



HAL
open science

Mise au point d'une cellule en céramique (AL₂O₃ et BN) pour l'étude des propriétés de transport électronique d'alliages de métaux normaux réactifs : cas des alliages Cu-Ge, Mg-Sn, Bi-Mg et Bi-Ge

Mustapha Bestandji

► To cite this version:

Mustapha Bestandji. Mise au point d'une cellule en céramique (AL₂O₃ et BN) pour l'étude des propriétés de transport électronique d'alliages de métaux normaux réactifs : cas des alliages Cu-Ge, Mg-Sn, Bi-Mg et Bi-Ge. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paul Verlaine - Metz, 2000. Français. NNT : 2000METZ017S . tel-01775388

HAL Id: tel-01775388

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775388v1>

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>

S1712 00/17

UNIVERSITE DE METZ

INSTITUT DE PHYSIQUE-ELECTRONIQUE ET DE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Physique et Physico-Chimie de la matière et des matériaux

présenté par : **BESTANDJI Mustapha**

pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Mise au point d'une cellule en céramique (Al_2O_3 et BN) pour l'étude des propriétés de transport électronique d'alliages de métaux normaux réactifs.

Cas des alliages Cu-Ge, Mg-Sn, Bi-Mg et Bi-Ge.

Soutenue le 09 Juin 2000

devant le Jury composé de :

- Directeur de thèse :** M. Jean-George GASSER (Professeur) Université de Metz
- Rapporteurs :** M. Christian REGNAUT (Professeur) Université de Paris XII
M. Alain BRUSON (Maître de conférence) Université Henri Poincaré Nancy-I
- Examineurs :** M. Pierre PECHEUR (Professeur) Ecole Nationale des Mines de Nancy (INPL)
M. Michel CERTIER (Professeur) Université de Metz
M. Jean-François JAL (Maître de conférence) Université Claude Bernard Lyon I
M. Jacky AUCHET (Maître de conférence) Université de Metz



6 166726

S/172 00/17

~~inv = 000345~~

UNIVERSITE DE METZ

INSTITUT DE PHYSIQUE-ELECTRONIQUE ET DE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Physique et Physico-Chimie de la matière et des matériaux

présenté par : **BESTANDJI Mustapha**

pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Mise au point d'une cellule en céramique (Al_2O_3 et BN) pour l'étude des propriétés de transport électronique d'alliages de métaux normaux réactifs.

Cas des alliages Cu-Ge, Mg-Sn, Bi-Mg et Bi-Ge.

Soutenue le 09 Juin 2000

devant le Jury composé de :

- Directeur de thèse :** M. Jean-George GASSER (Professeur) Université de Metz
- Rapporteurs :** M. Christian REGNAUT (Professeur) Université de Paris XII
M. Alain BRUSON (Maître de conférence) Université Henri Poincaré Nancy-I
- Examineurs :** M. Pierre PECHEUR (Professeur) Ecole Nationale des Mines de Nancy (INPL)
M. Michel CERTIER (Professeur) Université de Metz
M. Jean-François JAL (Maître de conférence) Université Claude Bernard Lyon I
M. Jacky AUCHET (Maître de conférence) Université de Metz

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	2000 113 S
Cote	S/172 00/17
Loc	Magasin

à mes parents pour tous leurs sacrifices,

à ma petite sœur,

à mon épouse

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Liquides et Interfaces (LPLI) de l'Université de METZ sous la direction de Monsieur le Professeur J.G. Gasser, directeur de l'Institut de Physique-électronique et de Chimie (IPC) de METZ. Je le remercie d'abord pour l'accueil qu'il m'a réservé en DEA de Physique et Physico-Chimie de la matière et des matériaux. Ensuite, pour les encouragements, la confiance, sa patience et l'aide qu'il n'a cessé de m'accorder tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

A messieurs A. Bruson, Maître de conférence à l'Université Henri Poincaré de Nancy-I, et M. Regnaut, Professeur à l'Université de Paris XII, vous m'avez fait le grand honneur en participant à la commission d'examen de cette thèse, je vous prie de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde reconnaissance.

Que soient remerciés pour avoir accepté, malgré leurs multiples tâches, d'honorer de leur présence ce jury :

- Monsieur Pr. P. Pecheur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy,
- Monsieur Dr J.F. Jal de l'Université Claude Bernard de Lyon I,
- Monsieur Pr. M. Certier de l'IPC de l'Université de Metz,
- Monsieur Dr J. Auchet de l'IPC de l'Université de Metz,

Veillez trouver ici l'expression de ma vive admiration et mon profond respect.

A Messieurs Dr A. Makradi, Dr B. Giordanengo, j'exprime ma profonde gratitude et mes vifs remerciements pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail ainsi qu'aux conseils qu'ils m'ont prodigué sans compter.

J'adresse mes profonds remerciements à Monsieur J.C. Humbert Technicien supérieur au LPLI, sans lequel la conception des nouvelles cellules de mesures aurait été compromise. Qu'il veuille bien trouver l'expression de ma profonde et sincère amitié.

Je souhaite très vivement apporter l'assurance de ma reconnaissance à mes collègues et amis du LPLI de METZ et plus particulièrement à messieurs Dr A. Ben Moussa, Dr H. Chaaba, Mademoiselle Dr L. Benhassine, ainsi qu'à Mademoiselle H. Zrouri de l'Université de Oujda (Maroc). Qu'ils trouvent ici l'expression de mon amitié sincère et profonde.

A Madame A. Dell'Annunziata, il m'est agréable de lui témoigner toute ma gratitude pour sa gentillesse et sa sympathie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

1. CHAPITRE 1 : THEORIE DES PROPRIETES DE

TRANSPORT ELECTRONIQUE DANS LE DOMAINE

METALLIQUE

1-1

INTRODUCTION	1-1
1.1. EXPRESSION DE LA RESISTIVITE	1-2
1.2. EXPRESSION DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU	1-3
1.3. VARIATION DE LA RESISTIVITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	1-4
1.4. EXTENSION AUX ALLIAGES BINAIRES	1-5
1.5. MODELISATION DU POTENTIEL DANS LA MATIERE CONDENSEE	1-5
1.5.1 THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)	1-6
• EXPRESSION DE LA FONCTIONNELLE UNIVERSELLE DE LA DENSITE	1-6
• L'APPROXIMATION DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE LOCALE (LDA)	1-7
• APPROXIMATION DU GRADIENT GENERALISE (GGA).	1-8
1.6. CONSTRUCTION DU POTENTIEL DE MUFFIN TIN	1-8
1.7. ENERGIE DE FERMI	1-10
1.8. STRUCTURE	1-11
• FACTEUR DE STRUCTURE EXPERIMENTAL	1-11
• FONCTION DE CORRELATION DE PAIRE ET FACTEUR DE STRUCTURE	1-11

2. CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE

MESURES DES PROPRIETES DE TRANSPORT

ELECTRONIQUE

2-1

INTRODUCTION	2-1
2.1. METHODES DE MESURE DE LA RESISTIVITE ET DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU	2-2
2.1.1 RESISTIVITE	2-2
• PRINCIPE DE MESURE	2-2
• ESTIMATION DE L'INCERTITUDE	2-3

2.1.2	<i>LE POUVOIR THERMOELECTRIQUE</i>	2-4
•	RAPPELS SUR LES EFFETS THERMOELECTRIQUES	2-4
•	PRINCIPE DE MESURE	2-5
•	INCERTITUDE	2-8
2.2	ETALONNAGE DES THERMOCOUPLES ET PRECISION	2-9
2.3	CELLULES DE MESURES	2-9
2.3.1	<i>CELLULES DE MESURES ACTUELLES</i>	2-10
2.3.2	<i>CELLULES EN CERAMIQUES PROPOSEES DANS LE CADRE DE CE TRAVAIL</i>	2-12
•	REACTION ENTRE CERAMIQUE ET METAUX LIQUIDES	2-12
•	CARACTERISTIQUES DES DEUX CERAMIQUES CHOISIES	2-13
•	FORMES DE LA CELLULE EN ALUMINE OU EN NITRURE DE BORE	2-14
2.4.	DISPOSITIF DE VIDE PRESSION	2-17
2.5.	FOUR	2-18
2.6.	MESURES	2-20
2.6.1.	<i>MESURES DE TEMPERATURE</i>	2-20
2.6.2.	<i>MESURE ET MODE OPERATOIRE</i>	2-21
	MODE OPERATOIRE POUR LA CELLULE EN QUARTZ	2-22
	MODE OPERATOIRE POUR LA CELLULE EN CERAMIQUE	2-23

3. CHAPITRE 3 : TRANSPORT ELECTRONIQUE ET

COEFFICIENT DE TEMPERATURE DES METAUX

LIQUIDES PURS : BISMUTH, CUIVRE, GERMANIUM,

MAGNESIUM ET ETAIN

3-1

INTRODUCTION	3-1
3.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX TESTS DE LA RESISTIVITE ET DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU	3-1
3.1.1. <i>LE BISMUTH</i>	3-1
3.1.2. <i>L'ETAIN</i>	3-6
3.1.3. <i>BILAN DU TEST DE LA CELLULE</i>	3-8
3.2. COMPARAISON AVEC LA THEORIE	3-10
3.2.1. <i>LE MAGNESIUM</i>	3-17
3.2.2. <i>L'ETAIN</i>	3-22
3.2.3. <i>LE BISMUTH</i>	3-32
3.2.4. <i>LE GERMANIUM</i>	3-40
3.2.5. <i>LE CUIVRE</i>	3-55
3.3. BILAN THEORIQUE	3-66

4. CHAPITRE 4 : MESURE DE TRANSPORT

ELECTRONIQUE D'ALLIAGES LIQUIDES A BASE DE

GERMANIUM : Bi_x-Ge_{1-x} ET Cu_x-Ge_{1-x} 4-1

INTRODUCTION	4-1
4.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX	4-1
4.1.1. RESISTIVITE ET COEFFICIENT DE TEMPERATURE DES ALLIAGES Bi_x-Ge_{1-x}	4-1
4.1.2. POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU ET COEFFICIENT DE TEMPERATURE DES ALLIAGES Bi_x-Ge_{1-x}	4-4
4.1.3. RESISTIVITE ET COEFFICIENT DE TEMPERATURE DES ALLIAGES Cu_x-Ge_{1-x}	4-7
4.1.4. POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU ET COEFFICIENT DE TEMPERATURE DES ALLIAGES Cu_x-Ge_{1-x}	4-12
4.2. INTERPRETATION THEORIQUE	4-15
4.2.1. LES ALLIAGES Bi_x-Ge_{1-x}	4-15
4.2.2. LES ALLIAGES Cu_x-Ge_{1-x}	4-20
4.3. CONCLUSION	4-25

5. CHAPITRE 5 : MESURES DU TRANSPORT

ELECTRONIQUE D'ALLIAGES LIQUIDES A BASE DE

MAGNESIUM : Bi_x-Mg_{1-x} ET Mg_x-Sn_{1-x} 5-1

5.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX	5-1
5.1.1. RESISTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU DES ALLIAGES Bi_x-Mg_{1-x}	5-1
5.1.2. RESISTIVITE DES ALLIAGES Mg_x-Sn_{1-x}	5-11
5.2. INTERPRETATION THEORIQUE	5-16
5.2.1. ALLIAGES Bi_x-Mg_{1-x}	5-16
5.2.2. ALLIAGES Mg_x-Sn_{1-x}	5-21
5.3. CONCLUSION	5-26

CONCLUSION GENERALE

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

La théorie des métaux liquides a été développée plus tardivement que celle des solides et des gaz. Ceci est dû aux difficultés rencontrées pour établir une théorie unifiée de la matière dense désordonnée (les liquides n'ont ni la structure géométrique rigide des solides ni le désordre parfait des gaz). Par ailleurs on rencontre d'importantes difficultés expérimentales liées à la température élevée et à la réactivité chimique des liquides étudiés à ces températures. Un certain nombre d'alliages de magnésium n'ont jamais été étudiés, c'est le cas notamment des alliages de magnésium qui ont une réactivité chimique importante. Dans le solide la théorie de la densité de la fonctionnelle a été introduite au cours de ces dernières années. Dans le cadre de ce travail nous avons adapté ce formalisme à l'étude des alliages métallique liquides.

De grand progrès ont été accompli en employant des concepts physiques reposant sur la mécanique quantique, la physique statistique et en utilisant la simulation numérique. Les métaux liquides se rencontrent dans de nombreux domaines (métallurgie, centrales nucléaires, générateurs magnétohydrodynamiques, géophysique.....). Les mesures des propriétés de transport électronique des métaux et alliages métalliques à l'état liquide ont pu être comprises qualitativement grâce aux travaux de *Ziman* (1961) et de *Faber-Ziman* (1965) qui ont élaboré une théorie de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique résultant de la conjugaison de la théorie électronique des métaux et de la théorie des fluides classiques. Cette théorie a permis d'expliquer de manière qualitative un certain nombre de résultats expérimentaux, telle la décroissance de la résistivité du zinc en fonction de la température. 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" *Ashcroft et Lekner* ont eu un grand succès et ont permis de rendre l'interprétation semi-quantitative. Dans un certain nombre de cas (métaux nobles, métaux de transition, métaux lourds et semi-métaux) la théorie des modèles de potentiel s'est révélée insuffisante. Une autre approche, basée sur la théorie des collisions, a été développée par *Evans et al* ("formule de Ziman étendue"). 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. Ainsi au cours de ces dernières années plusieurs calculs, des propriétés de transport électronique de métaux simples et alliages liquides utilisant le modèle d'électrons presque libres de Ziman, ont été utilisés pour interpréter les résultats expérimentaux. Les résultats de ces calculs indiquent qu'il faut disposer d'une information aussi exacte que possible sur les facteurs de structure des systèmes et d'un "bon" potentiel pour décrire les propriétés de diffusion des électrons dans le liquide.

Le travail présenté dans cette thèse a pour objet essentiel d'apporter une contribution à la connaissance des phénomènes de transport électronique, pouvoir thermoélectrique et résistivité électrique des alliages métalliques à base de germanium et de magnésium. Pour cette dernière catégorie d'alliages, très réactifs, nous avons été amenés à mettre au point un nouveau dispositif expérimental. Les résultats obtenus sont interprétés dans le cadre du formalisme de Ziman étendu à la matrice t et aux déphasages dépendant de l'énergie. Nous avons calculé les déphasages en fonction de l'énergie des corps purs étudiés au moyen de programmes mis au point au L.P.L.I..

Le premier chapitre est consacré à l'interprétation théorique des propriétés de transport électronique. En utilisant la "théorie de Ziman étendue", nous établissons les expressions de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique absolu des alliages liquides binaires. Nous présentons brièvement différentes approches susceptibles de permettre la construction du potentiel de muffin tin utiles à l'interprétation de la conductivité électrique et des effets de valence des métaux et alliages. La description des dispositifs expérimentaux et le développement d'une nouvelle cellule de mesure en alumine et en nitrure de bore est faite dans le deuxième chapitre. Cette cellule permet la détermination de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu des alliages métalliques liquides peu et très réactif.

Le chapitre 3 concerne les mesures du P.T.A. et de la résistivité électrique de quatre corps purs. Les résultats des mesures du bismuth et de l'étain liquide nous permettront la validation de la cellule en céramique réfractaire (développée au chapitre 2). Ces derniers corps ainsi que le magnésium, le germanium et le cuivre ont fait l'objet d'une étude théorique détaillée. Cette étude permettra l'interprétation des résultats obtenus lors du passage aux alliages Bi-Ge, Cu-Ge, Bi-Mg et Mg-Sn.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude des alliages à base de germanium (bismuth-germanium et cuivre-germanium). Nous présentons les mesures de pouvoir thermoélectrique absolu des alliages Bi-Ge et Cu-Ge, jamais étudiés à notre connaissance auparavant.

Enfin, au chapitre 5 nous présentons et discutons nos résultats expérimentaux des alliages très réactifs Bi-Mg et Mg-Sn. Toutes les mesures antérieures de résistivité des alliages Bi-Mg ont révélé un caractère semi-conducteur à la composition stoechiométrique mais les valeurs présentées sont très différentes selon les auteurs. Les mesures de résistivités électriques des alliages Mg-Sn, jamais étudiés auparavant, présentent quant à eux un comportement métallique.

I. CHAPITRE 1 : THEORIE DES
PROPRIETES DE TRANSPORT
ELECTRONIQUE DANS LE DOMAINE
METALLIQUE

1. CHAPITRE 1 : THEORIE DES PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE DANS LE DOMAINE METALLIQUE	1-1
INTRODUCTION	1-1
1.1. EXPRESSION DE LA RESISTIVITE	1-2
1.2. EXPRESSION DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU	1-3
1.3. VARIATION DE LA RESISTIVITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	1-4
1.4. EXTENSION AUX ALLIAGES BINAIRES	1-5
1.5. MODELISATION DU POTENTIEL DANS LA MATIERE CONDENSEE	1-5
1.5.1 THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)	1-6
• EXPRESSION DE LA FONCTIONNELLE UNIVERSELLE DE LA DENSITE	1-6
• L'APPROXIMATION DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE LOCALE (LDA)	1-7
• APPROXIMATION DU GRADIENT GENERALISE (GGA).	1-8
1.6. CONSTRUCTION DU POTENTIEL DE MUFFIN TIN	1-8
1.7. ENERGIE DE FERMI	1-10
1.8. STRUCTURE	1-11
• FACTEUR DE STRUCTURE EXPERIMENTAL	1-11
• FONCTION DE CORRELATION DE PAIRE ET FACTEUR DE STRUCTURE	1-11

1. CHAPITRE 1 : THEORIE DES PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE DANS LE DOMAINE METALLIQUE

INTRODUCTION

Les métaux liquides sont des mélanges binaires d'ions et d'électrons. Les facteurs de structure statique peuvent être déterminés par diffraction de rayons X ou de neutrons. Il est bien connu que l'information obtenue par diffraction de neutrons est reliée à la position des noyaux, alors que la diffraction de rayons X dépend de l'interaction avec les ions et les électrons de valence. Une différence remarquable a clairement été trouvée dans l'information structurale entre les deux méthodes aux alentours du premier pic¹ et nécessite des précautions dans l'utilisation de ces données. Lorsqu'un métal fond, le changement de volume est souvent très faible, mais une propriété comme la résistivité peut varier de 50% et même beaucoup plus (cas des semi-conducteurs qui deviennent métalliques en fondant, comme le germanium). L'interaction entre les ions et les électrons de valences est faible et les électrons se comportent comme s'ils étaient presque libres. L'approche des électrons presque libre donne une assez bonne description des résistivités et des pouvoirs thermoélectriques pour de nombreux métaux². Dans le cadre de ce travail nous utilisons l'approche de Ziman³ mais en remplaçant le carré du facteur de forme par la matrice t déterminée à partir du potentiel de muffin tin. Cette approche est mieux adaptée que celle du modèle de potentiel d'Animalu-Heine⁴ (1965) pour les métaux polyvalents. Une description de la théorie microscopique de l'état liquide qui amène à l'expression de la résistivité est décrite en détail dans la thèse d'Etat de Gasser⁵ et que nous ne reprendrons pas ici.

1.1. EXPRESSION DE LA RESISTIVITE

La résistivité ρ donnée par la formule de Ziman, elle est de la forme :

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

\vec{k} est le vecteur d'onde avant diffusion, \vec{k}_F est le vecteur d'onde de Fermi, \vec{k}' le vecteur après diffusion et $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ le vecteur transfert.

$\frac{\Omega}{N}$ est le volume atomique, souvent remplacé par Ω_0 .

$a(q)$ est le facteur de structure, il ne dépend que de la position des ions.

$u(q)$ est le facteur de forme, il est indépendant de la position individuelle des ions et caractérise le 'pouvoir diffusant' des électrons par les ions écrantées.

Pour certains éléments tels que les métaux de transition, les métaux de terres rares et les métaux nobles, la théorie de Ziman s'est révélée inadéquate. En effet, pour ces derniers, les ions sont des diffuseurs forts. Il faut tenir compte de l'influence des électrons d qui ont une énergie voisine de l'énergie de *Fermi*.

En 1967 Ziman⁶ a montré que l'on peut généraliser la probabilité de diffusion en remplaçant le potentiel par la matrice diffusion. Dreirach et al.⁷ se sont arrêtés au premier terme du développement de la matrice t explicitée par Beeby et Edwards⁸. Celle-ci peut être écrite :

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

La matrice t représente la probabilité de diffusion d'un état $|k\rangle$ en un état $|k'\rangle$. Les déphasages $\eta_l(E)$ sont calculés à l'énergie de Fermi E_F . Ils sont obtenus par intégration numérique de l'équation de *Schrödinger* avec un potentiel de « muffin tin » suivant la méthode de Herman-Skillman⁹. Les polynômes $P_l(\cos\theta)$ sont les polynômes de Legendre de degré l .

La formule de « Ziman étendue » devient alors :

$$\rho = \frac{3\pi m^2 \Omega_0}{4 \hbar^3 e^2 k^6} \int_0^{2k} a(q) |t(q, E)|^2 q^3 dq \quad (3-1)$$

Elle est calculée en $k=k_F$ et $E=E_F$.

1.2. EXPRESSION DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU

Le pouvoir thermoélectrique est donné par :

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T_K}{3|e|E} \chi ; \quad (4-1)$$

où χ est le « paramètre thermoélectrique ». Celui-ci est défini par une dérivée de la résistivité par rapport à l'énergie en E_F :

$$\chi = -\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln E}\right)_{E_F} = -\left(\frac{k}{2} \frac{\partial \ln \rho}{\partial k}\right)_{E_F} = -\left(\frac{k}{2\rho} \frac{\partial \rho}{\partial k}\right)_{E_F} = -\frac{E}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial E}\right)_{E_F} ; \quad (5-1)$$

Le paramètre thermoélectrique s'écrit sous la forme : $\chi = 3 - 2\alpha - \beta / 2$; (6-1)

$$\text{où} \quad \alpha = \frac{t_{2k_F}^2(k_F) a(2k_F)}{\int_0^1 4a(q) t^2(q) \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)} ; \quad (7-1)$$

$$\text{et} \quad \beta = 2k_F \frac{\int_0^1 a(q) t(q) \left(\frac{\partial t(q)}{\partial k}\right)_{k_F} \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)}{\int_0^1 4a(q) t^2(q) \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)} ; \quad (8-1)$$

Dans la relation 6 le terme 3 provient des électrons libres. Le terme 2α correspond à la variation de la limite supérieure d'intégration de la résistivité. Le dernier terme β représente la dépendance en énergie de l'intégrand. Il est très difficile à calculer pour les

métaux purs comme pour les alliages. La plupart des auteurs prennent ce terme égal à zéro. Le terme α est toujours positif, le signe du pouvoir thermoélectrique dépend de l'importance relative des termes $2\alpha + \beta/2$ par rapport à 3. Dans ce travail, nous examinons les résultats obtenus en utilisant le paramètre thermoélectrique sans approximation en dérivant numériquement la résistivité par rapport à l'énergie à l'énergie de *Fermi*.

1.3. VARIATION DE LA RESISTIVITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

De manière classique la théorie de *Ziman* a été utilisée pour expliquer qualitativement la dépendance en température de la résistivité d'un métal, par examen du comportement des termes formant la relation (1). La dépendance en température de la résistivité serait dans le cadre de cette formule, due essentiellement au facteur de structure $a(q)$. Celle-ci est obtenue expérimentalement par mesure de diffraction de rayons X ou de neutrons. Nous avons utilisé les données de *Waseda*¹⁰ et de *Bellissent*¹¹. Lorsque la température augmente, le désordre augmente et le facteur de structure tend vers 1. Lorsque la limite d'intégration $2k_F$ se trouve près du maximum du pic du facteur de structure (cas du cadmium et du zinc) le coefficient de température peut devenir négatif.

Nous avons calculé le volume atomique Ω_0 en utilisant la densité reportée dans l'article de synthèse de *Crawley*¹² (1974) sous la forme :

$$d_i(T) = C_i + D_i(T - T_i(m)) ; \quad (9-1)$$

C_i et D_i sont tabulés et $T_i(m)$ est la température de fusion du métal.

Dans le cadre d'un modèle de sphère dure pour décrire la structure des métaux liquides *Waseda*¹⁰ a introduit un taux d'empilement dépendant de la température $\eta(T)$. Il donne la relation empirique suivante :

$$\eta_i(T) = A_i \exp(-B_i T) ; \quad (10-1)$$

A_i et B_i sont des paramètres tabulés que l'on trouvera dans la table 3.1 p54 de son ouvrage. A chaque température, le diamètre de sphères dures est obtenu à partir du taux

d'empilement donné par la loi empirique de Waseda¹⁰ et des densités expérimentales des métaux purs mesurées par Crawley¹².

1.4. EXTENSION AUX ALLIAGES BINAIRES

Le calcul de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique a été étendu au cas des alliages par Faber et al¹³. La forme générale de la résistivité ne change pas et s'écrit toujours:

$$\rho_{\text{alliage}} = \frac{3\pi}{\hbar^3} \frac{m^2}{e^2 k_F^2} \Omega_o \int_0^1 |t_{\text{alliage}}|^2 4 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right); \quad (11-1)$$

La quantité $|t_{\text{alliage}}|^2$ est représentée par la relation proposée par Dreirach et al.⁷ et se met sous la forme :

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

$a_{ij}(q)$ sont les facteurs de structures partielles de *Faber-Ziman* définies dans l'ouvrage de Waseda¹⁰, les c_i et t_i sont respectivement les concentrations et les matrice t des corps i composant l'alliage. On considère que la totalité des électrons de conduction des deux constituants participe à la conduction. Pour déterminer le nombre d'onde de *Fermi* de l'alliage, on remplace le nombre d'électrons de conduction N_C par le nombre de conduction moyen :

$$N_{C \text{ moy}} = c_1 \cdot N_{C1} + c_2 \cdot N_{C2}; \quad (13-1)$$

Le volume atomique est remplacé par le volume atomique moyen que l'on peut écrire :

$$\Omega_{\text{moy}} = c_1 \Omega_{01} + c_2 \Omega_{02}; \quad (14-1)$$

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

$$k_F^3 = \frac{3\pi^2 N_{C \text{ moy}}}{\Omega_{\text{moy}}} \quad (15-1).$$

1.5. MODELISATION DU POTENTIEL DANS LA MATIERE CONDENSEE

La modélisation des potentiels dans le cadre du formalisme de Hartree-Fock en tenant compte des différentes expressions du potentiel d'échange et de corrélation ont été décrites dans le chapitre I de la page 2 à 11 de la thèse de A. Makradi¹⁴. Dans le cadre du présent travail nous avons utilisé :

en premier le potentiel d'échange de Slater¹⁵ (1951) et Kohn et Sham¹⁶ (1965),

- en deuxième le potentiel de Robinson et al.¹⁷ (1962) et Kane¹⁸ (1971) qui remettent en cause le terme d'échange de Slater dans le cadre du modèle du « pseudoatome neutre »
- et le modèle ionique de Ratti et al.¹⁹ (1972) qui ont supposé que le potentiel atomique est la somme d'un potentiel ionique représentant le noyau et les électrons de cœur, et d'un potentiel écran dû aux électrons de valence.

Ces différentes approches seront reprises dans le chapitre 3 destiné aux calculs de transport électronique des corps purs. Nous présentons en quelques lignes dans le paragraphe 1.5.1 l'adaptation du modèle de la théorie de la densité fonctionnelle développée par Makradi¹⁴ après sa thèse et adapté aux liquides. Nous utilisons aussi ce modèle dans nos calculs.

1.5.1 THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

- *EXPRESSION DE LA FONCTIONNELLE UNIVERSELLE DE LA DENSITE*

Le formalisme de la méthode variationnelle de Hartree-Fock néglige les corrélations de trajectoire des électrons de spin opposé. (Selon cette méthode, deux électrons de spin antiparallèles peuvent être au même endroit de l'espace). Dans ce sens, les paires d'électrons de même spin et les paires de spins antiparallèles sont traitées de manière très dissymétrique. L'approximation de la fonctionnelle de la densité locale est une méthode variationnelle dont l'avantage est de traiter les effets d'échanges et de corrélations sur un

piéd d'égalité, contrairement à la procédure de Hartree-Fock. Honenberg²⁰, Kohn et Sham²¹ démontrèrent que l'énergie d'un gaz non homogène d'électrons interagissants dans un potentiel statique $V(r)$ s'écrit sous la forme :

$$E = \int v(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G(\rho) ; \quad (16-1)$$

$\rho(r)$ étant la densité électronique et $G(\rho)$ une fonctionnelle universelle de la densité. Cette énergie est minimale pour la densité exacte du système, elle correspond alors à l'énergie fondamentale. La fonctionnelle $G(\rho)$ peut se décomposer en deux termes :

$$G(\rho) = T[\rho] + E_{XC}[\rho] ; \quad (17-1)$$

où $T[\rho]$ représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons non interagissants de densité électronique $\rho(r)$, elle ne correspond pas à l'énergie cinétique réelle du système considéré. Le terme $E_{XC}[\rho]$ représente l'énergie d'échange et corrélation du système d'électrons interagissant de densité $\rho(r)$. La valeur exacte de cette fonctionnelle est très difficile à déterminer. De ce fait, il est d'usage de faire appel à des approximations. Dans le cas d'un système où la densité varie lentement, le terme d'échange et corrélation se développe sous la forme :

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr + \int |\nabla \rho|^2 \varepsilon_{xc}^{(2)}(\rho) dr + \dots \quad (18-1).$$

- *L'APPROXIMATION DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE LOCALE (LDA)*

Elle consiste à supposer que l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho]$ est une fonctionnelle locale de la densité $\rho(r)$, c'est à dire, qu'elle ne dépend que de la densité au point r . Ceci revient à négliger les termes en gradient de $\rho(r)$ et les termes d'ordre supérieur dans le développement de $E_{XC}[\rho]$ par rapport à $\rho(r)$.

Cette énergie se met alors sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr ; \quad (19-1)$$

la quantité ε_{xc} est définie comme étant l'énergie d'échange-corrélation par électron pour un système d'électrons de densité uniforme $\rho(r)$.

L'approximation de la densité locale (*LDA*) dans la théorie de la densité fonctionnelle (*DFT*) a été appliquée avec succès aux calculs des propriétés de structures des solides. Dans la limite de faible variation de densité électronique. Le système entier d'électrons peut être remplacé par un gaz d'électron homogène dans ce cas la *LDA* est une très bonne approximation des propriétés d'état fondamental d'une variété de système. Cependant, il y a quelques erreurs systématiques qui ont été observées tel que la sous estimation du potentiel de corrélation électron-électron pour les systèmes électroniques fortement corrélés. Pour réduire les effets inhomogène de corrélation survenant lors de l'application de la théorie précédente de Kohn-Sham, plusieurs tentatives ont été faites pour améliorer l'approximation de la fonctionnelle de la densité locale.

- *APPROXIMATION DU GRADIENT GENERALISE (GGA).*

La théorie de la fonctionnelle densité est étroitement liée à la *LDA*. Le potentiel d'échange et de corrélation est obtenue à partir d'un gaz uniforme d'électrons, la théorie s'est portée vers la non-localité (localité pour la *LDA*) de l'échange corrélation. L'approximation de la *GGA* pour la fonctionnelle échange-corrélation est le développement explicite en gradient de la densité de charge $\rho(r)$ dans la théorie de la *DFT*²²⁻²⁵ étendu aux systèmes inhomogènes (relation 18). La supériorité de la *GGA* par rapport à la *LDA* n'a pas été clairement démontrée pour les solides. Les fonctionnelles de Perdew et Wang²² (*PW86*) en 1986, puis l'échange de Becke²³ plus la corrélation de Perdew²⁴ (*BP*), et enfin dans une récente fonctionnelle (*PW91*) Perdew et Wang²⁵ ont bien été testés²⁶. L'application au liquide a été faite pour la première fois par Makradi et al.²⁷ pour le germanium liquide. Ce calcul a été repris avec la très récente (1996) fonctionnelle *GGA* de Perdew, Burke, and Ernzerhof²⁸ (*PBE*) pour améliorer les résultats

dans un calcul de coefficient de température du germanium²⁹. Pour les expressions détaillées des densités fonctionnelles un bon développement est donné dans (30).

1.6. CONSTRUCTION DU POTENTIEL DE MUFFIN TIN

Dans la méthode suggérée par Mattheiss³¹ (1964) pour les solides, la contribution Coulombienne et celle de l'échange sont traitées séparément. La densité totale du système $\rho_T(\bar{r})$ est déterminée par la superposition des densités électroniques des atomes neutres ($\rho_a(\bar{r})$). La contribution du terme d'échange au potentiel total est définie comme suivant :

$$V_{ex}(\bar{r}) = -3\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot (\rho_T(\bar{r}))^{\frac{1}{3}} \quad (20-1).$$

La prescription de Mattheiss pour les solides est reprise par Mukhopadhyay³² pour construire le potentiel muffin tin pour les liquides. A l'état liquide, un métal conserve un ordre local décrit par la fonction de corrélation de paire $g(r)$. Si 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 de $P(R)d^3R$. $P(R)$ est relié à $g(r)$ par la relation suivante :

$$P(R)d^3R = 4n_0\pi \cdot R^2 g(R)d(R), \quad (21-1)$$

où n_0 est le nombre d'atomes par unité de volume du liquide.

En utilisant le développement de Lowdin³³ et en ne tenant compte que des termes à symétrie sphérique, on obtient :

$$V^c(r) = u_a^c(r) + \frac{2n_0\pi}{r} \cdot \int_0^\infty g(R)RdR \cdot \int_{|R-r|}^{|R+r|} tu_a^c(t)dt, \quad (22-1)$$

par analogie $\rho_T(r) = \rho_a(\bar{r}) + \frac{2n_0\pi}{r} \cdot \int_0^\infty g(R)RdR \cdot \int_{|R-r|}^{|R+r|} tu_a^c(t)dt.$

Le potentiel total d'un métal liquide est alors :

$$V(r) = V^c(r) - 3\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot (\rho_T(r))^{\frac{1}{3}} \quad (23-1).$$

Le potentiel de muffin tin est donc donné par la relation :

$$V_{MT} = \begin{cases} V(r) & r \leq R_{MT} \\ V_0 & r > R_{MT} \end{cases} \quad (24-1).$$

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

$$V_0 = \frac{3}{R_{WS}^3 - R_{MT}^3} \int_{R_{MT}}^{R_{WS}} V(r) r^2 dr \quad (25-1).$$

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

$$n_0 = \frac{4\pi}{R_{WS}^3} \quad (26-1).$$

1.7. ENERGIE DE FERMI

La détermination des propriétés de transport électronique se faisant à l'énergie de *Fermi*, il est nécessaire d'obtenir les déphasages à cette énergie. Il existe plusieurs approches pour la détermination de l'énergie de Fermi. Dreirach et al⁷ proposent la forme suivante :

$$E_F = E_b + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} \quad (27-1)$$

L'inconvénient de ce calcul réside dans le fait que la détermination de la masse effective repose sur les calculs de structure de bande du solide qui peuvent ne pas être identique dans le cas d'un liquide. L'approche que nous avons utilisée le plus souvent pour déterminer E_F est celle d'Esposito et al.³⁴. Cette procédure n'introduit plus la masse effective ni l'énergie du fond de bande mais utilise une valence effective N_C . C'est une méthode (elle peut aussi être autocohérente) ne faisant aucun appel aux résultats du solide. Les relations sont les mêmes que dans le cas des électrons libres, seule la valence Z est remplacée par la valence effective N_C . Pour l'obtenir, il est nécessaire de disposer de la

densité d'états par atome dans le liquide. Nos calculs sont basés sur l'expression de Lloyd³⁵ de la densité d'état intégrée :

$$N(E) = N_o(E) + \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \eta_l(E) + N_m(E) \quad (28-1).$$

Celle-ci est appropriée à un système de potentiel de « muffin-tin » sans recouvrement. $N_o(E)$, proportionnelle à $E^{3/2}$, est la densité d'états intégrée des électrons libres. Le deuxième terme dépend uniquement des déphasages $\eta_l(E)$ de la diffusion à un seul site (simple site scattering). Le troisième terme $N_m(E)$ représente les effets de diffusion multiples (multiple scattering). L'énergie de *Fermi* est obtenue en « remplissant » la bande par les Z électrons de valence et en négligeant le terme de diffusions multiples.

$$Z = N(E_F) \approx N_o(E_F) + \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \eta_l(E_F) \quad (29-1).$$

Les déphasages sont calculés en fonction de l'énergie. On obtient l'énergie de Fermi E_F et les déphasages correspondant. A partir de cette énergie on peut déterminer le nombre d'onde $k_F = (2mE_F)^{1/2}/\hbar$. On obtient le nombre « d'électrons de conduction effectifs » par ion, aussi appelée valence effective N_C en employant la relation :

$$N_C = \frac{\Omega_o}{3\pi^2} k_F^3 \quad (30-1).$$

1.8. STRUCTURE

- **FACTEUR DE STRUCTURE EXPERIMENTAL**

Le facteur de structure $a(q)$ d'un métal caractérise la position des atomes les uns par rapport aux autres. Elle peut être obtenue expérimentalement par des mesures de diffraction de rayons X ou de neutrons. On peut à partir d'expérience de diffraction de rayons X ou de neutrons obtenir le facteur de structure expérimental et l'injecter dans la formule 2 de la résistivité. On peut aussi calculer $a(q)$ à partir d'un modèle de potentiel effectif (modèle de sphères dures par exemple ou à partir d'un potentiel effectif obtenu à partir de la théorie des pseudopotentiels).

• **FONCTION DE CORRELATION DE PAIRE ET FACTEUR DE STRUCTURE**

L'ordre local caractéristique du liquide est généralement décrit à l'aide de la fonction de corrélation de paire $g(r)$. Celle-ci est définie comme le rapport de la densité atomique $\rho(r)$, à la distance r d'un atome arbitraire considéré comme origine, par la densité atomique moyenne ρ_0 du liquide : $g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}$. Pour un liquide monoatomique,

$g(r)$ oscille autour de la valeur unité (comme le montre la Figure 1-1) avec une amplitude rapidement amortie.

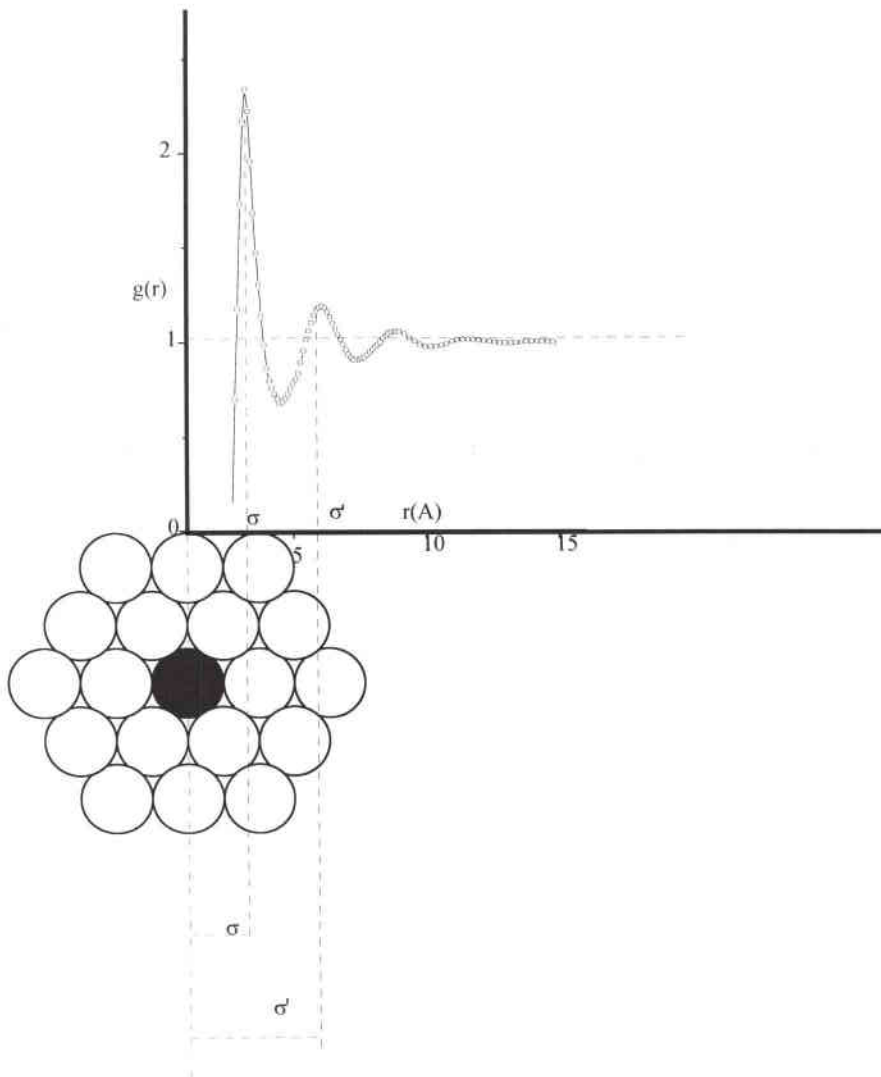


Figure 1-1 : Fonction de distribution radiale d'un système liquide de sphères dures.

La position du premier pic indique la distance des plus proches voisins et ainsi de suite. La fonction de distribution radiale $g(r)$ est déterminée expérimentalement. Une transformée de Fourier lie la fonction d'interférence $a(q)$ à la fonction de corrélation de paire $g(r)$ par :

$$a(q) - 1 = \int \rho_0 (g(r) - 1) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3r . \quad (31-1)$$

Il est également possible d'utiliser une approche théorique consistant à calculer directement $g(r)$ à partir du potentiel de paire $u(r)$. Le potentiel le plus simple est le modèle « des sphères dures » qui est largement utilisé comme point de départ de l'étude des systèmes métalliques à l'état liquide. Ce modèle a été introduit dans la théorie des métaux liquides par Ashcroft et Lekner³⁶ pour les métaux purs et par Ashcroft et Langreth³⁷ pour les alliages binaires.

- ¹ S. Takeda, S. Tamaki and Y. Waseda. Transactions of the Japan Institut of metals, vol 26, **12** (1985) 886.
- ² N.W Aschcroft and J. Lekner Phys. Rev. **145** (1966) 83.
- ³ J.M Ziman Phil. Mag. **6** (1961) 1013.
- ⁴ A.O.E Animalu and V. Heine Phil. Mag **12** (1965) 1249.
- ⁵ J.G Gasser, thèse d'état 1982 Université de Metz.
- ⁶ J.M Ziman; Adv.Phys. **16** (1967) 551.
- ⁷ O. Dreirach, R. Evans, H.J Güntherodt et U. Künzi ; J. Phys. F: Metals **2** (1972) 709.
- ⁸ J. Beeby et S.F Edwards; Proc.Soc. **A274** (1963) 395.
- ⁹ F.C Hermann et Skillman; Atomic Structure Calculations (Prentice Hall New Jersey 1963).
- ¹⁰ Y. Waseda, The structure of non-crystalline Materials (1980) (New-York ; Mc Graw Hill).
- ¹¹ M.C Bellissent-Funel and R. Bellissent ; réunion des liquides et amorphes metallique (1980) Grenoble et communication privée.
- ¹² A. F. Crawley; Int. Met. Rev. **19** (1974) 32.
- ¹³ Faber T.E et Ziman J.M; Phil Mag. **11** (1965) 153.
- ¹⁴ A Makradi , thèse de doctorat (Université de Metz) 1997.
- ¹⁵ J.C. Slater, Phys. Rev. **82** (1951) 538.
- ¹⁶ W Kohn and L.J. Sham ; Phys.Rev **140 4A** (1965) 1133.
- ¹⁷ J. E. Robinson, F. Bassani, R. S. nox, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. Letters 9 n°5 (1962) 251.
- ¹⁸ E. O. Kane, Phys. Rev. B **6** (1971) 1910.
- ¹⁹ V. K. Ratti and A. Jain, J. Phys. F. : Met. Phys. **3** (1973) L69.
- ²⁰ P. Hohenberg and W. Kohn, Phys.Rev. B, **136** (1964) 864.
- ²¹ W. Kohn and L.J. Sham, *ibid*, Phys. Rev. A ; **1133** (1965) 140.
- ²² J.P. Perdew and W. Yue, Phys. Rev. B **33** (1986) 8800.
- ²³ A.D. Becke, Phys.Rev. A **38** (1988) 3098.

- ²⁴ J. P. Perdew, Phys.Rev. B **33**, (1986) 8822; B **34**, (1986) 7406(E).
- ²⁵ J.P. Perdew, in Electronic Structure of solids '91 , edited by P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie-Verlag, Berlin, 1991)
- ²⁶ In-Ho Lee, Richard M. Martin ; Phys Review B **12** (1997) 56.
- ²⁷ A. Makradi, J. G. Gasser, J. Hugel, A. Yazı, and M. Bestandji ; J. Phys : Condens. Matter **11** (1999) 671.
- ²⁸ J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- ²⁹ M Bestandji, A. Makradi, H Chaaba, A Benmoussa and J G Gasser ; J. Phys. : Condens. Matter **11** (1999) 8793.
- ³⁰ N. Antonis Andriotis, phys rev B, vol **58** n°23 (1998) 15300.
- ³¹ L.F. Mattheiss ; Phys. Rev. A **133** (1964) 1399.
- ³² G. Mukhopadhyay, A. Jain, and K. Ratti, Sol. St. Com. **13** (1973) 1623.
- ³³ P.O. Lowdin, Adv. Phys **5** (1956) 1.
- ³⁴ E. Esposito., H. Ehrenreich and C.D Gellatt. ; Phys. Rev. B **18** (1978) 3913.
- ³⁵ P. Lloyd ; Proc. Phys. Soc. **90** (1967) 207.
- ³⁶ N.W. Ashcroft et J. Leckner; Phys Rev **145** (1966) 83.
- ³⁷ N.W. Ashcroft et D.C. Langreth; Phys. Rev. **156** (1967) 685.

2.CHAPITRE 2 : TECHNIQUES
EXPERIMENTALES DE MESURES DES
PROPRIETES DE TRANSPORT
ELECTRONIQUE

2. CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURES DES PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE	2-1
INTRODUCTION	2-1
2.1. METHODES DE MESURE DE LA RESISTIVITE ET DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU	2-2
2.1.1 RESISTIVITE	2-2
• PRINCIPE DE MESURE	2-2
• ESTIMATION DE L'INCERTITUDE	2-3
2.1.2 LE POUVOIR THERMOELECTRIQUE	2-4
• RAPPELS SUR LES EFFETS THERMOELECTRIQUES	2-4
• PRINCIPE DE MESURE	2-5
• INCERTITUDE	2-8
2.2 ETALONNAGE DES THERMOCOUPLES ET PRECISION	2-9
2.3 CELLULES DE MESURES	2-9
2.3.1 CELLULES DE MESURES ACTUELLES	2-10
2.3.2 CELLULES EN CERAMIQUES PROPOSEES DANS LE CADRE DE CE TRAVAIL	2-12
• REACTION ENTRE CERAMIQUE ET METAUX LIQUIDES	2-12
• CARACTERISTIQUES DES DEUX CERAMIQUES CHOISIES	2-13
• FORMES DE LA CELLULE EN ALUMINE OU EN NITRURE DE BORE	2-14
2.4. DISPOSITIF DE VIDE PRESSION	2-17
2.5. FOUR	2-18
2.6. MESURES	2-20
2.6.1. MESURES DE TEMPERATURE	2-20
2.6.2. MESURE ET MODE OPERATOIRE	2-21
MODE OPERATOIRE POUR LA CELLULE EN QUARTZ	2-22
MODE OPERATOIRE POUR LA CELLULE EN CERAMIQUE	2-23

2. CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURES DES PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE

INTRODUCTION

La détermination expérimentale de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A) est en général difficile à réaliser. De nombreux problèmes technologiques doivent être surmontés. En effet le liquide n'a pas de forme géométrique bien définie, il est indispensable de lui en donner une en le mettant dans une cellule appropriée. Compte tenu des hautes températures atteintes, les métaux liquides peuvent réagir avec les matériaux constitutifs des cellules. Des problèmes liés au choix des matériaux réfractaires, à la résistance au choc thermique et à la tension de vapeur se posent aux hautes températures. Les métaux liquides sont de bons conducteurs électriques, il convient donc d'employer un dispositif expérimental de mesure de faible résistance.

De plus, les matériaux constituant les cellules peuvent devenir faiblement conducteurs aux hautes températures, ils présentent alors une résistance en parallèle avec l'alliage que l'on désire étudier. A hautes températures, les métaux étudiés et les électrodes sont très vite oxydées, il est par conséquent nécessaire de travailler sous atmosphère contrôlée ou sous vide.

La première partie est consacrée aux principes de mesures et à la description de la cellule utilisée au début de ce travail. Dans la deuxième partie nous présentons une nouvelle cellule de mesure constituée de matériaux réfractaires. Celle-ci a été utilisée pour étudier des alliages très réactifs. Nous discutons leurs avantages et inconvénients.

2.1. METHODES DE MESURE DE LA RESISTIVITE ET DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU

2.1.1 RESISTIVITE

• PRINCIPE DE MESURE

Une étude bibliographique des méthodes de mesure de la résistivité électrique, des montages, et des cellules utilisées peut être trouvée dans la thèse de Mayoufi¹. Deux techniques sont à retenir. La première méthode, dite « sans électrodes » est fondée sur l'utilisation d'un champ électromagnétique variable et un couple provenant des courants de Foucault induits. La deuxième généralement plus précise est dite « avec électrodes ». C'est cette deuxième méthode qui a été retenue dans ce travail. Elle repose sur une méthode volt-ampèremétrique à quatre fils et consiste à utiliser directement la loi d'Ohm en mesurant la résistance aux bornes de l'échantillon. On fait circuler un courant dans le circuit. La tension est relevée aux bornes des deux résistances. Le sens du courant est inversé afin d'éliminer les f.e.m. parasites d'origines thermoélectriques.

La résistance de la cellule s'exprime :

$$R = \rho \int \frac{dl}{S(l)} = \rho C ; \quad (1-2)$$

où C est la constante géométrique de la cellule. Les cellules n'ayant pas de forme simple C ne peut être déterminée simplement. Par contre C peut être obtenu avec exactitude en plaçant dans la cellule de mesure un liquide dont la résistivité est connue avec précision. Le mercure tri-distillé présente cette qualité. Sa résistivité est donnée dans « Pascal »² sous la forme d'un polynôme de second degré soit :

$$\rho_{Hg} = \rho_o (1 + 0,8862 \cdot 10^{-3} T + 1,1057 \cdot 10^{-6} T^2) ; \quad (2-2)$$

avec $\rho_o = 94,0733 \mu\Omega.cm$ (résistivité du mercure à 0°C) et T la température en °C.

L'incertitude sur la détermination de la résistivité du mercure tient compte de celle liée au choix de la formule 2-2 que l'on estime à (0.015%).

La constante de cellule est déterminée à température ambiante mesurée en utilisant un thermomètre numérique avec une précision de $\Delta T = 0.1^\circ C$ dans ce cas l'incertitude est

alors de $\frac{\Delta T}{T} = \frac{0.1}{300} = 3.3 \times 10^{-2} \%$. Le mercure peut ensuite facilement être évacué par distillation en plaçant la cellule sous vide dans une étuve à 200 °C pendant 24 heures.

• **ESTIMATION DE L'INCERTITUDE**

La résistivité ρ_M du métal liquide étudiée est calculée à partir de la relation :

$$\rho_M = \frac{1}{C} \frac{U_M}{I_M}, \text{ la constante } C \text{ a été mesurée par étalonnage au mercure et } C = \frac{1}{\rho_{Hg}} \frac{U_{Hg}}{I_{Hg}}.$$

Comme les mesures de ρ_M et de C sont effectuées dans les mêmes conditions expérimentales de température et de pression, on obtient à partir des deux relations précédentes que,

$$\rho_M = \rho_{Hg} \frac{U_M}{I_M} \frac{I_{Hg}}{U_{Hg}} \text{ comme } \frac{\Delta U}{U} = \frac{\Delta U_{Hg}}{U_{Hg}} = \frac{\Delta U_M}{U_M}$$

$$\text{d'où } \frac{\Delta \rho_M}{\rho_M} = 2 \frac{\Delta U_M}{U_M} + 2 \frac{\Delta I_M}{I_M} + \frac{\Delta \rho_{Hg}}{\rho_{Hg}}$$

avec $\frac{\Delta U}{U} \approx 0.010 \%$; $\frac{\Delta I}{I} \approx 0.010 \%$ (appareillages), on obtient ainsi

$$\frac{\Delta \rho_{Hg}}{\rho_{Hg}} = 0.015\% \text{ (due au choix de la formule 2-2) } + 0.033\% \text{ (détermination de la température)} = 0.048\% \approx 0.05\%$$

L'estimation totale sur la mesure de la résistivité du métal est alors

$$\frac{\Delta \rho_M}{\rho_M} = 0.05\% + 2 \times 0.010\% + 2 \times 0.010\% = 0.09\% \approx 0.1\% \text{ (en négligeant la dilatation).}$$

L'incertitude liée à la mesure de la résistivité n'est que de 0.1% à température ambiante (dans notre cas de l'eau). A hautes températures, se rajoute l'incertitude liée à la dilatation de la cellule (matériau constituant la cellule),

- pour la silice le coefficient de dilatation est de $\left(\frac{1}{l} \frac{dl}{dT}\right) = 0.54 \times 10^{-6} K^{-1}$ (à 1000°C),
- pour l'alumine, il est de l'ordre de $\left(\frac{1}{l} \frac{dl}{dT}\right) = 8.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ (à 1000°C),

- et pour le nitrure de bore il est égal à $\left(\frac{1}{l} \frac{dl}{dT}\right) = 36 \times 10^{-6} K^{-1}$ (à 1000°C).

Le coefficient varie en fonction du matériau utilisé et de la température à laquelle on travail. Il faut donc considérer cette dilatation comme une incertitude supplémentaire aux températures de mesures effectuées. A la température de 1000°C, on estime une erreur due à l'effet de la dilatation sur les mesures de 0.055% pour la silice, de 0.8% pour l'alumine et de 3.6% pour le nitrure de bore. L'erreur totale est de l'ordre de 0.2% avec la silice, de 1% avec l'alumine et de 4% avec le nitrure de bore à 1000°C. Nous tenons compte de cette incertitude lorsque cela s'avère nécessaire.

2.1.2 LE POUVOIR THERMOELECTRIQUE

• RAPPELS SUR LES EFFETS THERMOELECTRIQUES

Lorsqu'on fait circuler un courant dans deux conducteurs soudés, on constate une absorption ou un dégagement de chaleur au niveau de la soudure : c'est l'effet **Peltier**. Le coefficient de proportionnalité Π qui relie le courant et la puissance mise en jeu est appelé coefficient de Peltier. Un gradient thermique, le long d'un corps métallique isolé, induit un champ électrique dans ce conducteur : c'est l'effet **Thomson**. Le coefficient de proportionnalité h entre la différence de potentiel et la différence de température est appelée coefficient de Thomson. Si l'on constitue un couple thermoélectrique avec deux conducteurs de nature différente A et B, une force électromotrice qui a pour origine la superposition des effets Peltier et Thomson apparaît dans le circuit : c'est l'effet **Seebeck**.

$$E_{AB} = \Pi_{A/B}(T_2) - \Pi_{A/B}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (h_A - h_B) dT = \int_{T_1}^{T_2} (S_A - S_B) dT \quad (3-2).$$

On appelle pouvoir thermoélectrique S_{AB} du couple AB, la dérivée par rapport à la

$$\text{température de la f.e.m : } S_{AB} = S_A - S_B = \frac{dE_{AB}}{dT} ; \quad (4-2)$$

S_A et S_B sont les pouvoirs thermoélectriques absolus (P.T.A.) des corps A et B.

Pour déterminer le P.T.A. du corps A, il faut connaître celui de B et la f.e.m. dE_{AB} en fonction de la différence de température ΔT . Il est donc primordial de disposer d'un corps de référence. Le P.T.A. d'un métal est généralement déterminé à partir d'un montage classique de thermocouple (Figure 1-2) où l'un des conducteurs est le métal à étudier et l'autre un corps de référence dont le P.T.A. est bien connu.

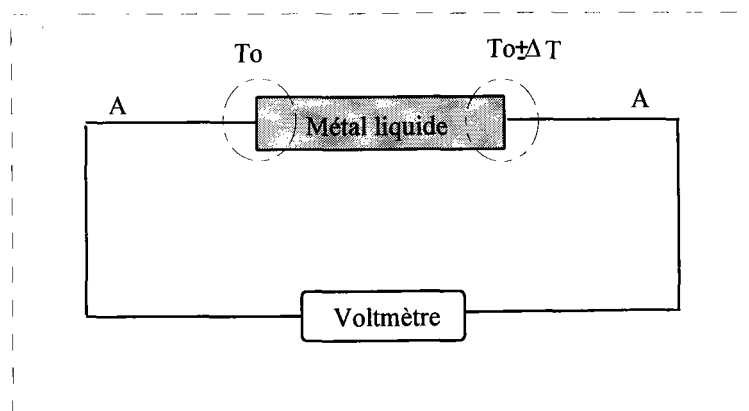


Figure 1-2

- **PRINCIPE DE MESURE**

Deux méthodes de détermination du pouvoir thermoélectrique sont utilisées selon l'importance de la différence de température entre les deux jonctions.

La méthode des grands ΔT :

La jonction de référence est maintenue à une température T_0 , alors que la température de l'autre jonction varie dans le but de créer une différence de température ΔT entre les deux jonctions. Le pouvoir thermoélectrique est obtenu directement en calculant la dérivée de la f.e.m de Seebeck (relation 4-2) en mesurant la courbe de f.e.m de Seebeck en fonction de ΔT . On l'emploie en général pour l'étalonnage des fils de thermocouple et dans le cas des solides.

La méthode des petits ΔT :

Il est pratique d'introduire dans le montage un second fil de nature différente B. Ce dispositif a été, notamment décrit par Bath³. Le pouvoir thermoélectrique du conducteur M (Figure 2-2) noté S_M est obtenu avec deux conducteurs de référence. Pour la mesure

du P.T.A. des métaux liquides, la méthode dite des « petits ΔT » est mieux adaptée. La méthode consiste à établir une faible différence de température de l'ordre de $\pm 5^\circ\text{C}$ entre les deux jonctions (la température d'une jonction est fixe T_0 et l'autre variable T_i). De cette manière la température de l'échantillon reste relativement homogène. En effet dans les alliages métalliques liquides, un gradient de température trop important peut provoquer une diffusion sélective des atomes de nature différente et modifier localement la composition du mélange. Si les P.T.A. des matériaux en présence sont des fonctions presque linéaires de la température (autour de T_0), le tracé de $V_{24}(T_i) = V_2 - V_4$ en fonction de $V_{13}(T_i) = V_1 - V_3$ est une droite dont la pente est reliée à S_M . Pour examiner ce point, on écrit la f.e.m. thermoélectrique mesurée aux bornes du circuit A-M-A.

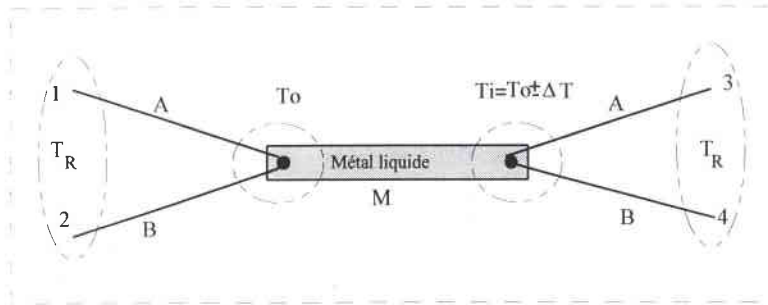


Figure 2-2

$$V_{13}(T_i) = \int_{T_R}^{T_0} S_A dT + \int_{T_0}^{T_i} S_M dT + \int_{T_i}^{T_R} S_A dT + \varepsilon_{13}$$
 où T_R est une température extérieure de référence (généralement 0°C) et ε_{13} correspond à une somme de (petites) tensions parasites dues principalement aux contacts et à l'hétérogénéité des fils. Aux bornes du circuit B-M-B, on obtient une expression similaire $V_{24}(T_i)$ en remplaçant les indices A par B, et ε_{13} par ε_{24} . Avec deux valeurs différentes de la température $T_i (i=1,2)$ on calcule le rapport :

$$p = \frac{V_{24}(T_2) - V_{24}(T_1)}{V_{13}(T_2) - V_{13}(T_1)} = \frac{\Delta V_{24}}{\Delta V_{13}} \quad (5-2)$$

Si les termes ε_{13} et ε_{24} ne varient pas de façon appréciable avec la température dans l'intervalle $-5 \leq \Delta T \leq +5^\circ\text{C}$, ils n'apparaissent pas dans l'expression de p .

Ceci se démontre aisément à partir de $V_{13}(T_i) = \int_{T_R}^{T_0} S_A dT + \int_{T_0}^{T_0+\Delta T} S_M dT + \int_{T_0+\Delta T}^{T_R} S_A dT + \varepsilon'_{13}$ avec

ε'_{13} : mini tensions parasites et $S_{A'} = S_A + \Delta S_A$ et ΔS_A provient de l'hétérogénéité des fils on a alors :

$$\begin{aligned} V_{13}(T_i) &= \int_{T_R}^{T_0} S_A dT + \int_{T_0}^{T_0+\Delta T} S_M dT + \int_{T_0+\Delta T}^{T_R} S_A dT + \int_{T_0+\Delta T}^{T_R} \Delta S_A dT + \varepsilon'_{13} \\ &= \int_{T_0}^{T_0+\Delta T} (S_M - S_A) dT + \int_{T_0+\Delta T}^{T_R} \Delta S_A dT + \varepsilon'_{13} \\ &\approx (S_M - S_A) \Delta T + \text{cte (au premier ordre)} \end{aligned}$$

la variation sur ΔT est du 2° ordre car $\Delta S_A \ll S_A$ et $\Delta T \ll |T_R - T_0|$.

En utilisant les notions précédentes, la pente p devient :

$$p \approx \frac{\int_{T_1}^{T_2} S_{MB} dT}{\int_{T_1}^{T_2} S_{MA} dT}$$

On applique le théorème de la moyenne à la fonction S(T) dans l'intervalle. On admet que dans cet intervalle, les pouvoirs thermoélectriques des conducteurs utilisés (cuivre, nickel-allié, tungstène, tungstène rhénium) varient de manière linéaire en fonction de la température, de même pour les métaux et alliages liquides étudiés.

La fonction S(T) étant continue sur l'intervalle $[T_1, T_2]$ on écrit :

$$\int_{T_1}^{T_2} S(T) dT = S(T_m) [T_2 - T_1] \quad \text{ou} \quad T_m = \frac{T_1 + T_2}{2} ; \text{ soit finalement :}$$

$$p = \frac{S_{MB}(T_m)}{S_{MA}(T_m)} \quad (6-2).$$

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

$$S_M(T_m) = \frac{S_{AB}(T_m)}{p-1} + S_A(T_m) \quad (7-2).$$

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.e.m.

La mesure de cette f.e.m. fournit la température T_m de l'expérience. Les mesures de V_{24} et V_{13} déterminent la pente p .

Une autre variante de la méthode des « petits ΔT » est aussi décrite par Bath³ et est illustrée sur la (Figure 3-2). Cette fois seul un fil de tungstène est en contact direct avec le métal liquide et le P.T.A. est donné par la relation :

$$S_M(T_m) = \frac{S_{BA}(T_m)}{p} + S_W(T_m) \quad (8-2).$$

$S_W(T_m)$ est le P.T.A. du tungstène à la température T_m .

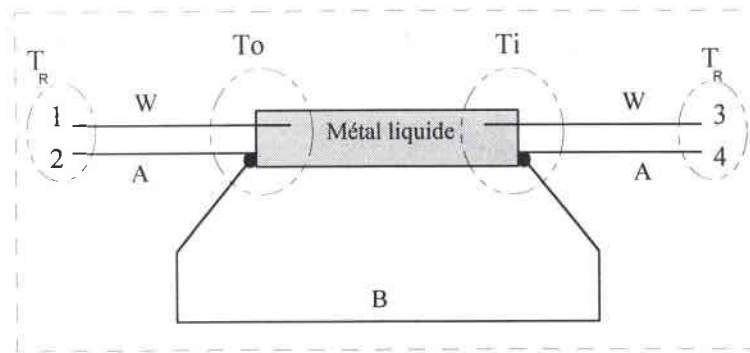


Figure 3-2

• **INCERTITUDE**

Le calcul d'erreur du P.T.A est donné par la relation suivante :

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

La cause principale de l'erreur est commise lors de l'étalonnage des fils de référence, on rajoute l'erreur sur les mesures et des tensions parasites du montage on arrive à une erreur maximale de l'ordre de $0.5\mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

2.2 ETALONNAGE DES THERMOCOUPLES ET PRECISION

Le choix des électrodes de référence est très important, car les mesures thermoélectriques ne permettent de connaître que le pouvoir thermoélectrique d'un couple. Dans le cadre de ce travail l'emploi de quatre fils de référence a été nécessaire. Les plus utilisés sont les fils de tungstène et tungstène avec 26% de rhénium $\text{W} / \text{WRe}_{26\%}$. L'utilisation de ce couple s'est imposée pour son bon comportement dans toute la gamme de températures (200 à 1200°C). Il présente peu de dérive au cours du temps et peut être mis en contact avec de nombreux alliages liquides sans qu'il ne réagisse ou ne contamine l'alliage. Des fils de chromel et d'alumel ont été aussi employés comme référence lorsque l'on a utilisé la variante de la méthode des « petits ΔT ». Pour l'étalonnage de ces fils nous avons pris comme référence le pouvoir thermoélectrique de fil de platine 67 étalonné par Roberts⁴. La référence de température est obtenue grâce au nouveau couple thermoélectrique Nicrosil / Nisil (Nic./ Nis.) dont nous possédons les tables d'étalonnage. La nouvelle échelle de P.T.A. de Roberts est décalée de 0.4 à $1.74\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ suivant la température par rapport aux anciennes références de Cusack et Kendall⁵ (polynôme calculé au chapitre 3). Dans la comparaison de nos résultats à ceux d'autres auteurs, il faudra tenir compte de ce décalage.

2.3 CELLULES DE MESURES

Toutes les expériences de mesures sur des alliages peu réactifs ont été effectuées avec des cellules en silice fondue (quartz). Depuis de nombreuses années nous travaillons avec des containers en quartz et nous arrivons à leur limite d'utilisation (température, réaction,

scellement, etc.). Pour repousser cette limite il fallait trouver des matériaux céramiques compatibles avec les métaux liquides (peu et très réactif). Une nouvelle cellule a été mise au point. Elle est réalisée en alumine ou nitrure de bore.

La conception d'une cellule avec ses électrodes de mesures a toujours nécessité de respecter un cahier des charges très strict. Les cellules de mesures doivent être réalisées :

- dans un matériau qui ne réagit pas avec les métaux étudiés,
- avec des électrodes de mesure inertes et aux propriétés électriques bien définies (réactivité),
- dans un matériau permettant de travailler sous vide ou sous atmosphère contrôlée jusqu'au moins 1200°C ,
- en prévoyant la possibilité de modifier la composition des alliages,
- en permettant de détecter et d'éliminer les bulles pouvant apparaître dans le métal fondu.

Toutes ces conditions et d'autres que nous développons dans le paragraphe suivant doivent être respectées pour toute conception de nouvelles cellules. Différentes formes de cellules ont été proposées depuis de nombreuses années. Une description précise de différentes cellules utilisées depuis de nombreuses années se trouve dans la thèse de Mayoufi¹.

2.3.1 CELLULES DE MESURES ACTUELLES

Nous avons utilisé au cours d'une première partie de ce travail une cellule en silice fondue. Elle présente peu de réactions chimiques avec les corps étudiés, elle peut être rapidement mise en œuvre et utilisée jusqu'à 1200°C. De plus, elle présente un très faible coefficient de dilatation. La dernière en date est le type de cellule utilisée par Vinckel⁶ (Figure 4-2). Cette cellule est dérivée de la cellule de mesure de la résistivité décrite par Gasser⁷. Cette cellule permet la mesure simultanée de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique. Elle comporte un tube de silice (**D**) de diamètre 10 mm sortant du four. Celui-ci permet de modifier la composition de l'alliage au cours de la manipulation, de faire le vide ou d'appliquer une pression de gaz inerte. Ce tube principal est relié à un

réservoir (B) plus petit (de diamètre interne 4 mm, de hauteur ≈ 10 mm) par l'intermédiaire d'un tube capillaire (C) (de diamètre interne 1 mm, de longueur ≈ 100 mm). Au sommet du petit réservoir et au bas du tube principal sont soudés deux tubes bifilaires (K) dans chacun desquels sont introduits deux électrodes, l'une en tungstène (W) et l'autre en tungstène rhénium (Figure 4-2). Les quatre électrodes sont utilisées pour la mesure de la résistivité. Deux électrodes sont nécessaires pour le P.T.A.. Les quatre électrodes de W / WRe_{26%} permettent la mesure de la température dans les deux réservoirs. Les extrémités des tubes bifilaires en silice (qui se trouvent à l'extrémité du four) sont rendus étanches au moyen d'une résine époxy (araldite). Au niveau des réservoirs, un scellement entre les électrodes et le container est effectué en chauffant la silice sous vide. Pour créer un gradient de température ΔT (pour la mesure du P.T.A.) on fixe un enroulement chauffant (type « thermocoax ») au niveau du petit réservoir. On place de la laine de Kerlane (E) autour de l'ensemble petit réservoir et « thermocoax » pour ne pas perturber la température de l'autre jonction (grand réservoir) lors de la création du gradient de température.

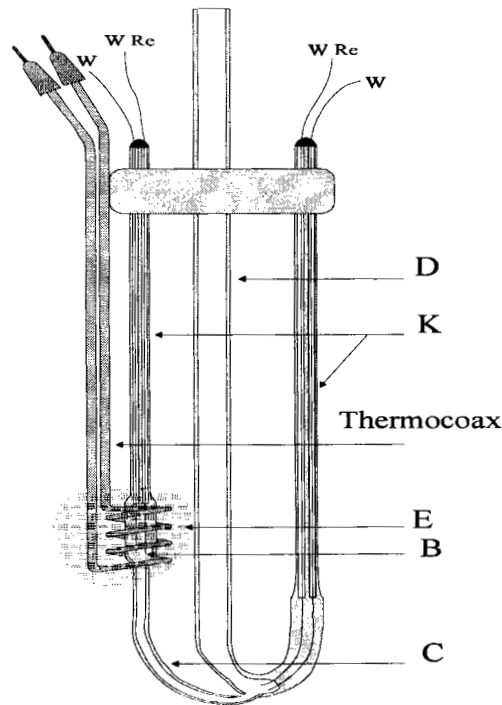


Figure 4-2 : cellule de Vinckel⁶.

Une fois que le métal est pesé, il est introduit par le tube d'alimentation **D** (Figure 4-2). Avant et pendant la période de chauffe la cellule est soigneusement dégazée par pompage à moins que la tension de vapeur ne soit trop importante (risque de distillation). Lorsque le métal devient liquide, l'application d'une pression d'argon dans le tube entraîne le remplissage du capillaire et du réservoir secondaire. Si au cours de la manipulation, une variation de la pression entraîne la variation de la d.d.p aux bornes des électrodes de tension, cela signifie qu'il y a peut être présence des bulles dans le capillaire et que les mesures sont faussées. Pour éliminer ces bulles, il suffit de faire une série d'opération vide-pression pour vider et remplir de nouveau le capillaire et le réservoir secondaire. Le mélange de l'alliage est réalisé par l'agitation mécanique que constitue la vidange et le remplissage du capillaire par une succession de dépressions et de mise sous pression. Les manœuvres sont arrêtées lorsque la résistivité ne se modifie plus après une vidange. Ce type de cellule en silice nous a permis de mesurer la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu des corps purs : bismuth, germanium, cuivre liquides ainsi que des alliages bismuth-germanium et cuivre-germanium. Cependant nous souhaitons étudier le transport électronique d'alliages métalliques à base de magnésium comme les alliages bismuth-magnésium et magnésium-étain. Ces corps réagissent très fortement avec la silice, nous avons été obligés pour cela de mettre au point une nouvelle cellule de mesure pour éviter les réactions avec le magnésium.

2.3.2 CELLULES EN CERAMIQUES PROPOSEES DANS LE CADRE DE CE TRAVAIL

- ***REACTION ENTRE CERAMIQUE ET METAUX LIQUIDES***

Il est relativement difficile de trouver des céramiques pour contenir des métaux très réactifs. Les métaux à bas point de fusion sont relativement peu réactifs. L'indium, le plomb, l'étain et le zinc peuvent être fondus dans du quartz. A l'opposé, les métaux plus électronégatifs comme le lithium, le sodium ou le magnésium ne peuvent être fondus que dans un petit nombre de matériaux. A titre d'exemple, pour fondre un métal réactif

comme le titane et possédant une température de fusion très élevée, le choix des containers devient encore plus restreint. Ainsi l'oxyde de thorium est utilisé pour la métallurgie du titane et de ses alliages. Lorsqu'on choisit un oxyde céramique pour contenir un métal liquide qui possède une forte affinité avec l'oxygène, il est nécessaire de choisir un oxyde plus stable que celui correspondant au métal étudié. Un degré extrême de pureté est alors exigé, et tout type de contamination n'est pas acceptable. Le magnésium présente des réactions avec la silice, l'oxyde de béryllium et de magnésium à partir de 900°C. De légères réactions apparaissent avec l'alumine au-dessus de 900°C. L'alumine, le nitrure de bore, le graphite et le sulfure de cérium (en dessous de 800°C) peuvent être utilisés comme container pour le magnésium liquide.

• **CARACTERISTIQUES DES DEUX CERAMIQUES CHOISIES**

En tenant compte des réactivités entre container et métaux liquide, des questions de coût et des difficultés de fabrication nous avons développé une technique de mesure dans des cellules en alumine et en nitrure de bore. Les cellules en alumine ont été usinées dans une pâte solidifiée puis ont été frittées. Le nitrure de bore déjà fritté a été usiné puis utilisé dans l'état. L'alumine est l'oxyde le plus utilisé dans la classe des oxydes céramique. L'alumine est très adaptée à notre utilisation de part ses propriétés physico-chimiques (catalogue W102 de DEGUSSA). On peut citer :

- Le point de fusion élevé $2030 \pm 30^\circ C$, sa limite d'utilisation est de l'ordre de 1850°C aussi bien en atmosphère oxydante que réductrice ou sous vide.
- La résistance à la corrosion avec la plupart des métaux.

L'alumine fritté étanche a une résistance élevée aux différents agents corrosifs, elle résiste remarquablement bien aux acides et aux bases. Le frittage peut se faire au sein de notre laboratoire une fois que la forme finale de la cellule a été donnée. Elle résiste à de nombreux métaux tel que l'aluminium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le zinc ou l'étain pour ne citer que ceux-là. La résistivité électrique de l'alumine frittée pure est supérieure à $10^{20} \mu\Omega.cm$ à 20°C. Elle est de $1,5.10^{17} \mu\Omega.cm$ à 500°C, elle chute à $5.10^{12} \mu\Omega.cm$ à 1000°C, enfin à 1500°C elle est de $1.10^{10} \mu\Omega.cm$. Compte tenu

des résistivités des métaux liquides de 10 à $200\mu\Omega.cm$ (Sauf cas des semi-conducteurs), on peut la considérer comme un isolant parfait.

Quelques problèmes : le coefficient de dilatation de l'alumine est environ dix fois plus important que celui de la silice ($0.54 \times 10^{-6} K^{-1}$). Il est difficile de ne pas tenir compte des variations dimensionnelles de la cellule (l/S). Cependant cette dilatation n'intervient donc qu'à hauteur de $\pm 5\mu\Omega.cm$ pour une résistivité de $100\mu\Omega.cm$. La barre d'incertitude à l'échelle sur nos représentations de la résistivité en fonction de la température est insignifiante.

Les nitrures réfractaires, même s'ils sont dotés de température de fusion généralement plus élevée que les oxydes et les sulfures correspondants, montrent une tendance plus grande à la dissociation. Cependant à des températures élevées le BN est un excellent isolant, supérieur aux produits frittés de Al_2O_3 , MgO ou le ThO_2 . Son coefficient de dilatation thermique est compris entre $1.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ et $36 \times 10^{-6} K^{-1}$ entre 25 et $1000^\circ C$. La conductivité thermique est de 15 à $50 W m^{-1} K^{-1}$ entre $20^\circ C$ et $1000^\circ C$. La résistivité électrique à $25^\circ C$ est de $1,7 \times 10^{13} \mu\Omega.cm$ ce qui est bien adaptée à notre utilisation. Il est étonnamment stable vis à vis de l'oxygène et est chimiquement inerte. Sa facilité d'usinage (par rapport à l'alumine) et sa grande résistivité électrique le rend très utile aux hautes températures⁸. Il coûte relativement cher mais son coût de revient par cellule est moindre que pour les cellules en silice. Le BN est facile à usiner avec des outils en acier, l'alumine pressé par contre nécessite des outils en carbure (en principe) sinon elle est très abrasive et use prématurément les outils d'usinage.

- **FORMES DE LA CELLULE EN ALUMINE OU EN NITRURE DE BORE**

L'idée était de concevoir une cellule de petite taille, pouvant être construite en grand nombre rapidement, évitant les scellements de la cellule en silice, et facilement usinable. Il fallait que cette cellule obéisse à un cahier de charge précis et important. Les premiers tests ont été effectués avec une cellule en alumine pressée usinée puis frittée. Pour éviter de nombreuses contraintes mécaniques dues à l'usinage, des cellules simplifiées par

rapport à la forme originale ont été testées. La première fut une cellule à capillaire horizontal.

Cellule à Capillaire horizontal :

Cette cellule a été réalisée pour éviter certaines contraintes mécaniques et d'usinage qui nous ont menées à de nombreuses casses (au départ de l'alumine pressée). Pour faciliter la conception des capillaires et des réservoirs, nous avons simplifié la conception prévue au départ par une cellule à capillaire horizontal. Cette cellule possède un capillaire horizontal et des réservoirs verticaux. Le capillaire unique qui relie les deux réservoirs a été percé à travers toute la cellule en laissant une ouverture sur une des deux faces verticales Figure 5-2. Par la suite, un bouchon a été réalisé avec des grains de la pâte d'alumine et a été pressée pour boucher le trou fait par le foret. Un frittage a été réalisé ensuite pour lier ce bouchon avec le reste de la cellule. Lors des premiers tests à hautes températures, une bonne étanchéité n'a pas pu être obtenue avec cette technique.

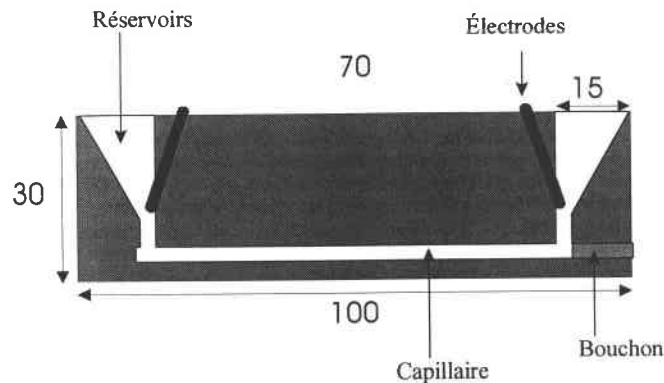


Figure 5-2 : cellule avec un bouchon (dimensions en mm).

Après plusieurs tentatives plus ou moins fructueuses nous avons réalisé une cellule suivant la Figure 6-2.

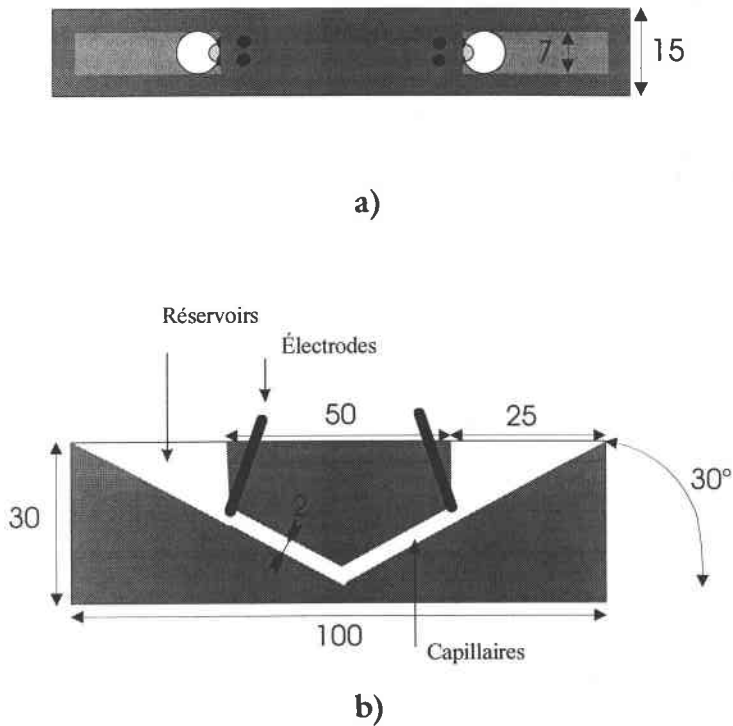


Figure 6-2 : cellule réalisée (toutes les dimensions sont en mm). a) Vu de haut, et b) de profil.

Cette cellule respecte les contraintes de dimensions et de volume. La cellule devait avoir au plus 3 cm de hauteur pour pouvoir ajouter les électrodes, l'élément chauffant auxiliaire en thermocoax et reposait sur une pièce en alumine. Le tout pouvait entrer dans un tube de diamètre interne de 4 cm. Les réservoirs doivent être le plus grand possible pour pouvoir modifier la composition et mesurer le maximum de concentration d'alliages avec une seule cellule. Les capillaires doivent avoir un diamètre suffisant pour permettre l'écoulement du métal liquide. Le résultat obtenu avec cette cellule est satisfaisant. On souhaite un volume total de l'ordre de 3 ml (volume total correspondant à la somme des volumes occupés par les alliages).

Nous avons procédé dès le départ à des tests avec une cellule en téflon de différentes formes notamment avec la forme définitive présentée en dernier lieu. Des mesures à température ambiante sous vide et sous pression ont été effectuées avec du mercure. Nous avons déterminé la limite de l'intensité de courant que nous pouvions faire passer sans perturber les mesures du fait de l'échauffement du liquide dû à l'effet Joule. A courant identique, l'augmentation de température reste moindre à température ambiante

qu'à haute température. L'intensité du courant optimale est comprise entre 0.3 A et 0.6 A pour des capillaires de 2mm de diamètres. Nous avons testé l'écoulement du métal liquide dans la cellule à différentes pressions. Le montage de la cellule avec le four et la pompe à vide a été effectué de façon à pouvoir incliner l'ensemble. Ainsi le métal liquide peut être transféré d'un réservoir à l'autre. Une mesure de l'inclinaison maximale a été déterminée pour éviter que le métal ne se déverse dans le tube en quartz. Lorsque nos premières mesures se sont révélées concluantes nous sommes passés à la réalisation de ce type de cellule en céramique.

2.4. DISPOSITIF DE VIDE PRESSION

Le travail à haute température nécessite un bon vide dans la cellule, avant et pendant la chauffe afin de dégazer la cellule et le métal solide et de vider le capillaire. La pression d'un gaz inerte (argon à 99.999% de pureté) sert à d'une part remplir le capillaire après fusion du métal, d'autre part à minimiser la taille des bulles dans le capillaire s'il en existait enfin elle diminue la distillation des métaux. Le dispositif vide-pression est schématisé Figure 7-2.

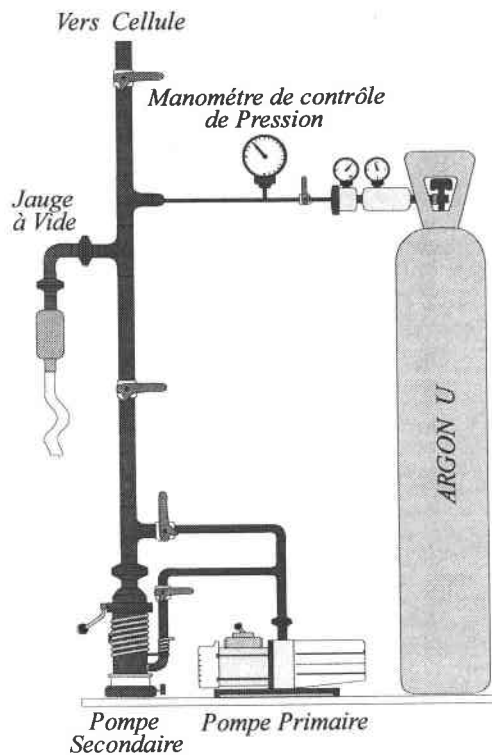


Figure 7-2 : Schéma du dispositif de vide-pression.

Il faut que la cellule soit placée dans une enceinte étanche. Le maintien de la position de la cellule se fait à l'aide d'une perle en alumine qui sert de support et de canalisations aux électrodes de mesures. La cellule est posée sur un méplat d'une perle en alumine et est introduite dans un tube en quartz (Figure 8-2) et étanche dans lequel on peut appliquer une pression de gaz neutre ou faire le vide. L'extrémité du tube est reliée à une pompe à vide et à une bouteille d'argon (dispositif de vide-pression). Le tout est ensuite introduit dans un four horizontal et basculant.

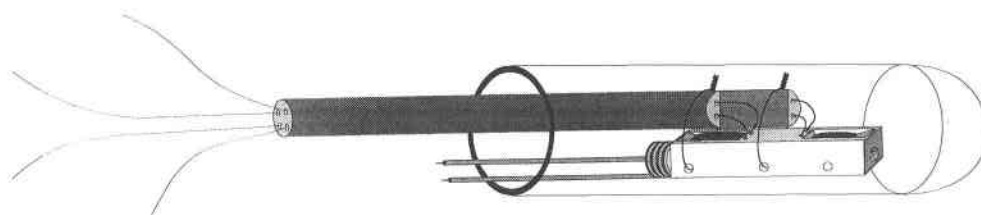


Figure 8-2 : Schéma de la cellule dans le tube en quartz. Les différents éléments ont été « tournés » dans la représentation du dispositif. En fait la cellule est posée sur le méplat de la perle.

Une pompe primaire permet d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-2} torr avant d'enclencher une pompe à diffusion qui amène le vide à 10^{-4} torr dans l'enceinte. Une bouteille d'argon permet d'appliquer une pression de plusieurs bars sur la cellule.

2.5. FOUR

Nous avons utilisé un four basculable pouvant être employé horizontalement, ou verticalement (Figure 9-2). L'élément chauffant est un fil (bande) résistant en Chantal Al pouvant être chauffé jusqu'à 1200°C environ. Il a une longueur de 80 cm et un diamètre externe de 30 cm.

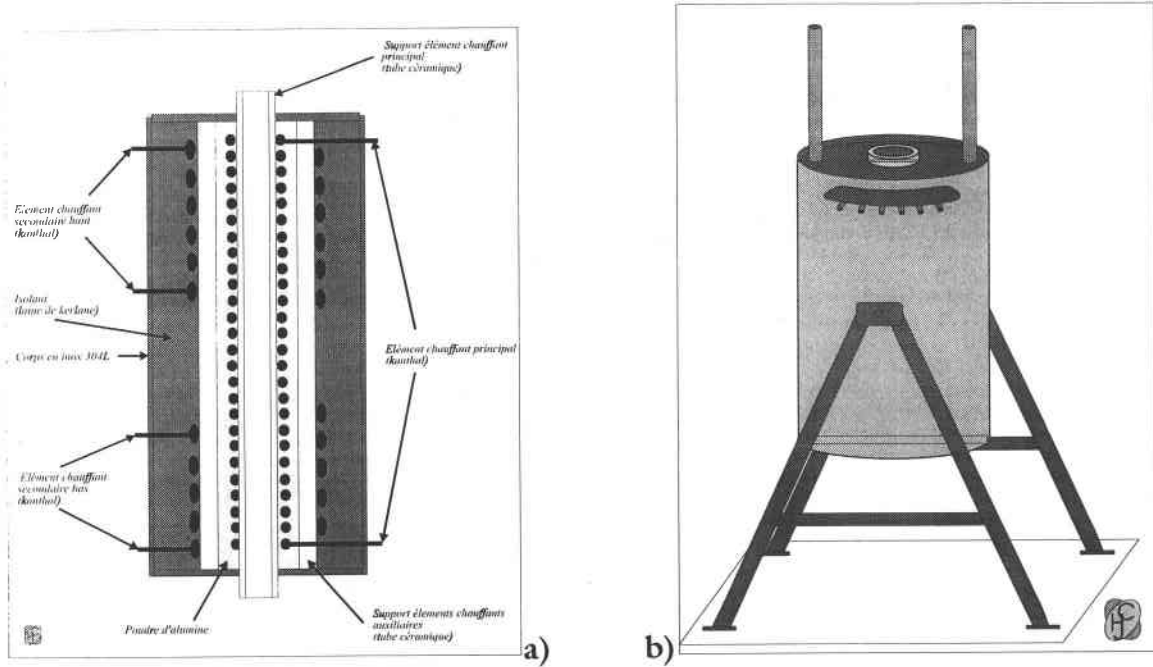


Figure 9-2 : a) Schéma du four en coupe longitudinale, b) Schéma du four avec une vue externe.

L'enroulement principal est bobiné sur toute la longueur (80 cm) d'un tube de céramique (sillimanite) de 8 cm de diamètre. La cellule en céramique à l'intérieur d'un tube en silice fondue est placée dans le four en position horizontale. La cellule en silice est placée dans le four vertical. Les deux autres éléments chauffants sont enroulés aux extrémités d'un deuxième tube en sillimanite de diamètre supérieur. Ces éléments chauffants permettent de compenser les pertes thermiques plus importantes sur les extrémités du tube central afin d'obtenir un faible gradient de température. Ces éléments chauffants sont surtout utilisés lorsque le four est en position verticale. L'espace existant entre les deux tubes est comblé par un matériau très réfractaire mais peu isolant thermique (poudre de béton réfractaire RI30) qui permet d'abaisser le gradient radial de température entre le deuxième tube en sillimanite et le tube extérieur en acier on utilise de la vermiculite comme isolant. Ce matériau est peu onéreux, très isolant mais ne supporte pas des températures supérieures à 1000°C. En position verticale, pour ralentir les transferts thermiques verticaux, on bouche les extrémités haute et basse du tube central avec de la laine de kerlane. La température du four est commandée par un régulateur programmable. Au cours de la manipulation, les mesures sont faites en

montée et en descente de température, sans que la vitesse de chauffe ne dépasse 50 °C par heure afin de rester dans une situation de quasi-équilibre.

2.6. MESURES

2.6.1. MESURES DE TEMPERATURE

Les températures sont mesurées à l'aide des thermocouples tungstène et tungstène/rhénium (26%) (plongés directement dans les petits réservoirs). Les mesures sont réalisées au moyen d'un voltmètre automatique étalonné par le constructeur. L'erreur sur la température est essentiellement celle de l'étalonnage du couple. Elle est de 3 à 5°C suivant la température. Au cours des mesures, on choisit de faire monter ou descendre la température du four linéairement (environ 50°C/heure) par l'action d'un régulateur programmable. Un deuxième (petit) élément chauffant sert à moduler la température de l'une des jonctions autour de la température moyenne citée précédemment. L'ordinateur applique et coupe alternativement cette puissance sur le petit réservoir. Le programme est conçu de manière à afficher la modulation de température du petit réservoir qui est de l'ordre de +5°C ou -5°C par rapport à la température de l'autre jonction. Sur la Figure 10-2 est représentée en fonction du temps une évolution type de la température des deux réservoirs ainsi que la température moyenne à laquelle est prise la mesure de la résistivité. Cette méthode de mesure a été élaborée et testée par Vinckel⁶.

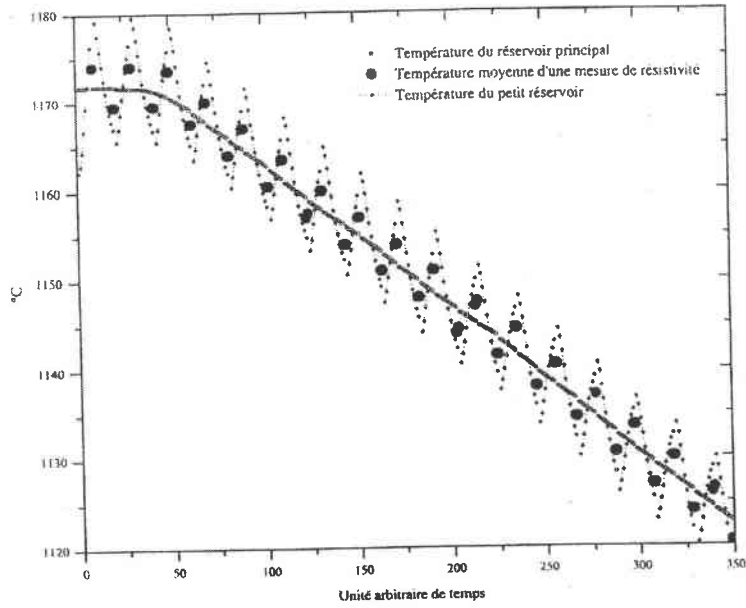


Figure 10-2 : Evolution des températures des différents réservoirs au cours du temps.

2.6.2. MESURE ET MODE OPERATOIRE

- CHAINE DE MESURE

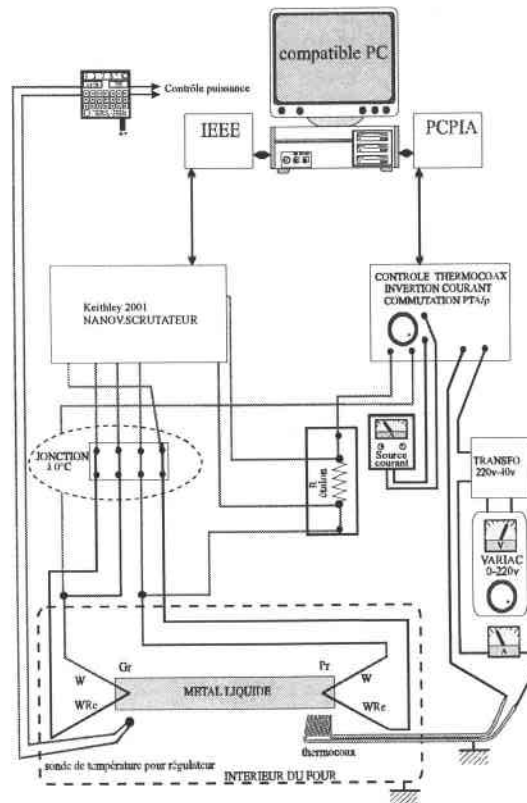


Figure 11-2 : Schéma de la chaîne de mesures.

Les mesures de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique à l'état liquide sont longues et fastidieuses si elles sont faites manuellement. La présence permanente d'un opérateur est obligatoire et la mesure du P.T.A. d'un alliage sur tout le domaine de température peut durer plusieurs jours voire plusieurs semaines. Pour résoudre ce problème, le dispositif complet de mesure a été automatisé par El Bakkali⁹ pour la mesure de la résistivité et par Vinckel⁶ pour la mesure simultanée de la résistivité et du P.T.A.. L'automatisation a permis pour l'utilisateur un gain de temps, de confort et de qualité de mesures. Le nombre de mesures a été considérablement augmenté ce qui permet d'appliquer des méthodes statistiques pour diminuer les incertitudes.

L'ensemble de la chaîne de mesure est représenté sur la (Figure 11-2) et les principaux éléments qu'elle comporte sont :

- un ordinateur qui gère la manipulation, la mémorisation des données et l'affichage des résultats.
 - un générateur de courant continu stabilisé délivrant un courant très stable même lorsque la température de la salle varie.
 - une résistance étalon R_c de 0.1Ω insérée en série avec la résistance à mesurer.
- une jonction de référence (0°C) obtenue en plaçant dans un vase Dewar un mélange de glace fondante et d'eau. Cette jonction, connectée aux fils de thermocouples de notre cellule, est reliée au scrutateur par des fils de cuivre.
- un alternostat 220 V auquel est ajouté un transformateur abaisseur de tension (220 V- 40 V) qui alimente l'élément « thermocoax ».

MODE OPERATOIRE POUR LA CELLULE EN QUARTZ

Après l'étalonnage de la cellule et l'élimination du mercure par distillation sous vide, la manipulation comporte les étapes suivantes :

Introduction du métal solide (bien pesé) dans la cellule.

- Installation de la cellule dans le four de manière à ce que sa partie inférieure se trouve dans la zone de faible gradient thermique (à l'intérieur du four, la cellule est placée dans un tube en acier réfractaire qui a pour rôle l'homogénéisation de la température

au voisinage des thermocouples). Le four, le tube en acier et la gaine du « thermocoax » sont mis à la terre pour éviter les perturbations d'origine électrique constatées sur les mesures du P.T.A.

- Mise sous vide de la cellule et du reste des canalisations, test de l'étanchéité du montage et dégazage du métal. Le four est mis en route une fois que l'on a un bon vide.
- Dès que le métal est fondu (T_{four} supérieurs au point de fusion du métal) et a été dégazé, on applique une pression d'argon. Le métal remonte dans le petit réservoir et le contact électrique est réalisé.
- Lancement du programme de mesure de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique. Nous disposons d'un affichage permanent (sur l'écran) de toutes les informations disponibles est effectué :
 - $V_{13} = f(V_{24})$ (affichage de la valeur et du graphe)
 - $\rho = f(T)$ (affichage de la valeur et du graphe)
 - $S = f(T)$ (affichage de la valeur et du graphe) V_{13}, V_{24} , température du grand réservoir, température du petit réservoir (affichage des valeurs).

MODE OPERATOIRE POUR LA CELLULE EN CERAMIQUE

Le montage de la cellule sur un banc en alumine comporte des phases très délicates. Il faut être en mesure de placer la cellule avec ses électrodes dans une position bien stable. Après avoir mesuré la constante de cellule et éliminer le mercure par distillation, nous devons être capables de réinstaller les électrodes de W/W_{re} à la même position sinon la constante de cellule sera faussée. La manipulation comporte ensuite les étapes suivantes :

- Remise des électrodes sur la cellule dans la même position que pour l'étalonnage.
(voir schéma)
- Fixation de la cellule sur le banc en alumine.
- Introduction du métal solide dans la cellule.

- Installation de la cellule dans le tube en quartz de manière à ce que la cellule se trouve dans la zone de faible gradient thermique (à l'intérieur du four, la cellule est placée dans un tube en quartz qui entre dans un tube en acier réfractaire qui a pour rôle l'homogénéisation de la température au voisinage des thermocouples). Le four, le tube en acier et la gaine du « thermocoax » sont mis à la terre pour éviter les perturbations d'origine électrique constatées sur une mesure du P.T.A.
- Mise sous vide de la cellule et du reste des canalisations, test de l'étanchéité du montage et dégazage. Le four est mis en route une fois que l'on a un bon vide.

Etape 1 : remplissage d'un des réservoirs de métal pur solide (en grain). On commence par une succession de chauffe sous vide pour éliminer toutes les bulles et à une légère inclinaison du four (jusqu'à la température de fusion) et refroidissement jusqu'au remplissage des capillaires. Le premier corps devra avoir une faible tension de vapeur (nécessaire au remplissage des capillaires)

Etape 2 : une fois que les capillaires sont remplis, le rajout d'un autre métal peut se faire sans problème (mais à température ambiante contrairement à la cellule en silice) même s'il possède une forte tension de vapeur. Dans ce cas après avoir vérifié l'étanchéité nous pouvons chauffer sous pression (maximum 2 bars), puisque le contact du métal avec les électrodes est déjà effectué avec le corps pur lors de la première étape.

Etape 3 : une fois la température de fusion de l'alliage atteinte nous effectuons des basculements légers de la cellule pour homogénéiser notre composition (ceci se réalise par un basculement de tout le montage, notre montage repose sur un banc basculant).

Etape 4 : nous lançons à partir de là nos mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu en veillant aux différentes températures des réservoirs.

Avantages : le premier est de pouvoir étudier des corps comme le magnésium au sein de notre laboratoire. Le dispositif devait pouvoir être transposé au cas d'alliage à plus haut point de fusion en remplaçant le tube en quartz par un tube en alumine. Enfin nous avons constaté que ce type de cellule se prêtait assez bien à la solidification sans que la cellule ne casse.

Inconvénients : l'un des deux corps formant l'alliage doit avoir une faible tension de vapeur, pour amorcer les mesures. Cette phase nécessite plusieurs chauffes initiales.

-
- ¹ M. Mayoufi Thèse de doctorat (1985) Université de Metz.
- ² P. Pascal ; Nouveau traité de chimie minérale tome 5 (Masson et Cie Paris (1962) 499.
- ³ A. Bath ; Thèse d'état 1983 Université de Metz
- ⁴ R. B. Roberts, F. Righini et R.C. Compton ; Phil. Mag **B52** 6 (1985) 1147.
- ⁵ N. Cusack et P. Kendall ; Proc. Phys. Soc **72** (1958) 898.
- ⁶ J. Vinckel Thèse de doctorat (1994) Université de Metz.
- ⁷ J.G Gasser Thèse d'état (1982) Université de Metz.
- ⁸ Matériaux réfractaires et céramiques techniques, G. Aliprandi. Editions Septima Paris (1979).
- ⁹ A. El Bakkali Thèse de doctorat (1994) Université de Metz.

3.CHAPITRE 3 : TRANSPORT

ELECTRONIQUE ET COEFFICIENT DE

TEMPERATURE DES METAUX

LIQUIDES PURS : BISMUTH, CUIVRE,

GERMANIUM, MAGNESIUM ET ETAIN

3. CHAPITRE 3 : TRANSPORT ELECTRONIQUE ET COEFFICIENT DE TEMPERATURE DES METAUX LIQUIDES PURS : BISMUTH, CUIVRE, GERMANIUM, MAGNESIUM ET ETAIN	3-1
INTRODUCTION	3-1
3.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX TESTS DE LA RESISTIVITE ET DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU	3-1
3.1.1. LE BISMUTH	3-1
3.1.2. L'ETAIN	3-6
3.1.3. BILAN DU TEST DE LA CELLULE	3-8
3.2. COMPARAISON AVEC LA THEORIE	3-10
3.2.1. LE MAGNESIUM	3-17
3.2.2. L'ETAIN	3-22
3.2.3. LE BISMUTH	3-32
3.2.4. LE GERMANIUM	3-40
3.2.5. LE CUIVRE	3-55
3.3. BILAN THEORIQUE	3-66

3. CHAPITRE 3 : TRANSPORT ELECTRONIQUE ET COEFFICIENT DE TEMPERATURE DES METAUX LIQUIDES PURS : BISMUTH, CUIVRE, GERMANIUM, MAGNESIUM ET ETAIN

INTRODUCTION

Dans une première partie nous présentons les résultats expérimentaux des résistivités et pouvoir thermoélectrique absolu de métaux liquides simples, semi-métaux et nobles comme l'étain, le bismuth, le germanium et cuivre. Dans le cas du bismuth et de l'étain nous avons effectué dans un premier temps, une mesure en montée et en descente de température pour vérifier la bonne tenue des nouvelles cellules en alumine et nitrure de bore, dans un deuxième temps nous comparons ces résultats avec ceux obtenus avec des cellules en quartz. Dans la deuxième partie nous interprétons les propriétés de transport électronique des différents corps purs grâce aux modèles théoriques décrits dans le chapitre 1 (modélisation du potentiel dans la matière) en les comparant aux valeurs obtenues expérimentalement. Le magnésium n'a fait l'objet que d'une étude théorique, tandis que le germanium a été interprété théoriquement pour la résistivité, le pouvoir thermoélectrique ainsi que pour la dépendance en température des propriétés de transport électronique (publication).

3.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX TESTS DE LA RESISTIVITE ET DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU

3.1.1. LE BISMUTH

Nous avons mesuré la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu du bismuth liquide du point de fusion jusqu'à environ 1100°C. Les mesures ont été réalisées dans

deux types de cellules. La première en silice et la deuxième en céramique décrite au chapitre 2. Nous représentons sur la Figure 1-3 la résistivité du bismuth mesurée dans la cellule en quartz. La courbe obtenue en fonction de la température pour le bismuth liquide se met sous la forme d'un polynôme de second degré :

$$\rho = 112.84 + 51.52 \times 10^{-3} T_C + 2.17 \times 10^{-6} T_C^2 ; (\rho_{950^\circ\text{C}} = 163.73 \mu\Omega.\text{cm}).$$

Nos mesures sont en bon accord avec celles obtenues par Gasser¹, Matuyama² et Ohno-Tamaki³. La différence entre leurs résultats et les nôtres ne dépasse pas 1% . Les résultats (sans électrode) de Tomlinson et Lichter⁴ sont voisins des nôtres à 300°C mais l'écart augmente pour atteindre environ 2.5 % à 500°C. Les résistivités de Takeuchi-Endo⁵ (sans électrodes) sont supérieures aux nôtres, l'écart est faible à basse température mais atteint 4 % à 800°C. Les mesures (sans électrodes) de Roll et Motz⁶ sont supérieures aux nôtres de 2.5 % (Figure 1-3).

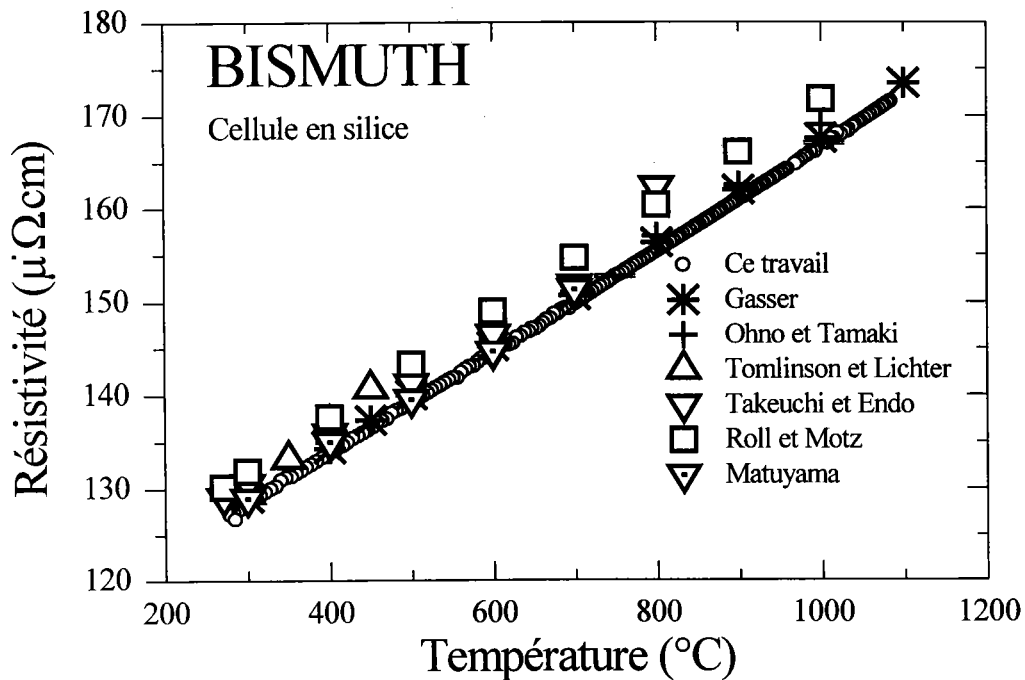


Figure 1-3 : résistivité du bismuth liquide avec une cellule en silice.

Avec la cellule en nitrure de bore Figure 2-3, la courbe de résistivité en fonction de la température est de la forme :

$$\rho = 115.57 + 4.62 \times 10^{-2} T_C + 4.14 \times 10^{-6} T_C^2 ; (\rho_{950} = 163.19 \mu\Omega.cm).$$

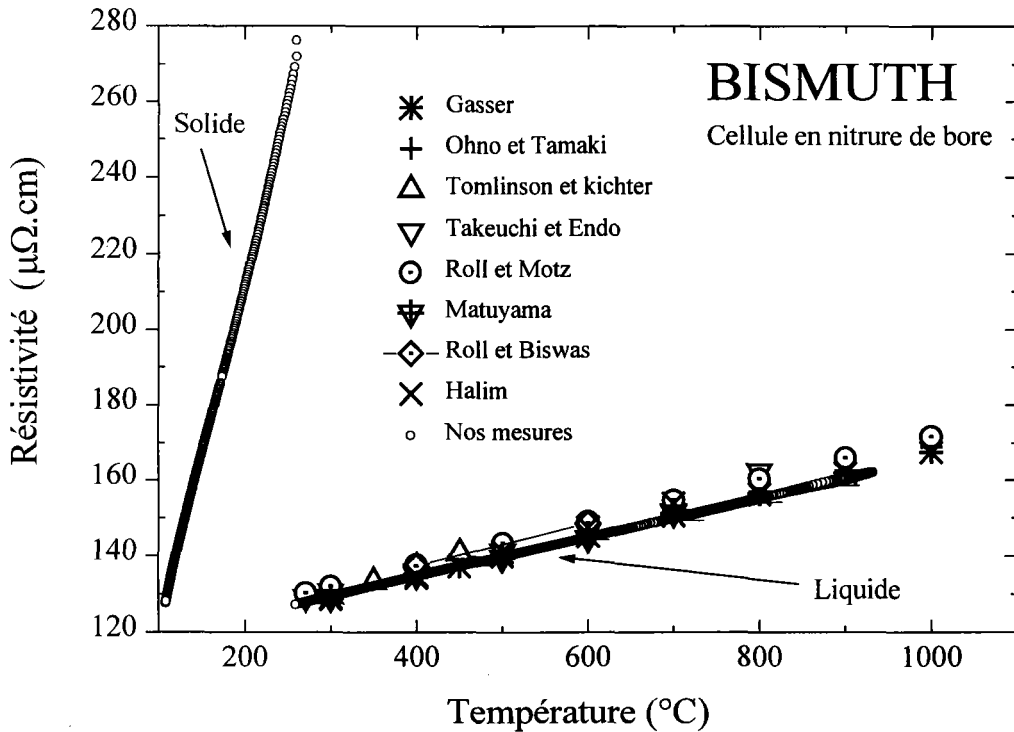


Figure 2-3 : résistivité du bismuth liquide et solide avec une cellule en nitrure de bore.

La différence n'excède pas 1%. Nous remarquons que la différence entre nos deux séries de mesures sur le bismuth liquide est de $0.54 \mu\Omega.cm$ à $950^\circ C$. Cette valeur correspond à une différence de 0.33%. Elle est due à la dilatation de la cellule. La valeur obtenue avec la correction est donc $163.19 \pm 1.5 \mu\Omega.cm$. La dilatation de la cellule en alumine engendre bien une erreur de 1% comme nous l'avons signalé au chapitre 2. Cette différence reste négligeable. Notons que la bibliographie présente rarement la résistivité proche du point de fusion.

Pour pouvoir comparer les résultats des pouvoirs thermoélectriques absolus des autres auteurs aux nôtres il est préférable de discuter des corrections à apporter. En effet certains auteurs ont pris comme référence Cusack et Kendall alors que la nouvelle échelle est celle de Roberts (vu au chapitre 2). L'écart entre les deux échelles $S(W/Roberts)-S(W/Cusack)$ en fonction de la température est représenté sur la Figure 3-3. Dans le Tableau 1-3 se trouve les coefficients du polynôme de correction.

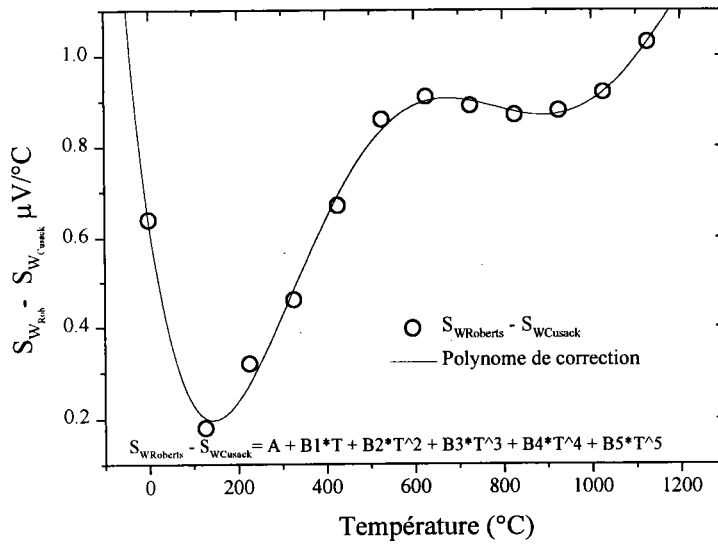


Figure 3-3 : Comparaison des valeurs de Roberts et de Cusack.

Paramètre	A	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
Valeur ($\mu V/^\circ C^2$)	0.637	-0.007	3.690 ^E -5	-6.426 ^E -8	4.719 ^E -11	-1.240 ^E -14

Tableau 1-3 : paramètres de corrections entre l'échelle de Roberts et de Cusack.

Les résultats expérimentaux du pouvoir thermoélectrique absolu du bismuth ont été réalisés simultanément à ceux de la résistivité dans une cellule en nitrure de bore. Le polynôme de la courbe en fonction de la température peut se mettre sous la forme :

$$S = -1.338 + 16.248 \times 10^{-4} T_C - 2.051 \times 10^{-6} T_C^2 .$$

Les mesures sont similaires à ceux obtenus par Vinckel⁷ et Halim⁸, et sont très proches avec ceux de Tougas⁹, Marwaha¹⁰ et Favier¹¹ mais ces derniers auteurs ont pris comme référence Cusack. Nous corrigeons les valeurs de Marwaha par le polynôme de correction déterminé dans le paragraphe précédent. Les trois valeurs passent de $-0.8 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$, $-1 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ et $-1.4 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ à des valeurs corrigées $-0.38 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$, $-0.23 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ et $-0.5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ (noté Marwaha corrigé sur la Figure 4-3). L'écart avec les résultats de Vinckel augmente avec la température jusqu'à $+0.05 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ à 900°C . Nous estimons l'erreur de mesure due à l'étalonnage et à la dispersion des points à $\pm 0.5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Nous représentons cette erreur sur la Figure 4-3 par une barre d'incertitude sur les mesures.

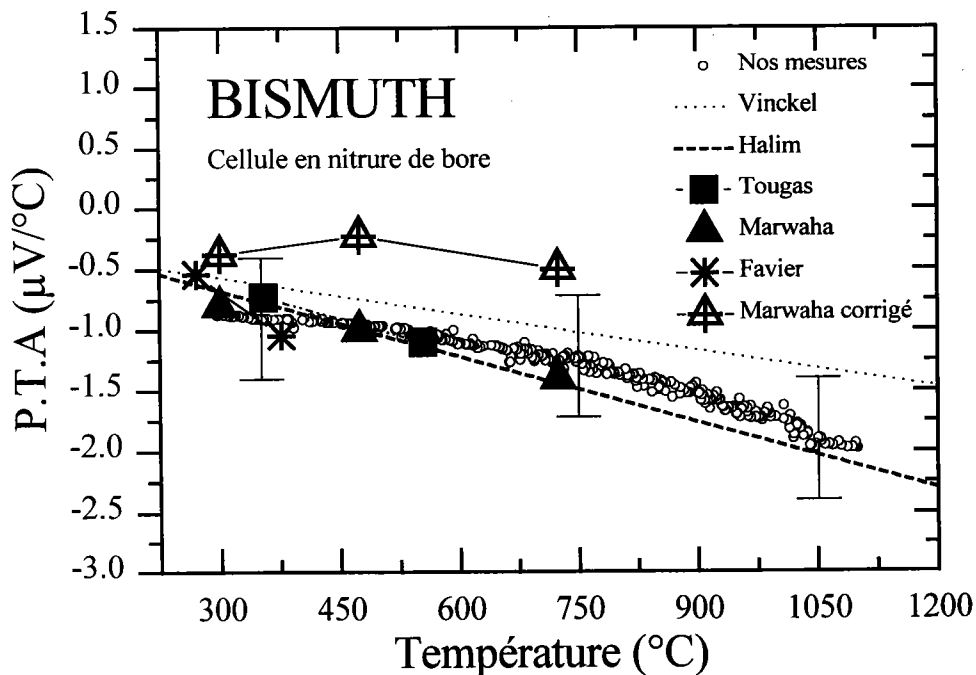


Figure 4-3 : pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de la température du bismuth liquide.

3.1.2. L'ETAIN

La mesure de la résistivité de l'étain à l'état liquide a été faite dans une cellule en nitrure de bore jusqu'à environ 900°C. L'objectif de la mesure est de continuer à tester la cellule en nitrure de bore. Les mesures portent cette fois sur la résistivité et sur le pouvoir thermoélectrique absolu. La Figure 5-3 montre que la mesure de résistivité en montée et en descente de température sont confondues et qu'il n'y a pas de dispersion anormale des mesures.

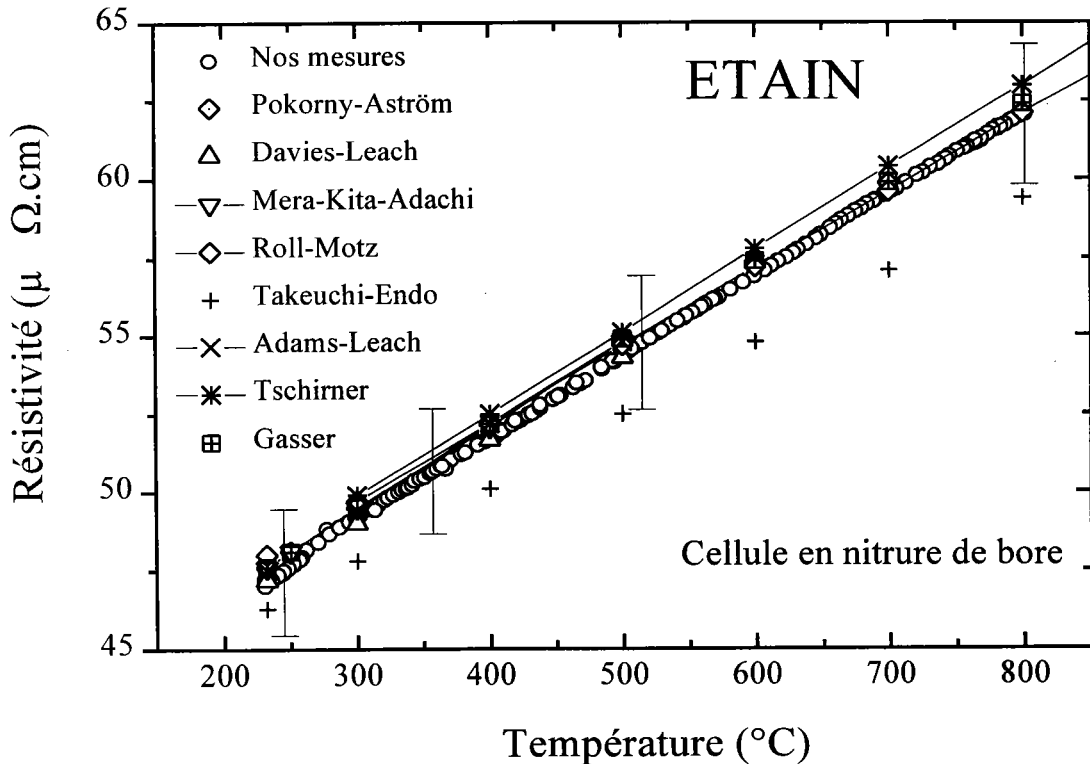


Figure 5-3 : résistivité en fonction de la température de l'étain liquide.

On peut approximer cette courbe par une fonction linéaire de la température, qui peut se mettre sous la forme : $\rho = 41.441 + 0.026T_C$.

Si l'on considère la dilatation de la cellule comme pour le bismuth, la mesure de la résistivité évolue vers une valeur approchant de $64.66 \pm 2.5 \mu\Omega.cm$ à $900^\circ C$. Cette erreur supplémentaire de mesure est plus importante dans le cas du nitrure de bore que pour l'alumine. Ainsi nous pouvons corriger l'effet de la diminution de la résistance due à la dilatation. Les barres d'incertitudes à l'échelle et les résistivités électriques de l'étain sont représentées sur la Figure 5-3. Les valeurs obtenues par d'autres auteurs (Figure 5-3) sont en excellent accord avec les nôtres, la plus grande différence apparaît avec Takeuchi-Endo¹² qui est de l'ordre de $3\mu\Omega.cm$ à $700^\circ C$. Tous ces résultats ont été obtenus par des méthodes avec électrodes. En comparant ceux de Gasser¹ la différence n'excède pas $0,2\mu\Omega.cm$ sans correction de nos valeurs, avec la correction elles sont alors confondues et même avec ceux de Pokorny. En fait nos mesures restent en considérant ou pas la dilatation dans un domaine plus que raisonnable.

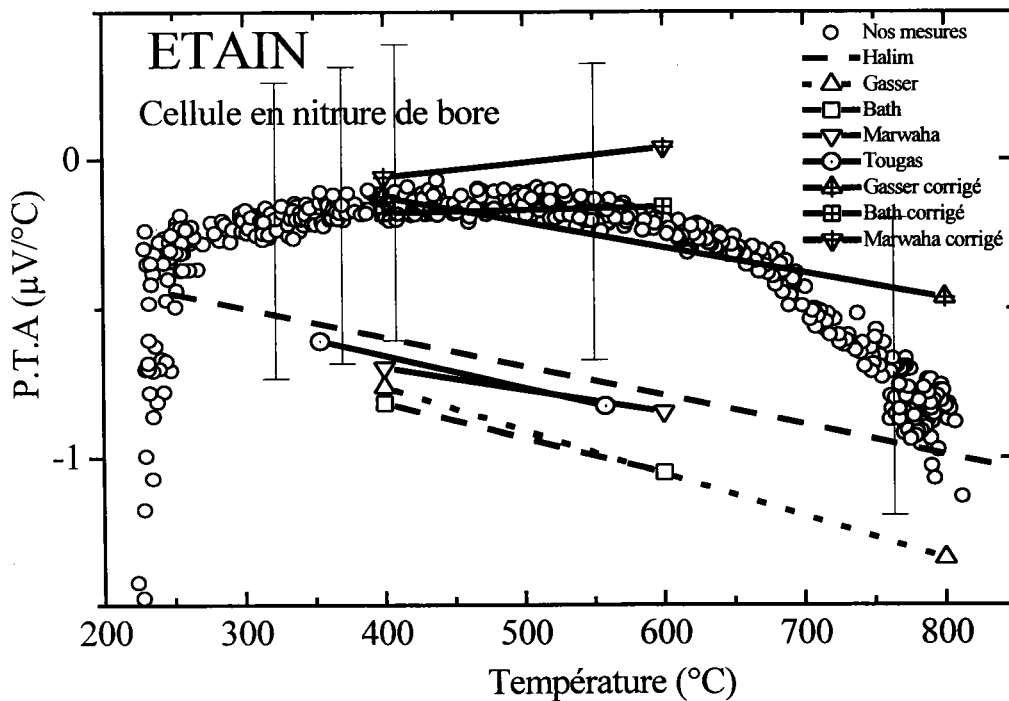


Figure 6-3: pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de la température de l'étain liquide.

Plusieurs travaux ont porté sur le P.T.A. de l'étain liquide comme ceux de Marwaha¹³ à 357°C, Tougas¹⁴ à 557°C, Halim⁸, Gasser¹ et Bath¹⁵. Les résultats expérimentaux des différents auteurs et les nôtres sont reportés sur la Figure 6-3. La courbe des moindres carrés qui passe au mieux par nos points expérimentaux est:

$$S = -0.401 - 5.851 \times 10^{-4} T_C + 6.010 \times 10^{-6} T_C^2 - 7.581 \times 10^{-9} T_C^3.$$

Nos résultats sont situés à $0.25 \mu V / ^\circ C$ au-dessus des valeurs de Tougas et Marwaha (ce dernier a utilisé la méthode des grands ΔT et a pris le cuivre comme métal de référence) et à moins de $0.5 \mu V / ^\circ C$ au-dessus de celles de Bath et de Gasser (référence de Cusack). Cette différence diminue à partir de $700^\circ C$, cependant le changement d'échelle de référence conduit à un décalage de $0.32 \mu V / ^\circ C$ à $250^\circ C$ et de $0.88 \mu V / ^\circ C$ à $800^\circ C$ (correction Figure 6-3), ce qui rapproche les courbes expérimentales de Bath et Gasser. Si on corrigeait les valeurs de Marwaha et Tougas par rapport à Roberts toutes les mesures seraient ramenées à une valeur qui ne différencierait pas plus de $0.2 \mu V / ^\circ C$ environ, à toutes les températures. En ce qui concerne les valeurs de Halim (qui a utilisé la même référence), elles sont proches des nôtres. L'écart entre les deux résultats diminue lorsque la température augmente.

3.1.3. BILAN DU TEST DE LA CELLULE

Au vu des résultats obtenus pour les deux corps purs présentés au paragraphe 3.1.1 et 3.1.2 et de leur comparaison avec ceux des autres auteurs cités, nous pouvons conclure que nos cellules en alumine ou nitrure de bore sont parfaitement adaptées à la mesure des propriétés de transports électroniques de métaux liquides. D'autres corps purs ont été testés comme le cuivre, et le germanium mais il ne nous est pas paru nécessaire de les présenter puisque les mesures de transport électronique de résistivité et de P.T.A ont déjà été effectuées de nombreuses fois.

La dilatation de la cellule, à notre avis ne doit pas être pris en compte dans le cas de la silice et de l'alumine. Notons, que sur les courbes de résistivité des figures précédentes les barres d'erreurs correspondantes à la dilatation de la cellule en quartz ou en alumine ne

sont pas visibles (ce n'est pas un oubli). Cependant pour le nitrure de bore, elles apparaissent clairement et il faudra en tenir compte si cela s'avère nécessaire par la suite, surtout dans le cadre de comparaison de résultats avec d'autres auteurs. Nous avons donc pris le soin de noter sur les figures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de la température des alliages étudiés le type de cellule que nous utilisons pour chaque concentration.

3.2. COMPARAISON AVEC LA THEORIE

L'approche des électrons libre et de la théorie du pseudopotentiel (Ziman 1961, Bradley et al. 1962, Faber et Ziman 1965) permet de donner une bonne description des résistivités et des pouvoirs thermoélectriques pour les métaux purs et alliages simples (Ashcroft et Lekner 1966). Des calculs raisonnables sont également obtenus pour des métaux polyvalents comme le mercure, thallium ou le plomb (Evans 1970 ;1971). Ces calculs suivent le modèle de Ziman qui reste le plus adéquat pour décrire les propriétés des métaux simples. Ce modèle en reste n'est pas approprié aux métaux nobles et de transitions dans lesquels apparaissent des électrons d dans la bande de conduction compliquant ainsi les calculs. Harrison¹⁶ (1969) indique une méthode plus fructueuse basé sur la structure de bande des solides et l'utilisation des déphasages du potentiel de muffin tin pour caractériser les propriétés atomiques. Quelques résultats préliminaires utilisant les potentiels de muffin tin ont été donnés pour les métaux purs de transition par Evans et al¹⁷ (1971) et pour les métaux nobles par Dreirach¹⁸ (1971). Pour chaque métal liquide pur étudié, nous avons calculé les déphasages en utilisant les fonctions de corrélation de paires $g(r)$ expérimentales disponibles dans la littérature pour construire le potentiel de muffin tin.

Pour les corps, magnésium, étain, bismuth, et cuivre, nous avons utilisé les facteurs de structure expérimental de Waseda¹⁹ et ceux de Bellissent²⁰ pour le germanium. Ces fonctions expérimentales sont données à un nombre restreint de températures ce qui

nous limitera dans le choix des températures de calculs. Pour le germanium nous disposons de données suffisamment précises à deux températures, 950 et 1200°C pour des calculs de coefficient de température.

Les mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique des corps purs cuivre et germanium n'ont pas été présentés dans ce travail puisqu'ils ont fait l'objet d'étude antérieure au sein du LPLI. Cependant une interprétation théorique par des calculs de résistivité et de pouvoir thermoélectrique de tous les corps constituant les alliages est nécessaire pour la compréhension des transports électronique dans les alliages.

Nous construisons grâce à la méthode de Mukhopadhyay soit des potentiels de « pseudoatomes neutres » soit des potentiels d'ions additionnés d'une contribution des électrons de conduction (méthode de Ratti). Dans le premier cas, le numéro atomique du corps étudié intervient pour construire le potentiel dû au noyau et la contribution des électrons au potentiel de Hartree-Fock. Dans le deuxième cas (ion), le potentiel dû au noyau est le même, mais on ne tient plus compte maintenant que des électrons de cœur. On ajoute le potentiel dû aux électrons de conduction. Ce dernier est d'abord calculé dans l'espace réciproque où il est exprimé en fonction de la fonction diélectrique statique. Nous utilisons les deux approches décrites par Makradi et al.²¹. Dans l'approche du pseudoatome neutre, nous avons calculé la contribution d'échange et de corrélation $[V_{\text{exc}}(r)]$ en utilisant les formules proposées par Slater ($\alpha=1$) et Kohn-Sham ($\alpha=2/3$) reportées dans la formule 2²¹ de Makradi et al. Cette expression ne tient pas suffisamment compte de la corrélation. Nous avons ajouté une contribution (formule 3)²¹ sur la base d'un article de Robinson et al.²². De façon alternative nous avons aussi utilisé la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) en décrivant la contribution d'échange et de corrélation par les approches LDA, GGA-PW91, GGA-PBE96 introduite, au premier chapitre. Nous utilisons aussi l'approche de Ratti²³ (potentiel ionique) associé à l'expression de Slater de la contribution d'échange et de corrélation.

Nous avons tracé les résistivités et les P.T.A en fonction de l'énergie des corps purs étudiés. Sur ces courbes, un trait horizontal indique la valeur de la résistivité

expérimentale. Des points permettent de repérer les valeurs de la résistivité et du P.T.A calculés à l'énergie de Fermi dans les différentes configurations étudiées.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'interprétation des propriétés électroniques des métaux liquides dans le cadre de la théorie de Ziman. Dans ces études on trouve toujours le calcul de la résistivité, mais très rarement celui du pouvoir thermoélectrique. Ceci est dû au fait que l'accord avec l'expérience est généralement meilleur pour la résistivité que pour le P.T.A mais aussi aux difficultés de calcul de cette grandeur. Le P.T.A est exprimé en fonction de la dérivée de la résistivité en fonction de l'énergie. Les expressions doivent par conséquent introduire explicitement la dérivée par rapport à l'énergie des déphasages ou des paramètres des modèles de potentiel à l'énergie de Fermi. Ceci a été réalisé avec des modèles de potentiel par Hallers et al.²⁴, mais jamais avec les déphasages. Les corps purs étudiés se prêtent mal à un calcul par des pseudopotentiels. J. Vinckel, J. Hugel et J-G Gasser²⁵ ont publié un article incluant une expression du P.T.A des alliages en fonction de leurs déphasages et de la dérivée par rapport à l'énergie des déphasages à l'énergie de Fermi. Nous utilisons la méthode de Vinckel et al.²⁵.

Compte tenu de la complexité et de l'imbrication des différentes approches utilisées dans le cadre de ce travail il nous semble utile de procéder à un effort de classification des différentes approches. Nous pouvons hiérarchiser le problème de la manière suivante :

- Calcul d'un potentiel par différentes méthodes.

Chaque potentiel est fonction de r entre 0 et le rayon de muffin tin. Il est constant (potentiel de muffin tin zéro MTZ) entre le rayon de muffin tin et le rayon de Wigner-Seitz. A chaque potentiel on associe les déphasages d'un électron diffusé par ce potentiel en fonction de l'énergie de l'électron par rapport au potentiel de muffin tin zéro MTZ.

La culture du groupe « métaux liquides » est de faire des mesures aussi précises que possible de la résistivité et du P.T.A avec une précision de l'ordre de 0.2% (dépendant des cellules) pour la résistivité et une précision de l'ordre de $0.3\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ pour le P.T.A. Ces propriétés sont interprétées sans complaisance par les formalismes existants qui sont

soumis à une critique sévère. Ainsi des théories qui semblaient bien établies ont été discutées et remises en question. Les incohérences sont soulignées. Une bonne théorie doit expliquer simultanément plusieurs propriétés : résistivité, P.T.A, dépendance en température de la résistivité et du P.T.A pour différents métaux et alliages.

Dans une première étape on construit un potentiel atomique suivant la méthode de Hartree-Fock décrite par Herman-Skillman (chapitre 1). Une correction à grande distance peut être utilisée.

Différentes familles de calculs ont été développées :

➤ Approche du pseudoatome neutre avec

Le terme d'échange de Slater

Le terme d'échange de Slater et la correction d'échange de Robinson

➤ Approche du pseudoatome neutre avec

Le terme d'échange de Kohn-Sham

Le terme d'échange de Kohn-Sham et la correction d'échange de corrélation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), approximation locale de la densité (LDA).

La correction précédente à laquelle on ajoute l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdiew et Wang (1991).

La correction du gradient généralisé (GGA) de Perdiew, Burke and Ernzerhof (1996).

➤ Approche de Ratti

On ne raisonne plus sur le potentiel d'un pseudoatome neutre mais sur celui d'un ion auquel on rajoute le potentiel dû aux électrons et exprimé en fonction de la fonction diélectrique statique $\epsilon(q)$. Dans notre travail nous en avons utilisées trois, la fonction diélectrique LDA²⁶ (ne pas confondre avec l'approche LDA décrite précédemment), la fonction diélectrique de Vashista-Singwi²⁷ ainsi que celle d'Ichimaru-Utsumi²⁸.

Dans chaque cas précédent nous pouvons rajouter la correction de Robinson indiquée plus haut.

- Calcul de la résistivité en fonction de l'énergie.

Pour un potentiel donné (et des déphasages donnés) on détermine une courbe de la résistivité en fonction de l'énergie et du P.T.A en fonction de l'énergie. La résistivité est une fonction de deux variables le vecteur d'onde k et l'énergie E . Trois échelles d'énergie sont utilisées. La première a pour origine l'énergie nécessaire pour mettre un électron à l'infini avec une vitesse nulle. C'est une échelle absolue. La seconde a pour référence l'énergie de muffin tin zéro. La troisième a pour origine le fond de bande. Dans la matrice t intervient l'énergie par rapport à l'énergie de muffin tin zéro. Dans la relation entre E et k intervient l'énergie de fond de bande. En conséquence, pour chaque énergie E_B on aura une courbe $\rho(E)$ et $S(E)$. L'un des problèmes sera de savoir comment déterminer l'énergie de fond de bande E_B . La méthode la plus fréquemment utilisée est celle qui consiste à utiliser une formule due à Ziman décrite précédemment. Dans certains cas, elle ne donne pas de solution. Dans le cadre de ce travail nous avons, pour la première fois à notre connaissance, utilisé des données expérimentales pour déterminer la valeur de E_B . Dans l'approche d'Esposito on prend $E_B=0$. Dans l'approche de Makradi on ajuste de façon autocohérente le potentiel de muffin tin zéro pour obtenir $E_B=0$.

- Détermination de l'énergie de Fermi.

Les propriétés de transport électronique correspondent à la diffusion des électrons à l'énergie de Fermi par le potentiel considéré. Le problème clé est de déterminer l'énergie de Fermi sur la courbe $\rho(E)$ et $S(E)$. Plusieurs approches ont été utilisées. L'énergie de Fermi est en général calculée par rapport au fond de bande. L'approche de Dreirach et al.²⁹ consiste à postuler que la bande est une bande d'électrons libres. Elle correspond à une densité d'état d'électrons libres dont le potentiel de fond de bande est décalé de E_B par rapport au potentiel de muffin tin zéro (Figure 7-3).

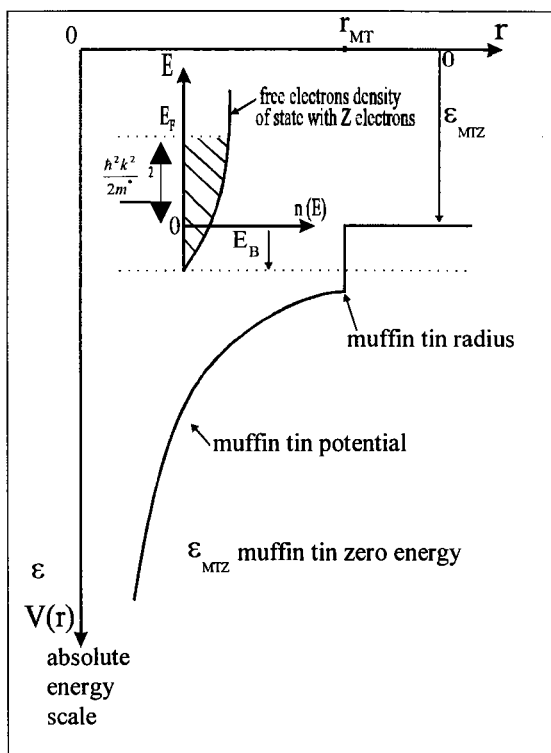


Figure 7-3 : Détermination de l'énergie de Fermi suivant la méthode de Dreirach¹⁸.

Le problème est de savoir combien d'électrons libres apporte chaque atome. Ce problème se pose pour les métaux de transition et nécessite un choix ($3d^6 4s^1$ pour le manganèse ou $3d^5 4s^2$?). Il en est de même pour les semi-métaux tels le bismuth ou des expériences de photoémission X et UV indiquent que la bande s est séparée de la bande p. Dans cette hypothèse le bismuth aurait trois électrons de conduction et non cinq. L'approche d'Esposito et al.³⁰ consiste à remplir la bande par le nombre total d'électrons par atome des trois « types » d'électrons s, p et d. Ainsi le cuivre aurait 11 électrons, le zinc 12. Cette approche d'Esposito nécessite de pouvoir calculer la densité d'états, postule que l'énergie de fond de bande coïncide avec le potentiel de muffin tin zéro et que la densité d'états d'électrons libre est corrigée grâce à la formule de Lloyd³¹. Cette configuration est représentée sur la Figure 8-3 d'après la représentation de Makradi et al.²¹.

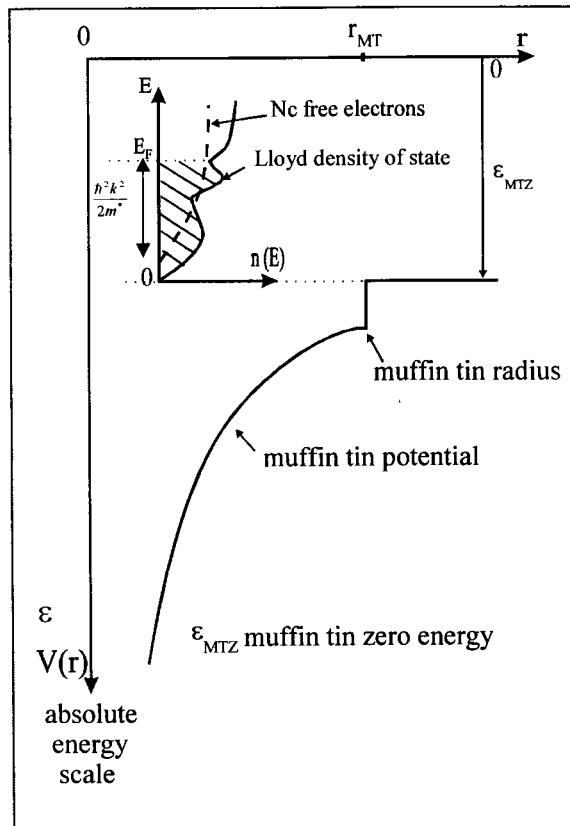


Figure 8-3 : Détermination de l'énergie de Fermi suivant la méthode d'Esposito et al.

Autres corrections.

Dans la littérature on trouve parfois d'autres corrections au calcul de l'énergie de Fermi. Certaines d'entre elles nous semblent parfois arbitraires et jouer le rôle de paramètre d'ajustage pour faire coller la théorie à l'expérience. C'est le cas de l'utilisation d'une masse effective de densité d'états dont certains auteurs utilisent des valeurs déterminées dans le cadre de structure de bande du solide. Cette correction peut parfois être justifiée dans la mesure où elle est déterminée par l'expérience, notamment par le rapport entre la densité d'état expérimentale au niveau de Fermi, divisée par la densité d'états d'électrons libres.

3.2.1. LE MAGNESIUM

- Approche d'Esposito $E_B=0$, calcul de la résistivité et du P.T.A

Les fonctions de corrélation de paire $g(r)$ et les facteurs de structure $a(q)$ sont donnés à 880°C, les différents déphasages en fonction de l'énergie ont été déterminés à cette température et sont tracés sur la Figure 9-3.

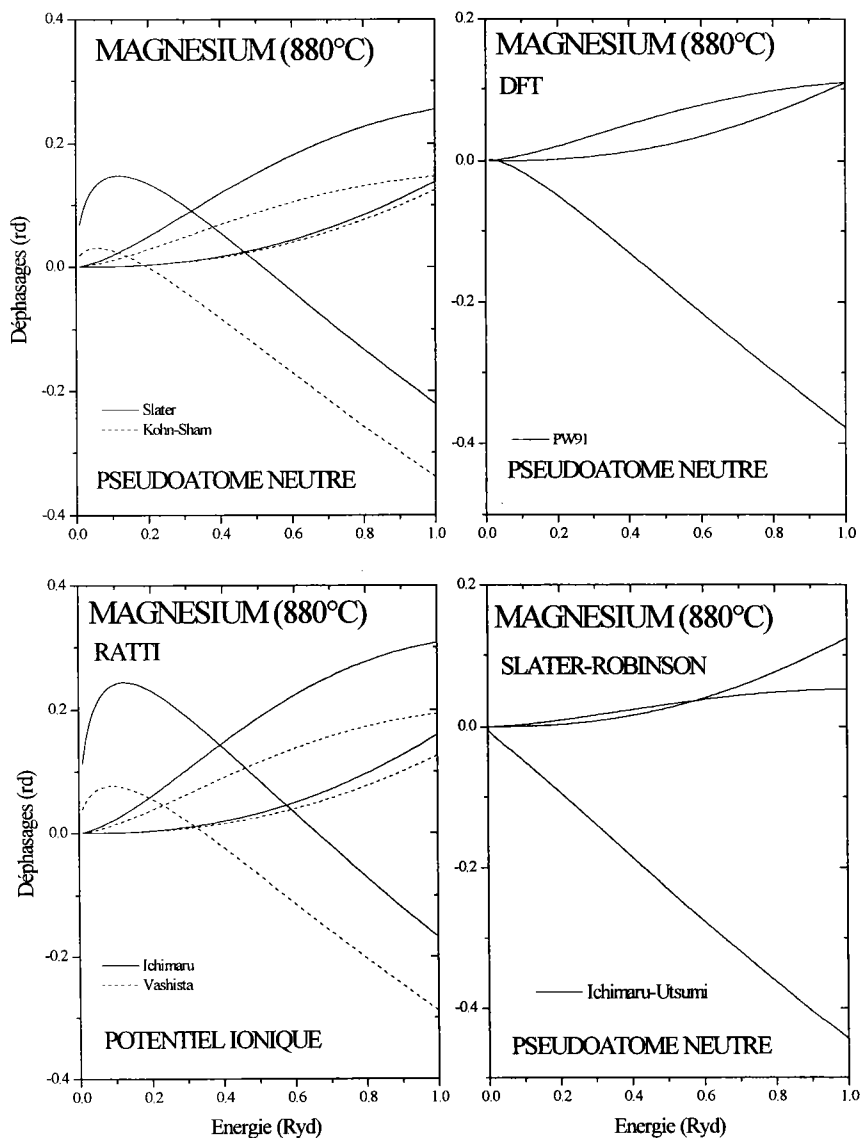


Figure 9-3 : déphasages du magnésium liquide en fonction de l'énergie à 880°C.

Nous avons représenté la résistivité en fonction de l'énergie sur la Figure 10-3 dans les six cas de figure considérés et le P.T.A en fonction de l'énergie sur la Figure 11-3.

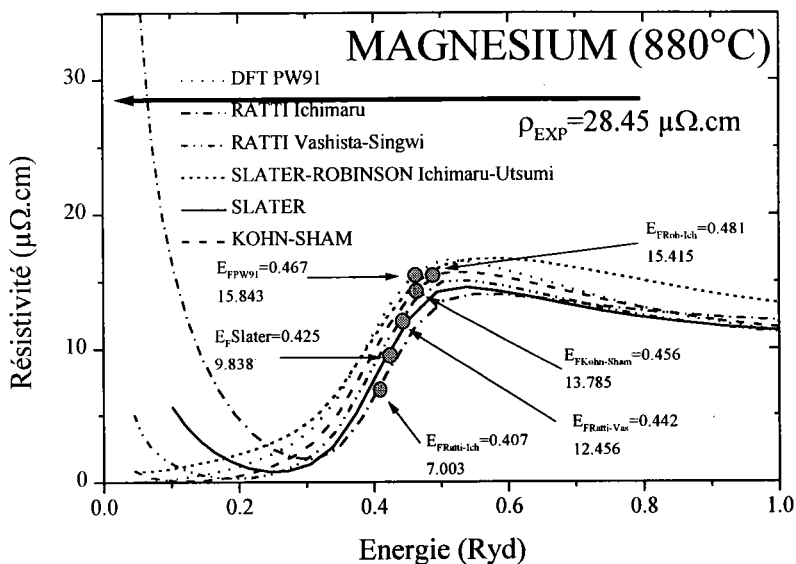


Figure 10-3 : résistivité du magnésium liquide en fonction de l'énergie calculé dans six cas de figure (Approche d'Esposito).

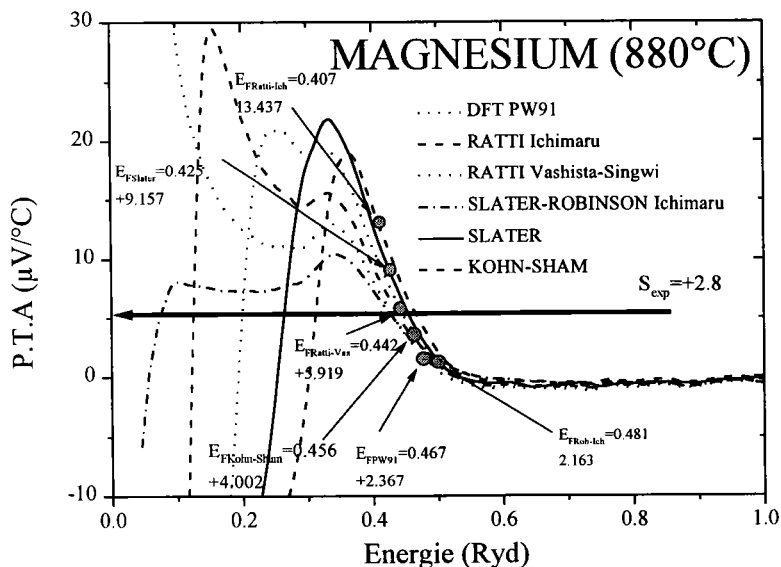


Figure 11-3: P.T.A du magnésium liquide en fonction de l'énergie calculé dans six cas de figure (Approche d'Esposito).

La différence entre les différents termes d'échange-corrélation de la DFT est minime, les courbes sont presque confondues c'est pour cela que nous avons représenté que les résultats obtenus dans le cadre de l'approximation de la GGA-PW91. Les valeurs des énergies de Fermi, des valences effectives, des résistivités et des P.T.A sont reportées dans le Tableau 2-3 dans le cadre de l'approche d'Esposito. Nous comparons nos calculs avec les valeurs expérimentales obtenues par Enderby³²⁻³³.

Magnésium (880°C) (3s ²)		Z=2		ρ_{cal} ($\mu\Omega.cm$)	S_{cal} ($\mu V / ^\circ C$)	ρ_{exp} ($\mu\Omega.cm$)	S_{exp} ($\mu V / ^\circ C$)
		E_F	N_c				
Slater		0.425	1.67	9.34	9.16	28.45 ³²	2.79 ³³
Kohn-Sham		0.456	1.85	13.78	4.00		
DFT-PW91		0.467	1.92	15.84	2.37		
Ratti	Ichimaru	0.407	1.56	7.00	13.47		
	Vashista-Singwi	0.442	1.77	12.45	5.92		
Slater-Robinson	Ichimaru-Utsumi	0.481	2.01	15.42	2.16		

Tableau 2-3: Energies de Fermi, valences effectives, résistivité et P.T.A du magnésium à 880°C avec l'approche d'Esposito.

Les calculs de la résistivité donnent des valeurs inférieures à la valeur expérimentale quelque soit le calcul utilisé. Le meilleur résultat est obtenu dans le cadre de la DFT avec la correction de gradient GGA-PW91.

- Approche de Dreirach $E_B \neq 0$, résistivité et P.T.A

Aucun calcul de l'approche précédente ne permet d'obtenir un résultat satisfaisant. L'approche d'Esposito suppose que la bande de conduction ajuste (par sympathie !) le fond de bande sur l'énergie de muffin tin zéro MTZ. C'est une simplification de calcul qui n'a pas de fondement théorique. Si l'on utilise la méthode Ziman pour calculer E_B on

obtient une valeur négative de -0.14 Ryd et les courbes de résistivité en fonction de l'énergie sont encore plus basses que celles obtenues dans l'approche d'Esposito. Ceci nous conduit à nous interroger (pour la première fois à notre connaissance) sur l'exactitude du calcul de E_B par l'approche de Ziman et à proposer une approche alternative. Dans le cas du magnésium, dont la densité d'état est très proche de celle d'électrons libres, nous connaissons l'énergie nécessaire pour arracher un électron et le mettre à l'infini. Elle est pour le solide de 0.27 Ryd. La largeur de la bande de conduction (hypothèse d'électrons libres) est de 0.48 Ryd. Le fond de la bande de conduction est par conséquent à -0.75 Ryd de l'énergie de référence. Le calcul du potentiel de muffin tin zéro (MTZ) indique selon les potentiels une valeur moyenne de -0.96 Ryd. Le fond de bande est donc situé à $+0.21$ Ryd au-dessus du potentiel de muffin tin et la formule de Ziman est ici en défaut. L'énergie de Fermi est alors de 0.69 Ryd par rapport au MTZ avec la méthode de Dreirach¹⁸. Les courbes de résistivité et de P.T.A en fonction de l'énergie sont tracées sur la Figure 12-3 et la Figure 13-3. Les résistivités et P.T.A à l'énergie de Fermi sont reportées dans le Tableau 3-3.

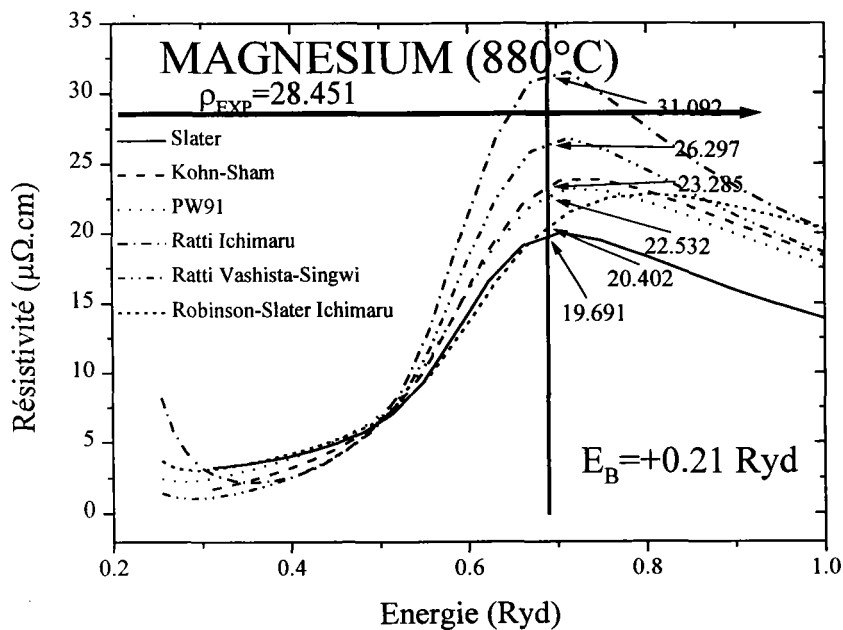


Figure 12-3 : résistivité du magnésium liquide en fonction de l'énergie calculé dans six cas (Approche de Dreirach).

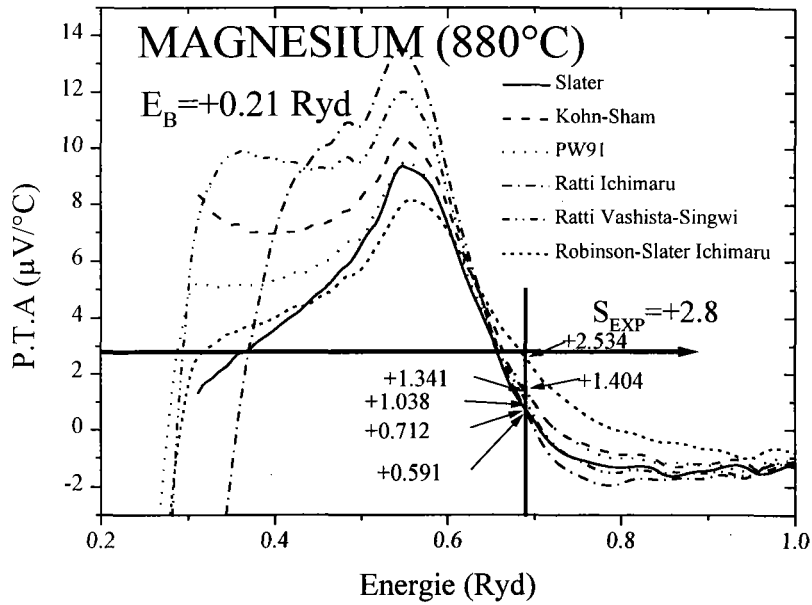


Figure 13-3 : P.T.A du magnésium liquide en fonction de l'énergie calculé à $E_B = +0.21$ Ryd (Dreirach) pour tous les modèles de calculs.

Magnésium (880°C) ($3s^2$) $Z=2$ $E_F=0.69$	ρ_{cal} ($\mu\Omega.cm$)	S_{cal} ($\mu V / ^\circ C$)	ρ_{exp} ($\mu\Omega.cm$)	S_{exp} ($\mu V / ^\circ C$)
Slater	19.70	+0.71	28.45 ³²	+2.79 ³³
Kohn-Sham	23.29	+1.34		
DFT-PW91	22.53	+1.40		
Ratti Ichimaru	31.09	+0.60		
Ratti Vashista-Singwi	26.30	+1.04		
Robinson (Slater) Ichimaru	20.40	+2.53		

Tableau 3-3: Energies de Fermi (Dreirach), résistivité et P.T.A du magnésium à 880°C.

L'accord avec l'expérience dans ce cas est meilleur pour l'ensemble des calculs, si nous les comparons aux résultats obtenus dans le cadre de l'approche d'Esposito. Le meilleur résultat de résistivité est obtenu par l'approche de Ratti, le meilleur de P.T.A par l'approche de Slater corrigé par Robinson. Le calcul PW91 est un bon compromis entre la résistivité et le P.T.A.

Le signe du P.T.A est correct dans tous les cas de figure.

3.2.2. L'ETAIN

Hafner³⁴ a calculé les structures électroniques des métaux liquides polyvalents. La densité d'états du germanium de l'étain et du plomb a été mesurée par Indlekofer³⁵. Les calculs d'Hafner de densité d'états conjointement aux mesures d'Indlekofer montrent un pseudo-gap représenté sur la Figure 14-3. La densité d'états est différente de celle des électrons libres. La densité d'état à l'énergie de Fermi est relativement voisine de celle des électrons libres dans les calculs d'Hafner. Elle en diffère sensiblement dans l'expérience d'Indlekofer. D'après le tableau VI de la thèse d'Indlekofer, la densité d'état à l'énergie de Fermi pour l'étain est de 0.82 états/eV/atome alors que pour une bande de 4 électrons libres elle est de 0.61. Pour le germanium que nous traiterons plus loin, les valeurs sont respectivement de 0.70 et de 0.50.

Al			
0.47 (0.42)			
Ga		Ge	
0.44 (0.42)		0.70 (0.50)	
In		Sn	
0.61 (0.54)		0.82 (0.61)	
Hg	Tl	Pb	Bi
0.29 (0.44)	0.57 (0.57)	0.54 (0.66)	0.73 (0.74)

Tableau 4-3 : « photoemission density of states at Fermi energy (states/eV/atom) for liquid metals. In parentheses : free electron density of states at Fermi energy ($N(E_F)_{FEM}$) » d'après Indlekofer.

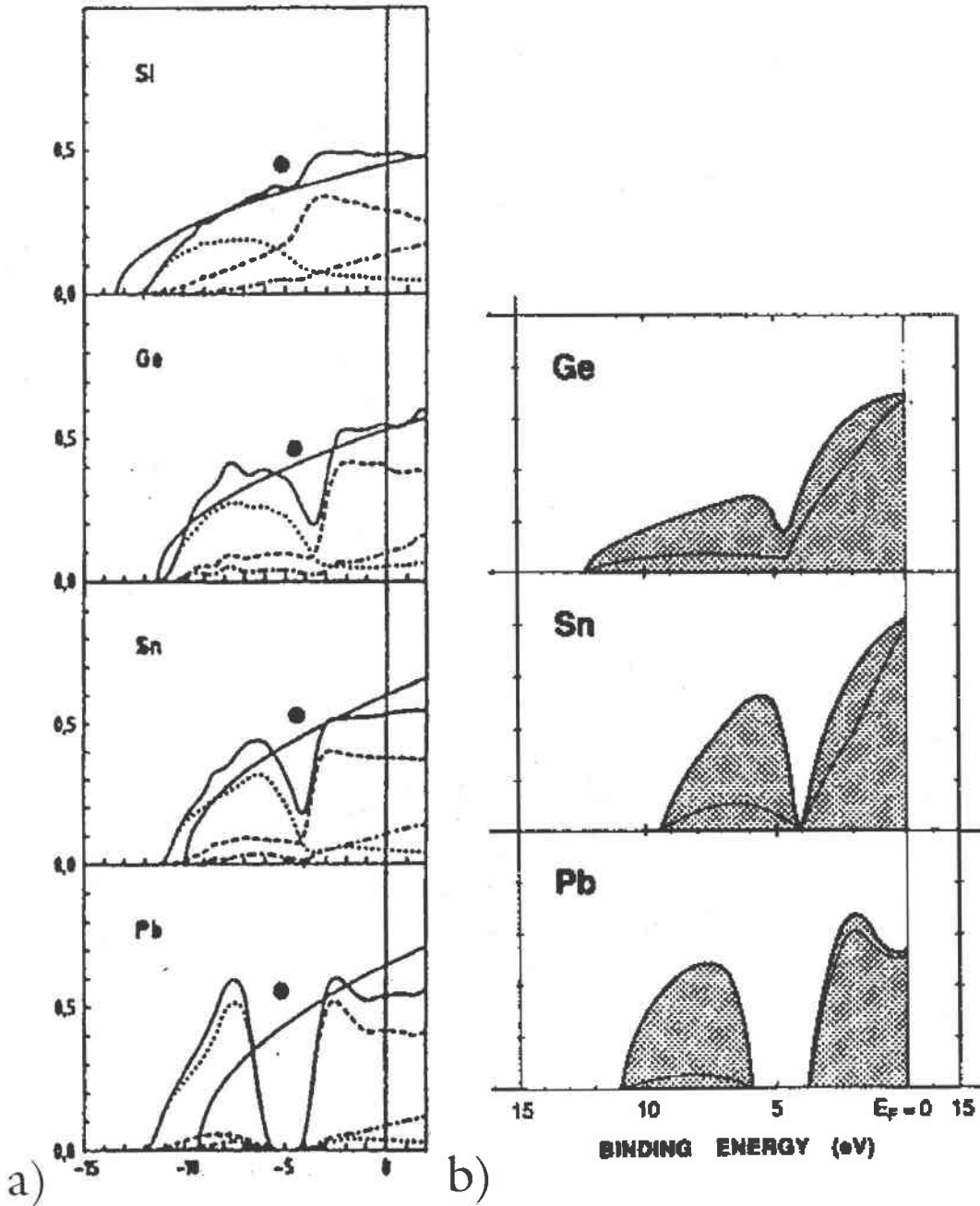


Figure 14-3 : a) Les tendances dans la densité d'états de la 4^{ème} colonne du tableau périodique d'après Hafner. Les deux lignes continues correspondent à la densité d'état d'électrons libres et à la densité d'état totale calculée. Les pointillés correspondent à la contribution s, les tirets à la contribution p et les points tirés à la contribution d. b) Densité d'états expérimentale de Indlekofer³⁵; « Photoemission DOS of the polyvalent liquid metals Ge, Sn and Pb determined from UPS spectra and XPS (Solid lines : total DOS ; tin lines : pDOS) ».

Nous avons utilisé l'approche d'Esposito ($E_B=0$) pour le calcul de la résistivité et du P.T.A. Les fonctions de corrélation de paire $g(r)$ et les facteurs de structure sont donnés à 900°C. Les différents déphasages en fonction de l'énergie ont été déterminés à cette température et sont tracés sur la Figure 15-3. Rappelons que la valeur expérimentale obtenue de la résistivité est de $64.66 \mu\Omega.cm$ et celle du PTA est de $-1.58 \mu V/^\circ C$.

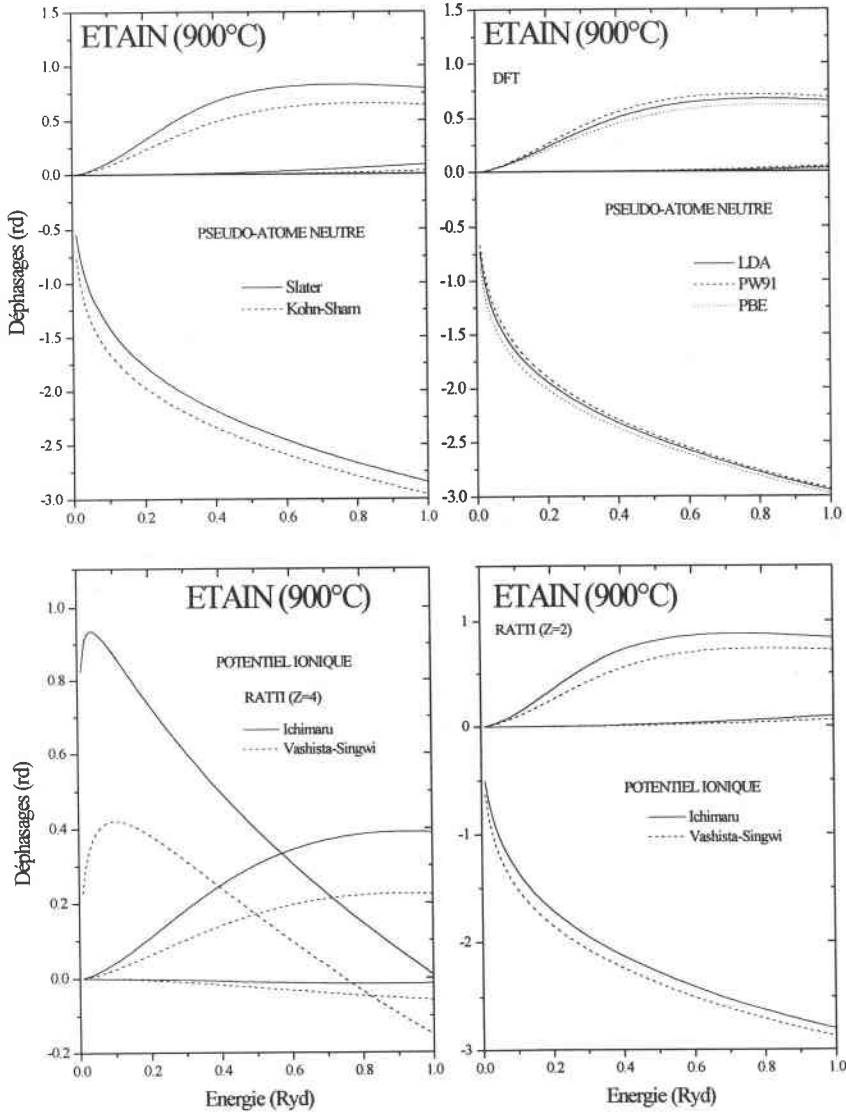


Figure 15-3 : déphasages de l'étain liquide à 900°C en fonction de l'énergie.

Les résistivités en fonction de l'énergie correspondant aux déphasages calculés sont représentées sur la Figure 16-3, Figure 17-3 et Figure 18-3. Les P.T.A sur les Figure 19-3, Figure 20-3 et Figure 21-3.

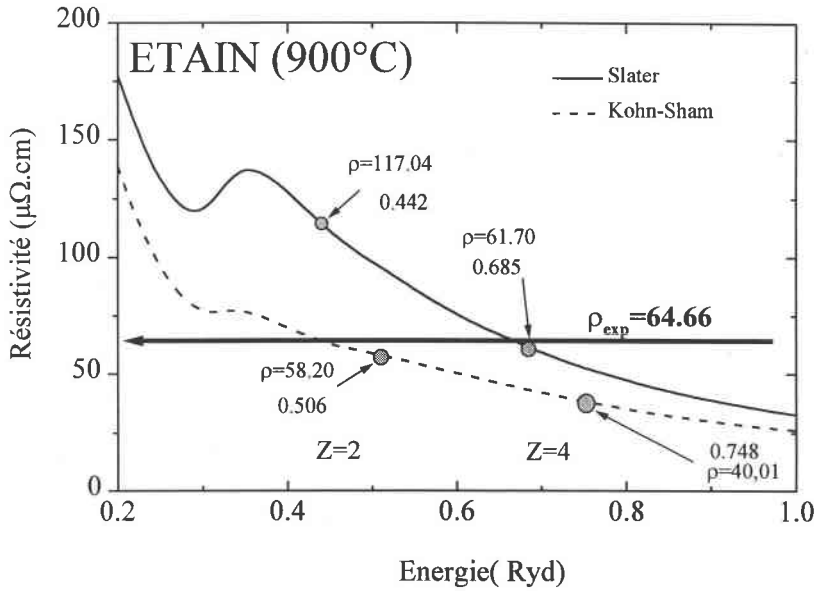


Figure 16-3 : résistivité de l'étain à 900°C en fonction de l'énergie. Approche du pseudoatome neutre calculé avec les termes d'échanges de Slater et de Kohn-Sham.

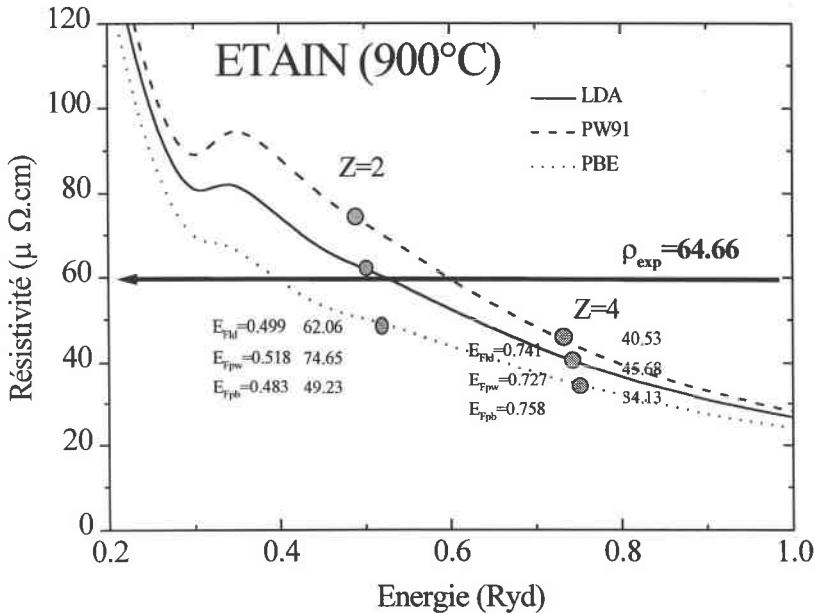


Figure 17-3 : résistivité de l'étain liquide à 900°C en fonction de l'énergie. Approche du pseudoatome neutre calculé dans l'approximation de la densité de la fonctionnelle.

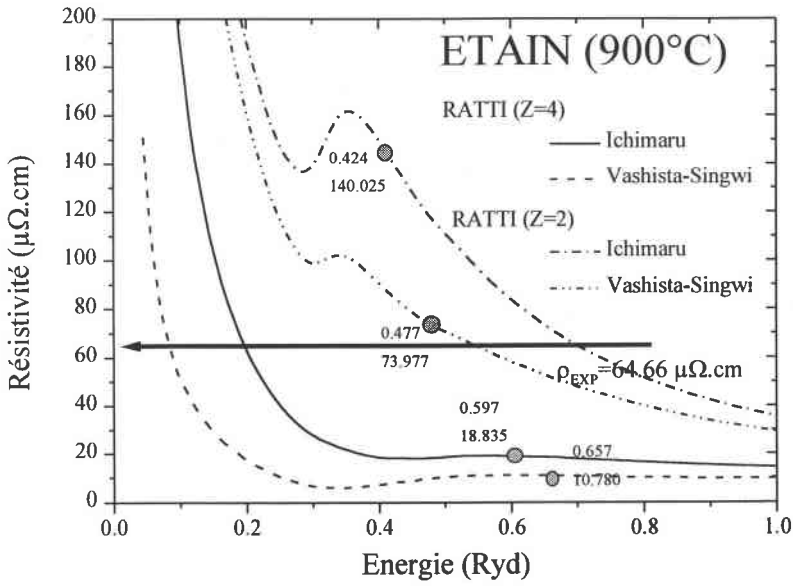


Figure 18-3 : résistivité de l'étain liquide à 900°C en fonction de l'énergie. Approche calculé dans l'approximation du potentiel ionique de Ratti pour Z=4 et Z=2.

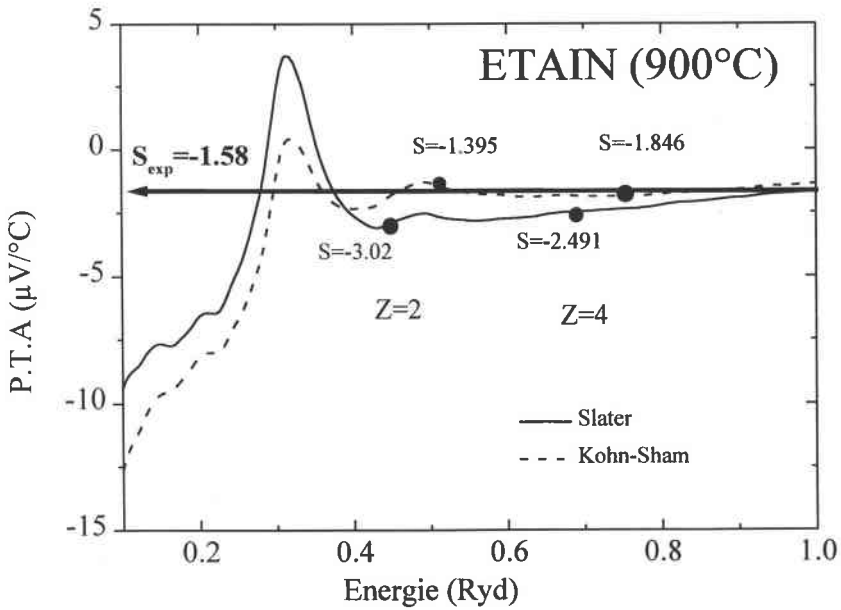


Figure 19-3: P.T.A de l'étain à 900°C en fonction de l'énergie. Approche du pseudoatome neutre calculé avec les termes d'échanges de Slater et de Kohn-Sham.

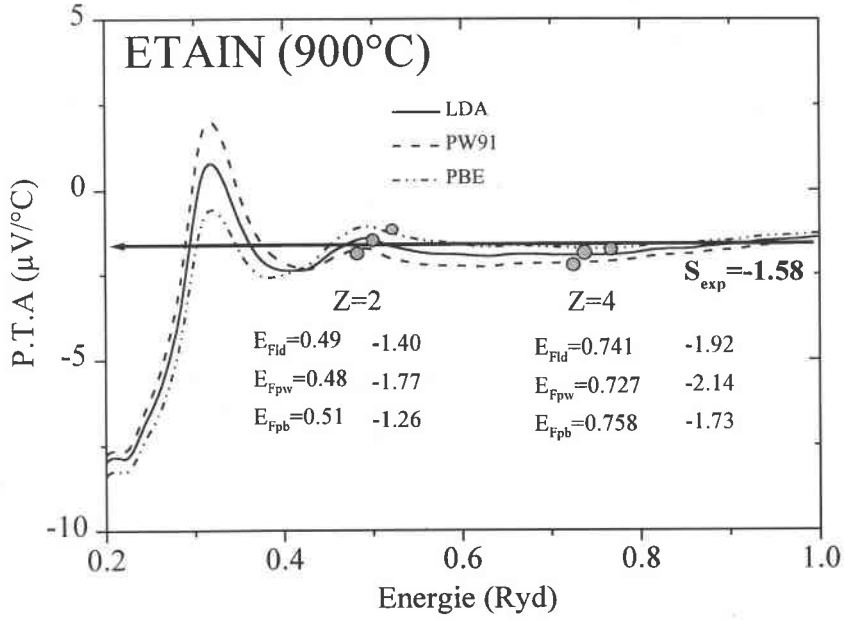


Figure 20-3: P.T.A. de l'étain liquide à 900°C en fonction de l'énergie. Approche du pseudoatome neutre calculé dans l'approximation de la densité de la fonctionnelle.

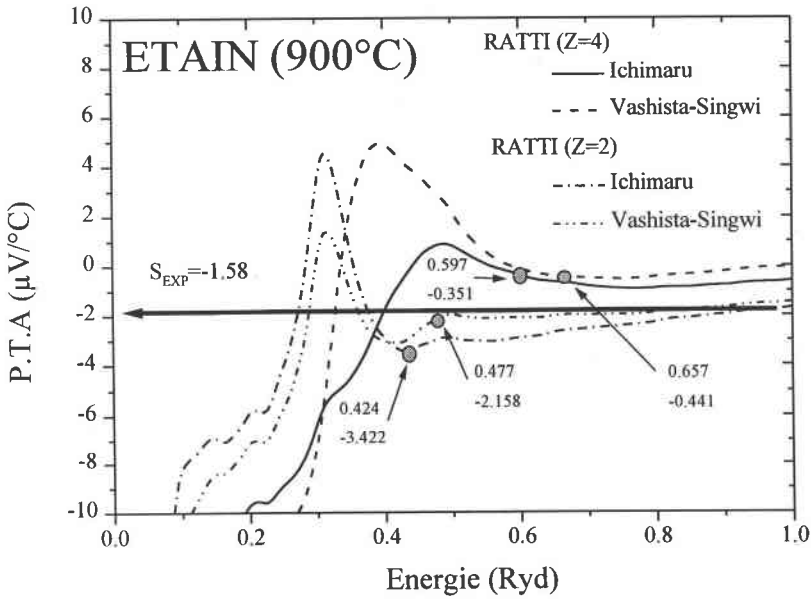


Figure 21-3 : P.T.A. de l'étain liquide à 900°C en fonction de l'énergie. Approche calculé dans l'approximation du potentiel ionique de Ratti pour Z=4 et Z=2.

Selon les approches utilisées nous avons reporté, les énergies de Fermi, les valences effectives, les résistivités et le pouvoir thermoélectrique dans le Tableau 5-3.

Etain (900°C) (6s ² 6p ²)	Z=2		Z=4		ρ_{cal} ($\mu\Omega.cm$)		S_{cal} ($\mu V / ^\circ C$)		ρ_{exp} ($\mu\Omega.cm$)	S_{exp} ($\mu V / ^\circ C$)	
	E _F	N _c	E _F	N _c	Z=2	Z=4	Z=2	Z=4			
Slater	0.442	2.03	0.686	3.92	117.04	61.70	-3.21	-2.49	64.66	-1.58	
Kohn-Sham	0.506	2.48	0.747	4.47	58.20	39.91	-1.39	-1.85			
DFT-LDA	0.499	2.44	0.742	4.41	62.06	40.53	-1.44	-1.92			
DFT-PW91	0.518	2.58	0.727	4.28	74.65	45.68	-1.77	-2.14			
DFT-PBE	0.483	2.32	0.758	4.56	49.23	34.13	-1.26	-1.73			
Ratti	Ichimaru	0.424	1.91	0.597	3.19	140.03	18.83	-3.43			-0.34
	Vashista-Singwi	0.477	2.27	0.657	3.68	73.98	10.78	-2.17			-0.43
Slater-Robinson	Ichimaru	0.339	1.37	0.620	3.37	20.56	22.07	-1.91			-0.74

Tableau 5-3 : Energie de Fermi, valences effectives, résistivités et P.T.A calculés de l'étain à 900°C.

Les calculs laissent apparaître que le calcul effectué à partir du terme d'échange de Kohn-Sham avec Z=2 donne un bon résultat avec 58.20 $\mu\Omega.cm$ alors que Slater surestime la valeur expérimentale (Figure 16-3). Avec Z=4 Slater donne un bon résultat 61,70 $\mu\Omega.cm$. Entre ces deux premiers calculs les résultats ne nous permettent pas de nous prononcer sur la configuration électronique à retenir pour l'étain liquide. A part l'échange de Slater, les autres calculs donnent approximativement la même valeur de P.T.A, négative et très proche de la valeur expérimentale. Ces différentes valeurs encadrent bien le résultat expérimental. Une légère variation de l'ordre de $\pm 0,2\mu V / ^\circ C$ est à noter. Les valeurs obtenues ne permettent pas de confirmer la conclusion de la valence 2 de l'étain liquide dans les calculs de Slater et Kohn-Sham. Avec les calculs de la DFT, on remarque que les valeurs obtenues avec une valence de 2, sont très proches de l'expérience puisque l'on obtient 62.06 $\mu\Omega.cm$ avec la LDA (Figure 17-3).

Les calculs correspondants au P.T.A avec la DFT-LDA (Figure 20-3) sont les meilleurs valeurs pour une valence 2. On obtient une valeur de $-1.44\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, ce qui est excellent. Le calcul avec le potentiel ionique de Ratti confirme la valence 2. Le calcul avec une valence de 4 est mauvais. Le calcul de Slater avec la correction de Robinson est proche du résultat de Ratti $Z=4$ (Figure 18-3).

Il est clair au vu de l'ensemble des résultats, que la valence 2 est à préférer à la valence 4. De plus cette conclusion est compatible avec les données expérimentales et théoriques de densité d'états. Signalons que Dreirach et Waseda ont travaillé avec une énergie de fond de bande. Waseda a obtenu $E_B = -0.205$ Ryd pour une valence de 4 électrons et $E_F = 0.521$ Ryd déterminé par la méthode de Dreirach. Cette valeur de E_B est importante. La situation dans laquelle a travaillé Waseda correspond à la nôtre puisque nous supposons dans nos calculs que la bande s est inférieure à notre MTZ. Ceci implique que les électrons de la couche s ne participent pas à la conduction. Seuls les électrons p appartiennent à la bande de conduction. Ceci revient au même que dans l'approche de Dreirach en considérant E_B .

La Figure 22-3 montre que les deux hypothèses donnent approximativement la même valeur de E_F par rapport au potentiel de muffin tin zéro. Le calcul d'Esposito donne de meilleur résultat mais les deux théories conduisent à des résultats voisins dans le cas de l'étain. Une valence de 4 avec $E_B = 0$ est à exclure.

Si nous reprenons nos calculs avec cette même énergie E_B nos calculs se dégradent par rapport à ceux obtenus avec Esposito.

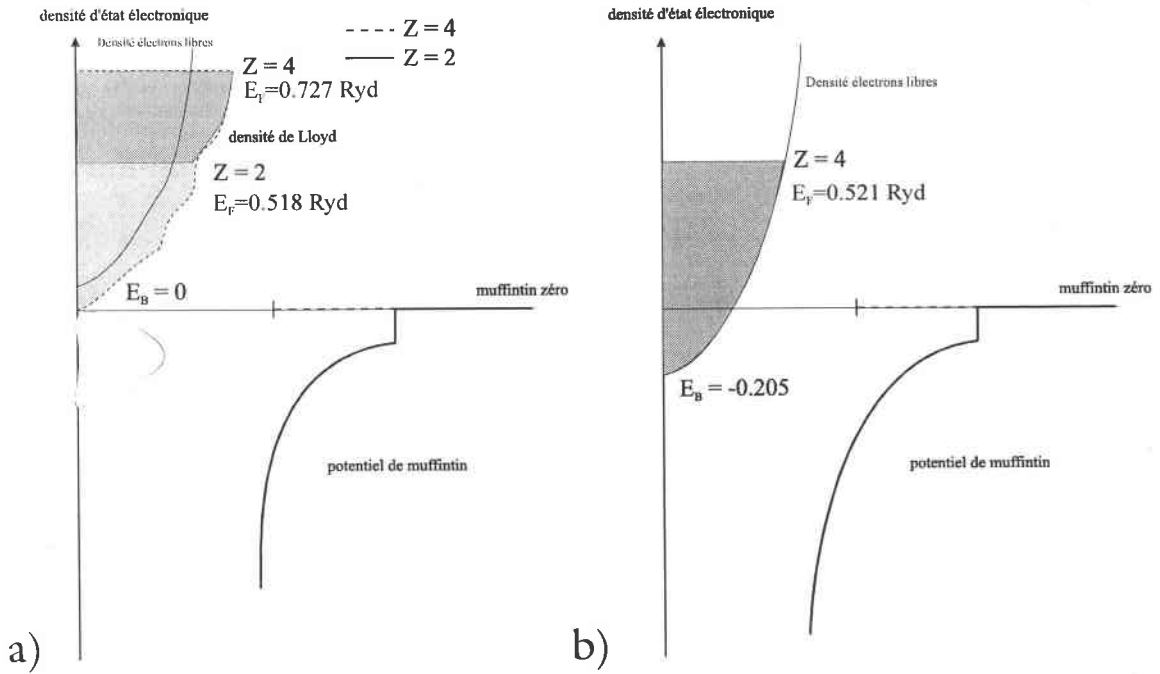


Figure 22-3 : Hypothèse de calcul d'après la méthode d'Esposito et de Dreirach.

La différence entre les résultats obtenus par les deux approches est minime dans le cas de l'étain. Néanmoins l'explication physique est différente. Il apparaît dans notre approche que seuls les électrons de type $6p^2$ participent à la conduction. Les électrons de type s sont en dessous du potentiel de MTZ et ne participent pas à la bande de conduction. Ceci mettrait le MTZ aux alentours du pseudo-gap (Figure 23-3).

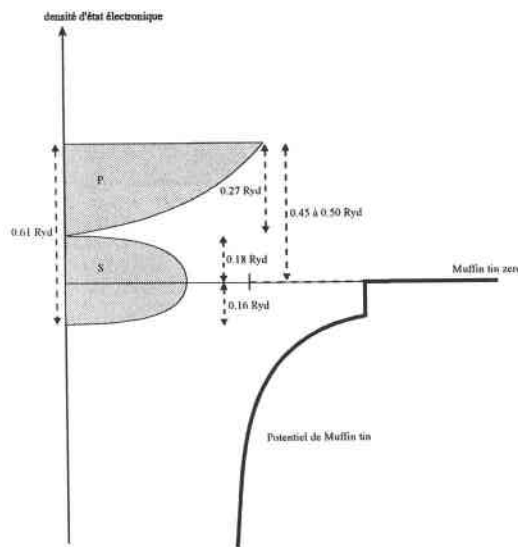


Figure 23-3 : Position relative de la densité d'états expérimentale et du potentiel de muffin tin calculés.

Lorsqu'on analyse la densité d'état expérimentale d'Indlekofer on trouve une « largeur de bande s » de 0.34 Ryd et une « largeur de la bande p » de 0.27 Ryd. Tous nos calculs conduisent à une valeur de E_F (par rapport au MTZ) de 0.45Ryd environ. Il apparaît qu'aucune des deux représentations de la Figure 22-3 correspond à ces valeurs. De ce fait la représentation de la Figure 23-3 serait plus exacte. Elle impliquerait que le nombre d'électrons à prendre en compte (au-dessus de MTZ) serait de l'ordre de 3. Ceci augmenterait la valeur de l'énergie de Fermi sur les Figure 16-3, Figure 17-3, Figure 18-3, Figure 19-3, Figure 20-3 et Figure 21-3. L'approche GGA-PW91 de Perdiew et Wang donnerait une résistivité très proche de l'expérience. Le P.T.A quant à lui n'est pas très sensible à la valeur exacte de l'énergie de Fermi.

3.2.3. LE BISMUTH

A la température de 950°C, nos mesures de résistivité ($163.2\mu\Omega.cm$) et de P.T.A ($-1.65\mu V/^{\circ}C$) sont comparées aux valeurs calculées à partir de la matrice t utilisant les déphasages (Figure 24-3) déterminés selon la procédure décrite au chapitre 1 et dans les différents cas de figure.

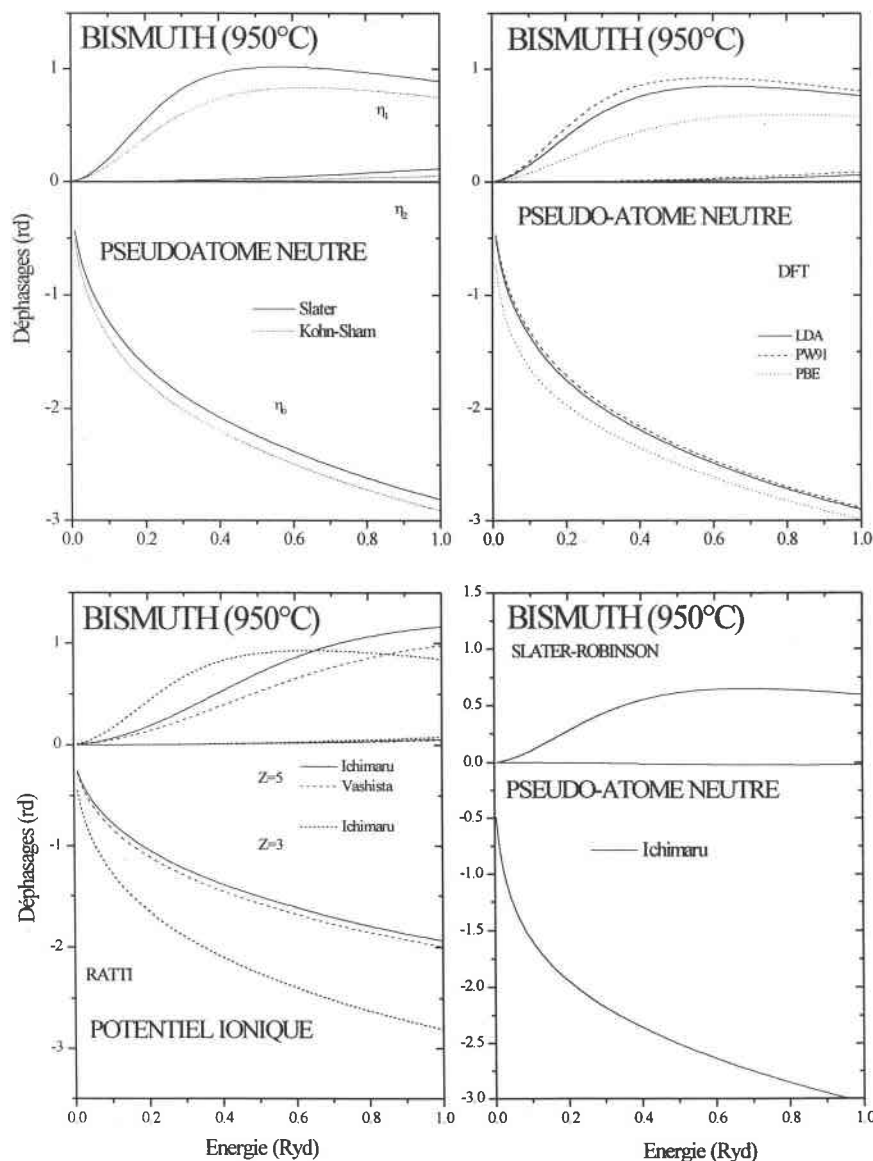


Figure 24-3 : déphasages en fonction de l'énergie pour différentes méthodes de calculs de potentiels, cas du bismuth liquide à 950°C.

Pour le bismuth liquide, Indlekofer³⁵ a montré grâce à des expériences de mesure de densité d'état par spectroscopie U.V. et X, que les bandes $6s^2$ et $6p^3$ pour le bismuth sont séparées (Figure 25-3).

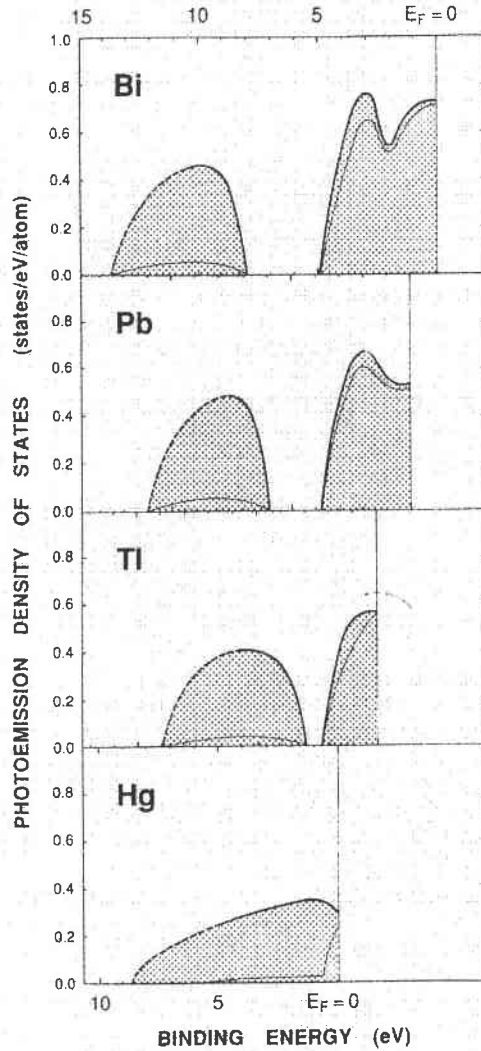


Figure 25-3 : « Densité d'état expérimentales de Indlekofer³⁵ » ; Photoemission DOS of the Heavy liquid metals Hg, Tl, Pb, and Bi derived from UPS spectra. (Solid lines : total DOS ; tin lines : pDOS). The 5d states of Hg are not shown.

Waseda et Dreirach ont utilisé méthode de Dreirach et al. Dreirach a trouvé une énergie de fond de bande très négative (-0.605 Ryd) et une énergie de Fermi de (+0.683 Ryd) avec 5 électrons de valence.

Nous avons utilisé la description d'Esposito ($E_B=0$). Nous avons représenté schématiquement le problème physique posé sur la Figure 26-3. On peut admettre qu'il

Il y a soit une bande de conduction avec 5 électrons de valence soit qu'il y a 3 électrons de valence, la bande s étant située en dessous du potentiel de muffin tin zéro et n'intervenant pas dans le calcul.

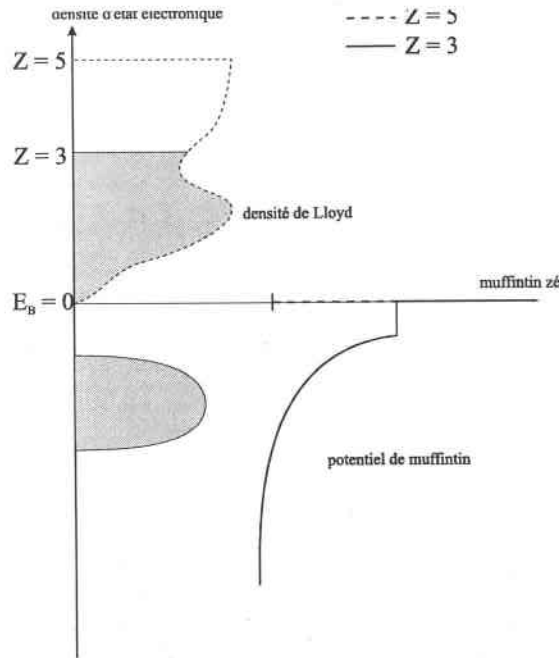


Figure 26-3 : Position relative de la densité d'état expérimentale et du potentiel de muffin tin du bismuth liquide.

On a donc calculé à l'énergie de Fermi à 950°C pour les valences $Z=3$ et $Z=5$, les résistivités et les P.T.A des différentes configurations de calculs. Les résultats obtenus sont représentés sur les Figure 27-3, Figure 28-3, Figure 29-3, Figure 30-3, Figure 31-3 et Figure 32-3.

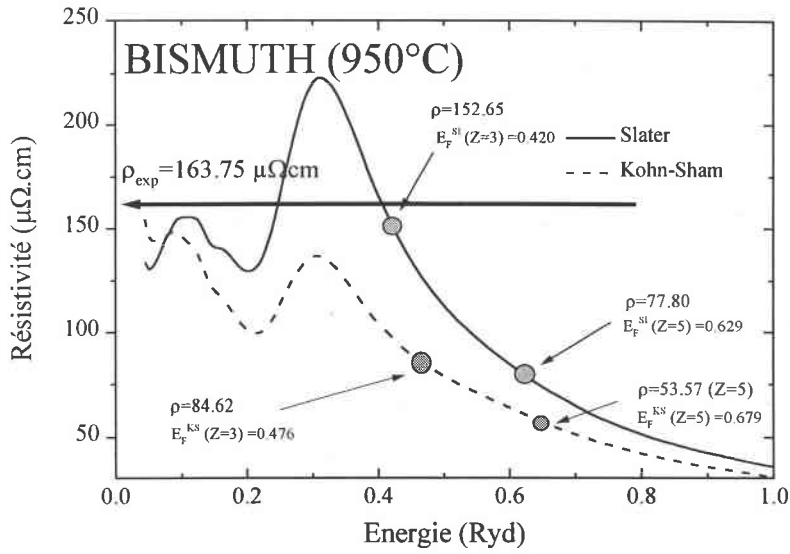


Figure 27-3: résistivité du bismuth liquide à 950°C en fonction de l'énergie. Approche avec les termes d'échange de Slater et de Kohn-Sham.

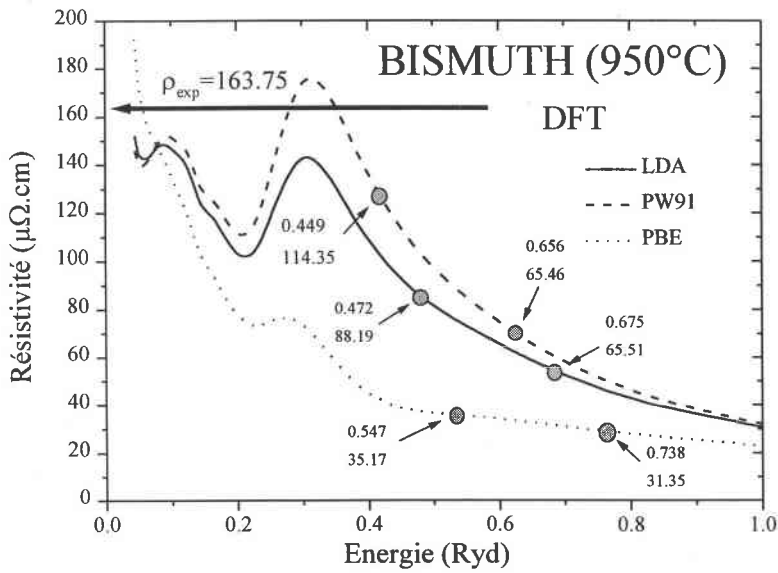


Figure 28-3 : résistivité du bismuth liquide à 950°C en fonction de l'énergie. Approche de la densité de la fonctionnelle DFT, LDA, GGA-PW91 et GGA-PBE).

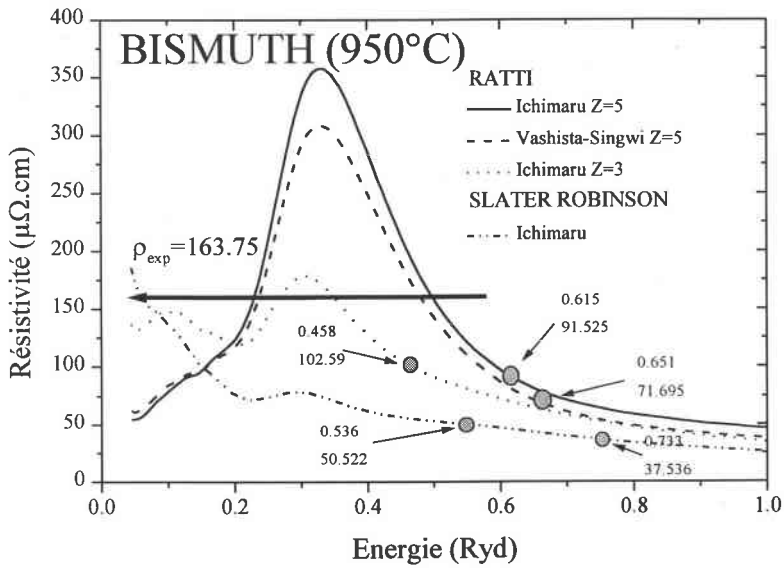


Figure 29-3 : résistivité du bismuth liquide à 950°C en fonction de l'énergie. Approche du pseudoatome neutre de Slater avec la correction de Robinson et l'approche du potentiel ionique de Ratti.

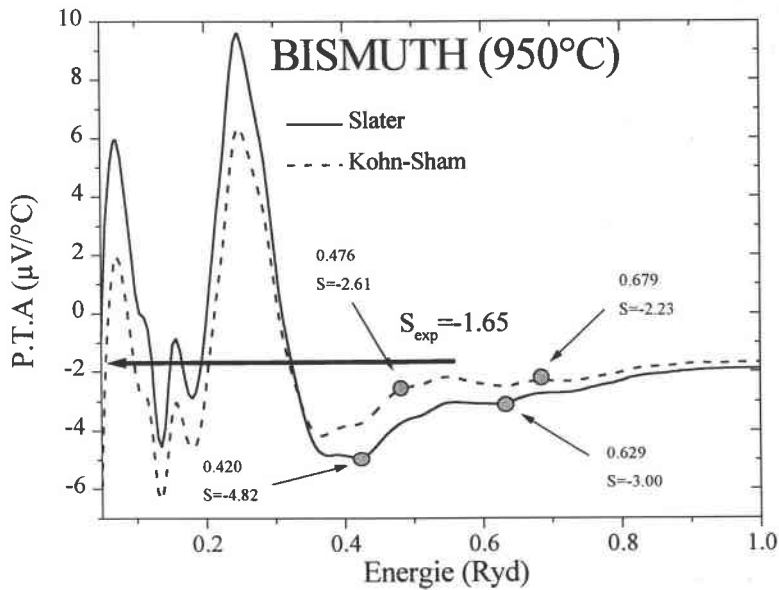


Figure 30-3 : P.T.A du bismuth liquide à 950°C en fonction de l'énergie. Approche avec les termes d'échange de Slater et de Kohn-Sham.

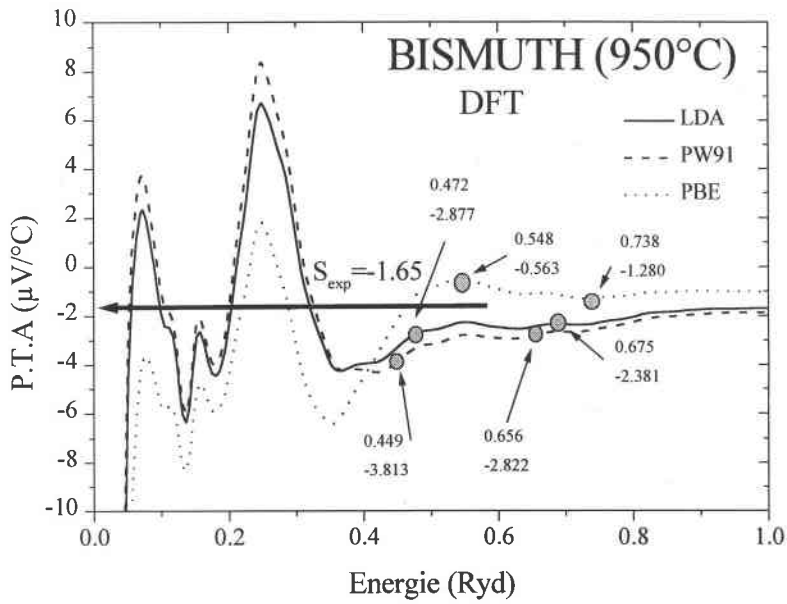


Figure 31-3 : P.T.A. du bismuth liquide à 950°C en fonction de l'énergie. Approche de la densité de la fonctionnelle DFT, LDA, GGA-PW91 et GGA-PBE).

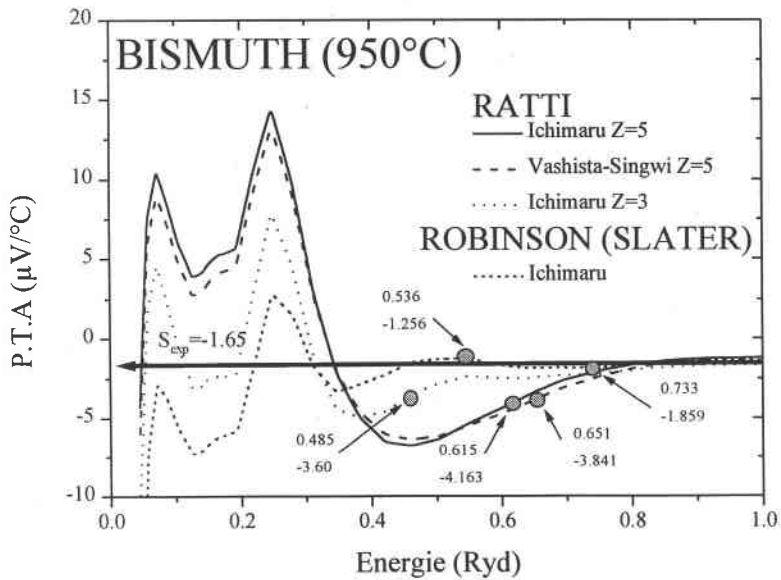


Figure 32-3 : P.T.A. du bismuth liquide à 950°C en fonction de l'énergie. Approche du pseudoatome neutre de Slater avec la correction de Robinson et l'approche du potentiel ionique de Ratti.

Les valences effectives, les résistivités expérimentales, calculées ainsi que les P.T.A calculés et expérimentales sont données dans le Tableau 6-3

Bismuth (950°C) (6s ² 6p ³)		Z=3		Z=5		ρ_{cal} ($\mu\Omega.cm$)		S_{cal} ($\mu V / ^\circ C$)		ρ_{exp} ($\mu\Omega.cm$)	S_{exp} ($\mu V / ^\circ C$)
		E _F	N _C	E _F	N _C	Z=3	Z=5	Z=3	Z=5		
Slater		0.420	2.34	0.629	4.29	152,65	77,80	-4.82	-3.00	163,19	-1.65
Kohn-Sham		0.476	2.83	0.679	4.81	82,62	53,57	-2.61	-2.23		
DFT-LDA		0.472	2.82	0.675	4.76	87,10	55,79	-2.87	-2.38		
DFT-PW91		0.448	2.59	0.656	4.58	114,63	64,53	-3.81	-2.82		
DFT-PBE		0.547	3.49	0.738	5.46	35,21	29,25	-0.56	-1.28		
Slater- Robinson	Ichimaru	0.536	3.37	0.733	5.40	50.52	37.54	-1.22	-1.92		
Ratti	Ichimaru	0.458	2.67	0.615	4.15	102,59	91.53	-3.60	-4.16		

Tableau 6-3 : Energie de Fermi, valences effectives, résistivités et P.T.A du Bismuth à 950°C.

En examinant ces résultats, on constate que le calcul effectué à partir des déphasages employant le terme d'échange de Slater (Figure 27-3) et une valence de 3 conduit à une résistivité de 152,65 $\mu\Omega.cm$ qui est un bon accord avec l'expérience, la différence de 7.2% n'est pas significative compte tenu de la précision de ce type de calcul. Un très léger déplacement de l'énergie de Fermi qui pourrait être justifié par les imprécisions de calcul de E_F vers les plus faibles énergies permettrait de trouver la valeur expérimentale exacte. Avec une valence 5 le résultat calculé est très éloigné de l'expérience. En utilisant l'échange de Kohn-Sham on ne peut obtenir de résultats satisfaisants. Avec la valence 5 les deux calculs sous estiment fortement cette valeur. Les calculs du P.T.A de Slater et Kohn-Sham (Figure 30-3) qui donne les meilleurs résultats pour la résistivité, montrent que les valeurs obtenues sous-estiment légèrement le résultat expérimental. Les résultats obtenus avec la DFT et les différentes configurations de calculs (Figure 28-3) n'améliorent pas les calculs précédents, ils montrent que la valence 3 pour le bismuth

donne de meilleurs résultats. Les calculs obtenus avec les potentiels ioniques de Ratti avec les termes d'échanges et de corrélations d'Ichimaru et Vashista-Singwi nous ont permis de trouver les résultats reportés sur la Figure 29-3. La valence $Z=3$, correspond une énergie de Fermi 0.458 Ryd avec un résultat intéressant puisque la valence 3 donne une meilleure valeur. Un ajustement (relativement important) de cette valeur de l'énergie de Fermi nous permettrait d'obtenir la valeur expérimentale. La valeur calculée pour $Z=5$ reste toujours très inférieure (50%) à l'expérience. Les résultats avec le modèle de Robinson ne montre pas une grande différence en considérant le bismuth comme tri ou pentavalent, l'un comme l'autre sous-estime considérablement la valeur expérimentale (Figure 29-3). Les résultats des calculs de résistivité vont dans le même sens que l'expérience de densité d'état et indique que le calcul basé sur l'hypothèse d'une séparation en une bande s et une bande p donne un meilleur accord avec l'expérience que l'hypothèse d'une bande unique avec 5 électrons. Pour les différents modèles, pour le P.T.A nous obtenons le même signe que l'expérience et un accord quantitativement satisfaisant. L'ensemble des calculs donne des résultats globalement satisfaisant. La différence entre les P.T.A obtenus avec les deux valences considérées est minime. De ce fait le PTA est très peu sensible au choix de la valence et ne nous permettra pas d'infirmier ou de confirmer nos conclusions du paragraphe précédent (résistivité) compte tenu de l'incertitude de calcul du P.T.A. Comme pour la résistivité, il semblerait qu'une diminution de l'énergie de Fermi permettrait d'obtenir un résultat plus proche de l'expérience. Cette conclusion remet en cause soit l'hypothèse d'Esposito selon laquelle l'énergie de fond de bande doit être alignée sur l'énergie de Fermi de muffin tin zéro, ou (et) le calcul de la densité d'état par la méthode de Lloyd.

3.2.4. LE GERMANIUM

Nos résultats concernant le germanium liquide ont été publiés à *Phys. Cond. Matter*. Dans cette publication³⁶, nous présentons nos mesures de résistivité et de P.T.A, et nous les interprétons dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans le cas du germanium, nous disposons de données précises du facteur de structure à différentes températures. Ceci nous a permis d'analyser de manière détaillée la dépendance en température des propriétés de transport électronique. Ce type de calcul n'avait jamais été effectué auparavant à notre connaissance.

Temperature coefficient of the resistivity and thermopower of pure liquid germanium: a new approach

M Bestandji, A Makradi, H Chaaba, A Ben Mousse and J G Gasser†

Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces, Université de Metz,
1 Boulevard Dominique François Arago, CP 87811, 57078 Metz Cédex 3, France
E-mail: gasser@lp11.sciences.univ-metz.fr

Received 24 June 1999, in final form 6 September 1999

Abstract. We have recently published our experimental results on the resistivity (ρ) and on the absolute thermoelectric power (S) of liquid germanium. We complete the first paper by presenting improved theoretical calculations taking into account the generalized gradient approximation (GGA) with more recent exchange and correlation contributions. The principal purpose of this paper is to interpret the temperature dependence of the resistivity and of the thermopower of liquid germanium which are very sensitive physical properties. Earlier works have to our knowledge never treated rigorously the temperature dependence of the electronic transport properties. In the present paper we recalculate the muffin tin potential at each temperature using very accurate experimental pair correlation functions (available only for a few metals). We show that the increase in the atomic distance with the temperature rise changes the whole muffin tin potential and explains the temperature dependence of the electronic transport properties.

1. Introduction

The transition from the solid semi-conductor state to the metallic state at the melting point is accompanied by a volume contraction of about 5% [2]. The local order of the liquid germanium (6.8 nearest neighbours) is more compact than that of the crystalline state (four nearest neighbours) but less than normal liquid metals (≈ 11 nearest neighbours). Due to the lack of an accurate experimental structure factor and pair correlation function, electronic transport properties are very often calculated using the hard-sphere structure factor, which is very different from the experimental one for liquid germanium. Our *ab initio* calculations [1] have been improved. We take into account a more recent expression of the exchange and correlation contribution proposed by Perdew and Wang [3] (PW91) which has been used in this work simultaneously with another recent contribution of Perdew, Burke and Ernzerhof [4] (PBE). We show that these contributions improve the calculated transport properties. The present paper is mainly devoted to discussing the temperature dependence of the resistivity and of the thermopower. When the temperature rises, the atomic volume changes. This is taken into account explicitly both in the prefactor of the resistivity and in the normalization term of the t matrix. A consequence is the modification of k_F and of E_F which also appears explicitly in the resistivity and in the thermopower formula. However, when the temperature rises, the distance between atoms increases. The construction of the muffin tin potential depends from the distances of the neighbours through the pair correlation function used in weighting the

† Corresponding author: Professor Jean-Georges Gasser.

superposition of neighbouring potentials. Thus it is necessary, as the temperature is changed, to recalculate the muffin tin potential and the energy dependent phase shifts at *each temperature*. This needs the knowledge of an accurate (experimental or calculated) pair correlation function at each temperature. This calculation has never been done to our knowledge before. In section 2 we first recall very briefly the principal formula of the resistivity and thermopower. In section 3 we make explicit the modification to earlier calculations and present our new improved resistivity and thermopower calculations. Finally in section 4 we calculate and discuss the resistivity and thermopower temperature coefficients.

2. Theory

2.1. Expression of the resistivity and thermopower

We interpret the electrical resistivity of a normal metal as a function of the energy E and wavevector k following a scheme described by Makradi *et al* [1] using the Ziman [5] formula, which can be written:

$$\rho(E) = \frac{3\pi m_e^2 \Omega_0}{4e^2 \hbar^3 \chi^6} \int_0^{2k} a(q) |t(q, E)|^2 q^3 dq \quad (1)$$

where Ω_0 is the atomic volume, k and E are related by $E = \hbar^2 k^2 / 2m_e$ (following the approach of Esposito *et al*, which will be discussed in section 2.3), q is the transfer wavevector, $a(q)$ is the structure factor, $t(q, E)$ is the t matrix expressed in term of phase shifts [6, 7]

$$t(q, E) = -\frac{2\pi \hbar^3}{m \sqrt{2mE\Omega_0}} \sum_l (2l+1) \sin \eta_l(E) \exp(i\eta_l(E)) P_l(\cos \theta) \quad (2)$$

where $P_l(\cos \theta)$ are the Legendre polynomials and θ is the angle between the incident and scattered wavevector. The phase shifts $\eta_l(E)$ are calculated from muffin tin potentials determined following the method of Mukhopadhyay *et al* [8]. Different exchange–correlation potentials, added to the electrostatic Coulomb part, were used in the construction of the muffin tin potential. If the energy-dependent phase shifts are known, this approach gives an energy-dependent resistivity and permits the calculation of the thermopower as follows:

$$S(E) = -\frac{\pi^2 k_B^2 T_X}{3|e|E} \chi \quad \text{with } \chi = -\left[\frac{\partial \ln \rho(E)}{\partial \ln E} \right] \quad (3)$$

where k_B is the Boltzmann constant, T_X the absolute temperature in Kelvin and χ the dimensionless thermoelectric parameter. To compare to the experiment it is necessary for the resistivity, the thermopower and the thermoelectric parameter to take their values at E_F . The thermoelectric parameter can also be written: $\chi = 3 - 2\alpha - \beta/2$, where the expressions of α and β can be found in the paper of Vinckel *et al* [9].

2.2. Muffin tin potentials

The phase-shifts are calculated from muffin tin potentials. The construction procedure has been given by Mattheiss [10] for solids and has been adapted to (disordered) liquid metals by Mukhopadhyay *et al* [8]. The atomic environment is introduced by the experimental or theoretical pair correlation function $g(r)$ as described by Makradi *et al* [1]. The potentials used in this work derive from the density functional theory (DFT). The DFT [11, 12] is the basis of current research on the electronic properties of condensed matter [13] and is widely used in studies of molecules and other finite systems [14, 15]. During the last two decades [15] the local density approximation (LDA) has been used successfully to calculate the structural properties

of solids, including the stability, lattice constant, bulk moduli and phonon spectra. In the limit of slowly varying density, the homogeneous electron gas can replace the full electron system, and the LDA is a very good approximation. Makrati *et al* [1] show that this theory gives also good results for the liquid phase. The overestimation of binding energy of molecules or solids and the underestimation of the gap in insulators and bond lengths are well known deficiencies of the LDA that limit its further application [15]. The valence bandwidth narrowing in free-electron-like metal systems was not reproduced by using the LDA approach [16] because of inhomogeneous correlation effects. Recently these effects were discussed in the literature with simple recipes for correcting the LDA [17]. A generalized gradient approximation (GGA) for the exchange–correlation functional with explicit dependence on the gradient of charge density [18–21] in the DFT extends the practical implementation of DFT to inhomogeneous systems. Computationally it is simple to extend the LDA functional to a GGA non-local functional with simple calculations of the density. Calculations with:

- the functional of Perdiew and Wang (PW86) [19],
- Becke's exchange [21] plus Perdiew's correction (BP) [20],
- the recent functional of Perdiew and Wang (PW91) [3],

have been tested [22]. The superiority of the GGA with respect to the LDA is not clear when it is applied to solids. Sometimes the GGA reproduces well the experimental phenomena; in other cases the GGA overcorrects the LDA results. In this paper we also consider the simplified version of the GGA functional by Perdiew *et al* [4] (PBE) which satisfies many exact properties of DFT. The indicated major improvements over PW91 are the accurate description of the linear response of the uniform electron gas, proper uniform scaling and smoother potentials [4].

2.3. Fermi energy

To determine the resistivity and thermopower at the Fermi energy different methods have been discussed in [1]. The Fermi energy calculation used in this work was that proposed by Esposito *et al* [23]. The position of E_F , with respect to the scattering muffin tin zero potential, depends on the shape of the density of states $N(E)$ which has been determined following Lloyd's [24] method. Esposito *et al* [23] introduced the number of conduction electrons per atom N_C (effective valence) which is different from the valence Z . The Fermi energy is obtained by filling the density of state curve by Z electrons per atom. The Fermi wavevector k_F is obtained from E_F ; N_C is obtained from k_F . All details can be found in [1].

3. Resistivity and thermopower as function of energy

New calculated resistivities and thermopowers are obtained with the simple LDA and the two GGA corrections proposed by Perdiew *et al* [3,4]. In this calculation, the first and second gradient of the electronic density, which appears in the GGA approximation of the correlation–exchange potential, are calculated self-consistently. At each iteration, after solving the Schrodinger equation we calculate the (first and second) gradient of the corresponding electronic density. This density will be introduced in the correlation–exchange potential used in the following iteration. In the earlier calculations of Makrati *et al* [1] the electronic density has been calculated by using the Clementi [25] partial wave functions.

In this section, the calculations are made using only the very accurate experimental structure factor given by Bellissent-Funel and Bellissent [26] measured with a 640-cell neutron multidetector. In figure 1 we present the energy dependence of the resistivity calculated with the different exchange–correlation potentials. The general behaviour of all curves is the

8796

M Bestandji et al

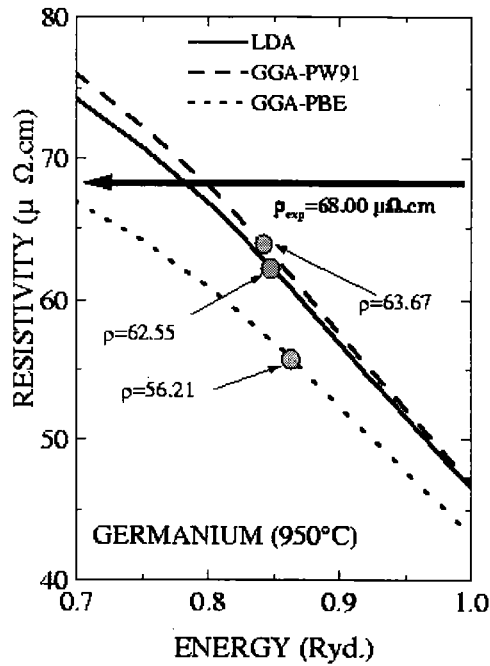


Figure 1. Energy dependence of the electrical resistivity of liquid germanium. Calculations were made at 950°C using the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation of Perdew and Wang (GGA-PW91) and Perdew, Burke and Ernzerhof (GGA-PBE).

same as those of Makradi *et al* [1]‡, thus in figure 1 we show just the part around the Fermi energy. The present calculations give better results for the resistivity; all curves move at higher resistivities than our earlier calculations. The values at E_F are reported in table 1. The GGAs are introduced by the PW91 and PBE exchange-correlation approximations to consider the inhomogeneity of the electronic density.

The GGA-PW91 calculation gives the best result with 63.67 $\mu\Omega$ cm at 0.8416 Rydberg while the GGA-PBE approximation gives 56.21 $\mu\Omega$ cm. GGA-PW91 is very close to the experimental result of 67.97 $\mu\Omega$ cm. The LDA value of 62.55 $\mu\Omega$ cm is between the two GGA approximations. The superiority of GGA with respect to LDA is not as clear for the liquid (germanium) state as for solids.

Considering the thermopower, the calculated values obtained with all the approximations of the density functional theory are very close to Makradi's values [1]. The differences between them are very small and do not exceed 0.05 $\mu\text{V K}^{-1}$. The average value is about $-1.86 \mu\text{V K}^{-1}$. The curves have the same behaviour than those of [1]; thus we represent in figure 2 the values of the thermopower on an expanded scale near the Fermi energy. The calculated thermopowers are

‡ A small error in LDA calculation has been corrected in the present work.

Temperature coefficient of ρ and S of liquid germanium

8797

 Table L. Fermi energy E_F , effective number of conduction electrons N_C , resistivity $\rho(E_F)$ and thermopower $S(E_F)$ of liquid germanium. Calculations were made with the DFT approach for different correlation and exchange terms (LDA, GGA-PW91 and GGA-PBE).

Germanium 950 °C	E_F (Rydberg)	N_C	$\rho(E_F)$ ($\mu\Omega\text{ cm}$)	$S(E_F)$ ($\mu\text{V K}^{-1}$)
LDA	0.8451	3.994	62.55	-1.85
GGA-PW91	0.8416	3.870	63.67	-1.99
GGA-PBE	0.8588	3.989	56.21	-1.84
Experimental resistivity ($\mu\Omega\text{ cm}$)			67.98 \pm 0.30 [1]	
Experimental thermopower ($\mu\text{V K}^{-1}$)				-0.23 \pm 0.40 [1]

less than $1.5 \mu\text{V K}^{-1}$ from the experimental values which can be considered as very good (for the thermoelectric power which takes positive or negative values, the accuracy of measurements and calculations has to be compared in absolute terms and not as a percentage). All calculations underestimate the experimental thermopower and the differences are not significant. In this case we cannot say that the superiority of GGA is clearly demonstrated for thermopower calculations of liquid germanium.

4. Temperature dependence

4.1. General considerations

The different contributions for the temperature dependence of the electronic transport properties have been taken into account by several authors [5, 27–29]. A quantitative theoretical discussion of the temperature coefficient was first given by Dreirach *et al* [6]. In their recent paper Rhazi *et al* [30] discussed qualitatively the effect of the temperature on each factor in the Ziman formula. In the present work we use an *ab initio* method by calculating the scattering of electrons (phase shifts) by muffin tin potentials. Nobody to our knowledge has discussed the temperature dependence by reconstructing the muffin tin potential at each temperature. It is the aim of this paper to do it. This calculation is possible for liquid germanium which is one of the scarce liquid metals for which accurate pair correlation functions have been determined at different temperatures.

The important success of Ziman [5] was that his theory could explain roughly and qualitatively the electronic transport properties of alkaline metals (Ziman [5]), of polyvalent metals (Bradley *et al* [27]) and of normal metallic alloys (Faber and Ziman [28]) using the pseudopotential theory. Noble metals (Evans *et al* [29]) and alloys of noble and transition metals (Dreirach *et al* [6]) were treated with the t matrix approach. Ziman's theory explains qualitatively the decrease of the resistivity with temperature for liquid zinc and for binary alloys at the mean valence of 1.8. The explanation comes from the temperature dependence of the structure factor near the main peak. This main peak region is heavily weighted by a q^3 factor because the limit of integration $2k_F$ is near the maximum of the first peak of the structure factor for the mean valency of 1.8. Nevertheless the temperature dependence which is very sensitive to the theoretical model was not well treated from a quantitative point of view. Ziman [31], in his review article at the first liquid metal conference, compared the experimental temperature coefficient at constant pressure to a calculated one at constant volume. He discussed a reduced

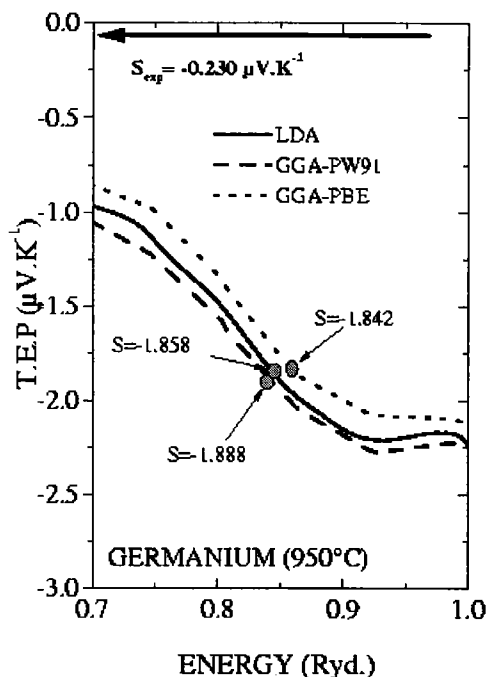


Figure 2. Energy dependence of the thermopower of liquid germanium. Calculations were made at 950°C using the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation of Perdew and Wang (GGA-PW91) and Perdew, Burke and Ernzerhof (GGA-PBE).

temperature coefficient introduced by Greenfield and explains that the good agreement with the experiment in the reduced temperature coefficient is not fortuitous because the effect due to the expansion is compensated. The temperature coefficient of the thermopower was not discussed in his paper. Waseda and Suzuki [32] determined the experimental structure factor of liquid mercury and obtained good results with the pseudopotential of Evans [33]. Evans [34] determined the temperature dependence of the resistivity and thermopower for some polyvalent metals (In, Cd, Te, Pb and Hg). He takes into account the experimental structure factor, the change in the atomic volume and its influence on the dielectric screening function, but he assumes that the bare potential of the ion does not change with density. Minco *et al* [35] proposed a simple phenomenological structure factor $a(q)$ for liquid alkali metals and used it to calculate the temperature coefficient of the resistivity at constant volume. The form factor was obtained in the framework of the empty-core model [36], the empty-core R_C radius was adjusted to reproduce the experimental resistivity at melting. Bellissent-Funel *et al* [37] determined very accurately the experimental structure factor of liquid gallium between 303 and 573 K. They fit the unique Ashcroft [38] parameter R_C on the experimental resistivity using the Ziman formula. They showed that R_C , thus the bare potential, was temperature dependent.

More recently Saita *et al* [39] determined the temperature dependence of the electronic transport properties. They took into account the temperature dependence of the structure factor, which was determined theoretically on the basis of the knowledge of the experimental structure factor at one temperature. For this it is necessary to use the 'Debye temperature' treated as a parameter. The form factor was determined by a 'first principles' calculation with the non-local optimized Shaw [40] model potential theory. As pointed out by Saita *et al*, most (all?) authors considered that the pseudopotential matrix elements remain unchanged on thermal expansion. Saita *et al* determined the form factor by taking into account the atomic volume and k_F appropriate to the temperature of investigation, but did not, as far we understand, recalculate the absolute Fermi energy in order to determine the parameters $A_j(E_F)$ at each temperature. In the Shaw model potential theory the parameters are calculated as a function of energy relatively to an absolute energy scale (the energy to put an electron at infinity). This energy is always obtained following a method derived from Animalu and Heine [41]. It is necessary to introduce especially the mean ionization energy, the binding energy per valence electron, the exchange and correlation energy of the free electron gas. Ballentine and Gupta [42], Eise and Reissland [43] and Cowley [44] have developed different methods of calculating the Fermi energy, but nobody to our knowledge determined the absolute Fermi energy as a function of temperature.

Our approach is different but follows the same philosophy, i.e. it is necessary to determine at each temperature the energy dependent parameters, which describe the scattering. In our approach we use the t matrix expression as a function of energy dependent phase shifts at the place of pseudopotential form factors with energy dependent parameters. However the energy is not related to the same origin. In the t matrix formulation the zero of energy is the muffin tin zero potential. When the electron energy is lower than the muffin tin potential, the electron cannot jump the potential barrier. When it is above the electron is scattered. The Fermi energy is determined following the method described by Makrady *et al* [1]. It can be obtained as a function of temperature more easily than in the pseudopotential approach. This is the aim of the present work.

In the Ziman expression of the resistivity (formula (1)) and of the thermopower (formula (3)) different temperature dependent parameters appear. The most important is the atomic volume Ω_0 determined from the mass density of the metal. We used the Crawley [45] expression of the density, which is given as a linear function of the temperature. The wavevector k that appears in the prefactor and in the upper integral limit is directly expressed as a function of the atomic volume Ω_0 . The energy is expressed as a function of the wavevector. The energy and the atomic volume appear explicitly in the t matrix expression (formula (2)). The thermopower is proportional to the temperature and to the thermoelectric parameter χ and inversely proportional to the energy. The thermoelectric parameter χ is expressed as a function of the resistivity integral (term α) and of an integral, in which appears the derivative of the t matrix with regard to E (term β) [9].

It is relatively easy to take into account the temperature dependence of the mass density, thus the atomic volume, thus the wavevector, thus the energy, thus the t matrix. The structure factor can also be calculated as a function of temperature. For example the hard sphere structure factor depends on the density (given by Crawley) and on the packing fraction (given by Waseda). One can also use, if available, the experimental structure factor at two temperatures. Such a kind of calculation has even been done before. However the phase shifts have always been determined at one temperature only and have been used at another one. Sometimes the phase shifts have been determined as a function of energy. It is then possible to use the phase shifts at the energy corresponding to the temperature. Such calculations have even been done in earlier works of our laboratory.

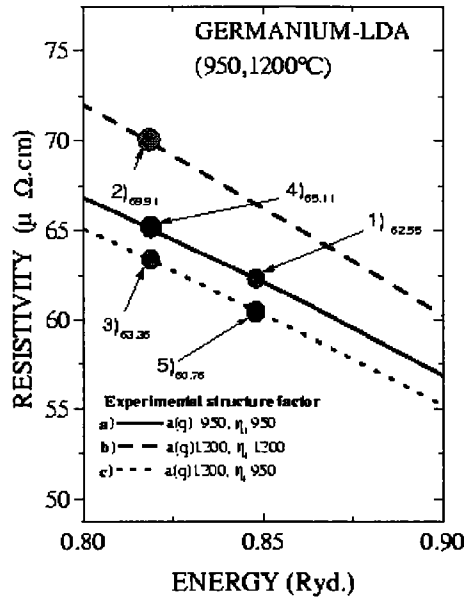


Figure 3. Energy dependence of the electrical resistivity of liquid germanium at 950 and 1200 °C with the experimental structure factor and pair correlation function. Calculations were made using the local density approximation (LDA). Curve a is constructed using the experimental structure factor at 950 °C; the muffin tin potential is constructed from the experimental pair correlation function at 950 °C. Curve b is constructed using the experimental structure factor at 1200 °C; the muffin tin potential is constructed from the experimental pair correlation function at 1200 °C. Curve c is constructed using the experimental structure factor at 1200 °C, but the muffin tin potential (hence the energy dependent phase shifts) is the same that at 950 °C.

However there is an important temperature contribution which has never been studied before to our knowledge. Indeed, when the temperature rises, the liquid metal expands and the whole muffin tin potential is modified because of the superposition of the neighbouring atomic potentials, the distance between them being greater. This has an important influence on the phase shifts versus energy curves, thus on the resistivity and thermopower versus energy curves. Such calculations are possible, but very precise experimental pair correlation functions at different temperature are scarce. In the case of liquid germanium, Bellissent-Funel and Bellissent [26] have calculated pair correlation functions by a Fourier transform of their accurate structure factors measured over a wide q range at two temperatures. They provide us with their experimental data. We use their experimental $a(q)$ to determine the resistivity and thermopower versus energy at two temperatures.

4.2. Resistivity coefficients

In figure 3 we represent on an expanded scale three resistivity versus energy curves calculated using the experimental structure factor in the Ziman formula and the experimental pair

Temperature coefficient of ρ and S of liquid germanium

8801

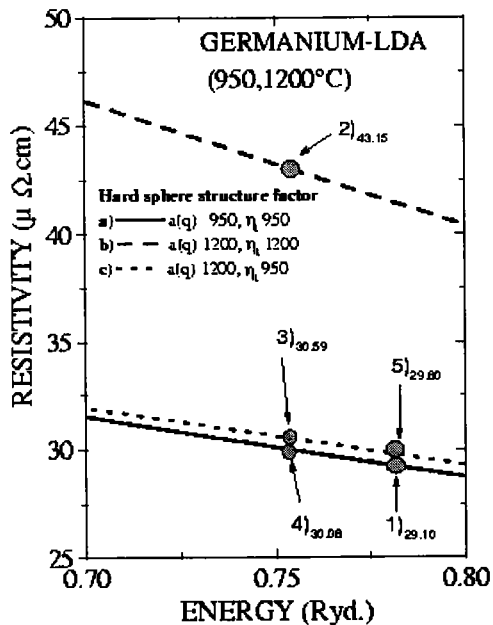


Figure 4. Energy dependence of the electrical resistivity of liquid germanium at 950 and 1200°C with the hard sphere structure factor and pair correlation function. Calculations were made using the local density approximation (LDA). Curve a is constructed using the hard sphere structure factor at 950°C; the muffin tin potential is constructed from the hard sphere pair correlation function at 950°C. Curve b is constructed using the hard sphere structure factor at 1200°C; the muffin tin potential is constructed from the hard sphere pair correlation function at 1200°C. Curve c is constructed using the hard sphere structure factor at 1200°C, but the muffin tin potential (hence the energy dependent phase shifts) is the same that at 950°C.

correlation function $g(r)$ (Waseda) in the muffin tin potential construction. The first curve is obtained by determining the phase shifts using the $g(r)$ at 950°C. Evidently the resistivity $\rho(E)$ is calculated using the structure factor at the same temperature. The resistivity at 950°C is represented by point 1 indicated on the curve a) $a(q)$ 950°C, η 950°C (which means that the structure factor $a(q)$ is taken at 950°C in Ziman's formula and that the phase shifts η_l have been constructed using the experimental pair correlation function $g(r)$ measured at 950°C). Its value is 62.55 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$. The first approximation is to take only into account the change in density, wavevector and energy; we obtain point 4 on the same curve a). The resistivity is 65.11 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$. The temperature coefficient is 10.22 $\text{n}\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}$ to be compared to our experimental value of 16.6 $\text{n}\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}$. Another inexact approximation consists of taking into account only the structure factor change and not the effect of the density, and of k_F and E_F . We obtain point 5 with a resistivity of 60.76 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ on the curve c) $a(q)$ 1200°C, η 950°C. The resistivity temperature coefficient is now -7.2 $\text{n}\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}$ which is negative. To increase the correctness of the calculation, we can use in the Ziman formula the experimental

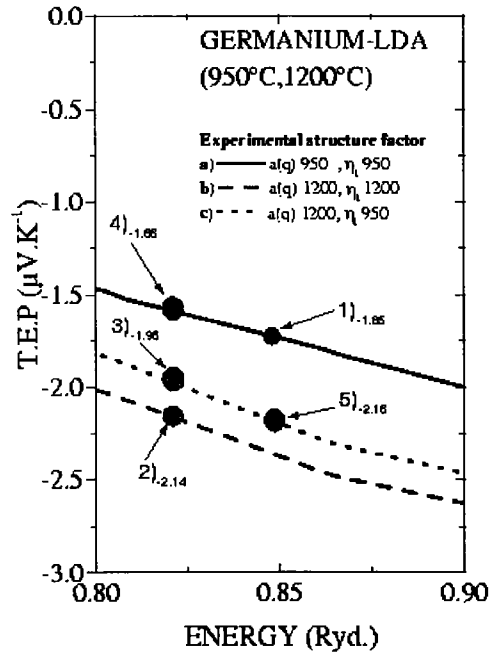


Figure 5. Energy dependence of the thermopower of liquid germanium at 950 and 1200°C with the experimental structure factor and pair correlation function. Calculations were made using the local density approximation (LDA). Curve a is constructed using the experimental structure factor at 950°C; the muffin tin potential is constructed from the experimental pair correlation function at 950°C. Curve b is constructed using the experimental structure factor at 1200°C; the muffin tin potential is constructed from the experimental pair correlation function at 1200°C. Curve c is constructed using the experimental structure factor at 1200°C, but the muffin tin potential (hence the energy dependent phase shifts) is the same that at 950°C.

structure factor at the temperature of 1200°C and the change in Ω_0 , k_F and E_F . The resistivity is $63.36 \mu\Omega \text{ cm}$ and is represented by point 3 on the curve indicated c) $a(q)$ 1200°C, η_e 950°C. The temperature coefficient of the resistivity is now $3.2 \text{ n}\Omega \text{ cm K}^{-1}$ with a theoretically more exact approach.

These results show clearly that contrary to what has been written in older papers the structure factor effect is not the predominant contribution and that the change in k_F resulting from the density is more important than the structural effect. Finally we recalculate the phase shifts at a different temperature. This gives us the curve indicated b) $a(q)$ 1200°C, η_e 1200°C. The resistivity at the Fermi energy is $69.91 \mu\Omega \text{ cm}$ and is represented by point 2 on the curve b). The temperature coefficient is now $29.4 \text{ n}\Omega \text{ cm K}^{-1}$. It is clear from these results that to compare experience and theory it is absolutely necessary to recalculate the phase shifts at each temperature. Of course the calculated value is not fully satisfactory, the result with point 4 is nearer the experimental value, but it has been obtained with a wrong method of

Temperature coefficient of ρ and S of liquid germanium

8803

Table 2. Different temperature coefficient of the resistivity and of the thermopower. Points 1, 2, 3, 4 and 5 have the same meaning as in figures 3, 4, 5 and 6.

	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)$ Experimental structure factor in $m\Omega \text{ cm K}^{-1}$	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)$ Hard sphere structure factor in $m\Omega \text{ cm K}^{-1}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)$ Experimental structure factor in $nV \text{ K}^{-2}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)$ Hard sphere structure factor in $nV \text{ K}^{-2}$
Germanium 950°C				
Calculation with atomic volume dependence (points 1 and 4)	10.2	3.9	0.77	-0.09
Calculation with structure factor dependence (points 1 and 5)	-7.2	2.8	-1.24	-1.00
Calculation with atomic volume and structure factor dependence (points 1 and 3)	3.2	6.0	-0.41	-0.63
Complete calculation (points 1 and 2)	29.4	56.2	-1.16	-5.59
Experimental resistivity temperature coefficient	16.6 [1]	16.6 [1]		
Experimental thermopower temperature coefficient			-0.83 [1]	-0.83 [1]

calculation. This put serious doubt on earlier results, which sometimes are fortuitously near the experimental value.

The lack of experimental structure factors has often led physicists to make calculations with theoretical structure factors like the hard sphere structure factors. However it is necessary to use a temperature dependent hard sphere diameter σ . Gasser *et al* [46] have discussed the temperature dependence of the hard sphere diameter. In the present work we used the germanium hard sphere structure factor given by Waseda at 950°C and extended by 1200°C by the Protopoulos [47] formula. We do not discuss the resulting electronic transport properties. The reader can find all the quantitative information in figure 4 and in table 2. It is clear that the hard sphere structure factors cannot be used for liquid germanium.

4.3. Thermoelectric power coefficients

We present in figure 5 the thermoelectric power as a function of energy on a very expanded scale calculated with the experimental structure factor and correlation pair function. Here again we can calculate the temperature dependence by making several assumptions.

The thermopower is determined with a unique set of phase shifts versus energy:

- we take into account the volume dependence alone (points 1 and 4 on curve a)),
- we take into account the structure factor alone (points 1 and 5 on curve c)),
- we take into account both the volume and structure factor dependence (points 1 and 3 on curve c)),

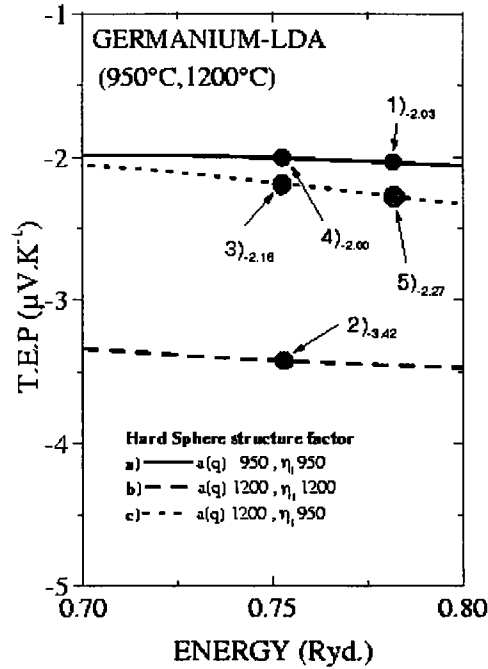


Figure 6. Energy dependence of the thermopower of liquid germanium at 950 and 1200°C with the hard sphere structure factor and pair correlation function. Calculations were made using the local density approximation (LDA). Curve a is constructed using the hard sphere structure factor at 950°C, the muffin tin potential is constructed from the hard sphere pair correlation function at 950°C. Curve b is constructed using the hard sphere structure factor at 1200°C, the muffin tin potential is constructed from the hard sphere pair correlation function at 1200°C. Curve c is constructed using the hard sphere structure factor at 1200°C, but the muffin tin potential (hence the energy dependent phase shifts) is the same that at 950°C.

- the thermopower is determined with a temperature dependence of the volume, of the structure factor and the phase shifts are calculated at each temperature (points 1 and 2 on curve b)).

We can here consider in table 2 that the best approach gives also the best result.

As for the resistivity the calculations have also been made with hard sphere structure factors. All results are reported in figure 6 and table 2. It is clear that for hard sphere the best theoretical calculation gives a very bad result and that fortuitously an inexact calculation gives reasonable results. The hard sphere model does not describe satisfactorily the electronic transport properties.

5. Conclusion

Until now, the temperature coefficients of the transport properties have been calculated by making different approximations:

- temperature dependent atomic volume (hence temperature dependent k_F and E_F),
- temperature dependent structure factor,
- temperature dependent atomic volume and structure factor.

In the present work we add a new set of phase shifts derived from a *muffin tin potential reconstructed at each temperature*. It is clear from table 2 that this effect is very important and can no longer be neglected for every temperature dependent property. With this method we can see that the hard sphere structure factor does not allow us to construct a realistic muffin tin potential for liquid germanium. The complete calculation overestimates the temperature coefficient of the resistivity while the temperature coefficient of the thermopower can be considered as well described by this new approach. It is now clear that an accurate calculation of the temperature coefficient needs an accurate experimental pair correlation function and that this new contribution to the temperature coefficient of the resistivity is quantitatively as important, if not more, than the volume dependence or (and) the structure factor dependence.

References

- [1] Makadi A, Gasser J G, Hugel J, Yazı A and Bestandji M 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* 11 671
- [2] Wilson H J 1965 *Met. Rev.* 10 381
- [3] Perdew J P 1991 *Electronic Structure of Solids '91* ed P Ziesche and H Eschrig (Berlin: Akademie-Verlag)
- [4] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* 77 3865
- [5] Ziman J M 1961 *Phil. Mag.* 6 1013
- [6] Dreirach O, Evans R, Glütherodt H J and Kitzzi U 1972 *J. Phys. F: Met. Phys.* 2 709
- [7] Delley B and Beck H 1979 *J. Phys. F: Met. Phys.* 9 517
- [8] Mukhopadhyay G, Jain A and Ratti V K 1973 *Solid State Commun.* 13 1623
- [9] Vinckel J, Hugel J and Gasser J G 1996 *Phil. Mag.* B 73 231
- [10] Mattheiss L F 1964 *Phys. Rev. A* 133 1399
- [11] Honenberg P and Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* 864 136
- [12] Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* 11 33 140
- [13] Lundqvist S and March N H (eds) 1983 *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas* (New York: Plenum)
- [14] Parr R G and Yang W 1989 *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (New York: Oxford University Press)
- [15] Jones R O and Gunnarsson O 1989 *Rev. Mod. Phys.* 61 689
- [16] Mahan G D and Semelius B E 1989 *Phys. Rev. Lett.* 62 2718
- [17] Engel G E and Pickett W E 1996 *Phys. Rev. B* 54 8420
- [18] Langreth D C and Mehl M J 1983 *Phys. Rev. B* 28 1809
- [19] Perdew J P and Wang Y 1986 *Phys. Rev. B* 33 3800
- [20] Perdew J P 1986 *Phys. Rev. B* 33 3822
- [21] Perdew J P 1986 *Phys. Rev. B* 34 7406(E)
- [22] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* 38 3098
- [23] Lee I-H and Martin R M 1997 *Phys. Rev. B* 56 No 12
- [24] Esposito E, Ehrenreich H and Gelatt C D 1978 *Phys. Rev. B* 18 3913
- [25] Lloyd P 1967 *Proc. Phys. Soc.* 90 207
- [26] Clementi E and Roetti C 1974 *At. Data Nucl. Tables* 14 177
- [27] Bellissent-Funel M C and Bellissent R 1980 *Réunion des Liquides et Amorphes Métalliques (Grenoble)*
- [28] Bellissent-Funel M C and Bellissent R 1980 private communication
- [29] Bradley C C, Faber T E, Wilson E G and Ziman J M 1962 *Phil. Mag.* 7 865
- [30] Faber T E and Ziman J M 1965 *Phil. Mag.* 11 153
- [31] Evans R, Greenwood D A and Lloyd P 1971 *Phys. Lett. A* 35 57
- [32] Rhazi A, Auchet J and Gasser J G 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* 9 10 115
- [33] Ziman J M 1967 *Conf. on the Properties of Liquid Metals (Advances in Physics)* vol XVI, p 551

8806 M Bestandji et al

- [32] Waseda Y and Suzuki K. 1970 *Phys. Status Solidi* 40 183
- [33] Evans R. 1970 *J. Phys. C: Metal Phys. Suppl.* 2 S137
- [34] Evans R. 1971 *Phys. Chem Liq.* 2 249
- [35] Minoo H, Deutsch C and Hansen J P. 1977 *J. Phys. Lett.* 38 L191-194
- [36] Ashcroft N W. 1968 *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1 232
- [37] Bellissent-Funel M.C, Bellissent R and Touard G. 1980 *J. Physique Coll.* 41 C8
- [38] Ashcroft N W. 1968 *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1 section 2
- [39] Sanita S, Sivastava P L and Singh R. N. 1989 *J. Phys.: Condens. Matter* 1 1695
- [40] Shaw R W. 1968 *Phys. Rev.* 174 769
- [41] Anumalu A O E and Heine V. 1965 *Phil. Mag.* 12 1249
- [42] Ballentine L E and Gupta O P. 1971 *Can. J. Phys.* 49 1549
- [43] Eise O and Reisslund J A. 1973 *J. Phys. F: Met. Phys.* 3 2066
- [44] Cowley E R. 1976 *Can. J. Phys.* 54 2348
- [45] Crawley A F. 1965 *Int. Met. Rev.* 19 153
- [46] Gasser J G, Bretonnet J L and Bruson A. 1985 *Phys. Status Solidi b* 128 789
- [47] Protopapas P and Parlee N A D. 1973 *J. Phys.* 11 201

3.2.5. LE CUIVRE

A la température de 1150°C, nos mesures de résistivité ($22.12 \mu\Omega.cm$) et de P.T.A ($+18.05 \mu V/^{\circ}C$) (non représentées au début du chapitre) sont comparées aux valeurs calculées à partir de la matrice t. Les déphasages ont été déterminés à partir de la fonction de corrélation de paire expérimentale mesurée par Waseda à la même température. Ils sont représentés sur la Figure 33-3.

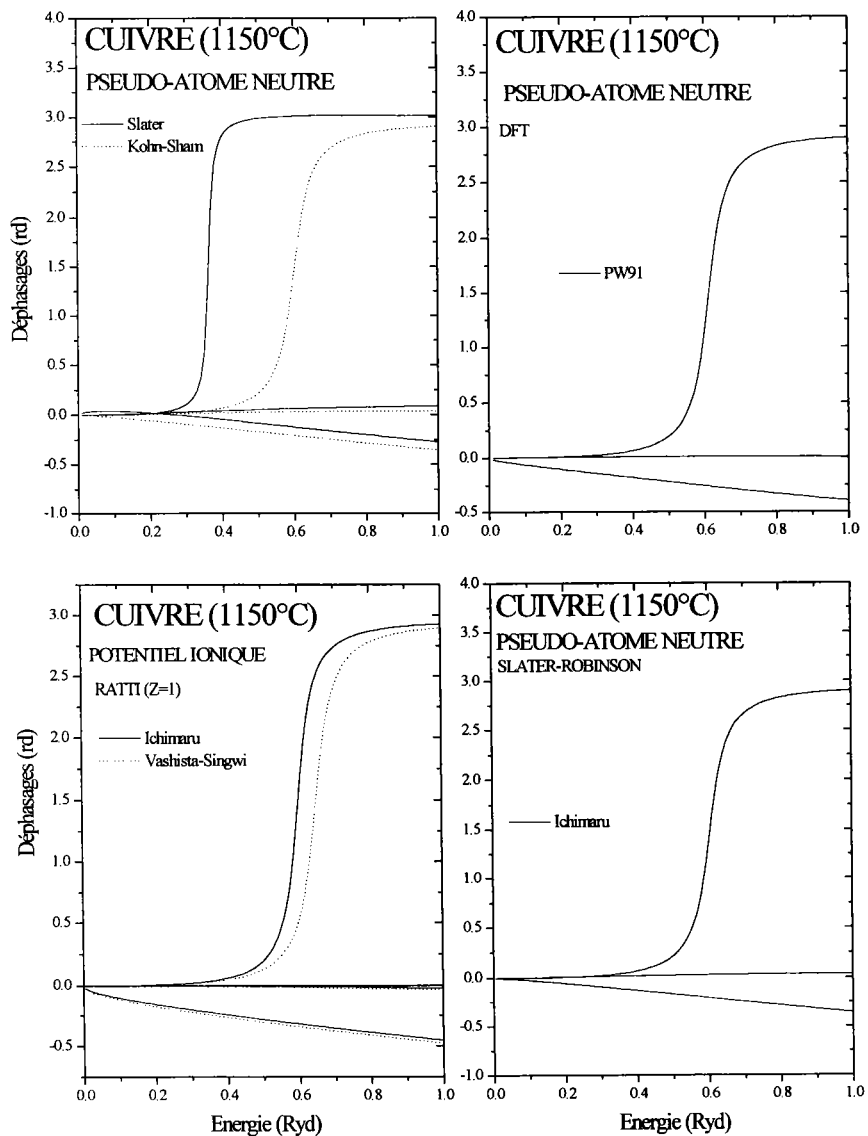


Figure 33-3 : déphasages de cuivre liquide en fonction de l'énergie à 1150°C.

Esposito et al.³⁷ ont déterminé l'énergie de Fermi et la valence effective N_C en mettant dans la bande de conduction 10 électrons d et un électron s ($Z=11$). Il obtient alors une valence effective de 1.21 et une énergie de Fermi $E_F=0.539$ Ryd. Dans sa publication la température de calcul n'est pas spécifiée. La résistivité calculée obtenue est alors de $41 \mu\Omega.cm$. Les calculs de Dreirach et al.³⁸ donnent une résistivité de $24 \mu\Omega.cm$ avec une énergie de Fermi de 0.54 Ryd, une énergie de fond de bande $E_B=-0.053$ Ryd et une masse effective $m^*=0.81$ en unité atomique. Les résultats des calculs de déphasages de Dreirach et al. sont très proches des nôtres dans l'approche du pseudoatome neutre avec le terme d'échange de Slater. Nos calculs vont être menés de manière à étudier l'influence de la bande d dans le calcul de la résistivité. Sa position par rapport à la bande s et à l'énergie de Fermi est déterminante. Pour ceci nous traitons les deux méthodes, celle d'Esposito et celle de Dreirach. Nous présentons ici un calcul supplémentaire qui tient compte d'une correction du potentiel de muffin tin à longue distance.

- Approche d'Esposito $E_B=0$, calcul de la résistivité et du P.T.A

Les résistivités en fonction de l'énergie correspondants aux déphasages (Figure 33-3) sont représentées sur les Figure 34-3 et Figure 35-3.

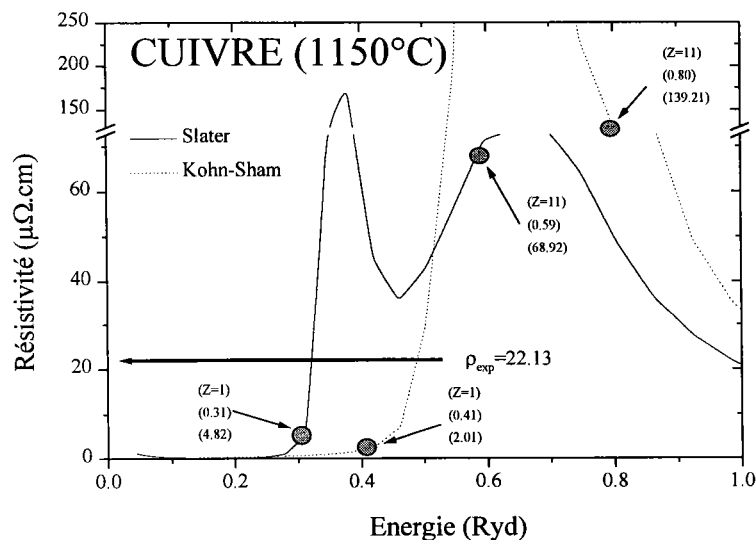


Figure 34-3 : résistivité du cuivre liquide à 1150°C en fonction de l'énergie. Approche du pseudoatome neutre calculé avec les termes d'échange de Slater et de Kohn-Sham).

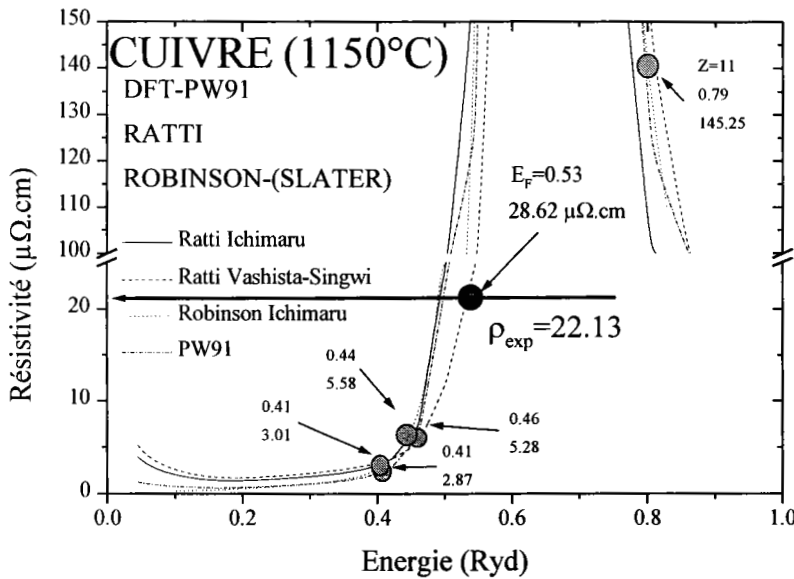


Figure 35-3 : résistivité du cuivre liquide à 1150°C en fonction de l'énergie. Approche du pseudoatome neutre calculé dans le cadre de la densité de la fonctionnelle, de la correction de Slater par Robinson et l'approche du potentiel ionique de Ratti.

Une correction peut être introduite dans les calculs dans l'approche du pseudoatome neutre avec les termes de Slater et Kohn-Sham (remarque : les deux approximations de potentiel d'échange sous-estiment le terme d'échange pour les grands r . La densité électronique atomique $\rho(r)$ chute exponentiellement, tandis que nous nous attendons à ce qu'un potentiel électrostatique en $\sim 1/r$ soit vu par l'électron aux grandes distances. Le potentiel atomique de Hartree-Fock-Slater corrigé aux grandes distances est donné par Herman-Skillman³⁹, dans les calculs classiques nous ne sommes pas obligés de tenir compte de cette correction mais dans le cas du cuivre cette correction permet de positionner la bande d différemment). Les déphasages et les résistivités correspondants sont présentées sur la Figure 36-3 et Figure 37-3.

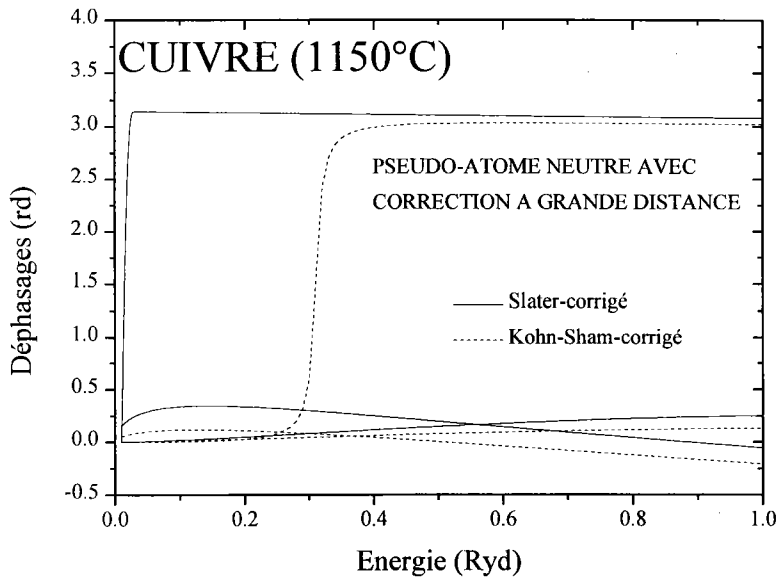


Figure 36-3 : Déphasages du cuivre avec correction du potentiel à grande distance des termes d'échange de Slater et de Kohn-Sham

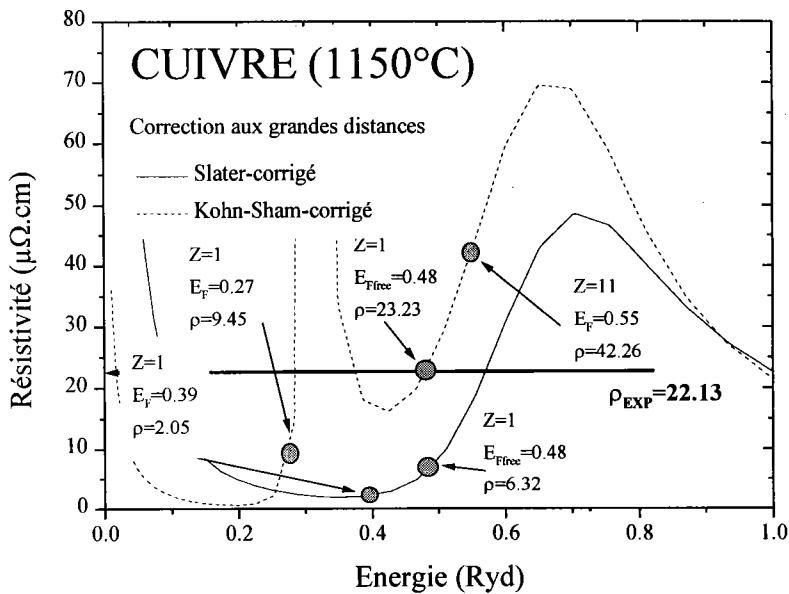


Figure 37-3 : résistivité du cuivre avec correction du potentiel à grande distance des termes d'échange de Slater et de Kohn-Sham.

Le P.T.A du cuivre liquide à 1150°C en fonction de l'énergie correspondant aux déphasages (Figure 33-3) sont sur la Figure 38-3, Figure 39-3 et Figure 40-3. Les calculs avec la correction à grande distance dans l'approche du pseudoatome neutre avec les termes de Slater et Kohn-Sham sont présentés sur la Figure 41-3.

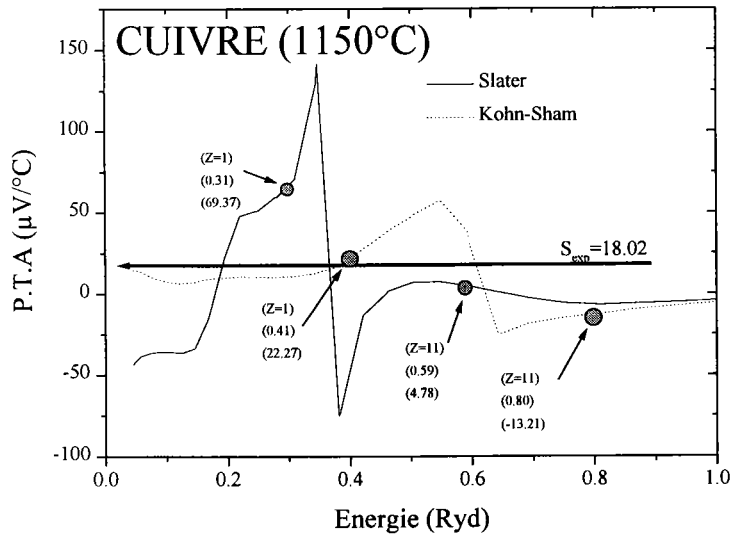


Figure 38-3 : P.T.A du cuivre liquide à 1150°C en fonction de l'énergie. Approche du pseudoatome neutre calculé avec les termes d'échange de Slater et de Kohn-Sham.

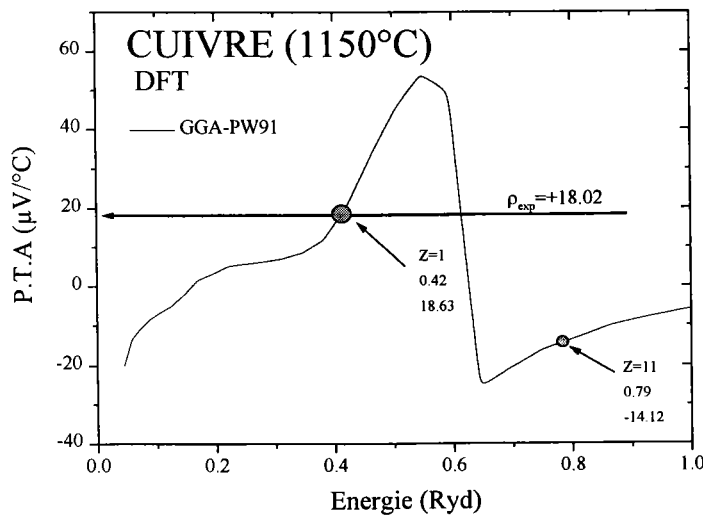


Figure 39-3 : P.T.A du cuivre liquide à 1150°C en fonction de l'énergie. Approche du pseudoatome neutre dans le cadre de la théorie de la densité de la fonctionnelle DFT (GGA-PW91).

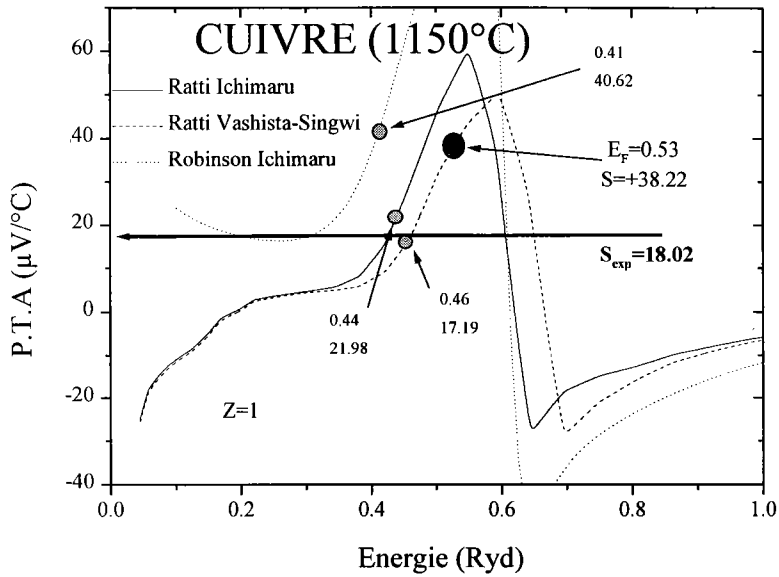


Figure 40-3 : P.T.A du cuivre liquide à 1150°C en fonction de l'énergie. Approche du pseudoatome neutre avec le terme d'échange de Slater et la correction Robinson, et l'approche du potentiel ionique de Ratti.

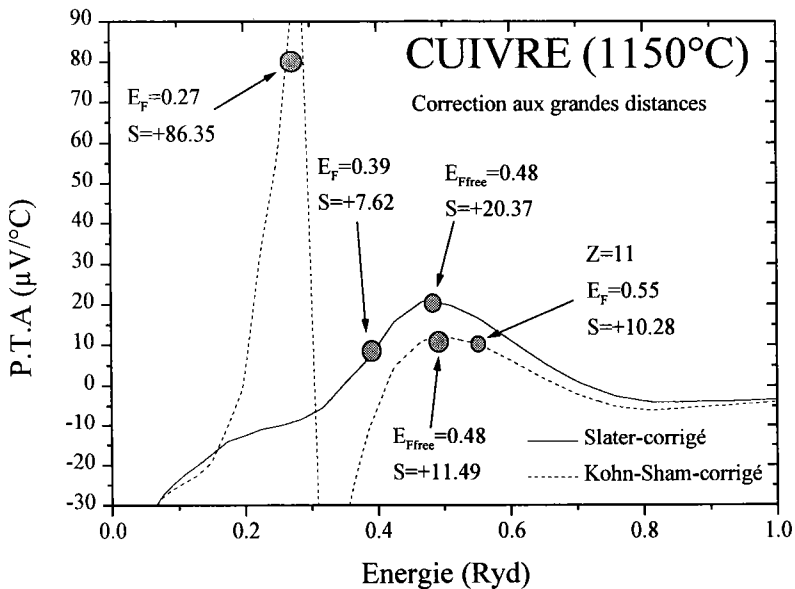


Figure 41-3 : P.T.A du cuivre avec correction du potentiel à grande distance des termes d'échange de Slater et de Kohn-Sham.

- Approche de Dreirach $E_B \neq 0$, calcul de la résistivité et du P.T.A

Pour comparer les valeurs de Dreirach et al. aux nôtres, sur la Figure 42-3 est représentée la résistivité en fonction de l'énergie du cuivre liquide, avec le terme d'échange de Slater.

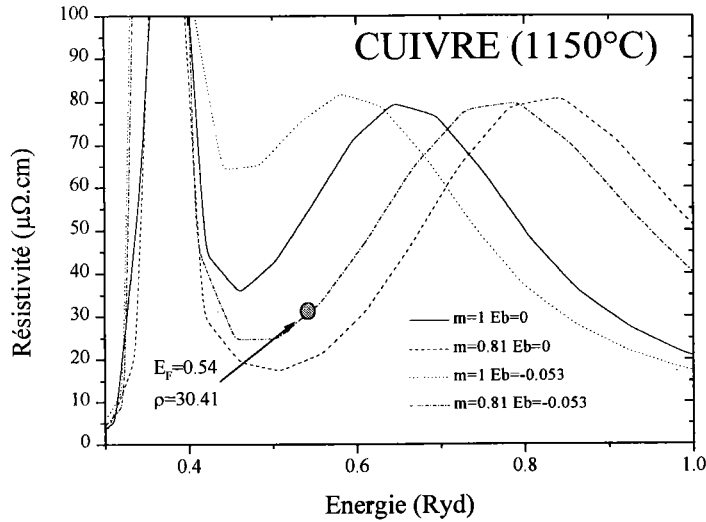


Figure 42-3 : résistivité du cuivre liquide en fonction de l'énergie. Approche du pseudoatome neutre avec le terme d'échange de Slater par la méthode de Dreirach.

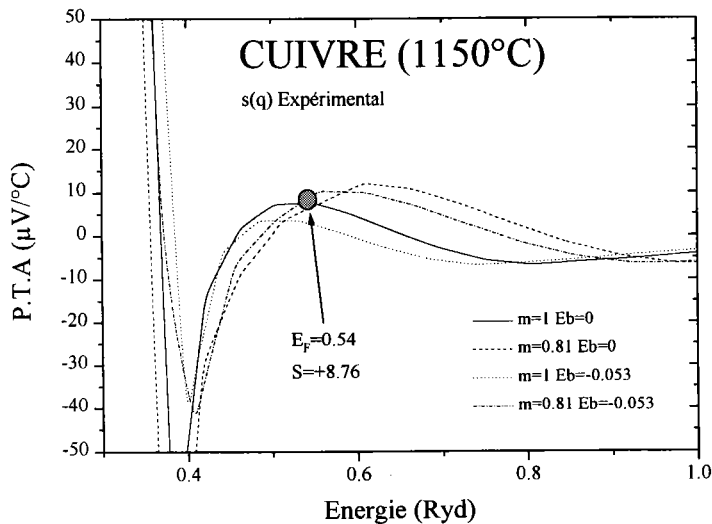


Figure 43-3 : P.T.A du cuivre liquide en fonction de l'énergie. Approche du pseudoatome neutre avec le terme d'échange de Slater par la méthode de Dreirach.

Selon les approches utilisées nous avons reporté, les énergies de Fermi, les valences effectives, les résistivités et le pouvoir thermoélectrique dans le Tableau 7-3 déterminés selon la méthode d'Esposito.

Cuivre (1150°C) Structure électronique Cu ($3d^{10}4s^1$)		Z=1		Z=11		ρ_{cal} ($\mu\Omega.cm$)		S_{cal} ($\mu V / ^\circ C$)		ρ_{exp} ($\mu\Omega.cm$)	S_{exp} ($\mu V / ^\circ C$)
		E _F	N _C	E _F	N _C	Z=1	Z=11	Z=1	Z=11		
Slater		0.309	0.52	0.590	1.36	4.82	68.92	69.37	4.78	22.13	+18.02
Kohn-Sham		0.410	0.79	0.790	2.11	2.01	139.21	22.27	-13.21		
Slater avec correction		0.387	0.73			2.05		86.35			
Kohn-Sham avec correction		0.268	0.42	0.549	1.23	9.45	42.26	7.62	+10.28		
DFT-PW91		0.409	0.79	0.788	2.11	2.87	145.25	18.63	-14.12		
Ratti	Ichimaru	0.438	0.87	-	-	5.58	-	21.98	-		
	Vashista- Singwi	0.457	0.93	-	-	5.28	-	17.19	-		
Slater- Robinson	Ichimaru	0.411	0.79	-	-	3.01	-	40.62	-		

Tableau 7-3 : Energie de Fermi, valences effectives, résistivités et P.T.A du cuivre à 1150°C.

La densité d'états électronique du cuivre liquide mesuré par Williams et al.⁴⁰ est représentée sur la Figure 44-3. Notons que la largeur de bande totale pour le liquide est de l'ordre de 0.53 Ryd.

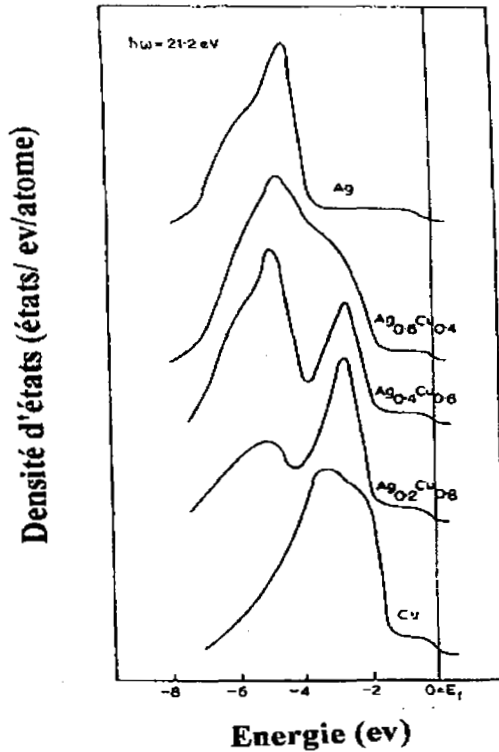


Figure 44-3 : Densité d'états électronique du cuivre liquide d'après Williams et Norris.

Le calcul dans l'approche du pseudoatome neutre avec le terme d'échange de Slater montre une résonance du déphasage η_2 à faible énergie, elle se trouve à 0.35 Ryd. Pour les autres cas de figures la résonance du déphasage η_2 est à 0.65 Ryd. Les valeurs de η_2 tendent vers π , caractéristique des déphasages de métaux nobles (Figure 33-3).

Sur les figures représentant la résistivité en fonction de l'énergie (Figure 34-3 et Figure 35-3), les résistivités calculées avec la valence $Z=1$ présentent un meilleur accord avec l'expérience. Le calcul avec une valence de 11 surestime la valeur expérimentale dans toutes les approches considérées. Le calcul avec le terme d'échange de Kohn-Sham en considérant le cuivre comme monovalent donne une valeur raisonnable du pouvoir thermoélectrique absolu de $+22.27 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. La résistivité correspondante est trop faible. L'allure de la courbe de la résistivité avec le terme d'échange de Slater se différencie de

celle des autres approches. Elle présente nettement deux maximums tandis que dans les autres approches la résistivité en fonction de l'énergie ne présente qu'un seul maximum. Il apparaît que la position du premier pic de résistivité est due à la résonance des états d, et que le deuxième corresponde au premier pic du facteur de structure expérimentale. Dans les approches de la théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT), le terme d'échange de Slater avec la correction de Robinson ou le potentiel ionique de Ratti ces deux contributions se trouvent être confondues à plus haute énergie. Le calcul avec le terme d'échange de Slater, l'énergie de Fermi pour $Z=1$ se trouve au pied du pic de résonance due aux états d. Dans cette zone une très petite variation de E_F entraînerait, si E_F augmentait une amélioration de la résistivité mais une dégradation du P.T.A et au contraire une dégradation de la résistivité et une amélioration du P.T.A, si E_F diminuait. Pour $Z=11$ l'énergie de Fermi est alors après le deuxième pic dû au facteur de structure. Avec les autres approches les valeurs sont trop petites pour $Z=1$ ou trop grande pour $Z=11$. Si l'on considère $E_F=0.53$ Ryd (largeur totale de bande du cuivre liquide Figure 44-3) on arrive à obtenir une valeur de résistivité égale à 28.62 $\mu\Omega.cm$ et un P.T.A de +38.22 $\mu V/^\circ C$ (Figure 35-3), avec le potentiel ionique de Ratti ($Z=1$) et la fonction diélectrique de Vashista-Singwi. Ce résultat est satisfaisant dans le cas d'un métal noble.

Lorsqu'on tient compte de la correction du potentiel à grande distance (Figure 37-3, Figure 41-3), la résonance avec le terme d'échange de Slater apparaît à très basse énergie. Dans ce cas la bande d est proche du MTZ. Le premier pic de résistivité étant à basse énergie nous pensons donc qu'une partie des électrons d participent à la conduction. Ce pic apparaît à plus haute énergie dans le calcul avec le terme d'échange de Kohn-Sham. Les deux calculs favorisent le remplissage des électrons à basse énergie. Les résultats ne sont pas satisfaisants. Par contre si nous considérons l'énergie de Fermi des électrons libres, nous obtenons une valeur plus que satisfaisante de la résistivité 23.23 $\mu\Omega.cm$ et du P.T.A +20.37 $\mu V/^\circ C$.

Pour connaître l'influence de la bande d sur nos calculs, nous avons procédé à des calculs de résistivité et de P.T.A en considérant les déphasages $l=2$ égal à zéro dans toutes les

approches précédentes. Les courbes obtenues ne sont pas représentées, elles nous ont servi d'appui pour la discussion. Le premier pic de résistivité avec l'échange de Slater a alors disparu et le deuxième dû au pic du facteur de structure a fortement diminué pour atteindre une valeur maximale de $22 \mu\Omega.cm$. Les calculs avec les autres approches sont alors similaires à ceux de Slater avec des valeurs allant de $24 \mu\Omega.cm$ pour le calcul avec le potentiel de Ratti et la fonction diélectrique de Vashista-Singwi à $21 \mu\Omega.cm$ pour la théorie de la densité de la fonctionnelle GGA-PW91. Dans les calculs complets le premier pic de résistivité en fonction de l'énergie est bien dû aux électrons d et influe également sur le pic du facteur de structure.

Dans le cas de l'approche de Dreirach, en introduisant une masse effective $m^*=0.81$ u.a du solide et un $E_B=-0.053$ Ryd entraîne une baisse du minimum (Figure 42-3). En utilisant ces paramètres le calcul conduit avec le terme d'échange de Slater et en considérant l'énergie de Fermi des électrons libres à une modification de la valeur précédemment obtenue. Elle est maintenant de $30.41 \mu\Omega.cm$ pour la résistivité, le signe positif du P.T.A est respecté mais la valeur est légèrement sous-estimée $+8.76 \mu V/^\circ C$.

En conclusion, tous les calculs menés dans le cas du cuivre nous permettent d'affirmer qu'un meilleur calcul de la densité d'états électronique est nécessaire pour obtenir des résultats plus satisfaisants. En l'occurrence la densité de Lloyd. Il se trouve que dans les calculs la bande d est en-dessous de la bande s alors que les données expérimentales de densités d'états (Figure 44-3) montrent une bande d au-dessus de la bande s. La différence entre l'approche d'Esposito et de Dreirach reste dans le cas du cuivre minime. Tous deux trouvent une énergie de Fermi de l'ordre de 0.54 Ryd, l'un avec $Z=11$ et l'autre $Z=1$ mais avec une énergie de fond de bande différente de zéro. Nos calculs supplémentaires montrent que la valeur de la résistivité varie fortement en fonction de la position de la bande d.. En considérant la densité d'état expérimentale (largeur de bande totale) les résultats avec l'approche du potentiel ionique de Ratti sont très satisfaisants.

3.3. BILAN THEORIQUE

Pour le magnésium, métal simple, nous proposons une nouvelle approche alternative de calcul de l'énergie de fond de bande (E_B). Avec ce calcul, les valeurs de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique sont très proches de l'expérience. Le meilleur compromis est le calcul effectué dans l'approche de la densité de la fonctionnelle (DFT) avec la correction de l'approximation du gradient généralisé de Perdiew et Wang (GGA-PW91). Le calcul de l'énergie de Fermi en utilisant la méthode de Dreirach en considérant la densité d'état d'électrons libre est dans ce cas meilleur. En considérant l'étain comme un métal divalent, les calculs dans l'approche de la densité de la fonctionnelle (DFT) avec l'approximation locale de la densité (LDA) reste encore la meilleure. L'ensemble des calculs montre que la meilleure configuration électronique de l'étain est de le considérer comme un trivalent. La méthode de Dreirach ou d'Esposito sont alors équivalentes. Les calculs pour le bismuth basés sur la séparation de la bande s et p donnent un bon accord avec les valeurs expérimentales. L'hypothèse d'une bande unique avec 5 électrons est mauvaise dans toutes les approches. Les résultats du pouvoir thermoélectrique sont bons dans toutes les configurations. Le bismuth est alors considéré comme un trivalent. Les deux méthodes, d'Esposito et de Dreirach (en considérant $E_B = -0.205$ Ryd) montrent que les deux électrons de la bande s sont sous le muffin tin zéro (MTZ). Une légère diminution de l'énergie de Fermi dans la plupart des modèles semble permettre d'obtenir les valeurs exactes de résistivité et de pouvoir thermoélectrique. Cette remarque permet de remettre en cause le calcul de la densité d'état par la méthode de Lloyd.

Les résultats concernant le germanium liquide ont été publiés à *Phys. Cond. Matter*. L'approche de la densité de la fonctionnelle (DFT) avec l'approximation du gradient généralisé est très satisfaisante pour la résistivité et pour le pouvoir thermoélectrique (GGA-PW91). L'analyse de la dépendance en température montre que la reconstruction du potentiel de muffin tin à chaque température est nécessaire (obligatoire) pour les calculs des coefficients de transports électronique de métaux liquides. Pour ceci il faut pouvoir disposer de facteur de structures exactes à deux températures différentes. La contribution du facteur de structure est aussi important (sinon plus) que la contribution

du volume atomique dans le calcul du coefficient de transport électronique. La méthode d'Esposito suffit dans le cas du germanium ($Z=4$).

Le cuivre comme tous les métaux nobles pose un problème. La présence de la bande d provoque quelque soit le modèle utilisé une résonance dans les déphasages pour $l=2$ (η_2). Celle-ci entraîne un pic de résistivité en fonction de l'énergie qui n'apparaît pas expérimentalement. La position de la bande d est déterminante dans l'interprétation théorique du cuivre liquide. L'approche (la plus grossière ?) du pseudoatome neutre avec le terme d'échange de Slater décrit le mieux l'image que l'on peut avoir des métaux nobles. Il reste à déterminer la valeur de la position de la bande d^{10} avec précision. En considérant la densité d'état électronique expérimentale nous arrivons avec l'approche du potentiel ionique de Ratti ($Z=1$) à obtenir un bon résultat. Le calcul de Lloyd de la densité d'états est encore mis en défaut.

- ¹ J.G. Gasser Thèse d'état (1982) Université de Metz.
- ² Y. Matuyama; Sci.Rep. Tohoku Univ. **16** (1927) 447.
- ³ S. Ohno et S.Tamaki ; J. Phys. Soc. Jap. **38** (1975) 538.
- ⁴ J.L. Tomilson et B.D. Lichter; Trans.A.I.M.E. **245** (1969) 2261.
- ⁵ S. Takeuchi et H. Endo ; Trans. J.I.M. **3** (1962) 30.
- ⁶ A. Roll et H. Motz; Z.Mettalk **55** (1957) 272.
- ⁷ J. Vinckel Thèse de doctorat ; (1994) Université de Metz
- ⁸ H. Halim ; Thèse de doctorat (1991) Université de Metz,
- ⁹ R. Tougas; Phys. Chem. Liq. **2** (1970) 13.
- ¹⁰ A.S. Marwaha Adv. Phys. **16** (1972) 617.
- ¹¹ J.J. Favier Thèse d'état (1977) Grenoble.
- ¹² S. Takeuchi et Endo H. ; Trans. J.I.M. **3** (1962) 30.
- ¹³ A.S. Marwaha; Adv. Phys. **16** (1972) 617.
- ¹⁴ R. Tougas; Phys. Chem. Liq. **2** (1970) 13.
- ¹⁵ A. Bath; Thèse d'état (1983) Université de Metz.
- ¹⁶ W.A. Harrison ; Phys. Rev. **181** (1969) 1036.
- ¹⁷ . R. Evans ; Phys. Chem. Liq. **2** (1971) 249.
- ¹⁸ O. Dreirach ; J.phys.F: Metal phys **1** (1971) L-40.
- ¹⁹ Structure of Non-Crystalline Materials Yoshino Waseda Departement of Metallurgy and Materials science, University of Toronto, Canada
- ²⁰ M.C Bellissent-Funel, R. Bellissent and Tourand , J. of. Phys **41** (1980) 262.
- ²¹ A . Makradi, J.G Gasser, J. Hugel, A Yazı, and M. Bestandji ; J. Phys. : Condens. Matter **11** (1999) 671.
- ²² J E Robinson, F Bassani, R S Knox and J R Shrieffer ; Phys. Rev. Lett. **9** (1962) 215.
- ²³ V K Ratti and A Jain ; J. Phys. F. : Met. Phys. **3** (1973) L69.
- ²⁴ J. J. Hallers, T. Marien and W. Van der Lugt ; Physica **78** (1974) 259.

- ²⁵ J. Vinckel, J Hugel, J-G Gasser ; *Phil. Mag.* B **73** (1996) 231.
- ²⁶ U. Von Barth and L. Hedin *J. Phys. C : Solid State Phys.* **5** (1972) 1629.
- ²⁷ P. Vashista and K.S. Singwi; *Phys. Rev. B* **6** (1972) 875.
- ²⁸ S. Ichimaru and K. Utsumi ; *Phys. Rev. B* **24** (1981) 7385.
- ²⁹ O. Dreirach ; *J. Phys. F. : Met. Phys.* **1** (1971) L40.
- ³⁰ E. Esposito, H. Ehrenreich and C.D. Gelatt ; *Phys. Rev. B* **18** (1978) 3913.
- ³¹ P. Lloyd ; *Proc. Phys. Soc.* **90** (1967) 207.
- ³² J.B. Van Zytveld, Enderby J.E., Collings E.W., *J.Phys.F (GB)* **2** (1972) 73.
- ³³ J.B. Van Zytveld, Enderby J.E., Collings E.W., *J.Phys.F (GB)* **3** (1973) 1819.
- ³⁴ J. Hafner and W. Jank ; *Phys. Rev. B* **45** (1992) 2739.
- ³⁵ G. Indlekofer; thèse de doctorat(1987) Université de Bâle.
- ³⁶ M. Bestandji , A . Makradi, H. Chaaba, A. Ben Moussa and J.G Gasser; *J. Phys. : Condens. Matter* **11** (1999) 8793.
- ³⁷ E., Esposito H. Ehrenreich et Gellatt C.D.; *Phys. Rev. B* **18** (1978) 3913.
- ³⁸ O. Dreirach, R. Evans, H-J Güntherodt and H-U Künzi ; *J. Phys. F : Metal Phys.*, **2** (1972) 709.
- ³⁹ F. C. Herman and S. Skilman ; *Atomic Structure calculations*, New Jercey : Pentice Hall (1963).
- ⁴⁰ G. P Williams et C. Norris ; *Phil. Mag.* **34** (1976) 851.

4. CHAPITRE 4 : MESURE DE
TRANSPORT ELECTRONIQUE
D'ALLIAGES LIQUIDES A BASE DE
GERMANIUM : $\text{Bi}_x\text{-Ge}_{1-x}$ ET $\text{Cu}_x\text{-Ge}_{1-x}$

4. CHAPITRE 4 : MESURE DE TRANSPORT ELECTRONIQUE D'ALLIAGES LIQUIDES A BASE DE GERMANIUM : Bi_x-Ge_{1-x} ET Cu_x-Ge_{1-x}	4-1
INTRODUCTION	4-1
4.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX	4-1
4.1.1. RESISTIVITE ET COEFFICIENT DE TEMPERATURE DES ALLIAGES Bi_x-Ge_{1-x}	4-1
4.1.2. POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU ET COEFFICIENT DE TEMPERATURE DES ALLIAGES Bi_x-Ge_{1-x}	4-4
4.1.3. RESISTIVITE ET COEFFICIENT DE TEMPERATURE DES ALLIAGES Cu_x-Ge_{1-x}	4-7
4.1.4. POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU ET COEFFICIENT DE TEMPERATURE DES ALLIAGES Cu_x-Ge_{1-x}	4-12
4.2. INTERPRETATION THEORIQUE	4-15
4.2.1. LES ALLIAGES Bi_x-Ge_{1-x}	4-15
4.2.2. LES ALLIAGES Cu_x-Ge_{1-x}	4-20
4.3. CONCLUSION	4-25

4. CHAPITRE 4 : MESURE DE TRANSPORT ELECTRONIQUE D'ALLIAGES LIQUIDES A BASE DE GERMANIUM : Bi_x-Ge_{1-x} ET Cu_x-Ge_{1-x}

INTRODUCTION

Dans une première partie nous présentons les résultats expérimentaux obtenus concernant la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu de deux systèmes d'alliages à base de germanium, à savoir les alliages de bismuth-germanium (Bi_x-Ge_{1-x}) et de cuivre-germanium (Cu_x-Ge_{1-x}). Les mesures de pouvoir thermoélectrique absolu n'ont à notre connaissance, jamais été effectuées auparavant. Dans une deuxième partie nous interprétons leurs propriétés de transport électronique grâce aux modèles théoriques décrits au chapitre 3. Nous comparons les résultats calculés aux valeurs expérimentales obtenues.

4.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1.1. RESISTIVITE ET COEFFICIENT DE TEMPERATURE DES ALLIAGES Bi_x-Ge_{1-x}

Les mesures ont été effectuées sur l'ensemble du diagramme de phase (Figure 1-4).

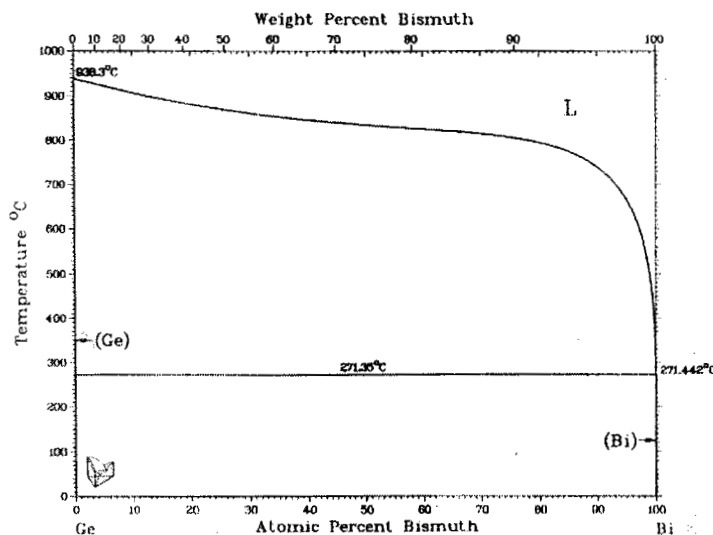


Figure 1-4 : diagramme de phase du système Bi_x-Ge_{1-x} .

La résistivité en fonction de la température des alliages $\text{Bi}_x\text{-Ge}_{1-x}$ est représentée sur la Figure 2-4. La mesure a été réalisée entre le liquidus et 1150°C en faisant varier la concentration de 10 en 10 at.

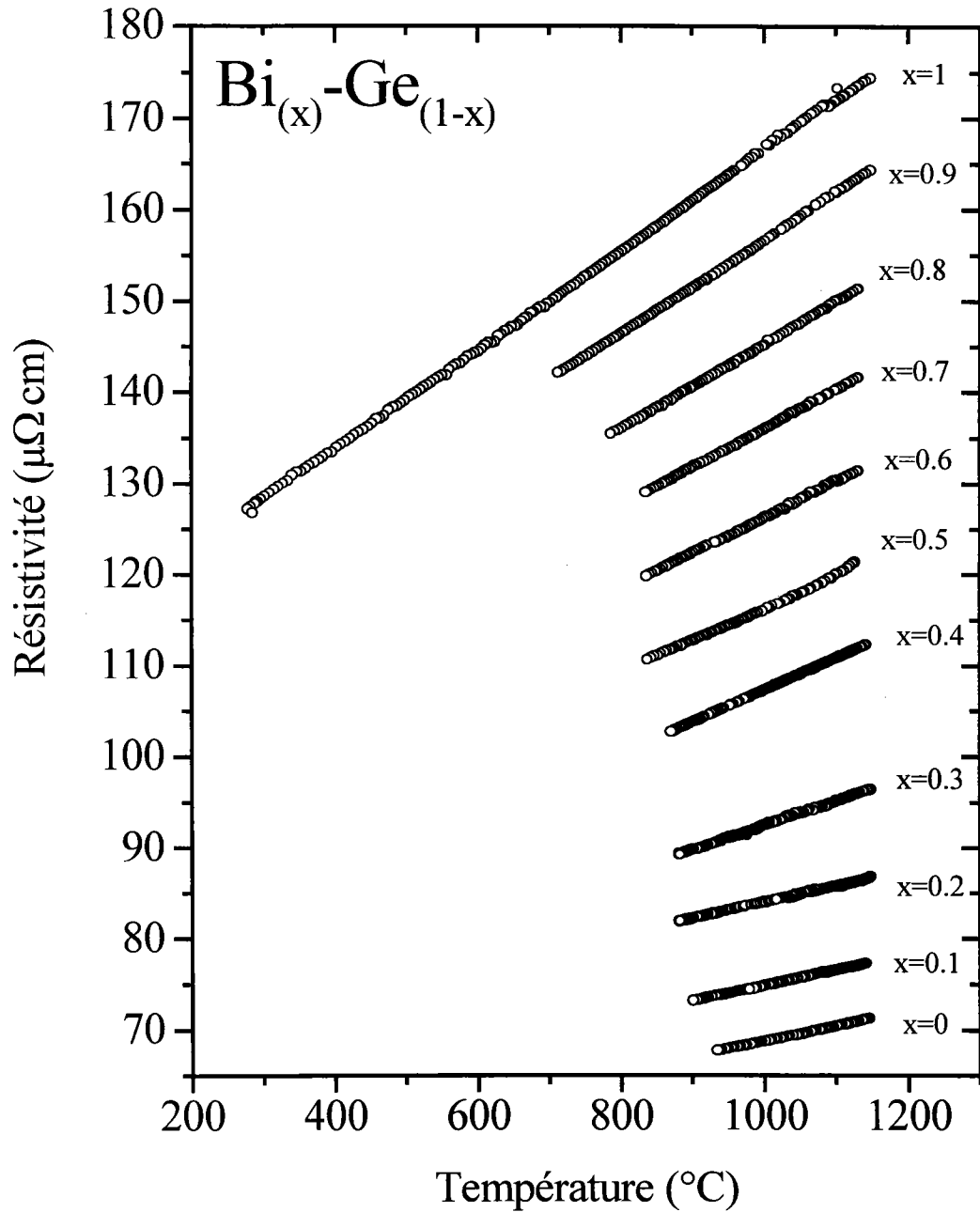


Figure 2-4 : résistivité en fonction de la température des alliages liquides $\text{Bi}_x\text{-Ge}_{1-x}$.

Les mesures effectuées en montée de température coïncident parfaitement avec celles en descente. On constate que la résistivité croît en fonction de la température et de la concentration en bismuth. La pente augmente aussi sensiblement avec le rajout progressif de bismuth. Nous ajustons chaque courbe par un polynôme du second degré dont les coefficients ainsi que les valeurs de la résistivité à 950°C sont donnés dans le Tableau 1-4.

$\text{Bi}_x\text{-Ge}_{1-x}$	$A_0 (\mu\Omega.\text{cm})$	$A_1 \cdot 10^{-3} (\mu\Omega.\text{cm}/^\circ\text{C})$	$A_2 \cdot 10^{-6} (\mu\Omega.\text{cm}/^\circ\text{C}^2)$	$\rho (\mu\Omega.\text{cm})$ à 950°C
x=1	112.835	51.52	2.165	164.4
x=0.90	110.080	40.72	5.800	153.8
x=0.80	105.172	33.00	7.003	143.8
x=0.70	94.211	40.80	0.953	133.8
x=0.60	92.156	28.44	5.630	124.1
x=0.50	96.177	4.174	15.805	114.2
x=0.40	71.422	36.13	-0.269	105.7
x=0.30	67.905	21.93	2.604	95.0
x=0.20	67.705	14.83	1.448	85.5
x=0.10	59.130	14.53	1.228	76.1
x=0	60.684	0.23	7.863	68.3

Tableau 1-4 : Résistivité des alliages liquides $\text{Bi}_x\text{-Ge}_{1-x}$. Coefficients des polynômes sous la forme

$$\rho = A_0 + A_1 \cdot T_c + A_2 \cdot T_c^2 \quad (\mu\Omega.\text{cm}).$$

La valeur de la résistivité en fonction de la concentration à l'isotherme de 950°C évolue aussi, comme l'indique la Figure 3-4a), d'une manière quasi linéaire. Sur cette même figure sont représentés les résultats obtenus par Gasser¹ qui a effectué ces mesures de résistivité manuellement. On constate que ces deux résultats coïncident parfaitement d'une manière générale (sauf pour les compositions 10, 20, et 30 % de bismuth) où l'on observe une légère différence. Le coefficient de température (Figure 3-4b) augmente en fonction de la concentration en bismuth. A 950°C il passe de 16.6 nΩ.cm/°C pour le germanium à 54.5 nΩ.cm/°C pour le bismuth. En comparant ces valeurs à celles de Gasser¹, on constate des écarts (faibles) pour presque toutes les compositions mais les deux résultats sont dans l'ensemble en bon accord.

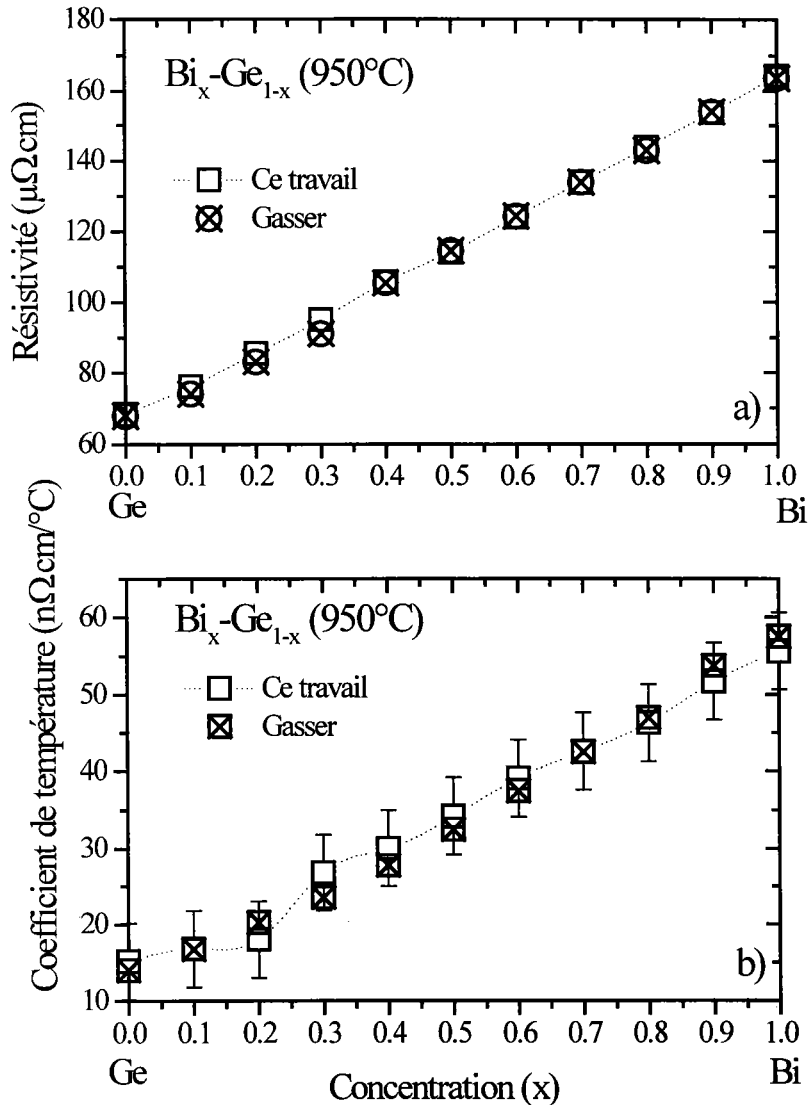


Figure 3-4 : a) résistivité en fonction de la concentration à l'isotherme 950°C des alliages Bi_x-Ge_{1-x}.
 b) Coefficient de température en fonction de la concentration à 950°C.

4.1.2. POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU ET COEFFICIENT DE TEMPERATURE DES ALLIAGES Bi_x-Ge_{1-x}

A notre connaissance les mesures de pouvoir thermoélectriques n'ont jamais été réalisées auparavant. Les mesures ont été effectuées simultanément aux mesures de résistivités. Sur la Figure 4-4 nous avons représenté les résultats obtenus en fonction de la température pour toutes les concentrations étudiées précédemment.

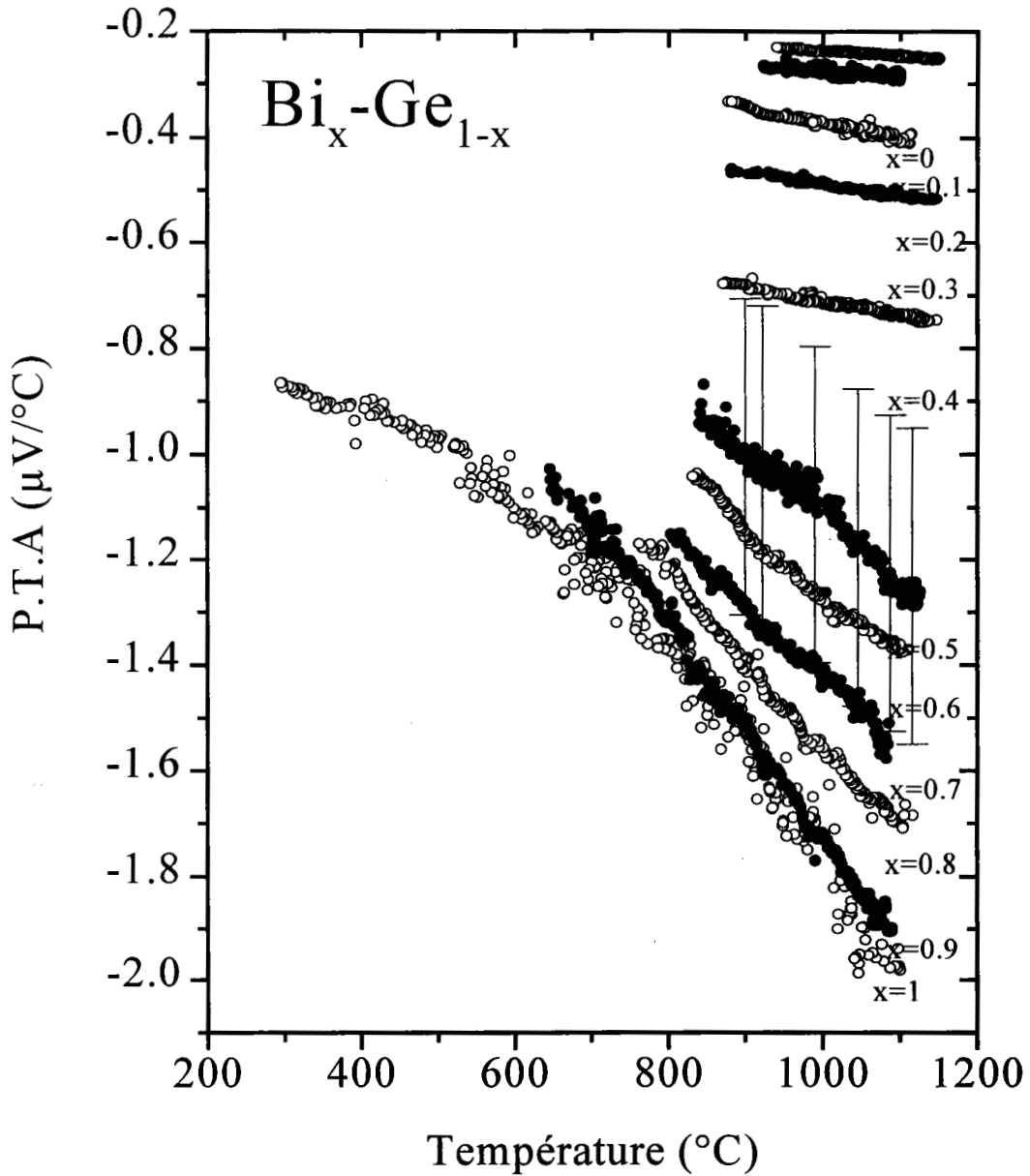


Figure 4-4 : P.T.A en fonction de la température des alliages liquides $\text{Bi}_x\text{-Ge}_{1-x}$.

Les courbes de P.T.A expérimentales peuvent être ajustées par des polynômes de degré 2 dont les coefficients sont reportés dans le Tableau 2-4. Dans le cas du bismuth pur il est préférable de se reporter au chapitre 3 concernant les corps purs. On constate que l'amplitude du P.T.A entre le bismuth et le germanium reste faible à la fois en fonction de la température et de la composition puisque toutes les mesures se situent entre

$-0,2 \mu V / ^\circ C$ et $-2 \mu V / ^\circ C$. Les valeurs du bismuth pur sont pratiquement superposées avec celles correspondant à 10 % de germanium.

$Bi_x - Ge_{1-x}$ T=950°C	A ($\mu V / ^\circ C$)	$A_1 \cdot 10^{-3} (\mu V / ^\circ C^2)$	$A_2 \cdot 10^{-6} (\mu V / ^\circ C^3)$	S ($\mu V / ^\circ C$)
x=1.00	-1.338	+1.624	-2.051	-1.650
x=0.90	+0.135	-1.682	-0.182	-1.651
x=0.80	+1.119	-3.881	+1.200	-1.471
x=0.70	+0.312	-2.164	+0.427	-1.351
x=0.60	+2.026	-5.485	+2.183	-1.199
x=0.50	-2.568	+4.261	-2.792	-1.054
x=0.40	+0.324	-1.820	+0.781	-0.695
x=0.30	-2.149	+3.852	-0.220	-0.475
x=0.20	-0.401	+0.296	-0.268	-0.356
x=0.10	+0.508	-1.391	+0.614	-0.284
x=0.00	-0.446	+0.483	-0.273	-0.233

Tableau 2-4 : Coefficient des courbes de P.T.A des alliages liquides Bi_x-Ge_{1-x} mis sous la forme

$$S = A + A_1 T_c + A_2 T_c^2 \text{ (}\mu V / ^\circ C\text{)}.$$

Le P.T.A. des alliages, toujours négatif, augmente en valeur algébrique avec la concentration en germanium. La pente du P.T.A, est négative pour l'ensemble des concentrations et augmente également en valeur algébrique avec la concentration. Ceci est aussi observé sur les Figure 5-4 a) et Figure 5-4 b), où nous avons reporté d'une part le P.T.A en fonction de la concentration à 950 °C et d'autre part le coefficient de température correspondant. La valeur du P.T.A passe de $-1,65 \mu V / ^\circ C$ pour le bismuth pur à $-0,23 \mu V / ^\circ C$ pour le germanium. Celle du coefficient de température passe de $-2.14 \text{ nV} / ^\circ C^2$ pour le bismuth à $-0.07 \text{ nV} / ^\circ C^2$ pour le germanium pur.

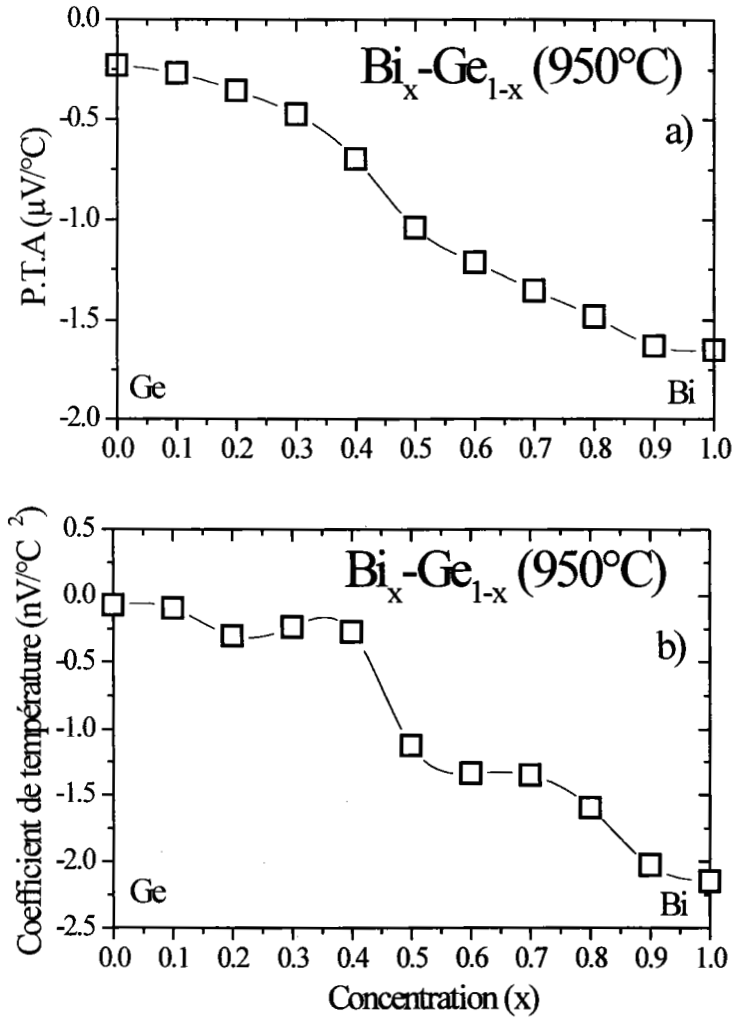


Figure 5-4: a) P.T.A en fonction de la température à l'isotherme 950°C des alliages $\text{Bi}_x\text{-Ge}_{1-x}$. b) Coefficient de température en fonction de la concentration à 950°C .

4.1.3. RESISTIVITE ET COEFFICIENT DE TEMPERATURE DES ALLIAGES $\text{Cu}_x\text{-Ge}_{1-x}$

Nos mesures de transport électronique ont été effectuées sur l'ensemble du diagramme de phase présenté sur la Figure 6-4.

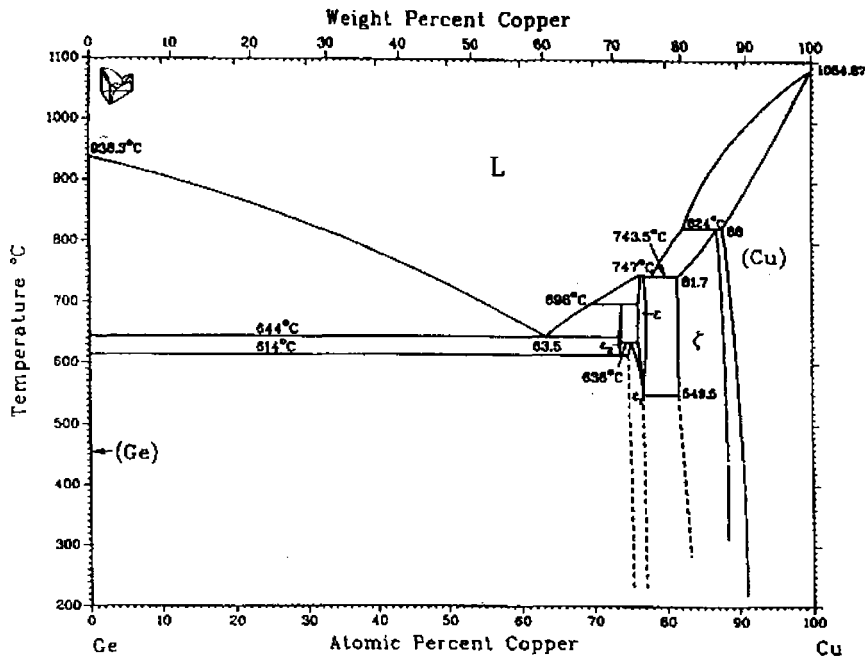


Figure 6-4 : diagramme de phase du système cuivre-germanium Cu_x-Ge_{1-x} .

La résistivité, aux différentes compositions, des alliages $Cu_x - Ge_{1-x}$ en fonction de la température en faisant varier la concentration de 10 en 10 at. % est représentée sur la Figure 7-4. La dépendance en température est décrite par des polynômes du second degré dont les coefficients A_0 , A_1 , A_2 sont donnés dans le Tableau 3-4.

On observe que pour des concentrations allant de $x=0.1$ at. à $x=0.7$ at., le rajout progressif de germanium modifie la dépendance en température. Elle passe d'une pente fortement positive à une pente légèrement négative. A $x=0.8$ at. la pente est fortement négative, à $x=0.9$ at. la pente de la résistivité redevient positive. La valeur maximale de la résistivité est atteinte à la concentration de $x=0.7$ at. de germanium.

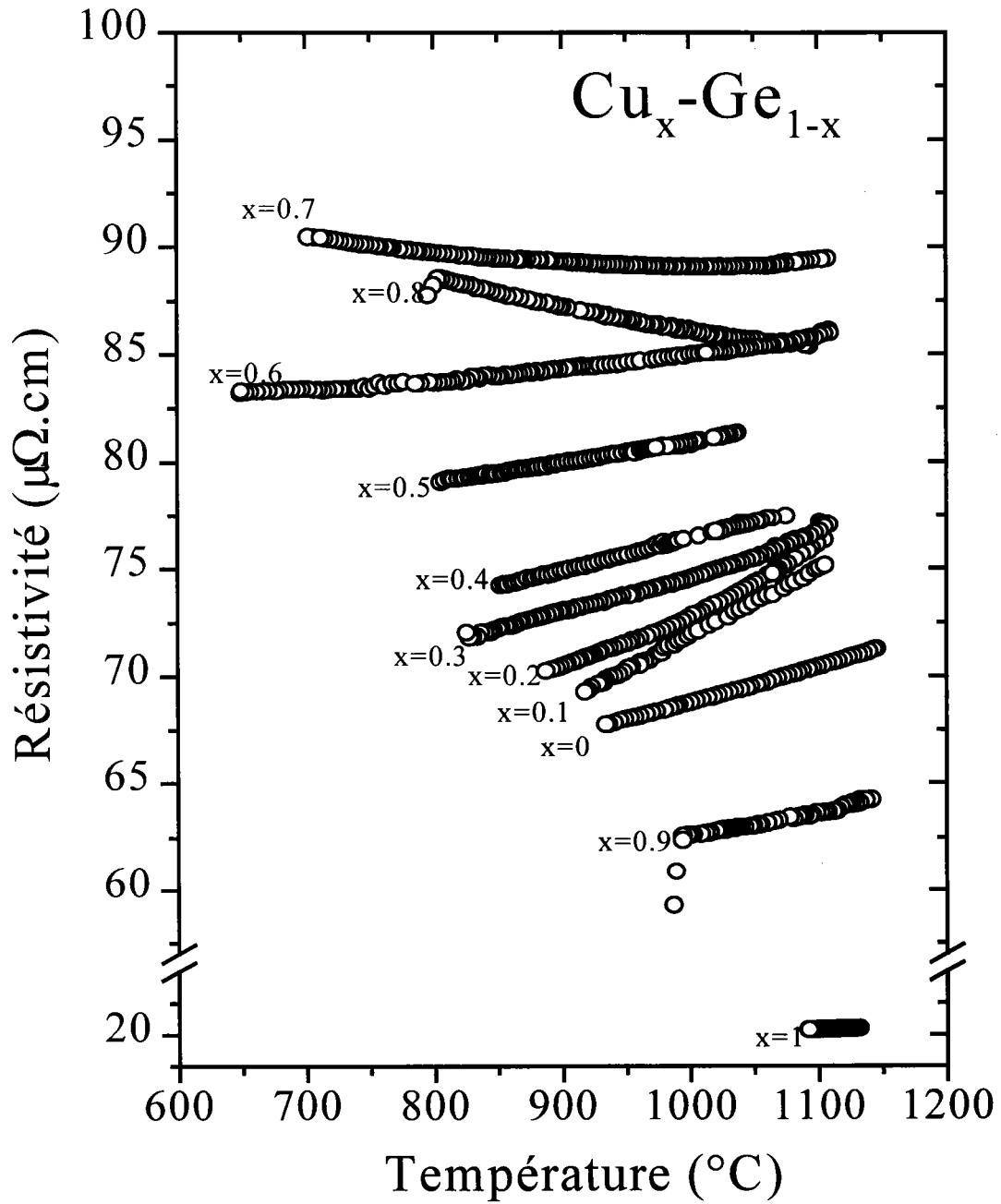


Figure 7-4: résistivité en fonction de la température des alliages $\text{Cu}_x\text{-Ge}_{1-x}$.

$Cu_x - Ge_{1-x}$	A_0 ($\mu\Omega.cm$)	$A_1 \cdot 10^{-3}$ ($\mu\Omega.cm/^\circ C$)	$A_2 \cdot 10^{-6}$ ($\mu\Omega.cm/^\circ C^2$)	$\rho(\mu\Omega.cm)$ T=1000°C	$\rho(\mu\Omega.cm)$ T=1100°C	$\rho(\mu\Omega.cm)$ T=1150°C
x=1	1.112	27.65	-8.16	20.60	21.65	22.13
x=0.90	92.367	-66.10	36.36	62.62	63.65	64.43
x=0.80	110.66	-39.50	14.96	86.12	85.31	85.02
x=0.70	107.62	-34.70	16.45	89.37	89.35	89.47
x=0.60	85.00	-7.49	7.48	84.99	85.61	86.28
x=0.50	75.68	0.67	4.55	80.90	81.92	82.47
x=0.40	63.41	10.8	2.21	76.428	77.97	78.75
x=0.30	78.23	-26.21	22.58	74.60	76.73	77.96
x=0.20	100.76	-83.96	55.97	72.77	76.12	78.22
x=0.10	42.99	27.3	1.55	71.84	74.90	76.44
x=0	60.68	0.23	7.86	68.77	70.44	71.34

Tableau 3-4 : Coefficient des courbes de résistivité des alliages liquides $Cu_x - Ge_{1-x}$ mis sous la forme

$$\rho = A_0 + A_1 \cdot T_c + A_2 \cdot T_c^2 \quad (\mu\Omega.cm).$$

Nous avons tracé sur la Figure 8-4a l'isotherme de la résistivité en fonction de la concentration à 1000°C. Nous constatons que cette courbe reflète la principale caractéristique des systèmes métaux nobles-germanium ($Ag-Ge^2$ et $Au-Ge^3$), qui est l'augmentation de la résistivité pour une faible addition de germanium au métal noble et la présence d'un maximum autour de l'eutectique. La résistivité électrique du système liquide $Cu_x - Ge_{1-x}$ a été mesurée par deux équipes différentes (Figure 8-4a).

- Ozelton et al.⁴ ont exploité tout le diagramme de phase, et
- Güntherodt et al.⁵ qui ont effectué des mesures sur six concentrations dont quatre dans la zone comprise entre 20 et 40 % de germanium.

En comparant nos résultats à ces deux auteurs, nous constatons que les anomalies observées dans la courbe d'Ozelton (qui a utilisé la méthode sans électrode) n'apparaissent pas sur notre courbe qui est très voisine des mesures de Güntherodt (Figure 8-4a). L'écart entre les résultats de ce dernier et les nôtres est inférieur à 2 % pour toutes les concentrations. Sur la Figure 8-4b est représenté le coefficient de

température (C.T.) de la résistivité en fonction de la concentration à 1000°C. On observe l'existence d'un minimum aux alentours de l'eutectique et maximum à 90 % du germanium. C'est le même comportement qui a été observé sur les systèmes analogues Au-Ge³ et Ag-Ge² ou encore plus récemment Cd-Ge⁶ publié récemment au sein de notre laboratoire.

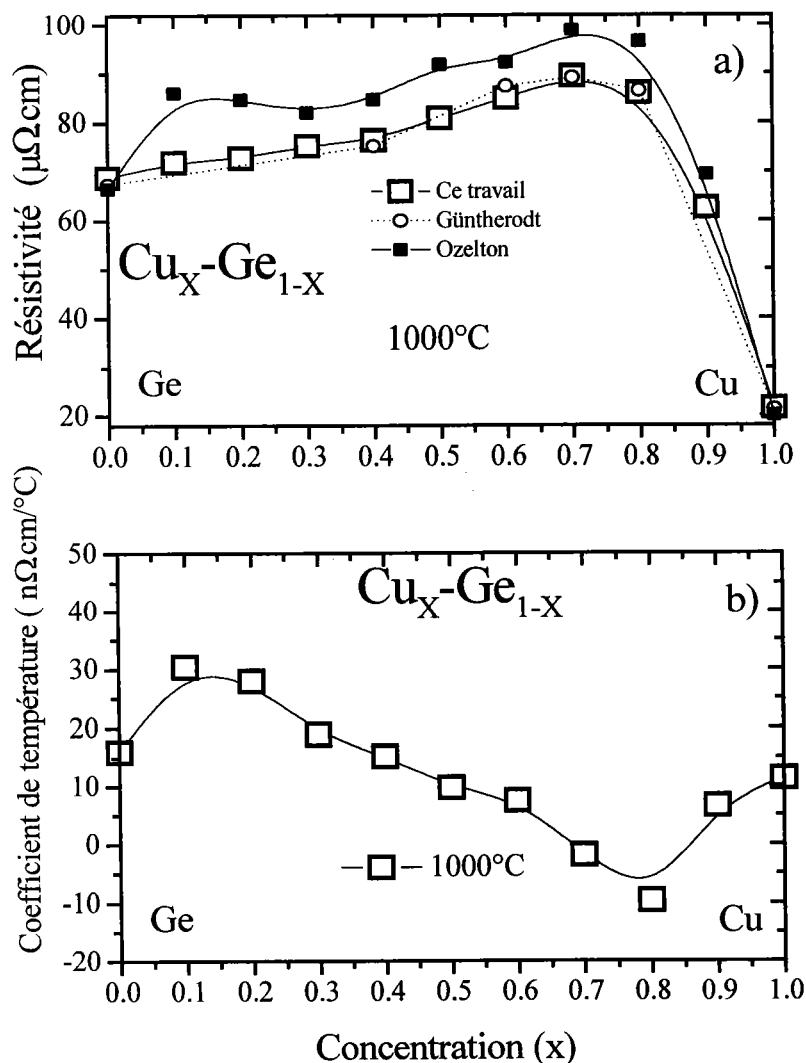


Figure 8-4 : a) résistivité en fonction de la température à l'isotherme 1000°C des alliages $\text{Cu}_x\text{-Ge}_{1-x}$.
 b) Coefficient de température de la résistivité en fonction de la concentration à 1000°C.

4.1.4. POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU ET COEFFICIENT DE TEMPERATURE DES ALLIAGES $\text{Cu}_x\text{-Ge}_{1-x}$

Les mesures du P.T.A des alliages cuivre-germanium $\text{Cu}_x\text{-Ge}_{1-x}$ n'ont à notre connaissance jamais été réalisées auparavant. Sur la Figure 9-4 sont représentées les courbes obtenues à différentes concentrations en fonction de la température.

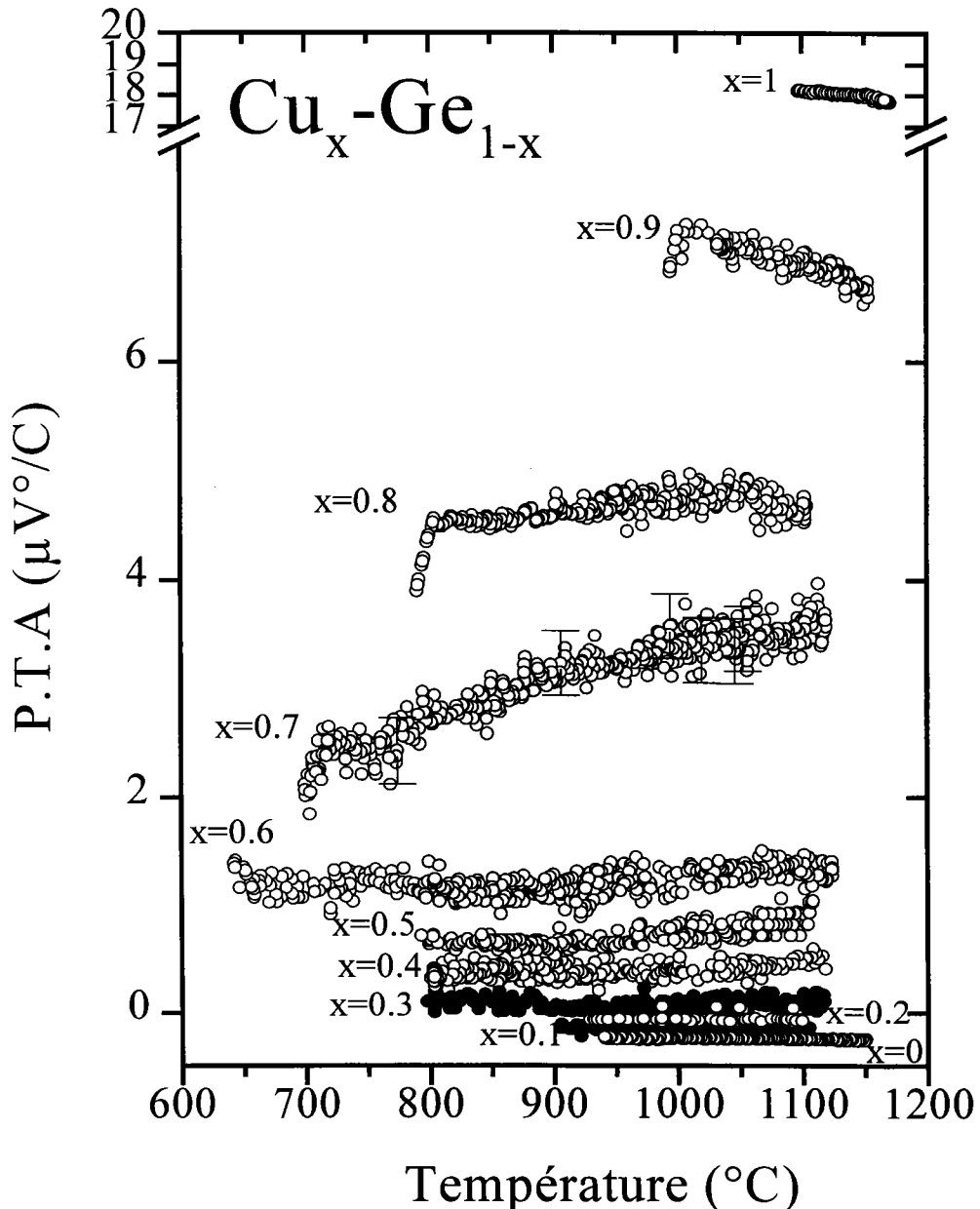


Figure 9-4 : P.T.A en fonction de la température des alliages liquides $\text{Cu}_x\text{-Ge}_{1-x}$.

Compte tenu de la dispersion des points expérimentaux il est légitime d'approximer ces courbes par des polynômes de second degré. Les coefficients des polynômes pour chaque concentration ainsi que les valeurs du pouvoir thermoélectrique absolu à différentes températures sont donnés dans le Tableau 4-4.

Cu _x -Ge _{1-x}	A	A ₁ ·10 ³	A ₂ ·10 ⁶	S(μV/°C)	S(μV/°C)	S(μV/°C)
	(μV/°C)	³ (μV/°C ²)	⁶ (μV/°C ³)	T=1000°C	T=1100°C	T=1150°C
x=1.00	-24.349	+78.157	-35.937	18.63	18.17	17.94
x=0.90	-11.541	+37.103	-18.478	7.22	6.89	6.73
x=0.80	-1.922	+13.081	-6.425	4.69	4.77	4.81
x=0.70	-9.492	+24.945	-12.154	2.90	3.09	3.18
x=0.60	+2.904	-4.294	+2.618	1.19	1.24	1.27
x=0.50	+4.337	-8.528	+4.920	0.73	0.76	0.78
x=0.40	+0.189	+0.061	+0.165	0.44	0.51	0.54
x=0.30	+1.981	-4.009	+2.096	0.30	0.39	0.44
x=0.20	-1.198	+2.244	-1.104	0.15	0.16	0.16
x=0.10	+1.719	-3.787	+1.919	0.03	0.012	2.5 ^E -3
x=0.00	-0.532	+0.622	-0.333	-0.24	-0.25	-0.26

Tableau 4-4: Coefficient des courbes de P.T.A des alliages liquides Cu_x-Ge_{1-x} mis sous la forme

$$S = A + A_1 T_c + A_2 T_c^2 \text{ (}\mu\text{V/}^\circ\text{C)} .$$

Il apparaît que le P.T.A. décroît assez rapidement de la valeur du cuivre pur à celle du germanium pur. Le P.T.A. a chuté de plus 11 μV/°C en passant du cuivre pur à 10 % de concentration en germanium. Pour les compositions allant de 40 à 100 % de germanium, le P.T.A. varie très faiblement en fonction de la température et de la concentration (l'écart entre 40 % et 100 % de germanium est de 1.4μV/°C). Le signe du P.T.A. devient négatif beaucoup plus tardivement que pour l'alliage Cu-Bi (à partir de 90 % de concentration en germanium). En ce qui concerne la pente du P.T.A., elle est négative pour les corps purs ainsi que pour les alliages faiblement dilués.

L'isotherme du pouvoir thermoélectrique et de son coefficient de température (C.T.) correspondant (en fonction de la concentration à 1150°C) sont représentés respectivement sur les Figure 10-4 a) et Figure 10-4 b). Ils présentent les mêmes comportements que ceux du système Cu-Bi.

L'isotherme du P.T.A. possède donc une concavité du côté riche en cuivre et une variation faible et presque linéaire dans la zone riche en germanium. Le C.T. du P.T.A présente un extremum à 70% at. de cuivre, décalé par rapport à ceux du système Cu-Bi.

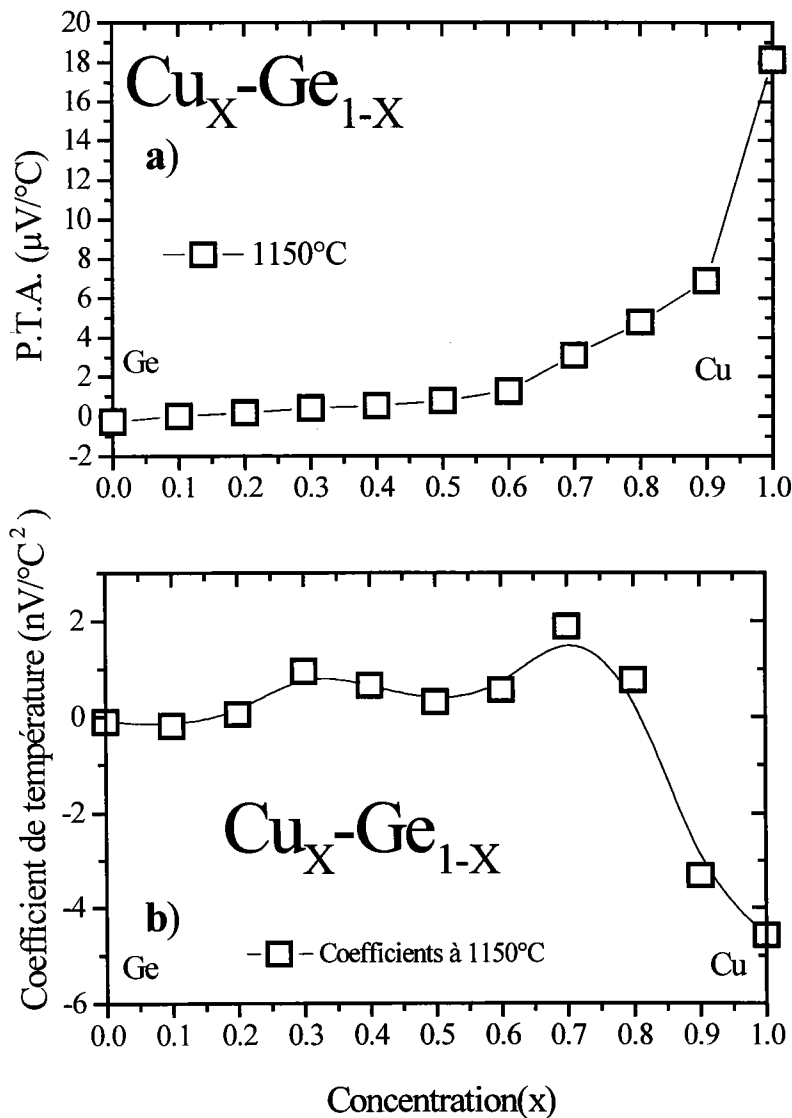


Figure 10-4 : a) P.T.A en fonction de la température à l'isotherme 1150°C des alliages Cu_x-Ge_{1-x}.
 b) Coefficient de température du P.T.A en fonction de la concentration à 1150°C.

4.2. INTERPRETATION THEORIQUE

Les systèmes étudiés expérimentalement au cours de ce chapitre 4 sont composés de métaux, de semi-métaux, et de métaux nobles. Nous avons utilisé le formalisme de Faber-Ziman⁷ étendu exprimé en fonction des déphasages. Les calculs sont effectués à partir des déphasages des corps purs et des facteurs de structure partiels en utilisant le modèle de sphères dures des alliages. Nous avons présenté les résistivités en fonction de la concentration (X) des alliages étudiés à l'isotherme de 950°C. Les résistivités calculées sont comparées aux valeurs expérimentales représentées sur la même figure. Tous les calculs sont menés de manière à conserver les mêmes approches de calculs que celles des deux corps composants les alliages. Dans notre cas nous avons retenu la méthode d'Esposito pour le système $\text{Bi}_X\text{-Ge}_{1-X}$. Pour le système $\text{Cu}_X\text{-Ge}_{1-X}$ nous avons utilisé en plus celle de Dreirach et al. Il est rare de trouver une température de calcul commune aux deux corps purs étudiés.

4.2.1. LES ALLIAGES $\text{Bi}_X\text{-Ge}_{1-X}$

Sur la Figure 11-4 est représentée la résistivité en fonction de la concentration à l'isotherme 950 °C dans l'approche du pseudoatome neutre avec les termes d'échanges de Slater et Kohn-Sham ainsi que les résultats expérimentaux. Dans l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la résistivité est représentée sur la Figure 12-4 dans les différentes approximations. Enfin en considérant le potentiel ionique de Ratti avec les différentes fonctions diélectriques utilisées pour les corps purs et l'approche du pseudoatome neutre avec le terme d'échange de Slater avec la correction de Robinson sont sur la Figure 13-4. Dans le même ordre que pour la résistivité, les P.T.A correspondants sont représentés Figure 14-4, Figure 15-4 et Figure 16-4.

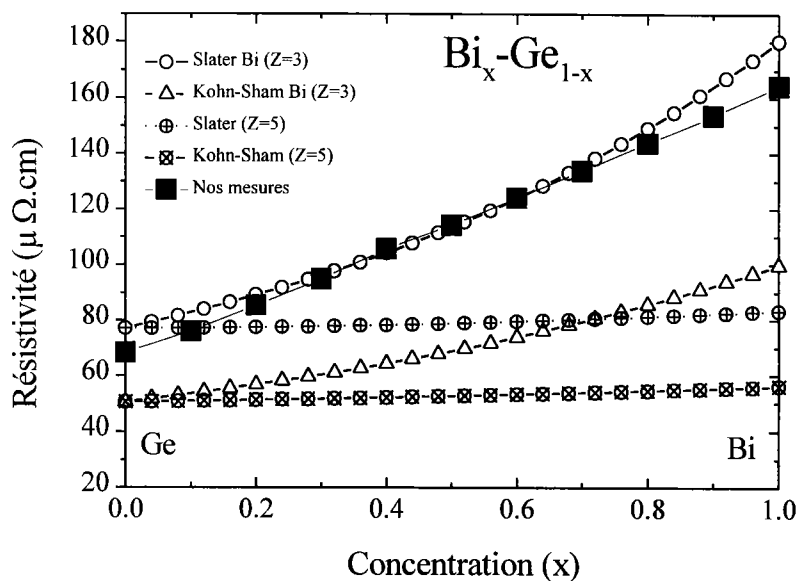


Figure 11-4 : résistivités des alliages $\text{Bi}_x\text{-Ge}_{1-x}$ à l'isotherme 950°C. Approche du pseudoatome neutre avec les termes d'échanges de Slater et Kohn-Sham.

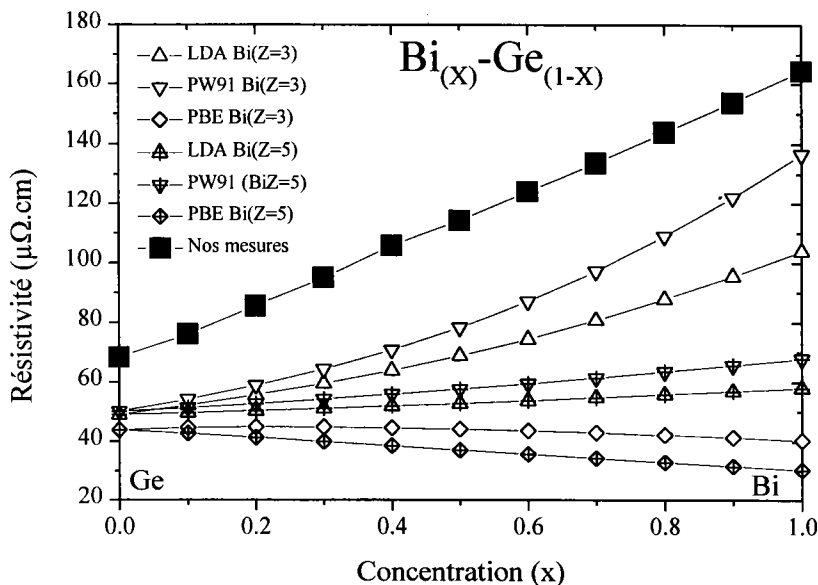


Figure 12-4 : résistivités des alliages $\text{Bi}_x\text{-Ge}_{1-x}$ à l'isotherme de 950°C. Approche du pseudoatome neutre dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : LDA,GGA-PW91,GGA-PBE.

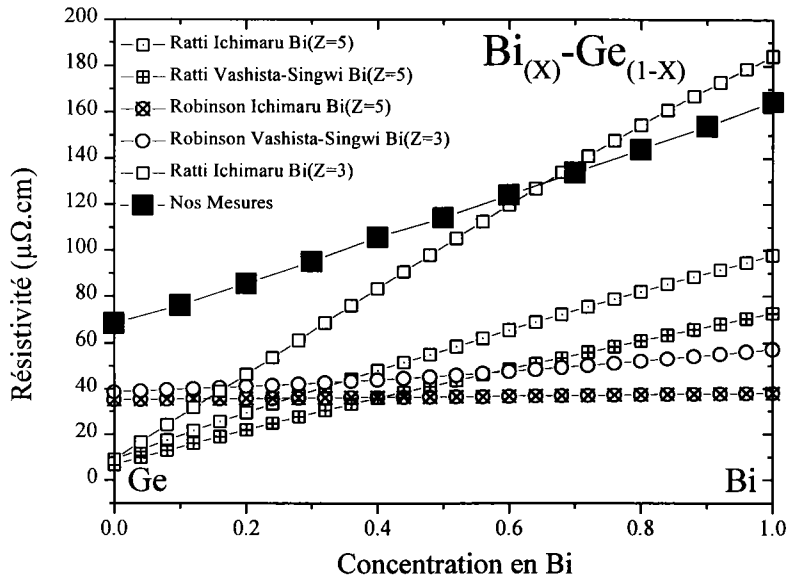


Figure 13-4 : résistivités des alliages $\text{Bi}_x\text{-Ge}_{1-x}$ à l'isotherme 950°C. Approche du potentiel ionique de Ratti et du pseudoatome neutre avec le terme d'échange de Slater corrigé par Robinson.

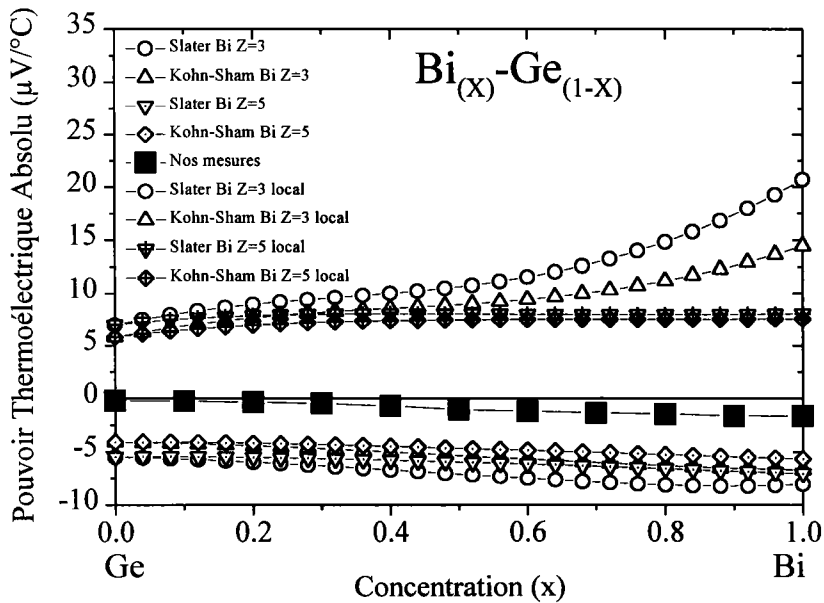


Figure 14-4 : P.T.A des alliages $\text{Bi}_x\text{-Ge}_{1-x}$ à l'isotherme 950°C. Approche du pseudoatome neutre avec les termes d'échanges de Slater et Kohn-Sham.

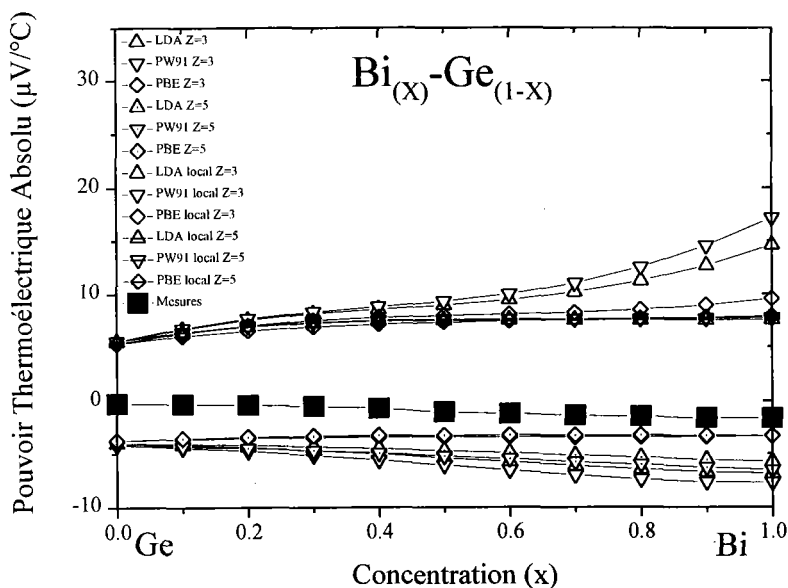


Figure 15-4 : P.T.A des alliages $\text{Bi}_x\text{-Ge}_{1-x}$ à l'isotherme de 950°C. Approche du pseudoatome neutre dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : LDA, GGA-PW91, GGA-PBE.

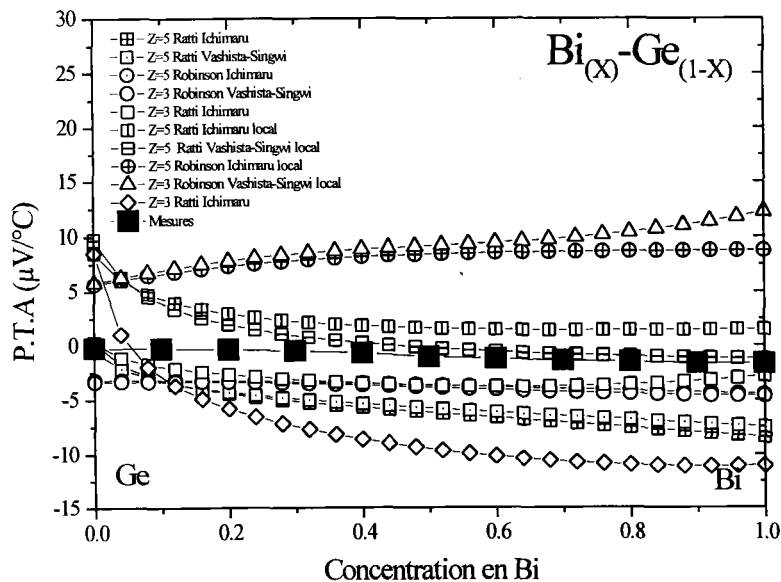


Figure 16-4 : P.T.A des alliages $\text{Bi}_x\text{-Ge}_{1-x}$ à l'isotherme 950°C. Approche du potentiel ionique de Ratti et du pseudoatome neutre avec le terme d'échange de Slater corrigé par Robinson.

De ces calculs, des comportements distincts apparaissent suivant la valence du bismuth utilisée, tri ou pentavalent. Rappelons que la valence 3 a été retenue pour le bismuth pur lorsque nous avons traité les corps purs au chapitre 3. Nous considérons d'abord les calculs obtenus avec la valence $Z=5$ pour le bismuth. Les courbes obtenues en utilisant les deux termes d'échanges de Slater et de Kohn-Sham (Figure 11-4) sont presque parallèles entre elles mais en désaccord total avec l'expérience. En fait sur l'ensemble des résultats théoriques les courbes de résistivité sont quasiment des interpolations linéaires (ou faiblement parabolique) des valeurs obtenues pour les corps purs. Aucune anomalie n'est obtenue dans nos calculs. De ce fait les résultats satisfaisants pour les corps purs le sont aussi pour les alliages. Nos résultats pour les alliages confirment que les résultats effectués avec 3 électrons de conduction mènent à un meilleur accord avec l'expérience. Dans certains cas de figure, le même potentiel donne un bon résultat à la fois pour le bismuth et pour le germanium, c'est le cas de l'approche du pseudoatome neutre avec le terme d'échange de Slater avec $Z=3$ (Figure 11-4) ou de l'approche de la densité de la fonctionnelle GGA-PW91 également avec $Z=3$ (Figure 12-4). Dans le cadre de l'approche du potentiel ionique de Ratti, le calcul avec la fonction diélectrique d'Ichimaru, donne un bon résultat pour le bismuth mais pas pour le germanium.

Le pouvoir thermoélectrique absolu (PTA) est calculé au moyen de l'expression 4 du premier chapitre ou le paramètre thermoélectrique contient une contribution des électrons libres (terme 3 de la formule 5), la contribution locale (terme α), et la contribution de dépendance en énergie (terme β). Ce dernier terme a été calculé numériquement pour la première fois grâce à un programme mis au point au laboratoire⁸. Nous avons représenté la contribution locale ($3-2\alpha$) et la contribution totale ($3-2\alpha-\beta/2$). Il apparaît clairement que le PTA calculé avec la seule contribution locale est positif, alors que le PTA expérimental est négatif. La prise en compte de la dépendance en énergie améliore notablement les résultats calculés. Le PTA devient négatif. Les écarts avec l'expérience sont de l'ordre de $5\mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Le PTA ne permet pas de discriminer le choix de la valence : $Z=3$ ou $Z=5$. L'ensemble des résultats est satisfaisant. Notons simplement que l'approche la plus récente et théoriquement la

meilleure qui est l'approche de la densité de la fonctionnelle (DFT) avec approximation locale (LDA) avec ou sans correction de gradient (GGA-PW91) donne un résultat satisfaisant pour la résistivité et acceptable pour le PTA (Figure 15-4).

4.2.2. LES ALLIAGES $\text{Cu}_x\text{-Ge}_{1-x}$

Les calculs présentés dépendent du nombre d'électrons dans la bande de valence du cuivre, comme nous l'avons signalé dans le chapitre 3 concernant les corps purs, et ceci que nous considérons la méthode d'Esposito ou celle de Dreirach. Les calculs avec 11 électrons dans la bande montrent un comportement plus proche de l'expérience. Au vu des résultats obtenus pour le cuivre pur, nous présentons les calculs de résistivité et de P.T.A des alliages dans le cas du pseudoatome neutre avec le terme d'échange de Slater avec ou sans correction du potentiel à grande distance.

Un premier calcul en suivant la méthode d'Esposito Figure 17-4, Figure 18-4 pour la résistivité et Figure 20-4, et Figure 21-4 pour le P.T.A. Un second suivant la méthode de Dreirach, Figure 19-4 pour la résistivité et Figure 22-4 pour le P.T.A. Ce choix se justifie par le fait que la position de la bande d (dans le cuivre) dans le calcul de Slater conduit à distinguer le pic dû à la bande d et le pic dû au pic du facteur de structure.

Dans les autres configurations les deux sont confondus et provoquent dans les alliages une résonance dans le calcul de la résistivité qui ne se retrouve pas expérimentalement. Nous ne présentons donc pas les résultats obtenus avec les autres modèles qui ne permettent pas d'interpréter les résultats expérimentaux.

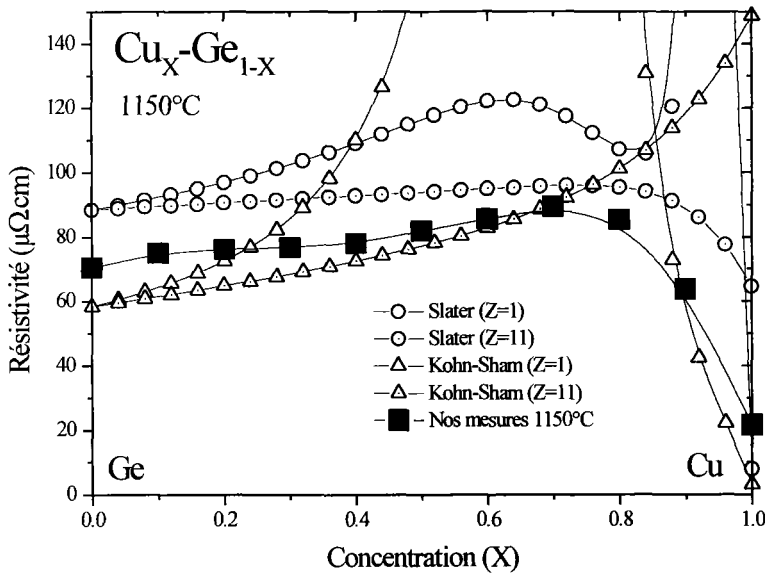


Figure 17-4 : résistivités des alliages $\text{Cu}_x\text{-Ge}_{1-x}$ à l'isotherme 1150°C. Approche du pseudoatome neutre avec les termes d'échanges de Slater et Kohn-Sham, méthode d'Esposito.

Sur la Figure 17-4 nous avons comparé, dans le cadre de l'approche d'Esposito une bande de conduction (et l'énergie de Fermi correspondante) à 1 ou 11 électrons.

Les meilleurs résultats pour le cuivre pur sont obtenus avec $Z=1$. Lors de la formation de l'alliage, l'énergie de Fermi passe dans la résonance du cuivre et conduit à un maximum de résistivité d'environ $930\mu\Omega.\text{cm}$ à une concentration de 30 % at. de germanium qui n'est pas observé expérimentalement. De ce fait nous pensons qu'il est préférable d'utiliser une énergie de Fermi calculée avec 11 électrons même si le résultat pour le cuivre pur est moins bon.

En considérant les potentiels corrigés à grandes distances, nous avons cherché à améliorer la résistivité du cuivre pur avec 11 électrons dans la bande de conduction. Dans ce cas le calcul avec le terme d'échange de Kohn-Sham avec $Z=11$ donne un bon résultat (Figure 18-4).

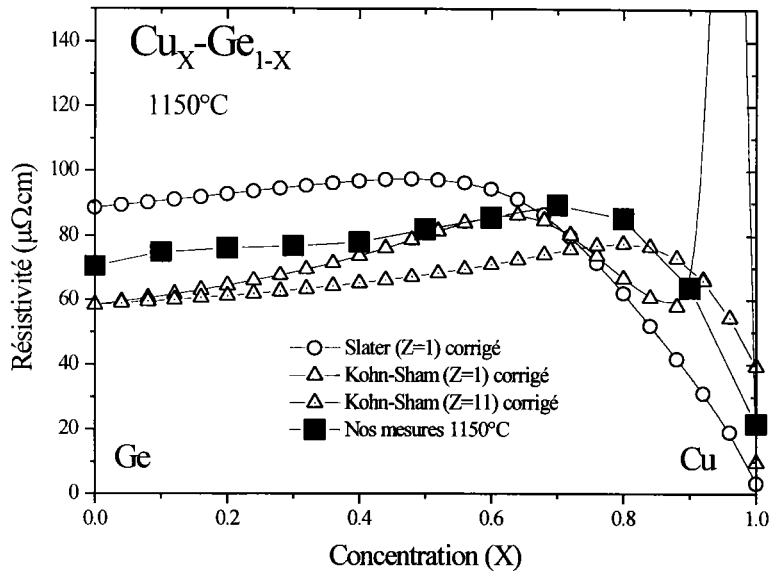


Figure 18-4 : résistivités des alliages $\text{Cu}_x\text{-Ge}_{1-x}$ à l'isotherme 1150°C . Approche du pseudoatome neutre avec les termes d'échanges de Slater et Kohn-Sham avec correction du potentiel à grandes distances, méthode d'Esposito.

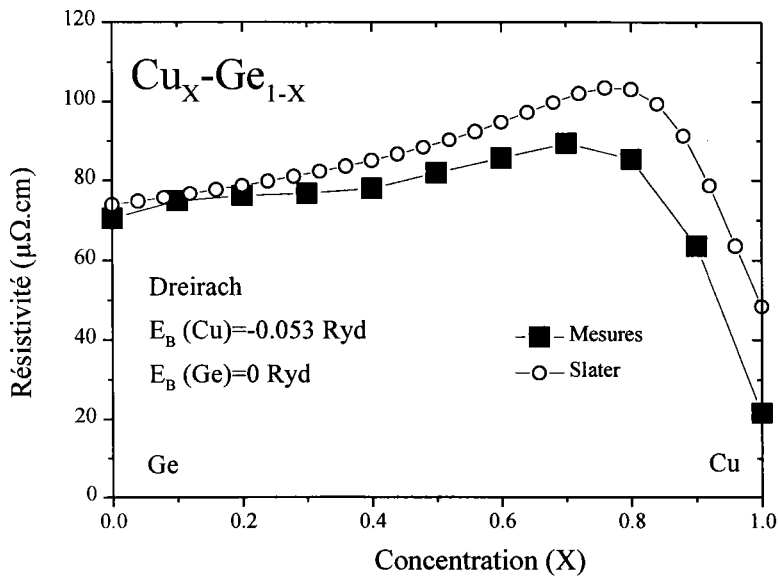


Figure 19-4 : résistivités des alliages $\text{Cu}_x\text{-Ge}_{1-x}$ à l'isotherme 1150°C . Approche du pseudoatome neutre avec les termes d'échanges de Slater, méthode de Dreirach et al.

Le calcul par la méthode de Dreirach a été effectué dans l'approche du pseudoatome neutre avec le terme d'échange de Slater. La résistivité des alliages est représentée sur la Figure 19-4. Nous montrons que cette approche conduit également à un résultat très satisfaisant.

Les calculs de P.T.A suivent les observations effectuées dans la discussion sur les résistivités. En effet les meilleurs résultats pour les résistivités donnent également les meilleurs résultats pour le pouvoir thermoélectrique absolu. Lorsque l'énergie de Fermi de l'alliage passe dans la résonance, le P.T.A présente une allure caractéristique avec un passage brutal d'un PTA très positif à un PTA très négatif. Ceci est obtenu avec $Z=1$, mais n'est pas observé expérimentalement. Dans tous les cas en considérant la valence 11 la position de l'énergie de Fermi se trouve à une énergie plus haute que la position de la bande d. Les résultats sont satisfaisants, quel que soit le terme d'échange considéré et méthode utilisée (Figure 20-4, Figure 21-4 et Figure 22-4).

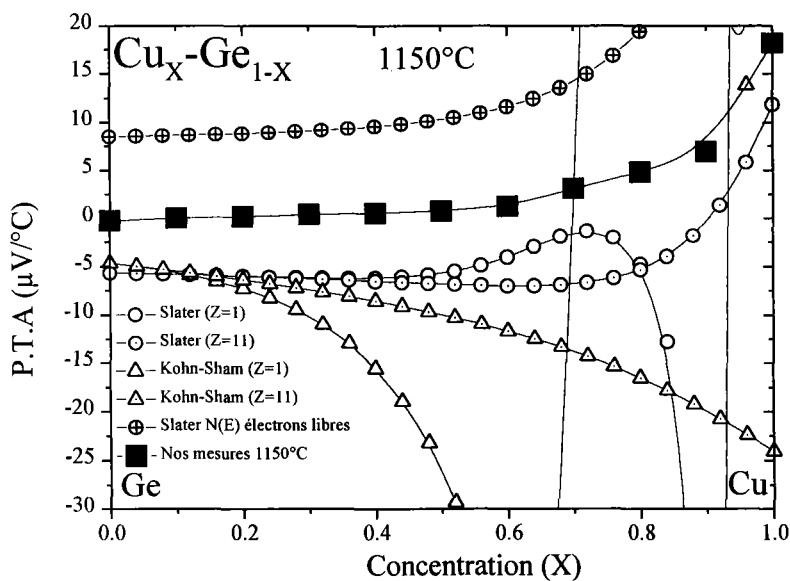


Figure 20-4 : P.T.A des alliages Cu_x-Ge_{1-x} à l'isotherme $1150^\circ C$. Approche du pseudoatome neutre avec les termes d'échanges de Slater et Kohn-Sham, méthode d'Esposito.

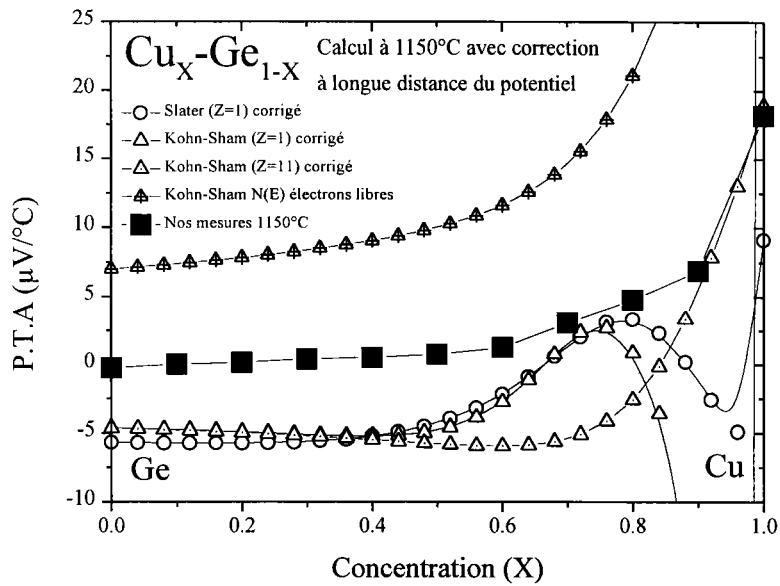


Figure 21-4 : P.T.A des alliages Cu_x-Ge_{1-x} à l'isotherme 1150°C. Approche du pseudoatome neutre avec les termes d'échanges de Slater et Kohn-Sham avec correction du potentiel à grandes distances, méthode d'Esposito.

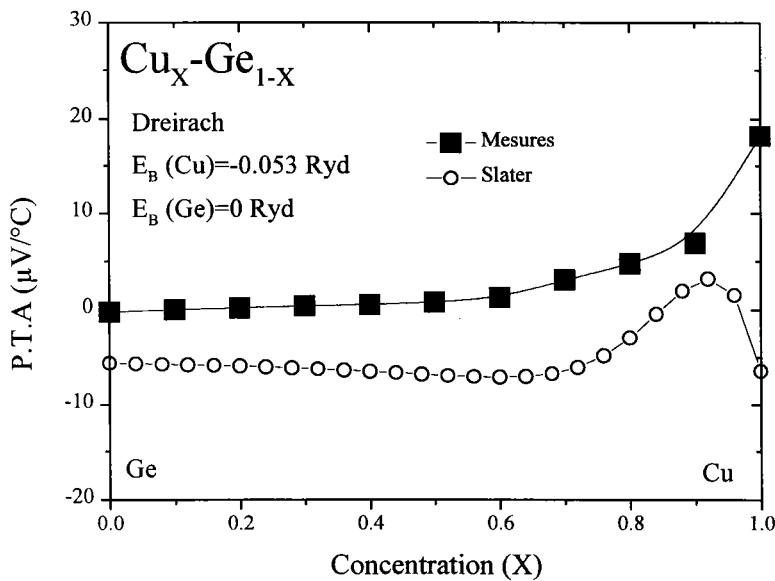


Figure 22-4 : P.T.A des alliages Cu_x-Ge_{1-x} à l'isotherme 1150°C. Approche du pseudoatome neutre avec les termes d'échanges de Slater, méthode de Dreirach et al.

4.3. CONCLUSION

Le calcul des propriétés de transports électronique des alliages est un test très sévère des différentes approches théoriques. Nous avons essayé d'obtenir, dans les chapitres concernant les métaux purs, un bon accord simultanément pour la résistivité et le PTA. Le calcul du transport électronique des alliages montre que certains choix qui conduisaient à un excellent accord entre expérience et théorie pour les métaux purs se révèlent totalement erronés dans le cas des alliages.

Le comportement du bismuth dans les alliages est bien décrit en prenant trois électrons dans la bande de conduction. La théorie de la densité de la fonctionnelle avec l'approximation de la densité locale est le meilleur compromis entre la résistivité et le pouvoir thermoélectrique pour les calculs (DFT-LDA) de l'alliage bismuth-germanium. Cependant la supériorité de cette approche n'est pas clairement démontrée. Le calcul dans l'approche de Slater pour la résistivité des alliages $\text{Bi}_x\text{-Ge}_{1-x}$ est satisfaisant, pour la résistivité. Nous avons montré qu'il est indispensable d'utiliser un calcul de PTA en prenant en compte la dépendance en énergie. Cette approche a été présentée pour la première fois par Vinckel et al⁸ en 1996.

La position de l'énergie de Fermi du cuivre liquide par rapport à la position de la bande d reste le facteur prépondérant dans le calcul des résistivités et du pouvoir thermoélectrique du corps pur et des alliages cuivre-germanium. L'approche d'Esposito nous semble satisfaisante à condition de prendre en compte les électrons d. Nous avons la conviction que pour améliorer encore les calculs, il est nécessaire d'améliorer le calcul de la densité d'état et de sa position par rapport au potentiel de muffin tin.

- ¹ J.G. Gasser, M. Mayoufi, G. Ginter et R. Kleim; *J. Non. Crys. Solids* **61-62** (1984) 1237.
- ² J.G Gasser, M. Mayoufi, R. Kleim ; et M.C. Bellissent, *J. Non. Crys. Solids* **117-8** (1990) 383.
- ³ C. Paulick, D. Quitmann, S. Saadeddine, T.M. El-Bakkali , J.G. Gasser et C. Regnaut ; *J. Non. Crys. Solids* ; **156-8** (1993) 276.
- ⁴ N.W. Ozelton; J.R. Wilson et J.N. Pratt; *Rev. Int. Hautes Temper. Et réfract.* **4** (1967) 109.
- ⁵ H.J. Güntherodt et Tieche Y.; *Hel.Phys.Acta* **41** (1968) 855.
- ⁶ A. Makradi, J.G Gasser, M. Bestandji, *J. Non. Crys. Solids* **6261** ; (1999) 01.
- ⁷ T.E. Faber and J. M. Ziman ; *Phil. Mag.* **11** (1965) 635.
- ⁸ J. Vinckel, J. Hugel, J.G. Gasser ; *Phil. Mag. B* **73** (1996) 231

5. CHAPITRE 5 : MESURES DU TRANSPORT ELECTRONIQUE D'ALLIAGES LIQUIDES A BASE DE MAGNESIUM : Bi_x-Mg_{1-x} et Mg_x-Sn_{1-x}	5-1
5.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX	5-1
5.1.1 RESISTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU DES ALLIAGES Bi_x-Mg_{1-x}	5-1
5.1.2 RESISTIVITE DES ALLIAGES Mg_x-Sn_{1-x}	5-11
5.2. INTERPRETATION THEORIQUE	5-16
5.2.1 ALLIAGES Bi_x-Mg_{1-x}	5-16
5.2.2 ALLIAGES Mg_x-Sn_{1-x}	5-21
5.3. CONCLUSION	5-26

5. CHAPITRE 5 : MESURES DU TRANSPORT

ELECTRONIQUE D'ALLIAGES LIQUIDES A BASE DE MAGNESIUM : Bi_x-Mg_{1-x} et Mg_x-Sn_{1-x}

INTRODUCTION

Le magnésium réagit violemment avec la silice, le développement de la cellule en alumine et en nitrure de bore nous a permis de mesurer le transport électronique de deux systèmes à base de magnésium. Nous insistons sur le fait que d'après la bibliographie, la valeur de la résistivité du système Bi_x-Mg_{1-x} au point critique diffère considérablement selon les auteurs. Nous contribuerons à l'étude de ce système en présentant nos propres mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de la température. La théorie appliquée tout au long de ce travail (jusqu'au chapitre 4) est mise en défaut dans un certain nombre de concentrations car elle ne concerne que des systèmes métalliques. Le deuxième système, Mg_x-Sn_{1-x} n'a jamais, à notre connaissance, été étudié auparavant. Nous présentons les résultats expérimentaux des résistivités et discutons les résultats théoriques en nous appuyant sur la méthode d'Esposito et de Dreirach et al.

5.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

5.1.1 RESISTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU DES ALLIAGES Bi_x-Mg_{1-x}

La résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu des alliages Bi_x-Mg_{1-x} ont été mesurés dans des cellules en alumine et en nitrure de bore. Les coefficients de dilatation différents pour les deux matériaux ont été discutés au chapitre 2. Le type de matériau constitutif des cellules est indiqué sur toutes les figures, pour pouvoir tenir compte de la dilatation

de la cellule lors de comparaisons avec d'autres auteurs. Nous indiquons systématiquement sur les courbes de mesures de P.T.A. une barre d'incertitude à l'échelle.

Le diagramme de phase du système $\text{Bi}_x\text{-Mg}_{1-x}$ est représenté sur la Figure 1-5.

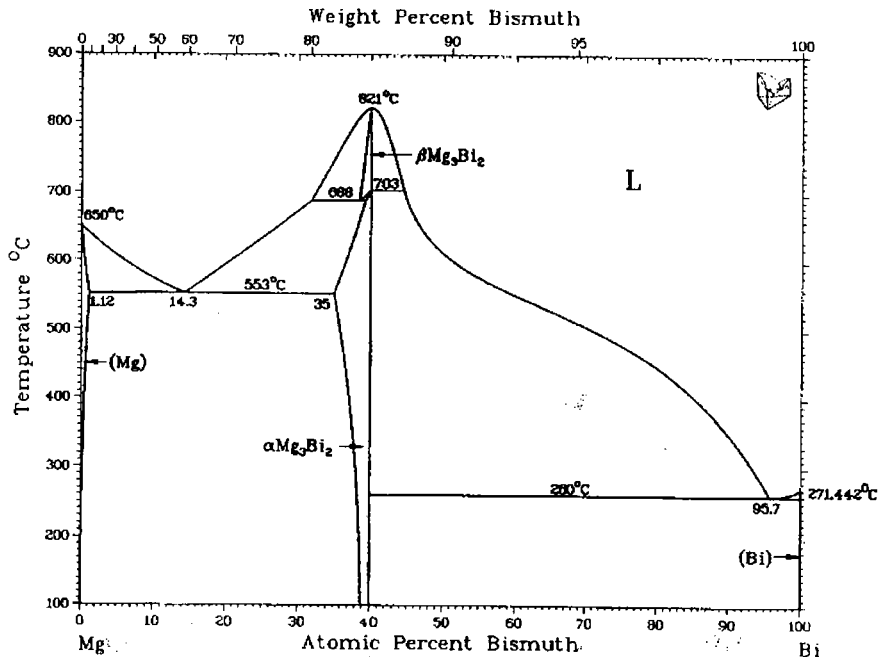


Figure 1-5 : Diagramme de phase du système bismuth-germanium $\text{Bi}_x\text{-Mg}_{1-x}$

Le magnésium possède une tension de vapeur élevée. Les mesures effectuées ont été volontairement limitées à 900°C. La mesure au niveau du point critique présente une incertitude plus importante que pour les alliages étudiés dans le chapitre 4 en raison de la tension de vapeur du magnésium et de la haute température de fusion (821°C).

Sur les Figure 2-5 et Figure 5-5 sont représentés les courbes obtenues de résistivité et de P.T.A en fonction de la température. La Figure 3-5 et la Figure 6-5 représentent les résistivités et les P.T.A des alliages à l'isotherme de 900°C. Les coefficients de température de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu sont reportés sur le Tableau 1-5 et Tableau 2-5, et sont représentés sur les Figure 4-5 et Figure 7-5.

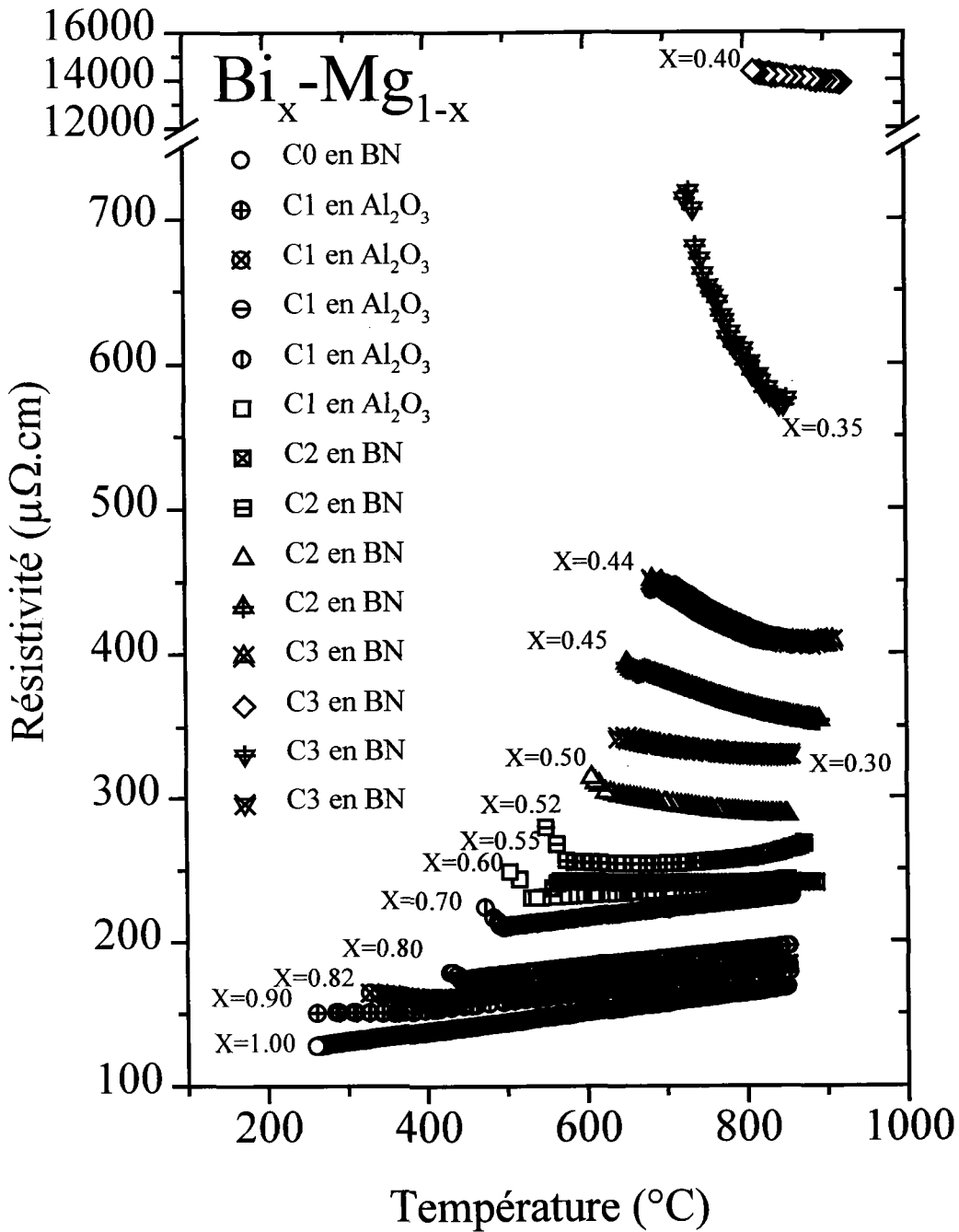


Figure 2-5 : résistivité en fonction de la température des alliages $\text{Bi}_x\text{-Mg}_{1-x}$. Les matériaux utilisés pour les cellules de mesures sont indiqués sur le graphique. Les différentes cellules utilisées sont notées C0, C1, C2 et C3.

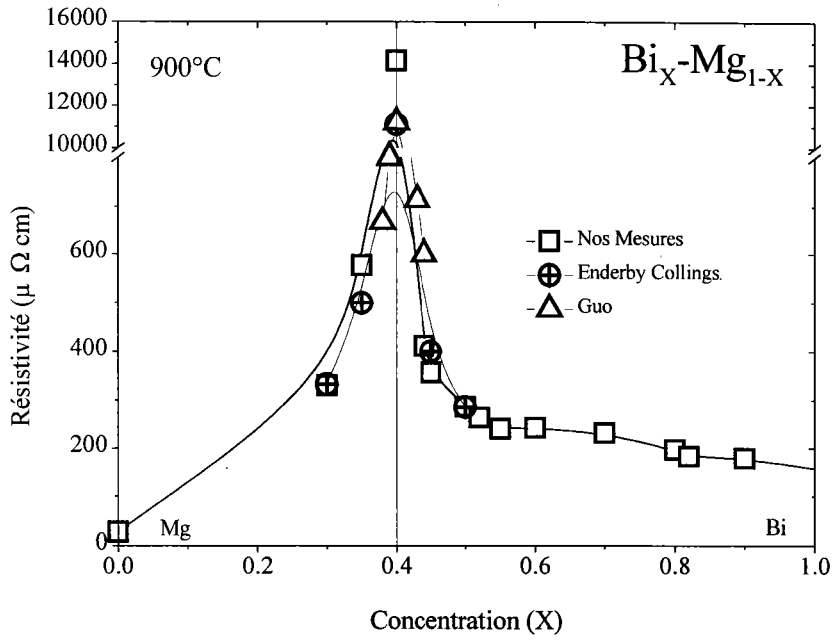


Figure 3-5 : résistivité en fonction de la concentration des alliages $\text{Bi}_x\text{-Mg}_{1-x}$ à l'isotherme de 900°C .

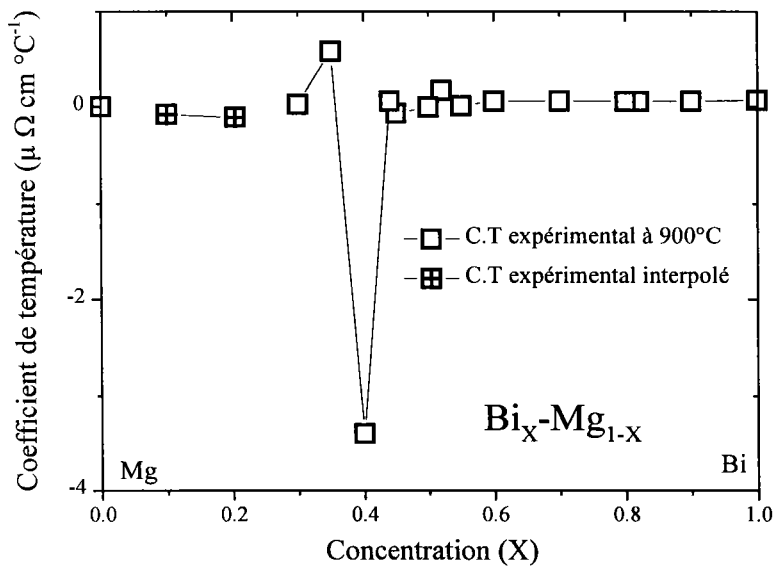


Figure 4-5 : Coefficient de température de la résistivité $\text{Bi}_x\text{-Mg}_{1-x}$ expérimental à 900°C en fonction de la concentration.

$Bi_X - Mg_{1-X}$ à $T = 900^\circ C$	A_0 ($\mu\Omega.cm$)	A_1 ($\mu\Omega.cm/^\circ C$)	A_2 ($\mu\Omega.cm/^\circ C^2$)	ρ ($\mu\Omega.cm$)	$\frac{\partial \rho}{\partial T}$ ($\mu\Omega.cm/^\circ C$)
$X = 1$	100,33	0,068	-	161.2	0.068
$X = 0,90$	129,21	0,058	-	181.6	0.058
$X = 0,82$	137,12	0,054	-	186.1	0.054
$X = 0,80$	149,87	0,055	-	199.5	0.055
$X = 0,70$	181,11	0,060	-	235.0	0.060
$X = 0,60$	231,93	-0,028	$4,761^E-05$	168.3	0.058
$X = 0,55$	261,59	-0,054	$3,537^E-05$	241.1	0.009
$X = 0,52$	428,95	-0,517	$3,794^E-04$	271.3	0.166
$X = 0,50$	466,76	-0,399	$2,199^E-04$	286.2	-0.003
$X = 0,45$	738,22	-0,786	$3,971^E-04$	352.8	-0.071
$X = 0,44$	1403,28	-2,263	$1,291^E-03$	411.4	0.059
$X = 0,40$	24128,83	-19,215	$8,784^E-03$	13951.1	-3.402
$X = 0,35$	6078,02	-12,779	$7,420^E-03$	587.3	0.577
$X = 0,30$	542,85	-0,498	$2,914^E-04$	330.5	0.026
$X = 0^1$	25,62	0,003	-	28.5	0.003

Tableau 1-5 : coefficients des polynômes de résistivités à différentes concentrations sous la forme $A_0 + A_1 T_C + A_2 T_C^2$ et valeurs de la résistivité à $900^\circ C$.

La résistivité pour les alliages riches en bismuth allant de $X=1$ à 0.52 at. est une fonction croissante de la température (Figure 2-5). Si on reste dans ce même intervalle, l'ajout progressif de magnésium provoque une augmentation de la valeur de la résistivité. A partir de $X=0.5$ à $X=0.4$ at., la pente devient négative alors que la résistivité continue à croître. La valeur maximale de la résistivité et de la pente (négative) est atteinte à la composition stœchiométrique de $X=0.4$ at. A partir de $X=0.35$ at. l'ajout de magnésium provoque une baisse importante de la résistivité sans changement de pente, qui reste négative. Le changement de signe de la pente se produit à $X=0.3$ at.

Pour la composition de $X=0.4$ at. nos mesures ont bien été faites jusque 900°C , la valeur présentée sur la Figure 3-5 est purement expérimentale, alors qu'aux autres compositions les valeurs présentées sont les résultats obtenus par ajustement des courbes expérimentales (Tableau 1-5)

Enderby et al.¹, et Guo² présentent à $X=0.4$ at. (composition stœchiométrique) des valeurs différentes de 20% des nôtres, l'effet de la dilatation de la cellule réduit très peu cet écart. La résistivité lorsque l'on se déplace vers le côté riche en magnésium atteint une valeur maximale de $14143 \mu\Omega.\text{cm}$ ($\sigma = 70.71 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$) pour une composition proche, ou égale à la composition de $\text{Bi}_{0.4}\text{-Mg}_{0.6}$ à 900°C (Figure 3-5). Sur la même figure sont reportées les valeurs de Guo et al.² et celles d'Enderby et al.¹. Les valeurs de Guo et al.² présentent un minimum de la conductivité égale à $63 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, qui correspond à $15900 \mu\Omega.\text{cm}$, alors que Enderby et Collings¹ mentionnent une valeur minimale de conductivité égale à $45 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (résistivité égale à $22000 \mu\Omega.\text{cm}$) à 900°C . Xu et al.³ précisent un coefficient de température positif à 900°C et une valeur de conductivité égale à $413.8 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ($2420 \mu\Omega.\text{cm}$). Cette valeur de conductivité est 10 fois plus petite que celle d'Enderby et al. Nos mesures sont très voisines de celles des autres auteurs aux concentrations autour de la composition stœchiométrique mais pas à la concentration $X=0.4$ at. de bismuth.

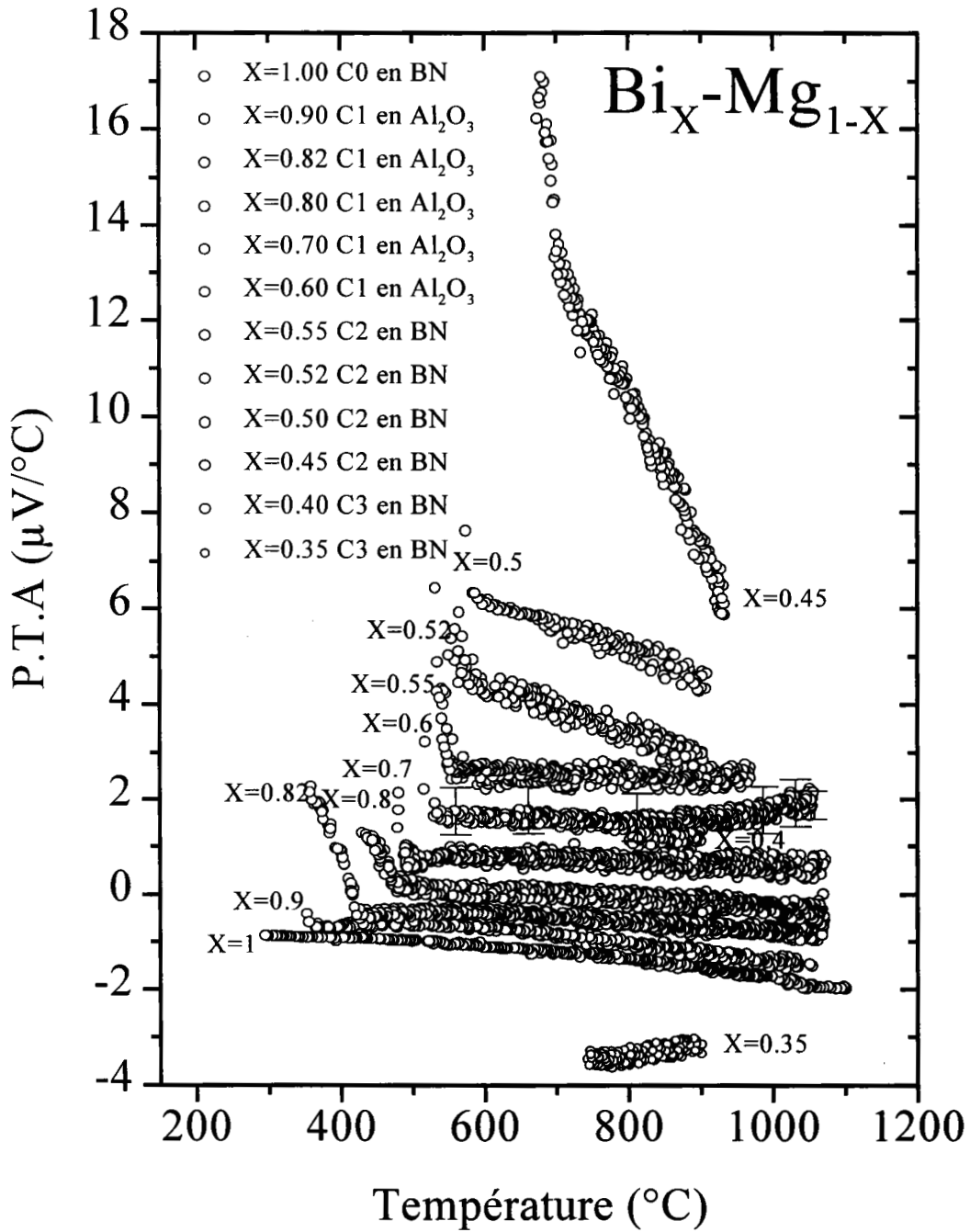


Figure 5-5: P.T.A en fonction de la température des alliages Bi_X-Mg_{1-X}. Les matériaux utilisés sont indiqués sur la figure. Les différentes cellules utilisées sont notées C0, C1, C2 et C3.

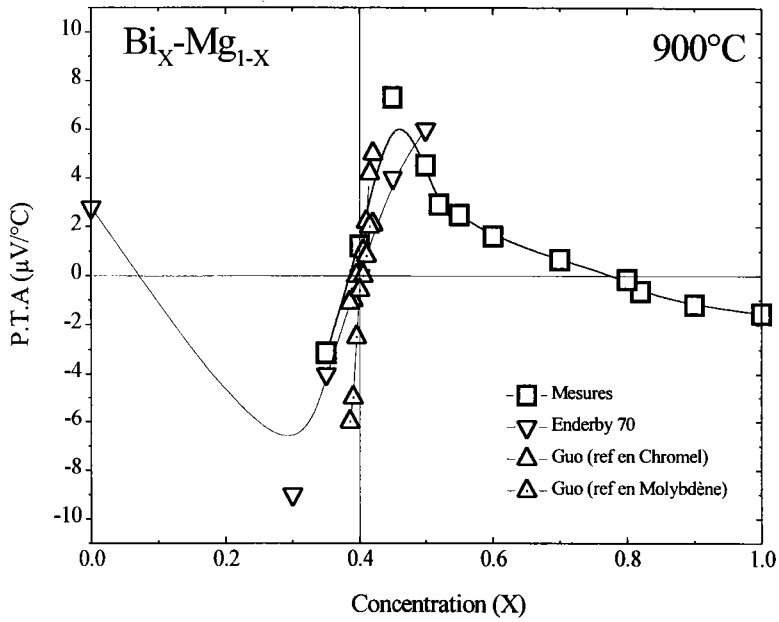


Figure 6-5 : P.T.A en fonction de la concentration des alliages Bi_X-Mg_{1-X} à l'isotherme de 900°C.

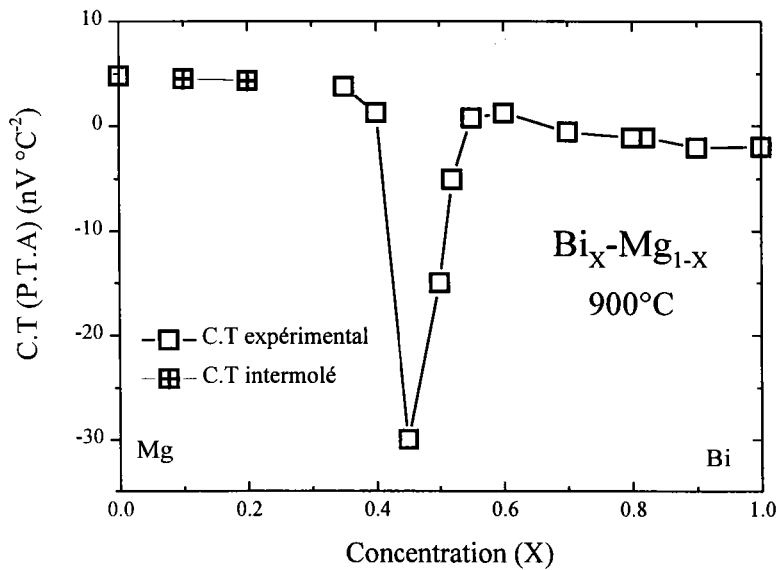


Figure 7-5 : Coefficient de température du pouvoir thermoélectrique absolu expérimental du Bi_X-Mg_{1-X} en fonction de la concentration à 900°C.

$\text{Bi}_x\text{-Mg}_{1-x}$	B_0 ($\mu\text{V}/\text{C}$)	B_1 ($\mu\text{V}/\text{C}^2$)	B_2 ($\mu\text{V}/\text{C}^3$)	S ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)	$\frac{\partial S}{\partial T}$ ($\text{nV}/^\circ\text{C}^2$)
T=900°C					
X=1	-0,939	+6,411 ^{E-4}	-1,466 ^{E-6}	-1,550	-1.99
X=0.9	-0,865	+1,357 ^{E-3}	-1,915 ^{E-6}	-1,195	-2.09
X=0.82	-0,552	+8,989 ^{E-4}	-1,117 ^{E-6}	-0,648	-1.11
X=0.8	-0,052	+8,894 ^{E-4}	-1,117 ^{E-6}	-0,157	-1.12
X=0.7	0,791	+2,361 ^{E-4}	-4,416 ^{E-7}	+0,645	-0.56
X=0.6	+4,165	-6,945 ^{E-3}	+4,559 ^{E-6}	+1,607	+1.26
X=0.55	+5,173	-6,736 ^{E-3}	+4,162 ^{E-6}	+2,482	+0.75
X=0.52	+7,354	-4,811 ^{E-3}	-1,435 ^{E-7}	+2,908	-5.07
X=0.5	+5,815	-4,127 ^{E-3}	-6,188 ^{E-6}	+4,517	-15.00
X=0.45	+35,627	-3,248 ^{E-2}	+1,133 ^{E-6}	+7,312	-30.00
X=0.4	+4,529	-8,613 ^{E-3}	+5,477 ^{E-6}	+1,213	+1.24
X=0.35	+1,909	-1,501 ^{E-2}	+1,045 ^{E-5}	-3,136	+3.79
X=0 ¹	-1.537	+4.818 ^{E-3}	-	+2.791	+4.82

Tableau 2-5 : Coefficients des polynômes $B_0+B_1T_C+B_2T_C^2$ et valeurs de P.T.A des alliages $\text{Bi}_x\text{-Mg}_{1-x}$ à 900°C.

Des mesures simultanées de pouvoir thermoélectrique et de résistivité des alliages liquides $\text{Bi}_X\text{-Mg}_{1-X}$ (Figure 5-5) ont été réalisées. Notons qu'aucun auteur n'a représenté la dépendance en température de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique. Les valeurs reportées à la température de 900°C sur la Figure 6-5 sont obtenues expérimentalement. On observe sur la Figure 6-5 un maximum situé à une concentration de $X=0.45$ at. de bismuth.

A la composition de $X=0.4$ at. de bismuth survient un changement du signe du pouvoir thermoélectrique absolu. Le pouvoir thermoélectrique absolu varie entre $-3,1$ et $+7.3 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Nous présentons les valeurs obtenues par Enderby et al.¹ et celles de Guo et al.² sur la même figure. Les valeurs données par Guo et al. sont très proches des nôtres pour les concentration proches de $X=0.4$ at. Les coefficients de températures (Figure 7-5) négatifs apparaissent à des compositions proche de $X=0.4$ at. (à partir de $X=0.55$ at jusqu'à $X=0.4$ at. Les coefficients de pouvoir thermoélectrique absolu restent positifs pour toutes les autres compositions.

5.1.2 RESISTIVITE DES ALLIAGES Mg_x-Sn_{1-x}

Le diagramme de phase de ce système Mg_x-Sn_{1-x} est représenté sur la Figure 8-5. Nous constatons la présence de deux eutectiques près des corps purs et d'un maximum pour le composé Mg_2Sn dans la région riche en magnésium.

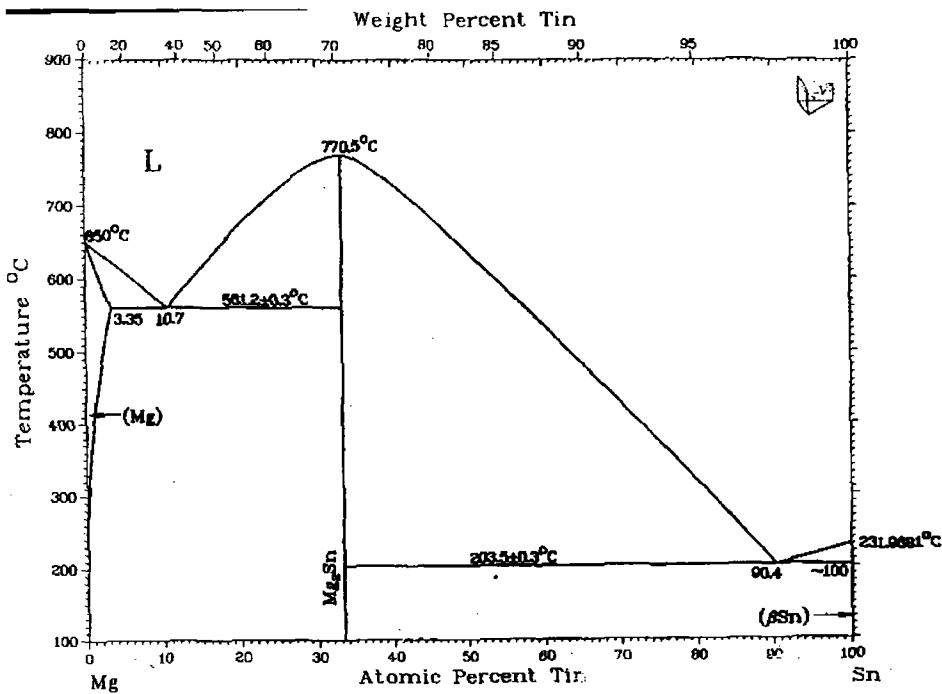


Figure 8-5 : diagramme de phase du système Mg_x-Sn_{1-x} .

A notre connaissance les mesures de résistivité n'ont jamais été déterminées auparavant. Toutes les mesures ont été réalisées dans des cellules en nitrure de bore. La résistivité est représentée en fonction de la température sur la Figure 9-5. Sur la Figure 10-5, nous avons représenté la résistivité électrique à l'isotherme de 900°C en fonction de la concentration. Les valeurs reportées à 900°C sont expérimentales. Sur la Figure 11-5 sont représentés les coefficients de température de la résistivité.

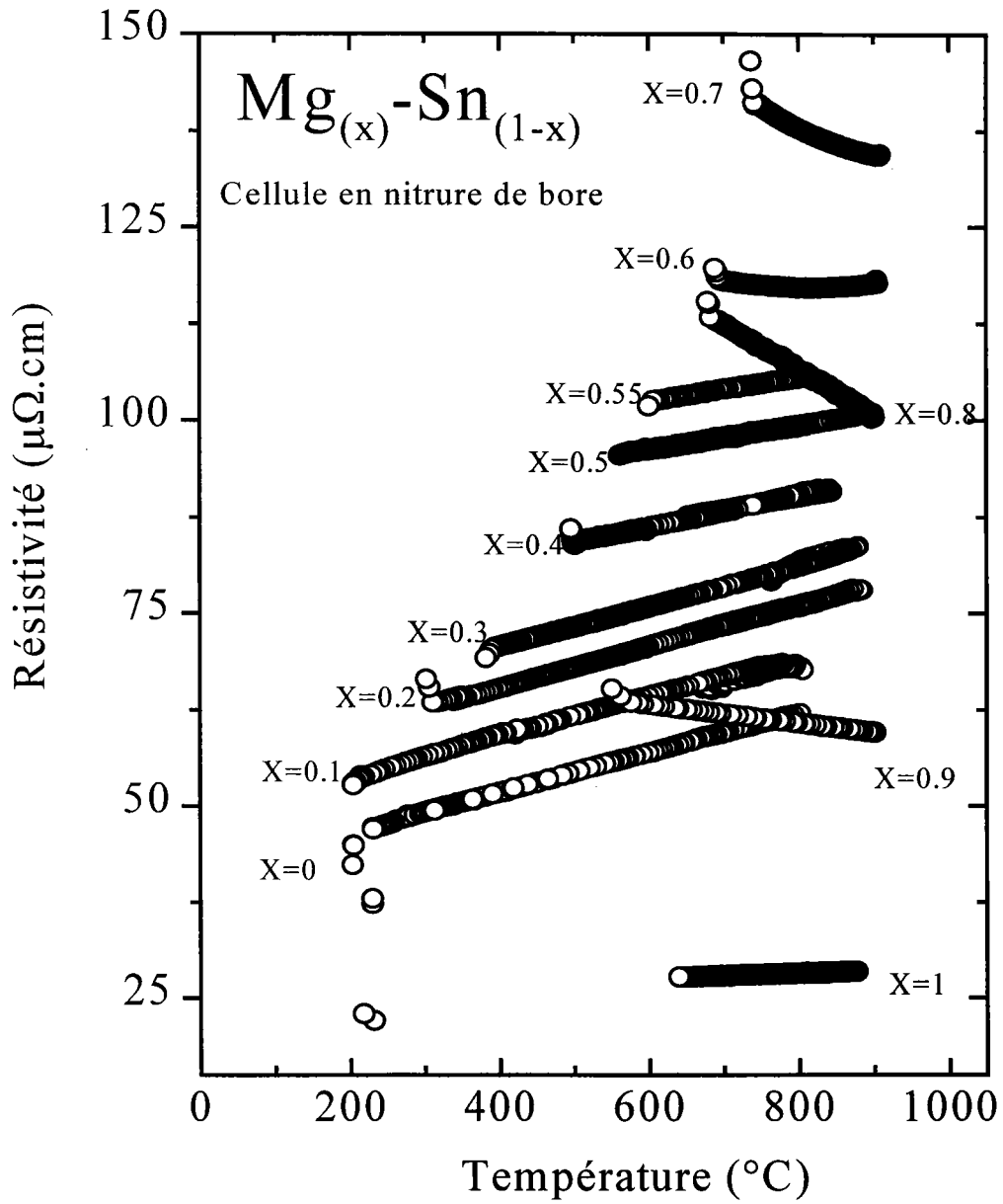


Figure 9-5 : Résistivité en fonction de la température des alliages Mg_x-Sn_{1-x}.

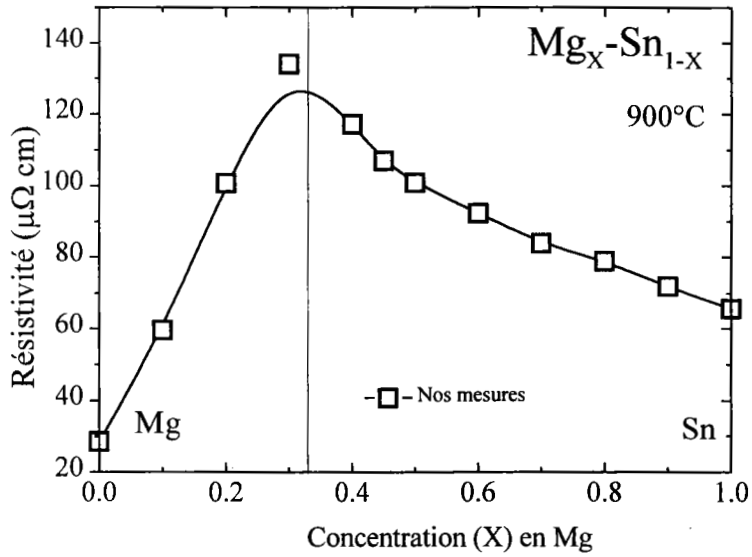


Figure 10-5 : Résistivité en fonction de la concentration des alliages Mg_X-Sn_{1-X}.

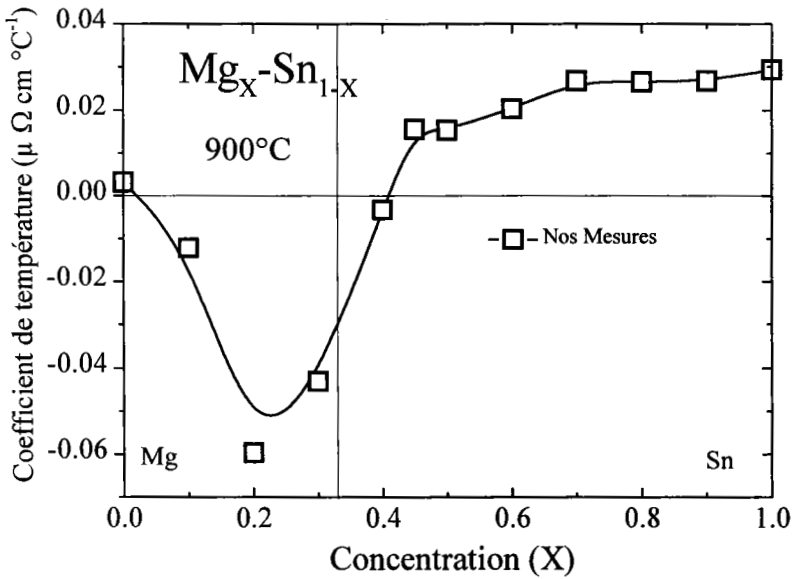


Figure 11-5 : Coefficients de température de la résistivité des alliages Mg_X-Sn_{1-X}.

On constate que la résistivité (Figure 9-5) croît en fonction de la température du bismuth pur à 55% de magnésium. A partir de 55% de magnésium la résistivité continue à augmenter en fonction de la concentration en magnésium mais décroît en fonction de la température. Le maximum de la résistivité en fonction de la température est atteint pour $X=0.7$ at.

Sur la Figure 10-5 nous avons reporté les valeurs expérimentales à 900°C lorsque cela a été possible, sinon nous représentons les valeurs ajustées à partir de la courbe expérimentale. La valeur maximale est de $136.2 \mu\Omega.cm$ à 900°C pour une concentration de $X=0.7$ at.

Il est important de noter un comportement tout à fait anormal du coefficient de température de l'alliage pour les composés riches en magnésium.

Nous avons approximé la résistivité par des droites dont les coefficients sont reportés dans le Tableau 3-5. Les polynômes du second degré ont été obtenus avec un facteur de corrélation proche de 99,99%. Les valeurs du magnésium pur sont celles d'Enderby.

Le coefficient de température du magnésium pur est positif, dès que l'on rajoute 10% d'étain on observe un changement brusque du coefficient de température. Il passe rapidement à un signe négatif. Le minimum est obtenu pour $X=0.2$ at. (Figure 11-5) et est décalée par rapport à la concentration où l'on observe le maximum de résistivité. Les coefficients de température restent positifs sur toutes les concentrations riches en étain. Le passage par la composition $X=0.72$ entraîne un changement de signe et le coefficient de température devient alors négatif. Les coefficients sont donnés dans le Tableau 3-5.

Mg_X-Sn_{1-X}	A_0 ($\mu\Omega.cm$)	$A_1 \times 10^2$ ($\mu\Omega.cm/^\circ C$)	$\rho(\mu\Omega.cm)$ T=800°C	$\rho(\mu\Omega.cm)$ T=850°C	$\rho(\mu\Omega.cm)$ T=900°C	$\frac{\partial \rho}{\partial T}$ ($n\Omega.cm.^\circ C^{-1}$) T=900°C
X=0	39.26	2.93	62.70	64.16	65.63	29.3
X=0.1	47.79	2.68	69.23	70.57	71.91	26.8
X=0.2	54.83	2.65	76.27	77.61	78.95	26.5
X=0.3	59.77	2.68	81.21	82.55	83.89	26.8
X=0.4	74.03	2.03	90.27	91.28	92.30	20.3
X=0.5	87.04	1.54	99.36	100.13	100.90	15.4
X=0.55	93.05	1.56	105.53	106.31	107.09	15.6
X=0.6	120.20	-0.331	117.55	117.39	117.22	-3.3
X=0.7	172.79	-4.303	138.37	136.22	134.06	-43.0
X=0.8	154.41	-5.969	106.66	103.68	100.69	-59.6
X=0.9	70.58	-1.223	60.79	60.18	59.57	-12.2
X=1'	25.62	0.314	28.13	28.29	28.45	3.1

Tableau 3-5: Coefficients des droites $\rho=A_0+A_1T_C$ et valeurs de la résistivité à différentes température.

5.2. INTERPRETATION THEORIQUE

5.2.1 ALLIAGES $\text{Bi}_x\text{-Mg}_{1-x}$

Les éléments comme le bismuth et le magnésium sont considérés comme ayant un comportement métallique dans la mesure où ils sont en assez bon accord avec la théorie de Ziman. Les alliages à base de ces deux métaux montrent que la composition $\text{Bi}_{0.4}\text{-Mg}_{0.6}$ (stœchiométrique) présente un caractère semi-conducteur. D'après Xu et al.³ il serait le premier exemple d'alliage métallique à l'état solide et non-métallique ayant un caractère semi-conducteur à l'état liquide. En fait, le système $\text{Mg}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}$ est un cas particulier de « semi-conducteur liquide⁴ » puisqu'il n'apparaît que dans un domaine très restreint de composition. On observe une résistivité très importante à 60% at. de Mg. La première mesure de conductivité de Mg_3Bi_2 solide a été effectuée par Busch et al.⁶. Une comparaison avec l'état solide est toujours porteuse d'information sur l'état liquide.

Sur le diagramme de phase de Massalski et al.⁷ (Figure 1-5), il apparaît que le système bismuth-magnésium montre un pic étroit à 823°C au liquidus. A l'état solide le composé Mg_3Bi_2 montre une transition de la phase α à la phase β à haute température, qui a nettement été mis en évidence par Xu et al.³. La structure liquide établie par Weber et al.⁸ et par Boos et al.⁹ par diffusion de neutrons montre un fort ordre local (strong short-range order) particulièrement à la composition stœchiométrique. Ils indiquent la nature ionique du liquide⁹, ce liquide aurait d'après ces auteurs un comportement de « sel fondu » plutôt qu'un comportement de métal liquide composé d'ions Mg^{2+} et Bi^{3-} . Il y aurait un transfert de charge dans la densité d'états à la composition stœchiométrique qui serait à l'origine de la faible conductivité électrique (ou forte résistivité). Dans le cadre de cette interprétation, le changement de signe du P.T.A rapporté dans nos mesures (Figure 6-5) indiquerait un changement de porteurs majoritaires (P.T.A > 0 porteurs majoritaires sont les trous (p) et P.T.A < 0 porteurs majoritaires sont les électrons) en fonction de la concentration.

Les travaux expérimentaux et théoriques sur les alliages de métaux alcalins avec un élément du groupe III, ou IV(Mg) et V(Bi), indiquent que dans de tels systèmes

l'électronique et la structure géométrique des composants dépendent fortement du rapport (r+/r-), où (r+) est la dimension de l'élément électropositif et (r-) celle de l'élément électronégatif¹⁰. Il a été montré que pour une grande valeur de (r+/r-) les résistivités augmentent fortement. La différence d'électronégativité des composants est de 0.70 pour Mg-Bi, 0.95 pour Mg-Sb, de 1.75 pour Sr-Bi et de 2 pour le Sr-Sb. Il existe une relation entre conductivité et la différence d'électronégativité. Ceci est en accord avec le fait que la densité d'état dans le (pseudo)gap ionique devient plus petit quand la différence d'électronégativité augmente. De ce fait la résistivité augmente. Cette vision doit être sérieusement tempérée. Le changement de résistivité n'est pas très important. Par ailleurs l'ordre de grandeur du P.T.A ne correspond à une transition de type p à un type n, en effet la magnitude reste très inférieure à celles des semi-conducteurs liquides classiques comme dans les liquides Ag₂Se.

CALCUL A LA COMPOSITION STOECHIOMETRIQUE

La rapide diminution de la conductivité ($\sigma = \rho^{-1}$) à l'approche de la composition stoechiométrique indique une forte tendance à l'ordre chimique dans l'alliage liquide Bi_{0.4}-Mg_{0.6}, ainsi que l'existence d'un processus de conduction électronique avec un libre parcours moyen très petit. Pour les alliages binaires Enderby et Barnes¹¹ ont introduit un modèle phénoménologique pour décrire le comportement des semi-conducteurs liquides, basé sur les formules de Kubo¹²-Greenwood¹³. Ces dernières sont basées sur les coefficients de transport cinétique. Elles conduisent aux expressions de la conductivité (σ) et du pouvoir thermoélectrique absolu (S) suivantes :

$$\sigma = - \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE, \quad 1-5,$$

$$\text{et } S = - \frac{k_B}{e} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sigma(E) [E - E_F]}{\sigma} \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE, \quad 2-5;$$

où f(E) est la fonction de distribution de Fermi-Dirac, E_F est l'énergie de Fermi et k_B la constante de Boltzmann.

Le modèle d'Enderby et al. s'applique tout particulièrement aux compositions pour lesquelles $\sigma \leq 300(\Omega.cm)^{-1}$, où l'approximation de Boltzmann n'est plus utilisable. Une approche empirique conduit à une représentation de la dépendance en énergie de la conductivité de la forme suivante :

$$\sigma(E) = \left\{ \begin{array}{ll} a_C (E - E_C)^\gamma & E \geq E_C \\ a_V (E_V - E)^\gamma & E \leq E_V \\ 0 & E_V \leq E \leq E_C \end{array} \right\}, \quad 3-5$$

où a_C et a_V sont les coefficients de la conductivité des électrons et des trous qui dépendent l'énergie. Les énergies caractéristiques E_C et E_V sont définies comme les limites des conductivités de la bande de conduction et de valence respectivement. γ est un paramètre définissant l'interaction électron-phonon. Cette approche a été développée récemment au laboratoire par A. Ben Moussa pour l'interprétation des propriétés de transport électronique des alliages CdTe et ZnTe.

En utilisant ces équations dans la formule de Kubo-Greenwood (vus précédemment) , on peut estimer les dépendances en compositions de σ et S pour différentes valeurs de gap ($\Delta E_g = E_C - E_V$). Nous nous sommes basés sur les calculs d'Ozols¹⁴ pour déterminer les paramètres ajustables à la composition $X=0.40$ où la conductivité est minimale. Nous supposons que la transition p-n se produit sur un intervalle de concentration (X) suffisamment petit de sorte que la variation de ΔE_g dans cet intervalle puisse être

négligée. Pour simplifier nos calculs, nous posons $\frac{a_C}{a_V} = 1$ et $\nu = 1$ (bandes paraboliques

des densités d'états). Les valeurs de a_C et a_V sont estimées à partir des données expérimentales à 900°C de σ et S à la composition $X=0.40$. Les valeurs obtenues sont d'environ $a_C = a_V = 780 (\Omega.cm.eV)^{-1}$. Nous avons illustré la dépendance de $\sigma(E)$ et $S(E)$ à 900°C et déterminé la position de E_F en ajustant les valeurs expérimentales sur les courbes théoriques déduites des formules de Ozols¹⁴ (Cercles). Pour clarifier nos résultats, l'origine des énergies est prise au milieu du gap de conductivité ΔE_g .

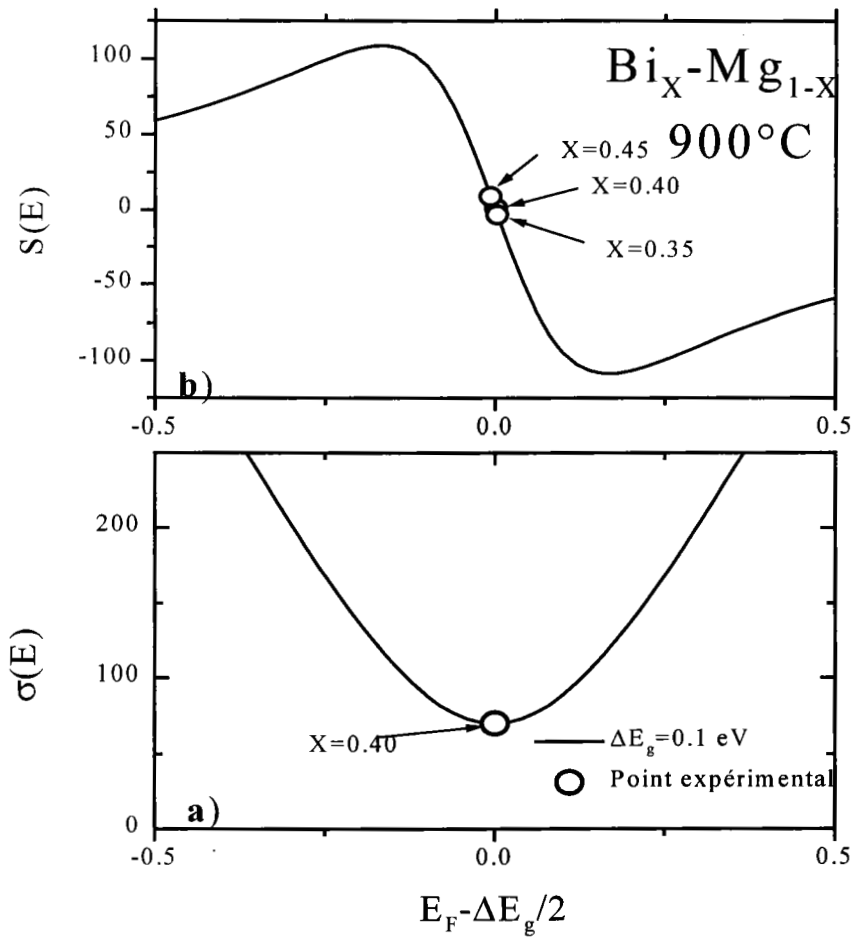


Figure 12-5 : Variation de σ (a) et de S (b) en fonction de E_F pour une valeur de ΔE_g avec $a_c = a_v = 780 (\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{eV})^{-1}$. Les cercles correspondent aux valeurs expérimentales à 900°C .

Le changement de signe de S est analysé en terme de transition de porteurs de charges majoritaires par ajout d'un des constituants Mg ou Bi. Le niveau de Fermi, E_F , se déplace d'un niveau proche de la bande de valence (trous majoritaires, $S > 0$) à un niveau plus proche de la bande de conduction (électrons majoritaires, $S < 0$). A la transition p-n, E_F est au milieu du gap, c'est à dire que les charges mobiles, en concentrations égales, sont minimales ($S = 0$). Sur la Figure 13-5 nous avons tracé S en fonction de σ qui justifie la corrélation qui peut exister entre l'expérience et la théorie.

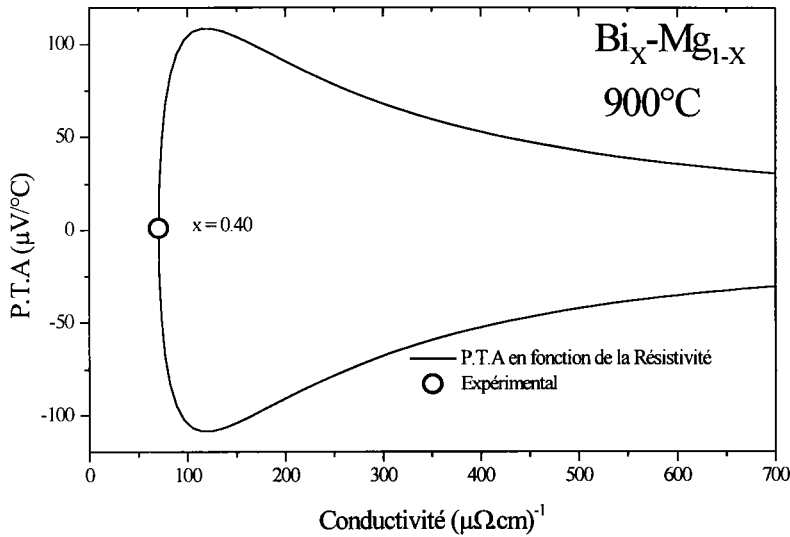


Figure 13-5 : P.T.A en fonction de la conductivité à la composition stoechiométrique.

Par ce modèle, la corrélation entre S et σ peut être satisfaite avec une largeur de gap $\Delta E_g = 0.1\text{eV}$ et une valeur de $(E_F - \Delta E_g)/2 = 0.001\text{eV}$ à 900°C à la composition stoechiométrique. Il est à noter que dans les semi-conducteurs liquides, ΔE_g est compris entre 0 et 0.5eV ¹¹. Les fortes valeurs de la conductivité $\sigma \geq 2000 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ autour de la composition stoechiométrique ($X=0.35$ et $X=0.45$) et les faibles valeurs du P.T.A. correspondantes indiquent que le schéma de bande rigide développé sur la Figure 12-5 a) et b) ne peut être adapté à notre système $\text{Bi}_x\text{-Mg}_{1-x}$. En effet bien que le minimum de la conductivité à $X=0.40$ suggère un gap ou (pseudo-gap) dans la densité d'états électronique $\Delta E_g = 0.1\text{eV}$ à 900°C , les valeurs de la conductivité aux compositions voisines ($X=0.35$ et $X=0.45$) traduisent un comportement de type plutôt « métallique ». Une considération supplémentaire est à prendre en compte. En effet le changement de signe du pouvoir thermoélectrique absolu correspond à une transition de type p à un type n, cependant la magnitude reste très inférieure à celles de semi-conducteurs classiques pour lesquels l'amplitude est de l'ordre de $\pm 80\mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Avec le modèle de bande rigide, celle-ci devrait augmenter à des valeurs de S de quelques centaines de $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ juste après la composition stoechiométrique. L'absence de cette augmentation dans nos valeurs

expérimentales suggère soit une variation rapide de ΔE pour une petite variation de la composition soit un autre mécanisme. Guo et Barnes² montrent qu'aucun modèle ne peut reproduire les petites valeurs du pouvoir thermoélectrique S.

5.2.2 ALLIAGES Mg_x-Sn_{1-x}

- Approche d'Esposito, $E_B=0$.

Nous avons représenté sur la Figure 14-5 les courbes obtenues avec l'approche du pseudoatome neutre avec les termes d'échanges de Slater et Kohn-Sham. Sur la Figure 15-5 sont représentées les courbes dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), LDA, GGA-PW91, et GGA-PBE. En considérant le potentiel ionique de Ratti avec deux fonctions diélectriques distinctes on obtient la Figure 16-5. Dans l'approche du pseudoatome neutre avec le terme d'échange de Slater corrigé par Robinson, les résultats sont sur la Figure 17-5.

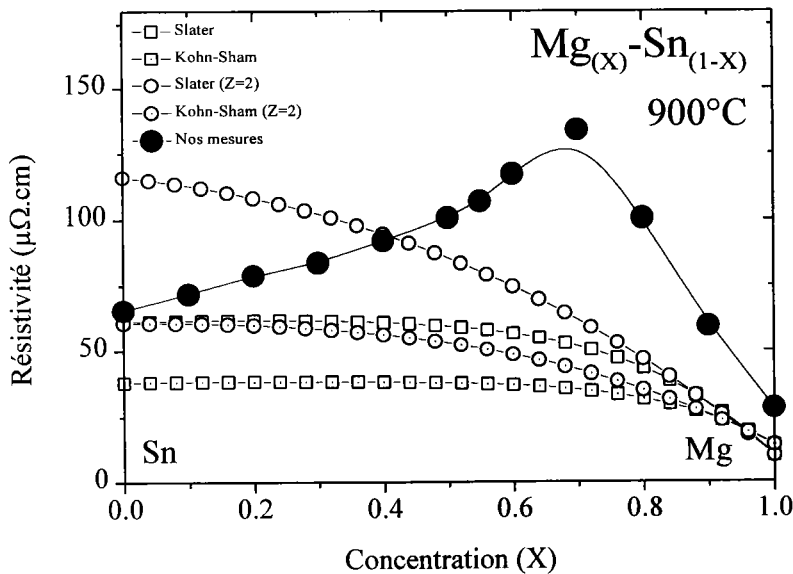


Figure 14-5 : Résistivité en fonction de la concentration (X) des alliages Mg_x-Sn_{1-x} . Approche du pseudoatome neutre avec les termes d'échanges de Slater et de Kohn-Sham.

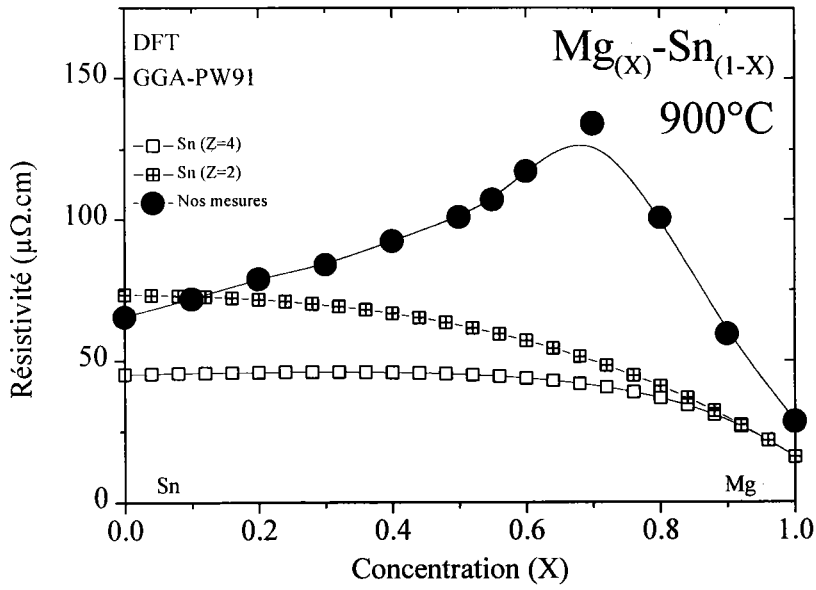


Figure 15-5 : Résistivité en fonction de la concentration (X) de Mg_X-Sn_{1-X}. Approche de la théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT), GGA-PW91.

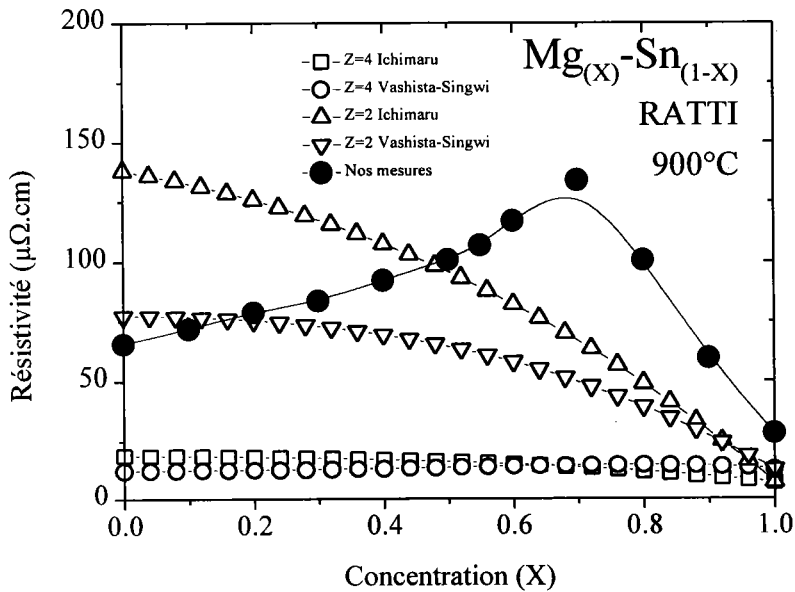


Figure 16-5 : Résistivité en fonction de la concentration (X) de Mg_X-Sn_{1-X}. Approche du potentiel ionique de Ratti avec deux fonctions diélectriques différentes.

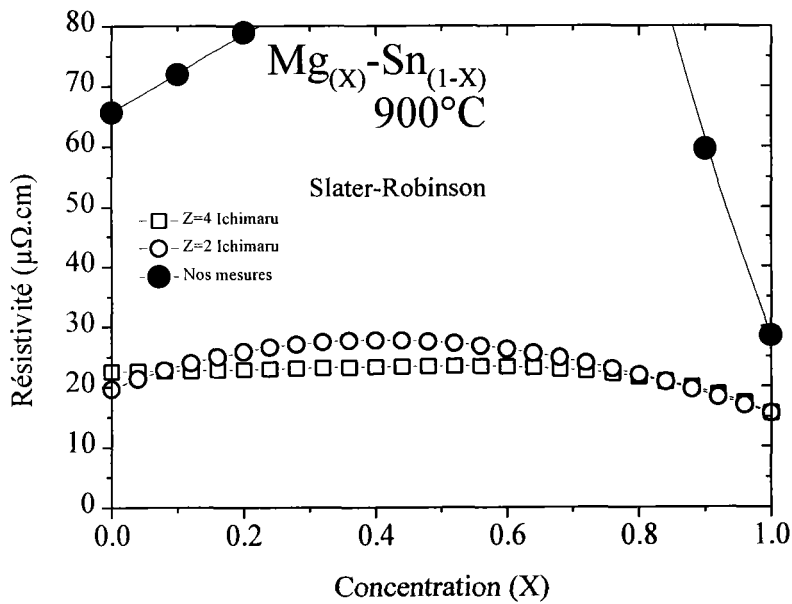


Figure 17-5 : Résistivité en fonction de la concentration (X) de $\text{Mg}_X-\text{Sn}_{1-X}$. Approche du pseudoatome neutre avec le terme d'échange de Slater corrigé par Robinson.

L'allure des courbes obtenues ne correspond pas à celle de l'isotherme expérimentale à 900°C . L'extremum observé à $X=0.7$ n'apparaît pas sur les courbes calculées. L'allure des courbes varie selon la valence de l'étain. La tendance générale avec $Z=4$ semble plus proche de l'expérience que celle donnée pour $Z=2$. Par contre la décroissance vers les concentrations plus fortes en magnésium est indiquée par la majorité des courbes théoriques. Le calcul avec le terme d'échange de Slater dans l'approche du pseudoatome neutre (Figure 14-5) dans la partie riche en magnésium semble refléter l'expérience mais à partir de $X=0.5$ at. le calcul est en désaccord avec l'expérience. Dans la théorie de la DFT, un seul calcul est reporté, les autres (LDA et GGA-PBE) n'apportent rien à la discussion. L'allure des courbes de DFT-PW91 (Figure 15-5) sont similaires à celles obtenues avec le terme d'échange de Kohn-Sham dans l'approche du pseudoatome neutre. Une courbure de la résistivité en fonction de la concentration apparaît dans l'approche du potentiel ionique de Ratti (Figure 16-5), et dans l'approche du pseudoatome neutre avec la correction de Robinson (Figure 17-5). La courbe la plus

intéressante est celle de Ratti $Z=4$ avec la fonction diélectrique de Vashista-Singwi, elle présente une courbure pour la concentration $X=0.7$ at. Mais si ces calculs arrivent à justifier qualitativement l'expérience, les résultats quantitatifs sous estiment fortement les résultats expérimentaux.

- Approche de Dreirach, $E_B \neq 0$.

Les calculs ont été effectués avec une énergie de fond de bande de $+0.21$ Ryd pour le magnésium et de -0.205 Ryd pour l'étain. La valeur choisie pour l'étain prise est celle donnée par Waseda¹⁵. Toutes les courbes de résistivités, dans les différentes approches sont représentées sur la Figure 18-5.

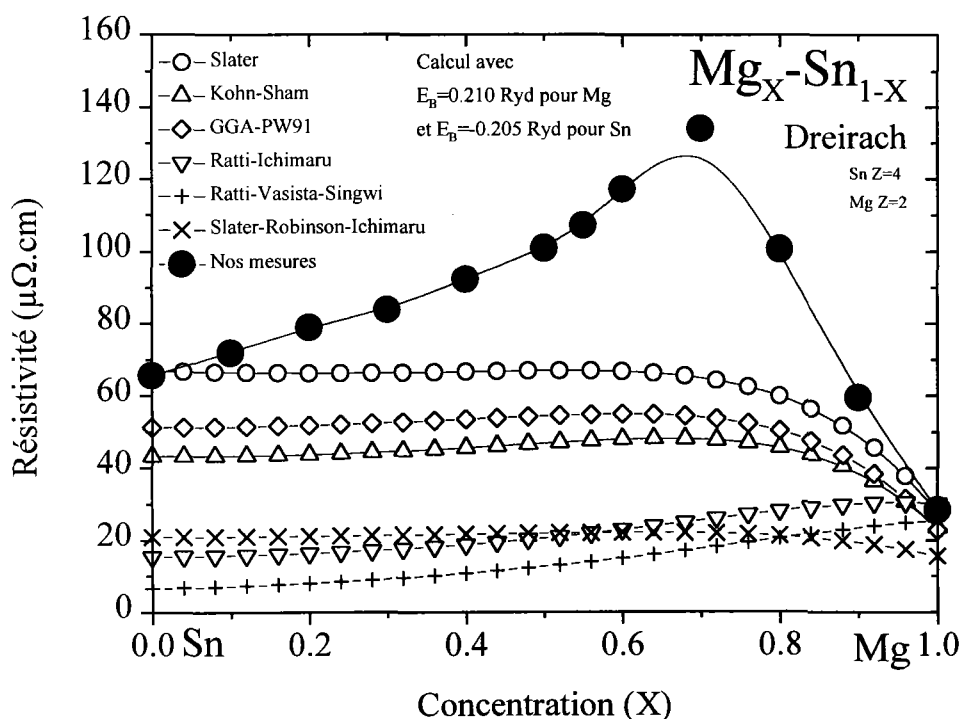


Figure 18-5 : Résistivité en fonction de la concentration (X) des alliages Mg_X-Sn_{1-X} . Approche du pseudoatome neutre avec les termes d'échanges de Slater et de Kohn-Sham. Approche du pseudoatome neutre avec le terme d'échange de Slater corrigé par Robinson. Approche du potentiel ionique de Ratti, avec deux fonctions diélectriques.

Tous les modèles utilisés sous estiment les valeurs de résistivités expérimentales. Le calcul dans l'approche du pseudopotentiel avec le terme d'échange de Kohn-Sham et celui de la théorie de la fonctionnelle de la densité (GGA-PW91) semble reproduire grossièrement l'allure de la courbe expérimentale. Les calculs avec la méthode de Dreirach ne semblent pas meilleurs que si l'on utilise la méthode d'Esposito si nous conservons les valeurs de E_B pour l'étain.

Cependant en ajustant légèrement la valeur de l'énergie de fond de bande E_B de l'étain, la méthode de Dreirach conduit à un résultat satisfaisant. Un bon accord est obtenu avec les valeurs expérimentales en considérant $E_B = -0.35$ Ryd est observé (Figure 19-5).

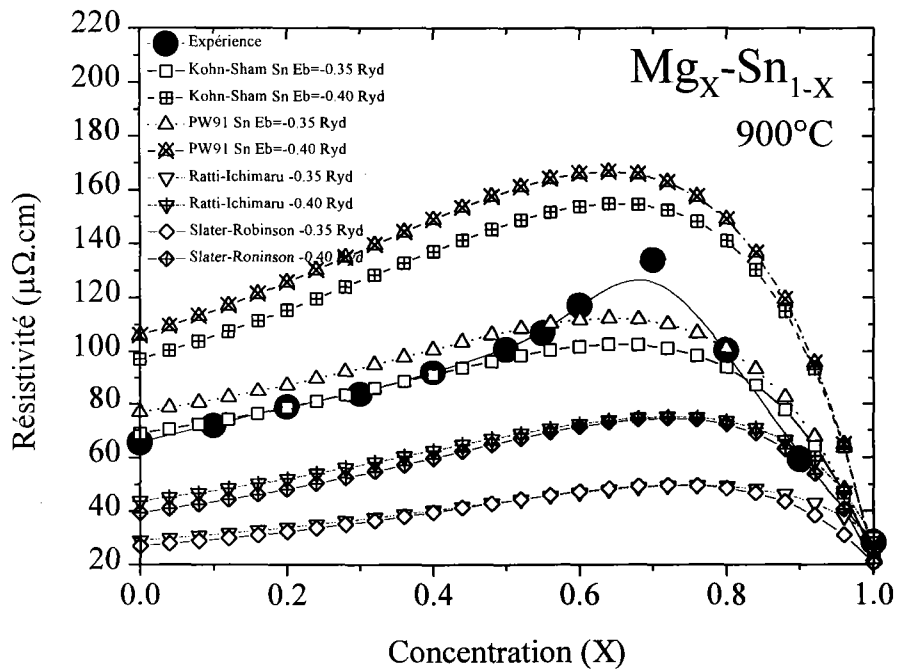


Figure 19-5: Résistivité en fonction de la concentration des alliages liquides Mg_X-Sn_{1-X} , par la méthode de Dreirach et al. avec ajustement de E_B .

Cet ajustement n'est pas arbitraire. En effet rappelons que lorsqu'il y a formation des alliages, le nombre d'électrons participant à la conduction est pondéré par les concentrations. Waseda dans son ouvrage donne un E_B négatif. Lorsque nous avons étudié l'étain pur dans le chapitre 3, nous avons conclu que le nombre d'électrons à

prendre en compte (au-dessus de MTZ) serait de l'ordre de 3. Dans le cas de l'alliage, en faisant passer l'énergie de fond de bande à une valeur plus importante en valeur absolue nous diminuons le nombre d'électrons qui participent à la conduction, puisque la valeur de -0.35 Ryd semble convenir. Cette baisse de E_B pour l'alliage modifie la position de l'énergie de Fermi de l'étain et donc de l'alliage. Le déplacement de l'énergie de Fermi dans l'alliage la positionne près du maximum de résistivité vu lors du traitement du magnésium. Cet ajustement confirme que l'étain possède une énergie de fond de bande négative et ne doit pas être considéré comme un tétravalent (en accord avec la conclusion du paragraphe concernant l'étain). Des mesures de PTA auraient peut être permis de renforcer ce point de vue dans le cas de ce système.

5.3. CONCLUSION

Les deux systèmes à base de magnésium (divalent) montrent deux comportements différents. Dans le cas du système $\text{Bi}_x\text{-Mg}_{1-x}$ il apparaît un pic de résistivité à la composition stœchiométrique Bi_3Mg_2 . La transition métal-non-métal apparaît autour de la composition $\text{Mg}_{0.6}\text{-Bi}_{0.4}$. Le comportement non-métallique est expliqué en partie par la formation de liaisons ioniques. On sait que les alliages à base de magnésium associé aux éléments métallique du groupe V (Bi) et (Sb)¹⁶ montrent un caractère semi-conducteur. Cet aspect semi-conducteur n'apparaît pas expérimentalement dans le cas du $\text{Mg}_x\text{-Sn}_{1-x}$. Le manque de mesures des propriétés électronique des alliages liquides du magnésium avec d'autres éléments que l'étain (Sn) groupe (IV) ne nous permet pas pour l'instant de donner des conclusions générales.

- ¹ J. E. Enderby and E. W. Collings *J. Non Cryst. Solids* **4** (1970) 161.
- ² C. Guo, A C Barnes and W S Howells ; *J. Phys. : Condens Matter* **8** (1996) 10823.
- ³ R. Xu, R A de Groot, and W Van der Lugt, *J. Phys. Condens. Matter.* **5** (1993) 7551.
- ⁴ B.R. Ilschner and C. Wagner ; *acta Metall.* **6** (1958) 712
- ⁵ V.M. Glazov and O.V. Situlina ; *Akad Nauk. SSSR Chem.* (1969) 167.
- ⁶ G. Busch, F. Hulliger and U. Winkler *Helv. Phys. Acta* **27** (1954) 249.
- ⁷ T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett , H. Baker and L. Kaprzak (1986), *Binary alloys Phase diagrams* (Metal park, OH ; American society for metals).
- ⁸ M. Weber, S. Steeb and P. Lamparter *Z. Naturf. A* **34** (1979) 1398.
- ⁹ A. Boos and S. Steeb ; *Phys.Lett. A* **63** (1977) 333.
- ¹⁰ W. Van der lugt and W. Geertsma ; *Can.J.Phys.* **65** (1987) 326.
- ¹¹ J.E. Enderby et A.C Barnes; *Rep. Prog. Phys.* **53** (1990) 85.
- ¹² R. Kubo, *J. Phys.Soc.Jpn.* **12** (1957) 570.
- ¹³ D.A Greenwood; *Proc.Phys.Soc.* **71** (1958) 585.
- ¹⁴ A. Ozols, E.G Sancho et D.H Kurlat; *Phys. Chem. Liq.* **31** (1996) 201.
- ¹⁵ Y. Waseda, *The structure of non-crystalline Materials* (1980) (New-York ; Mc Graw Hill).
- ¹⁶ B. R. Hüschner and C. Wagner, *Acta Metall.* **6** (1958) 712.
- J. E. Enderby and E. N. Collings, *J. Non-Cryst. Solids* **4**, (1970) 161.
- P. M. Verbrugge and J. B. Van Zytveld, *J. Non-Cryst. Solids* **156/**, (1993) 736.
- R. Xu, R. A. de Groot, and W. Van Der Lugt, *J. Phys. : Condens Matter* **5** (1993) 7551.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

En résumé, au cours de ce travail, nous avons abordé un ensemble de problèmes relatifs à l'étude de transport électronique des métaux liquides qu'il soit constitués de corps pur, simples ou nobles, à l'état d'alliages réactifs ou non. Les réactions physico-chimiques des cellules classiques en quartz et du magnésium liquide ont nécessité la mise au point d'un dispositif original de nouvelles cellules de mesures en vue de l'étude simultanée de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu de métaux liquides fortement réactifs.

La première partie rappelle le formalisme théorique avec la formule de Ziman étendue. Ce formalisme est actualisé par l'utilisation de la théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT) dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) corrigée par l'approximation du gradient généralisé (GGA 1996) pour estimer la contribution de l'échange et de la corrélation. Un potentiel « ab initio » est construit, la densité d'état est calculée, l'énergie de Fermi est déterminée.

Dans une deuxième partie purement expérimentale, un accent particulier est mis sur la description de nouvelles cellules en alumine et en nitrure de bore permettant de contenir des métaux liquides réagissant avec les cellules usuelles en silice. C'est le cas du lithium, sodium et magnésium pour ne citer que ceux-là. Les cellules obtenues sont simples à réaliser et ne nécessitent pas de scellement qui fragilisait les cellules en quartz. L'intégration de la cellule au montage existant déjà au sein du LPLI a nécessité de modifier le dispositif.

Dans la troisième partie, les mesures avec différentes cellules de la résistivité (ρ) et du pouvoir thermoélectrique absolu (S) du bismuth et de l'étain ont permis la validation des cellules. Les résultats expérimentaux des corps purs, sont discutés dans le cadre du formalisme décrit au chapitre 1.

Le magnésium liquide a une résistivité de $28\mu\Omega\cdot\text{cm}$ et un PTA de $+2.8\mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Un PTA positif n'est pas habituel dans le cas des métaux liquides (non nobles). Il n'existait pas à notre connaissance de calcul sur les métaux divalents (à l'exception du mercure) utilisant le formalisme de la matrice t . Les calculs présentés permettant de comprendre et d'interpréter à la fois la résistivité et le PTA, notamment son signe. L'étain a déjà été étudié d'un point de vue expérimental. Les calculs théoriques avec l'approche de la DFT sont originaux. La densité d'état expérimentale de l'étain présente un pseudo-gap très profond avec pratiquement une bande p séparée de la bande s . Nous essayons de tenir compte de ces informations expérimentales et concluons qu'une valence "effective" de trois électrons par atome permettrait d'expliquer les propriétés de transport électronique de l'étain. La densité d'état expérimentale du bismuth présente deux bandes bien séparées. L'ensemble des calculs antérieurs prenait en compte 5 électrons de conduction en contradiction avec les données de densité d'état. En tenant compte d'une bande d'énergie contenant trois électrons nous montrons que la résistivité et le PTA sont bien expliqués dans ce cadre, alors qu'un calcul avec 5 électrons de conduction sous estime considérablement la résistivité. La dépendance en température de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu du germanium liquide a fait l'objet d'une publication au *Journal of Physics of Condensed Matter* en 1999. Nous avons montré qu'un traitement correct de la dépendance en température nécessite que l'on recalcule le potentiel de muffin tin à chaque température pour tenir compte du recouvrement des potentiels des ions, fortement dépendants de leur distance. Le cuivre est un métal présentant une résonance des états d dans la bande de conduction comprenant de ce fait 11 électrons. Ceci n'avait pas été pris en compte dans les calculs de Dreirach (1971) et de Hirata (1977). Esposito (1978) a le premier proposé une approche cohérente de ce type de problème. Le cuivre a une résistivité de $22\mu\Omega\cdot\text{cm}$, un PTA positif de $+18\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ et un coefficient de température du PTA négatif difficile à comprendre. De nombreux calculs ont été effectués pour arriver à expliquer l'ensemble de ces propriétés très dépendantes de la position exacte de la bande d . La prise en compte de la correction à grande distance et la densité d'état expérimentale semble expliquer simultanément l'ensemble des propriétés du cuivre.

En conclusion il semblerait que l'approche la plus récente (DFT-LDA-GGA) donne assez systématiquement les meilleurs résultats. Dans certains cas particuliers (cuivre notamment), un effort plus important est à faire. De manière globale l'approche théorique permet d'expliquer de manière quantitative la résistivité, le PTA et leurs dépendances en température. Le point remarquable est l'explication du PTA positif du cuivre et de son coefficient de température négatif.

Dans la quatrième partie, deux alliages de germanium ont été étudiés en fonction de la température et de la composition. Le PTA n'a jamais été étudié auparavant. L'alliage bismuth-germanium présente des propriétés de transport électronique qui sont pratiquement des interpolations linéaires des propriétés des corps purs à l'exception du coefficient de température du PTA. Le système Cu-Ge présente un maximum de résistivité à 70% de cuivre et un minimum négatif du coefficient de température à 80% de cuivre. Le PTA et son coefficient de température varient brutalement à l'approche du cuivre pur. Nous avons calculé la résistivité et le PTA.

De manière globale les meilleurs résultats pour les corps purs donnent également les meilleurs résultats pour les alliages. L'interpolation quasi linéaire des propriétés de transport du système Bi-Ge est expliquée par les calculs. La discussion de l'alliage Cu-Ge est plus délicate. Il apparaît clairement que si l'on ne prend en compte qu'un seul électron dans la bande de conduction, la résistivité du cuivre pur est très proche de l'expérience, par contre l'alliage présente une résonance qui n'existe pas dans les mesures. Les résultats en prenant en compte 11 électrons dans la bande de conduction sont moins satisfaisants pour les métaux purs mais expliquent l'allure des courbes pour les alliages. Cette conclusion peut à la fois être tirée pour la résistivité et pour le PTA.

Dans la dernière partie nous présentons les résultats pour deux alliages de magnésium. L'alliage Bi-Mg présente un comportement tout à fait particulier. Sa résistivité est caractéristique de semi-conducteurs très près de la composition stœchiométrique, par contre le PTA est presque typique de celui de métaux même s'il présente un changement de signe à la composition $Mg_{60}Bi_{40}$. Une explication est possible en considérant un

composant ionique composé des ions Mg^{2+} et Bi^{3-} à la stoechiométrie. Lorsque l'on s'éloigne de la stoechiométrie, un très petit nombre d'électrons est diffusé par ces deux ions. Les courbes expérimentales sont expliquées qualitativement. Dans un deuxième temps nous présentons des mesures de résistivité d'alliages liquides Mg-Sn, jamais effectuées auparavant à notre connaissance. L'alliage Mg-Sn présente un comportement beaucoup plus métallique. Un maximum de résistivité doit être noté à 30% d'étain. Un ajustage de l'énergie de fond de bande E_B de l'étain par rapport à la bibliographie permet d'expliquer son comportement métallique.

En conclusion les propriétés de transport électronique des métaux purs et des alliages de germanium semblent pouvoir être comprises dans le cadre d'une théorie de Ziman étendue mise à jour. Les alliages de magnésium mesurés grâce aux nouvelles cellules, présentent un comportement tout à fait particulier, inexpliqué jusqu'à présent pour Bi-Mg, mais semblant pouvoir être compris en terme d'électrons en faible concentration diffusés par des potentiels ioniques. Pour Mg-Sn l'absence de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu et le manque de mesures des propriétés électronique des alliages liquides du magnésium avec d'autres éléments que l'étain (Sn)-groupe (IV) ne nous permet pas de fournir des conclusions générales.

RESUME

Le présent travail a été consacré à l'étude du transport électronique des métaux liquides qu'il soient constitués de corps pur, simples ou nobles, à l'état d'alliages, réactifs ou non. Les réactions physico-chimiques des cellules classiques en quartz avec le magnésium liquide ont nécessité la mise au point d'un dispositif original de nouvelles cellules de mesures en vue de l'étude simultanée de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu de métaux liquides fortement réactifs. Un accent particulier est mis sur la description de nouvelles cellules en alumine et en nitrure de bore permettant de contenir des métaux liquides réagissant avec les cellules usuelles en silice. C'est le cas du lithium, sodium et magnésium pour ne citer que ceux-là. Le formalisme théorique avec la formule de Ziman étendue est actualisé par l'utilisation de la théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT) dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) corrigée par l'approximation du gradient généralisé (GGA 1996) pour estimer la contribution de l'échange et de la corrélation. Un potentiel « ab initio » est construit, la densité d'état est calculée, l'énergie de Fermi est déterminée. Les résultats expérimentaux des corps purs, sont discutés dans le cadre de ce formalisme. La dépendance en température de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique liquide du germanium a fait l'objet d'une publication au Journal of Physics of Condensed Matter en 1999. Nous présentons les mesures de PTA en fonction de la température et de la composition des alliages Bi-Ge et Cu-Ge jamais étudiées auparavant. L'interpolation quasi linéaire des propriétés de transport du système Bi-Ge est expliquée par les calculs. La discussion de l'alliage Cu-Ge est plus délicate. Les résultats en prenant en compte 11 électrons dans la bande de conduction sont moins satisfaisants pour les métaux purs mais expliquent l'allure des courbes pour les alliages. Cette conclusion peut à la fois être tirée pour la résistivité et pour le PTA. Nous présentons aussi les résultats pour deux alliages de magnésium. L'alliage Bi-Mg présente un comportement tout à fait particulier. Sa résistivité est caractéristique de semi-conducteurs très près de la composition stoechiométrique, par contre le PTA est presque typique de celui de métaux même s'il présente un changement de signe à la composition $Mg_{60}Bi_{40}$. Les courbes expérimentales sont expliquées qualitativement. Dans un deuxième temps nous présentons des mesures de résistivité d'alliages liquides Mg-Sn, jamais effectuées auparavant à notre connaissance. L'alliage Mg-Sn présente un comportement beaucoup plus métallique. Un maximum de résistivité doit être noté à 30% d'étain. Un ajustement de l'énergie de fond de bande E_b de l'étain par rapport à la bibliographie permet d'expliquer son comportement métallique.