fonction d'interférence de Waseda. Néanmoins, Waseda n'ayant pas tabulé les coefficients $d\eta_l/dE$, le terme de dépendance en énergie du PTA manque et le calcul est de ce fait incomplet. Les PTA obtenus à partir des modèles de potentiel sont négatifs contrairement aux valeurs expérimentales qui sont positives mais proches de zéro

3.3.2 Notre approche

Dans ce travail, nous avons utilisé le programme développé par Makradi (LDA) au laboratoire qui est basé sur la formule de Ziman étendue exprimée en fonction des déphasages. Ce calcul inclue le terme de dépendance en énergie qui manque dans le calcul précédent. La position de l'énergie de Fermi par rapport au potentiel de muffin-tin joue un rôle très important dans les propriétés de transport électronique. Le point clé est la position du fond de la bande de conduction par rapport au potentiel de muffin-tin zéro et la forme de la densité d'état. Dans nos nouveaux calculs, nous avons utilisé trois approches. L'approche de Dreirach et al. [48] part d'une densité d'état d'électrons libres avec une énergie de fond de bande différente de zéro. Celle d'Esposito et al. suppose que le fond de bande se situe au même niveau que le potentiel de muffin-tin zéro, en conséquence l'énergie E_B est nulle. Par contre Esposito et al. [7] prennent en compte la vraie forme de la densité d'état en utilisant la formule de Lloyd pour calculer la densité d'état intégrée

(2.10.1). Avec l'approche d'Esposito, nous calculons la résistivité en fonction de l'énergie

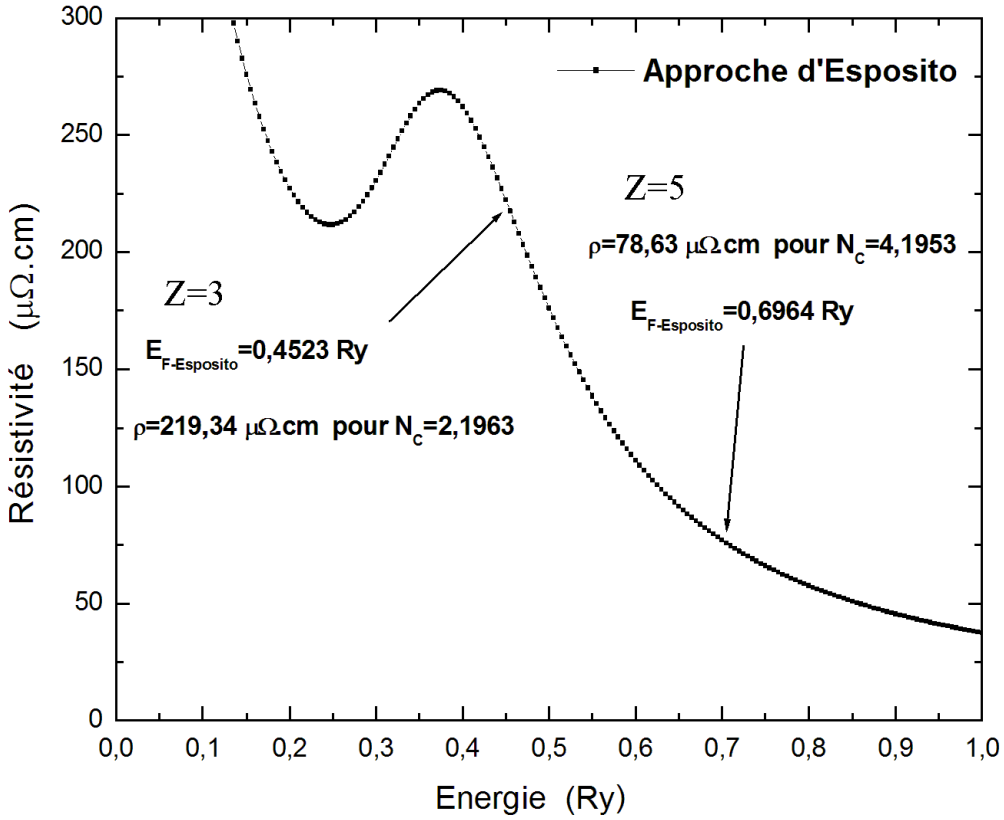

FIG. 3.3.1 – Résistivité calculée par l'approche d'Esposito

(fig. 3.3.1). Avec 5 électrons de conduction, on obtient une énergie de Fermi de 0,6964 Ry qui correspond à une résistivité de 78,63 $\mu\Omega.cm$. A cette énergie la résistivité est une fonction décroissante de l'énergie, par conséquent le PTA qui est, la dérivée du logarithme de la résistivité par rapport au logarithme de l'énergie est négatif. La résistivité et le PTA sont très éloignés de l'expérience. Hafner [46] a calculé la densité d'état de l'antimoine et a montré que la bande de conduction 3.3.2 comprend une bande s séparée de la bande p. Si ce calcul représente la réalité physique, il conviendrait de prendre trois électrons de valence au lieu de cinq. Ceci nous amène à une énergie de Fermi de 0,4523 Ry qui correspond à une résistivité de 219,34 $\mu\Omega.cm$ et un PTA négatif de -8,37 $\mu V/K$. La résistivité est beaucoup plus élevée que l'expérience et le PTA présente toujours un signe erroné et une valeur numérique très éloignée de l'expérience.

Nous nous sommes intéressés à l'approche de Dreirach avec $E_B = -0,301\ Ry$ comme indiquée dans le livre de Waseda. Nous avons effectué les calculs pour $E_B = -0,301\ Ry$. Pour comprendre l'effet de la position de l'énergie de fond de bande E_B sur les propriétés

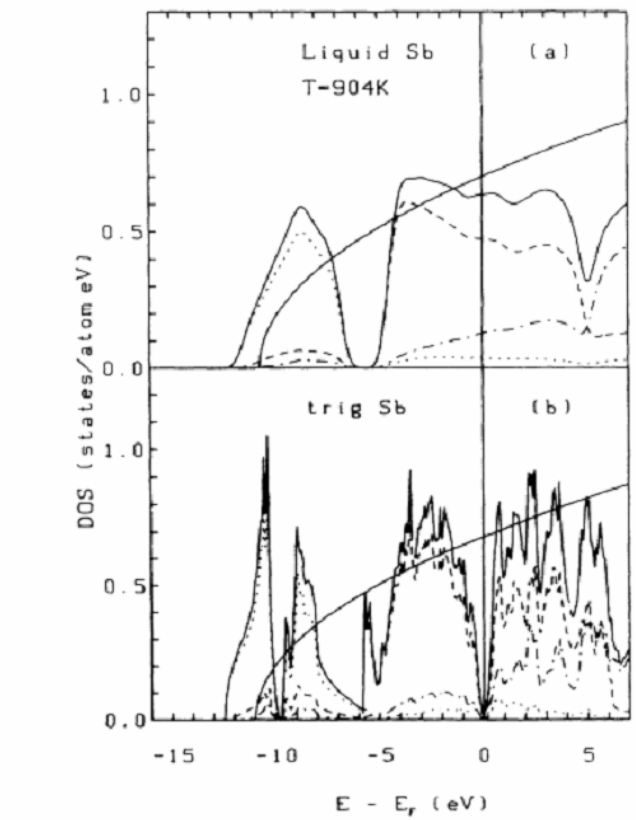

FIG. 7. Electronic density of states for liquid (a) and crystalline (b) Sb. For the key see Fig. 6.

FIG. 3.3.2 – Densité d'état calculée par Hafner

de transport électronique, nous avons également reporté sur la figure 3.3.3 les résistivités en fonction de l'énergie pour différentes valeurs de E_B considérée comme un paramètre et sur la figure 3.3.4 le PTA correspondant en fonction de l'énergie. Il apparaît clairement que pour toutes les valeurs négatives de E_B présentées sur la figure 3.3.3, le maximum de la résistivité a disparu. Par conséquent on ne pourra jamais obtenir de PTA positif notamment avec $E_B = -0,301\ Ry$ (fig. 3.3.4 et tableau. 3.2). On observera également que, avec des valeurs de E_B positives, le maximum de la résistivité se déplace vers des énergies plus élevées. Malheureusement, l'énergie de Fermi, que ce soit avec Z=3 ou Z=5 se déplace également et reste toujours dans la partie décroissante de la résistivité. L'approche de Dreirach n'est, pas plus que l'approche d'Esposito, susceptible d'expliquer le PTA expérimental (tab. 3.2).

Mott, pour expliquer les propriétés des semi-métaux et des mauvais semiconducteurs a introduit un facteur correctif noté g que nous avons défini au chapitre 2 (équation 2.5.2).

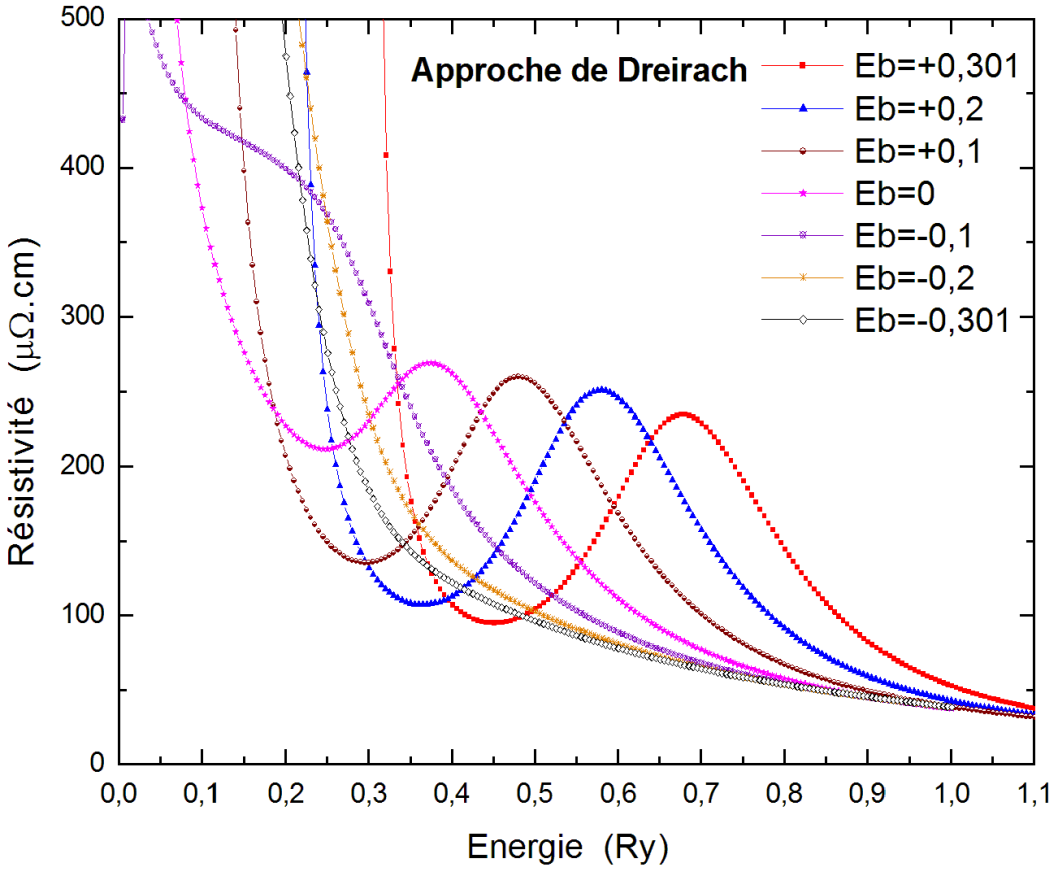

FIG. 3.3.3 – Résistivité calculée par l'approche de Dreirach en fonction de l'énergie

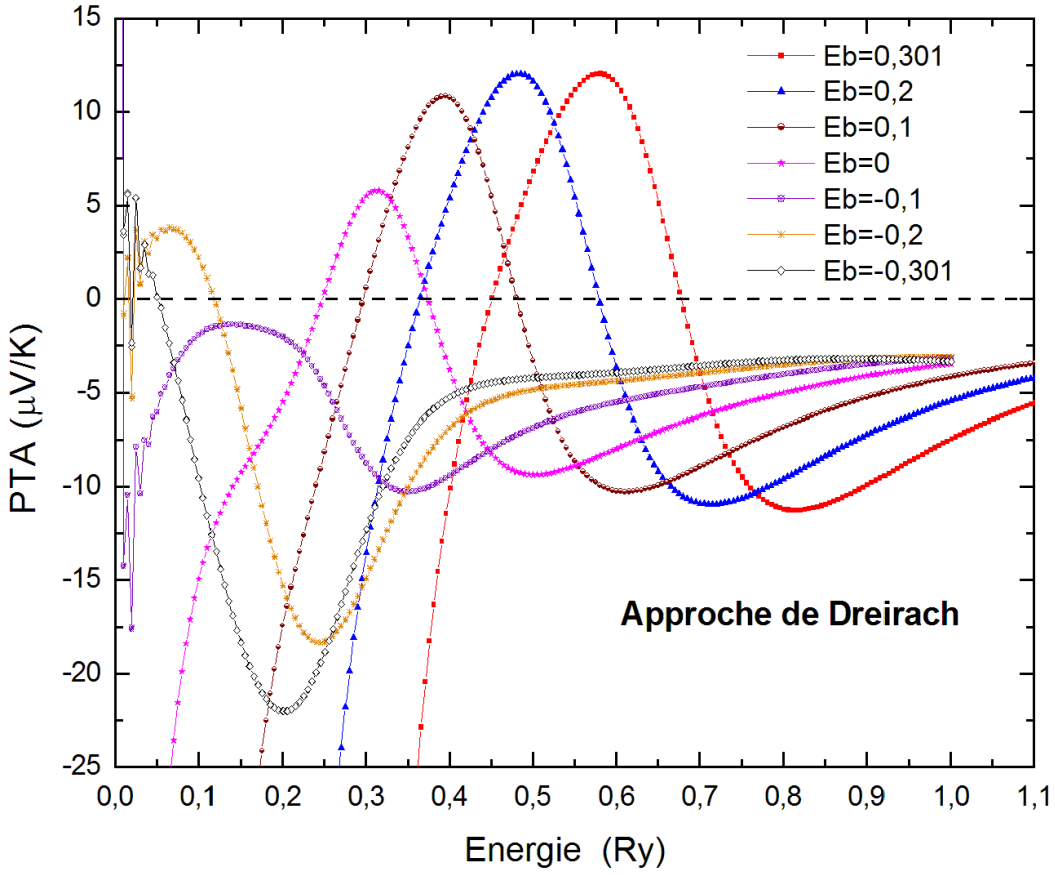

FIG. 3.3.4 – PTA calculé par l'approche de Dreirach en fonction de l'énergie

E_B	Z=3			Z=5		
E_B (Ry)	E_F (Ry)	ρ ($\mu\Omega.cm$)	P.T.A. ($\mu V/K$)	$E_F(Ry)$	ρ ($\mu\Omega.cm$)	P.T.A. ($\mu V/K$)
+0,301	0,8579	104,78	-10,82	1,0838	39,16	-5,71
+0,2	0,7569	116,49	-10,38	0,9828	45,06	-5,67
+0,1	0,6569	125,25	-9,75	0,8828	53,82	-5,38
0	0,5569	134,43	-8,76	0,7828	61,68	-5,19
-0,1	0,4569	142,69	-7,8	0,6828	70,58	-4,79
-0,2	0,3569	161,64	-9,26	0,5828	85,83	-4,40
-0,301	0,2559	260,11	-17,91	0,4818	102,59	-4,26

TAB. 3.2 – Paramètres de l'antimoine calculés par l'approche de Dreirach en variant E_B

Mott propose de corriger les expressions de la résistivité exprimée en fonction du libre parcours moyen par un coefficient g^2, le libre parcours moyen étant, pour des petites valeurs, au minimum égal à la distance interatomique.

Faber, dans son livre [14] établit une approche différente du calcul de la conductivité électrique de façon classique. Il établit la formule [5.42 de son livre, [14]] qui exprime la conductivité en fonction du carré de la densité d'état. Après quelques calculs très simples nous déduisons que la résistivité peut être simplement écrite sous la forme suivante : $\rho = \rho_Z/g^2$ où ρ_Z est la résistivité de Ziman calculée dans l'approche d'une densité d'état d'électron libre tandis que g est le rapport de la densité d'état réelle à la densité d'état d'électron libre. Ceci est cohérent avec le terme g introduit par Mott et Davis (page 80) [15] qui écrivent que le libre parcours moyen est celui de Ziman divisé par g^2. L'approche de Faber est plus rigoureuse et ne nécessite pas l'introduction arbitraire de la substitution du libre parcours moyen par la distance interatomique.

Nous proposons par conséquent de remplacer la résistivité calculée par la formule de Ziman par celle corrigée par Faber, Mott et Davis. Il est nécessaire pour corriger la résistivité de connaître les densités d'états réelles et d'électrons libres à l'énergie de Fermi. La correction du PTA est plus complexe car il faut connaître la dépendance en énergie de g. Ceci nous a amené à relever la densité d'état calculée par Hafner en fonction de l'énergie (fig. 3.3.2) et à définir g en fonction de l'énergie. Pour cela, il est nécessaire de se poser les mêmes

questions que pour les approches d'Esposito et de Dreirach, à savoir faut-il prendre en compte 3 ou 5 électrons dans la bande de conduction compte tenu du calcul de Hafner qui met en évidence un gap entre la bande s et p. La détermination du facteur g dépend de ce choix. Sur la figure 3.3.5 nous avons représenté le facteur g dans l'hypothèse où l'on choisit 5 électrons. Sur les figures 3.3.6 et 3.3.7 nous avons reporté la densité d'état et le facteur g en fonction de l'énergie si l'on choisit trois électrons.

Nous avons d'abord considéré que le fond de bande est au même niveau que le potentiel de Muffin-tin zéro (approche d'Esposito) avec 5 électrons dans une bande de conduction d'électrons libres. Nous avons introduit cette correction dans notre calcul. Nous avons représenté sur la figure 3.3.8 la résistivité calculée dans l'approche de Ziman comparée à celle corrigée suivant notre proposition et dans la figure 3.3.9 les PTA correspondants. Pour Z=5 on obtient une résistivité de 68 $\mu\Omega.cm$ à comparer à une résistivité de Ziman de l'ordre de 61 $\mu\Omega.cm$. Par ailleurs il apparaît un PTA toujours négatif mais plus proche de l'expérience : -0,3 $\mu V/K$ au lieu de -5,19 $\mu V/K$.

Dans notre second calcul nous déterminons le rapport g en utilisant une densité d'état d'électrons libre ayant la même origine que la densité d'état réelle de la bande p. Nous avons représenté respectivement sur la figure 3.3.6 la densité d'état dans cette hypothèse et sur la figure 3.3.7 la fonction g(E) qui s'en déduit. Ces courbes nous ont permis de calculer la résistivité (fig. 3.3.10) et le PTA (fig. 3.3.11) corrigés par la prise en compte de la fonction g(E). Avec Z=3 on obtient une résistivité corrigée de 150 $\mu\Omega.cm$ et un PTA positif de 1,66 $\mu V/K$. Ce calcul permet d'approcher la résistivité expérimentale et de trouver le bon signe pour le PTA. On peut considérer que cette dernière approche est très satisfaisante au regard des approximations faites et est cohérente avec une description physique prenant 3 électrons de conduction comme le suggère la densité d'état de Hafner. En conclusion, l'approche antérieure sous-estime la résistivité et donne un signe faux pour le PTA. La prise en compte d'une correction de densité d'état à travers un terme $g^2(E)$ permet d'approcher considérablement la résistivité et de donner un signe correct au PTA. Elle valide l'approche "Ziman étendue" à condition de prendre 3 électrons dans la bande de conduction conformément aux calculs de densité d'état de Hafner.

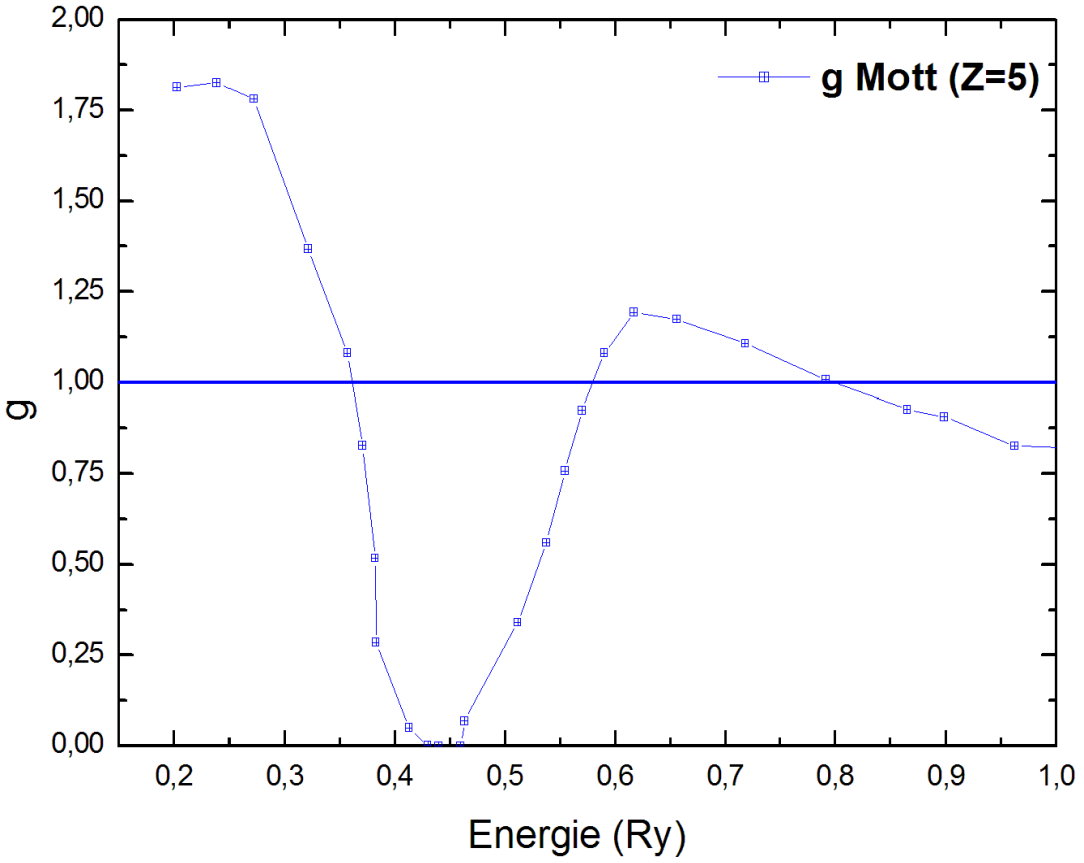

FIG. 3.3.5 – Facteur correctif de Mott g pour Z=5

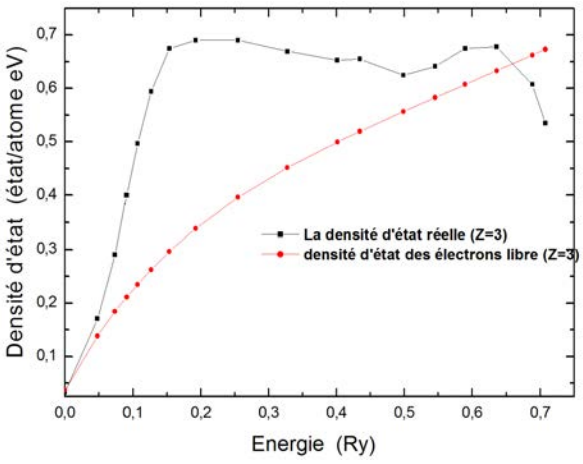

FIG. 3.3.6 – Densité d'état calculée par Hafner avec 3 électrons comparée à celle des électrons libres

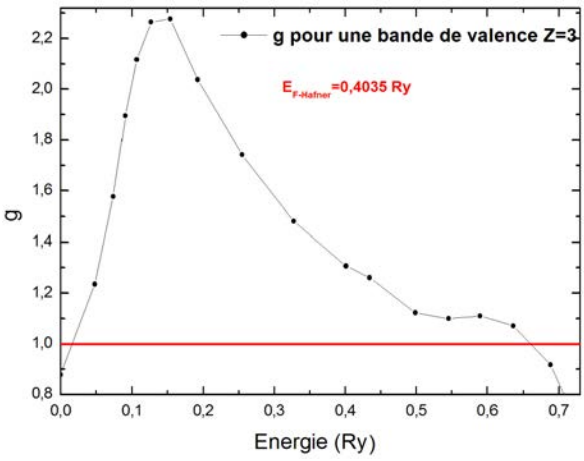

FIG. 3.3.7 – Facteur correctif g de Mott pour Z=3

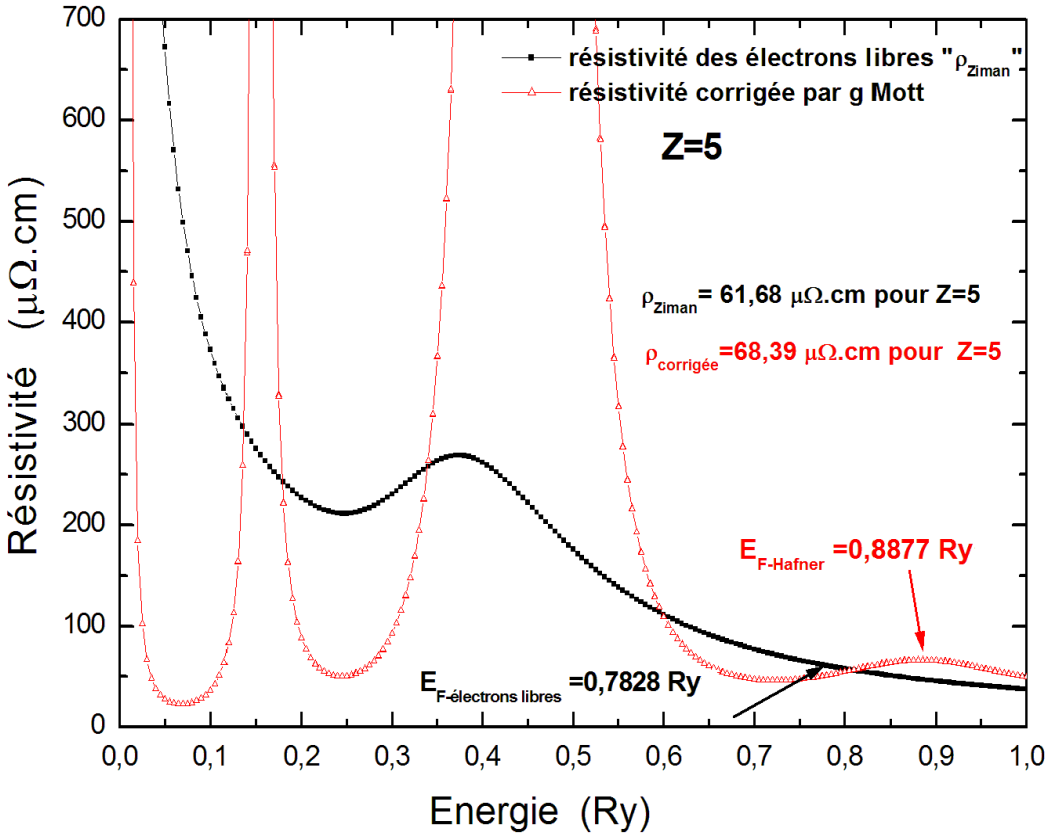

FIG. 3.3.8 – Résistivité des électrons libres comparée à celle corrigée par le facteur g Mott pour Z=5

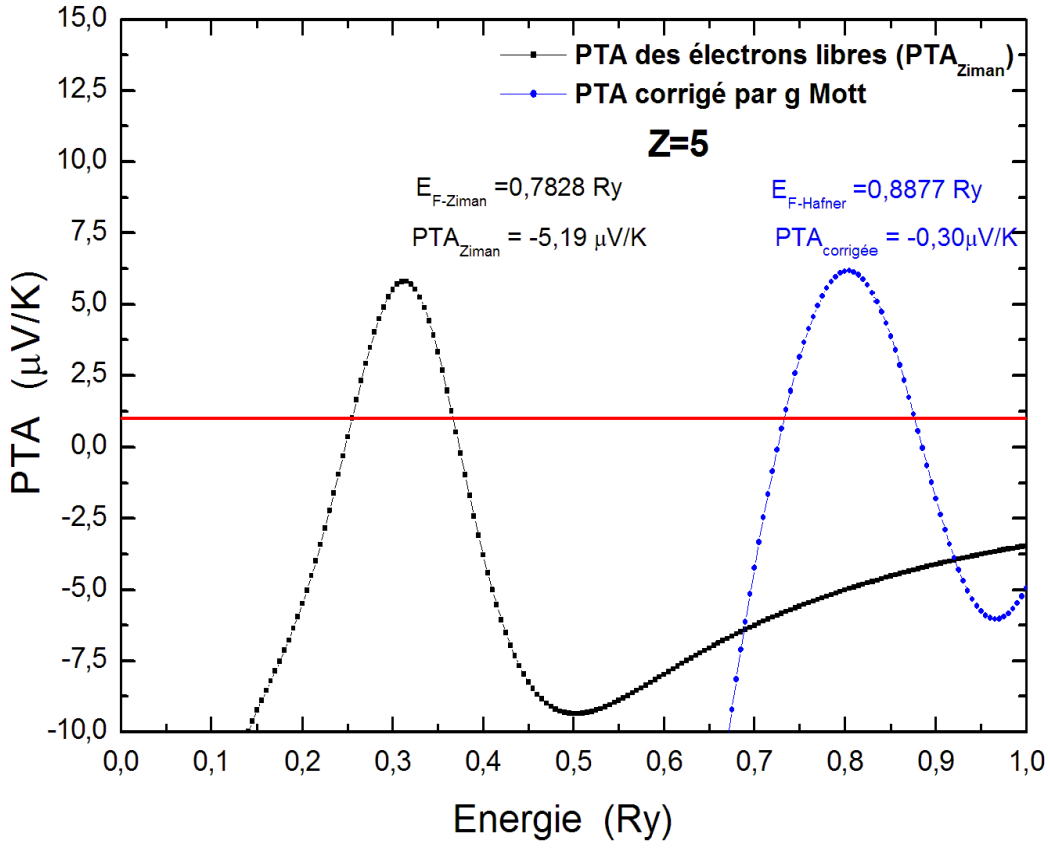

FIG. 3.3.9 – PTA des électrons libres (PTA_{Ziman}) comparé au PTA corrigé par g Mott pour Z=5

H

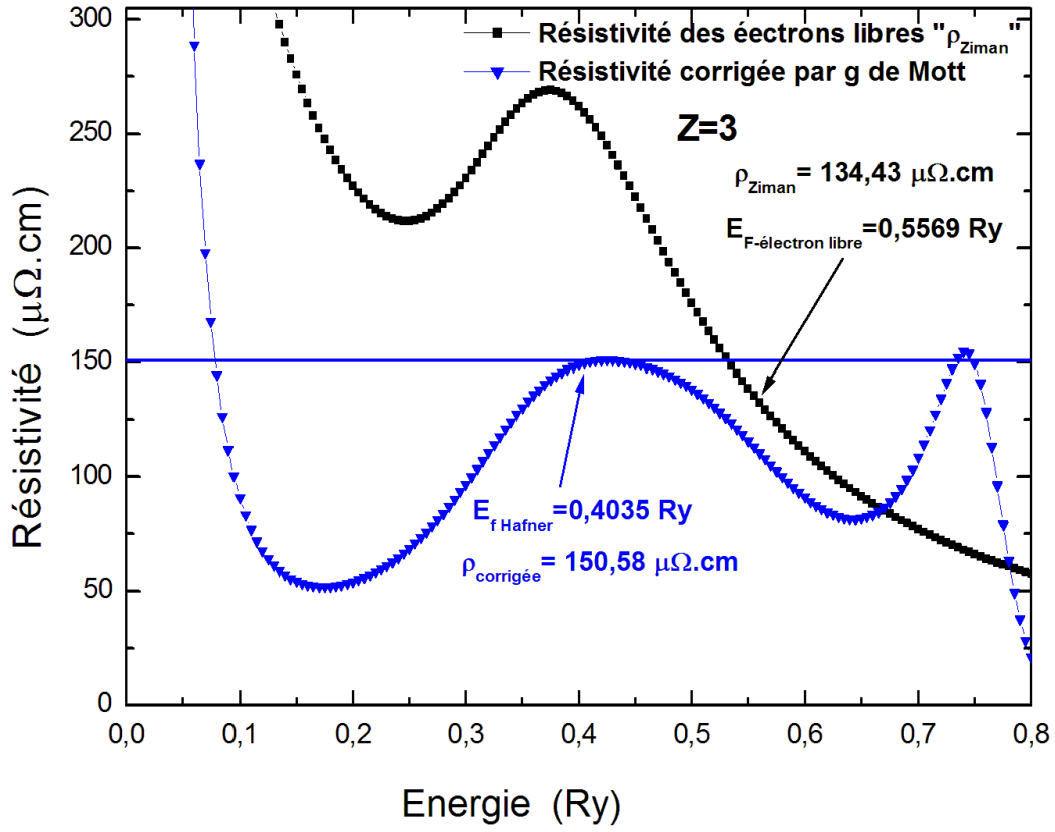

FIG. 3.3.10 – Résistivité des électrons libres comparée à celle corrigée par le facteur g Mott pour Z=3

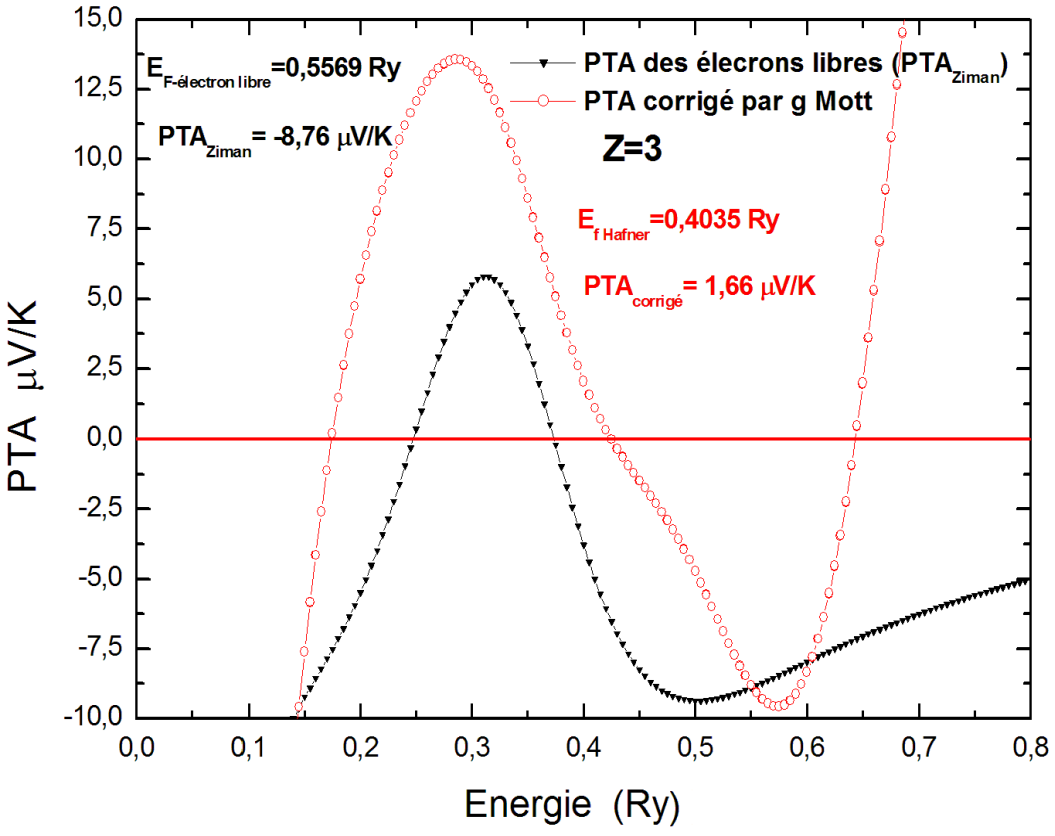

FIG. 3.3.11 – PTA des électrons libres (PTA_{Ziman}) comparé au PTA corrigé par g Mott pour Z=3

II : Existe-t-il une hystérésis dans l'alliage liquide $Cd_{60}Sb_{40}$?

Pour le composé $Cd_{60}Sb_{40}$, Miller, Paces et Komarek (MPK) [42] ont constaté une évolution de la résistivité en fonction de l'histoire de l'alliage liquide. Ils ont attribué ce phénomène à la présence d'agrégats (clusters), qui persisteraient à l'état liquide et qui seraient détruits à température élevée. Néanmoins, à notre connaissance, aucune autre expérience thermodynamique ne justifie cette hypothèse. Il s'agit ici de petits domaines qui auraient une configuration similaire à une phase intermétallique, avec localisation partielle d'électrons, et dont l'association serait transitoire. Dans ce travail, nous complétons les travaux expérimentaux de MPK, mais avec un nouveau dispositif expérimental pour vérifier l'existence du phénomène d'hystérésis de la résistivité et pour déterminer les conditions de son apparition. Pour vérifier ce phénomène, nous avons utilisé trois améliorations importantes par rapport au dispositif expérimental utilisé par MPK. Premièrement, nous avons remplacé la cellule en pyrex par une cellule en quartz, pour pouvoir dépasser la limite de 530°C de MPK. Deuxièmement, nous avons utilisé un dispositif expérimental pour homogénéiser mécaniquement l'alliage. Enfin, nous mesurons la résistivité du point de fusion jusqu'à 850°C en effectuant des cycles sur des intervalles de température croissants. Dans l'expérience de MPK, il n'était pas possible de savoir si l'hystérésis observée est due à un phénomène microscopique ou à un canular d'expérience avec un alliage initialement non homogène. Notre dispositif expérimental permet de brasser mécaniquement l'alliage et doit permettre de répondre à la question posée. Ce travail a été publié [49].

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
Intermetallics 11 (2003) 1377–1382
Intermetallics
www.elsevier.com/locate/intermet

Influence of the history of a melt on the electrical resistivity of cadmium–antimony liquid alloys

Souad Mhiaoui, Frédéric Sar, Jean-Georges Gasser*

Laboratoire de Physique des Liquides et Interfaces (L.P.L.I), Université de Metz, 1 boulevard ARAGO, CP 87811 57078 Metz cedex 3, France

Abstract

Miller, Paces and Komarek (MPK) [Trans. Metall Soc. AIME 230 (1964) 1557] observed an influence of the history of a melt on the electrical resistivity of several cadmium–antimony alloys. In this work we complete the experimental work of MPK with new accurate experiments in order to verify the existence of the phenomenon and to precise by defining the conditions where it appears. We used three important improvements on the experimental design of MPK. First we used quartz cells instead of pyrex cells used by MPK so allowing the heating of the melt well above the temperature of 530 °C attained by MPK. Secondly our experimental design allows to mix mechanically the liquid alloy in order to achieve a macroscopic homogeneity of the melt. Finally we measure simultaneously the thermopower of the Cd_{60}–Sb_{40} liquid alloy. The time evolution of our experiment is fully described with our conclusions.
© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Electrical resistance and other electrical properties; Thermoelectrical properties; Phase transformations

1. Introduction

In 1964, Miller, Paces and Komarek [1] reported an influence of the history of a melt on the electrical resistivity of several cadmium-antimony alloys. More recently physicists of different laboratories [2–7] worked collaboratively in the liquid metal field on ''Phase transformations in liquids'' (not only in pure liquid metals, but in liquid alloys too) and on ''impurity effects'' (again both in pure metals and in alloys). They introduced the concept of metastable micro-heterogeneity in liquid metals and alloys appearing in different other physical properties (especially density and viscosity). Dahlborg et al. [8] studied recently the influence of the history of the melt on the solidification process and the characterization of micro-heterogeneities using small angle neutron scattering. Thus the problem of clusters in liquids is an up to date important physical and industrial problem since it governs the solidification. These different authors showed that the solid alloys can have very different properties following the history of the melt.

The electrical resistivity and thermopower act as sensors of what is happening in the sample. The aim of this work is to complete the experimental work of MPK [1] by complementary experiments in order to check the existence of the phenomenon and to precise and define the conditions where it appears. We used fused quartz cells in place of Pyrex cells used by MPK. This allows us to heat the melt well above the temperature of 530 °C reached by MPK. In particular we can heat above the melting point of antimony (631 °C). The peculiar experimental design of our apparatus allows to mix mechanically the liquid alloy in order to achieve a macroscopic homogeneity of the melt (at low temperature only, because of the vapor pressure of cadmium).

The Cd–Sb alloy is a semi conductor in the solid state. In the liquid state it is metallic but maintains below 800 °C the semi conductor characteristic exponential decrease of resistivity with temperature [9]. The study of liquid cadmium – antimony at high temperatures is difficult because the boiling point of cadmium is 760 °C while the melting point of antimony is 631 °C. To measure properties at high temperature it is necessary to use a pressure of argon of about 7 bars to prevent the evaporation and the formation of vapor bubbles in the bulk of the liquid alloy. MPK [1] noted an evolution of the resistivity according to the history of the liquid alloy (hysteresis). They attributed this phenomenon to the presence of aggregates (clusters), which would persist in the liquid state. The objective of this work is:

* Corresponding author.
E-mail address: gasser@sciences.univ-metz.fr (J.-G. Gasser).

0966-9795/$ - see front matter © 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.intermet.2003.09.008

(i) to check the influence of this behaviour on the resistivity and on the thermopower (which has never been reported to our best knowledge),
(ii) to examine the non-metal–metal transition,
(iii) to observe if some phenomenon occurs when passing, in the liquid state, from the stable to the metastable region of the phase diagram.

2. Experimental method

The experimental results here presented were obtained with an automated device which measures jointly the electrical resistivity and the absolute thermopower. This method has been completely described by Vinckel [10,11]. It combines the measurement of electrical resistivity using a four-point probe technique with the measurement of absolute thermoelectric power employing a small temperature gradient method. The liquid metal is contained in a fused silica cell (Fig. 2 of Ref. [12]) provided with sealed tungsten and tungsten—(26 wt.%) rhenium electrodes. The geometrical constant of the cell was calibrated by measuring the resistivity of triple-distilled mercury. The thermoelectric power of tungsten and tungsten—(26 wt.%) rhenium were previously calibrated [13] with a ''platinum 67'' standard wire (standard of absolute thermoelectric power). Its

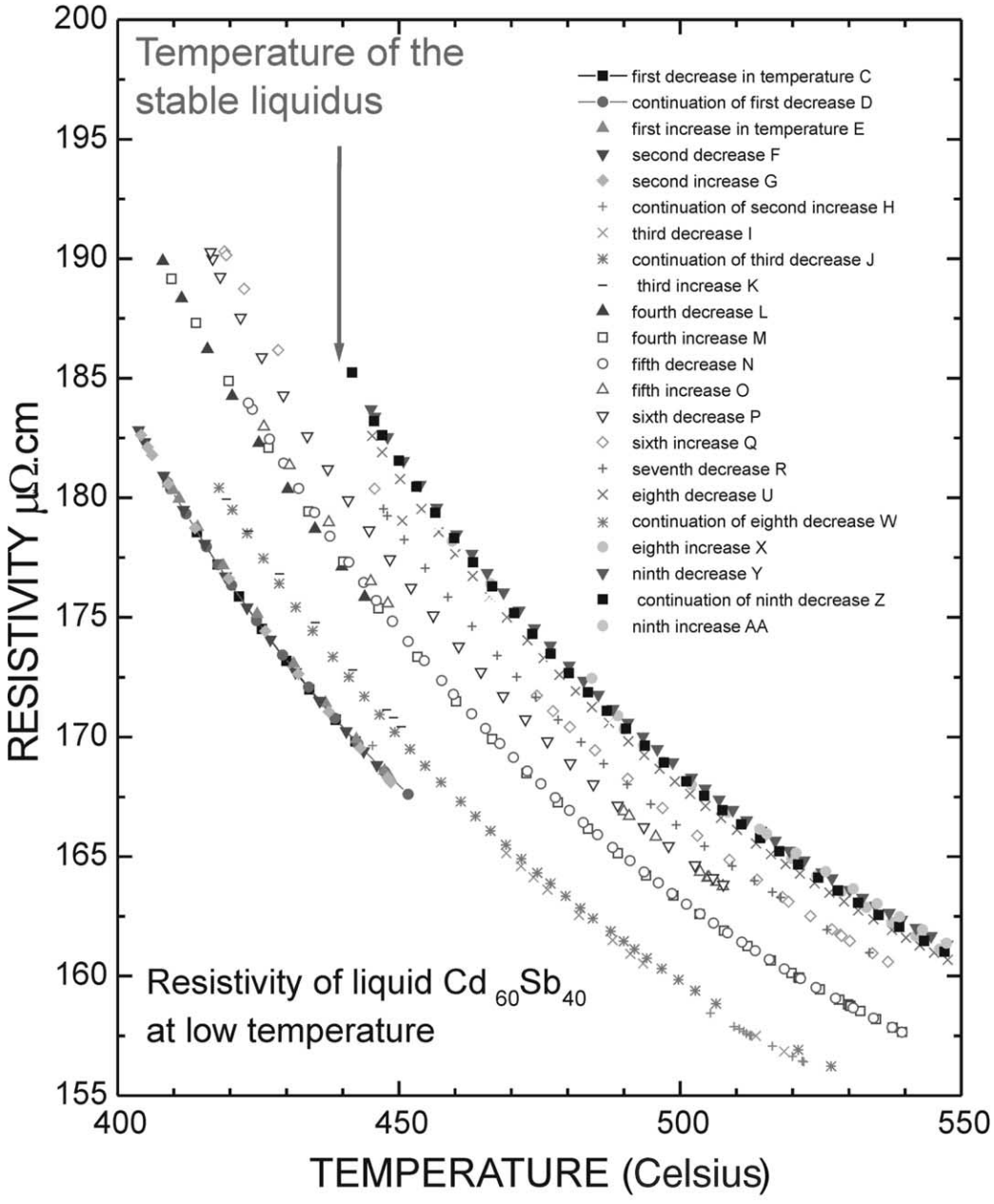

Fig. 1. Historical study of the resistivity of Cd_{60}–Sb_{40} at low temperatures (400–550 °C).

absolute thermoelectric power was given by Roberts, Righini and Compton [13] and by Cusack and Kendall [14] after a careful measurement of the Thomson coefficient between 0 K and 1600 K. The Thomson coefficient was then integrated between 0 K and the considered temperature to get the absolute thermo electric power thanks to the second Kelvin law. The calibration is represented in Fig. 3 in the Sar et al.'s paper [12]. The error in the final results is estimated to be no more than $\pm 0.5\%$ for the resistivity and $\pm 0.6\ \mu V K^{-1}$ for the thermoelectric power in the whole temperature range. Both A and B type of uncertainties have been used to determine these values. The metals employed were purchased from Roc/Ric and from Fluka respectively for antimony with purity of 99.95% for zinc with a purity of 99.999%.

3. Influence of the history of the melting process on the resistivity of the $Cd_{60}Sb_{40}$ alloy

The cadmium–antimony alloy presents a peculiarity. It has a stable and a metastable liquidus similar to the undercooling effect for pure metals. From the phase

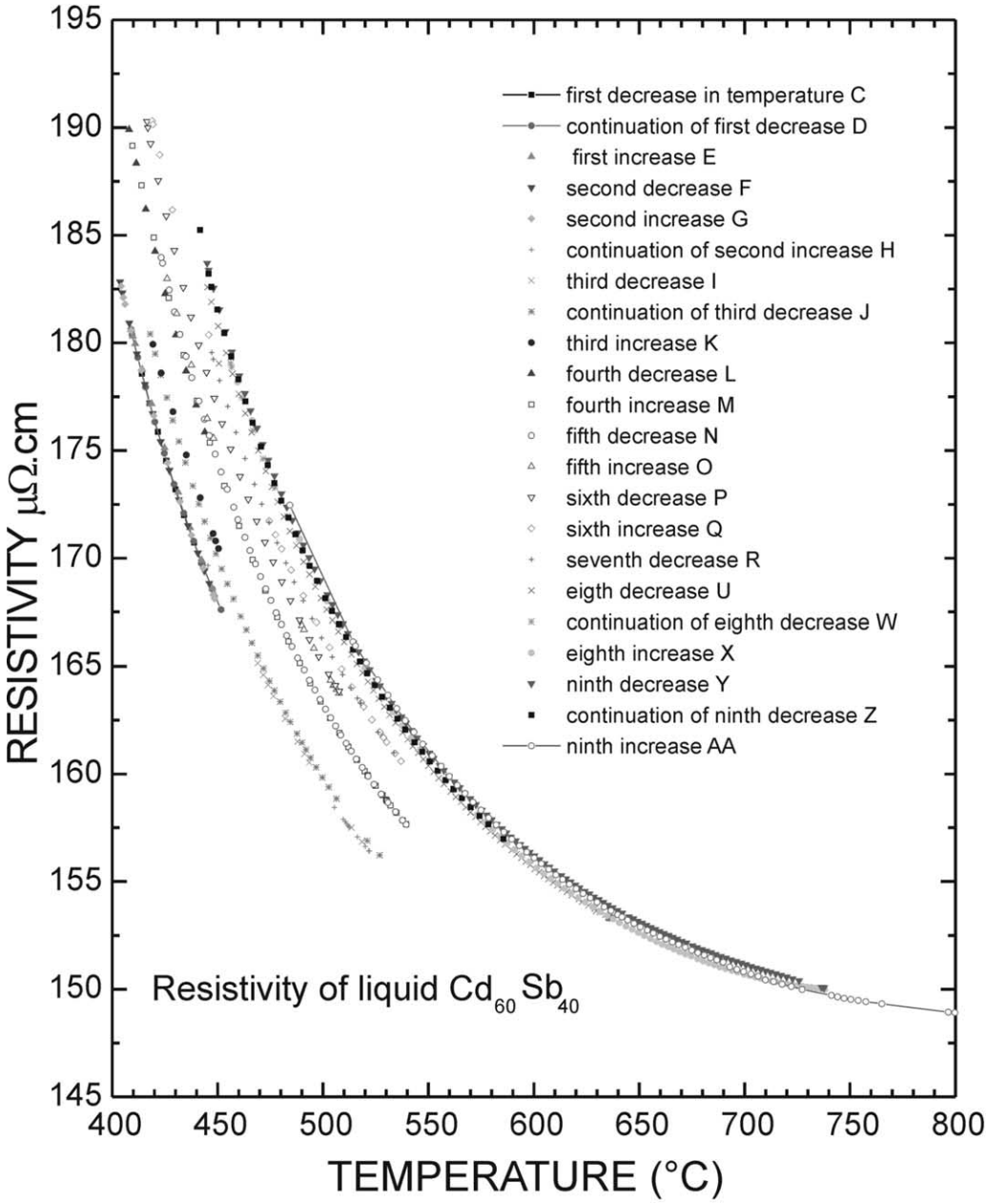

Fig. 2. Historical study of the resistivity of Cd_{60}–Sb_{40} at high temperatures (400–850 °C). Observation of the non metal–metal transition.

diagram of Hansen et al. [15] we observe that, at the composition studied (Cd_{60}–Sb_{40}), the stable liquidus state is met near 435 °C, while the metastable liquidus is met near 417 °C. As reported by MPK [1] the solidification occurs following the history of the melt.

Our experiments were carried out as follows:

(1) The ingot of average composition $Cd_{60}Sb_{40}$ is introduced into the measuring cell and then heated at the temperature of 454 °C, (20 °C above the "stable liquidus" of $Cd_{60}Sb_{40}$). Being in its molten state, the capillary is filled by applying successively vacuum and pressure. Our curves are represented in Fig. 1 in an expended scale (400–550 °C) and in Fig. 2 between 400 and 800 °C.

(2) Curves C, D, E, F, G. One makes two cycles of decreasing-increasing temperature starting between 454 and 414 °C. 454 °C is 2 °C below the liquidus of the stable phase $Cd_{50}Sb_{50}$ and 20 °C above the stable liquidus for the considered concentration $Cd_{60}Sb_{40}$. We mix the alloy several times by applying vacuum then pressure at 443 °C, to eliminate bubbles, where present, and to homogenize the composition. Our four curves are overlapped.

(3) Curves H, I, J, K. We apply vacuum then pressure and increase the temperature. We go up to

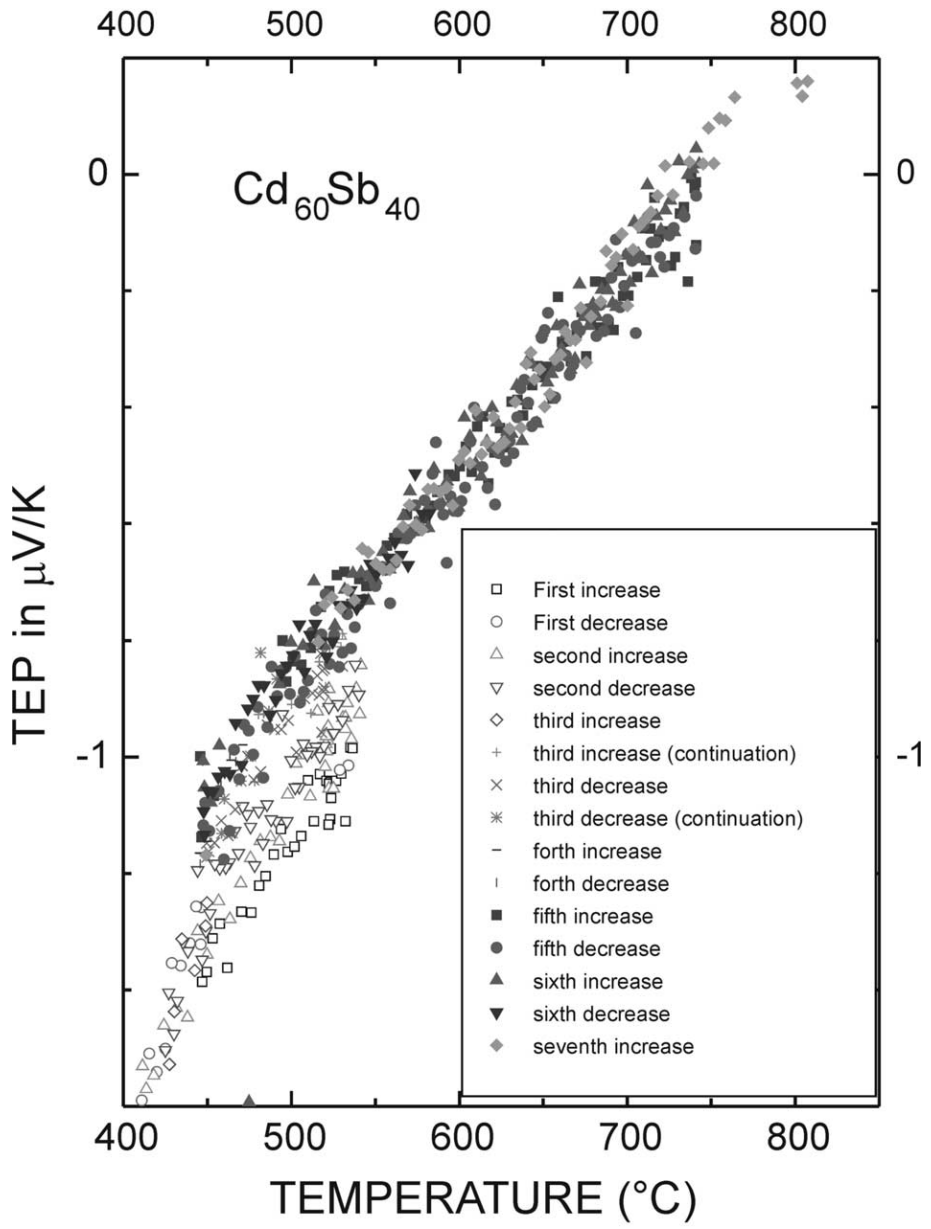

Fig. 3. Historical study of the thermopower of Cd_{60}–Sb_{40} at all temperatures (400–850 °C). A typical behaviour of the temperature dependence.

534 °C (curve H) decrease to 422 °C (curve I and J) and go up to 448 °C curve K. The curves are practically superimposed. We observe that the curves I, J, K are shifted compared to the curves C, D, E, F, and G, as in [1]. Are micrograins (clusters?) of solid $Cd_{50}Sb_{50}$ or Sb not entirely molten in the capillary during our experiments C, D, E, F, G though the experiments lasted approximately 2 days? The temperature of experiments H, I, J, K was higher than the melting point of the compound $Cd_{50}Sb_{50}$. It is necessary to remark that solid antimony has a resistivity 1.7 times higher than that of molten antimony. The compounds Cd_3Sb_2 and CdSb are semiconductors in the solid state and have also a higher resistivity than the liquid.

It is difficult to admit that more resistive solid matter constituents, after melting, raise the resistivity when they are located in the capillary. If nanograins uniformly distributed in the liquid cannot explain the variation of resistivity, it is possible to consider that the solid matter constituents "float" in the principal and auxiliary tanks or precipitate to the bottom according to the density of the solid compared to that of the liquid.

The melting point of cadmium is 320 °C, that of antimony 631 °C and that of Cd–Sb alloys 456 °C. Therefore it is sure that all free cadmium grains at this temperature are molten. But antimony or $Cd_{50}Sb_{50}$ can exist in the cell, at the surface or bottom, thus, the composition of the liquid in the capillary would be enriched in cadmium, and would have a resistivity lower than expected.

The rise of temperature to 530 °C would imply that the whole Cd–Sb alloy melts and that a slow diffusion occurs in the capillary which would be thus enriched in antimony. These considerations can also explain the increase in resistivity in the capillary.

(4) We mix the alloy at 443 °C by applying vacuum and pressure. This shifts the resistivity. Then we run the measurements (curves L, M, N, O, and P). Curves L, M, N and beginning of O are superimposed, but the end of the increase O and the decrease P are shifted.

(5) We mix the alloy again at 443 °C go down to 416 °C. Go up to 534 °C (curve Q) and go down again to 443 (curve R). The curves Q and R are practically superimposed.

(6) We mix the alloy at 443 °C. The resistivity increases again. We heat up to 663 °C, 32 °C above the melting point of antimony (no measurement). The descent (curve U, W) and the later rises up 800 °C and descents (curves X, Y, Z, and AA) are practically superimposed.

In conclusion of these various experiments, the observed phenomenon can be explained by a dissolution of Cd_{50}–Sb_{50} and later, of antimony located at the surface or at the bottom of the auxiliary tanks and its migration in the capillary. Enrichment by antimony may be slow by diffusion towards the capillary or rapid following an operation consisting of cleaning the capillary by applying vacuum and filling it again by using pressure.

4. Theoretical interpretation

In the framework of the nearly free electron theory, the resistivity ρ and thermopower S are given by the Ziman formula recalled in Sar and Gasser's paper [12] [Eqs. (13)–(15)). We get an experimental resistivity value of 179.5 μΩ cm at 460 °C and of 149.7 μΩ cm at 800 Celsius to be compared with the calculated values of 90.6 and 95.1 μΩ cm, respectively at 460 and 800 °C by using the empty core pseudopotential of Ashcroft [16]. We first observe that, at low temperature, the experimental resistivity decreases with temperature in the same ways as that of a semiconductor, while the calculated resistivity increases like that of a metal. This is not surprising since the Ziman formula is valid only for metals. Secondly the Ziman formalism leads to too low results, but we must remember that the Ziman formalism has been obtained within a free electron theory with a free electron density of states. Mott et al. [17] proposed to correct the Ziman formula by taking into account the partial semi-conductor characteristic using the formula:

$$\rho_{\text{Mott}} = \left(\frac{1}{g^2}\right)\rho_{\text{Ziman}} \text{ where } g = \frac{N(E_F)}{N(E_F)_{\text{free-electron}}}$$

Indeed Cd–Sb is not fully metallic nor fully semi conducting, thus a pseudo gap appears which closes with increasing temperature. At high temperature (above 800 °C) the experimental resistivity increases with temperature. Calculated values are still lower by 35% than the experimental value.

The thermopower is represented in Fig. 3. Like for the resistivity, an hysteresis effect of the history is observed on the thermopower. In principle thermopowers of metals are negative and have a negative slope. The thermopower of a semi conductor is positive or negative following the type of carriers (and the composition). But at a stoichiometric composition it passes to zero. Then, the only difference with metals is its slope. The temperature dependence is different from metallic alloys since it has a positive temperature dependence. Such behaviour has not been observed to our knowledge.

Some metals like cadmium and zinc can have a positive thermoelectric temperature coefficient [18] but it is clearly due to the fact that $2k_F$ with divalent metals is situated at the q value where the structure factor presents its main peak which decreases with temperature. With the Cd_{60}–Sb_{40} alloy the mean valence is 3.2 where this phenomenon no longer occurs.

5. Conclusion

The resistivity and the Absolute Thermo-electric power (ATP) are sensitive to the history of the alloy. The high resistivity in the middle of the phase diagram has no correspondence in the ATP. The anomalies of resistivity observed by MPK are also highlighted by our experiments. We cannot exclude that the results obtained can be due to the melting of clusters but we may also explain our observations by a progressive dissolution of antimony and $Cd_{50}Sb_{50}$ floating on the surface of the liquid in the principal and auxiliary storage tanks. This is however in contradiction with the observation of MPK that a seed of stable solid dropped in the alloy below 500 °C solidified the melt to the stable phase. The resistivity and its TCR do not have apparent discontinuity at the transition to the stable liquidus. At high temperature ($T_c > 800$ °C) the alloy behaves as pure metals (i.e temperature coefficient of resistivity positive).

References

[1] Miller E, Paces J, Komarek KL. Trans Metall Soc AIME 1964; 230:1557.
[2] Popel P, Chikova O, Matvejev V. High Temp Mat Proc 1995; 14:219.
[3] Popel P, Sidorov V. Mat Sci Eng 1997;A226-227:237.
[4] Dahlborg U, Calvo-Dahlborg M, Popel P, Sidorov V. Eur Phys J 2000;B14:639.
[5] Manov V, Popel P, Brook-Levinson E, Molokanov V, Calvo-Dahlborg M, Dahlborg U, Sidorov V, Son L, Tarakanov Y. Mat Sci Eng 2001;A304-306:54.
[6] Brodova IG, Popel PS, Eskin GI. Liquid metal processing: applications to aluminium alloy production. New York, NY: Taylor & Francis; 2002.
[7] Calvo-Dahlborg M, Ruppert JM, Tabachnikova ED, Bengus VZ, Dahlborg U, Haeussler F, Sidorov VE, Popel PS. J Phys IV France 2001;11:41.
[8] Dahlborg U, Calvo-Dahlborg M, Popel PS, Sidorov VE. Eur Phys J 2000;B14:639.
[9] Gasser JG, Kleim R. J Phys Lett 1975;36:L93.
[10] Vinckel J. Thèse de Doctorat, Université de Metz, 1994.
[11] Vinckel J, Benazzi N, Halim H, Gasser JG, Comera J, Contamin PJ. Non Cryst Sol 1993;58:493.
[12] Sar F, Gasser JG. Electronic transport properties of liquid Ga–Zn alloys; presented at the conference "Thermodynamic of Alloys" Rome, 2002.
[13] Roberts RB, Righini F, Compton RC. Phil Mag 1985;B52:114.
[14] Cusack N, Kendall P. Proc Phys Soc 1958;72:898.
[15] Hansen M. Constitution of binary alloys. New York (NY): Mc Graw Hill book Company; 1958.
[16] Ashcroft NW. Phys Lett 1966;23:48.
[17] Mott NF, Davies A. Electronic processes in non crystalline materials. Oxford, UK: Clarendon Press; 1971.
[18] Giordanengo B, Ben Moussa A, Makradi A, Chaaba H, Gasser J-G. J Phys Condens Matter 2000;12:3595.

III : Le système Cd-Sb

H

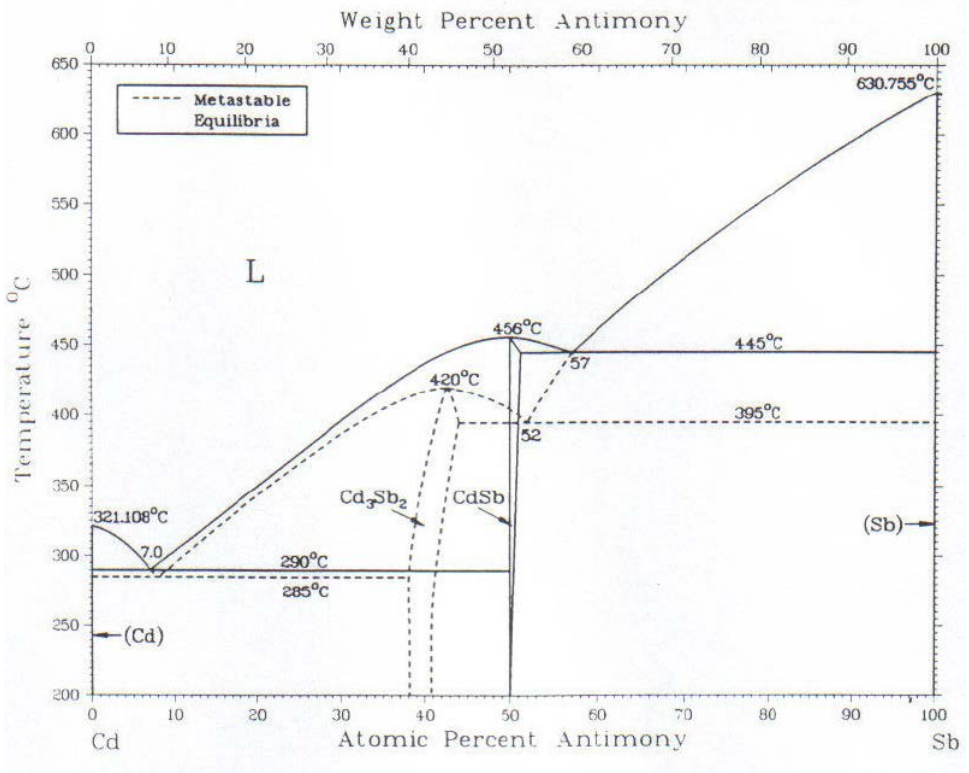

FIG. 3.4.1 – Diagramme de phase du système Cd-Sb

3.4 Introduction

Le système $Cd-Sb$ est caractérisé par un diagramme stable et métastable. Il existe une seule phase stable $Cd_{50}Sb_{50}$, tandis que les composés définis Cd_4Sb_3 et Cd_3Sb_2 ne peuvent en principe être obtenus qu'à partir d'un diagramme de phase métastable [43]. Ce système se situe à la frontière du régime dit de faible diffusion. Il présente des maxima de résistivité de l'ordre de $200\mu\Omega.cm$ au voisinage de liquidus. Nous avons mesuré la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A.) de l'alliage Cd_xSb_{100-x} avec une cellule en verre de silice verticale. L'étude diffère suivant le domaine de température. A basse température l'alliage conserve un caractère semiconducteur analogue à celui de l'état solide. On observe une transition d'un caractère semiconducteur (coefficient de température négatif) à un caractère métallique (coefficient de température positif) au dessus de 780°C. Par ailleurs la résistivité présente un maximum pour la composition $Cd_{48}Sb_{52}$ (pas loin $Cd_{50}Sb_{50}$ comme les résultats de Gasser) à basse température et $Cd_{40}Sb_{60}$ à haute température. L'intersection se produit vers 630°C. L'interprétation des résultats expérimentaux sur l'ensemble du diagramme de phase du système étudié a été faite au moyen de la théorie

de Faber-Ziman en utilisant des pseudo-potentiels locaux et des facteurs de structure de sphères dures.

3.5 Résultats expérimentaux

3.5.1 Matériel et modification de la composition de l'alliage

Nous avons mesuré les propriétés de transport électroniques avec une cellule en verre de silice classique. Les électrodes utilisées sont en tungstène et tungstène/rhénium 26%. La température délivrée par les thermocouples standard 'interne' $W/WRe26\%$ est vérifiée grâce à des thermocouples externes de type K. Pour empêcher la distillation de l'alliage, on a utilisé l'argon pur, à une pression de 6 bars à haute température. Nous avons réalisé des mesures à partir du cadmium pur $(99,9999\%)$ jusqu'à $Cd_{40}Sb_{60}$, (les mesures sont refaites au moins deux fois pour la vérification de nos expériences). Dans une deuxième cellule, nous avons étudié les alliages riches en antimoine. Les mesures de la résistivité et de PTA ont été effectuées simultanément. Quant à la modification de l'alliage, celle ci est réalisée grâce à notre dispositif expérimental qui permet de modifier la composition durant l'expérience. Les concentrations indiquées sont en masse atomiques. Pour les masses nécessaires afin d'obtenir une concentration atomique déterminée, on utilise l'expression suivante : $M_{Sb} = \frac{\%Sb.M_{at}(Sb)}{\%Cd.M_{at}(Cd)}.M_{Cd}$

- M_{Sb}, M_{Cd} : sont les masses des métaux Sb et Cd.
- $\%Sb, \%Cd$: la concentration atomique des métaux formant l'alliage.
- M_{at} : sont les masses atomiques.

3.5.2 Résistivité

Nous avons mesuré la résistivité électrique de quinze concentrations différentes de l'alliage Cd-Sb. Les résultats expérimentaux de résistivité en fonction de la température sont présentés sur la figure 3.5.1. Le système Cd-Sb se situe à la frontière du régime de faible diffusion. Il présente un maximum de résistivité de l'ordre de $200\mu\Omega.cm$ au voisinage du liquidus, et des coefficients de température $d\rho/dT$ négatifs assez importants par rapport aux systèmes purement métalliques. Comme on peut l'observer sur la figure 3.5.1, on peut distinguer trois régions : région 1, comportement métallique (alliages riches en cadmium), région 2 zone à coefficient de température négatif, région 3 alliages riches en antimoine.

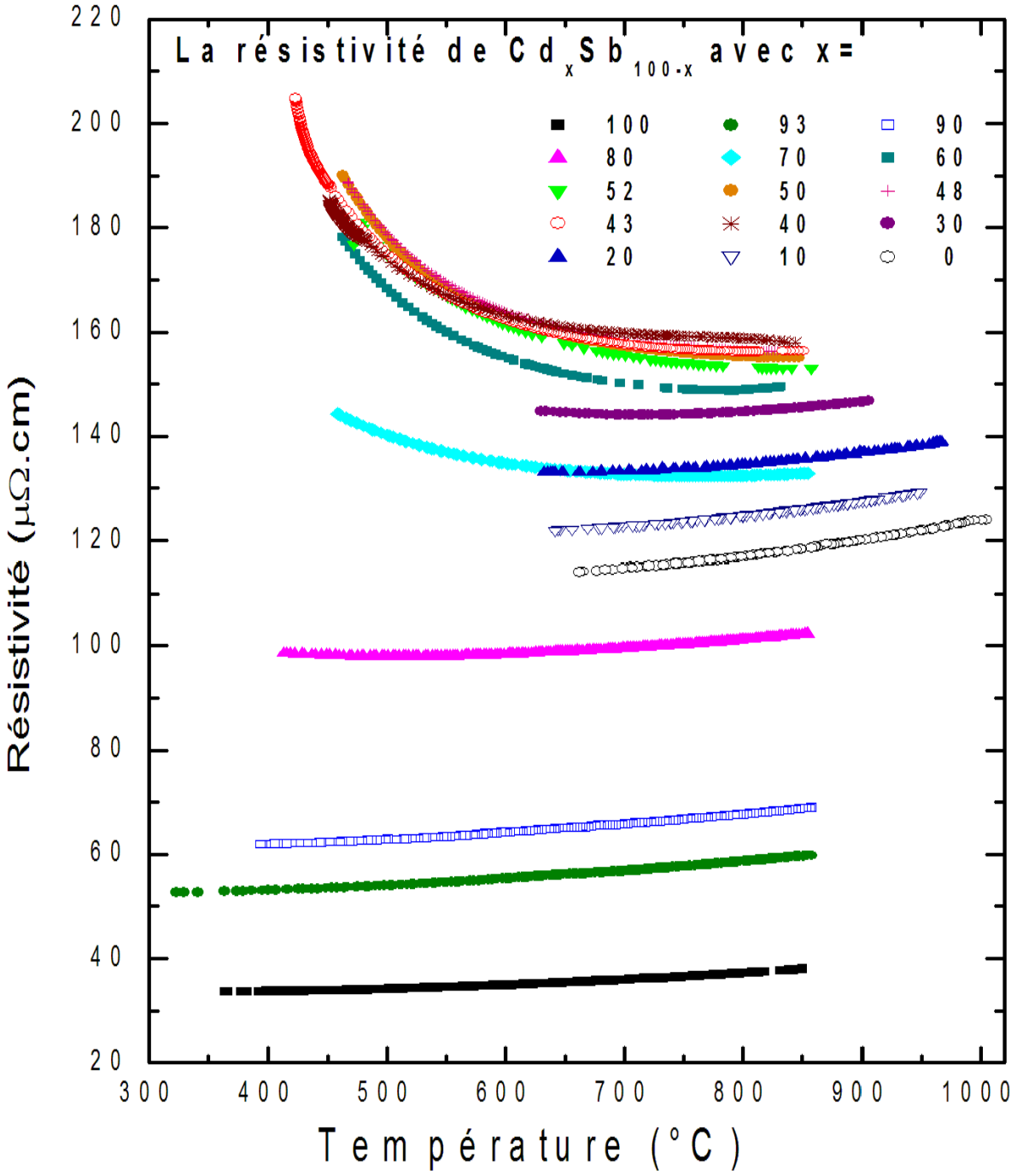

FIG. 3.5.1 – La résistivité expérimentale du système Cd-Sb

h

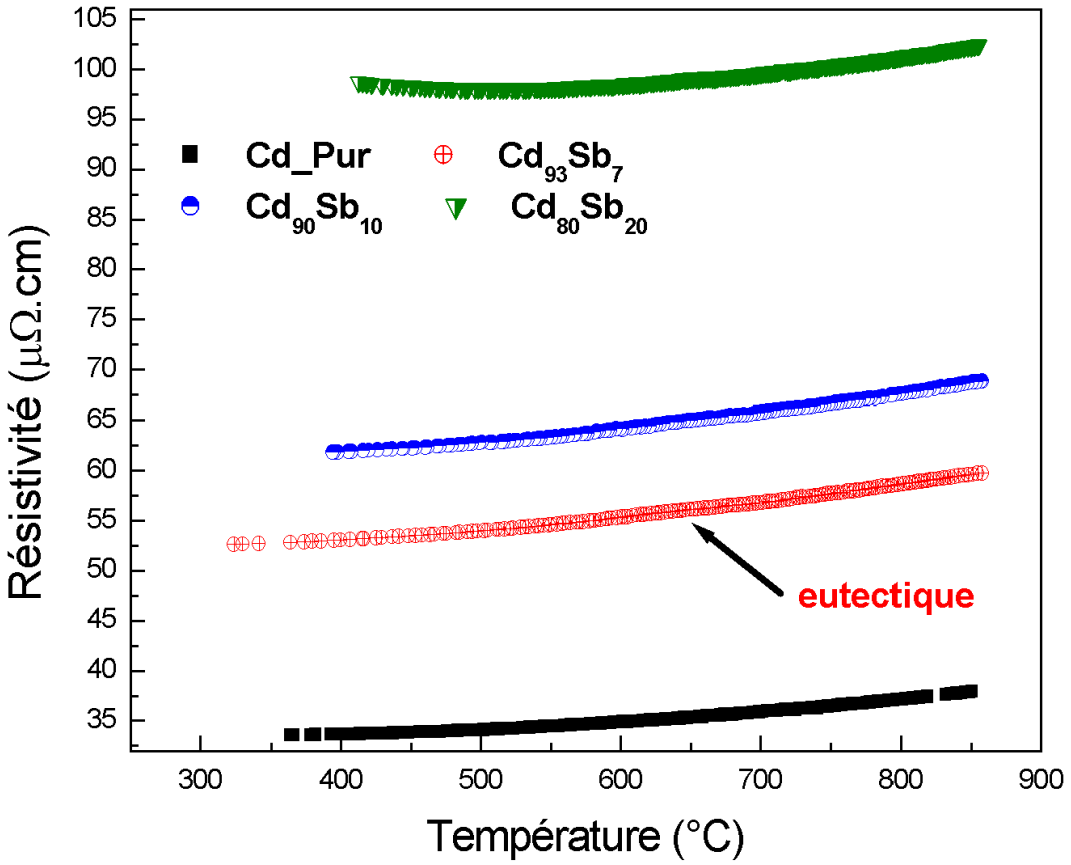

FIG. 3.5.2 – La résistivité expérimentale de la région riche en cadmium

Comportement typique de semi-métaux.

1. Région 1 : comportement purement métallique

   Pour les alliages très riches en cadmium (fig. 3.5.2) (cadmium pur, alliages $Cd_{93}Sb_7$, $Cd_{90}Sb_{10}$, $Cd_{80}Sb_{20}$), la résistivité augmente avec la température. Les coefficients de température $d\rho/dT$ sont positifs. Cela correspond à un comportement métallique : des paraboles sans minimum représentent assez bien les données, à l'exception de la concentration $Cd_{80}Sb_{20}$ pour laquelle le coefficient de température est négatif en dessous de 526°C.

2. Région 2 : forte décroissance de la résistivité en fonction de la température (fig. 3.5.3)

   Le coefficient de température est négatif et la résistivité décroît. Néanmoins au-dessus de 700°C - 760°C (pour toutes les compositions reportées sur la figure 3.5.3), on observe un changement de pente avec une faible croissance de la résistivité avec

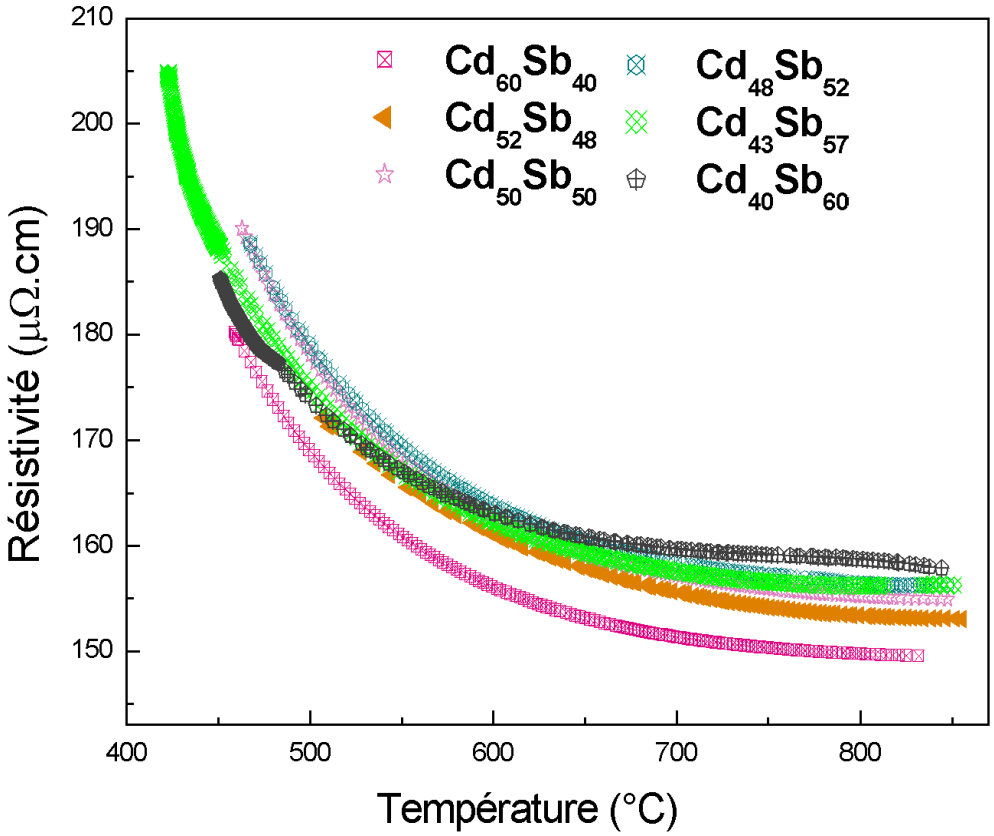

FIG. 3.5.3 – La résistivité des alliages ayant des compositions intermédiaire

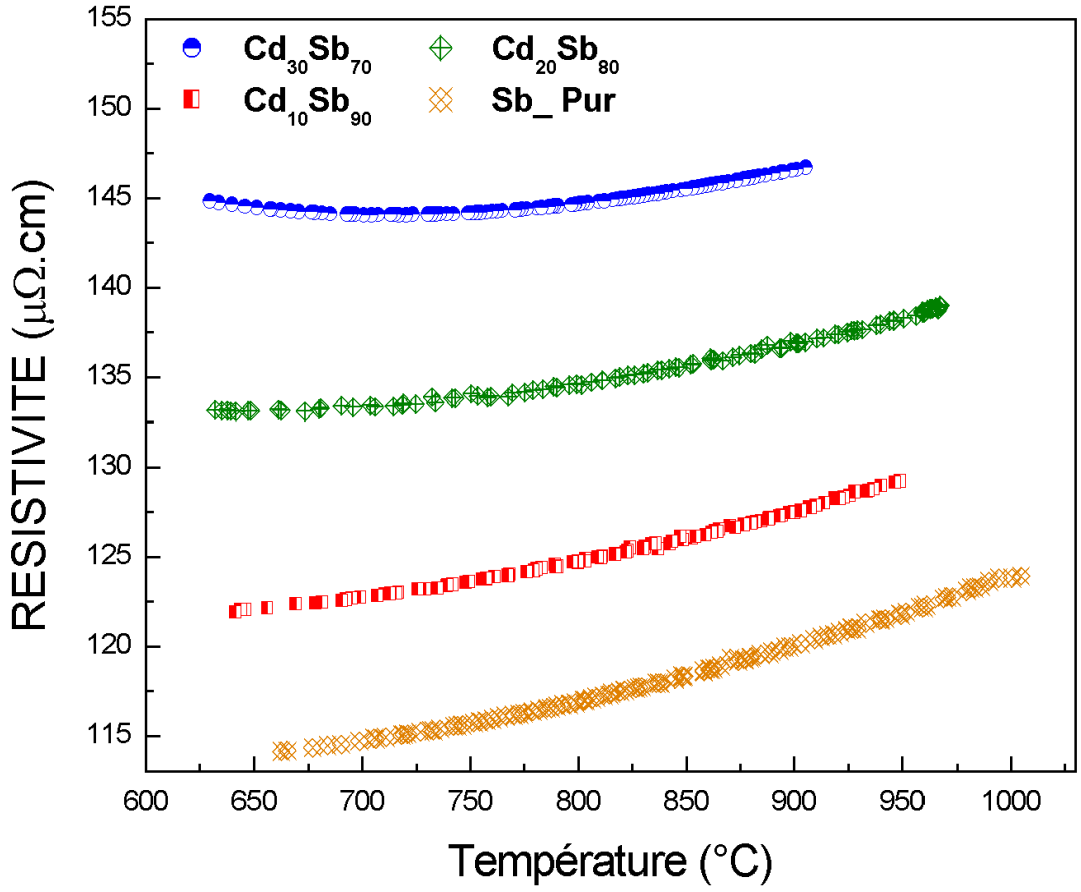

FIG. 3.5.4 – La résistivité des alliages ayant des compositions riche en antimoine

la température, caractéristique des systèmes métalliques.

Cette région intermédiaire présente des réminiscences de caractéristiques d'un semiconducteur, ce qui se traduit par des maxima de résistivité dans cette région et coefficient de température négatif dix fois supérieur à celui de métaux.

3. Région 3 : Le liquide redevient métallique

   Nous exposons les résultats de nos mesures sur la figure 3.5.4 pour des alliages riches en antimoine (Sb_{100} à $Cd_{30}Sb_{70}$). Elles présentent un comportement métallique habituel, avec un coefficient de température positif pour la majorité de ces concentrations au long de l'intervalle de température. La concentration $Cd_{30}Sb_{70}$ a une résistivité qui décroît faiblement à basse température, alors qu'à haute température la résistivité croît avec la température.

3.5.3 Pouvoir thermoélectrique

Nous présentons les mesures du pouvoir thermoélectrique absolu de ces compositions sur la figure 3.5.5. Le PTA est positif pour le cadmium pur, l'antimoine pur et les alliages dont le pourcentage d'antimoine dépasse 50% en concentration atomique. L'alliage $Cd_{50}Sb_{50}$ possède un PTA légèrement positif (proche de zéro). Il constitue une ligne de frontière entre un PTA négatif pour les alliages riche en cadmium et positif pour les alliages riches en antimoine. Le PTA est parabolique pour les deux alliages $Cd_{48}Sb_{52}$ et $Cd_{40}Sb_{60}$, le premier passe par un minimum (passe d'une pente négative à une pente positive) à 560- 580°C et le deuxième alliage à 700-720°C, ce qui coïncide pratiquement avec la position des deux maximas de résistivité. Il est essentiel de noter que les valeurs du PTA sont faibles ($-2 < S < 4$), typique du régime métallique, mais il est important de marquer le changement de signe au voisinage de $Cd_{50}Sb_{50}$. La variation de PTA en fonction de la température dS/dT dépend des trois régions que nous avons discutées auparavant. Dans la région (1), le PTA est négatif et strictement décroissant avec une pente négative à l'exception du cadmium. La région (2), le PTA croît avec la température et la concentration de l'antimoine dans l'alliage, le changement du signe est proche de la concentration $Cd_{50}Sb_{50}$. Enfin dans la dernière région qui est riche en antimoine, le PTA est strictement décroissant en fonction de la température et de la concentration.

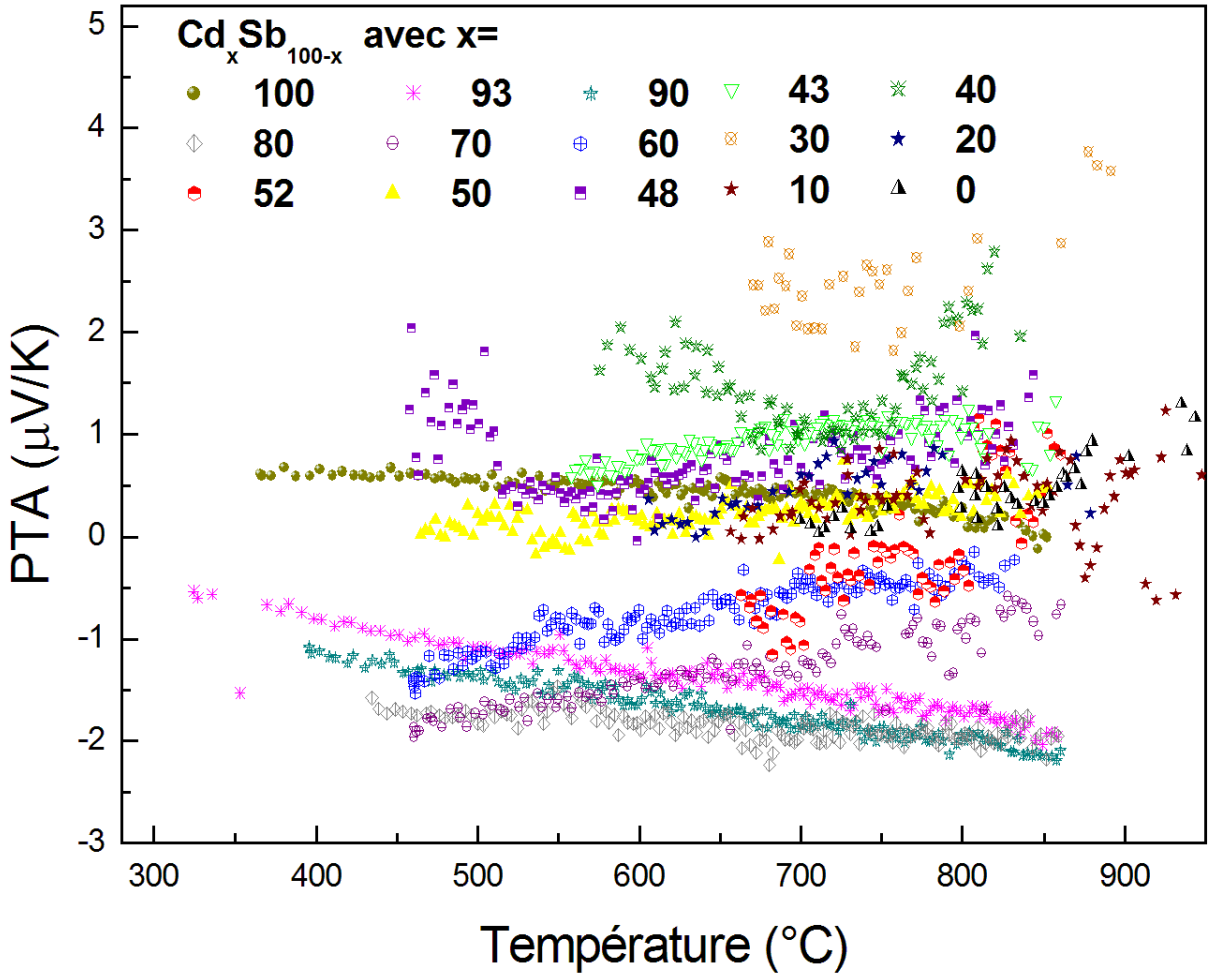

FIG. 3.5.5 – Le pouvoir thermoélectrique expérimental du système CdSb

3.6 Calcul de la résistivité et du PTA en fonction de la concentration

3.6.1 Calcul de la résistivité

Nous présentons sur la figure 3.6.1 la variation de résistivité expérimentale et calculée en fonction de la concentration en antimoine à deux températures (500°C et 800°C). Les calculs sont basés sur le formalisme de Faber-Ziman avec une structure de type "sphères dures". Nous utilisons le modèle de pseudopotentiel local d'Ashcroft dépendant de l'énergie et la fonction diélectrique de Vashishta Singwi [21]. On ajuste le paramètre R_C du potentiel d'Ashcroft de manière à obtenir la résistivité expérimentale de chaque corps pur à la température considérée. Deux valeurs de paramètres R_C répondent à cette condition. L'une des valeurs est non physique et est éliminée [Bath Gasser] [50]. On ajuste ensuite un second paramètre [51, 50] sur le PTA expérimental de chaque corps pur à la même température. Nous constatons une différence entre les calculs théoriques et les résultats expérimentaux aussi bien à 500°C qu'à 800°C. Par construction les valeurs théoriques sont proches des valeurs expérimentales pour les compositions proches des métaux purs. Le calcul ne reproduit pas le maximum de la résistivité, ni d'ailleurs le changement de signe du PTA. Ceci est valable même à 800°C où pourtant la théorie de Faber Ziman devait être mieux adaptée. A cette température, on remarque néanmoins que les valeurs expérimentales de la résistivité se rapprochent des valeurs calculées. Un modèle purement de type "métallique" ne peut donc pas expliquer le comportement de l'alliage. Par contre il est opportun de se souvenir du concept de Mott de pseudogap et du paramètre g. Avec l'augmentation de la température, le système tends vers une métallisation progressive (le pseudogap se referme). Un coefficient g de 0,8 serait suffisant pour obtenir la résistivité expérimentale. La réduction du pseudogap expliquerait le coefficient de température négatif de la résistivité. Le même pseudogap expliquerait le pouvoir thermoélectrique positif de l'alliage au milieu du diagramme de phase. À haute température : l'alliage a des caractéristiques métalliques qui se traduisent par une valeur positive du coefficient de température de la résistivité, la formule de Ziman donne un résultat plus proche de l'expérience. Il subsiste néanmoins un écart entre la courbe théorique et les valeurs expérimentales. Pour l'expliquer on peut invoquer le fait que :

– Les facteurs de structure partiels sont calculés avec un potentiel de sphères dures

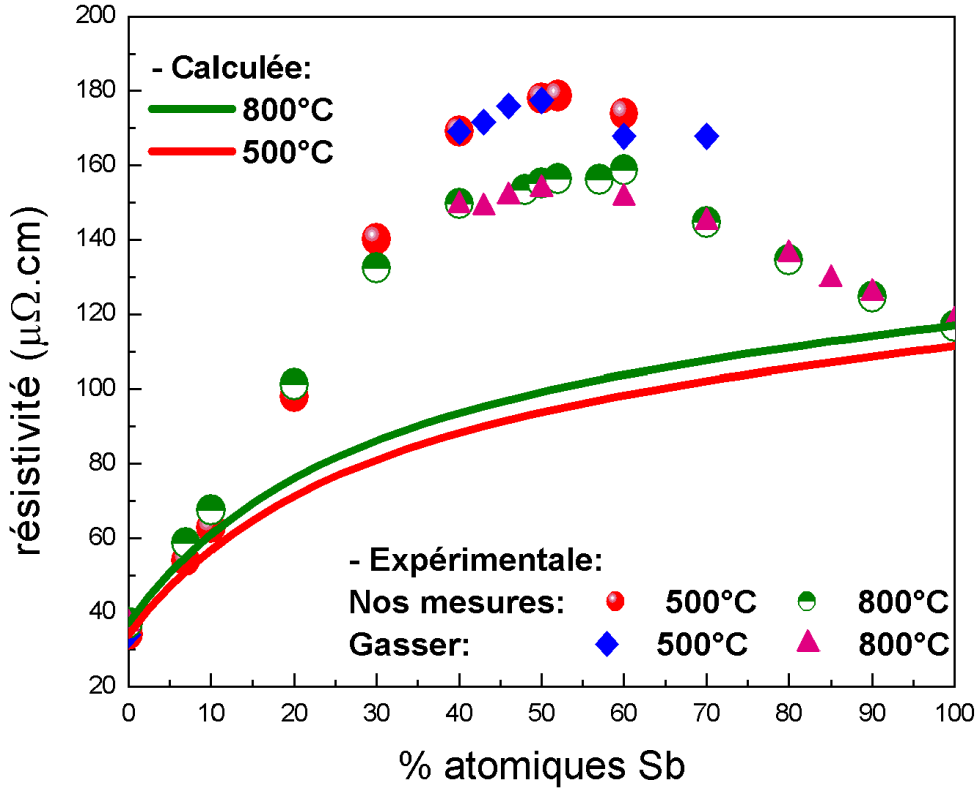

FIG. 3.6.1 – la résistivité expérimentale et calculée en fonction de la concentration

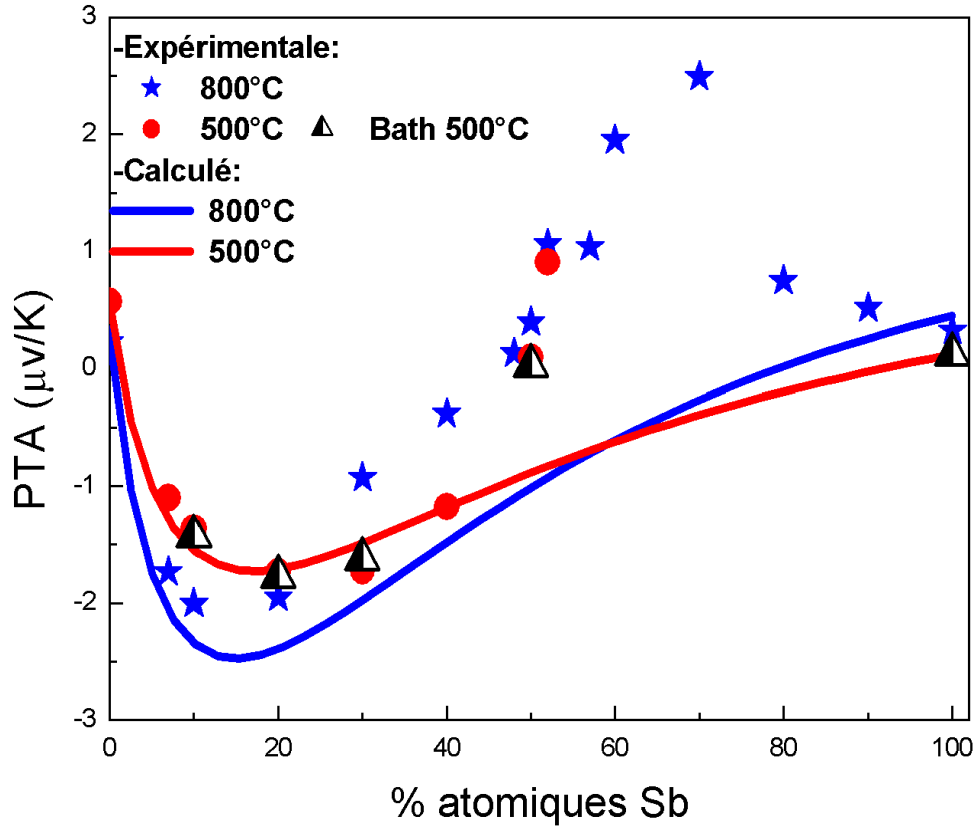

FIG. 3.6.2 – le pouvoir thermoélectrique expérimental et calculé en fonction de la concentration

qui ne représente pas correctement l'ordre dans l'alliage.

- Le modèle de pseudopotentiel est trop simple.
- La fermeture du pseudogap s'arrête.

Pour confirmer nos résultats expérimentaux, nous avons comparé ces résultats à ceux de Gasser [2]. Nos résultats de résistivité et ceux de Gasser sont en très bon accord pour les deux températures 500 et 800 °C.

3.6.2 Calcul du PTA

Les valeurs expérimentales et calculées du pouvoir thermoélectrique sont représentées dans la figure 3.6.2 ainsi que des valeurs expérimentales d'autres auteurs pour la comparaison. En comparant nos mesures avec celles de Bath à 500°C, on trouve un très bon accord. Par contre, l'accord entre expérience et théorie n'est bon que prés des corps purs. La prise en compte d'un pseudogap permet d'expliquer un PTA positif.

3.7 Conclusion

L'antimoine est un semi-métal caractérisé par un gap entre les deux bandes s et p. La formule de Ziman ne décrit pas correctement le PTA de ce métal si l'on considère cinq électrons de conduction. La prise en compte de la densité d'état réelle permet d'expliquer le signe du PTA de l'antimoine en prenant la résistivité calculée et corrigée par le facteur correctif g^2 introduit par Mott dans le calcul. Le PTA du système Cd_xSb_{100-x} peut aussi être qualitativement expliqué par le même concept. Dans le deuxième paragraphe, nous avons abordé le phénomène d'hystérésis. Nous avons observé un phénomène d'hystérésis de la résistivité analogue à celui observé par M.P.K pour l'alliage $Cd_{60}Sb_{40}$. Nous l'interprétons comme étant dû à la fusion incomplète d'antimoine. Le maximum de résistivité se déplace avec la température. À basse température le maximum est proche de la composition $Cd_{52}Sb_{48}$, voisine de ce qui a déjà été observé auparavant par Gasser pour $Cd_{50}Sb_{50}$. A haute température, le maximum se trouve au voisinage de la composition $Cd_{40}Sb_{60}$. Les coefficients de transport électronique et leurs dérivées sont continus au passage du liquidus stable vers la zone métastable. A basse température les alliages présentent quelques réminiscences de l'état semiconducteur du solide qui se traduit probablement par l'existence d'un pseudogap. A haute température le comportement est métallique, cela traduit

par la croissance de la résistivité en fonction de la température. La transition est observée pour certains alliages, entre 700 et 800°C. Pour ces alliages la résistivité change de pente et passe par un minimum. La précision de la mesure du PTA ne permet pas de mettre en évidence la présence ou l'absence d'hystérésis. La formule de Ziman sous estime de 35% la résistivité expérimentale. Nous interprétons cette différence par le fait que les alliages Cd_xSb_{100-x} présentent une densité d'état de type pseudogap qui n'est pas prise en compte dans notre calcul utilisant le formalisme de Faber-Ziman. Ce pseudogap se refermerait avec la température, ce qui expliquerait la transition (passage de la résistivité par un minimum) pour certaines compositions.

Deuxième partie

Application aux études de soudures sans plomb

Chapitre 4

La soudure sans plomb (LFS) : problématique et propriétés

soudure avec et sans plomb

4.1 Introduction générale

La soudure contenant du plomb (alliage eutectique étain plomb $Sn_{63}Pb_{37}$) a un point de fusion de 183°C et de bonnes caractéristiques mécaniques et d'adhésion aux circuits électroniques. La législation européenne a décidé de prohiber l'usage de la soudure contenant du plomb dans toute l'Europe à partir de juillet 2006. Des soudures industrielles sans plomb existent (alliage étain-cuivre-argent notamment), malheureusement leur température de fusion compris entre 217 et 227°C, à comparer à 183°C pour l'eutectique étain-plomb. Les caractéristiques mécaniques sont moins bonnes, et la soudure présente des problèmes de vieillissement et d'adhésion aux circuits imprimés. Les industriels consultés souhaitent travailler avec l'alliage Sn-Ag-Cu. En effet les métaux à plus bas point de fusion sont soit plus onéreux soit aussi toxiques que le plomb. Le champ de recherche doit donc se focaliser sur les manières d'améliorer les propriétés de la soudure Sn-Ag-Cu. Une soudure doit bien conduire l'électricité et bien dissiper la chaleur. Au LPMD (à Metz) on a mesuré les propriétés de transport électroniques de différentes soudure sans plomb (Sn-Ag-Cu, Sn-Cu, Sn-Ag, Sn-Pb) à l'état liquide et solide que l'on a comparées à celles de la soudure étain plomb. Nous avons déterminé la conductivité électrique, le pouvoir thermoélectrique et la conductivité thermique qui a une grande importance dans le processus de la soudure.

4.2 Pourquoi interdire le plomb

4.2.1 L'histoire du plomb

Le plomb a été incontournable pour la soudure de circuits imprimés. Cette présence du plomb et les problèmes de pollution qui en résultent lorsque de vieilles cartes électroniques sont abandonnées, ne sont plus tolérées par la législation. Abandonnée dans la nature, la soudure peut se décomposer plus ou moins rapidement sous l'effet d'acides contenus dans le sol ou provenant des eaux de pluie et peut venir polluer la nappe phréatique. La dissolution du plomb dans les eaux souterraines aboutit à la chaîne alimentaire animale et humaine.

Deux mécanismes possibles ont été décrits dans la littérature : $Pb+\frac{1}{2}O_2+H_2O \Rightarrow Pb(OH)_2$

ou : $Pb + \frac{1}{2}O_2 + H_2O + CO_2 \Rightarrow Pb(HCO_3)_2$.

4.2.2 Les risques sanitaires du plomb

Le plomb et ses composés sont parmi les 17 produits chimiques, produisant des risques importants pour la santé et pour l'environnement. Le Plomb se lie fortement aux protéines. Le saturnisme a des effets néfastes sur la santé : Anémie, attaque du système nerveux, et des reins.... Certains lui attribuent la cause de la décadence de la Rome Antique. Le saturnisme apparaît lorsque la teneur en plomb atteint $100\mu g.dl^{-1}$ dans le sang, mais les symptômes apparaissent à partir des concentrations très inférieures ($\succ 40\mu g.dl^{-1}$). Les enfants ressentent quelques effets dès à $10\mu g.dl^{-1}$.

4.3 Le choix des alternatives du plomb

La suppression du plomb dans le processus de fabrication des circuits imprimés représente un défi pour les fabricants. Le remplacement du plomb dans les alliages de soudure par d'autres éléments tels que l'argent, le cuivre et le bismuth crée un certain nombre de problèmes.

1. Les températures de soudage sont plus élevées. Il est nécessaire d'augmenter la température de soudage de 20 à 40 degrés pour les alliages de substitution. Ceci est dû au fait que les alliages sans plomb fondent à une température plus élevée que les alliages traditionnels en étain/plomb (l'alliage 60/40 étain-plomb fond autour de 180°C alors que l'alliage 99C ($99,7\%$ étain, $0,3\%$ cuivre) devient liquide autour de 227°C). Les composants et les circuits imprimés devront eux aussi, résister à des températures beaucoup plus élevées. Ces températures plus élevées augmenteront également l'évaporation du flux. Il sera certainement nécessaire d'opter pour un flux adapté à l'augmentation de la température de travail.
2. Brevets sur les alliages de soudure. Les nouvelles soudures sans plomb ont fait l'objet de nombreux brevets qui posent des problèmes réglementaires.
3. Risque de confusion : Une très large gamme de nouveaux alliages sont disponibles sur le marché avec une diversité de compatibilités de surface, de finitions et de températures de soudure.
4. Inspection : Les points de soudure sans plomb ont une apparence très différente des points de soudure traditionnels en étain/plomb. Les points sont habituellement plutôt ternes et la diffusion est moins importante. Les angles de contacts sont plutôt

étroits au périmètre du joint de soudure où la soudure rencontre le substrat. Ceci ne signifie pas que les points de soudures sont défectueux. Certaines études ont déjà prouvé que les points de soudure sans plomb sont même plus fiables que les joints équivalents en étain/plomb malgré leur aspect différents.

5. Réparations : Il est essentiel que toutes les réparations soient effectuées en utilisant la même soudure (sans plomb). Avant d'effectuer les réparations, il est au préalable nécessaire de connaître le type de soudure qui a été utilisé à l'origine. La nature de l'alliage utilisé est généralement inscrite sur le module ou sur les circuits imprimés. Les alliages utilisés pour la soudure sans plomb peuvent varier en fonction de leur utilisation. Toutefois pour effectuer manuellement une réparation de soudure, il est prudent d'utiliser, pour des questions de compatibilité, l'alliage 99C. En règle générale, une petite quantité d'argent est ajoutée aux pâtes de soudure sans plomb pour favoriser le mouillage et la formation du point de soudure pendant la phase de la soudure. Pour remplacer le plomb dans les travaux de soudure, les électroniciens disposent d'un nombre important de solutions. De manière générale la seule alternative au plomb (Pb) est l'étain (Sn). En général, les nouveaux alliages sont constitués d'étain et de matériaux similaires au plomb.

4.4 Pourquoi le choix de SAC (SnAgCu) ?

Plus de 100 alliages candidats possibles ont été proposés et évalués, mais aucun n'est optimum. Les alliages sans plomb les plus courants fondent à une température supérieure d'environ 40°C aux soudures de l'étain-plomb. Les alliages les plus répandus sont à base d'étain, d'argent et de cuivre et sont appelés "alliages SAC " -SAC vient des noms latins de l'étain (Sn), de l'argent (Ag) et du cuivre (Cu). Ils ne présentent pas de perte de performances majeure et présentent une bonne résistance à la fatigue thermique. Toutefois, d'autres alliages disponibles présentent des avantages spécifiques. Les différences principales entre un alliage SAC et une soudure à l'étain-plomb sont :

- Une température de liquidus aussi basse que possible.
- Mouillage plus faible.
- Formation d'un joint plus dur (Ag3Sn, Cu6Sn5, Sn-Ni-Cu).
- Apparence terne/mate (peut ressembler à un joint de soudure à l'étain/plomb mé-

diocre).

– Peut nécessiter un flux différent/plus actif.

4.5 Les propriétés physiques des alliages sans plomb "LFS"

Le remplacement par des soudures sans plomb pose un certain nombre de problèmes industriels dans l'élaboration des circuits. Par ailleurs les propriétés physiques et mécaniques des alliages de substitution doivent être connues pour pouvoir être améliorées. Ces alliages doivent être de bons conducteurs de l'électricité. La conductivité thermique a une grande importance dans le processus de la soudure. Il est nécessaire de connaître la conductivité thermique des soudures à l'état liquide et solide. Le remplacement des alliages classiques étain-plomb par les soudures sans plomb (Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Sb, et Sn-Ag-Cu) diminue la résistance électrique des circuits et par conséquent le dégagement de la chaleur par effet Joule lors du passage du courant. La résistivité de l'alliage, en particulier à l'état solide doit être connue. Dans quelques dispositifs "très bas niveau" il est nécessaire de connaître et de réduire au minimum les effets thermoélectriques. Le pouvoir thermoélectrique du cuivre est positif tandis que celui de l'alliage d'étain-plomb est négatif. La différence du pouvoir thermoélectrique peut être réduite en employant les soudures étain-métaux-nobles. Nous avons mesuré la résistivité et le pouvoir thermoélectrique à l'état liquide et solide de plusieurs alliages utilisés comme soudures sans plomb et avons déduit la conductivité thermique en fonction de la température en employant les relations entre les coefficients de transport électroniques. L'une des propriétés essentielles des soudures est leur aptitude à "mouiller" et à "s'étaler" sur le substrat en cuivre ou recouvert de nickel, de palladium ou d'or en couche mince ("wetting" and "spreading"). Les propriétés physiques correspondant à ce phénomène sont les tensions superficielles et interfaciales. Nous avons entrepris leur étude en collaboration avec l'université de Chemnitz. L'objectif final de ce travail est d'améliorer les propriétés des soudures, notamment par l'utilisation d'additifs de toutes sortes et par un meilleur contrôle du processus thermique.

Pour réaliser une bonne soudure, nous avons jugé très important d'élargir notre domaine de travail et nos connaissances et au lieu d'étudier uniquement les propriétés de transport électronique (conductivité électrique, thermique et pouvoir thermique) des soudures, on a aussi étudié la tension superficielle et le mouillage ainsi que la viscosité. Il est aussi

utile d'examiner les soudures par des techniques de microscopie (microscope optique, microscope électronique). Le but de notre travail était à la fois fondamental et industriel. Nous avons acheté des échantillons industriels chez "Stoop" et "Métaux blancs ouvrés" et avons élaboré les alliages à partir des composés purs. Notre objectif a été d'améliorer les différentes propriétés en rajoutant quelques additifs sous forme de nanoparticules ou de métaux de transitions. On a consacré la première partie de ce travail (chapitre 4) à l'étude des propriétés électroniques des soudures sans plomb et avec plomb pour les comparer entre elles. Le mouillage (ou angle de contact), la tension superficielle sont décrites sur le chapitre 5. La viscosité de ces alliages est présentée brièvement dans le dernier chapitre (Chapitre 6).

4.6 Les objectifs

Les industriels vont prendre en compte les éléments suivant dans le choix de leurs nouvelles soudures :

4.6.1 Propriétés appropriées pour la fabrication

- Une température de liquidus aussi basse que possible.
- La sûreté environnementale
- La mouillabilité des circuits imprimés.
- La facilité de recyclage.
- L'aptitude à être utilisée dans les processus industriels
- Le faible coût

4.6.2 Propriétés appropriées pour la fiabilité

- La conductivité électrique doit être aussi élevée que possible.
- La conductivité thermique doit être aussi élevée que possible.
- La formation de composés intermétalliques entre la soudure et le circuit favorise la liaison.
- Le coefficient de dilatation doit être faible.
- Les soudures doivent résister à la fatigue.
- La soudure doit bien mouiller le substrat et les fils.

– Une viscosité faible favorise l'étalement néanmoins dans les processus industriels où est parfois amenée à préférer une soudure un peu pâteuse.

Chapitre 5

Propriétés de transport électronique de soudures sans plomb à l'état liquide et solide

5.1 Introduction

Les propriétés de transport électronique (conductivité électrique, conductivité thermique et pouvoir thermoélectrique) de certains alliages industriels à base d'étain "soudure sans plomb" sont particulièrement intéressants à étudier à l'état liquide ainsi qu'à l'état solide. La détermination expérimentale de la conductivité thermique de ces alliages à hautes températures est très difficile à réaliser en raison des mouvements de convection [52, 53, 54]. Par conséquent, une alternative est d'obtenir la conductivité thermique indirectement à partir des valeurs expérimentales de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique absolu en utilisant une relation entre les coefficients de transport électroniques. La loi de Wiedemann-Franz (W-F) est la version simplifiée de cette relation. Ce chapitre, est consacré à l'étude de la conduction de l'électricité et de la chaleur ainsi que du coefficient Seebeck (pouvoir thermoélectrique absolu : PTA) de la soudure. Les résultats des soudures sans plomb sont comparés à ceux de la soudure avec plomb Sn-Pb. La conductivité thermique est déduite par la suite de ces deux propriétés mesurées à l'état liquide et solide. Nous discutons ces trois propriétés ci-dessus et nous les comparerons aux calculs théoriques particulièrement pour les alliages binaires. L'interprétation théorique des ternaires est plus complexe.

5.2 Détails de l'expérience

5.2.1 Nature des alliages et leurs impuretés

Pour être le plus proche de la réalité industrielle, nous avons utilisé des alliages industriels $Sn_{96,5}Ag_{3,5}, Sn_{97}Cu_3, Sn_{95}Sb_{05}, Sn_{96}Ag_4$ de "Stoop membre de Fenix Metals", $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}, Sn_{99,3}Cu_{0,7}$ de "Métaux blancs ouvrés" et l'alliage commercial $Sn_{60}Pb_{40}$ que l'on a comparé avec des alliages réalisés au laboratoire. $Sn_{96,75}Ag_{1,25}Cu_{2,00}$ est préparé à partir d'étain pur $(99,999\%)$, d'argent pur $(99,9999\%)$ et de cuivre pur $(99,9999\%)$. Cela nous a permis de constater la présence d'éléments ne figurant pas dans la composition indiquée par le commerçant, notamment des traces de plomb. Ces traces ne devraient pas dépasser $0,01\%_{massiques}$ et sont autorisées, à cette concentration par la directive européenne afin notamment d'éviter le phénomène de surfusion (La surfusion est en général associée à des éléments très purs, notamment sans oxydes métalliques susceptibles de favoriser une germination. Nous pensons que la pâte à braser qui contient du flux réduit la majorité des oxydes et de ce fait favorise la surfusion). Nous avons observé que ces limites étaient dépassées (pour certains alliages) et modifient notablement certaine propriétés physiques.

5.2.2 Matériel utilisé pour le transport électronique

Pour chaque composition, une cellule en verre de silice classique a été utilisée. Les électrodes en tungstène et en tungstène/rhénium $26\%_{massiques}$ ont été choisi parce qu'ils ne réagissent pas avec la plupart des métaux (ils ne se dissolvent pas dans les alliages liquides), aussi pour leurs propriétés thermoélectriques connus. Pour vérifier que les températures données par le couple non standard W/W-Re26 sont correctes, nous avons fixé à l'extérieur de la cellule des thermocouples de type K. L'alliage étudié est nettoyé d'abord mécaniquement pour détruire les couches d'oxydes, puis par de l'alcool. Le gaz utilisé est de l'argon pur, à une pression de 1 bar absolu. Pour éviter de casser la cellule pendant la solidification, on commence toujours la solidification par le bas de la cellule (en la refroidissant du bas vers le haut). Ceci permet l'expansion du fluide mais crée une différence de température entre le petit et le grand réservoir.

Etat liquide	A	B_1	B_2	B_3	B_4
$Sn_{95,3}Ag_4Cu_{0,7}$	43,53022	0,03199	-7,58183E-6	-2,37318E-9	6,08879E-12
$Sn_{99}Cu_1$	41,69948	0,02584	9,33628E-6	-2,1434E-8	1,34791E-11
$Sn_{96}Ag_4$	41,91105	0,03436	-1,63847E-5	1,28317E-8	-3,03722E-12
$Sn_{96,75}Ag_{1,25}Cu_2$	33,94772	0,08969	-1,54651E-4	1,59444E-7	-5,95739E-11
$Sn_{95}Sb_5$	42,23019	0,04494	-4,07069E-5	3,56373E-8	-1,06886E-11
$Sn_{60}Pb_{40}$	50,98566	0,03877	-1,86572E-5	1,67055E-8	-5,40563E-12
$Sn_{97}Cu_3$	42,05739	0,03018	-4,35325E-6	-4,06962E-9	4,84186E-12

TAB. 5.1 – Coefficients des polynômes ajustés sur la résistivité des différentes compositions de LFS à l'état liquide (de 250°C jusqu'à 1000°C), avec $\rho = A + B_1.T_C + B_2.T_C^2 + B_3.T_C^3 + B_4.T_C^4 (\mu\Omega.cm)$

Etat Solide	A	B_1	B_2	B_3	B_4
$Sn_{95,3}Ag_4Cu_{0,7}$	13,82162	-0,10794	0,00224	-1,36789E-5	3,03277E-8
$Sn_{99}Cu_1$	10,09766	0,03722	$2,44294E-5$	2,16994E-7	-5,12662E-10
$Sn_{96}Ag_4$	11,14907	0,03494	9,48365E-5	-1,16633E-7	0
$Sn_{96,75}Ag_{1,25}Cu_2$	10,82345	0,036	5,71106E-5	5,9624E-8	-1,24038E-10
$Sn_{95}Sb_5$	15,92636	0,04707	4,20394E-7	2,23468E-7	-3,74611E-10
$Sn_{60}Pb_{40}$	13,19958	0,06995	-4,27672E-4	4,07098E-6	-1,01061E-8
$Sn_{97}Cu_3$	12,17825	-0,03224	0,00117	-7,42971E-6	1,72435E-8

TAB. 5.2 – Coefficients des polynômes ajustés sur la résistivité des différentes compositions de LFS à l'état solide (de la température ambiante jusqu'au point de fusion), avec $\rho = A + B_1.T_C + B_2.T_C^2 + B_3.T_C^3 + B_4.T_C^4 (\mu\Omega.cm)$

5.3 Résultats expérimentaux

5.3.1 Résistivité électrique

La résistivité électrique de six alliages de soudure sans plomb (SAC, Sn-Ag, Sn-Cu et Sn-Sb) ainsi que la soudure traditionnelle $Sn_{60}Pb_{40}$, a été mesurée en montée et en descente de température, du point de fusion à 1000°C. Une fois que les mesures à l'état liquide sont réalisées, nous avons précautionneusement solidifié l'alliage et poursuivi les mesures à l'état solide jusqu'à la température ambiante. Au cours de la solidification nous avons noté la température à laquelle se produit la solidification notamment pour mettre en évidence

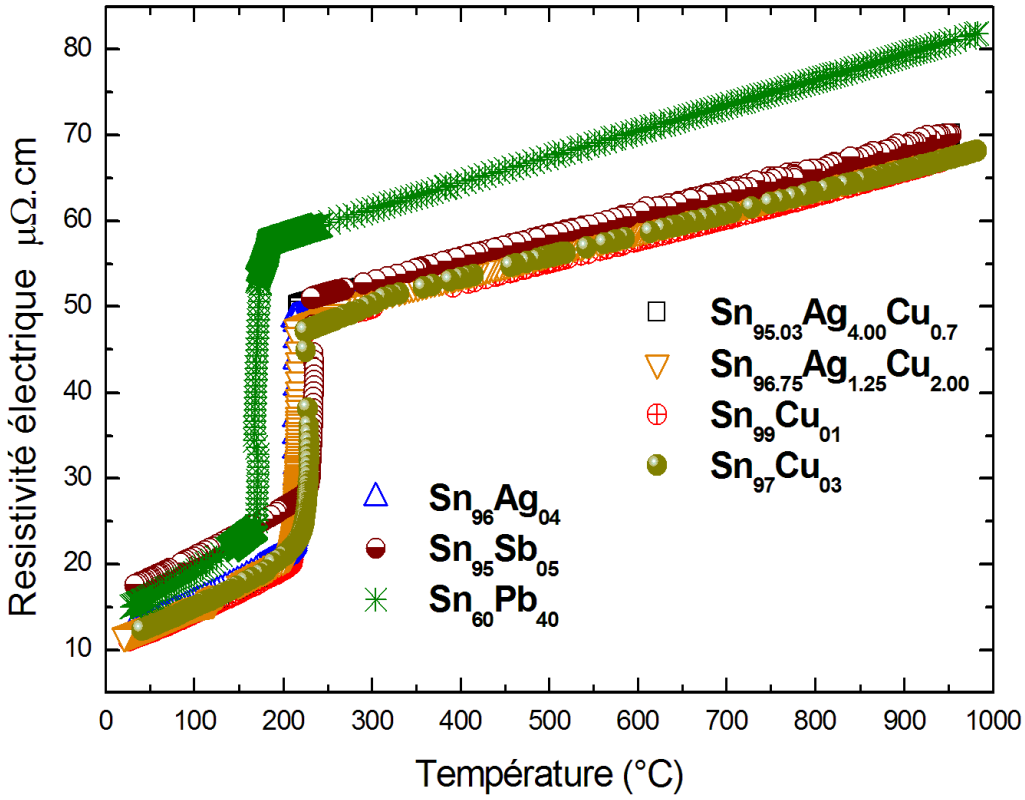

FIG. 5.3.1 – Résistivité électrique des alliages de soudures sans plomb et de soudure traditionnelle étain-plomb à l'état liquide, solide et pendant la solidification

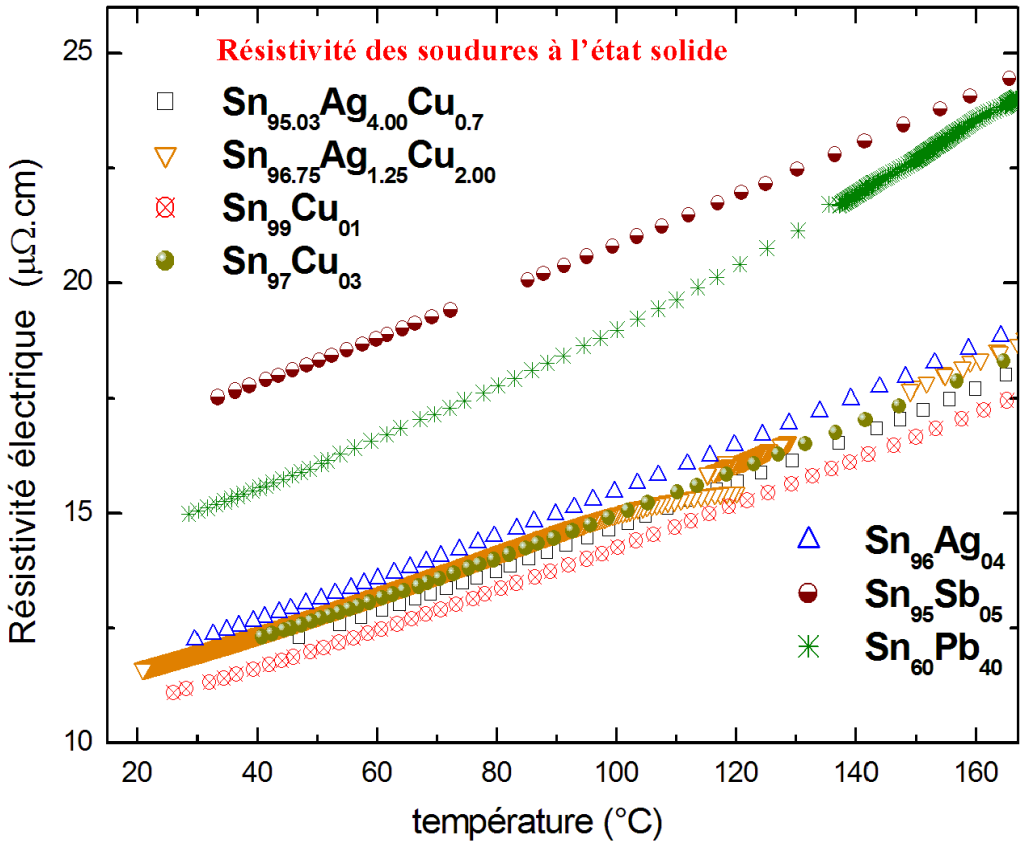

FIG. 5.3.2 – Résistivité électrique des alliages de soudures sans plomb et de soudure traditionnelle à l'état solide

les phénomènes de surfusion. La figure 5.3.1 présente les résultats obtenus à l'état liquide et solide, alors que la figure 5.3.2 présente uniquement les résultats à l'état solide sur une échelle dilatée. Ces résultats montrent que la soudure sans plomb est plus favorable avec une résistivité inférieure à celle de la soudure traditionnelle. La conductivité électrique, des différents alliages sans plomb est supérieure a celle de la soudure traditionnelle. Néanmoins, à l'état solide on observe une exception, celle de l'alliage solidifié résultant de la composition moyenne globale $Sn_{95}Sb_{05}$ qui a une conductivité électrique plus faible que $Sn_{60}Pb_{40}$. Il est important de noter quelques anomalies pendant la solidification prés du point de fusion dues au gradient de température nécessaire pour éviter de casser la cellule (voir ci dessus). Nous avons déterminé les coefficients des polynômes représentant la résistivité des alliages à l'état liquide et solide et avons reportés les coefficients sur les tableaux (tab. 5.1, 5.2).

5.3.2 Pouvoir thermoélectrique absolu (coefficient de Seebeck)

Etat liquide	A	B_1	B_2	B_3
$Sn_{95,3}Ag_4Cu_{0,7}$	0,1058	-0,00324	2,12757E-6	0
$Sn_{99}Cu_1$	2,59981	-0,01628	2,40769E-5	-1,17652E-8
$Sn_{96}Ag_4$	-0,03763	-0,00125	0	0
$Sn_{96,75}Ag_{1,25}Cu_2$	0,37591	-0,00396	2,75039E-6	0
$Sn_{95}Sb_5$	0,94912	-0,00585	4,04138E-6	0
$Sn_{60}Pb_{40}$	-0,71085	-0,00151	0	0
$Sn_{97}Cu_3$	1,54883	-0,01062	1,57566E-5	-8,00669E-9

TAB. 5.3 – Coefficients des polynômes ajustés sur le PTA des différentes compositions de LFS à l'état liquide, avec $S = A + B_1.T_C + B_2.T_C^2 + B_3.T_C^3(\mu V/K)$

Le pouvoir thermoélectrique absolu des alliages de soudures (LFS et Sn-Pb) a été mesuré simultanément avec la résistivité électrique. Les résultats de ces mesures en passant de l'état liquide à l'état solide sont reportés sur la figure 5.3.3. Ces différentes courbes sont mises sous forme de polynômes dont les coefficients pour chaque concentration (alliage), sont donnés dans le tableau 5.3 à l'état liquide et dans le tableau 5.4 à l'état solide. Le PTA de la soudure traditionnelle Sn-Pb est plus négatif que le PTA des soudures sans

Etat solide	A	B_1	B_2	B_3
$Sn_{95,3}Ag_4Cu_{0,7}$	-1,21912	0,00113	-1,22147E-5	0
$Sn_{99}Cu_1$	-1,12599	-0,00177	0	0
$Sn_{96}Ag_4$	-0,93375	-7,3919E-4	0	0
$Sn_{96,75}Ag_{1,25}Cu_2$	-0,90475	-0,0022	0	0
$Sn_{95}Sb_5$	-0,77495	-0,0051	0	0
$Sn_{60}Pb_{40}$	-1,05439	-1,4195E-4	0	0
$Sn_{97}Cu_3$	-1,7197	0,01596	-1,42801E-4	3,55243E-7

TAB. 5.4 – Coefficients des polynômes ajustés sur le PTA des différentes compositions de LFS à l'état solide, avec $S = A + B_1.T_C + B_2.T_C^2 + B_3.T_C^3 (\mu V/K)$

plomb à l'état liquide. A l'état solide le PTA des soudures sans plomb est voisin de celui de la soudure traditionnelle. Sur les tableaux (5.3, 5.4) nous présentons les coefficients des fonctions ajustées du PTA à l'état liquide et solide respectivement. Compte tenu de la dispersion des points, il n'était pas opportun d'utiliser des polynômes de degré élevé.

5.3.3 Conductivité thermique

La conductivité thermique est déduite des valeurs de résistivité électrique et de PTA en utilisant la formule $\lambda = \frac{L_0 - S^2}{\rho} \cdot T$, où S est le PTA et L_0 est la valeur de Sommerfeld du nombre de Lorentz. Les valeurs expérimentales du coefficient de Seebeck sont mesurées sur une gamme de température plus faible que celle de la résistivité (à l'état liquide et solide). Elles ne sont pas mesurées durant la solidification. Vu que le coefficient de Seebeck est mesuré à l'état liquide et solide, mais pas pendant la solidification, dans les zones où le PTA n'était pas disponible nous avons utilisé l'approximation de Wiedemann-Franz pour déduire la conductivité thermique $\lambda = \frac{L_0.T}{\rho}$ (la différence avec la première expression est très faible). Giordanengo et al. [55] ont discuté l'incertitude de cette méthode en comparaison avec les mesures directes de la conductivité thermique. L'incertitude de cette formule est du même ordre de grandeur que l'incertitude sur la mesure directe de la conductivité thermique qui est estimée à $U(\lambda)/\lambda \approx 3\%$.
La figure 5.3.4 présente la conductivité thermique des soudures à l'état liquide et solide, alors que la figure 5.3.5 présente la conductivité thermique uniquement à l'état solide.

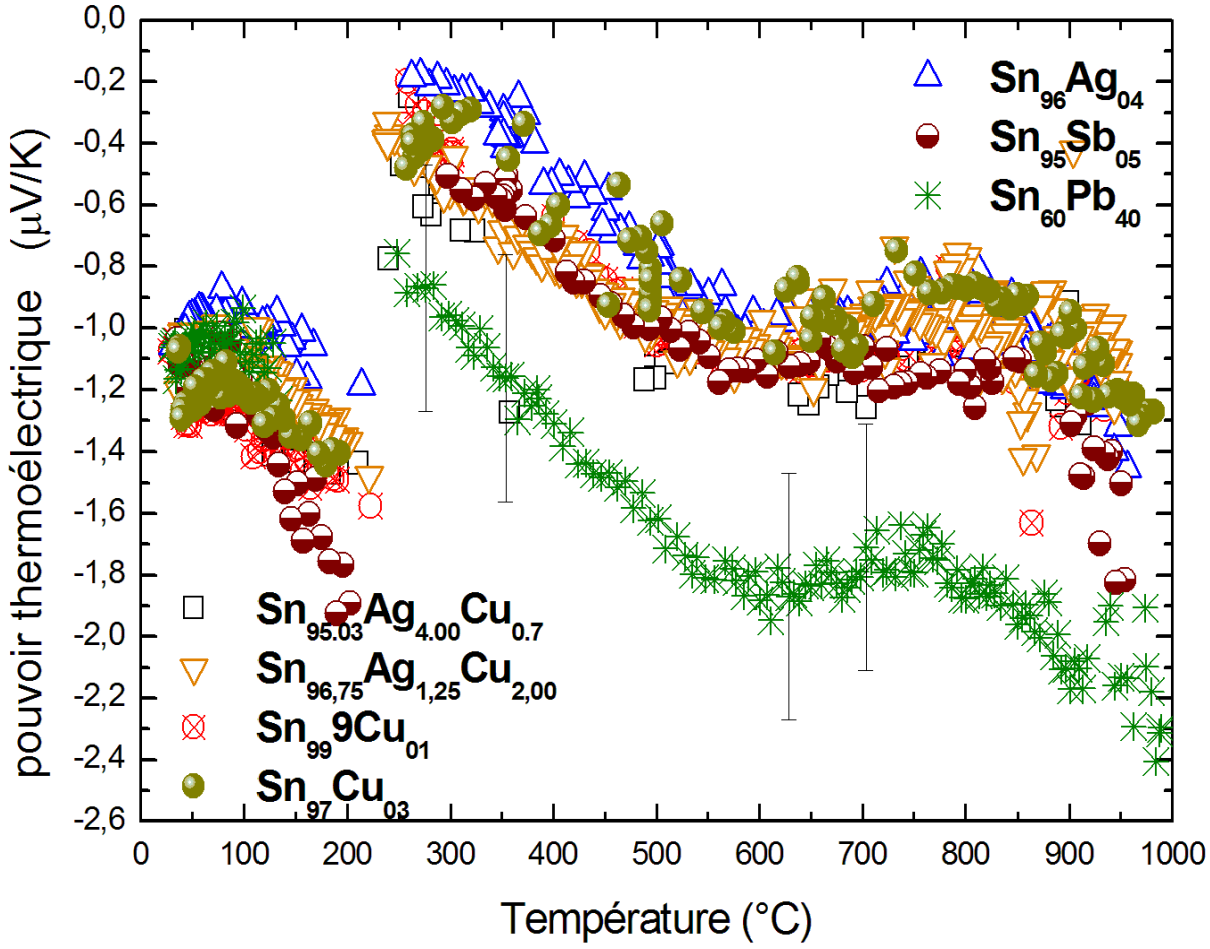

FIG. 5.3.3 – Pouvoir thermoélectrique des alliages de soudure sans plomb et de soudure traditionnelle à l'état liquide et solide

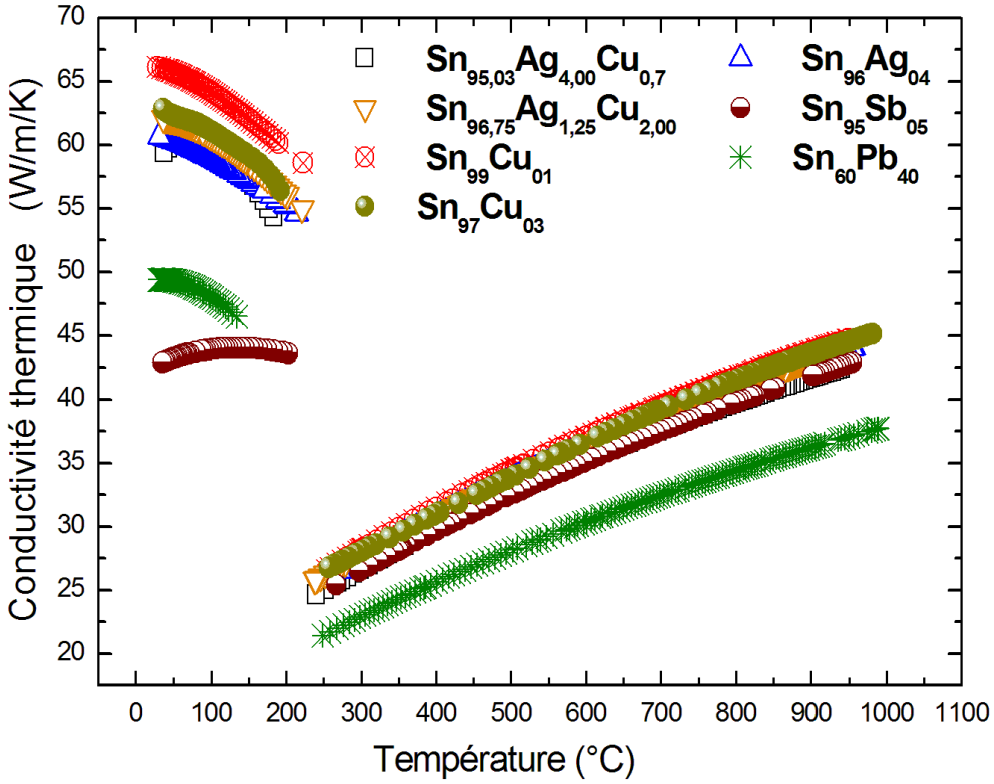

FIG. 5.3.4 – Conductivité thermique des différentes soudure à l'état liquide et solide

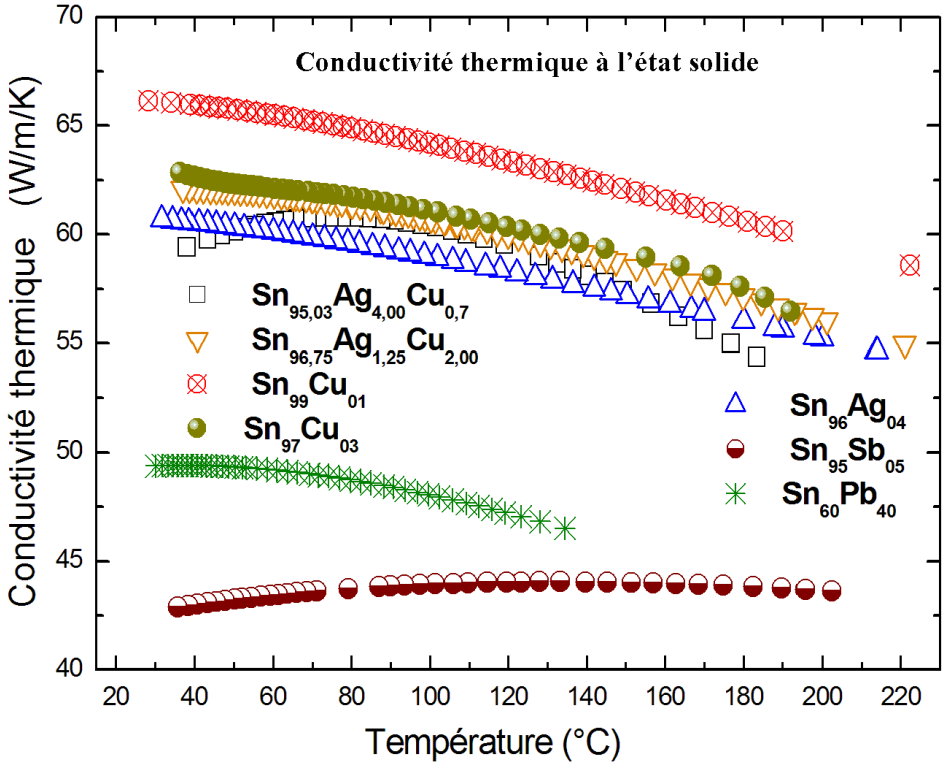

FIG. 5.3.5 – Conductivité thermique des différentes soudure à l'état solide

Etat solide	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6
$Sn_{99}Cu_1$	65,65225	0,27191	-0,029532	-0,1498E-3	2,5825E-7	0
$Sn_{96}Ag_4$	59,56277	0,52336	-0,057825	-4,6707E-6	0	0
$Sn_{60}Pb_{40}$	48,40991	0,14599	0,018552	-0,4602E-3	9,1703E-7	0
$Sn_{95}Sb_5$	40,44278	0,43676	-0,002786	-0,6041E-4	0	0
$Sn_{96,75}Ag_{1,25}Cu_2$	61,51759	0,08271	0,016408	-0,4211E-3	1,0911E-6	-1,0852E-9
$Sn_{95,3}Ag_4Cu_{0,7}$	54,66221	0,05487	0,163378	-0,1349E-2	2,3368E-6	0
$Sn_{97}Cu_3$	64,34624	-0,24284	-0,00403	0,00001	-5,7929E-7	0

TAB. 5.5 – Coefficients des polynômes ajustés sur la conductivité thermique des différentes compositions de LFS à l'état solide, avec $\lambda = p_1 + p_2.\sqrt{T} + p_3.T + P_4.T^2 + P_5.T^3 + P_6.T^4$

Etat liquide	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5
$Sn_{99}Cu_1$	11,72815	0,64031	0,019881	-6,2534E-6	0
$Sn_{96}Ag_4$	11,34472	0,65102	0,017784	-4,8270E-6	0
$Sn_{60}Pb_{40}$	9,56235	0,51364	0,016063	-3,9743E-6	0
$Sn_{95}Sb_5$	10,98689	0,59919	0,018789	-4,9764E-6	0
$Sn_{96,75}Ag_{1,25}Cu_2$	14,27955	0,38403	0,025751	-9,7706E-6	3,0513E-9
$Sn_{95,03}Ag_4Cu_{0,7}$	11,58318	0,51976	0,022322	-6,8361E-6	0
$Sn_{97}Cu_3$	36,29574	-2,43618	0,12823	-0,00005	1,2154E-8

TAB. 5.6 – Coefficients des polynômes ajustés sur la conductivité thermique des différentes compositions de LFS à l'état liquide, avec $\lambda = p_1 + p_2.\sqrt{T} + p_3.T + P_4.T^2 + P_5.T^3$

La conductivité thermique croît avec la température à l'état liquide, alors qu'elle décroît à l'état solide. Il est important de noter que la conductivité thermique des différentes soudures sans plomb 'LFS'(Lead free solders) est plus élevée que celle de la soudure traditionnelle à l'état liquide et solide, à l'exception de l'alliage Sn-Sb qui a une conductivité inférieure à celle de l'alliage Sn-Pb à l'état solide. La conductivité thermique des soudures sans plomb à l'état liquide est supérieure de 20 à 30% de celle de l'alliage Sn-Pb. Les LFS sont de meilleurs conducteurs de la chaleur. Nous avons ajusté les paramètres des fonctions en choisissant un terme en racine carrée afin de respecter la convexité des courbes expérimentales. Le degré des polynômes est choisi pour avoir un coefficient de corrélation meilleur que 0,995 à l'état liquide. Les paramètres des polynômes ajustés sur les valeurs expérimentales à l'état solide sont valables entre 20°C et le point de fusion. Les coefficients de corrélation sont donnés dans le tableau 5.5. Ils sont supérieurs à 0,9. Sur le tableau 5.6, on a reporté les paramètres des polynômes ajustés à l'état liquide. Ces polynômes sont valables entre le point de fusion et 1000°C.

5.4 Interprétation théorique

Dans le cadre de la théorie des électrons presque libres, la résistivité et le pouvoir thermoélectrique sont écrit avec la formule de Ziman. Le PTA "S" est écrit en fonction du paramètre thermoélectrique χ, avec $\chi = 3 - 2\alpha - \beta/2$

Le terme β qui est en général difficile à calculer, dépend de l'énergie des électrons de conduction. Dans le formalisme de Faber-Ziman [52] (pour les alliages), nous devons traiter trois facteurs de structure partiels caractérisant la position relative des ions et deux facteurs de forme caractérisant l'interaction entre les électrons et les ions écrantés par le gaz d'électron libre "dans l'alliage". Le facteur de forme le plus simple est celui calculé par le potentiel d'Ashcroft [51]. Le paramètre R_C est le "rayon du coeur". Ashcroft a proposé de prendre en considération la dépendance en énergie du paramètre R_C par le paramètre appelé Γ. Ce dernier, permet de calculer analytiquement le terme β de dépendance en énergie. Ce calcul a été décrit par Gasser [47] (chap2, page 65) et par Sar et Gasser [56] dans les équations (16, 17). Le paramètre R_C de chaque métal a été choisi afin d'ajuster la résistivité calculée sur la résistivité expérimentale des éléments purs à la température considérée. Le paramètre Γ a été ajusté sur le pouvoir thermoélectrique

	$250^{\circ}C$		$800^{\circ}C$	
métaux purs	R_C (10^{-10}) (m)	Γ	R_C (10^{-10}) (m)	Γ
Sn	0,66069	0,05411	0,67864	0,06815
Cu	0,46139	-0,83551	0,90674	0,17029
Ag	0,88314	-1.03260	0,92721	0,40586
Sb	0,73298	-0.01051	0,71819	-0,02705
Pb	0,76368	0,19407	0,53787	0,21135

TAB. 5.7 – Paramètres calculés R_{Ci} et Γ_i des métaux purs d'un état liquide extrapolé à 250 et à 800 °C

	$250^{\circ}C$		$800^{\circ}C$		$250^{\circ}C$		$800^{\circ}C$	
alliages	ρ_{mesure}	ρ_{calcul}	ρ_{mesure}	ρ_{calcul}	S_{mesure}	S_{calcul}	S_{mesure}	S_{calcul}
$Sn_{99}Cu_1$	48,3626	50,4641	62,9291	65,0854	-0,3367	-0,2956	-0,9839	-0,8729
$Sn_{97}Cu_3$	48,1895	49,7520	63,36904	65,2175	-0,4795	-0,2982	-0,9622	-0,9568
$Sn_{95}Sb_5$	51,6912	52,3189	65,9275	65,5962	-0,3782	-0,1962	-1,1091	-0,6630
$Sn_{60}Pb_{40}$	59,9624	59,3613	76,2421	73,0983	-0,7533	-1,3310	-1,86436	-2,8286
$Sn_{96}Ag_4$	50,0101	50,1937	64,1578	64,4610	-0,1794	-0.2629	-1,0061	-1,1285

TAB. 5.8 – Valeurs calculées et expérimentales de la résistivité et du PTA à 250 et à 800 °C

expérimental des métaux purs avec le même R_C qu'avant. Ainsi, pour les alliages, les valeurs calculées sont ajustées exactement sur les valeurs expérimentales de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique des métaux purs. La différence ne peut apparaître que pour les autres concentrations. Les facteurs de structure partiels ont été calculés à partir du potentiel des sphères dures. Le taux d'empilement η a été déterminé pour les métaux purs par une formule dépendante de la température due à Waseda (3.1.1 page 59) [41] ajustée sur les facteurs de structure à différentes températures. À chaque température nous avons utilisé un volume atomique Ω_0 obtenu à partir de la densité expérimentale de Crawley [40]. Les diamètres de sphères dures" σ_i sont déduits à chaque température de η_i et σ_{0i} et sont maintenus constant à cette température en fonction de la concentration. Cette mé-

thode donne des bons résultats si le liquidus du diagramme de phase présente de petites variations avec la concentration. Ce n'est pas le cas pour les alliages Sn-métaux nobles. Par exemple la température de fusion du cuivre est 1083°C, alors que celle de l'étain est 231,96°C. Si on emploie la méthode décrite au-dessus, nous obtenons par extrapolation un taux d'empilement non physique pour le métal noble à 231,96°C. Ainsi nous avons présenté une correction que nous avons appelée "correction de liquidus" qui consiste de garder σ constant sur la courbe de liquidus (ou à distance constante du liquidus) et pas à température constante.

Dans le cadre de notre projet de recherche nous avons limité le nombre des compositions à six alliages industriels. Nous n'avons pas étudié l'ensemble d'un système, mais uniquement les compositions les plus adaptées pour remplacer la soudure traditionnelle. Nous avons déterminé les paramètres R_C et Γ des corps purs des différents constituants aux températures de 250 et 800°C et avons comparé les résultats expérimentaux et calculés pour les binaires.

5.5 Conclusion

- La résistivité des différentes compositions de soudures sans plomb est inférieure à celle de l'alliage $Sn_{60}Pb_{40}$ à l'état liquide et solide, ce qui est favorable, à l'exception de $Sn_{95}Sb_5$ à l'état solide.
- L'alliage $Sn_{99}Cu_1$ a la plus faible résistivité (donc la plus forte conductivité), ce qui le caractérise comme étant le meilleur conducteur de l'électricité. Le gain est de 30%.
- La différence entre les valeurs théoriques et les données expérimentales est faible. Elle ne dépasse guère 5%, cette différence est due à la correction du liquidus. La différence peut être due à une description incorrecte de la structure atomique des alliages en utilisant le modèle de sphères dures ou une extrapolation incorrecte de la densité partielle des métaux nobles à des températures très inférieures à leurs points de fusion.
- La même explication vaut pour la faible différence entre les valeurs calculées et mesurées du PTA. La conductivité thermique est déduite de nos données expérimentales de résistivité et de PTA. Les soudures sans plomb sont de meilleurs

conducteurs de la chaleur que l'alliage $Sn_{60}Pb_{40}$, à l'exception de l'alliage $Sn_{95}Sb_5$ à l'état solide. L'augmentation de la conductivité thermique est importante, cette augmentation est de l'ordre de 20 à 30%. A partir de ces différentes constatations, on déduit que les soudures sans plomb sont des meilleurs conducteurs à la fois de l'électricité et de la chaleur que la soudure avec plomb.

Chapitre 6

Tension superficielle et interfaciale ; mouillabilité et aptitude à l'étalement

6.1 Introduction

La tension superficielle des métaux et des alliages liquides est un paramètre très important intervenant dans de nombreux procédés d'élaboration et de mise en forme des matériaux, notamment la soudure des composants électroniques. C'est une grandeur pertinente qui, indirectement, intervient dans la définition de la mouillabilité des liquides, il est essentiel de déterminer en premier lieu la tension superficielle, compte tenu du fait qu'elle influence le phénomène de mouillage ou "l'aptitude d'un liquide de mouiller la surface d'un substrat solide". Le mouillage est un paramètre essentiel dans l'assemblage de pièces solides par des alliages de brasure. Par ailleurs, il existe tout un ensemble de procédés relatifs à la soudure, dans lesquels on disperse un métal ou un alliage sous forme de gouttelettes par exemple, par les techniques d'atomisation par jet de gaz, technique de disque tournant, techniques d'électrode consommable tournante ... Une fois formées, ces gouttelettes peuvent être soit solidifiées pour obtenir une poudre, soit projetées sur une surface pour créer un revêtement. Le point commun de ces procédés est la création d'une quantité de surface libre du métal liquide, et la tension superficielle est, à ce titre, un facteur clef dans la formation et la distribution de la taille du goutte.

Les caractéristiques des surfaces liquides sont des propriétés physiques fondamentales qui

se manifestent par des phénomènes dont la cohérence n'apparaît pas de façon évidente. Toutefois, on peut les classer sous trois rubriques qui sont : la capillarité, le mouillage et l'adsorption.

6.2 Phénomène de capillarité

La surface libre d'un liquide au contact d'une paroi est incurvée. Ceci est explicable par l'existence de forces capillaires. Ces forces expliquent aussi la forme de la surface libre d'un liquide dans un tube, son ascension dans un capillaire ; le remplissage d'un solide poreux et la formation des bulles.

6.2.1 Tension superficielle

L'origine des phénomènes de surface est due aux interactions moléculaires. En effet, à l'intérieur d'un liquide, chaque molécule est soumise à l'attraction de toutes les molécules qui l'entourent, et à des phénomènes de répulsions dues à l'agitation thermique. Au total, les interactions ont un effet statistique nul dans toutes les directions (fig. 6.2.1). Les molécules en surface, Au contraire sont soumises à une action asymétrique ; elles ont tendance à être attirées vers le milieu liquide. C'est la raison pour laquelle, les liquides ajustent leur forme pour exposer le minimum de surface. Les molécules situées à une interface telle

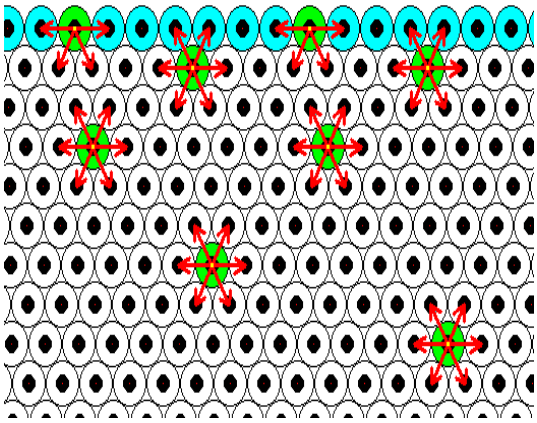

FIG. 6.2.1 – Energie d'interaction entre les molécules dans la phase massique et entre les molécules à la surface

celles entre l'air et le liquide n'ont pas le même environnement que celles "en volume". Créer une interface coûte donc une énergie de surface, qui est proportionnelle à l'aire de

la surface. Pour augmenter l'aire d'une quantité dS, il faut fournir un travail : $\delta W = \sigma dS$, où σ est appelée tension interfaciale pour une interface liquide - liquide ou liquide - solide ou tension superficielle pour une interface liquide-gaz. La tension superficielle σ (en N/m) peut aussi être définie en terme de force par unité de longueur, pour déplacer la limite d'une surface d'une quantité dx, il faut fournir une force proportionnelle à la longueur l de la ligne déplacée, dont le travail fourni est : $\delta W = Fdx = \sigma.l.dx$. Plusieurs méthodes de mesure de σ sont basées sur cette deuxième définition. La tension superficielle dépend de la nature du liquide et des conditions thermodynamiques (température, pression, ...). Précisément, la pression interne et la tension superficielle (ou plus exactement la tension interfaciale) d'un liquide doivent dépendre du milieu extérieur en contact avec le liquide ainsi que de l'interaction des deux milieux. Lorsque deux fluides non miscibles (ou un solide et un liquide) sont en contact, l'interface peut être considérée comme un espace bi-dimensionnel. Par ailleurs, d'un point de vue mécanique, on considère que les deux fluides sont homogènes jusqu'à une surface de séparation sans épaisseur et uniformément tendue par ce que Young appelle "tension de surface". A température et à pression constantes, l'expression de la tension superficielle en fonction de l'enthalpie libre est donnée par :

$$\sigma = \frac{\delta G}{\delta \Omega} \tag{6.2.1}$$

Cette relation montre que la tension superficielle peut être indifféremment considérée comme une force par unité de longueur ou une énergie par unité de surface. L'enthalpie libre de surface est exprimé en $J.m^{-2}$. Le système évolue toujours vers la configuration qui correspond à la valeur minimale de son enthalpie libre. On peut prévoir qu'à température et pression constantes, la composition et l'aire des interfaces évolueront de manière à réduire l'enthalpie libre. La contraction de la surface du liquide n'est donc que le résultat de la tendance de chaque molécule de la surface à retourner au sein du liquide de façon que l'enthalpie libre soit minimale.

6.2.2 Condition d'équilibre mécanique d'une interface : Equation de Laplace

La forme de l'interface entre deux phases fluides, est décrite par l'équation de Laplace (exp. [57]) à condition que le champ extérieur soit un champ de gravitation pur, alors

l'équation est de la forme :

$$\sigma(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}) = \Delta P = \Delta\rho g x + \Delta p_r \tag{6.2.2}$$

x : est la coordonnée parallèle à la direction de la force de gravitation, tandis que R_1 *et* R_2 sont les rayons de courbure principaux d'une surface. On désigne la courbure moyenne par R tel que : $(1/R = 1/R_1 + 1/R_2)$, g est l'accélération de la pesanteur.
Si la surface d'un liquide est courbée, la pression est plus grande du côté concave que du côté convexe. La différence de pression dépend de la courbure en chaque point de la surface de la tension superficielle. Cette équation fondamentale de la capillarité s'écrit dans le cas d'une portion de surface sphérique : $\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$. La formule de Laplace exprime l'accroissement de la pression hydrostatique Δp qui se produit quand on traverse la surface de séparation de deux fluides. Elle relie Δp et σ en un point de la surface. La formule est vraie, que le système soit pesant ou non, à la seule condition de négliger le poids propre de la surface.

6.3 Mouillage

Le mouillage est l'aptitude d'une goutte de liquide à s'étaler sur un substrat solide plan parfaitement lisse et homogène est caractérisée par l'angle de contact θ formé à la ligne triple du système composé du liquide (L), du solide (S) et de la phase vapeur (V). Deux états thermodynamiques peuvent exister :

mouillage total : le liquide s'étale complètement pour abaisser l'énergie superficielle. Ceci ce traduit par un angle de contact nul (6.3.1). L'état final est un film d'épaisseur nanoscopique qui résulte d'une compétition entre les forces moléculaires et capillaires [58].

mouillage partiel : La goutte refuse de s'étaler totalement (6.3.2), et forme à l'équilibre une calotte sphérique qui s'appuie sur le solide en faisant un angle de contact fini θ. Le liquide est dit mouillant si l'angle de contact est inférieur à 90° et non mouillant dans le cas contraire.

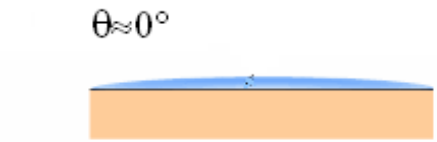

FIG. 6.3.1 – Mouillage total

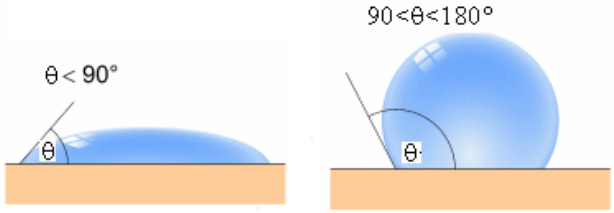

FIG. 6.3.2 – Mouillage partiel

6.3.1 La loi de Young

Posons une goutte liquide sur un solide plan et lisse. En absence de tout phénomène d'hystérésis, elle adopte un angle de contact d'équilibre avec le solide. Comme cette configuration correspond à un minimum d'énergie de surface, un déplacement infinitésimal de la ligne de contact n'engendre pas de variation d'énergie (méthode du calcul du travail). En déplaçant la ligne de contact de dx (6.3.3), la variation du travail mis en jeu par ce déplacement est donnée par :

$$\delta W = (\sigma_{SV} - \sigma_{SL})dx - \sigma.\cos\theta.dx \tag{6.3.1}$$

où σ_{SL}, σ_{SV} et σ désignent respectivement les tensions interfaciales solide/liquide, solide/air et liquide/air. C'est cette dernière quantité que l'on désigne par tension superficielle. Ce travail est nul à l'équilibre, ce qui conduit à l'équation de Young la plus connue (eq. 6.3.2) (l'équilibre des forces capillaires). En équilibrant les forces capillaires agissant sur la ligne de contact (ligne triple) : par unité de longueur, ces forces sont les tensions interfaciales entre les trois phases S/L/V. La projection de ces trois forces sur le plan solide, nous donne l'équation de Young (1805).

$$\sigma.\cos\theta \;=\; \sigma_{SV} - \sigma_{SL} \tag{6.3.2}$$

6.3.2 Travail d'adhésion et de cohésion

Le mouillage peut être relié aux énergies d'interactions au sein du liquide et dans l'interface liquide-solide à l'aide de la transformation décrite sur les figures 6.3.4 et 6.3.5. Pour cela, considérons un système constitué de deux phases l'une liquide et l'autre solide. La figure 6.3.5 montre la représentation de la grandeur W_a appelée "travail d'adhésion" qui reflète directement l'intensité des interactions entre les atomes du liquide et du solide

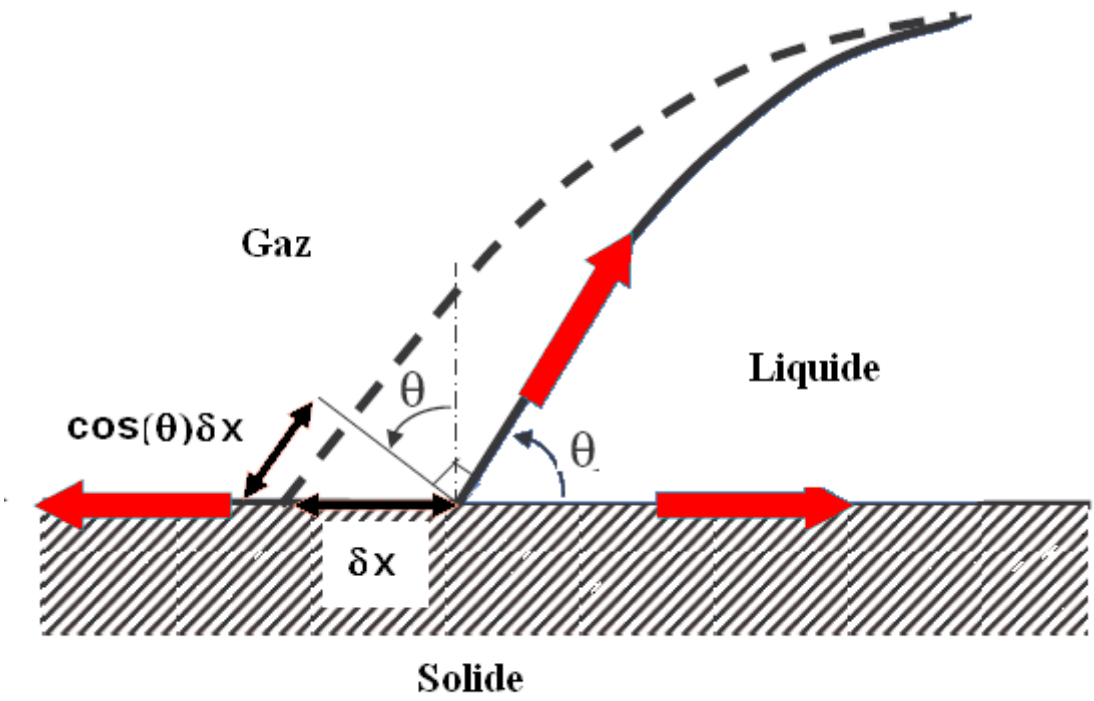

FIG. 6.3.3 – l'angle de contact à l'équilibre (coube pleine et travail fourni pour déplacer l'interface

à travers l'interface commune.

$$W_a = \sigma_{LV} + \sigma_{SV} - \sigma_{SL} \tag{6.3.3}$$

Dans la figure 6.3.4, la quantité $2\sigma_{LV}$ est le travail de cohésion W_c, tenant compte de l'intensité des interactions au sein du même liquide :

$$W_c = 2\sigma_{LV} \tag{6.3.4}$$

En combinant l'équation du travail d'adhésion (eq. 6.3.3) avec l'équation de Young (eq. 6.3.2) on obtient l'équation fondamentale du mouillage de Young-Dupré :

$$\cos\theta = \frac{W_a}{\sigma_{LV}} - 1 \tag{6.3.5}$$

Compte tenu du sens physique du W_a et de σ_{LV} (fig. 6.3.4), cette équation montre que le mouillage dans un système (S/L/V) résulte de la compétition entre les forces d'adhésion entre le liquide et le solide (qui favorisent le mouillage) et les forces de cohésion du

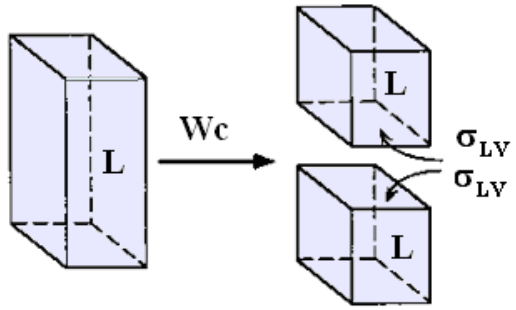

FIG. 6.3.4 – représentation schématique de la création d'une interface liquide/liquide : travail de cohesion

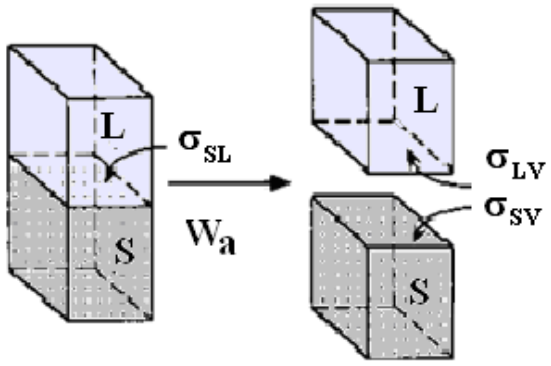

FIG. 6.3.5 – représentation schématique de la création d'une interface liquide/solide :travail d'adhésion

liquide (qui, en tentant de minimiser l'aire L/V, défavorisent la formation d'une interface commune avec le solide).

Le travail d'adhésion thermodynamique et les énergies interfaciales σ_{SL} et σ_{SV} ne sont pas mesurables facilement. En revanche, les angles de contact et les énergies superficielles des liquides peuvent être obtenus expérimentalement par différentes méthodes. Parmi celles-ci, la méthode la plus employée à haute température est celle de la goutte posée. Les angles sont généralement mesurés sur des gouttes millimétriques. Un liquide mouillera d'autant plus facilement un solide que ce dernier possédera une énergie de surface plus élevée que celle du liquide. En effet, l'adhésion du liquide à la surface du solide sera alors supérieure à la cohésion du liquide.

6.4 La longueur capillaire

La longueur capillaire correspond à la longueur à partir de laquelle une surface liquide n'est plus perturbée. On l'explique par le fait qu'au delà de cette longueur, la gravité devient importante en comparaison avec la tension superficielle. La longueur capillaire, notée κ^{-1}, est définie comme la frontière au-dessus de laquelle les effets liés à la tension de surface deviennent négligeables. L'égalité des pressions de Laplace et hydrostatique conduit a la relation :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta\rho.g}} \tag{6.4.1}$$

où $\Delta\rho$ est la différence de densité entre les deux fluides.

6.5 Ménisques

Un bain liquide est souvent contenu dans un récipient solide, dont les parois sont verticales. A cause de la gravité, la surface du bain est horizontale, sauf près des parois où la relation de Young impose une déformation. Pour un liquide plutôt mouillant $\theta < 90^{\circ}$, le liquide monte légèrement à cet endroit. Au contraire, il descend si le liquide est non mouillant $\theta > 90^{\circ}$. On appelle ménisque la zone ou la surface est incurvée.
La forme du ménisque résulte d'un équilibre entre les forces capillaires responsables de son existence et la gravité qui s'oppose à sa formation.

Principe de mesure de la tension superficielle

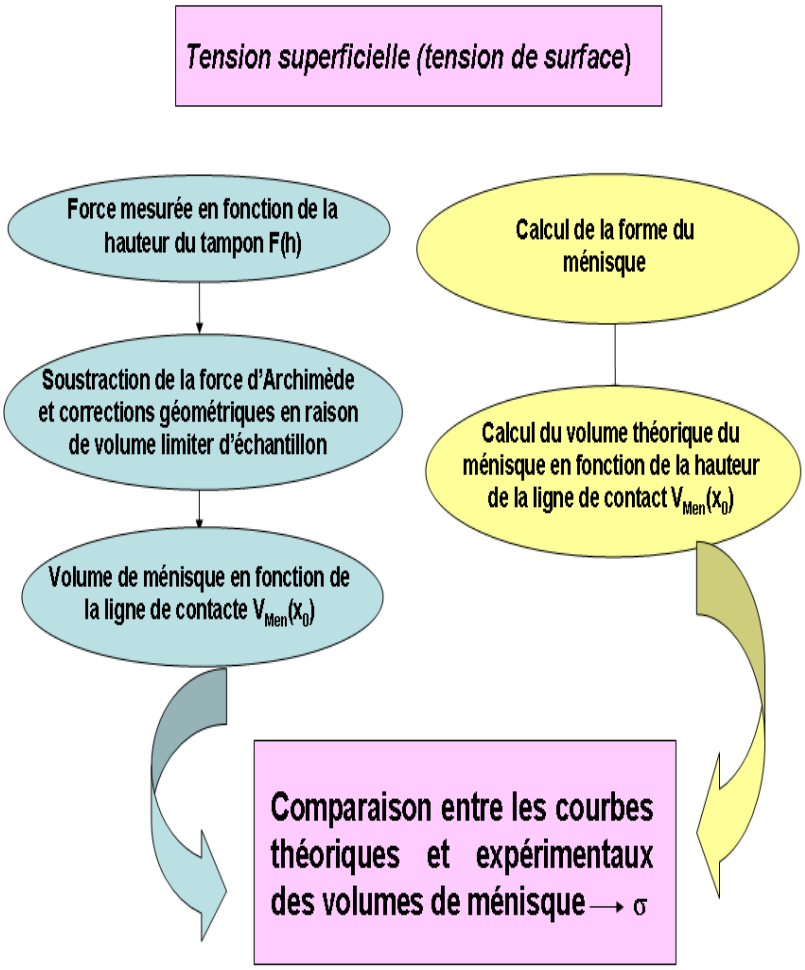

FIG. 6.5.1 – Processus et étapes de mesure de la tension superficielle

6.6 Principales méthodes de mesure des grandeurs superficielles

Il existe de nombreuses méthodes pour mesurer la tension superficielle [59]. Elles peuvent être classées selon différents critères, et la première subdivision peut séparer les méthodes dynamiques, statiques ou quasi-statiques. Pour les métaux liquides à des températures élevées, on utilise en général les procédés statiques plutôt que les procédés dynamiques. Pour les procédés dynamiques, 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. Les procédés dynamiques sont plus adaptés pour

la mesure de la tension superficielle des solutions aqueuses des substances organiques, aux basses températures.
Il existe des méthodes de mesures indirectes de la tension superficielle et interfaciale, qui consistent à mesurer la force appliquée sur un corps en immersion ainsi que sur la surface en contact (en tenant compte de la forme de surface de contact). Parmi les méthodes de mesures indirectes les plus répandues, on trouve la méthode des plaques de Wilhelmy et la méthode des anneaux de Noüy. Nous avons utilisé dans ce travail une nouvelle méthode d'immersion. La différence entre les méthodes citées auparavant et la méthode que nous avons utilisée réside dans le dispositif d'immersion (une tige cylindrique avec un tampon), dans l'exploitation des résultats expérimentaux ainsi que des modèles théoriques utilisés. Cette méthode est bien décrite dans la littérature [60, 61]. Avant de parler des détails de l'exploitation des résultats expérimentaux ainsi que des bases théoriques nécessaires et des modèles, on explique d'abord brièvement le principe de l'expérience pour extraire la tension superficielle et interfaciale à partir d'une courbe de mesure typique.

6.7 Courbe typique de mesure de la tension superficielle et de l'angle de contact

Les éléments les plus importants du dispositif de mesure de la tension superficielle et de la densité sont représentés sur la figure 6.7.1. La figure 6.7.2 représente le résultat obtenu lors d'un processus d'immersion typique, afin de déterminer la tension superficielle ou interfaciale. La courbe représente la force mesurée en fonction de la hauteur de l'enfoncement du tampon dans l'alliage liquide. L'expérience consiste à mesurer la force exercée sur un tampon que l'on immerge dans le liquide au cours du déplacement vertical du creuset. Une balance de précision (réglée à zéro lorsque le tampon est en dehors du liquide) permet de mesurer cette force. La manipulation se compose de deux processus de mesures successifs d'immersion puis de retrait du tampon du liquide. Durant l'immersion, le creuset se déplace vers le haut pour plonger le tampon dans le bain liquide. Pour le deuxième appelé processus d'arrachement, le creuset se déplace vers le bas (avec des pas de mesure plus grands) pour faire sortir le tampon du liquide. Ces deux processus seront décrits en détails ultérieurement. Il est important de noter que pour les mesures de la tension superficielle, on utilise un tampon en alumine (Al_2O_3) non mouillant.

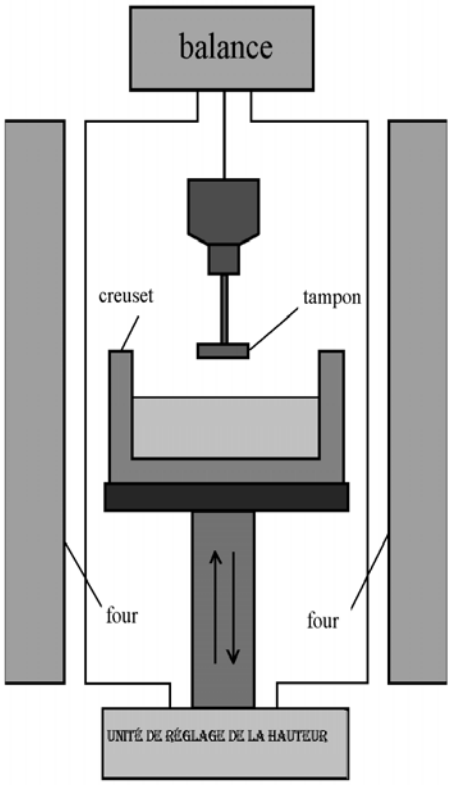

FIG. 6.7.1 – l'équipement de mesure de la tension superficielle

6.8 Processus de mesure de tension superficielle

Dans cette section nous allons décrire brièvement les différentes étapes de mesure de la tension superficielle et de la densité, les détails de mesure sont décrits par Kaban et al. [62]). Les mesures se déroulent suivant différentes étapes. La première étape est expérimentale et est présentée sur la figure 6.7.2 suivant une étape de modélisation puis d'exploitation numérique des mesures.

A : le creuset se déplace jusqu'à ce que le tampon touche la surface .

B : le ménisque est formé au point B. Deux forces agissent sur le tampon, celle d'Archimède et la force produite par le ménisque.

C : après la formation du ménisque, on observe une section de courbe linéaire dans laquelle seule la force d'Archimède agit. La ligne de contact du ménisque glisse le long du tampon jusqu'au haut du tampon (l'angle de contact θ normale à la verticale est constant). Dans ce cas précis seule la force d'Archimède agit sur le tampon, la densité du bain liquide peut être déterminée à partir de cette section compte tenu

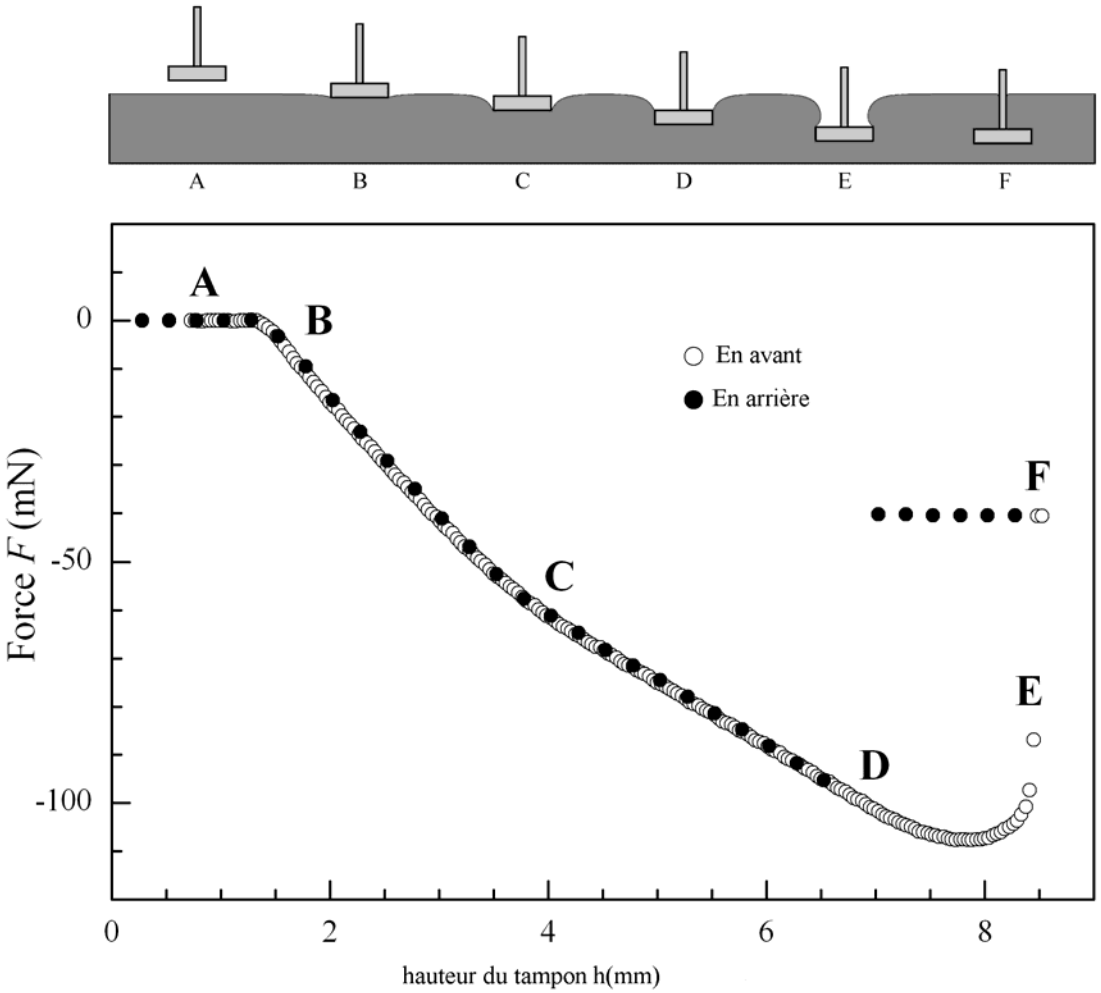

FIG. 6.7.2 – le processus de mesure

de la géométrie du tampon.

D : la ligne de contact du ménisque atteint le bord supérieur du tampon, et le liquide passe de l'autre côté du tampon, les mesures sont achevées.

E : l'angle de contact θ avec la normale à la surface latérale verticale bascule progressivement jusqu'à atteindre l'angle de contact θ avec la normale à la surface horizontale. Lorsque ce point est atteint, le tampon est immergé. Le tampon est prêt à être déplacé dans le sens inverse.

F : le ménisque est brisé, la force d'Archimède est (presque) constante (F).

Dans une deuxième étape, l'exploitation des courbes de mesure se compose de deux phases :

- le calcul du volume du ménisque en fonction de la profondeur de l'enfoncement du tampon (ou la hauteur de la ligne de contact du ménisque) auquel on soustrait la force d'Archimède et on effectue les différentes corrections géométriques.
- la modélisation des volumes théoriques en fonction de la hauteur de la ligne de contact. En effet, de la comparaison des courbes des volumes modélisés et du volume du ménisque expérimental, on détermine la tension superficielle. La figure 6.7.2 contient aussi une courbe appelée, mesure de retour c'est-à-dire la force obtenue suite à la disparition du ménisque (faire sortir le tampon du bain liquide). Les deux courbes (de la position D à A) se superposent parfaitement. Cela indique en particulier qu'aucun hystérésis d'angle de bord n'est présent, qui pourrait être causée par des pollutions de surface [60].

6.9 Ménisques, volumes et forces exercées sur les corps cylindriques d'immersion

6.9.1 Les ménisques théoriques

L'utilisation de corps d'immersion cylindriques, nous 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, c'est-à-dire dans la direction de la pesanteur.

$$\sigma(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}) = \Delta\rho\ gx \tag{6.9.1}$$

L'équation (eq. 6.9.1) montre bien que la courbure moyenne ($\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$) est une fonction linéaire de la hauteur. Lors de l'application de l'expression de la géométrie différentielle pour les rayons de courbures, l'équation de Laplace s'écrit :

$$\frac{x'}{r(1+x'^2)^{1/2}} + \frac{x''}{(1+x'^2)^{3/2}} = \frac{\Delta\rho\ gx}{\sigma} \tag{6.9.2}$$

avec $r^2 = y^2 + z^2, x' = dx/dr, x'' = d^2x/dr^2$ La résolution de cette équation, exige de réaliser les conditions aux limites suivantes :

Pour $r \to \infty$

$x \rightarrow 0$

$dx/dr \rightarrow 0$

Le tampon n'a pas encore touché la surface.

Pour $r \rightarrow r_C$ avec r_C est le rayon du tampon

$x \rightarrow x_0$

$dx/dr \rightarrow -\cos\theta$

Le tampon est en contact avec la surface du liquide, le ménisque glisse le long du tampon avec un angle de contact θ. Ce changement de la position du ménisque à travers la hauteur du tampon peut être négligé, c'est-à-dire : $r_C = constant$.

6.9.2 Les courbes des volumes théoriques

Expérimentalement, on mesure la force produite par le ménisque F_{men}, qui est donnée par :

$$F_{men} = V_{men} g \Delta\rho \tag{6.9.3}$$

Cette force correspond au poids du ménisque. Le volume de ménisque V_{men}^{th} peut être déterminé par l'intégration numérique sur les surfaces de rotation des courbes de ménisque. Après certains calculs développés dans la thèse de Merkwitz [60], l'équation qui relie la force du ménisque mesurée par l'angle de contact θ est exprimée par :

$$F_{men} = 2\pi r_C \cos\theta\, \sigma \tag{6.9.4}$$

La force agissant sur la tige peut être déterminée d'une part à partir du volume du ménisque modélisé V_{men}^{th} et d'autre part à partir de l'angle θ, ces deux dimensions sont distinctement liées entre elles. Ce lien entre V_{men} et l'angle de contact est une condition nécessaire pour obtenir une solution numérique correcte de l'équation de Laplace (eq. 6.9.2).

6.10 Application de la méthode de mesure

L'exploitation de la courbe représentant la force mesurée en fonction de la hauteur dépend de certaines conditions. Parmi ces conditions, citons :

– La forme exacte des corps d'immersion

- La mesure : tension superficielle ou interfaciale
- Mouillage ou non-mouillage
- .....

Les différentes zones de mesures permettent d'obtenir différentes grandeurs physiques.

6.10.1 Application de cette méthode pour la mesure de la densité

La connaissance de la densité des phases est nécessaire pour l'exploitation des courbes de mesure de la tension superficielle ainsi que celle de la viscosité. Il est possible de déterminer approximativement la densité en utilisant la formule d'interpolation suivante :

$$\rho = \frac{\rho_A \rho_B (c_A M_A + c_B M_B)}{c_A m_A \rho_B + c_B M_B \rho_A} \tag{6.10.1}$$

M_A, M_B : les masses atomiques.

c_A, c_B : les concentrations atomiques.

ρ_A, ρ_B : les masses volumiques des deux éléments A et B.

Il est néanmoins préférable de déterminer la densité expérimentalement à partir des mesures de forces lors de l'immersion. Lors de l'enfoncement d'un tampon, la densité peut être obtenue à partir de la zone CD décrite précédemment. La densité peut être calculée à partir du coefficient de la régression linéaire de la section droite CD par :

$$\rho = \frac{b_{reg}(R^2 - r^2)}{g\pi r^2 R^2} \tag{6.10.2}$$

b_{reg} : coefficient de régression linéaire, $[b_{reg}] = N/m$.

R : rayon du creuset.

r : rayon du tampon.

Lors de l'enfoncement d'un tampon comme corps d'immersion, seule la différence de densité des deux phases fluides est mesurable. Si la densité du gaz est négligeable, on accède à la densité du liquide.

6.10.2 Application de cette méthode pour la mesure de la tension superficielle des systèmes métalliques

Suite à la définition de la tension superficielle, et compte tenu de la détermination de la densité, seule la mesure d'immersion est nécessaire. L'hystérésis de l'angle de contact n'a pas d'importance pour obtenir la tension superficielle. Les corrections géométriques (du creuset et du tampon) sont nécessaires au calcul du volume de ménisque en fonction de la hauteur de la ligne de contact x_0 (entre le ménisque et le tampon). Pendant les mesures de tension superficielle, des problèmes expérimentaux apparaissent pour déterminer la position exacte de la surface. En théorie la courbe représentant la force en fonction de l'enfoncement doit être concave juste après avoir touché la surface, du fait que le volume de ménisque augmente de plus en plus avec l'enfoncement. Ces corrections sont décrites dans [60] et sont automatisées dans le programme d'exploitation en turbo pascal mis au point à Chemnitz. Suite aux corrections géométriques, on obtient la force mesurée en fonctions de la hauteur de la ligne de contact x_0. La densité du liquide est déterminée à partir de la force corrigée. Si on soustrait l'influence de la force d'Archimède, on peut déterminer le volume de ménisque V_{men}^{exp} en fonction de la hauteur de ligne de contact de la force corrigée :

$$V_{men}^{exp}(x_0) = \frac{f_{corr}(x_0)}{\rho.g} \tag{6.10.3}$$

Par ailleurs, le volume de ménisque peut être calculé à partir de la résolution numérique de l'équation de Laplace (eq. 6.9.2). La comparaison du volume du ménisque expérimental avec les volumes calculés (volumes théoriques), nous permet de déterminer le paramètre capillaire "a" qui s'écrit en fonction de la tension superficielle et la variation de la densité.

$$a = \frac{\sigma}{\Delta\rho.g} \tag{6.10.4}$$

La tension superficielle peut être déduite à partir de l'équation (eq. 6.10.4), sous réserve que la densité du liquide ait été déterminée auparavant.

6.11 Le dispositif de mesure de Chemnitz

Pour éliminer au maximum les oxydes, nous avons travaillé dans des conditions de propreté les plus strictes possibles. Les alliages étaient nettoyés par un mélange de HCl

et HNO_3 puis rincés avec de l'eau distillée et du méthanol. Une fois l'échantillon placé dans le tensiomètre et avant de chauffer le four, on fait un vide meilleur que 5.10^{-5} $mbar$ dans la chambre de mesure. On introduit ensuite un mélange de gaz d'$Ar - 10\%H_2$ à une pression d'un bar. Pour plus de précautions, un getter de niobium a été utilisé pour absorber au maximum l'oxygène qui pourrait entrer dans la chambre de mesure suite à des micro-fuites pendant les mesures.

FIG. 6.11.1 – Tensimètre de mesure

FIG. 6.11.2 – Creuset de mesure

6.11.1 Le manipulateur

Le manipulateur sous ultra vide, a un parcours de 100 mm, par palier de $2,5\mu m$, il se déplace verticalement grâce à un moteur pas à pas qui est piloté par un PC. Pour le mouvement horizontal, on peut ajuster la position avec deux vis micrométriques. La sole du manipulateur est reliée de manière rigide à des canalisations en céramiques, par un dispositif de fixation qui arrive au centre du four et qui porte le creuset.

6.11.2 La balance

On utilise une balance de portée 0 à 1200 g avec une précision de 1 mg. La balance se décompose en une partie mesure (mécanique) et une partie électronique. La partie électronique est situés dans une enceinte primaire, et est liée à la partie mesure qui se trouve dans le vide.

6.11.3 Le creuset

Le creuset doit répondre aux exigences suivantes :

- Il doit être chimiquement inerte, il ne peut contenir aucune partie soluble dans les alliages liquides correspondants.
- Il doit posséder une géométrie bien connue.
- Le diamètre doit être aussi grand que possible lors des expériences d'immersion.

Pour les mesures de nos soudures, nous avons utilisé un creuset en graphite dont le diamètre interne est de 5 cm, externe de 6 cm et de hauteur 4 cm. L'erreur sur le rayon due à la dilatation thermique a été prise en compte pour les creusets en graphite.

6.11.4 Les corps d'immersion

Les corps destinés à être immergés, doivent avoir aussi une géométrie bien connue et être inerte chimiquement par rapport au bain. La surface doit être lisse pour éviter les effets d'hystérésis. Les corps d'immersion métalliques ne sont pas utilisés en raison de leur solubilité dans les bains métalliques liquides malgré les possibilités de traitement de surface [60]. La matière utilisée pour la tige est soit du verre de silice soit de la céramique Al_2O_3 frittée. Pour les tampons, seule la céramique Al_2O_3 frittée peut être employée, puisque la fabrication des tampons en silice est très difficile. La surface et la face latérale du cylindre sont bien polies. Un poids additionnel est partiellement fixé en haut de la tige pour réaliser l'alignement horizontal du tampon. Pour les mesures de tension superficielle des alliages de soudures sans plomb et de la soudure traditionnelle, on a utilisé un tampon d'Al_2O_3 dont les dimensions sont :

Hauteur de cylindre inférieur : 3 mm

Rayon de cylindre inférieur : 7,5 mm

Rayon de la tige : 0,85 mm

6.12 Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux de tension superficielle 6.12.1 et de densité 6.12.2 des différents alliages binaires relatifs aux soudures sans plomb ou avec plomb sont présentés dans l'article [62]. Dans cette section, nous complétons le travail publié par des résultats non encore publiés sur le ternaire industriel $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$ et l'alliage des métaux purs $Sn_{99,3}Cu_{0,7}$ [63] (mesurée par S. Grüner par des métaux purs). Les détails des mesures sont les mêmes que pour les autres compositions de soudure sans plomb [62]. Généralement, la tension superficielle de toutes les soudures sans plomb est plus élevée que celle de la soudure avec plomb. Le remplacement du plomb par le cuivre ou l'argent dans une soudure à base d'étain entraîne une augmentation de la tension superficielle. La tension superficielle et la densité diminuent en fonction de la température. Pour les soudures sans plomb, les valeurs de la tension superficielle sont voisines (fig. 6.12.1).

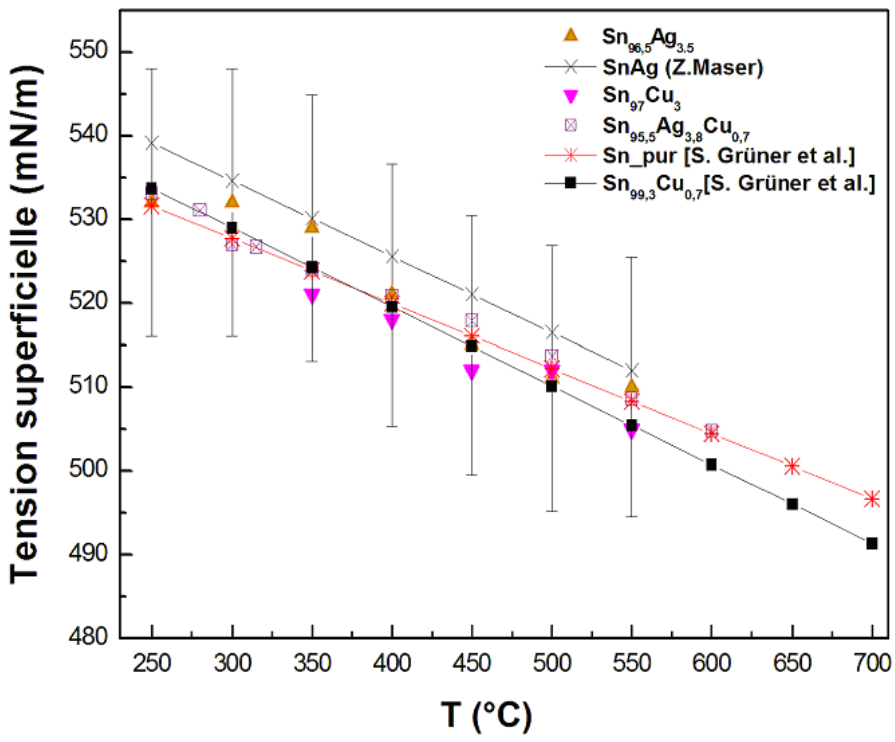

FIG. 6.12.1 – tension superficielles des différentes soudures sans plomb

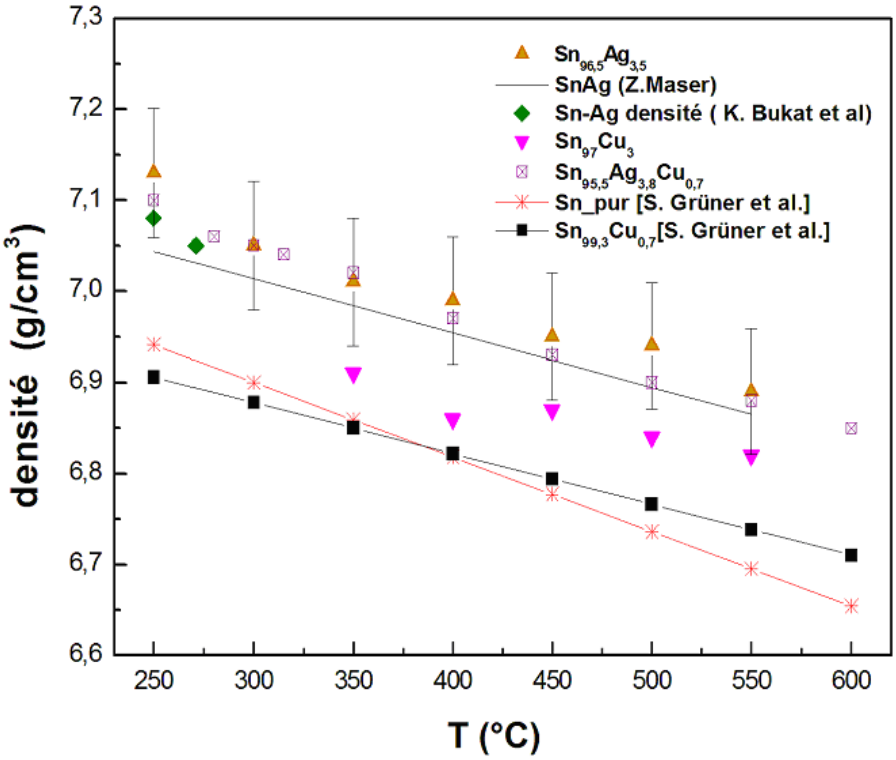

FIG. 6.12.2 – densité des différentes soudures sans plomb

INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER

J. Phys.: Condens. Matter **17** (2005) 7867–7873 doi:10.1088/0953-8984/17/50/007

Surface tension and density of binary lead and lead-free Sn-based solders

I Kaban[1,3], S Mhiaoui[2], W Hoyer[1] and J-G Gasser[2]

[1] Institute of Physics, Chemnitz University of Technology, D-09107 Chemnitz, Germany
[2] Laboratoire de Physique Milieux Denses, Universite de Metz, 1 Boulevard Arago, 57078 Metz Cedex 3, France

E-mail: ivan.kaban@physik.tu-chemnitz.de

Received 25 July 2005, in final form 25 September 2005
Published 2 December 2005
Online at stacks.iop.org/JPhysCM/17/7867

Abstract

The surface tension and density of the liquid $Sn_{60}Pb_{40}$, $Sn_{90}Pb_{10}$, $Sn_{96.5}Ag_{3.5}$ and $Sn_{97}Cu_3$ solder alloys (wt%) have been determined experimentally over a wide temperature interval. It is established that the surface tension of liquid $Sn_{90}Pb_{10}$ is about 7% higher than that of a traditional $Sn_{60}Pb_{40}$ solder and that the surface tension of $Sn_{96.5}Ag_{3.5}$ and $Sn_{97}Cu_3$ alloys is about 12% higher than that of $Sn_{60}Pb_{40}$. The analytical expressions for the temperature dependences of the surface tension and density are given.

1. Introduction

In accordance with the Directives of the European Parliament and of the Council *on 'waste electrical and electronic equipment'* and *on 'restriction of use of certain hazardous substances'*, lead will be banned from production of new electrical and electronic devices from 1 July 2006 [1]. The traditional lead–tin solders have to be replaced with new solders, free of lead. Other alloys with a melting temperature close to the commonly used Sn–Pb eutectic and having appropriate properties should be found. For industrial usage of a new soldering material its physical properties (electrical, chemical, thermal, mechanical etc) in the solid as well as in the liquid state should be well known. Therefore many potential candidates for lead-free solders are being intensively studied in various laboratories.

Among the most important physical properties and phenomena playing a crucial role in the soldering process are the surface tension and the wetting behaviour of the solder. In this work we study the surface tension of liquid $Sn_{96.5}Ag_{3.5}$, $Sn_{97}Cu_3$, $Sn_{90}Pb_{10}$ in comparison with the surface tension of the classical solder $Sn_{60}Pb_{40}$ (here and further all compositions are given in weight per cent). The densities of the alloys investigated are also reported.

[3] Author to whom any correspondence should be addressed.

 © 2005 IOP Publishing Ltd Printed in the UK

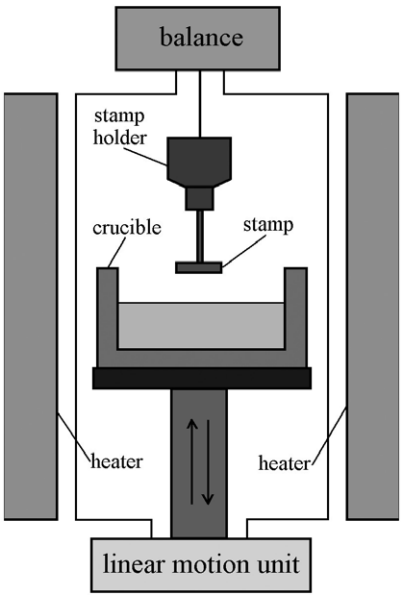

Figure 1. Scheme of the tensiometer.

2. Measurement technique

2.1. Surface tension determination

The surface tension of liquid alloys was determined with a tensiometric method described in detail in [2, 3]. The principles of the experimental set-up and measuring process are shown schematically in figures 1 and 2. The technique is based on the experimental measurement of the force exerted on the alumina stamp submerged below the level of the free liquid surface. It is noteworthy that in this method a complete set of experimental data (force as a function of the stamp height) are analysed, and not just a maximum force. The stamp's form, as shown in figure 2, allows the investigation of meniscus formation and contraction up to the complete tearing of the stamp away from the surface. Thus, the force of interaction of the stamp with the liquid sample $F^{\exp}$ is determined as a function of the stamp's height h with respect to the position of the crucible.

As an example, the experimental curve for liquid $Sn_{96.5}Ag_{3.5}$ at 550 °C is shown in figure 2. The force $\vec{F}^{\exp}$ measured with the balance initially set to zero is the resultant of the Archimedes buoyancy force $\vec{F}_{\mathrm{A}}$ and the force caused by the meniscus $\vec{F}_{\mathrm{Men}}$:

$$\vec{F}^{\exp} = \vec{F}_{\mathrm{A}} + \vec{F}_{\mathrm{Men}}. \tag{1}$$

The buoyancy force equals

$$F_{\mathrm{A}} = \Delta\rho g V_{\mathrm{A}} \tag{2}$$

where V_{A} is the volume of the stamp submerged into the melt, g is the gravitational acceleration, $\Delta\rho = \rho - \rho_{\mathrm{v}}$ is the density difference between the liquid phase (ρ) and the vapour phase (ρ_{v}).

The force caused by the meniscus can be expressed on the one hand through the contact angle Θ by the equation:

$$F_{\mathrm{Men}} = \sigma 2\pi r_{\mathrm{s}} \cos\Theta \tag{3}$$

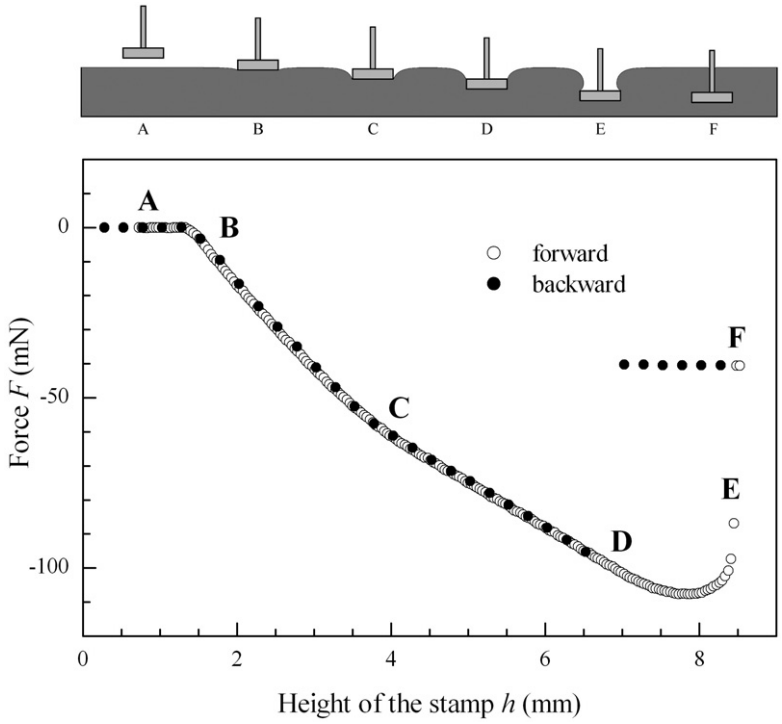

Figure 2. The main stages of the measuring process and the experimental curve for liquid $Sn_{96.5}Ag_{3.5}$ at 500 °C. (A) The stamp is above the liquid. (B) The stamp touches the liquid and the meniscus is formed; the buoyancy force and the force of surface tension act on the stamp. (C–D) The stamp is further submerged into the liquid; the measured force depends linearly on the stamp's position (buoyancy). (D) The contact line reaches the upper edge of the stamp; the necking of the meniscus starts. (E) The stamp is ready to tear away from the surface. (F) The meniscus is broken.

where σ is the surface tension and r_s is the radius of the stamp. On the other hand, the force on the part of surface acting on the stamp in the vertical direction is equal to the weight of the meniscus with volume V_{Men}:

$$F_{\mathrm{Men}} = \Delta\rho g V_{\mathrm{Men}}. \tag{4}$$

The relation between the shape of the meniscus and the force exerted by the meniscus on the stamp underlies the basis of the applied measurement technique.

Thus the volume of the meniscus can be calculated with equation (4) if the buoyancy and geometry of the crucible and of the stamp are taken into account. After transformation of coordinates, the volume of the meniscus $V_{\mathrm{Men}}^{\mathrm{exp}}$ is determined as a function of the height of the contact line x_0. This transformation is performed for the subsequent comparison of the experimental meniscus volume $V_{\mathrm{Men}}^{\mathrm{exp}}(x_0)$ with the modelled volumes $V_{\mathrm{Men}}^{\mathrm{model}}(x_0)$ in the same coordinates.

The meniscus is modelled by the numerical solution of the Laplace equation of capillarity, which describes the pressure difference Δp across the curved liquid–vapour interface:

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

where R_1 and R_2 are the principal radii of curvature of the interface; p_1 and p_2 are, respectively, the pressure on the concave and the convex sides of the meniscus. Owing to the cylindrical

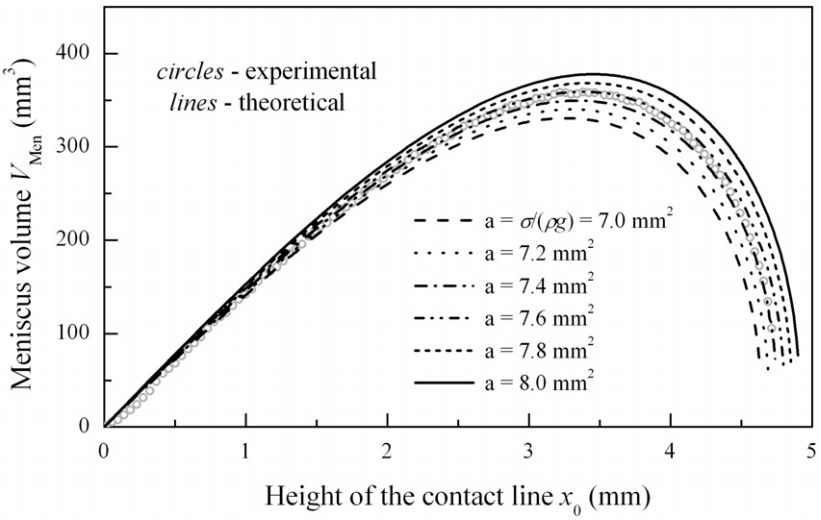

Figure 3. The experimental meniscus volume curve for the liquid $Sn_{96.5}Ag_{3.5}$ at 550 °C compared to the volume curves modelled for various capillary constants.

form of the stamp, the solution of equation (5) is reduced to a one-dimensional problem, so the Laplace equation contains the curvature radii and a linear gravitation component:

$$\sigma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)=\Delta\rho g x, \tag{6}$$

where x is a coordinate in the direction of the gravitation force (i.e. along the axis of symmetry). Replacing the principal radii of curvature by the differential geometry expressions, one obtains the following equation [2–5]:

$$\frac{x'}{r(1+x'^2)^{1/2}}+\frac{x''}{(1+x'^2)^{3/2}}=\frac{\Delta\rho g x}{\sigma}, \tag{7}$$

where r is the radial distance in a horizontal plane from the axis of symmetry ($r^2=y^2+z^2$), $x'=\mathrm{d}x/\mathrm{d}r$, $x''=\mathrm{d}^2x/\mathrm{d}r^2$.

The numerical solution of equation (7) allows modelling of the radial–symmetrical meniscus and calculation of the dependence of its volume on the height of the contact line $x_0-V_{\mathrm{Men}}^{\mathrm{model}}(x_0)$, for different radii of the contact line (i.e. for different stamps) and for various values of the capillary constant a, which is defined as

$$a=\frac{\sigma}{\Delta\rho g}\simeq\frac{\sigma}{\rho g} \tag{8}$$

since the vapour phase density can be neglected.

Comparison of the experimental volume curves $V_{\mathrm{Men}}^{\mathrm{exp}}(x_0)$ with the volumes of menisci modelled for the size of the stamp used $V_{\mathrm{Men}}^{\mathrm{model}}(x_0)$ results in the determination of the capillary constant for the liquid studied, as shown for example in figure 3. The surface tension can be calculated from the capillary constant a with equation (8) when the density of the liquid is known.

2.2. Density determination

It is an advantage of the measurement technique that the density of a liquid being studied can be found from the same experimental data as are used for the determination of the capillary

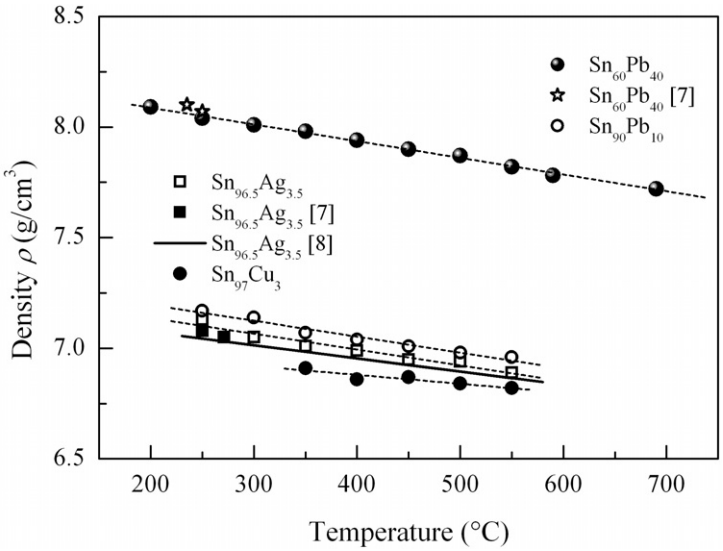

Figure 4. The temperature dependences of the density in the liquid alloys studied. The dashed lines are the linear fits (see table 1 for details).

constant. It is assumed that the shape of the meniscus and the surface tension are constant when the liquid surface moves along the cylindrical stamp (stages (C)–(D) in figure 2). At this stage, only the buoyancy force exerted by the liquid on the stamp immersed into it changes. Thus, from the linear part of the experimental curve, the variation of the measured force $F^{\exp}$ with the height $h - \mathrm{d}F^{\exp}/\mathrm{d}h$ can be determined. Then the density of the liquid can be calculated using the expression

$$\rho = \frac{\mathrm{d}F^{\exp}}{\mathrm{d}h}\frac{1}{g\pi}\left(\frac{1}{r_s^2} - \frac{1}{R_t^2}\right) \tag{9}$$

where R_t and r_s are the radii of the crucible and stamp, respectively. The experimental density is represented in figure 4.

3. Experimental details

Industrial lead-free solders $Sn_{96.5}Ag_{3.5}$, $Sn_{97}Cu_3$, $Sn_{90}Pb_{10}$ (Stoop n.v., a member of Fenix Metals) and $Sn_{60}Pb_{40}$ alloy prepared from pure Sn (99.99%) and Pb (99.999%) were used for the investigations.

The measurements have been performed in the tensiometer shown schematically in figure 1. Before heating, the chamber was evacuated to better than 5×10^{-5} mbar and then filled with a gas mixture of Ar–10 % H_2 with a total pressure of $\sim$1 bar. Additionally a niobium getter was used to reduce the amount of oxygen that gets into the chamber through leaks during measurements. The heating system consisted of a concentric Kanthal heater outside the chamber, a power supply and an electronic temperature control device. The graphite crucible (5 cm inner diameter, 4 cm height) was moved by an ultrahigh vacuum manipulating system. The diameter of the working part of the alumina stamp was 15 mm and its height was 3 mm. The force exerted on the stamp was measured by a balance with an accuracy of 1 mg. The experimental error did not exceed $\pm 3\%$ for the surface tension and $\pm 1.5\%$ for the density.

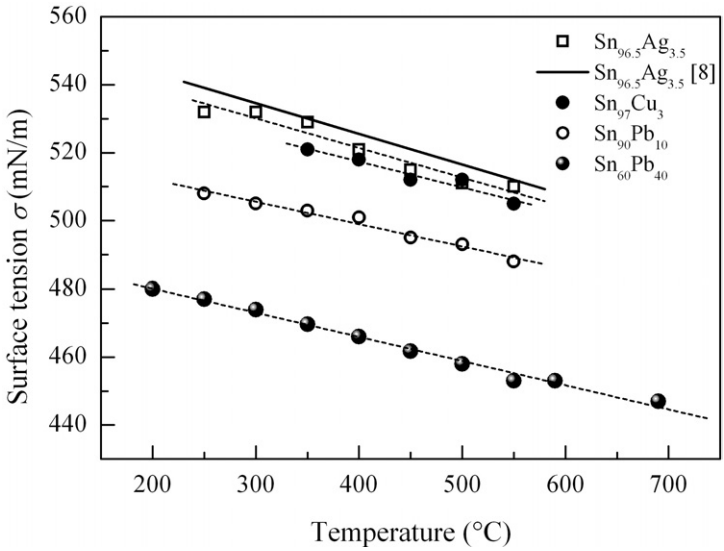

Figure 5. The temperature dependences of the surface tension for the liquid alloys studied. The dashed lines are the linear fits (see table 1 for details).

4. Results and discussion

Experimental curves similar to those shown in figure 2 have been obtained for all alloys investigated. It is noteworthy that the forward and backward curves were smooth and coincided. The meniscus volumes $V_{\mathrm{Men}}^{\mathrm{exp}}(x_0)$ were calculated from the experimental data and compared with the respective simulated functions $V_{\mathrm{Men}}^{\mathrm{model}}(x_0)$. From the comparison, the capillary constants were determined. Then the surface tension of the alloys studied was calculated with equation (8) using the capillary constants and experimentally determined densities.

Figures 4 and 5 show the temperature dependences of the density and surface tension for the alloys studied. As one can see, both the surface tension and density decrease with increasing temperature. Obviously one can accept linear temperature dependences in the temperature intervals investigated. Therefore, for convenience of practical use the experimental values of σ and ρ were fitted with the linear functions $\sigma(T) = \sigma_0 - \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T}T$ and $\rho(T) = \rho_0 - \frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}T}T$ (T is the absolute temperature). The parameters σ_0 and ρ_0, the temperature coefficients $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}T$ and $\mathrm{d}\rho/\mathrm{d}T$, and the errors of the fits are given in table 1. For comparison, the respective data for liquid Sn taken from [6] are presented in table 1.

The experimental results show that the surface tension of liquid $Sn_{96.5}Ag_{3.5}$, $Sn_{97}Cu_3$ and $Sn_{90}Pb_{10}$ is higher than that of a traditional $Sn_{60}Pb_{40}$ solder. For example, at 250 °C $\sigma(Sn_{60}Pb_{40}) = 477$ mN m^{-1}, $\sigma(Sn_{90}Pb_{10}) = 508$ mN m^{-1}, $\sigma(Sn_{96.5}Ag_{3.5}) = 532$ mN m^{-1}, and at 350 °C $\sigma(Sn_{97}Cu_3) = 521$ mN m^{-1}.

The very good agreement between the absolute values of the density for liquid $Sn_{98.5}Ag_{3.5}$ and $Sn_{60}Pb_{40}$ obtained in the present work and the published data [7, 8] confirms the reliability of the method applied for density determination (see figure 4). The reliability of the surface tension measurements is proven by a coincidence within 1% of our results for liquid $Sn_{98.5}Ag_{3.5}$ and the recent data [8] (see figure 5). The surface tension of liquid $Sn_{60}Pb_{40}$ measured by us (480 mN m^{-1} at 200 °C) lies in a middle of the values from other works [9–12]. For example, $\sigma(Sn_{60}Pb_{40}) \approx 507$ mN m^{-1} has been obtained at 215 °C [11] and $\sigma(Sn_{65}Pb_{35}) \approx 461$ mN m^{-1} at 200 °C [12]).

Table 1. The temperature dependences of the surface tension $\sigma(T)$ and the density $\rho(T)$ for the liquid alloys studied: the linear fits to the experimental data. The data for pure Sn are taken from [6].

Composition (wt%)	$\sigma(T) = \sigma_0 - \frac{d\sigma}{dT}T$ (mN m^{-1})		$\rho(T) = \rho_0 - \frac{d\rho}{dT}T$ (g cm^{-3})	
	σ_0 (mN m^{-1})	$\frac{d\sigma}{dT}$ (10^{-2} mN m^{-1} K^{-1})	ρ_0 (g cm^{-3})	$\frac{d\rho}{dT}$ (10^{-4} g cm^{-3} K^{-1})
Sn	572 ± 3	7.6 ± 0.3	7.37 ± 0.06	8.2 ± 0.8
$Sn_{98.5}Ag_{3.5}$	580 ± 7	8.7 ± 0.9	7.48 ± 0.05	7.2 ± 0.8
$Sn_{97}Cu_3$	569 ± 8	7.6 ± 1.0	7.15 ± 0.07	4.0 ± 0.9
$Sn_{90}Pb_{10}$	543 ± 4	6.6 ± 0.5	7.54 ± 0.04	7.2 ± 0.6
$Sn_{60}Pb_{40}$	514 ± 2	7.1 ± 0.3	8.45 ± 0.02	7.6 ± 0.2

5. Summary

The surface tension and density of the liquid $Sn_{60}Pb_{40}$, $Sn_{90}Pb_{10}$, $Sn_{96.5}Ag_{3.5}$ and $Sn_{97}Cu_3$ solder alloys were determined over a wide temperature interval. The surface tension and the density of the alloys studied decrease with increasing temperature. The temperature dependences $\sigma(T)$ and $\rho(T)$ in the ranges investigated can be well approximated by linear functions. Comparison of the experimental data for the alloys studied shows that the reduction of the Pb content in the Sn–Pb soldering materials and, moreover, the change from Pb to Ag or Cu significantly increase the surface tension in the liquid state.

Acknowledgment

SM was supported within the framework of the European Cooperation in the field of Scientific and Technical Research—European Concerted Action on 'Lead-free Solder Materials' COST 531.

References

[1] Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment *Official Journal of the European Union* 13.02.2003, L37/19
Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE) *Official Journal of the European Union* 13.02.2003, L37/24
[2] Merkwitz M 1997 *PhD Thesis* Technische Universität Chemnitz http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/1997/0036
[3] Merkwitz M, Weise J, Thriemer K and Hoyer W 1998 *Z. Metallk.* **89** 247
[4] Greiner W and Stock H 1984 *Theoretische Physik: Hydrodynamik* (Frankfurt a. M.: Harri Deutsch)
[5] De Gennes P-G, Brochard-Wyart F and Quéré D 2002 *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes* (Paris: Belin)
[6] Kaban I, Gruner S and Hoyer W 2004 *12th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals (Metz, France, July 2004)*; *J. Non-Cryst. Solids* Abstracts Book and Programme LAM12–K02, at press
[7] Bulwith R, Sitek J, Bukat K and Hozer L 2002 *Glob. SMT Packaging J.* **2/9** 16
[8] Moser Z, Gasior W and Pstrus J 2001 *J. Phase Equilib.* **22** 254
[9] Hoar T P and Milford D A 1957 *Trans. Faraday Soc.* **53** 315
[10] White D W G 1971 *Metall. Trans.* **2** 3067
[11] Caroll M A and Warwick M E 1987 *Mater. Sci. Technol.* **3** 1040
[12] Gasior W, Moser Z and Pstrus J 2001 *J. Phase Equilib.* **22** 20

Angle de contact, mouillage

6.13 Mesure de la mouillabilité et limitations

Différentes techniques expérimentales permettent de mesurer la mouillabilité. Nous ne citons ici que les méthodes les plus souvent rencontrées dans la littérature. Ces méthodes sont classées en deux catégories : dynamiques (technique de Wilhelmy, de Noüy...) et statiques (méthode de la goutte posée, des corps d'immersion, de la pression maximale de bulle, de l'arrachement, de la hauteur d'ascension capillaire, ...). Dans ce travail, nous avons adopté la méthode de la goutte posée pour la mesure directe de l'angle de contact, dont les détails seront discutés dans les paragraphes suivants.

6.13.1 L'angle de contact : méthode de la goutte posée

Cette méthode est certainement l'une des plus couramment utilisées pour les métaux liquides. Elle consiste à suivre l'évolution du profil d'une goutte posée sur un substrat plan et horizontal, grâce à une caméra CCD équipée d'un dispositif de grossissement optique et reliée à un ordinateur. Si les interactions [1] à l'interface solide/liquide n'introduisent pas d'évolution en fonction du temps de l'angle de contact θ, cette technique de la goutte posée constitue une méthode de mesure statique de l'angle de contact. L'angle mesuré évolue en fonction du temps jusqu'à une valeur limite. Il est corrélé avec la diminution en fonction du temps de la hauteur de la goutte et l'augmentation de son rayon.

6.13.2 La taille de la goutte

Une goutte de liquide déposée à la surface d'un substrat horizontal forme avec celui-ci un angle de contact θ déterminé par la loi de Young (eq. 6.3.2). La forme de la goutte va passer d'une calotte sphérique à une goutte de forme plus ou moins aplatie selon la dimension de son rayon devant la longueur capillaire κ^{-1}.

1. **Les petites gouttes** : Pour les petites gouttes, la déformation sous l'effet de la gravité est faible, seuls les forces capillaires entrent en jeu (la gravité est négligeable). Cette condition est vérifiée quand la hauteur de la goutte est inférieur à la longueur capillaire κ^{-1}. Les petites gouttes ont une masse faible (ne dépassent pas quelques dizaines de mg de métal), et leur pression intérieure est constante. D'après l'équation

[1] les interactions peuvent être dues soit, à l'évaporation du liquide, à des réactions chimiques entre le solide et le liquide, à une dissolution ou un gonflement du solide par le liquide,...

de Laplace (eq. 6.9.1), le profil de la goutte est donc également constant : une goutte posée sur une surface horizontale a bien la forme d'une calotte sphérique.

2. **Les grosses gouttes** : Les forces gravitationnelles dominent et par conséquent le rayon de la goutte est supérieur à la longueur capillaire. A l'équilibre, la goutte forme une galette liquide d'épaisseur e (la goutte est plate en haut). Le bilan des forces agissantes est constitué des forces superficielles et de la force P due à la pression hydrostatique intégrée sur toute l'épaisseur du liquide ($P = \frac{1}{2}\rho g e^2$). Ce genre de goutte est plus adapté pour la mesure de la tension superficielle mais pas de l'angle de contact.

6.14 Méthode de mesure

Dans la pratique, la méthode de la goutte posée dans sa version classique consiste à placer un petit morceau de la soudure solide sur un substrat horizontal en cuivre ou en nickel puis de la chauffer jusqu'à une température supérieure à la température de fusion. Les contraintes imposées sur le choix de la masse de la soudure viennent de considérations capillaires pour pouvoir négliger les effets de la pesanteur sur la forme de la goutte. Il faut aussi tenir compte des dimensions des substrats qui ne doivent, en l'occurrence, pas dépasser 14 mm sur 10 mm. D'autres difficultés ont été rencontrées durant ce travail comme le temps de chauffage, la nature de l'atmosphère, les oxydes, le choix des décapants. Pendant ces mesures, nous avons étudié l'effet de la température, des substrats et des décapants (flux) soit en condition de laboratoire (produits purs et propres sous atmosphère contrôlée) soit en condition industrielle (à l'air en utilisant du flux).

6.15 Équipement expérimental de Chemnitz

6.15.1 Système

Le principe consiste à enregistrer le profil de la goutte de soudure posée sur un substrat horizontal à une température donnée. L'appareillage utilisé pour cette mesure est constitué par les éléments suivants :

- un four réglable (sur les trois axes) et horizontal.
- une lampe, "source lumineuse", est placée à l'opposé du four.

- à l'autre extrémité du four, et dans l'axe optique, est placé un objectif photographique suivi d'une "caméra CCD".
- une enceinte de vide/pression est connectée à un tube en quartz. Ce tube contient un tube en céramique coupé. Cette moitié du tube en céramique joue le rôle de support pour le substrat solide et la goutte fondue. Ce tube en céramique contient un thermocouple de mesure placé juste au-dessous du substrat solide. L'ensemble du dispositif expérimental est placé sur un chariot.

6.15.2 Four

Le four utilisé pour la méthode de la goutte posée est de petite taille afin de pouvoir le déplacer facilement sur le chariot pendant les mesures. Il permet de chauffer ou refroidir la soudure en quelques secondes. La température maximale est de l'ordre de 1000°C. Le four peut être réglé en position dans les trois directions. Dans deux verticales et une horizontale avec des vis de réglage au-dessous de l'enceinte. Pour la troisième direction (horizontale) il peut être déplacé grâce au chariot.

6.15.3 Enregistrement vidéo

Les images de la gouttes sont enregistrées par l'intermédiaire d'une caméra CCD noir et blanc munie d'un objectif et reliée à un PC. L'image obtenue par ce système est constitué de 720×680 pixels. La durée d'acquisition des images ne dépasse pas quelques secondes, et elle se déclenche manuellement. L'objectif et la position de la caméra sont réglés de manière à avoir une image très contrastée avec une goutte noire et un fond blanc saturé. Le profil de la goutte qui apparaît bien à faible grossissement, est moins net à plus grand grossissement, car la transition entre le fond blanc et le contraste noir de la goutte a lieu sur quelques pixels. Pour avoir une transition plus marquée du profil de la goutte, les images sont traitées par des procédures d'extraction de contour [64, 65]. Grâce à un programme d'acquisition des donnés écrit par Mehr, on peut agrandir l'image et retracer son contour avec ce logiciel de dessin. Le contour est superposé avec le profil de la goutte, de manière à ce qu'il coïncide au maximum avec le contraste noir de la goutte. On procède ensuite au traçage des tangentes à droite et à gauche de la goutte pour pouvoir déterminer l'angle de contact.

6.15.4 Atmosphère

Les expériences sont réalisées sous vide. Avec une pompe à vide primaire on atteint un vide d'environ 10^{-2} $mbar$ puis avec une pompe turbo-moléculaire, on réalise un vide secondaire de l'ordre de 2.10^{-5} $mbars$. Pour plus de précautions, un getter en niobium est utilisé pour absorber l'oxygène.

6.16 Préparation des échantillons

Les soudures sont nettoyées mécaniquement, puis avec de l'éthanol. Les substrats en cuivre et en nickel plans sont placés horizontalement pour ne pas influencer le mouillage. Ils sont nettoyés par un mélange de HCl et HNO_3 puis rincés avec de l'eau distillée et du méthanol. Une fois que l'échantillon est placé dans le dispositif approprié et avant de déplacer le four vers l'échantillon et de le chauffer, on fait un vide dans la chambre de mesure meilleur que 5.10^{-5} $mbar$. Pour plus de précaution, un getter de niobium est utilisé pour absorber au maximum l'oxygène qui pourrait subsister dans la chambre suite à des microfuites ou qui pourrait être dégagé pendant les mesures. Un excellent vide ayant été obtenu, on commence à chauffer avec une rampe de 5°C/min diminuée à 1°C/min à partir de 10°C en-dessous de la limite, 250°C ou 270°C, pour stabiliser le profil de la goutte. Ensuite on prend une image à cette température toute les 2 à 5 minutes, pour vérifier l'influence du temps sur le profil de la goutte et sur l'angle de contact.

6.17 Résultats expérimentaux

Nous avons réalisé les expériences de la goutte posée avec deux types de substrats (cuivre et nickel). Nous avons choisi particulièrement ces deux substrats car ils sont le plus souvent utilisés dans les circuits imprimés des assemblages électroniques.
La température de fusion des nouvelles soudures sans plomb est plus élevée que celle de la soudure traditionnelle (point de fusion entre 207 à 230°C alors que celle de la soudure $Sn_{60}Pb_{40}$ est 186°C). Nous avons fixé les deux températures de travail 250°C et 270°C (supérieure de 30 à 50°C au point de fusion) car ce sont celles utilisées par les industriels.

6.17.1 Angle de contact sous vide et sans flux

L'étude du mouillage des soudures dans des conditions de laboratoire (sous vide et sans flux ou décapant), consiste à chauffer lentement la soudure déposée sur le substrat plan et horizontal sous vide et de mesurer l'angle de contact. Malheureusement sous vide, nous ne pouvons pas avoir un bon mouillage à cause de la température limitée et des oxydes. De ce fait les mesures sous vide sont très longues. Par exemple sur les figures (fig. 6.17.1 à 6.17.6) nous présentons les mesures de la soudure sans plomb ($Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$) à différentes températures et différents instants. Les figures (6.17.1, 6.17.2 et 6.17.6) sont les profils à respectivement 200 ˚C (solide), 250 ˚C et 350˚C à l'équilibre. Les figures (de 6.17.3 à 6.17.6) montrent comment le profil de la goutte évolue en fonction du temps. Dans les conditions "du laboratoire", il s'est avéré qu'il faut laisser plus de temps pour stabiliser la goutte. La température où la goutte s'étale est trop élevée pour des conditions industrielles (risque de brûler les cartes des circuits imprimés) et le temps d'étalement est trop long. Le tableau (tab. 6.1) présente la variation de l'angle de contact du mouillage en

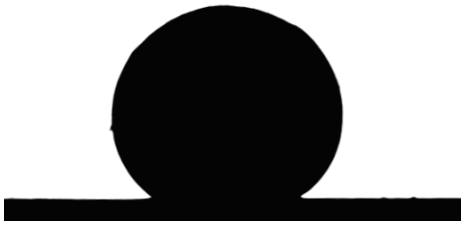

FIG. 6.17.1 – $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$/cuivre sans flux et sous vide à 200˚C

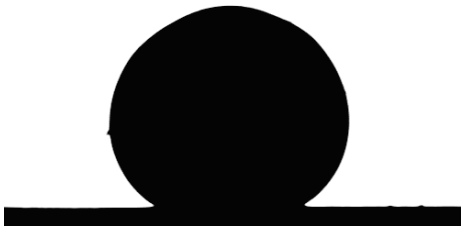

FIG. 6.17.2 – $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$/cuivre sans flux et sous vide à 250˚C

FIG. 6.17.3 – $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$/cuivre sans flux et sous vide à 350˚C (à $t = t_0$)

FIG. 6.17.4 – $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$/cuivre sans flux et sous vide à 350˚C (à $t = t_0 + 1min$)

FIG. 6.17.5 – $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$/cuivre sans flux et sous vide à 350˚C (à $t = t_0 + 2min$)

FIG. 6.17.6 – $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$/cuivre sans flux et sous vide à 350˚C (à $t = t_0 + 4min$)

fonction du temps à 350 ˚C. Nous avons constaté que dans les conditions du laboratoire, il faut attendre un certain temps entre (5 à 10 min) pour avoir une stabilité. A une température donnée, l'angle de contact varie d'environ 20 degré pendant une durée de 5

$temps\ t_i$	θ_{gauche}	θ_{droite}	θ_{moy}
$t_1 = 0$	$53,32 \pm 2$	$49,86 \pm 2$	$51,59 \pm 2$
$t_2 = 1\ min$	$43,32 \pm 2$	$41,84 \pm 2$	$42,58 \pm 2$
$t_3 = 2\ min=$	$31,85 \pm 2$	$33,24 \pm 2$	$32,54 \pm 2$
$t_4 = 4\ min$	$30,53 \pm 2$	$29,79 \pm 2$	$30,16 \pm 2$
$t_5 = 5\ min$	30 ± 2	$29,95 \pm 2$	$29,97 \pm 2$

TAB. 6.1 – Effet du temps "$Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$ sur un substrat en cuivre sans flux et sous vide" : à 350˚C

minutes. Le fait de rester longtemps à une température élevée, provoque la dissolution des substrats dans l'alliage et crée des composés intermétalliques. Sur le tableau (tab. 6.2), nous résumons nos résultats pour les trois alliages $Sn_{97}Cu_3$, $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$ et $Sn_{60}Pb_{40}$ étudiés sous vide. On distingue deux cas :

Pour les substrats en Nickel , le mouillage des deux alliages ($Sn_{97}Cu_3$ et $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$) reste très mauvais "non-mouillage", jusqu'à 400 ˚C. A 470 ˚C le mouillage a eu lieu. On peut conclure qu'il n'y a pas de mouillage dans ces conditions en dessous de 470 ˚C.

Pour les substrats en cuivre , on constate un bon mouillage de l'alliage $Sn_{97}Cu_3$ même à basse température (de 270˚C jusqu'à 370˚C) et qui s'améliore avec la température. Pour l'alliage $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$, il n'y a quasiment pas de mouillage au-dessous de 350˚C (voir tableau 6.2). La soudure traditionnelle $Sn_{60}Pb_{40}$ est un très mauvais mouillant (presque pas de mouillage au-dessous de 400˚C). On peut expliquer cela, par la présence d'une couche d'oxyde sur la soudure ou sur le substrat. Pour expliquer le meilleur étalement à des températures plus élevées, il est probable que les couches d'oxyde soient réduites soit par décomposition sous l'effet de la température, soit par dissolution dans la soudure.

D'après nos résultats, il n'y a presque pas de mouillage ni sur les substrats de cuivre ni sur ceux de nickel. Le mouillage sur un substrat en cuivre est néanmoins un peu meilleur que sur le nickel. On conclue aussi que la soudure sous vide "sans flux" est quasiment impossible, sur des circuits électroniques dont la température ne doit pas dépasser 270 ˚C. L'exception est la soudure étain-cuivre sur cuivre. Nous n'avons pas trouvé d'explication à ce phénomène dans la bibliographie.

Substrats/Vide	$Sn_{60}Pb_{40}$	$Sn_{97}Cu_3$		$Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$	
Angle/T(°C)	$\theta_{moy}/Cuivre$	$\theta_{moy}/Cuivre$	$\theta_{moy}/Nickel$	$\theta_{moy}/Cuivre$	$\theta_{moy}/Nickel$
250	$135,42 \pm 6$	–	$127,84 \pm 6$	–	$129,6 \pm 6$
270	–	$46,57 \pm 6$	–	$135,73 \pm 6$	–
350	$134,81 \pm 6$	$35,94 \pm 6$	$104,23 \pm 6$	$39,21 \pm 6$	$119,65 \pm 6$
370	–	$30,34 \pm 6$	–	$29,04 \pm 6$	–
400	$52,57 \pm 6$	–	–	–	–
470	–	–	$42,37 \pm 6$	–	$37,87 \pm 6$

TAB. 6.2 – angle de mouillage moyen sur les substrat du cuivre et du nickel sous vide

Ce phénomène est probablement dû au fait que la quantité du cuivre existante dans l'alliage $Sn_{97}Cu_3$ (3% en masse) est considérablement plus importante que dans $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$ (0,5 à 0,7%). En effet, le cuivre réduit le point de fusion de la brasure et améliore la mouillabilité. Il réduit également la vitesse de dissolution du cuivre des substrats en alliage de la soudure. Pour avoir une bonne soudure, la rapidité de mesure est primordiale ainsi que la présence de flux ainsi que nous allons le voir ci-dessous.

6.17.2 Angle de contact à l'air et avec flux

Le flux est important pour avoir un bon mouillage (faible angle de contact du à une grande affinité entre le solide et le liquide), l'utilisation du flux pendant les mesures de l'angle de contact dans des conditions industrielles est primordiale. Le flux intervient de trois façons :

- Il élimine les traces d'oxyde qui gênent l'adhésion du métal d'apport.
- Il facilite le "mouillage" c'est à dire l'étalement du métal d'apport liquéfié sur le substrat métallique.
- Il protège le substrat et la soudure de l'oxydation pendant le processus de chauffage.

Nous avons utilisé un flux de la société "GLT Gesellechaft für Löttechnik mbH" (flux for soldering for electronic connections). La procédure de chauffage de la soudure enrobée par le flux sur le substrat solide plan a été réalisée rapidement (quelques secondes). Un chauffage prolongé a entraîné des réactions entre le substrat et la soudure et le mouillage n'a

pas eu lieu. Les mesures avec flux suivent le procédé décrit ci après. On chauffe d'abord le four 20°C au-dessus de la température de travail. Par ailleurs, on place l'échantillon sur le dispositif de mesure de la goutte posée. Une fois la température atteinte, on déplace le four vers le dispositif où se trouve l'échantillon. Généralement 10 à 20 secondes suffisent pour que la soudure mouille complètement le substrat. La soudure ainsi que le substrat sont par la suite refroidis rapidement. Le flux ne s'évapore pas rapidement et reste sous forme liquide. On nettoie ensuite l'échantillon avec de l'éthanol avant de prendre des clichés et de déterminer l'angle de contact de la soudure solidifiée. Les mesures à l'état liquide ne sont pas possible en présence de flux. Le tableau (tab. 6.3) représente l'angle de mouillage des différentes soudures sous air et avec flux pour une durée du procédé qui ne dépasse guère 10 à 20 secondes. Contrairement à ce que l'on a remarqué précédemment sous vide, l'alliage $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$ avec flux mouille mieux le substrat en cuivre que l'alliage $Sn_{97}Cu_3$. Nous pouvons supposer que lors de la mesure sous vide pendant un temps important, le cuivre du substrat est dissous dans la soudure et ce d'autant plus que l'alliage est plus pauvre en cuivre. L'exploitation des résultats expérimentaux se fera en deux parties, afin

Flux/Air	$250^{\circ}C$		$270^{\circ}C$	
Angle/Substrat (°C)	$\theta_{moy}/Cuivre$	$\theta_{moy}/Nickel$	$\theta_{moy}/Cuivre$	$\theta_{moy}/Nickel$
Sn_{pur}	$38,37 \pm 2$	$32,39 \pm 2$	$29,75 \pm 2$	$29,25 \pm 2$
$Sn_{60}Pb_{40}$	$17,37 \pm 2$	$33,76 \pm 2$	$6,95 \pm 2$	$12,95 \pm 2$
$Sn_{97}Cu_3$	$33,88 \pm 2$	$44,91 \pm 2$	$26,25 \pm 2$	$39,5 \pm 2$
$Sn_{99,3}Cu_{0,7}$	$31,53 \pm 2$	$30,15 \pm 2$	$24,5 \pm 2$	$29,75 \pm 2$
$Sn_{96,5}Ag_{3,5}$	$28,42 \pm 2$	$34,72 \pm 2$	$26,8 \pm 2$	$33,25 \pm 2$
$SnAgCu$	$29,27 \pm 2$	$30,98 \pm 2$	$23,78 \pm 2$	$22,75 \pm 2$
Pate à braser	$20,46 \pm 2$	$18,1 \pm 2$	11 ± 2	$16,25 \pm 2$

TAB. 6.3 – Effet des substrats : angle de mouillage moyen sur le substrat en cuivre et en nickel de la soudure solidifiée après chauffage à l'air et avec flux à 250°C et à 270°C

d'étudier l'effet de la température et l'effet des substrats dans des conditions industrielles. Le tableau (tab. 6.3) regroupe l'ensemble des résultats obtenus par cette technique de mesure (T = 250°C et 270°C, avec flux et à l'air). Chaque valeur correspond à la moyenne

de 4 mesures d'angle de contact. Une première remarque s'impose : contrairement à la soudure sous vide à l'état liquide et solidifié, les soudures avec flux et à l'air mouillent très bien les substrats en cuivre et en nickel. Le flux assure un mouillage très rapide et de meilleure qualité. La deuxième constatation faite à partir de cette expérience est l'effet des substrats et de la température. Généralement, le mouillage est meilleur avec les substrats en cuivre qu'avec les substrats en nickel. Sur les images (fig. 6.17.7, et 6.17.8), on présente une goutte de $Sn_{60}Pb_{40}$ fondue à 200°C respectivement sur un substrat en cuivre et en nickel puis solidifiée rapidement. La goutte s'est étalée presque complètement et a recouvert le substrat en cuivre tandis qu'elle forme une calotte sphérique d'angle de contact θ sur le substrat en nickel. Le cuivre a plus d'affinité avec les soudures que le nickel. L'angle de mouillage de la soudure solidifiée est aussi influencé par la température de traitement. Il diminue avec la température de traitement, la mouillabilité augmente par conséquence avec la température (tab. 6.3).

La soudure $Sn_{60}Pb_{40}$ présente toujours une meilleure mouillabilité que les soudures sans plomb. Cependant, la soudure obtenue à partir de la pâte à braser a des propriétés voisines de la soudure traditionnelle $Sn_{60}Pb_{40}$. Les valeurs des "travaux d'adhésion" W_a (voir

FIG. 6.17.7 – Soudure étain-plomb sur Nickel à 200°C

FIG. 6.17.8 – Soudure étain-plomb sur Cuivre à 200°C

tableau 6.4) sont calculés à partir de la relation (eq. 6.3.5) en fonction de la tension superficielle et de l'angle de contact. L'incertitude sur W_a est estimée en prenant une précision de 2° pour les angles de contact mesurés, ainsi que l'incertitude de la tension de surface mesurée [62]. On note que si les angles de contact sont élevés (exemple les mesures sous vide), une légère incertitude sur θ induit une forte incertitude sur la valeur du travail d'adhésion.

6.18 Conclusions

L'étude de la tension superficielle est un paramètre nécessaire pour caractériser la mouillabilité. Les liquides de tensions superficielles basses favorisent énergétiquement le

Substrat	*Cuivre*		*Nickel*	
Adhésion/alliage	θ	$W_a(mJ.m^{-2})$	θ	$W_a(mJ.m^{-2})$
Sn_{pur}	$38,37 \pm 2$	948 ± 6	$32,39 \pm 2$	980 ± 6
$Sn_{60}Pb_{40}$	$17,37 \pm 2$	932 ± 6	$33,76 \pm 2$	873 ± 6
$Sn_{97}Cu_3$	$33,88 \pm 2$	968 ± 6	$44,91 \pm 2$	904 ± 6
$Sn_{96,5}Ag_{3,5}$	$28,42 \pm 2$	1000 ± 6	$34,72 \pm 2$	969 ± 6
$SnAgCu$	$29,27 \pm 2$	998 ± 6	$30,98 \pm 2$	990 ± 6

TAB. 6.4 – angle de contact et travail d'adhésion obtenus pour les soudures sur deux types de substrats (cuivre et nickel) à 250°C

mouillage. La mesure de la tension superficielle est indispensable pour déterminer la tension interfaciale. En effet, celle ci est difficile à déterminer directement. A partir de la tension superficielle (liquide/vapeur), de l'angle de contact (liquide/solide) et de la tension de surface du solide (solide/vapeur), souvent connue dans la littérature, on peut accéder à la tension interfaciale. Dans ce chapitre, nous avons déterminé l'énergie d'adhésion, la tension superficielle, l'angle de contact et la densité mais pas la tension interfaciale. Lors de nos tests, nous avons pu conclure que les soudures avec plomb mouillent mieux les deux substrats étudiés (cuivre et nickel). La tension superficielle diminue avec la composition en plomb de l'alliage liquide. L'ajout de cuivre ou d'argent entraîne une augmentation de la tension superficielle.

L'angle de contact a été déterminé par la méthode classique de la goutte posée. L'étalement est influencé par plusieurs paramètres (atmosphère, flux, masse température et nature des substrats...), mais l'effet du flux est prépondérant. D'après les valeurs des travaux d'adhésion, on constate que, à l'exception de l'étain pur, les soudures ont plus d'affinité avec le cuivre qu'avec le nickel. De ce fait la tension interfaciale σ_{SL} entre les soudures et le substrat en cuivre est inférieure à celle entre les soudures et le substrat en nickel que l'on utilise ou pas du flux. Les ternaires sans plomb et avec flux présentent une meilleure mouillabilité que les soudures binaires (Sn-Ag, Sn-Cu..). La température de traitement améliore notablement l'étalement d'une soudure solidifiée, car avec 20°C de plus, l'angle de contact diminue de l'ordre de 10°. Pour conclure, les soudures sans plomb sous flux mouillent moins bien les substrats (Cu ; Ni) que les soudures Sn-Pb.

Néanmoins, la mouillabilité peut être considérée comme satisfaisante, car leurs angles de contact sont compris entre 11° et 39°. On considère en général qu'on a un bon mouillage lorsque l'angle de contact est inférieur à 90°. D'après cette étude, on peut déduire que les trois meilleurs remplaçant de la soudure avec plomb $Sn_{60}Pb_{40}$ dans l'ordre sont la pâte à braser $Sn_{96,5}Ag_3Cu_{0,5}$ (mélange de particules de soudure de 20 μm et d'additifs), puis les alliages sous forme de lingots $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$ et $Sn_{97,3}Cu_{0,7}$ sous flux.

Chapitre 7

L'influence des additifs sur la viscosité

7.1 Introduction

Depuis longtemps, les métallurgistes se sont intéressés à la viscosité des métaux et alliages liquides à cause de l'influence de cette propriété sur la mouillabilité et la coulabilité. La viscosité des alliages liquides est en particulier très sensible à l'existence d'agglomérats atomiques au sein du liquide. Tout ceci en fait une grandeur macroscopique importante à connaître pour l'analyse des effets d'ordre. La fluidité de la soudure influence ses aptitudes de mouillage. Par conséquent, la connaissance de la viscosité est importante. Plus récemment, l'élimination du plomb des soudures dans les assemblages électroniques nécessite une bonne connaissance de la viscosité des nouvelles soudures. Ceci justifie l'intérêt porté à la détermination de cette propriété. Des mesures de la viscosité (ou de fluidité) ont été faites en fonction de la température, de la fusion jusqu'à 950°C avec un réchauffement et refroidissement par palier. Nous avons utilisé un viscosimètre à creuset oscillant au laboratoire de Chemnitz. Nous avons étudié l'effet du cuivre et de l'argent sur cette propriété. L'influence du nickel sur les propriétés physiques des soudures a été également mesurée, car le nickel est un élément qui peut être utilisé pour l'amélioration des performances technologiques et opérationnelles des soudures à base d'étain. Guo et al [66] ont montré que les alliages Sn-Ag-Cu avec de faibles additions en nickel ont montré une meilleure résistance à la fatigue.

7.2 Définition

La viscosité est la résistance d'un liquide à l'écoulement par rapport à un plan adjacent lorsqu'on applique une force. En effet le mouvement du fluide peut être considéré comme résultant du glissement des couches infinitésimales de fluide les unes sur les autres. La vitesse de chaque couche infinitésimale est une fonction de la distance z de cette courbe au plan fixe : v = v(z). Considérons deux couches infinitésimales contiguës distantes de dz. La force de frottement F qui s'exerce à la surface de séparation de ces deux couches s'oppose au glissement d'une couche sur l'autre. Elle est proportionnelle à la différence de vitesse des couches soit dv, à leur surface S et inversement proportionnelle à leur épaisseur dz. Le facteur de proportionnalité η est le coefficient de viscosité du fluide.

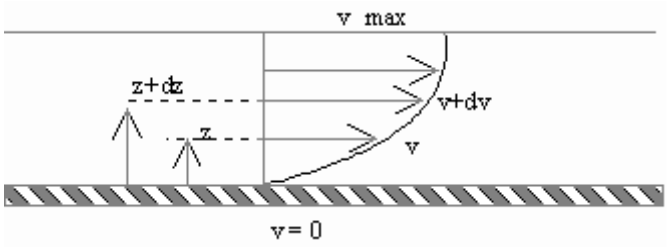

FIG. 7.2.1 – le profil de vitesse des couches de particules sur un plan fixe

$$F = -\eta S \frac{dv}{dz} \tag{7.2.1}$$

Par définition, le coefficient de viscosité d'un fluide Newtonien est le rapport entre les forces exercées sur un plan de surface unitaire et le gradient de vitesse obtenu par l'action de cette force au sein du liquide.

L'unité de viscosité est le Pa.s ou Poiseuille (Pl) : 1 Pl = 1 kg/m.s.

La viscosité traduit deux mécanismes différents, le mouvement des molécules individuelles et l'action des forces intermoléculaires à distance. Pour les fluides de faible densité comme les gaz, le premier mécanisme est prépondérant, tandis que pour les fluides denses comme les métaux liquides, c'est le second qui prédomine.

La valeur de la viscosité dépend des interactions entre les molécules du liquide, donc de la nature chimique de ce dernier. Dans le cas des métaux et alliages liquides, toute modification dans les liaisons ou les arrangements interatomiques doit se refléter sur les propriétés physiques ou physico-chimiques de l'alliage et notamment sur la viscosité. La

température a une grande influence sur la viscosité car elle modifie l'intensité des forces attractives. Celles-ci s'affaiblissent relativement lorsque la température s'élève, il s'ensuit une diminution de la viscosité. Les liquides très visqueux sont particulièrement sensibles à la température.

7.3 Variation de la viscosité avec la température

7.3.1 Généralités

L'origine microscopique de la viscosité tient au mouvement thermique des molécules du fluide. La vitesse d'une particule de fluide possède deux composantes : une composante thermique, désordonnée, et une composante macroscopique liée au mouvement d'ensemble du fluide. Lorsqu'une particule passe d'une couche à sa voisine plus lente (ou plus rapide) elle emporte avec elle sa vitesse d'ensemble, propre à sa couche de départ. Lors des collisions avec les particules de la couche d'arrivée, elle partage l'excédent (ou le déficit) de quantité de mouvement qu'elle possède, et ce transfert, compte tenu de la dynamique chaotique des particules, est irréversible. En moyennant ce transfert de quantité de mouvement entre couches voisines, on obtient un effet macroscopique.
D'autre part, chaque molécule est entourée de voisines, à une distance moyenne "a" entre molécules, caractérisée par la densité. Le déplacement d'une molécule d'une certaine distance nécessite de déplacer aussi les molécules voisines, et l'on traduit cet effet par l'existence d'une barrière d'énergie de hauteur "b" et de largeur spatiale "L" ("L" est plus petit que "a" mais est du même ordre de grandeur). Le modèle physique est le suivant : lorsqu'on applique une contrainte de cisaillement sur le liquide, on favorise le déplacement des molécules dans le sens de la force appliquée, car le travail de cette force diminue la hauteur de la barrière dans le sens de la force (travail moteur) ; dans le sens opposé (travail résistant) la barrière est augmentée.

7.3.2 Modèle de viscosité

De nombreuses théories ont été proposées pour décrire la variation de la viscosité en fonction de la température. Une première catégorie de modèles phénoménologiques a été développée et améliorée depuis de nombreuses années. Ces modèles ont été décrits par Brooks et al. [67] dans un article de synthèse de 2005. Des modèles théoriques faisant appel

à la mécanique quantique (pseudopotentiels et potentiel effectifs), à la physique statistique et à la simulation numérique permettent d'effectuer des calculs ab initio [68] (chapitre 6). La théorie d'Andrade a été la base de départ des théories phénoménologiques. Selon cet auteur pour qu'un transfert de moment ait lieu, il faut que les molécules considérées aient une énergie potentielle E. La variation de la viscosité avec la température est gouvernée par la fraction de molécules possédant cette énergie à son amplitude maximale. En supposant la loi de distribution de Boltzmann vérifiée, le rapport du nombre de molécules possédant cette énergie E à la température T au nombre de molécules possédant cette énergie à T' est :

$$\exp \frac{E}{k}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}) \tag{7.3.1}$$

celà entraîne :

$$\frac{\eta_T}{\eta_{T'}} = \exp \frac{-E}{kT'} \exp \frac{E}{kT} \tag{7.3.2}$$

$$\eta_T = A \exp \frac{E}{kT} \tag{7.3.3}$$

Cette relation est souvent appelée 'première loi d'Andrade'.

7.3.3 La loi d'Arrhenius

Les principales lois de dépendance en température sont la loi d'Arrhenius et la loi d'Andrade. La loi d'Arrhenius [69] est basée sur la théorie du saut d'une particule d'une barrière de potentiel d'énergie d'activation E_a . Elle se traduit par la relation :

$$\eta(T) = \eta_0 \exp(\frac{E_a}{RT}) \tag{7.3.4}$$

avec E_a est l'énergie d'activation du fluide visqueux, η_0 est un coefficient de viscosité. Ces deux paramètres sont considérés comme constants.

7.4 Choix de la méthode viscosimétrique

La mesure de viscosité revient en général à la mesure d'une force soit directement, soit indirectement par l'intermédiaire d'une grandeur plus facile à mesurer : débit d'un liquide, vitesse limite de chute d'un corps solide, décrément logarithmique d'oscillations.

Le choix des méthodes de détermination de la viscosité des métaux et alliages liquides est relativement limité en raison des problèmes technologiques que posent les températures élevées et de la faible viscosité des métaux liquides. Il est donc nécessaire de choisir une méthode permettant de contrôler les effets secondaires pouvant perturber les mesures.
La méthode du creuset oscillant est très bien adaptée aux métaux liquides. Cette méthode est basée sur l'étude de l'amortissement des oscillations d'un creuset contenant le liquide. Des théories mathématiques exactes ont été proposées pour deux formes géométriques simples le creuset sphérique et le creuset cylindrique. Cette méthode permet une mesure absolue du coefficient de viscosité. Nous l'avons utilisée avec un creuset cylindrique [70].

7.5 Méthode et principe de mesure

La méthode de mesure que nous avons utilisée à Chemnitz est basée sur l'étude de l'amortissement des oscillations du creuset renfermant le liquide. L'expérience consiste à placer le liquide à étudier à l'intérieur d'un creuset cylindrique fermé et à faire osciller l'ensemble (fig. 7.5.1). La connaissance du décrément logarithmique et de la période des oscillations permet d'obtenir la viscosité.
Avant de donner l'expression utilisée pendant les mesures de la viscosité η, nous exposerons brièvement le calcul permettant d'obtenir la viscosité à partir de la mesure de la période et du décrément logarithmique du creuset oscillant. Le mouvement relatif des couches de liquide provoque un amortissement des oscillations. Elle est une mesure de la viscosité de l'écoulement.
L'équation différentielle pour le mouvement du pendule de torsion est

$$I.\frac{d^2\varphi}{d^2t} + L.\frac{d\varphi}{dt} + f.\varphi = 0 \tag{7.5.1}$$

I : moment d'inertie

φ : angle de rotation

$L.\frac{d\varphi}{dt}$: moment des forces de frottement

f : Constante de torsion du pendule de torsion

La solution de l'équation (7.5.1) s'écrit :

$$\varphi(t) = \varphi_{max}.\exp(-\delta.t/T)\sin(2\pi.t/T + \alpha) \tag{7.5.2}$$

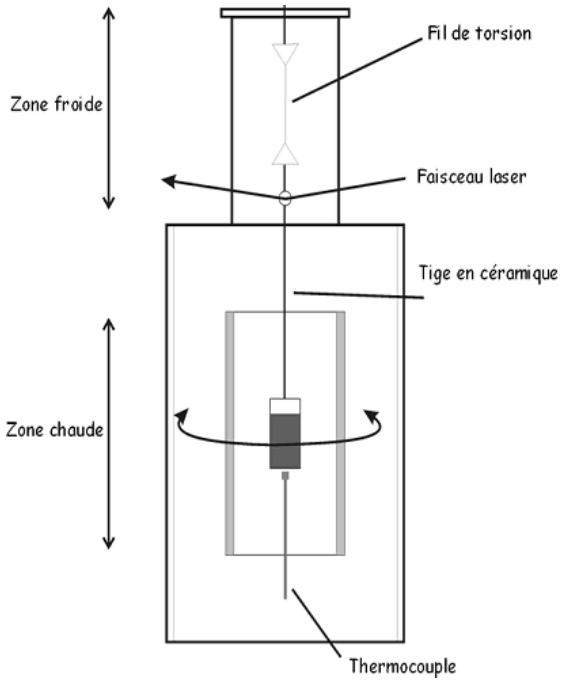

FIG. 7.5.1 – Schéma du viscosimètre à creuset oscillant

où T est la période, δ est le décrément logarithmique et α est la phase initiale.
Le décrément logarithmique δ et la période T sont liés à la viscosité du fluide. La méthode proposée est basée sur la mesure des intervalles de temps entre deux passages consécutifs du creuset oscillant. Les valeurs de (δ, T) et (δ_0, T_0), pour le creuset plein et vide sont déterminées respectivement. La viscosité du liquide peut être déduite en utilisant les relations ci-dessous proposées par Roscoe [70].

7.5.1 Période et décrément logarithmique

La période et le décrément logarithmique des oscillations sont déterminés grâce à un système optique. Un faisceau laser est dirigé sur le miroir (fig. 7.5.2) (monté sur le fil de suspension du viscosimètre). Pour chaque oscillation, le faisceau reflété passe deux fois devant une photodiode fixe. Les intervalles de temps entre ces passages décroissent lorsque les oscillations s'amortissent. Des impulsions, sont transmises à une horloge interne dans un PC. Les temps correspondants (t2, t3, t4, t5 etc) sont mesurés et mémorisés (fig. 7.5.3). La période et le décrément logarithmique des oscillations sont obtenues par un procédé d'optimisation, décrit en détail dans [71, 72]. Soit $\varphi_0 \prec \varphi_{max}$ l'écart angulaire du détecteur par rapport à la position d'équilibre à l'instant arbitraire t=0. Nous mesurons, à partir de cette origine arbitraire, le temps $t_k (k = 1, 2, \ldots N)$ pour lequel le faisceau

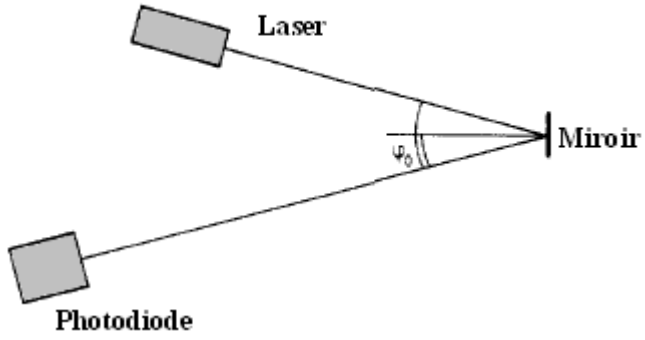

FIG. 7.5.2 – le principe de mesure

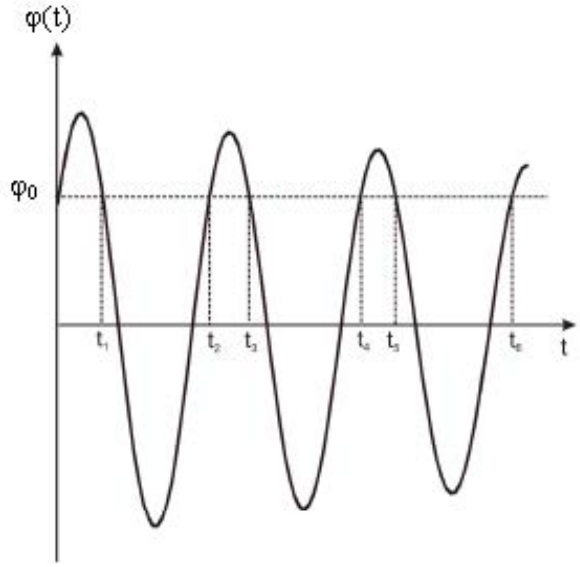

FIG. 7.5.3 – Fonction harmonique amortie utilisée pour ajuster les points de temps mesurés pour dériver le décrément logarithmique.

laser induit une impulsion dans la photodiode jusqu'à ce que le déplacement angulaire du creuset atteigne une valeur fixe φ_0 (fig. 7.5.3). En prenant $\sin\alpha = \varphi_0/\varphi_{max}$, l'équation (7.5.2) devient :

$$\sin\alpha = \exp(-\delta.t_k/T)\sin(2\pi.t_k/T + \alpha) \tag{7.5.3}$$

En réalité (eq. 7.5.3) est une équation approchée, on peut l'écrire sous forme :

$$\phi_k = \exp(-\delta.t_k/T)\sin(2\pi.t_k/T + \alpha) - \sin\alpha \tag{7.5.4}$$

Les meilleures valeurs des paramètres ($\delta,\ T,\ \alpha$) peuvent être déterminées en minimisant la fonction F par la méthode des moindres carrés.

$$F(\delta, T, \alpha) = \sum_{k=0}^{N} (\phi_k)^2 = min \tag{7.5.5}$$

Le calcul est détaillé dans les références [71, 72, 73]. Nous allons donner les trois relations qui permettent de déduire les trois paramètres inconnus ($\delta,\ T,\ \alpha$).

$$\phi_k(p) \cong \phi_k(p_0) + \sum_{j=1}^{3} \left(\frac{\partial \phi_k}{\partial p_j}\right)_0 \Delta p_j \tag{7.5.6}$$

où $p = p_0 + \Delta p$. La condition nécessaire de l'existence d'un minimum de la fonction $F(\delta, T, \alpha)$ est la suivante :

$$\frac{\partial F(\delta,T,\alpha)}{\partial \delta} = \frac{\partial F(\delta,T,\alpha)}{\partial T} = \frac{\partial F(\delta,T,\alpha)}{\partial \alpha} = 0 \tag{7.5.7}$$

Ces deux équations (7.5.6, 7.5.7) (approximation de premier ordre de Taylor, et la linéarité des équations) nous donnent un système de trois équations,

$$\begin{aligned}
0 &= \sum_{k=0}^{N} \phi(\delta,T,\alpha) + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \delta}\right)_{\delta_0,T_0,\alpha_0} \\
0 &= \sum_{k=0}^{N} \phi(\delta,T,\alpha) + \left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_{\delta_0,T_0,\alpha_0} \\
0 &= \sum_{k=0}^{N} \phi(\delta,T,\alpha) + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \alpha}\right)_{\delta_0,T_0,\alpha_0}
\end{aligned}$$

Ce système de relations linéaires est résolu par itération avec l'algorithme de Gauss. Le programme mis au point à Chemnitz est terminé automatiquement, si la diminution de pourcentage de F est inférieure à une valeur donnée sur deux ou trois itérations successives, ou quand le nombre d'itérations excède une valeur d'entrée.

7.5.2 Détermination de la viscosité dynamique

Dès que le décrément logarithmique δ et la période T sont déterminés et calculés, la viscosité η peut être déterminée en utilisant l'équation modifiée de Roscoe [70] pour un cylindre de rayon R et de hauteur H. On obtient :

$$\eta = \left(\frac{I\delta}{\pi R^3 H Z}\right)^2 \times \frac{1}{\pi \rho T} \tag{7.5.8}$$

avec

$$Z = \left(1 + \frac{R}{4H}\right) a_0 - \left(\frac{3}{2} + \frac{4R}{\pi H}\right) \frac{1}{p} + \left(\frac{3}{8} + \frac{9R}{4H}\right) \frac{a_2}{2p^2}$$

$$p = \left(\frac{\pi\rho}{\eta T}\right)^{1/2} R$$
$$a_0 = 1 - \frac{3}{2}\Delta - \frac{3}{8}\Delta^2$$
$$a_2 = 1 + \frac{1}{2}\Delta + \frac{1}{8}\Delta^2$$
$$\Delta = \frac{\delta}{2\pi}$$

Le décrément logarithmique indiqué est la différence entre les valeurs obtenues pour le creuset contenant le liquide et le creuset vide.
Nous avons utilisé cette formule pour déterminer les coefficients de viscosité des métaux et alliages liquides. Cette formule ne donne pas directement la valeur de viscosité η en connaissant $I,\ \delta,\ R,\ H,\ \rho,\ T$; en effet Z est une fonction implicite de η. Pour calculer la viscosité de nos mesures le programme utilisé procède par itération.

7.6 Résultats expérimentaux

7.6.1 Préparation et déroulement de l'expérience

Les mesures de viscosité ont été effectuées dans un viscosimètre à creuset oscillant commandé par un ordinateur. La description du dispositif expérimental est présentée en détail par Volmann et al. [72] et Herwig et al. [71]. En utilisant l'équation modifiée de Roscoe, la viscosité a été calculée à partir du décrément logarithmique et de la période des oscillations [72]. Les soudures étudiées sont des soudures industrielles. Elles ont été nettoyées, d'abord mécaniquement puis avec du méthanol afin d'éliminer au maximum les oxydes. L'échantillon est placé dans un creuset de nitrure de Bore, l'ensemble est enfermé dans un creuset cylindrique en graphite. Ce dernier est suspendu au fil de torsion par l'intermédiaire d'une tige en céramique. Les mesures de viscosité sont réalisées sous vide poussé de l'ordre de 10^{-5} mbar sur une large gamme de température (du point de fusion jusqu'à 900°C). La mesure de température a été réalisée avec un thermocouple Pt/PtRh placé juste au-dessous du creuset en graphite. La viscosité a été déterminée pendant le refroidissement, pour avoir des mesures avec un alliage bien homogène. Chaque échantillon a été pesé avant et après les mesures, et nous n'avons observé aucune perte de masse. Les données de viscosité ont été obtenues avec une précision de ± 5% [74].
Pour vérifier la soudure industrielle, nous avons élaboré une soudure de référence composée

avec des métaux purs de même concentration nominale que les soudures industrielles ($Sn_{96,5}Ag_{3,5}$ *et* $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$). Ensuite, nous avons comparé les résultats des courbes de viscosité obtenus pour les soudures industrielles. Comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, nous avons aussi mesuré la viscosité de ces soudures avec un ajout de 1% en nickel.

7.6.2 Résultats et discussion

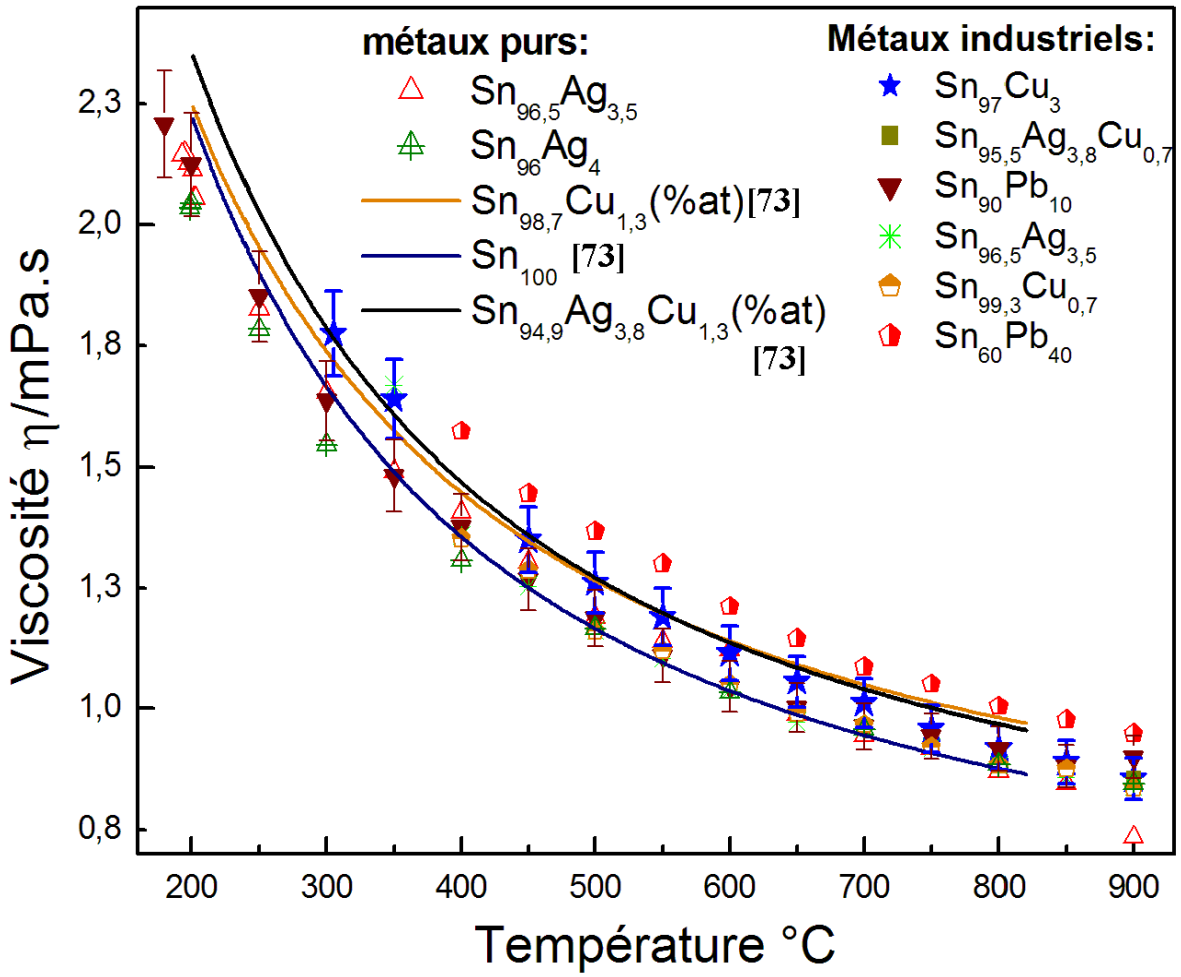

FIG. 7.6.1 – viscosité des différents alliages à base d'étain en fonction de la température. Les courbes se référant à Plevachuk et al. sont indiquées par le numéro de la référence à la publication.

La détermination de la viscosité dynamique des alliages de soudures sans plomb a fait l'objet d'un certain nombre d'études. Nous avons mesuré en premier lieu la viscosité de huit alliages dont six alliages de composition différente. Dans deux cas, nous avons comparé des soudures "industrielles" et des soudures de laboratoire constituées de métaux

très purs. Cela nous permet de vérifier l'effet des impuretés sur la viscosité. La figure 7.6.1 montre les résultats de la viscosité en fonction de la température. Lorsque la température augmente la viscosité décroît, l'agitation thermique augmente le nombre de particules ayant une énergie leur permettant de franchir la barrière de potentiel d'énergie d'activation E_a (voir paragraphe 7.3.3). La viscosité des liquides varie approximativement d'une manière exponentielle en fonction de la température. Cette variation est décrite par la loi d'Arrhenius $\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$ (η_0 est une constante en (mPa.s), R est la constante du gaz en $(Jmol^{-1}K^{-1})$ et E_a est l'énergie d'activation en $(J.mol^{-1})$. On observe qu'une augmentation de la concentration en cuivre ou en argent augmente la viscosité de la soudure. Il en résulte une vitesse de mouillage réduite. On constate que la viscosité augmente avec la concentration en plomb dans les soudures à base d'étain. La viscosité des différentes soudures sans plomb est inférieure à celle de la soudure traditionnelle ($Sn_{60}Pb_{40}$). Sur la même figure, nous avons aussi reporté les courbes obtenues par Plevachuk et al. [74]. Il convient de noter que nous avons étudié les mêmes concentrations nominales, mais que celles de Plevachuk sont exprimées en % atomique tandis que les nôtres correspondent au % massique selon la convention utilisée par les industriels. Les viscosités obtenues par Plevachuk sont légèrement plus élevée que les nôtres. La viscosité de l'alliage liquide dépend fortement de sa pureté. La majorité de nos alliages sont industriels alors que ceux de Plevachuk sont constitués de métaux purs. Les inclusions, par exemple les particules d'oxyde, augmentent notablement la viscosité de l'alliage. Nos mesures ont été effectuées sous vide, alors que celle de Plevachuk et al. sous atmosphère contrôlée $Ar - 10\%H_2$. Louis-Didier LUCAS indique que dans le cas des métaux liquides, on peut rencontrer des dispersions atteignant 20% sur l'ensemble des résultats de différents auteurs à cause des difficultés à mesurer des forces très faibles (de l'ordre de 10^{-7} N). Les viscosités de tous les liquides dépendent fortement de la température. La température doit, par conséquent, correspondre à l'instant où on a mesuré la viscosité. Nous avons mesuré la viscosité à des températures stabilisées. Les variations de température se font par pas de l'ordre de 50°C. Une fois la température atteinte, on effectue plusieurs mesures de la viscosité à cette température pendant 1 heure, ensuite on passe à la température suivante. Les résultats de mesures obtenues pendant le refroidissement sur un domaine de température de quelques centaines de degrés sont ajustés et représentés par l'équation d'Arrhenius dont les paramètres sont reportés sur le tableau (tab. 7.1) : Nous avons ensuite étudié l'influence sur la viscosité

	$\eta = \eta_0 . \exp(\frac{E_a}{RT})$	
métaux industriels	η_0 $/mPa.s$	E_a $/kJ.mol^{-1}$
$Sn_{60}Pb_{40}$	$0,4791 \pm 0,0084$	$6,688 \pm 0,120$
$SnAgCu$	$0,4689 \pm 0,0078$	$6,027 \pm 0,079$
$Sn_{97}Cu_3$	$0,4295 \pm 0,0062$	$6,881 \pm 0,088$
$Sn_{90}Pb_{10}$	$0,4772 \pm 0,0066$	$5,839 \pm 0,067$
$Sn_{96,5}Ag_{3,5}$	$0,3795 \pm 0,0217$	$7,406 \pm 0,369$
$Sn_{99,3}Cu_{0,7}$	$0,4371 \pm 0,0098$	$6,379 \pm 0,155$
métaux purs	$\eta_0/mPa.s$	$E_a/kJ.mol^{-1}$
$Sn_{96,5}Ag_{3,5}$	$0,4631 \pm 0,0135$	$5,965 \pm 0,129$
$Sn_{96}Ag_4$	$0,4649 \pm 0,0063$	$5,808 \pm 0,062$
Sn_{100} ([73])	0,42	6,56
$Sn_{98,7}Cu_{1,3}$ ($\%at$ [73])	0,51	5,84
$Sn_{94,9}Ag_{3,8}Cu_{1,3}$ ($\%at$ [73])	0,48	6,26

TAB. 7.1 – Détermination des paramètres η_0 et E_a des différentes soudures

de l'incorporation d'impuretés de nickel dans la soudure. L'addition d'un pour cent de nickel dans les soudures augmente la viscosité d'environ $8,5\%$. Lorsque l'on atteint, lors de la descente en température, une valeur de l'ordre de 400°C, on observe une viscosité apparente quasiment multipliée par cinq (fusion pâteuse) (fig. 7.6.2). Ceci correspond à la cristallisation du nickel en suspension dans la soudure. Vers 200°C la viscosité apparente tend vers zéro en même temps que l'étain-argent se solidifie. Les températures mesurées à basse température, dans ce dispositif, sont moins précises qu'à plus hautes températures, le dispositif est optimisé pour les températures élevées.

7.7 Conclusion

L'étude des propriétés physiques des soudures candidates à remplacer les soudures traditionnelles, nous a conduits à nous intéresser à certaines grandeurs thermodynamiques telle que la viscosité de ces alliages ainsi que l'effet des additifs, le nickel en particulier. Les mesures de viscosité que nous avons réalisées sur les soudures nous ont permis dans un

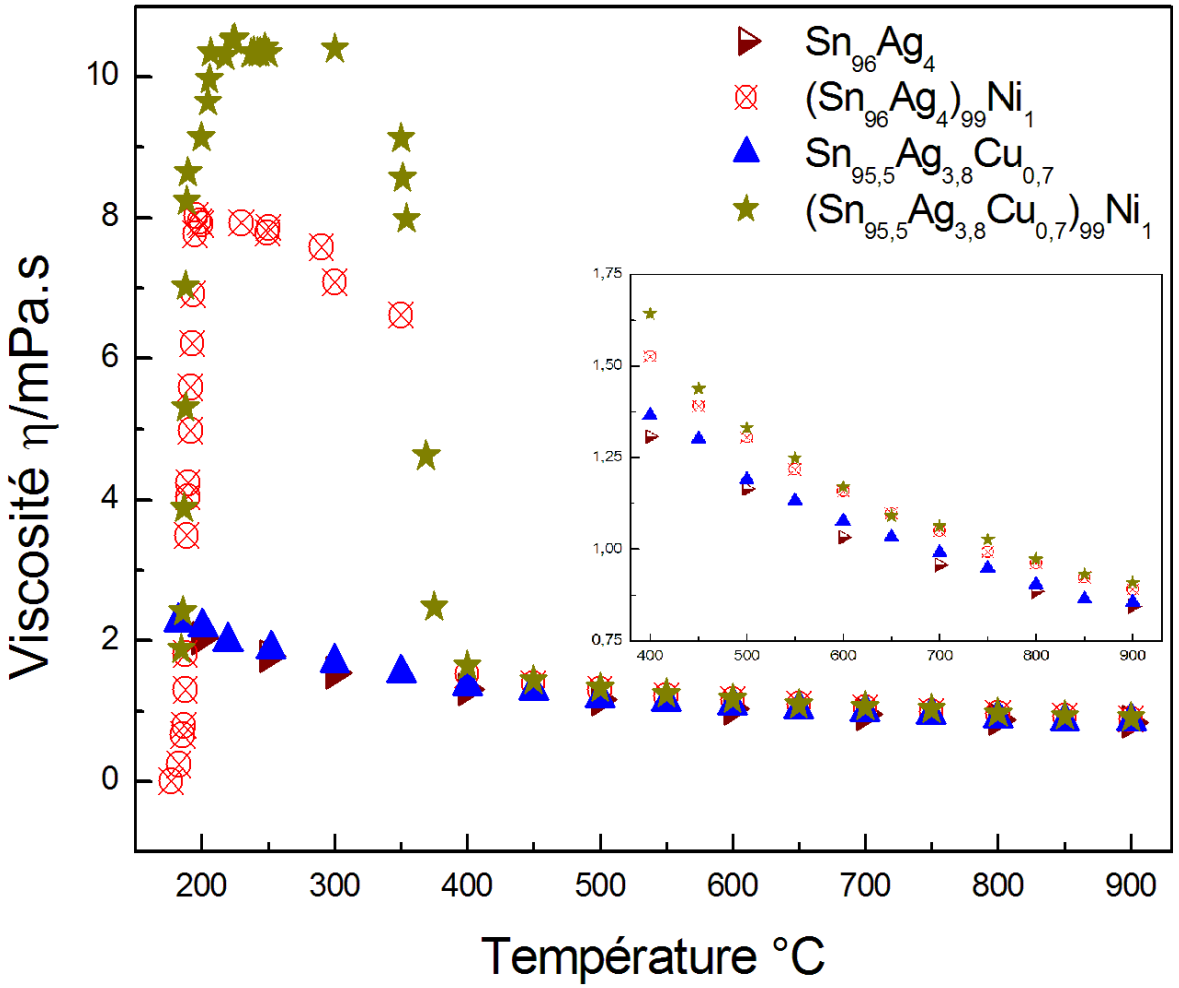

FIG. 7.6.2 – viscosité des alliages sans et avec nickel en fonction de la température

premier temps de détecter l'influence des additifs en cuivre ou en argent sur la viscosité d'étain. Des faibles concentrations en cuivre ou en argent ont augmenté la viscosité (comme pour l'addition du plomb). Le cuivre ou l'argent dans la soudure à base d'étain améliore notablement la conductivité électrique et thermique (voir chap. 6), mais diminue la vitesse de mouillage. La concentration en cuivre, en argent ou un mélange des deux doivent être maintenues en faible quantité (moins de 3%) pour avoir un point de fusion raisonnable. L'ensemble des valeurs expérimentales sont en bon agrément avec la littérature dans le cas où les mesures existent. Certaines anomalies ont été observées à basse température (350 °C) pour certains alliages ($Sn_{60}Pb_{40}$, $Sn_{96}Ag_4$). Nous suggérons que cela est dû d'une part à l'influence d'impuretés métalliques des soudures industrielles non indiquées dans les documentations théoriques, d'autre part à la présence de particules d'oxydes non solubles dans les soudures industrielles. L'ajout de 1% en nickel à ces soudures a provoqué un "saut"

de viscosité particulièrement important dû à la cristallisation du nickel en dessous de 400°C rendant la soudure plus "pâteuse". Pour avoir une bonne soudure, la concentration en nickel doit être maintenue très en dessous de 1%. L'étude expérimentale de la viscosité dynamique des alliages à base d'étain a montré que cette propriété est très sensible à des faibles quantités de Ag, Cu ou Ni dans l'alliage à base d'étain.

Conclusions générales

Ce travail présente une contribution à l'étude expérimentale des propriétés de transport électronique, tension superficielle, densité, mouillabilité et viscosité d'alliages binaires et ternaires avec et sans additifs. Ces résultats contribuent à résoudre certains problèmes d'ordre technologiques. Nous dressons un bilan détaillé des résultats obtenus à la fois d'un point de vue fondamental et industriel.

Nous avons d'abord souhaité étudier l'influence de cycles thermiques sur les propriétés de liquides métalliques. La solidification d'alliages liquides dépend de l'historique du bain liquide et de la présence d'impuretés solides ou liquides. La résistivité constitue un moyen d'investigation approprié à l'étude des propriétés des matériaux. Sa mesure répétée lors de cycles thermiques d'amplitudes croissantes sur l'alliage $Cd_{60}Sb_{40}$ nous a permis de mettre en évidence un effet d'hystérésis analogue à celui observé par M.P.K. Nous interprétons l'origine de cet effet comme étant dû à la fusion incomplète de l'antimoine. Notre étude de l'ensemble du diagramme de phase du système Cd-Sb prolonge et approfondit les travaux de Gasser [2] car elle concerne une gamme de température plus large. Nous avons observé deux maxima de la résistivité dépendants du domaines de température. Le premier maximum est constaté pour la composition $Cd_{52}Sb_{48}$ voisin de celui observé auparavant par Gasser pour $Cd_{50}Sb_{50}$. Le deuxième maximum est observé à plus haute température pour la composition $Cd_{40}Sb_{60}$. A l'état liquide Cd-Sb est plutôt métallique bien qu'il subsiste, à basse température, une réminiscence d'un caractère semiconducteur analogue à celui du solide.

Nous avons ensuite mis en évidence la dépendance en température de la transition semi-métal / métal caractérisée par le signe de la pente de la résistivité en fonction de la température. Cette transition se produit à une température d'environ 760 °C. Au dessus de cette température, le comportement est purement métallique caractérisé par un coefficient de température positif pour la résistivité. Parallèlement, nous avons étudié la transition métal / semi-métal / métal en fonction de la concentration en antimoine ou en cadmium dans l'alliage Cd-Sb. Nous avons observé trois domaines de composition. Un comportement purement métallique est observé pour les alliages riches en cadmium ($Cd_{93}S_{b7}, Cd_{90}Sb_{10}, Cd_{80}Sb_{20}$). L'ajout d'antimoine conduit ensuite à un changement du signe du coefficient de température. Les compositions intermédiaires

($Cd_{70}Sb_{30}, Cd_{60}Sb_{40}, Cd_{52}Sb_{48}, Cd_{50}Sb_{50}, Cd_{48}Sb_{52}, Cd_{43}Sb_{57}, Cd_{40}Sb_{60}$) ont un comportement un peu analogue à celui d'un semiconducteur avec un coefficient de température négatif largement supérieur à ceux observés usuellement pour les métaux. Les compositions comprenant 70 % d'antimoine et plus présentent à nouveau un comportement purement "métallique". L'interprétation de ces résultats sur l'ensemble du diagramme de phase du système étudié a été faite au moyen de la théorie de Faber-Ziman en utilisant des pseudopotentiels locaux et des facteurs de structure de sphères dures. Ce calcul sous estime de 35% la résistivité expérimentale. Nous expliquons ce comportement par la présence d'un pseudogap qui se referme avec la température. Le calcul est fait dans l'approximation d'une densité d'états d'électrons libres.

Dans une troisième étape (la plus importante), nous avons comparé les propriétés des soudures traditionnelles (étain-plomb) avec celles de soudures industrielles sans plomb (à base d'étain, d'argent et de cuivre). Nous avons déterminé au laboratoire LPMD à Metz, la conductivité électrique et thermique ainsi que le coefficient de Seebeck de ces alliages à l'état liquide et solide. A l'état liquide comme à l'état solide, nous avons montré que les caractéristiques électriques et thermiques des soudures sans plomb sont meilleures que celles des soudures avec plomb, à l'exception de $Sn_{95}Sb_5$ à l'état solide. Les soudures sans plomb sont donc meilleures conductrices de l'électricité et de la chaleur. Ceci présente un avantage important d'un point de vue industriel.
Pour réaliser une bonne soudure, il est nécessaire que celle-ci possède une faible viscosité et une bonne mouillabilité. Nous avons mesuré la tension superficielle et l'angle de contact qui caractérisent la "mouillabilité" par deux méthodes de mesure différentes. La première est basée sur la mesure des forces exercées sur un corps immergé et la seconde (angle de contact) est réalisée par la méthode de la goutte posée. Enfin nous avons étudié l'influence sur la viscosité de l'incorporation du nickel dans la soudure.

La tension superficielle et la densité diminuent avec la température. Lors de nos mesures, nous avons montré que la tension superficielle de la soudure traditionnelle est plus faible que celle des soudures sans plomb, et qu'elle augmente en fonction de la concentration en cuivre ou en argent dans la soudure. Ceci n'est pas favorable à un bon mouillage. Nous avons constaté l'influence cruciale des oxydes sur la mouillabilité des

soudures. Nos expériences avec des soudures mesurées sous vide et sans flux, montrent qu'il n'y avait presque pas de mouillage. Pour avoir un bon mouillage, il est indispensable de travailler dans des conditions industrielles sous air en utilisant des décapants "flux". L'utilisation du flux pendant les mesures de l'angle de contact est primordiale, car il élimine les traces d'oxyde qui gênent l'adhésion de la soudure. Il facilite l'étalement de la soudure liquéfiée sur le métal du substrat et il les protège de l'oxydation pendant le processus de chauffage. Les soudures possèdent plus d'affinité avec le cuivre qu'avec le nickel, ce qui explique que la tension interfaciale σ_{SL} entre les soudures et le substrat en cuivre est inférieure à celle entre les soudures et du nickel. Le choix des substrats influence le mouillage d'une façon significative. La température a également un effet assez important sur la cinétique d'étalement, car on a constaté une amélioration de la mouillabilité à températures plus élevées. Les soudures sans plomb mouillent moins bien les substrats (Cu ; Ni) que les soudures traditionnelles (Sn-Pb), mais elles restent des bons mouillants car leurs angle de contacts sont compris entre 11° et 39° ($\theta < \frac{\pi}{2}$, pour un bon mouillage). On peut déduire que les trois meilleurs remplaçant de la soudure avec plomb $Sn_{60}Pb_{40}$ sont $Sn_{96,5}Ag_3Cu_{0,5}$ (pâte à braser), $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$ et $Sn_{99,3}Cu_{0,7}$ (une composition voisine de l'eutectique).

La dernière partie de ce travail est consacrée à l'étude de la viscosité des soudures avec et sans nickel. Les faibles angles de contact et faibles viscosités concourent à une bonne mouillabilité. En effet, une viscosité élevée, provoque une diminution de la vitesse d'étalement qui peut avoir une certaine importance dans un processus industriel. Nous avons observé que la viscosité est très sensible aux faibles concentrations d'impuretés ou d'additifs. L'addition de cuivre ou d'argent provoque une augmentation de la viscosité. Globalement, on peut noter que, nos valeurs expérimentales sont en bon accord avec la littérature, pour ce qui concerne les quelques valeurs publiées. L'ajout de 1% en nickel aux soudures a produit une énorme augmentation de la viscosité particulièrement entre le point de fusion et 400°C (fusion pâteuse). Ce phénomène ralentit considérablement la vitesse d'étalement. Bien que le nickel améliore les propriétés mécaniques en particulier la 'fatigue', la concentration en nickel doit être maintenue en dessous de 1% pour ne pas trop diminuer la vitesse d'étalement. L'étude expérimentale de la viscosité des alliages à base d'étain, a prouvé que cette propriété est très

sensible à des faibles quantités d'argent de cuivre ou de nickel dans l'alliage à base d'étain.

Des analyses par microscope électronique à balayage (MEB) et par microscope optique ont été réalisées à l'ENSCP de l'Université Paris VI et au sein de notre laboratoire LPMD à Metz. Elles sont présentées dans l'annexe. Ces mesures consistent à analyser l'influence et la répartition des nanograins d'alumine dans la soudure sans plomb. Il apparaît qualitativement que les soudures comprenant des nanograins cristallisent différemment de celles sans nanoparticules.

Le laboratoire de Chemnitz en Allemagne dispose d'un dispositif de mesure de la tension superficielle et de la densité des métaux et alliages liquides avec un corps d'immersion en alumine. Il serait intéressant de le remplacer par un élément en nickel ou en cuivre pour pouvoir étudier en plus l'angle de contact sous réserve de la non dissolution du tampon plongé dans la soudure. Ce projet, permettrait aussi de réaliser des mesures simultanées en un temps relativement court et d'éviter les erreurs expérimentales liées au changement du corps d'immersion ou de la méthode de mesure.

Annexe A

A.1 Microscope optique

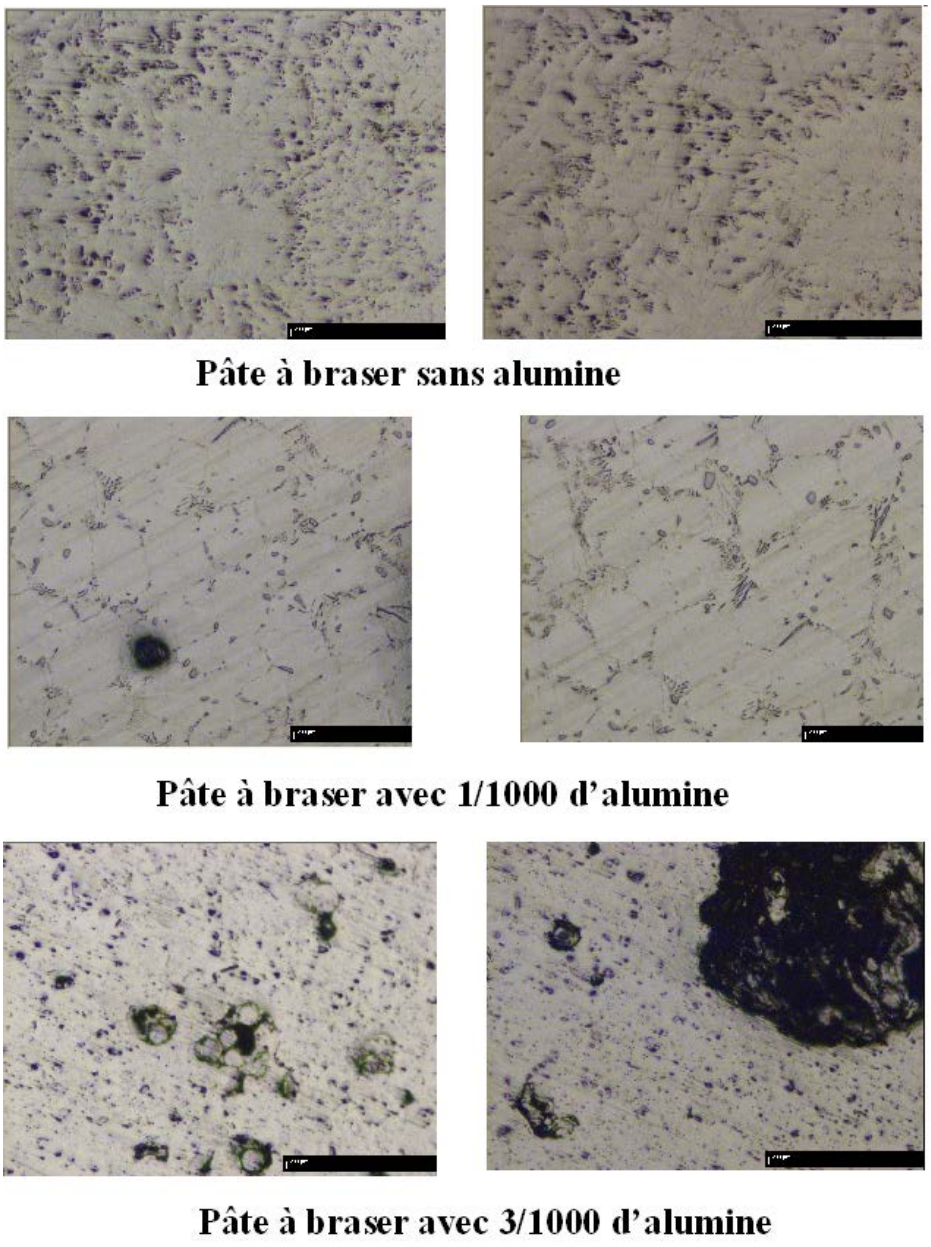

FIG. A.1.1 – Pâte à braser avec et sans alumine (Al_2O_3) chauffée à 260°C pendant 10 min

A.2 Microscope électronique à balayage 'MEB'

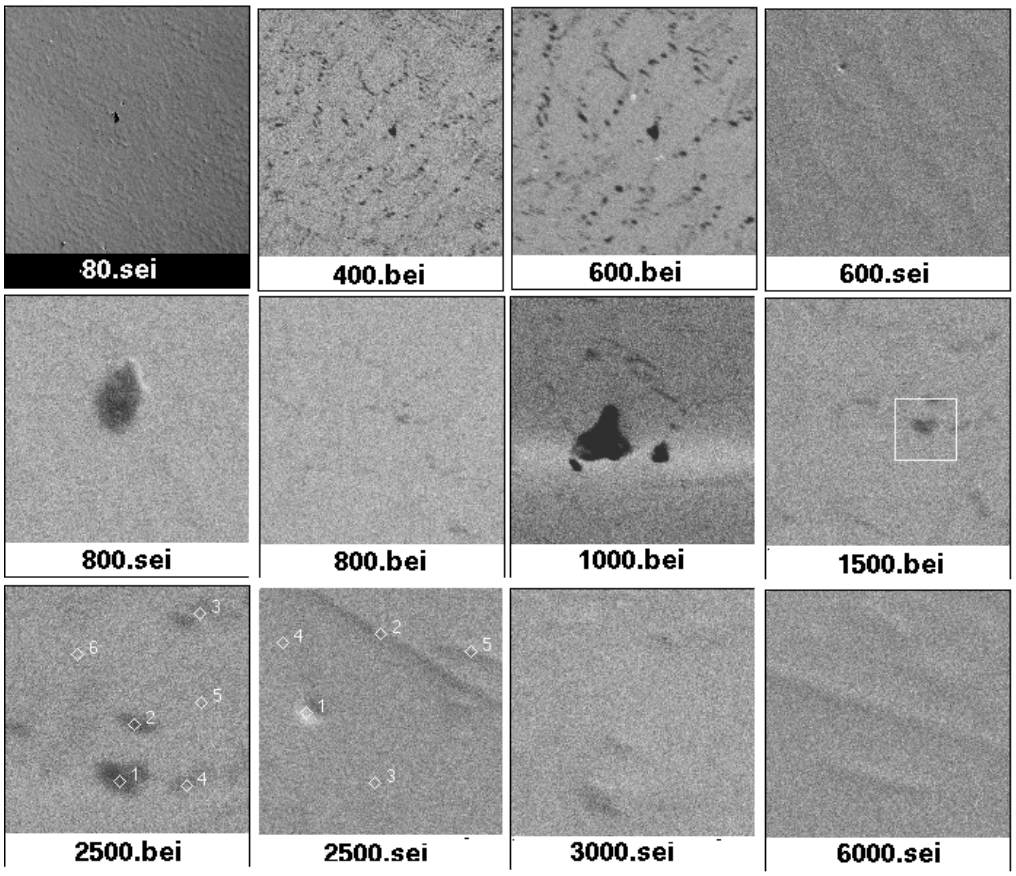

FIG. A.2.1 – Pâte à braser sans alumine (Al_2O_3) chauffée à 260°C pendant 10 min et analysée par MEB avec différents agrandissements

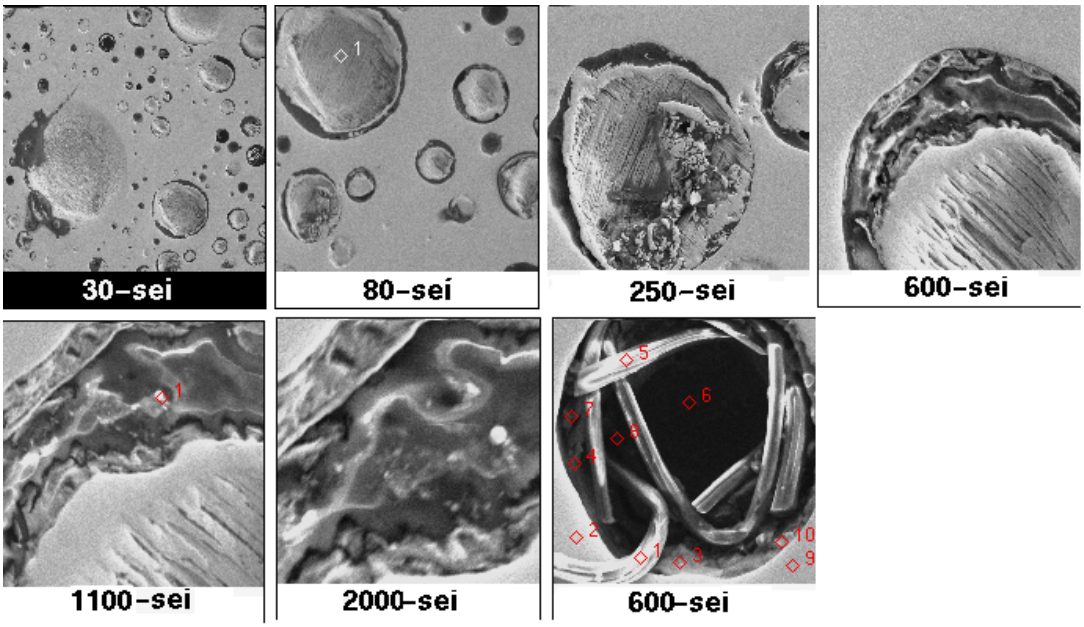

FIG. A.2.2 – Pâte à braser avec 1/1000 d'Al_2O_3 chauffée à 260°C pendant 10 min et analysée par MEB avec différents agrandissements

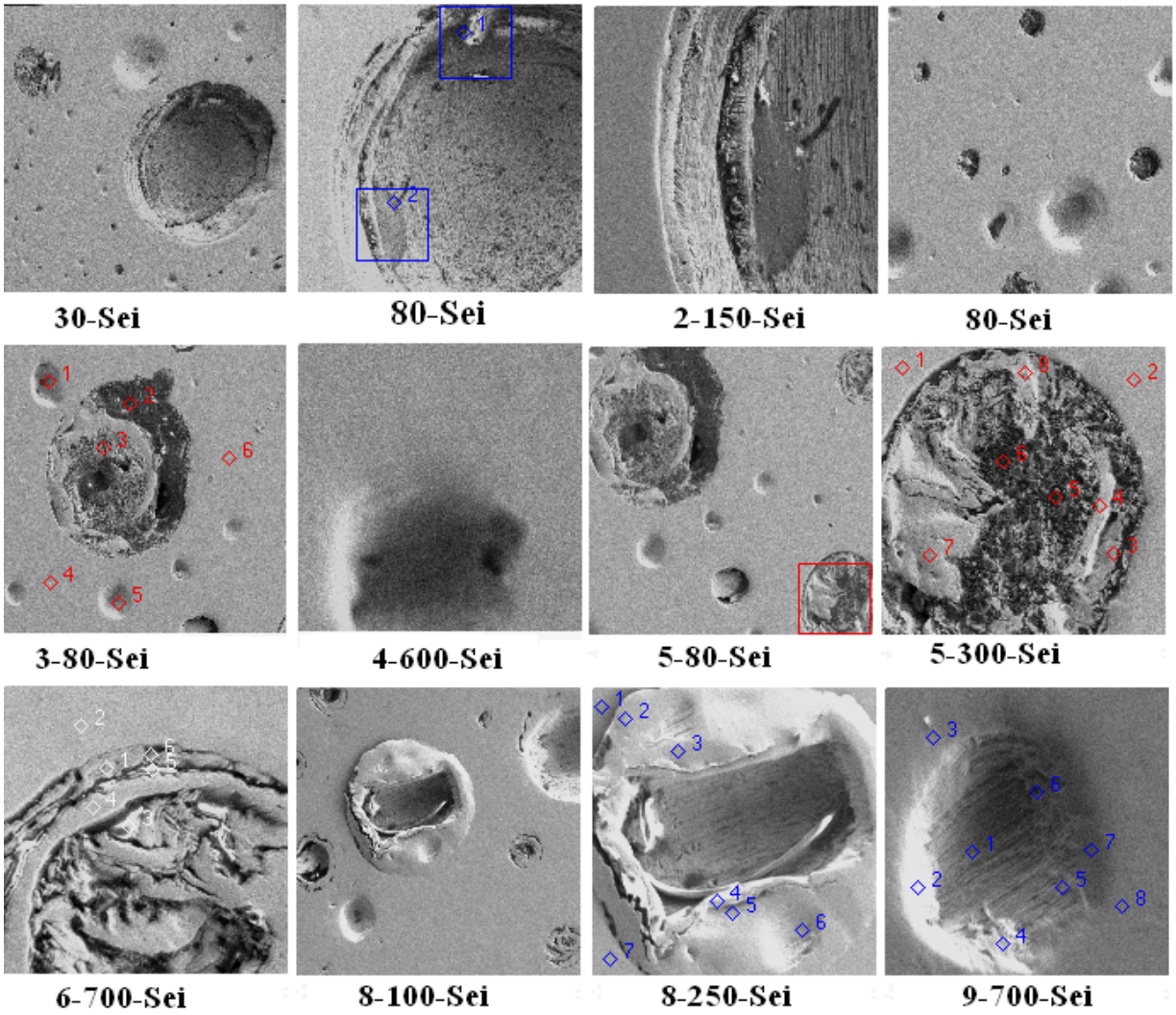

FIG. A.2.3 – Pâte à braser avec 3/1000 d'Al_2O_3 chauffée à 260°C pendant 10 min et analysée par MEB avec différents agrandissements

Les mesures avec microscope optique ou microscope électronique à balayage consistent à analyser l'influence et la répartition des nanograins d'alumine dans la soudure sans plomb. Il apparaît qualitativement que les soudures comprenant des nanograins cristallisent différemment de celles sans nanoparticules. Pour interpréter nos résultats, une coopérations plus étroite avec le laboratoire de Jussieu devrait être envisagée.

Annexe B

La mesure de la résistivité lors de la solidification (avec une vitesse de refroidissement de 0,5°C/min) permet de mettre en évidence le phénomène de surfusion. Sur la figure B.0.1 nous avons représenté ce phénomène que nous avons obtenu avec la soudure sans plomb $Sn_{96,5}Ag_3Cu_{0,5}$. La surfusion a été obtenue à partir de la pâte à braser de la société AVANTEC (réf : ECOREL FREE 305-6). Nous avons observé dans nos deux mesures un phénomène de surfusion respectivement de 16°C et de 10°C. Nous n'avons pas observé ce phénomène avec les autres échantillons de soudures sans plomb.

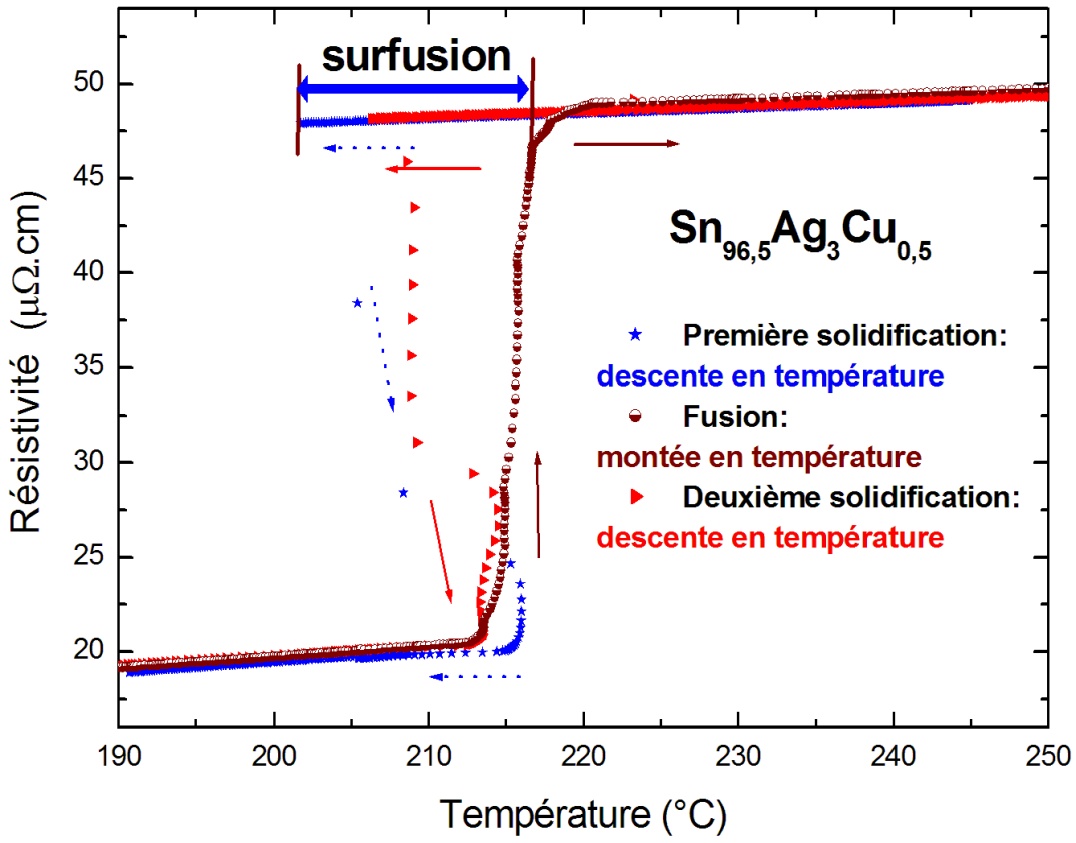

FIG. B.0.1 – Surfusion de la pâte à braser $Sn_{96,5}Ag_3Cu_{0,5}$

Bibliographie

[1] Evans R., Greenwood D.A., and Lloyd P. *Phys. Lett.*, 35A :57, 1971.

[2] Gasser. J.G. *Contribution à l'étude de la résistivité à l'état liquide de quelques métaux pur (Cd, Sb, Sn) et d'alliages de cadmium et d'antimoine.* thèse de troisième cycle, Université de Metz, 1973.

[3] Kreichgauer and Jaeger. *Ann. Phys.*, 47 :513, 1892.

[4] Sar F. *Mise au point de dispositifs de mesure de conductivités et de propriétés thermoélectriques d'alliages métalliques liquides en environnement sévère.* thèse, Université de Metz, 2005.

[5] Roberts R.B., Righini F., and Compton R.C. *Phil. Mag. B*, 83 :145, 1985.

[6] Ziman J.M. *Phil. Mag.*, 6 :1013, 1961.

[7] Esposito E., Ehrenreich H., and Gelatt CD. *Phys. Rev. B 18*, page 3913, 1978.

[8] Makradi A., Gasser J.G., Hugel J., Yazi A., and Bestandji M. Experimental electrical resistivity and thermopower of molten germanium interpreted with muffin-tin potential calculations. *Journal of Physics Condensed Matter.*, 11 :671–686, 1999.

[9] Faber T.E. and Ziman J.M. *Phil. Mag.*, 11 :153, 1965.

[10] Dreirach O., Evans R., Günterodt H.J., and Künzi U. *Phys. Lett.*, 35A :57, 1971.

[11] Smith A.C.and Janak J.F. and Adler R.B. *Electronic conduction in solid.* McGraw-Hill Series, 1967.

[12] Makradi A. *Potentiels de muffin tin, déphasages et structure électronique pour l'interprétation de nos mesures de transport électronique dans les alliages métalliques liquides à base de germanium.* thèse, Université de Metz., 1997.

[13] Barnard R.D. *Thermoelectricity in metals and alloys.* Taylor and Francis, 1972.

[14] Faber T.E. *An introduction to the theory of liquid metals.* Cambridge, UK, Cambridge, 1972.

[15] Mott N.F. and Davis E.A. *Electronic Processes in Non-crystalline Materials.* International Series of Monographs on Physics, clarendon press. oxford edition, 1971.

[16] Anderson P.W. *Phys. Rev. Lett.*, 15(34) :953, 1975.

[17] Anderson P.W. *Phys. Rev.*, 109 :1492, 1958.

[18] Heine V. and Abarenkov I. *Phil. Mag.*, 9 :451, 1964.

[19] Abarenkov I. and Heine V. *Phil. Mag.*, 12 :1249, 1965.

[20] Ashcroft N.W. *Phys. Lett.*, 23 :48, 1966.

[21] Vashishta P. and Singwi K.S. *Phys. Rev. B*, 6 :875, 1971.

[22] S. Hellal, J. G. Gasser, and A. Issolah. Static local-field correction from monte carlo studies of the homogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 68(094204), 2003.

[23] Mukhopadhyay G, Jain A, and Ratti V.K. *Sol. St. Com.*, 13 :1623, 1973.

[24] Dreirach O., Evans R., Günterodt H.J., and Künzi U. *J. Phys. F : Metals*, 2 :709, 1972.

[25] Slater JC. *Phys. Rev*, 82 :538, 1951.

[26] Kohn W. and Sham LJ. *J.Phys. Rev.*, 4A(140) :1133, 1965.

[27] Hohenberg P. and Kohn W. Phys. rev. 136 B :864, 1964.

[28] Von Barth U. and Hedin L. *J. Phys.*, C5 :1629, 1972.

[29] Ma S.K. and Brueckner K.A. *Phys. Rev.*, 18 :165, 1968.

[30] Langreth D.C. and Mehl M.J. *Phys. Rev. Lett.*, 47 :446, 1981.

[31] Perdew J.P. *Electronic Struc. of Solids.* Berlin, akademie verlag edition, 1991.

[32] Perdew J.P., Burke K., and Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, 18 :3865, 1996.

[33] Ziman J.M. *Proc. Phys. Soc.*, 91 :701, 1967.

[34] Ashcroft N.W. and Lekner J. *Phys. Rev.*, 83 :145, 1966.

[35] Wertheim M.S. *Phys. Rev. Lett.*, 8 :321, 1963.

[36] Thiele E. *J. Chem. Phys.*, 39 :474, 1963.

[37] Ashcroft N.W. and Langreth D.C. *Phys. Rev.*, 156 :685, 1967.

[38] Enderby J.E. and North D.M. *Phys. Chem. Liquids*, 1 :1, 1968.

[39] Lebowitz J.L. *Phys. Rev.*, 133 :A895, 1964.

[40] Crawley A.F. *Int. Met. Rev.*, 19(73), 1974.

[41] Waseda Y. *The Struc. of Non-Crystal. Material, Liquid and Amorphous Solids*. 1980.

[42] Miller E., Paces J., and Komarek K.L. *Trans Metall Soc AIME*, 230 :1557, 1964.

[43] Bath A. *Contribution à l'étude des propriétés de transport électronique d'alliages métalliques liquides (Cd-Zn, Zn-Sb et Cd-Sb), en relation avec les effets d'ordre structuraux*. thèse de troisième cycle, Université de Metz, 1983.

[44] Bath A. and Kleim R. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 12 :2975, 1982.

[45] Benazzi N. *Contribution à l'étude de propriétés de transport électronique de métaux et alliages métalliques à l'état liquide*. thèse de doctorat d'état, Université Mohamed premier d'Oujda, 1998.

[46] Hafner J. and Jank W. *Physical Review B*, 45(6) :2739–49, 1992.

[47] Gasser J.G. *Contribution à l'étude des propriétés électroniques, résistivité et pouvoir thermoélectrique, d'alliages de métaux polyvalents et de transition à l'état liquide (Ge-Sb, Pb-Sb, Mn-Sb, Mn-Sn, Mn-In et Mn-Zn)*. thèse de doctorat d'état, Université de Metz, 1982.

[48] Dreirach O. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 1(L40), 1971.

[49] Mhiaoui S., Sar F., and Gasser J.G. Influence of the history of a melt on the electrical resistivity of cadmium-antimony liquid alloys. *Intermetallics*, pages 1377–1382, 11 2003.

[50] Bath A., Gasser J.G., Bretonnet J.L., Bianchin R., and Kleim R. Colloque c8, supplément au numéro 8. In *Tome 41*, page 519, 1980.

[51] Ashcroft N.W. *J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.)*, page 1 :232, 1968.

[52] Faber T.E. *An introduction to the theory of liquid metals*. Cambridge at the University Press, 1972.

[53] Shimoji M. *Liquid Metals*. Academic Press, London,, 1977.

[54] Cook J. G., Van Der Meer M. P., and Brown D. J. Measurement of the transport properties of liquid rb using automated equipment. *Can. J. Phys*, 60 :1311, 1982.

[55] Giordanengo B., Benazzi N., Vinckel J., Gasser J.G., and Roubi L. *J. Non-Cryst. Solids*, pages 250–252, 1999.

[56] Sar F. and Gasser J.G. *Intermetallics 11*, pages 1369–1376, 2003.

[57] Greiner W. and Stock H. Theoretische Physik., Frankfurt a.M, 1984.

[58] De Gennes P-G., Brochard-Wyart F., and Quéré D. *Gouttes, bulles, perles et ondes.* Paris, belin edition, 2002.

[59] Keene B. J. *International Materials Reviews*, 38 S.(4) :157, 1993.

[60] Merkwitz M. PhD thesis, Technische Universität Chemnitz, 1997.

[61] Merkwitz M., Weise J., Thriemer K., and Hoyer W. *Z. Metallk.*, 89 :247, 1998.

[62] Kaban I., Mhiaoui S., Hoyer W., and Gasser J-G. *J. Phys. : Condens. Matter*, 17 :7867–7873, 2005.

[63] Kaban I., Gruner S., and Hoyer W. *J. Non-Cryst. Solids Abstracts Book and Programme LAM12-K02, at press*, 2004. 12th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals.

[64] Butler J.N. and Bloom B.H. *Surface science 4*, pages 1–17, 1966.

[65] Huh C. and Reed R. L. *Journal of Colloid and Interface Sciences*, 91(2), 1983.

[66] Guo F., Choi S., Subramanian K.N., Bieler T.R., Lucas J.P., Achari A., and Paruchuri M. *Mater Sci Eng A*, 315 :190, 2003.

[67] Brooks R.F., Dinsdale A.T., and Quested P.N. *Meas. Sci. Thechnol*, 16 :354–362, 2005.

[68] March N.H. *Introduction to Liquid State Physics*, chapter 6. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., british library cataloguing-in-publication data edition, 2002.

[69] Elios H. G. *Macromolecules Structure and Properties.* Plenum Press.

[70] Roscoe R. *Proc. Phys. Soc.*, 72 :576, 1958.

[71] Herwig F. and Wobst M. *Z. Metallk.*, 82 :913, 1991.

[72] Vollmann J., Herwig F., and Wobst M. *Exp. Tech. Phys.*, 39 :527, 1991.

[73] Minetti B., Minetti Mezzetti E., Pasquarelli A., and Iazzi F. *J. Phys. E : Sci. Instrum.*, 17, 1984.

[74] Plevachuk Yu., Sklyarchuk V., Hoyer W., and Kaban I. *J. Matter Sci.*, 2006.

Table des figures

1.2.1 Principe de mesure de la résistivité électrique 17
1.3.1 effet Seebeck 18
1.3.2 effet Peltier 19
1.3.3 effet Thomson 19
1.3.4 Méthode de mesure du PTA 22
1.3.5 Schéma de mesure du PTA 23
1.4.1 Cellule en quartz de mesure de la résistivité et du PTA 26
1.5.1 Four de mesure 27

2.7.1 Potentiel de Heine et Abarenkov 48
2.7.2 Potentiel d'Ashcroft 48
2.10.1 Potentiel de Muffin Tin, approche de Dreirach et d'Esposito pour déterminer l'énergie de Fermi relative au potentiel de muffin tin zéro 53

3.2.1 Résistivité électrique de l'antimoine liquide en fonction de la température 60
3.2.2 Pouvoir thermoélectrique expérimental de l'antimoine liquide 60
3.3.1 Résistivité calculée par l'approche d'Esposito 63
3.3.2 Densité d'état calculée par Hafner 64
3.3.3 Résistivité calculée par l'approche de Dreirach en fonction de l'énergie 65
3.3.4 PTA calculé par l'approche de Dreirach en fonction de l'énergie 65
3.3.5 Facteur correctif de Mott g pour Z=5 68
3.3.6 Densité d'état calculée par Hafner avec 3 électrons comparée à celle des électrons libres 68
3.3.7 Facteur correctif g de Mott pour Z=3 68
3.3.8 Résistivité des électrons libres comparée à celle corrigée par le facteur g Mott pour Z=5 69
3.3.9 PTA des électrons libres (PTA_{Ziman}) comparé au PTA corrigé par g Mott pour Z=5 . 69

3.3.10 Résistivité des électrons libres comparée à celle corrigée par le facteur g Mott pour Z=3 70
3.3.11 PTA des électrons libres (PTA_{Ziman}) comparé au PTA corrigé par g Mott pour Z=3 . 70
3.4.1 Diagramme de phase du système Cd-Sb 80
3.5.1 La résistivité expérimentale du système Cd-Sb 82
3.5.2 La résistivité expérimentale de la région riche en cadmium 83
3.5.3 La résistivité des alliages ayant des compositions intermédiaire 84
3.5.4 La résistivité des alliages ayant des compositions riche en antimoine 84
3.5.5 Le pouvoir thermoélectrique expérimental du système CdSb 86
3.6.1 la résistivité expérimentale et calculée en fonction de la concentration 88
3.6.2 le pouvoir thermoélectrique expérimental et calculé en fonction de la concentration . . 88

5.3.1 Résistivité électrique des alliages de soudures sans plomb et de soudure traditionnelle étain-plomb à l'état liquide, solide et pendant la solidification 103
5.3.2 Résistivité électrique des alliages de soudures sans plomb et de soudure traditionnelle à l'état solide 103
5.3.3 Pouvoir thermoélectrique des alliages de soudure sans plomb et de soudure traditionnelle à l'état liquide et solide 106
5.3.4 Conductivité thermique des différentes soudure à l'état liquide et solide 107
5.3.5 Conductivité thermique des différentes soudure à l'état solide 107

6.2.1 Energie d'interaction entre les molécules dans la phase massique et entre les molécules à la surface 114
6.3.1 Mouillage total 117
6.3.2 Mouillage partiel 117
6.3.3 l'angle de contact à l'équilibre (coube pleine et travail fourni pour déplacer l'interface . 118
6.3.4 représentation schématique de la création d'une interface liquide/liquide : travail de cohesion 119
6.3.5 représentation schématique de la création d'une interface liquide/solide :travail d'adhésion 119
6.5.1 Processus et étapes de mesure de la tension superficielle 122
6.7.1 l'équipement de mesure de la tension superficielle 124
6.7.2 le processus de mesure 125
6.11.1 Tensimètre de mesure 130
6.11.2 Creuset de mesure 130

6.12.1 tension superficielles des différentes soudures sans plomb 132
6.12.2 densité des différentes soudures sans plomb 133
6.17.1 $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$/cuivre sans flux et sous vide à 200˚C 146
6.17.2 $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$/cuivre sans flux et sous vide à 250˚C 146
6.17.3 $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$/cuivre sans flux et sous vide à 350˚C (à $t = t_0$) 146
6.17.4 $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$/cuivre sans flux et sous vide à 350˚C (à $t = t_0 + 1min$) 146
6.17.5 $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$/cuivre sans flux et sous vide à 350˚C (à $t = t_0 + 2min$) 146
6.17.6 $Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$/cuivre sans flux et sous vide à 350˚C (à $t = t_0 + 4min$) 146
6.17.7 Soudure étain-plomb sur Nickel à 200˚C 150
6.17.8 Soudure étain-plomb sur Cuivre à 200˚C 150

7.2.1 le profil de vitesse des couches de particules sur un plan fixe 154
7.5.1 Schéma du viscosimètre à creuset oscillant 158
7.5.2 le principe de mesure 159
7.5.3 Fonction harmonique amortie utilisée pour ajuster les points de temps mesurés pour dériver le décrément logarithmique. 159
7.6.1 viscosité des différents alliages à base d'étain en fonction de la température. Les courbes se référant à Plevachuk et al. sont indiquées par le numéro de la référence à la publication. 162
7.6.2 viscosité des alliages sans et avec nickel en fonction de la température 165

A.1.1 Pâte à braser avec et sans alumine (Al_2O_3) chauffée à 260˚C pendant 10 min 173
A.2.1 Pâte à braser sans alumine (Al_2O_3) chauffée à 260˚C pendant 10 min et analysée par MEB avec différents agrandissements 174
A.2.2 Pâte à braser avec 1/1000 d'Al_2O_3 chauffée à 260˚C pendant 10 min et analysée par MEB avec différents agrandissements 174
A.2.3 Pâte à braser avec 3/1000 d'Al_2O_3 chauffée à 260˚C pendant 10 min et analysée par MEB avec différents agrandissements 175

B.0.1 Surfusion de la pâte à braser $Sn_{96,5}Ag_3Cu_{0,5}$ 176

Liste des tableaux

3.1 Résistivité et P.T.A. expérimentaux et calculés par différents modèles dans la bibliographie 62

3.2 Paramètres de l'antimoine calculés par l'approche de Dreirach en variant E_B 66

5.1 Coefficients des polynômes ajustés sur la résistivité des différentes compositions de LFS à l'état liquide (de 250°C jusqu'à 1000°C), avec $\rho = A + B_1.T_C + B_2.T_C^2 + B_3.T_C^3 + B_4.T_C^4(\mu\Omega.cm)$ 102

5.2 Coefficients des polynômes ajustés sur la résistivité des différentes compositions de LFS à l'état solide (de la température ambiante jusqu'au point de fusion), avec $\rho = A + B_1.T_C + B_2.T_C^2 + B_3.T_C^3 + B_4.T_C^4(\mu\Omega.cm)$ 102

5.3 Coefficients des polynômes ajustés sur le PTA des différentes compositions de LFS à l'état liquide, avec $S = A + B_1.T_C + B_2.T_C^2 + B_3.T_C^3(\mu V/K)$ 104

5.4 Coefficients des polynômes ajustés sur le PTA des différentes compositions de LFS à l'état solide, avec $S = A + B_1.T_C + B_2.T_C^2 + B_3.T_C^3(\mu V/K)$ 105

5.5 Coefficients des polynômes ajustés sur la conductivité thermique des différentes compositions de LFS à l'état solide, avec $\lambda = p_1 + p_2.\sqrt{T} + p_3.T + P_4.T^2 + P_5.T^3 + P_6.T^4$ . . 108

5.6 Coefficients des polynômes ajustés sur la conductivité thermique des différentes compositions de LFS à l'état liquide, avec $\lambda = p_1 + p_2.\sqrt{T} + p_3.T + P_4.T^2 + P_5.T^3$ 108

5.7 Paramètres calculés R_{Ci} et Γ_i des métaux purs d'un état liquide extrapolé à 250 et à 800 °C 110

5.8 Valeurs calculées et expérimentales de la résistivité et du PTA à 250 et à 800 °C 110

6.1 Effet du temps "$Sn_{95,5}Ag_{3,8}Cu_{0,7}$ sur un substrat en cuivre sans flux et sous vide" : à 350°C 147

6.2 angle de mouillage moyen sur les substrat du cuivre et du nickel sous vide 148

6.3 Effet des substrats : angle de mouillage moyen sur le substrat en cuivre et en nickel de la soudure solidifiée après chauffage à l'air et avec flux à 250°C et à 270°C 149

6.4 angle de contact et travail d'adhésion obtenus pour les soudures sur deux types de substrats (cuivre et nickel) à 250°C 151

7.1 Détermination des paramètres η_0 et E_a des différentes soudures 164