



HAL
open science

Contribution à l'étude des propriétés de transport électronique d'alliages semiconducteurs liquides (Cd-Te, Zn-Te)

Ali Ben Moussa

► **To cite this version:**

Ali Ben Moussa. Contribution à l'étude des propriétés de transport électronique d'alliages semiconducteurs liquides (Cd-Te, Zn-Te). Physique [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 2000. Français. NNT : 2000METZ013S . tel-01775396

HAL Id: tel-01775396

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775396v1>

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>

UNIVERSITÉ DE METZ
 INSTITUT DE PHYSIQUE - ÉLECTRONIQUE ET DE CHIMIE

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité

Physique et physico-chimie de la matière et des matériaux

présentée par

BEN MOUSSA ALI

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT
 ÉLECTRONIQUE D'ALLIAGES SEMICONDUCTEURS LIQUIDES
 (Cd-Te, Zn-Te)**

SOUTENUE LE : 09 JUIN 2000

DEVANT LE JURY COMPOSE DE MESSIEURS :

C. BICHARA	Chargé de Recherche au CNRS (Rapporteur)	Université de Marseille
R. BELLISSENT	Chargé de Recherche au CEA	Université de Paris XI
J.P GASPARD	Professeur (Rapporteur)	Université de Liège
J.G GASSER	Professeur (Directeur de thèse)	Université de Metz
O. PAGES	Maître de Conférences	Université de Metz
C. REGNAUT	Professeur	Université de Paris XII

UNIVERSITÉ DE METZ - FACULTÉ DES SCIENCES

LABO

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 318109 6

à la mémoire de Zaïd,

Le peu que je sache, je veux le faire connaître afin qu'un autre, meilleur que je suis, découvre la vérité, et que l'œuvre qu'il poursuit sanctionne mon erreur. Je m'en réjouirai pour avoir été, malgré tout, cause que cette vérité se fasse jour.

Albrecht Dürer

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	2000 1015
Cote	S/M3 00/B
Loc	Majasin

à mon Père, à ma Mère,

à toute ma famille,

à tous ceux qui me sont chers,

AVANT PROPOS

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 sincèrement pour l'accueil qu'il m'a réservé, les encouragements, la confiance 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 Dr. B. Giordanengo et Dr. A. Makradi, 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 très cordiaux remerciements à Monsieur J.C. Humbert pour son aide précieuse et ingénieuse, qu'il veuille bien trouver l'expression de ma profonde amitié.

A messieurs J.P Gaspard, Professeur de l'Université de Liège, et C. Bichara, chargé de recherche au CNRS à l'Université de Marseille, 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 Dr. R. Bellisent de l'Université de Paris XI (CEA),
- Monsieur Dr. O. Pages de l'Université de Metz,
- Monsieur Pr. C. Regnaut de l'Université de Paris XII (CNRS).

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

Je souhaite très vivement apporter l'assurance de ma reconnaissance à mes collègues et amis doctorants de Institut de Physique (IPC) de METZ et plus particulièrement à messieurs :

Dr. M. Bestandji, Dr. A. Soltani, Dr. A. Ennaciri, Dr. H. Chaaba, Madame Dr. L. Benhassine, ainsi qu'à Mademoiselle Dr. 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.

Mes remerciements vont également à mes ami(e)s Meliani BenBarac, Larbaoui Omar, Benaouali Rachid, sans oublier les Iman, Safine, Solange, Gilles, Isabelle, José, Catherine, Bensanoun, Hassen, A tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'élaboration de ce travail, j'exprime ma sincère et amicale reconnaissance.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

CHAPITRE I

PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DANS LE DOMAINE MÉTALLIQUE *ASPECTS THÉORIQUES*

I.1	INTRODUCTION.....	p 01
I.2	RÉGIME DE FAIBLE ET DE FORTE DIFFUSION.....	p 02
I.2.1	Régime de faible diffusion (ou régime métallique).....	p 02
I.2.2	Régime de forte diffusion.....	p 03
I.3	PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DANS LE RÉGIME DE FAIBLE DIFFUSION.....	p 03
I.3.1	Équation de Boltzmann.....	p 03
I.3.2	Conductivité électrique.....	p 04
I.3.3	Calcul du temps de relaxation.....	p 05
I.4	ÉLÉMENT DE MATRICE DU POTENTIEL DIFFUSEUR.....	p 05
I.5	RÉSISTIVITÉ ET POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU DES MÉTAUX PURS.....	p 07
I.6	MATRICE T.....	p 08
I.7	CALCUL DES DÉPHASAGES.....	p 09
I.7.1	Construction du potentiel de muffin-tin.....	p 09
I.7.1.1	Potentiel de muffin-tin.....	p 09
I.7.1.2	Approche de Mukhopadhyay.....	p 10
I.7.2	Évaluation de l'énergie de Fermi (Approche d'Esposito).....	p 12
I.8	STRUCTURE.....	p 14
I.8.1	Fonction de distribution radiale $g(r)$	p 14
I.8.2	Fonction d'interférence $a(q)$	p 15
I.8.3	Modèle de sphères dures.....	p 15
	BIBLIOGRAPHIE I.....	p 18

CHAPITRE II

**PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DANS
LES SEMICONDUCTEURS LIQUIDES***ASPECTS THÉORIQUES*

II.1	INTRODUCTION.....	p 20
II.2	CLASSIFICATION DES ÉTATS D'ÉNERGIE	p 22
II.3	FUSION DES SEMICONDUCTEURS	p 24
II.4	PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DANS LES SEMICONDUCTEURS LIQUIDES	p 25
II.4.1	Modèle de Mott.....	p 26
II.4.1.1	Théorie de la conduction dans les semiconducteurs amorphes.....	p 26
II.4.1.2	Régime de forte diffusion : Transition semiconducteur-semimétal..	p 29
II.4.2	Modèle de Enderby et Barnes	p 30
	BIBLIOGRAPHIE II.....	p 34

CHAPITRE III

**PRINCIPE ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE LA MESURE
DE LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE ET DU POUVOIR
THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU**

III.1 INTRODUCTION	p 36
III.2 PRINCIPE ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES DE LA MESURE DE LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE	p 37
III.3 PRINCIPE ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES DE LA MESURE DU POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU	p 38
III.3.1 Méthodes expérimentales de la mesure du PTA.....	p 38
III.3.2 Principe de la méthode employée.....	p 40
III.3.3 Étalonnage.....	p 42
III.4 CELLULE DE MESURE	p 45
III.5 ÉTALONNAGE DE LA CELLULE.....	p 47
III.6 PRÉPARATION DES ALLIAGES.....	p 48
III.7 DISPOSITIF VIDE-PRESSION.....	p 48
III.8 DISPOSITIF DE CHAUFFE	p 50
III.9 CALCUL D'INCERTITUDE.....	p 53
III.9.1 Incertitude sur la mesure de la résistivité	p 53
III.9.2 Incertitude sur la mesure du PTA.....	p 53
III.10 CHAÎNE DE MESURE.....	p 54
 BIBLIOGRAPHIE III.....	 p 57

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT

ÉLECTRONIQUE DES CORPS PURS : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

IV.1 INTRODUCTION.....	p 58
IV.2 LE TELLURE.....	p 59
IV.2.1 CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUE	p 59
IV.2.2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	p 60
a) Résistivité électrique du tellure liquide	p 60
b) PTA du tellure liquide.....	p 62
IV.2.3 INTERPRÉTATION THÉORIQUE.....	p 64
IV.2.3.1 Caractère ' <i>semiconducteur</i> ' (basse température)	p 64
a) Résistivité électrique	p 64
b) Pouvoir thermoélectrique absolu	p 65
IV.2.3.2 Caractère ' <i>métallique</i> ' (haute température).....	p 68
IV.2.3.3 Conclusion.....	p 71
IV.3 CADMIUM et ZINC.....	p 72
IV.3.1 CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUE	p 72
IV.3.2 LE CADMIUM.....	p 72
a) Résistivité du cadmium liquide	p 72
b) PTA du cadmium liquide	p 74
c) Interprétation théorique	p 75
IV.3.3 LE ZINC.....	p 79
a) Résistivité du zinc liquide.....	p 79
b) PTA du zinc liquide	p 80
c) Interprétation théorique	p 81
IV.4 CONCLUSION.....	p 85
BIBLIOGRAPHIE IV	p 86

CHAPITRE V

**ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT
ÉLECTRONIQUE DES ALLIAGES
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX**

V.1	INTRODUCTION	p 88
V.2	<i>Cd – Te</i>	p 89
V.2.1	CARACTÉRISTIQUE PHYSICO-CHIMIQUE.....	p 89
a)	Diagramme de phase	p 89
b)	Structure atomique	p 90
V.2.2	PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DE <i>Cd – Te</i> LIQUIDE.....	p 91
a)	Résultats expérimentaux.....	p 91
b)	Résistivité électrique	p 93
c)	PTA	p 94
V.2.3	INTERPRÉTATION THÉORIQUE	p 98
a)	Régime de faible diffusion	p 98
b)	Régime de forte diffusion.....	p 99
c)	Étude des semiconducteurs liquides.....	p 104
V.3	<i>Zn – Te</i>	p 112
V.3.1	CARACTÉRISTIQUE PHYSICO-CHIMIQUE.....	p 112
a)	Diagramme de phase	p 112
b)	Structure atomique	p 113
V.3.2	RÉSISTIVITÉ ET PTA DE L'ALLIAGE <i>Zn – Te</i> LIQUIDE	p 113
a)	Résistivité électrique	p 115
b)	PTA	p 115
V.3.3	INTERPRÉTATION THÉORIQUE	p 118
a)	Aspect structural.....	p 118
b)	Aspect électronique	p 121
V.4	CONCLUSION	p 125
	BIBLIOGRAPHIE V	p 126

CONCLUSION GÉNÉRALE

Annexe II.1 : Modèle de Mott : Conduction ambipolaire.....

Annexe II.2 : Modèle d'Ozols : Conduction ambipolaire.....

Annexe III.1 : Phénomènes thermoélectriques.....

Annexe III.2 : Cellule de mesure classique

Annexe IV : New precise determination of the high temperature unusual temperature
dependent thermopower of liquid divalent cadmium and zinc

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les métaux et les alliages métalliques liquides ont été l'objet de nombreuses études [1] [2]. Les travaux de Ziman pour les métaux purs [3] et de Faber et Ziman pour les alliages [4] ont contribué très largement à l'étude des propriétés de transport électronique. Ces auteurs ont élaboré une théorie simple (modèle des électrons presque libres) de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique absolu (PTA) résultant de la conjugaison de la théorie électronique des métaux et de la structure atomique des fluides classiques. Depuis les années 80, de grands progrès ont été accomplis en employant des concepts physiques reposant sur la théorie des collisions (matrice t) et sur l'introduction des effets d'échange et de corrélation. Il est largement admis que les problèmes concernant les métaux liquides *simples* ont été compris d'un point de vue qualitatif et semi-quantitatif. Dans ces métaux, la diffusion des électrons est faible et les propriétés de transport électronique sont bien décrites par la théorie des électrons presque libres (NFE).

Parallèlement, l'évolution de l'étude théorique des semiconducteurs liquides stagne de nombreuses années. En effet le modèle de Ziman ne peut être appliqué dans ce dernier cas. Les précurseurs dans ce domaine, Ioffe et Regel [5], ont publié des résultats remarquables pour l'époque (1957). La décennie suivante vit apparaître un certain intérêt pour ce domaine (Mott [6], Cutler [7]), pour aujourd'hui constituer encore un domaine de recherche très intéressant. Ces recherches ont été orientées, en particulier, vers les propriétés de transport électronique et structurales que nous complétons dans le cadre de ce travail.

Nos travaux ont porté, dans un premier temps, sur l'étude du tellure liquide qui présente des propriétés électroniques intermédiaires entre celles des métaux et des semiconducteurs liquides. En effet le tellure liquide présente une décroissance de la résistivité électrique en fonction de la température, alors que pour les métaux liquides en général, la résistivité augmente avec la température. De plus, la résistivité du tellure à l'état liquide est très inférieure à celles des semiconducteurs liquides tout en étant sensiblement supérieure à celle des métaux normaux.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude du cadmium et du zinc liquides et aux alliages *Cd-Te* et *Zn-Te* liquides, pour lesquels aucune étude complète n'a été publiée à ce jour. Ceci est dû à la grande difficulté technique rencontrée à haute température (tension de vapeur et température de fusion élevées). En phase solide, les alliages étudiés sont des semiconducteurs. Il était intéressant d'examiner si la semiconductibilité persiste à l'état liquide et de considérer la variation de la largeur de la bande interdite (gap). Pour interpréter nos résultats expérimentaux proche de la composition équiatomique, nous avons introduit le modèle récent d'Enderby et Barnes [8] basé sur les formules bien connues de Kubo-Greenwood [9,10].

Ce travail comprendra deux aspects principaux. D'une part nous étudierons les corps purs, semimétaux et métaux, comme le tellure, le cadmium et le zinc liquide, d'autre part leurs alliages liquides semiconducteurs (*Cd-Te*, *Zn-Te*).

Le présent mémoire se compose des cinq chapitres suivants :

- Nous rappelons, dans le 1^{er} chapitre, les éléments principaux de la théorie de transport électronique dans les métaux liquides d'un point de vue microscopique à

partir de l'équation de Boltzmann. La résistivité électrique et le PTA seront exprimées dans le cadre de la théorie des électrons presque libres de Ziman.

- L'objet du second chapitre est de décrire les éléments de la théorie des semiconducteurs liquides à l'aide des équations de Kubo-Greenwood dans le cadre du modèle de Mott [11] puis, plus récemment, à l'aide de la dépendance linéaire en énergie de $\sigma(E)$ due à Enderby et Barnes [8].

- Le chapitre III est consacré à la description des techniques et des dispositifs expérimentaux de mesure de la résistivité électrique et du PTA mis au point au Laboratoire de Physique des Liquides et Interfaces (LPLI) de Metz et que nous avons adapté aux difficultés expérimentales rencontrées dans ce type d'étude.

- Au chapitre IV, nous présentons nos résultats expérimentaux de la résistivité et du PTA des corps purs (Te, Cd, Zn) que nous comparons à ceux de travaux antérieurs. L'interprétation théorique de ces corps purs est effectuée dans le cadre du formalisme de Ziman au moyen de la matrice t calculée avec les déphasages obtenus à partir de différents potentiels dérivés plus particulièrement de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) qui prend en compte les effets d'échange et de corrélation.

- Le V^{ème} chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux des alliages *Cd-Te* et *Zn-Te* liquides en fonction de la température et de la composition. L'interprétation théorique basée sur le modèle des semiconducteurs liquides ainsi qu'une discussion générale seront traitées en fin d'étude, notamment au vu de certains résultats structuraux obtenus très récemment par une équipe de Saclay et de Liège [12-13].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Barnard R.D ; *Thermoelectricity in metals and alloys* (Taylor-Francis LDT, London 1972).
- [2] Faber T.E ; *An introduction to the theory of liquids metals* (Cambridge Univ. Press, London 1972).
- [3] Ziman J.M ; *Phil. Mag.* 6 (1961) 1013.
- [4] Faber T.E, Ziman J.M ; *Phil. Mag.* 11 (1965) 153.
- [5] Ioffe A.F, Regel A.R ; *Progress in semiconductors*, vol.4 (Heywood Co. London 1960) 239.
- [6] Mott N.F, Davies E.A ; *Electronic Process in liquid semiconductors* (Oxford Clarendon 1971).
- [7] Cutler M ; *Liquid semiconductors* (Academic Press , New York 1977).
- [8] Enderby J.E, Barnes A.C ; *Rep. Prog. Phys.* 53 (1990) 85.
- [9] Kubo R ; *J. Phys. Soc. Jpn.* 12 (1957) 570.
- [10] Greenwood D.A ; *Proc. Phys. soc.* 71 (1958) 585.
- [11] Mott N.F ; *Phil. Mag.* B 51, 2 (1985) 177.
- [12] Prigent G., Bellissent R., Céolin R., Fischer H.E et Gaspard J.P ; *J. Non-crystalline solids* 250-252 (1999) 297-300.
- [13] Gaspard J.P, Raty J.Y, Céolin R. et Bellissent R. ; *J. Non crystalline solids* 205-207 (1996) 75-78.

CHAPITRE I

**PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DANS
LE DOMAINE MÉTALLIQUE
*ASPECTS THÉORIQUES***

CHAPITRE I

**PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DANS
LE DOMAINE MÉTALLIQUE
*ASPECTS THÉORIQUES***

I.1 INTRODUCTION

Les mesures des propriétés de transport électronique des métaux et alliages métalliques à l'état liquide ont été stimulées par les travaux de Ziman [I.1] et de Faber [I.2]. Ils ont développé une théorie '*simple*' de la résistivité électrique (ρ) et du pouvoir thermoélectrique absolu (PTA). A l'état liquide, un métal est considéré généralement comme un système globalement désordonné composé d'un ensemble d'ions positifs noyés dans un nuage d'électrons "presque" libres. Cet ensemble présente un ordre local fonction du milieu et des interactions chimiques entre les constituants. Les électrons, très légers et très mobiles, sont diffusés par les potentiels des ions considérés comme fixes, écrantés par les autres électrons de conduction. Cette diffusion se traduit par des transitions entre les états électroniques. Les probabilités de transition associés à ces mécanismes sont explicitement prises en compte par le formalisme de Boltzmann. La diffusion des électrons dépend des centres diffuseurs que l'on peut classer soit dans la catégorie de *diffuseurs faibles* soit dans la catégorie de *diffuseurs forts*.

I.2 RÉGIME DE FAIBLE ET DE FORTE DIFFUSION

La limite entre ces deux régimes est plus ou moins bien définie [I.3]. Dans cette présentation, nous nous référons au classement donné par Mott et Davis [I.4].

I.2.1 Régime de faible diffusion (ou régime métallique)

Les ions perturbent faiblement les électrons presque libres. Le libre parcours moyen (L) est nettement supérieur à la distance moyenne entre deux atomes voisins ($L \gg a$). Le modèle des électrons presque libres de Ziman [I.1] est applicable et l'on peut séparer les électrons de cœur des électrons de conduction qui sont faiblement liés et sont seuls responsables des propriétés caractéristiques de l'état métallique. Les fonctions d'onde des électrons de conduction ont un comportement proche de celui des ondes planes. La densité d'états est du type électrons libres ($N(E) \approx E^{1/2}$). La diffusion électron-ion est décrite dans le cadre de l'approximation de Born à l'aide du concept de pseudopotentiel. La théorie de Faber-Ziman [I.2] est bien adaptée aux conducteurs liquides dont la résistivité électrique reste inférieure à environ $100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Dans le cas des métaux nobles, des métaux de transition et de certains semi-métaux, le potentiel est plus profond mais la diffusion reste faible. Pour l'interprétation des propriétés de ces métaux, on préfère le formalisme de "Faber-Ziman étendu" avec la matrice t exprimée en fonction des déphasages ($\eta_1(E)$). Il fut employé pour la première fois par Evans *et coll.* [I.5] pour les corps purs et par Dreirach *et coll.* [I.6] pour les alliages.

I.2.2 Régime de forte diffusion

L'interaction électron-ion est plus forte et elle ne peut plus être traitée en perturbation. Le libre parcours moyen des électrons, déduit de la théorie des électrons libres, est inférieur ou égal à la distance interatomique moyenne ($L \leq a$).

Dès que l'on s'éloigne du régime métallique, nous ne disposons plus de théorie de portée aussi générale qui permette une interprétation quantitative. Mais comme nous le verrons dans le second chapitre, de nombreuses études sur les semiconducteurs liquides contribuent dorénavant à une meilleure interprétation du régime de forte diffusion.

I.3 PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DANS LE RÉGIME DE FAIBLE DIFFUSION

Nous allons relier les grandeurs expérimentales, respectivement la résistivité électrique (ρ) et le pouvoir thermoélectrique absolu (PTA) dans le cas des métaux et des alliages métalliques liquides.

I.3.1 Équation de Boltzmann

Le développement a été effectué dans le livre de Smith [I.7]. Nous n'en donnons que les éléments essentiels. Les propriétés de transport électronique sont décrites à l'aide de la fonction de distribution de Fermi-Dirac.

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

où \vec{r} est le vecteur position, \vec{k} est le vecteur d'onde d'un électron. k_B est la constante de Boltzmann, E_F l'énergie de Fermi et T la température absolue.

En régime stationnaire et si l'on suppose que la force extérieure n'est due qu'au champ électrique $\vec{\xi}$, l'équation de Boltzmann peut être linéarisée. On obtient alors :

$$\left(\frac{-\partial f_0}{\partial E} \right) \cdot \vec{v}_k \cdot \left[-\frac{(E - \mu_c)}{T} \vec{\nabla}_r T + e \left(\vec{\xi} - \frac{\vec{\nabla}_r \mu_c}{e} \right) \right] = -\frac{g}{\tau_k} \quad \text{I.2}$$

où τ_k est le temps de relaxation qui traduit le retour à la position d'équilibre. On admet généralement que l'approximation du temps de relaxation est valable lorsque les collisions sont quasi-élastiques, ce qui semble raisonnable pour les métaux liquides. μ_c est le potentiel chimique à l'équilibre et g est petit devant la distribution à l'équilibre f_0 ($f = f_0 + g$). La perturbation provoque un mouvement des électrons que l'on peut caractériser par le vecteur courant.

I.3.2 Conductivité électrique

D'après la théorie des électrons libres dans les métaux liquides [I.1] [I.8], l'expression de la conductivité électrique peut (aussi) s'écrire sous la forme suivante :

$$\sigma = \frac{k_F^3 e^2 \tau}{3 \pi^2 m} \quad \text{I.3}$$

où k_F est le vecteur d'onde de Fermi.

La résistivité électrique $\rho (= \sigma^{-1})$ s'exprime donc en fonction du temps de relaxation τ et du nombre d'électrons libres par unité de volume $n = k_F^3 / 3\pi^2$, appelé aussi densité de porteurs de charges :

$$\rho = \frac{m}{e^2 \tau} \left(\frac{3 \pi^2}{k_F^3} \right) = \frac{m}{n e^2} \frac{1}{\tau} \quad \text{I.4}$$

Le PTA (S) est relié à la résistivité électrique $\rho(E)$ par la relation suivante :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 |e|} \left(\frac{\partial \ln \rho(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad \text{I.5}$$

On observe que le PTA est proportionnel à la dérivée par rapport à l'énergie de la résistivité électrique.

I.3.3 Calcul du temps de relaxation

Pour calculer la résistivité électrique (équation I.4), il faut évaluer le temps de

relaxation à l'énergie de Fermi. On exprime le terme de collision $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$ en

fonction de la densité de probabilité $P(\vec{k}, \vec{k}')$ par unité de temps pour qu'un électron

dans l'état \vec{k} soit diffusé dans l'état \vec{k}' initialement vide. L'introduction d'un temps

de relaxation unique est justifiée lorsque les collisions sont essentiellement élastiques

$P(\vec{k}, \vec{k}') = P(\vec{k}', \vec{k})$. On obtient :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int P(\vec{k}, \vec{k}') [f(\vec{r}, \vec{k}') - f(\vec{r}, \vec{k})] d_3 k' \quad \text{I.6}$$

où Ω est le volume de l'échantillon.

La densité de probabilité de transition par unité de temps peut être donnée par la

théorie des perturbations [I.9-10]. Le temps de relaxation devient alors :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{2 \pi \hbar^3} \int_0^{2\pi} \left| \langle \vec{k}' | W | \vec{k} \rangle \right|^2 (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta \quad \text{I.7}$$

Pour l'intégration sur k' , on pose $k = k' = k_F$. Puisque les transitions ne se font

qu'entre les états \vec{k} et \vec{k}' situés sur la sphère de Fermi, $\langle \vec{k}' | W | \vec{k} \rangle$ représente

l'élément de matrice du potentiel perturbateur W responsable de la diffusion.

L'expression I.7 peut s'écrire en fonction du vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$, on

obtient par conséquent :

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

I.4 ÉLÉMENT DE MATRICE DU POTENTIEL DIFFUSEUR

La probabilité de transition par unité de temps pour qu'un électron passe, sous

l'influence d'un potentiel perturbateur $W(r)$, d'un état k à un état k' , tous les deux

sur la surface de Fermi, a été exprimée au premier ordre. L'élément de matrice du potentiel responsable de la transition s'écrit alors :

$$W(\vec{k}, \vec{k}') = \langle \vec{k}' | W(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp(-i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r}) W(\vec{r}) d_3\vec{r} \quad \text{I.9}$$

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

$$W(\vec{r}) = \sum_j w(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad \text{I.10}$$

L'intégrale est prise sur tout le volume de l'échantillon Ω qui contient N ions. Après regroupement, l'élément de matrice peut se mettre sous la forme d'un produit de deux termes :

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle = S(\vec{q}) \cdot w(\vec{k}, \vec{q}) \quad \text{I.11}$$

avec :

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_j \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j) \quad \text{et} \quad w(\vec{k}, \vec{q}) = \frac{N}{\Omega} \int \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}') w(\vec{r}') d\vec{r}' \quad \text{I.12}$$

$S(\vec{q})$ est le **facteur de structure** qui traduit la répartition spatiale des atomes les uns par rapport aux autres. Le terme $w(\vec{k}, \vec{q})$ est le **facteur de forme** et décrit l'interaction d'un électron avec un ion unique. Il est indépendant de la position individuelle des ions, c'est la transformée de Fourier¹ du potentiel dû à un ion. Dans l'étude des métaux liquides apparaît le carré de l'élément de matrice :

$$\left| \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle \right|^2 = |S(\vec{q})|^2 \cdot |w(\vec{k}, \vec{q})|^2 = \frac{1}{N} a(q) |w(\vec{k}, \vec{q})|^2 \quad \text{I.13}$$

où

$$a(q) = N |S(\vec{q})|^2 \quad \text{I.14}$$

¹ Afin de lever toute ambiguïté, nous définissons les transformées de Fourier comme suit :

$$f(\vec{q}) = TF[f(\vec{r})] = \int f(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad \text{et} \quad f(\vec{r}) = TF^{-1}[f(\vec{q})] = \frac{1}{8\pi^3} \int f(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{q}.$$

$a(q)$ est la *fonction d'interférence* (ou *facteur de structure ionique*). Elle peut être décrite en terme de transformée de Fourier de la fonction de distribution radiale $g(r)$ (§ CH.I.8). En injectant la relation I.13 dans l'expression du temps de relaxation I.8, on obtient :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{\pi \hbar^3 N} \int_0^1 a(q) |w(k, q)|^2 4 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right) \quad \text{I.15}$$

I.5 RÉSISTIVITÉ ET POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU DES MÉTAUX PURS

La résistivité électrique d'un métal est reliée au temps de relaxation τ sous la forme suivante :

$$\rho = \frac{3\pi \Omega_0}{\hbar e^2 v_F^2} \int_0^1 a(q) |w_q(k_F)|^2 4 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right) \quad \text{I.16}$$

avec $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$, $k_F^3 = \frac{3\pi^2 Z^*}{\Omega_0}$. Z^* est la valence effective du métal et Ω_0 le volume atomique (Ω/N). Le pouvoir thermoélectrique absolu (PTA) est souvent exprimé en fonction du paramètre thermoélectrique χ . Il représente le terme dépendant de la résistivité et s'écrit :

$$\chi = - \left[\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln E} \right]_{E_F} = - \left[\frac{k}{2\rho} \frac{\partial \rho}{\partial k} \right]_{k_F} = - \left[\frac{k}{2} \frac{\partial \ln \rho(k)}{\partial k} \right]_{k_F} \quad \text{I.17}$$

ainsi le PTA devient :

$$S = - \frac{\pi^2 k_B^2 T_k}{3|e|} \frac{1}{E_F} \chi \quad \text{I.18}$$

En dérivant ρ par rapport à k , le paramètre thermoélectrique χ peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\chi = 3 - 2\alpha - \frac{\beta}{2} \quad \text{I.19}$$

$$\text{où } \alpha = \frac{4 k_F^4 a(2k_F) |w(2k_F)|^2}{\int_0^{2k_F} a(q) |w(q)|^2 q^3 dq} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{2 k_F \int_0^{2k_F} q^3 dq a(q) w(q) \left(\frac{\partial}{\partial k} w(q) \right)_{k=k_F}}{\int_0^{2k_F} a(q) |w(q)|^2 q^3 dq}$$

Dans l'expression I.19, le terme " 3 " correspond à des électrons libres. Le terme " 2α " résulte de la variation de la limite supérieure d'intégration de la résistivité et est fonction de la valeur du potentiel en $2k_F$ ($\alpha > 0$). $\beta/2$ est relatif à la dépendance en énergie et à la non-localité du pseudopotentiel. Il est nul pour les pseudopotentiels locaux et indépendant de l'énergie. Le signe du PTA dépend de l'importance relative des termes $2\alpha + \beta/2$ par rapport à 3. Si χ est indépendant de la température il apparaît que le PTA est une fonction linéaire de T_k , croissante si S est positif décroissante si S est négatif. L'extension par Faber-Ziman [I.2] des propriétés électroniques des corps purs aux alliages montre un bon accord avec l'expérience pour les métaux simples. Dans le cas des métaux lourds, des semi-métaux, des métaux nobles et de transition, le phénomène ne peut plus être traité en terme de perturbation. La présence de la bande 'd' dans la bande de conduction perturbe fortement ce schéma. Pour une bonne description des propriétés électroniques de ces métaux, Evans et Dreirach [I.6] ont substitué au modèle de potentiel, qui nécessite un développement en perturbation, la matrice de transition 't' exprimée en fonction des déphasages $\eta_l(E)$.

I.6 MATRICE T

L'utilisation de la méthode des pseudopotentiels n'est valable que dans le cas des perturbations faibles du fait de l'approximation de Born. Afin d'éviter cette approximation et d'effectuer des calculs dans le cas de potentiels forts à portée limitée, Evans et Dreirach [I.6] présentent une version étendue de la formule de

Ziman. Ils y introduisent la matrice de transition associée au potentiel réel afin de tenir compte des transitions indirectes qui peuvent se produire entre l'état initial et l'état final. Cette méthode consiste à remplacer le facteur de forme, dans l'expression du temps de relaxation, par l'expression exacte de la matrice t calculée à partir des déphasages $\eta_l(E)$:

$$t(q, k) = -\frac{2\pi\hbar^3}{m\sqrt{2mE}} \frac{N}{\Omega} \sum_l (2l+1) \sin \eta_l(E) e^{i\eta_l(E)} P_l(\cos(\theta)) \quad \text{I.20}$$

P_l est le polynôme de Legendre de degré l dont on utilise les quatre premiers :

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

$$P_3(\cos(\theta)) = 1/2(5\cos^3\theta - 3\cos\theta). \theta \text{ étant l'angle entre } \vec{k} \text{ et } \vec{q}. \text{ Les déphasages en}$$

fonction de l'énergie $\eta_l(E)$ sont calculés par intégration numérique de l'équation de Schrödinger avec un potentiel de muffin-tin construit suivant la méthode de Mukhopadhyay *et coll.* [I.11] pour les liquides. Ces déphasages $\eta_l(E)$ caractérisent le comportement des ondes partielles diffusées par rapport aux ondes incidentes.

I.7 CALCUL DES DÉPHASAGES

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

I.7.1 Construction du potentiel de muffin-tin

I.7.1.1 Potentiel de muffin-tin

Dans la méthode suggérée par Mattheiss [I.12] pour les solides, la contribution coulombienne et celle de l'échange sont traitées séparément. La contribution coulombienne des atomes voisins est déterminée par la superposition du terme coulombien du potentiel atomique $u_a^c(\vec{r})$, et est donnée par :

$$V^c(\vec{r}) = u_a^c(\vec{r}) + \sum_i u_a^c(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad \text{I.21}$$

La sommation est faite sur tous les sites du réseau cristallin R_i . La contribution du terme d'échange au potentiel total, calculée dans le cadre de l'approximation de Slater [I.13], est définie comme suit :

$$V_{ex}(\vec{r}) = \alpha V_{ex}^{Slater} = -3\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot [\rho_T(\vec{r})]^{\frac{1}{3}} e^2 \quad \text{I.22}$$

$\alpha = 1$ suivant l'approche de Slater ou $2/3$ suivant celle de Kohn-Sham [I.14].

Dans notre étude, nous avons utilisé différentes approximations d'échange-corrélation, basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [I.15] adaptée récemment aux métaux liquides par Makradi *et coll.* [I.36]. L'approximation la plus simple étant celle de la densité locale (LDA) de Von Barth [I.31] qui consiste à supposer que l'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} est une fonctionnelle locale de la densité $\rho(r)$, c'est-à-dire qu'elle ne dépend que de la densité au point r [I.33-34]. L'approximation *GGA* (*Generalized Gradient Approximation*) utilisé par Perdew et Wang [I.32] (1991) tend à corriger les déficiences de la fonctionnelle locale en incluant le gradient de la densité dans la fonctionnelle d'échange-corrélation (PW91). Une amélioration de PW91 est présentée par Perdew *et coll.* [I.35] (1996), qui proposent une simple dérivation du modèle *GGA* où tous les paramètres sont des constantes fondamentales (PBE). La fonctionnelle PBE inclue une description exacte de la réponse linéaire de la densité d'un gaz d'électron uniforme et d'un potentiel régulier.

I.7.1.2 Approche de Mukhopadhyay

La prescription de Mattheiss pour les solides est reprise par Mukhopadhyay *et coll.* [I.11] pour les liquides. A l'état liquide, un métal conserve un ordre local décrit par la fonction de distribution radiale $g(R)$. Si l'on considère un atome fixe à l'origine,

un autre atome se trouvera dans un élément de volume d^3R à la distance R avec une probabilité $P(R)d^3R$. $P(R)$ est relié à $g(R)$ par la relation suivante :

$$P(R)d^3R = 4\pi R^2 g(R)d(R)n_0 \quad \text{I.23}$$

où n_0 est le nombre moyen d'atomes par unité de volume du liquide. En utilisant le développement de Löwdin [I.16] et en ne tenant compte que des termes à symétrie sphérique, la contribution coulombienne au potentiel total et la densité de charge totale au point r s'écrivent :

$$V^c(r) = u_a^c(r) + \frac{2n_0\pi}{r} \cdot \int_0^\infty g(R)R dR \cdot \int_{|R-r|}^{|R+r|} r' u_a^c(r') dr' \quad \text{I.24}$$

et

$$\rho_T(r) = \rho_a(\vec{r}) + \frac{2n_0\pi}{r} \cdot \int_0^\infty g(R)R dR \cdot \int_{|R-r|}^{|R+r|} r' \rho_a(r') dr' \quad \text{I.25}$$

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

$$V_{MT} = \begin{cases} V^c(r) + V_{ex}(r) & r \leq R_{MT} \\ \varepsilon_{MTZ} & r > R_{MT} \end{cases} \quad \text{I.26}$$

$V_{ex}(r)$ est le potentiel total d'échange-corrélation et R_{MT} est le rayon de muffin-tin. Il est égal à la moitié de la distance entre l'origine et le premier pic de la fonction de corrélation de paire $g(R)$ du liquide. ε_{MTZ} (muffin tin zéro) correspond au potentiel moyen dans la région interstitielle, il s'agit de la moyenne du potentiel entre le rayon de muffin-tin (R_{MT}) et le rayon de Wigner-Seitz (R_{WS}) :

$$\varepsilon_{MTZ} = \frac{3}{R_{WS}^3 - R_{MT}^3} \int_{R_{MT}}^{R_{WS}} [V^c(r) + V_{ex}(r)] r^2 dr \quad \text{I.27}$$

Le rayon de Wigner-Seitz, R_{WS} , est propre au métal liquide étudié. Il est fonction du nombre d'atomes par unité de volume du liquide $n_0 = 1/\Omega_0$:

$$R_{WS} = \left(\frac{3\Omega_0}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{I.28}$$

C'est donc à partir de ce potentiel que nous allons calculer les déphasages par intégration numérique de l'équation de Schrödinger dans la sphère de muffin-tin.

I.7.2 Évaluation de l'énergie de Fermi (Approche d'Esposito)

L'énergie de Fermi intervient avec un rôle déterminant dans le calcul des propriétés de transport électroniques de métaux liquides où seules les diffusions sur la surface de Fermi sont considérées. Il existe plusieurs approches pour la détermination de l'énergie de Fermi [I.6]. Celle développée par Esposito *et coll.* [I.18] consiste à calculer la densité d'état par atome dans le liquide et à déterminer l'énergie de Fermi E_F en plaçant les Z électrons de valence dans des états prédéfinis. On calcule ensuite k_F à partir de la relation suivante :

$$k_F = \frac{\sqrt{2 m E_F}}{\hbar} \quad \text{I.29}$$

On déduit par la relation suivante le nombre "effectif" d'électrons de conduction par atome (ou valence effective) Z^* qui traduit les contributions de la lacune de charge :

$$Z^* = \frac{\Omega_0 k_F^3}{3 \pi^2} \quad \text{I.30}$$

Cette méthode nécessite la connaissance de la densité d'état intégrée par atome. Nos calculs sont basés sur l'expression de Lloyd [I.19] appropriée à un système de potentiel de muffin-tin sans recouvrement :

$$N(E) = N_0(E) + \left(\frac{2}{\pi} \right) \sum_l (2l+1) \eta_l(E) + N_{ms}(E) \quad \text{I.31}$$

$N_0(E) (\propto E^{3/2})$ est la densité d'état intégrée des électrons libres. Le deuxième terme dépend uniquement des déphasages $\eta_l(E)$ de la diffusion à un seul site ('*single site scattering*') et est indépendant de la structure. $N_{ms}(E)$ décrit les effets de diffusions multiples ('*multiple scattering*'). Dans notre étude, nous nous sommes restreints au cas de la diffusion à un seul site, c'est-à-dire que $N_{ms}(E)$ est pris égale à zéro.

I.8 STRUCTURE

La structure des éléments de la classification périodique à l'état pur (ou composé) résulte principalement de l'influence des forces interatomiques, responsables de l'ordre, et de l'agitation thermique qui engendre le désordre. A basse température, les forces interatomiques prédominent, en général, pour donner un ensemble complètement ordonné, c'est-à-dire un réseau cristallin. A haute température, l'agitation thermique l'emporte pour créer un désordre atomique. Seul un ordre à courte distance persiste dans l'état liquide devenant imperceptible au-delà de quelques distances interatomiques.

I.8.1 Fonction de distribution radiale $g(r)$

L'ordre local caractéristique du liquide est généralement décrit à l'aide de la fonction de distribution radiale (ou fonction de corrélation de paire) $g(r)$. Elle représente la probabilité de trouver un atome à une distance r de l'atome pris comme origine. Elle décrit les fluctuations de densité atomique $\rho(r)$ autour de la densité atomique moyenne ρ_0 du liquide :

$$g(r) = \lim_{\Delta\Omega \rightarrow 0} \frac{1}{\rho} \frac{\Delta N(r)}{4\pi r^2 \Delta\Omega} = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad \text{I.33}$$

où $\Delta N(r)$ désigne le nombre de particules situées à une distance comprise entre r et $r + dr$ d'une particule prise pour origine. Par conséquent lorsque $g(r)$ devient égal à 1, le milieu peut-être considéré comme complètement désordonnée (les positions des particules ne sont pas corrélées), c'est la caractéristique des gaz dilués. L'écart de $g(r)$, par rapport à l'unité, mesure l'ordre local autour d'un atome. Pour un liquide monoatomique, $g(r)$ oscille autour de la valeur unité avec une amplitude rapidement amortie lorsque r devient grand. Aux très petites valeurs de r , $g(r)$ est nul, ce qui

traduit la non-interpénétration des atomes. La position du premier pic correspond à la distance entre les plus proches voisins. La fonction de distribution radiale $g(r)$ est accessible expérimentalement par diffraction d'ondes cohérentes en différents points du liquide (neutrons ou rayon X).

I.8.2 Fonction d'interférence $a(q)$

La fonction d'interférence $a(q)$ d'un métal liquide ne dépend que de la position des atomes et est proportionnelle à l'intensité diffusée par le métal liquide. Elle caractérise la position des atomes les uns par rapport aux autres et peut être obtenue expérimentalement par mesure de diffraction de rayons X, de neutrons ou d'électrons [I.20]. Elle peut s'écrire à l'aide de la fonction de distribution radiale $g(r)$. Pour un corps pur on obtient :

$$a(q) = \frac{I(\theta)}{Nf^2} = 1 + \rho_0 \int_0^{\infty} 4\pi \cdot r^2 (g(r) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad \text{I.34}$$

où N est le nombre total d'atomes et f est le facteur de diffusion. $I(\theta)$ est l'intensité de diffraction à l'angle θ , ρ_0 est la densité atomique moyenne.

I.8.3 Modèle de sphères dures

Les facteurs de structure partiels obtenus à partir de mesures de diffraction sont rarement disponibles. On est ainsi amené à utiliser des modèles théoriques. Parmi les approximations de la théorie des liquides, celle de Percus-Yevick [I.20] doit son large succès au fait que pour un système de sphères dures, l'équation peut être résolue analytiquement [I.21] [I.24-25]. L'extension aux liquides binaires a été faite par Lebowitz [I.26]. La solution de l'équation de Percus-Yevick a été introduite dans la théorie des métaux liquides par Ashcroft et Lekner [I.27] pour les métaux purs, et par Ashcroft et Langreth [I.22] et Enderby et North [I.28] pour les alliages.

Le potentiel d'interaction de paire (U) est de type sphères dures avec :

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad \text{I.35}$$

où σ est le diamètre de sphères dures

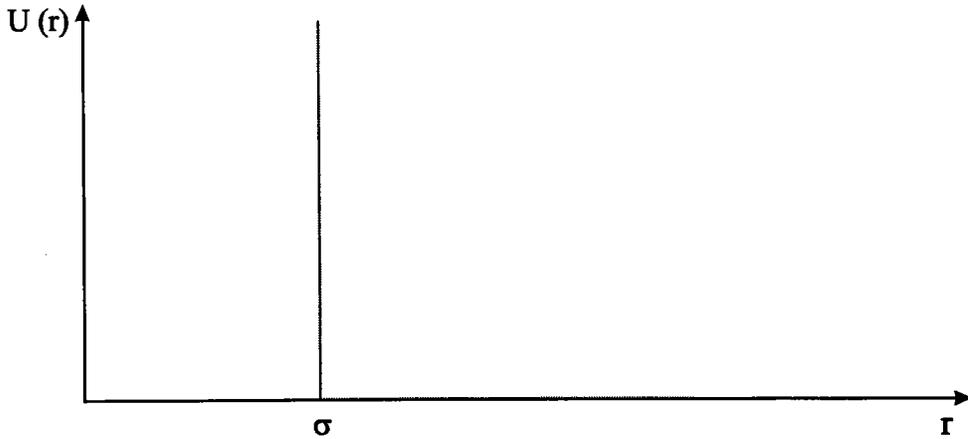


Figure I.2 : Potentiel de sphères dures

Dans le modèle de sphères dures, le facteur de structure d'un métal est défini en fonction du taux de remplissage (ou compacité) η par la relation suivante :

$$\eta(T) = \frac{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sigma(T)}{2}\right)^3}{\Omega_0(T)} = \frac{\pi \sigma^3(T)}{6 \Omega_0(T)} \quad \text{I.36}$$

où Ω_0 est le volume atomique.

Pour nos calculs, à chaque température, le diamètre des sphères est déduit à partir de la densité expérimentale du métal (d), compilée par Crawley [I.29] et à partir de la compacité donnée par la loi empirique de Waseda [I.30] :

$$d = a + b(T - T_M) \quad \text{I.37}$$

$$\eta(T) = A \exp(-B T) \quad \text{I.38}$$

T_M est la température de fusion du métal, $\eta(T)$ le taux de remplissage qui est fonction de la température. Les paramètres A et B sont extraits du livre de Waseda [I.30].

Le diamètre des sphères dures s'exprimera donc par la relation suivante :

$$\sigma(T) = \left(\frac{6\eta(T) \Omega_0(T)}{\pi} \right)^{1/3} \quad \text{I.39}$$

avec $\Omega_0(T)$ le volume de l'atome.

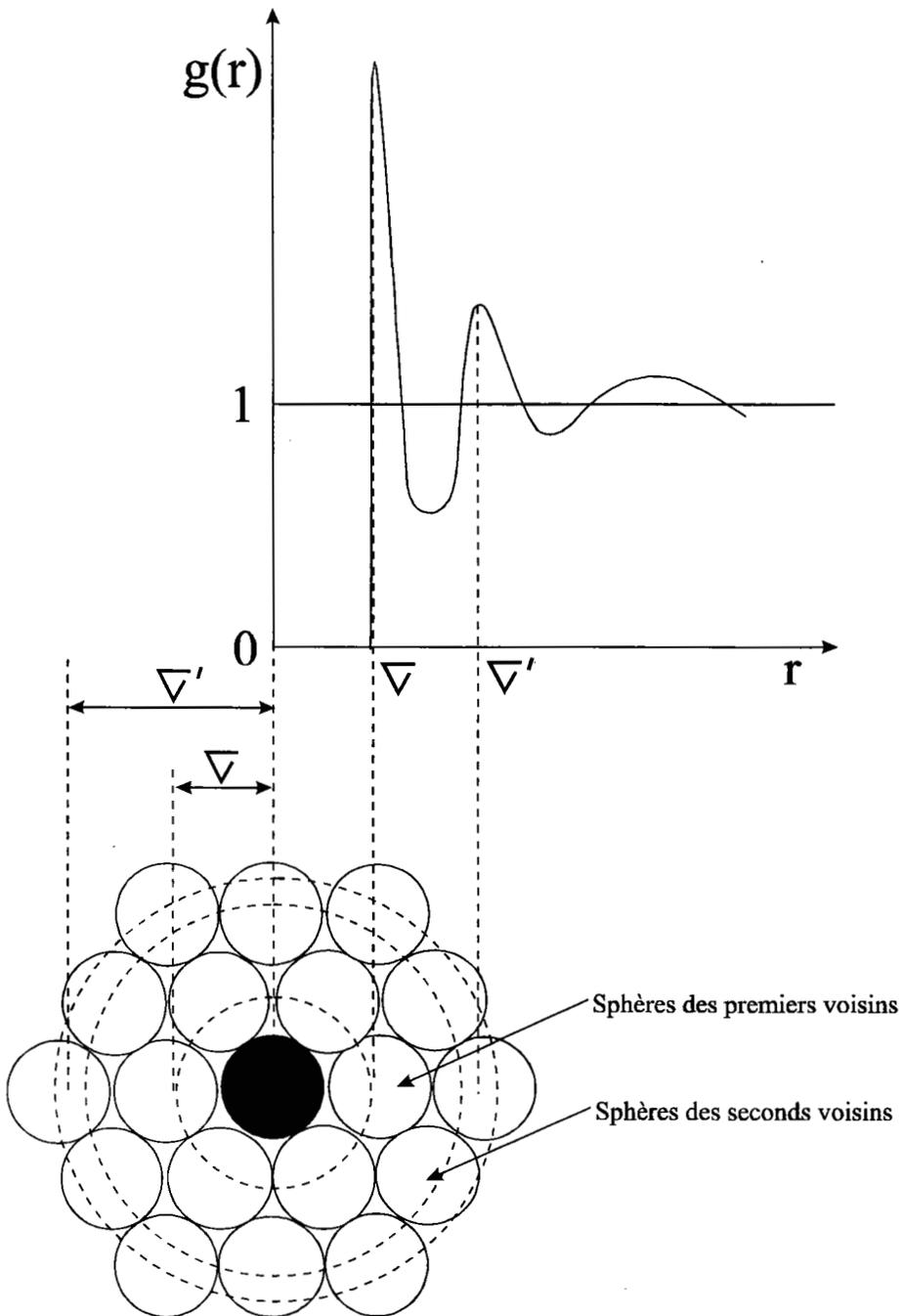


Figure I.3 : Fonction de distribution radiale $g(r)$ pour un système de sphères dures.

BIBLIOGRAPHIE I

- [I.1] Ziman J.M ; *Phil. Mag.* 6 (1961) 1013.
- [I.2] Faber T.E et Ziman J.M ; *Phil. Mag.* 11 (1965) 153.
Faber T.E ; *An introduction to the theory of liquid metal* (Cambridge Univ. Press, London 1972).
- [I.3] Cutler M. ; *Liquid Semiconductors* (Academic Press, New-York 1977).
- [I.4] Mott N.F et Davis E.A ; *Electronic Processes in Non-Cristalline Materials* (Clarendon Press, Oxford 1971).
- [I.5] Evans R., Greenwood D.A et Lloyd P. ; *Lett.* 35A (1971) 57.
- [I.6] Dreirach O., Evans R., Güntherodt H.J et Künzi U. ; *J. Phys. F Metal phys.* 2 (1972) 709.
- [I.7] Smith A. ; *Electronic Conduction in Solids* (Mc Graw-Hill, New-York 1967).
- [I.8] Bradley C.C, Faber T.E, Wilson E.G, Ziman J.M ; *Phil. Mag.* 7 (1962) 865.
- [I.9] Messiah A. ; *Mécanique quantique* (Dunod, Paris 1964).
- [I.10] Cohen-Tannoudji C., Diub et Laloëf ; *Mécanique quantique* (Hermann 1977).
- [I.11] Mukhopadhyay G., Jain A., and Ratti K. ; *Sol. st. com.* 13 (1973) 1623.
- [I.12] Mattheiss L.F ; *Phys. Rev.* 133 A (1964) 1399.
- [I.13] Slater J.C ; *Phys. Rev.* 82 (1951) 538.
- [I.14] Kohn W. et Sham L.J ; *Phys. Rev* 140 4A (1965) 1133.
- [I.15] Hohenberg P. et Kohn W. ; *Phys. Rev.* 136 B (1964) 864.
- [I.16] Löwdin P.O ; *Adv. Phys* 5 (1956) 1.
- [I.17] Ziman J.M ; *Phil. Mag.* 6 (1967) 701.
- [I.18] Esposito E., Ehrenreich H. et Gelatt C.D ; *Phys. Rev. B* 18 (1978) 3913.

- [I.19] Lloyd P. ; *Proc. Phys. Soc.* 90 (1967) 207.
- [I.20] Percus J.K et Yevick G.J ; *Phys Rev* 110 (1958) 1.
- [I.21] Ornstein L.S et Zernicke F. ; *Proc. K. akad. Wet* A17 (1914) 793.
- [I.22] Ashcroft N. W. et Langreth D. C ; *Phys. Rev.* 156 (1967) 685.
- [I.23] Bathia A.B et Thornton D.E ; *Phys. Rev.* B2 (1970) 3004.
- [I.24] Thiele E. ; *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 474.
- [I.25] Wertheim M.S ; *Phys. Rev. Lett.* 10 (1963) 321.
- [I.26] Lebowitz J.L ; *Phys. Rev.* 133 (1964) A895.
- [I.27] Ashcroft N. W. et Lekner J. ; *Phys. Rev.* 145 (1966) 83.
- [I.28] Enderby J.E et North D.M ; *Phys. Chem. Liquids* 1 (1968) 1.
- [I.29] Crawley A. F ; *Int. Met. Rev.* 19 (1974) 32.
- [I.30] Waseda Y. ; *The Struc. of Non-Crystal. Material* (Mc GrawHill, NYC ,1980).
- [I.31] Von Barth U. et Hedin L. ; *J. Phys.* C5 (1972) 1629.
- [I.32] Perdew J.P ; *Electronic Struc. of Solids '91* (Akademie Verlag, Berlin, 1991).
- [I.33] Ma S.K et Brueckner K.A ; *Phys. Rev.* 165 (1968) 18.
- [I.34] Langreth D.C et Mehl M.J ; *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 446.
- [I.35] Perdew J.P, Burke K. et Ernzerhof M. ; *Phys. Rev. Lett.* 18 (1996) 3865.
- [I.36] Makradi A., Gasser J.G, Hugel J., Yazı A. et Bestandji M. ; *J. Phys.:*
Condens. Matter 11 (1999) 671.

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE

DANS LES SEMICONDUCTEURS LIQUIDES

ASPECTS THÉORIQUES

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE**DANS LES SEMICONDUCTEURS LIQUIDES***ASPECTS THÉORIQUES***II.1 INTRODUCTION**

Le schéma des bandes a été initialement développé pour les milieux périodiques tels les cristaux. Le théorème de Bloch ne pouvant plus être utilisé dans un milieu désordonné, il est intéressant de rappeler certaines idées, émises par Ioffe et Regel [II.1] qui ont été progressivement confirmées par les résultats expérimentaux et le développement des théories. La présence d'un ordre à grande distance n'est pas une condition nécessaire à l'apparition de propriétés de type semiconductrices telles que : bande interdite, existence d'électrons et de trous mobiles, ...

"La structure de bande a une plus large base que la stricte périodicité du réseau"

(Perron [II.2]). Ainsi l'ordre à courte distance, reflétant les forces d'interaction entre atomes, a une importance décisive pour la détermination des propriétés des

semiconducteurs. Elle détermine la structure des niveaux d'énergies, la largeur de la bande interdite et en conséquence, les concentrations d'électrons et de trous. Un autre point important obtenu par Gubanov [II.3] est l'existence de niveaux localisés. Certaines fonctions d'ondes peuvent être confinées autour de sites particuliers du réseau. Dans le liquide, il peut éventuellement exister des fluctuations importantes de l'ordre à courte distance engendrant des puits de potentiel et donnant naissance à des états localisés. Ces fluctuations de densité (ou de composition pour un alliage) sont fortement influencées par la température. La localisation de certains états d'énergie apparaît essentiellement aux limites de bande. Ainsi l'effet du désordre est de créer, aux limites de bande, des queues de bandes dans lesquelles des niveaux peuvent être localisés et (ou) non localisés (Figure II.1).

Les calculs théoriques montrent que la dépendance en énergie de la densité d'états de ces queues peut être exponentielle, gaussienne ou le produit des deux [II.3] [II.4]. L'ensemble de ces travaux théoriques relatifs au spectre d'énergie des électrons dans les systèmes désordonnés a conduit dans un premier temps à adopter un modèle de densité d'états proposé par Banyai [II.5] et développé par Mott dans une série d'articles [II.6] [II.7] traitant principalement du problème de la localisation. Les densités d'états des bandes de valence et de conduction, correspondant à des fonctions d'onde délocalisées, sont supposées paraboliques et approximativement symétriques. D'autre part, et c'est un point important pour les liquides, le gap peut évoluer de façon notable avec la température $\{ \Delta E_G(T) \}$.

II.2 CLASSIFICATION DES ÉTATS D'ÉNERGIE

D'une manière plus macroscopique, nous utilisons un modèle proposé par Cohen *et coll.* [II.8] dans le cas des semiconducteurs amorphes. Les états d'énergie d'un électron peuvent être classés en trois catégories (Figure II.1).

1. Les états de bande assez analogues à ceux rencontrés dans les solides, et que Cohen considère comme une superposition des états de Bloch du cristal parfait [II.9-10]. Les mobilités correspondant à ces états peuvent être relativement importantes.

2. Les états localisés correspondant à des fluctuations brutales de l'ordre local. Les fonctions d'onde correspondantes seraient alors localisées en certains points du liquide et leur recouvrement mutuel peut être très faible. Dans le cas d'un solide amorphe semiconducteur où le désordre est dit *gelé*, il est probable que ces niveaux jouent un rôle important dans les phénomènes de conduction. Dans le cas des liquides, il est difficile de prouver l'existence de tels niveaux. Si nous prenons en compte ce concept il est nécessaire de l'adapter au fait que, même si la configuration à un instant donné est analogue à celle de l'amorphe, dans le cas du liquide cette configuration change en permanence. Son rôle sur la conduction électrique devra être précisé. Il est en effet bien connu que, dans un liquide, les configurations atomiques évoluent constamment et il en découle que les puits de potentiels correspondants aux niveaux localisés peuvent avoir une existence éphémère. Le niveau localisé peut ne pas survivre assez longtemps pour capturer un électron. Il n'est en effet pas exclu que, pour des alliages à basse température où la viscosité est importante, de tels niveaux puissent jouer un certain rôle dans les phénomènes de conduction. Pour une conduction faisant intervenir les probabilités de sauts entre de tels sites ('*hopping*') la conductivité des électrons (σ_e) est activée thermiquement et croît avec la température.

3. Les états diffusifs (ou intermédiaires) sont difficiles à définir et correspondent à la diffusion des électrons à travers un ensemble d'atomes répartis plus ou moins au hasard. Nous avons alors une conduction qui se rapproche de celle de type métallique avec un libre parcours moyen de l'ordre des distances interatomiques. Pour une majorité d'alliages liquides où $500 \leq \sigma \leq 5000 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ces niveaux intermédiaires sont plus importants à haute température que les niveaux localisés (2) qui doivent alors être négligés.

- E_C et E_V sont les bords de bandes de conductivités,
- E_F est l'énergie de Fermi.

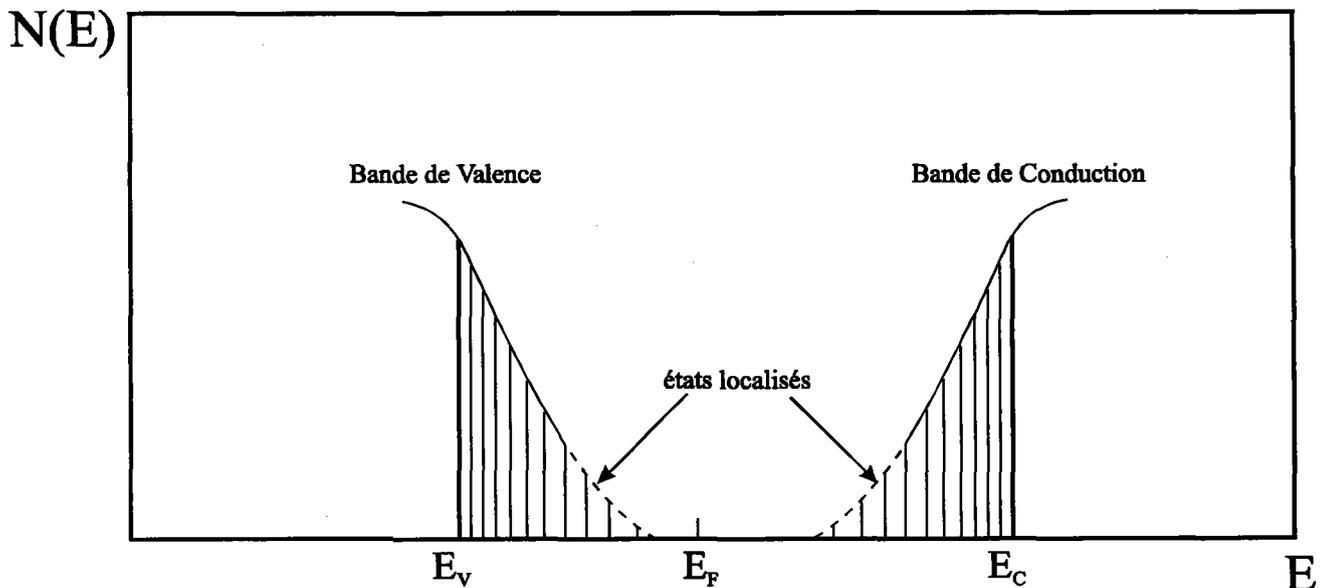


Figure II.1 : Schéma de la densité d'états. La structure électronique des milieux désordonnés peut être décrite par une bande de conduction et une bande de valence séparées par une bande interdite où se situent les états localisés.

II.3 FUSION DES SEMICONDUCTEURS

Lors du changement de phase solide-liquide tous les semiconducteurs n'ont pas le même comportement. Schématiquement on peut distinguer trois catégories [II.2] [II.18].

- Dans la première d'entre elles, le nombre de coordination augmente de façon sensible à la fusion, l'ordre à courte distance est profondément modifié et les propriétés électriques deviennent très analogues à celles des métaux liquides. Le changement d'état est provoqué par la rupture des liaisons covalentes par interaction électrons-phonons suivant la théorie de la fusion d'Aigrain et Godefroy [II.12]. Les éléments du groupe IV (Ge, Si) et les composés de type III-V (InSb, GaSb, ...) appartiennent à cette catégorie. En général, la théorie des électrons presque libres de Ziman et Faber [II.13-15] peut être appliquée avec succès à cette catégorie de semiconducteurs.

- Dans le second groupe la fusion n'affecte pratiquement pas le nombre de coordination et l'ordre à courte distance est conservé. On observe à l'état liquide des propriétés de type *semiconducteur*. En particulier, le coefficient de température de la conductivité électrique ($\partial \sigma / \partial T$) est positif et très élevé, le pouvoir thermoélectrique est important, et l'on observe un seuil d'absorption optique [II.2]. Nous pouvons classer dans cette catégorie de nombreux oxydes et sulfures métalliques (Bi_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2S_3 , ...), quelques séléniures et tellurures (Cu_2Te , Cu_2Se , As_2Te_3 , As_2Se_3 , InSe ...) ainsi que le sélénium pur (Se).

- Au troisième groupe appartiennent un certain nombre de semiconducteurs à l'état solide, qui présentent à l'état liquide des propriétés intermédiaires. La fusion ne

détruit pas complètement l'ordre local et dans une gamme de température plus ou moins étendue au-delà du point de fusion, le liquide conserve quelque particularités 'semiconductrices'. A des températures plus élevées, il y a une *métallisation* progressive. De nombreux tellures et sélénures ont un tel comportement (Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 ...). Le tellure (Te) peut également être classé dans ce groupe en observant toutefois que sa *métallisation* est très lente. Elle n'est complète que si l'on travaille sous pression au-delà du point d'ébullition normal.

II.4 PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DANS LES SEMICONDUCTEURS LIQUIDES

Dans les semiconducteurs liquides ou amorphes, les états en queue de bande sont dus aux formes de désordre qui tiennent à la nature non cristalline du matériau [II.16]. Ces états contrôlent la mobilité des porteurs, alors que les états à l'intérieur du gap de conductivité déterminent le processus de recombinaison, le temps de vie des porteurs et fixent le niveau de Fermi (Montero 1985 [II.17]). D'après les théories conventionnelles souvent employées pour les matériaux amorphes, deux modèles (complémentaires) seront présentés dans notre étude sur les semiconducteurs liquides. Le premier se base sur le modèle de Mott [II.6] et utilise l'approximation de Maxwell-Boltzmann pour interpréter les propriétés de transport électronique. Le second est basé sur le modèle plus récent (1990) dû à Enderby et Barnes [II.18], et propose une dépendance linéaire de $\sigma(E)$ avec l'énergie sans faire d'approximation sur la fonction de Fermi-Dirac.

II.4.1 Modèle de Mott

II.4.1.1 Théorie de la conduction dans les semiconducteurs amorphes

Il est intéressant d'examiner dans quelle mesure le modèle de Mott [II.6] développé pour les densités d'états et le transport électronique dans les semiconducteurs amorphes peut être appliqué aux semiconducteurs liquides. A température ambiante et au-dessus, la contribution des porteurs dans les états localisés (conduction par sauts) est très inférieure à la contribution des porteurs situés dans les états diffusifs. Le formalisme de Kubo-Greenwood [II.19] [II.20] basé sur les coefficients de transport cinétique, conduit aux expressions suivantes de la conductivité (σ) et du pouvoir thermoélectrique absolu (S) :

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

et

$$S = - \frac{k_B}{|e|} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sigma(E)}{\sigma} \frac{[E - E_F]}{k_B T} \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE \quad \text{II.2}$$

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. Les équations II.1 et II.2 omettent la contribution des interactions entre particules 'électron-électron' et négligent les effets des phonons (approximation de la particule indépendante). Ainsi les caractéristiques dépendant du système sont contenues dans la dépendance générale en énergie de la conductivité $\sigma(E)$. Lorsque la densité d'état à l'énergie de Fermi $n(E_F)$ (où les états, s'il existent, sont fortement localisés car $|E_F - E_V| \gg k_B T$) est négligeable la fonction de Fermi-

Dirac se réduit au facteur de Boltzmann $f(E) \cong \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T}\right)$. Si la densité d'état

$n(E)$ est à peu près constante dans un intervalle de $k_B T$ près de E_V ou de E_C ,

$\sigma(E) \{ \propto A n(E)^2 \}$ peut-être sorti des intégrales dans les équations **II.1** et **II.2**. On obtient alors pour la contribution dû aux trous uniquement :

$$\sigma = \sigma_0 \exp - \frac{(E_F - E_V)}{k_B T} \quad \text{II.3}$$

avec $\sigma_0 = \sigma(E_V)$. On obtient de la même façon la contribution dû aux électrons (§Annexe II.1). L'équation **II.3** suppose que $\sigma(E)$ prend une forme spécifique près des bords de conductivités, or la forme de $\sigma(E)$ au dessus et en dessous de E_V est très sensible aux interactions électron-phonon et par conséquent l'équation précédente n'a pas de caractère aussi universel [II.22]. Le facteur σ_0 ne représente pas le facteur préexponentiel observé expérimentalement, en effet, on peut admettre que l'énergie d'activation ($E_F - E_V$) décroît linéairement avec la température, on a alors :

$$E_\sigma(T) = E_F - E_V = E_\sigma(0) - \gamma T \quad \text{II.4}$$

avec $E_\sigma(0) = [E_\sigma(T)]_{T=0}$. γ est le coefficient de température, il est supposé constant dans un intervalle de température donné. La conductivité électrique pour un semiconducteur liquide (conduction par trous uniquement) s'écrira donc sous la forme suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{\gamma}{k_B} \exp - \frac{[E_\sigma(0)]}{k_B T} = \sigma_0' \exp - \frac{[E_\sigma(0)]}{k_B T} \quad \text{II.5}$$

σ_0' inclut la loi de fermeture du gap avec la température, c'est aussi le paramètre qui peut être déterminé expérimentalement à partir de la mesure de la conductivité. La variation exponentielle de la conductivité avec la température suppose un niveau de Fermi fixe. Le facteur γ , donnant la dépendance en température du gap, est particulièrement utile pour évaluer le terme préexponentiel dans l'équation **II.5**. Il

peut-être estimé à partir du PTA (S), qui s'exprime dans le cadre de l'approximation de Maxwell-Boltzmann (pour une conduction de trous uniquement) par :

$$S = \frac{k_B}{|e|} \left\{ \frac{E_F - E_V}{k_B T} + A' \right\} \text{ où } A' \text{ est une constante qui fait intervenir les mécanismes}$$

de collisions et est égale à l'unité pour la majorité des semiconducteurs liquides [II.23], soit :

$$S = \frac{k_B}{|e|} \left\{ \frac{E_S(0)}{k_B T} - \frac{\gamma}{k_B} + 1 \right\} \tag{II.6}$$

γ peut-être également déduit de la variation du gap optique avec la température [II.12]. Dans notre notation, $E_\sigma(0)$ signifie que nous avons affaire au coefficient déduit de la mesure de la conductivité tandis que $E_S(0)$ est le coefficient déduit du PTA. En combinant les équations II.5 et II.6, on obtient pour $E_\sigma(0) = E_S(0)$:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{|e|}{k_B} S + 1 \tag{II.7}$$

σ_0 représente le minimum de conductivité définie par Mott [II.6]. Or on observe généralement que $E_\sigma(0) > E_S(0)$, cette inégalité dans l'énergie d'activation est interprétée de diverses manières [II.24-27] {effet de structure de bandes asymétriques autour du niveau de Fermi, énergie d'activation additionnelle due au transport par sauts (*hopping*) ,...}. En Annexe II.1, nous développons celle due à la conduction ambipolaire qui fait intervenir la conduction par trous et par électrons.

II.4.1.2 Régime de forte diffusion : Transition semiconducteur-métal

Au niveau de la transition non métal - métal, où la localisation disparaît, l'extension de la queue de bande peut s'étendre alors à toute la bande interdite. Le gap de conductivité disparaît et l'on obtient un pseudogap au sens de Mott [II.6]. La conductivité et le PTA peuvent être exprimés sous la forme *métallique*. Pour un système dégénéré, dont la densité d'état au niveau de Fermi est très différente de celle des électrons libres, Mott donne la relation suivante :

$$\sigma = \frac{e^2 L S_F}{12 \pi^3 \hbar} g^2 = \frac{2 \pi e^2 \hbar^3 L}{m^{*2}} \langle n(E_F) \rangle^2 \quad \text{II.8}$$

m^* est la masse effective des électrons, S_F l'aire de la surface de Fermi et L est le libre parcours moyen, comparable à la distance interatomique moyenne ($L \cong a$). Cette équation est identique au facteur g^2 près, à celle donnée par Ziman [II.13] pour les métaux liquides (§ CH.I). Le facteur $g = \frac{n(E_F)}{[n(E_F)]_{\text{électrons libres}}}$ peut être déduit des données expérimentales à l'aide de l'équation II.8. En se basant sur le modèle d'Anderson [II.28][II.30] pour la localisation, la limite entre un mécanisme de conduction métallique et non-métallique se produit pour $g \cong 0.3$. Le PTA s'écrit :

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 |e|} \left\{ \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right\}_{E=E_F} = -\frac{2 \pi^2 k_B^2 T}{3 |e|} \left\{ \frac{d \ln n(E)}{dE} \right\}_{E=E_F} \quad \text{II.9}$$

Ce modèle peut s'appliquer aux alliages liquides où la conductivité électrique est comprise entre $500 \leq \sigma \leq 5000 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ils sont souvent caractérisés par un coefficient de température $d\sigma/dT > 0$ et un PTA positif ($dS/dT > 0$). Il est difficile de classer ces alliages liquides, mais ils peuvent être référencés comme *semiconducteurs liquides*, *métaux liquides pauvres* ou *liquides semi-métalliques*.

Bien que nous préférons la dernière définition, Enderby et Barnes [II.18] donnent deux définitions pour les semiconducteurs liquides :

- **Une définition générale** (*broad définition*) qui inclue les alliages à pseudogap ($\Delta E_G \leq 0$) que l'on retrouve dans les revues russes de Ioffe et Regel (1960) [II.1].
- **Une définition plus étroite** (*narrow définition*) qui s'applique seulement aux composés pour lequel l'énergie de Fermi (E_F) est localisé dans un gap de conductivité réel ($\Delta E_G \geq 0$). Il est claire que la 1^{ère} définition inclue cette dernière comme un cas particulier.

II.4.2 Modèle d'Enderby et Barnes

De nombreux auteurs (y compris Mott) ont abandonné le concept de conductivité métallique minimum σ_{\min} ($\cong 350 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour les liquides [II.31]). Enderby et Barnes [II.18] proposent une nouvelle approche basée sur la dépendance linéaire de $\sigma(E)$ en fonction de l'énergie (Figure II.2). On obtient pour les électrons seulement :

$$\sigma(E) = \begin{cases} \alpha_c (E - E_c)^{\nu} & E \geq E_c \\ 0 & E < E_c \end{cases} \quad \text{II.10}$$

α_c [exprimé en $(\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{eV})^{-1}$] est un coefficient dépendant de l'énergie de la conductivité. Il est déterminé par la largeur de la bande, la distance interatomique et un paramètre de désordre [II.32]. ν est un paramètre définissant l'interaction électron-phonon et E_c le bord de conductivité de la bande de conduction. On obtient de la même façon la contribution dû aux trous (§ Annexe II.2). L'utilisation injustifiée de l'approximation de Boltzmann dans les équations II.1 et II.2 de Kubo-Greenwood conduit à des résultats incorrects sur l'amplitude et la dépendance en température des propriétés de transport électronique.

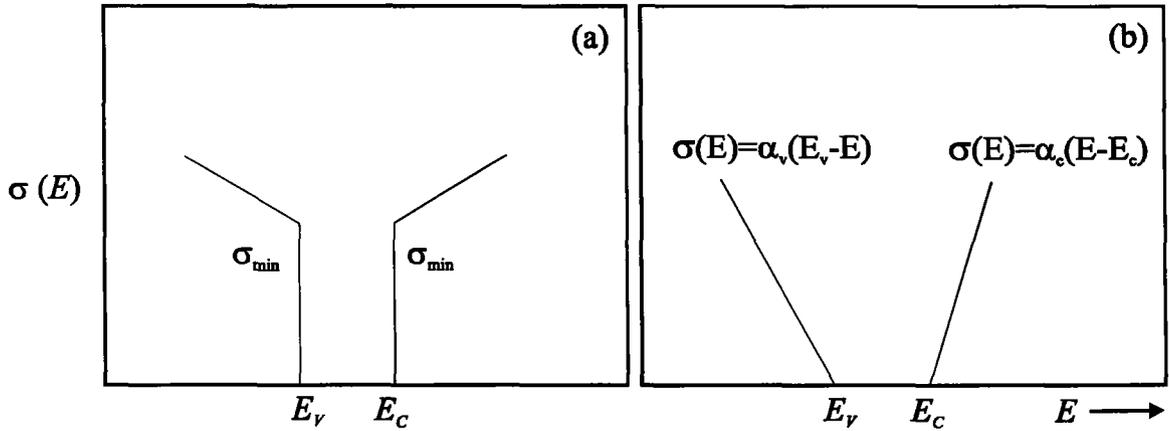


Figure II.2 : Schéma de la conductivité en fonction de l'énergie.

(a) Modèle de Mott avec une conductivité minimale σ_{\min} ,

(b) Modèle Enderby et Barnes utilisant la dépendance linéaire de $\sigma(E)$.

En effet pour un semiconducteur liquide dans un intervalle de conductivité électrique compris entre $50 \leq \sigma \leq 500 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, on a $|E_F - E_V| \approx k_B T$. Enderby et Barnes ont donc calculé exactement ces expressions pour 3 cas différents .

*** Cas d'une conduction unipolaire (1 seul bande) dans la limite :**

$\delta E_C = E_C - E_F = 0$ pour les électrons ou $\delta E_V = E_F - E_V = 0$ pour les trous.

Si la conductivité dépendant de l'énergie est de la forme standard $\sigma = \alpha E^{\nu}$, les équations de Kubo-Greenwood conduisent à :

$$\sigma = \nu \alpha (k_B T)^{\nu} I_{\nu} \quad \text{II.11}$$

et

$$S = \mp \left(\frac{k_B}{e} \right) \left(\frac{\nu + 1}{\nu} \right) \frac{I_{\nu+1}}{I_{\nu}} \quad \text{II.12}$$

S est positif si $E_F = E_V$, négatif si $E_F = E_C$. Dans ces équations $I_1 = \ln 2$ et pour $\nu > 1$ on a $I_{\nu} = [1 - 2^{(1-\nu)}] \Gamma_{\nu} \xi_{\nu}$ où Γ_{ν} est la fonction Gamma et ξ_{ν} la fonction zêta de Riemann. Le résultat le plus significatif est qu'au bord de conductivité, S dépend seulement de l'exposant ν de la conductivité, ce qui traduit un caractère universel.

Dans le passé, de nombreux auteurs avaient pris $k_B/e \cong 86 \mu V \cdot \text{deg}^{-1}$ comme la valeur limite pour le PTA. L'erreur augmente à cause de l'hypothèse d'une conductivité constante dans un intervalle d'énergie de quelques $k_B T$ avant de tomber brutalement à zéro à E_V .

*** Cas d'un gap de conductivité nul $\Delta E_G = 0$, $\delta E_C = \delta E_V = 0$**

Pour un gap de conductivité nul où $E_F = E_V = E_C$, les calculs exacts restent possibles. Par commodité nous nous limiterons au cas où $\nu = 1$. On obtient, à partir des lois de combinaison standard pour σ et S , sous les conditions ambipolaires [II.33] les relations suivantes :

$$\sigma = \alpha_V (1+r) k_B T \ln 2 \quad \text{II.13}$$

et

$$S = \left(\frac{1-r}{1+r} \right) 205 \mu V \cdot \text{deg}^{-1} \quad \text{II.14}$$

avec $r = \alpha_C / \alpha_V$ est le facteur asymétrique de conduction.

*** Cas d'un large gap de conductivité [II.34]**

Si $\Delta E_G \gg k_B T$, σ et S peuvent être obtenus analytiquement avec l'approximation de Boltzmann. L'intégration numérique des équations de Kubo-Greenwood montrent que cette approximation est valable pour des systèmes dans lesquels E_F est à plus de $2k_B T$ des bords de bandes de conductivités. En particulier, pour le cas particulier d'une symétrie dans la conduction des trous et des électrons ($r=1$) et pour une origine de E_F prise au centre du gap de conductivité, on obtient, :

$$\sigma(T) = 2 \alpha_V k_B T e^{-\frac{\Delta E_G}{2k_B T}} \cosh\left(\frac{E_F}{k_B T}\right) \quad \text{II.15}$$

et

$$S(T) = -\frac{k_B}{e} \left[\tanh\left(\frac{E_F}{k_B T}\right) \left(\frac{\Delta E_G}{2 k_B T} + 2 \right) - \frac{E_F}{k_B T} \right] \quad \text{II.16}$$

Dans un cas général, il est nécessaire d'intégrer numériquement les équations de Kubo-Greenwood avec comme paramètres ajustables ΔE_G , r et E_F . Dans l'Annexe II.2, nous avons développé le cas particulier développé par Ozols [II.35] pour une conduction ambipolaire.

Ainsi pour une compréhension satisfaisante des propriétés électroniques des semiconducteurs liquides, l'approximation de Boltzmann peut conduire à des résultats erronés. Dans le modèle d'Enderby et Barnes, il est indispensable de connaître les paramètres α_V , r , ΔE_G ainsi que la position de E_F par rapport à E_V et E_C et comment chaque paramètre varie avec la température et la composition. De notre côté, nous essayons de résoudre le problème inverse et de déduire des données expérimentales les paramètres fondamentaux et d'identifier leurs tendances.

BIBLIOGRAPHIE II

- [II.1] Ioffe A.F et Regel A.R ; *Progress in semiconductors* vol. 4 (1960) 239
Heywood.Co.London.
- [II.2] Perron J.C ; *Thèse d'état à la faculté des sciences de Paris* (1969).
- [II.3] Gubanov A.I ; *Quantum electron theory of amorphous conductors* (1965)
Consultants Bur. NYC.
- [II.4] Bonch-Bruevich V.L ; *Physics of III-V comp.* vol. 1 (1966) acad.Press.NYC.
- [II.5] Banyai L. ; *Proc. 7th conf. Phys. semicond.* Paris 417 (1964).
- [II.6] Mott N.F ; *Adv. Phys.* 16 (1967) 49,
Phil. Mag. 13 (1966) 989 ; 17 (1968) 1259 ; 19 (1969) 835 ; 24 (1971) 1.
- [II.7] Mott N.F et Allgaier R.S ; *Phys. stat. sol.* 21 (1967) 343.
- [II.8] Cohen M.H, Fritzsche H. et Ovshinsky S. ; *Phys. Rev. Letters* 22 (1969) 1065.
- [II.9] Tauc J. ; *Optical properties of solids* (1969) North-Holland (Amsterdam).
- [II.10] Tauc J. , Grigovci R. et Vancu A. ; *Phys. stat. sol.* 15 (1966) 627.
- [II.11] Nguyen von Dong et Lefort P.J ; *Phys. stat. sol.* 25 (1974) 535.
- [II.12] Aigrain P. et Godefroy L.R ; *Rep. Intern. Conf. Semicond.* 234 (1962).
- [II.13] Ziman J.M ; *Phil. Mag.* 6 (1961) 1013.
- [II.14] Faber T.E et Ziman J.M ; *Phil. Mag.* 11 (1965) 153.
- [II.15] Faber T.E ; *An introduction to the theory of liquid metal* (Cambridge Univ.
Press, London 1972).
- [II.16] Mott N.F ; *Phil. Mag. B* 51, 2 (1985) 177.
- [II.17] Montero F. ; *Thèse présentée à l'Université de Paris 7* (1985).
- [II.18] Enderby J.E et Barnes A.C ; *Rep. Prog. Phys.* 53 (1990) 85.
- [II.19] Kubo R. ; *J. Phys. soc. Jpn.* 12 (1957) 570.

- [II.20] Greenwood D.A ; *Proc. Phys. soc* 71 (1958) 585.
- [II.21] Ohno S., Barnes A.C et Enderby J.E ; *J. Phys. Conden. Matter* 6 (1994) 5335.
- [II.22] Muller H. et Thomas P. ; *J. Phys. C* 17 (1984) 5337.
- [II.23] Cutler M. ; *Liquid semiconductors* (academic Press, NYC 1977).
- [II.24] Ninomiya Y., Nakamura Y. et Shimoji M. ; *J. non cryst. Solids* 17 (1975) 231.
- [II.25] Uemura O. , Suzuki K. et Satow T. ; *Phys. chem.* 88 (1984) 473-478.
- [II.26] Uemura O., Wada Y., Takahara et Satow T.; *Phys. stat. sol. B* 120 (1983) 685.
- [II.27] Satow S., Hoshino K. et Uemura O. ; *J. non cryst. Solids* 57 (1983) 91-100.
- [II.28] Anderson P.W ; *Phys. Rev. Lett.* 34, 15 (1975) 953.
- [II.29] Glazov V.M , Koltsov V.B et Kurbatov V.A ; *Sov. Phys.* 20 (1986) 889.
- [II.30] Anderson P.W ; *Phys. Rev.* 109 (1958) 1492.
- [II.31] Mott N.F ; *Ionic liquids molten salts and polyel.* (1982) 1-9 (Berlin Spinger).
- [II.32] Barnes A.C, Landy D. et Enderby J.E ; *Phil. Mag. B* 55 (1987) 497.
- [II.33] Mott N.F, Davis E.A ; *Electronic Processes in Non-Cristalline Materials*
(Clarendon Press, Oxford 1971).
- [II.34] Fritzsche H. ; *Solid stat. commun* 9 (1971) 1813.
- [II.35] Ozols A., Sancho E.G et Kurlat D.H ; *Phys. chem. liq.* 31 (1996) 201-207.
- [II.36] Blakemore J.S ; *Semiconductor statistics* (1962) Pergamon Oxford.
- [II.37] Press W.H, Teukolshy S.A, Vetterling et Flannery B. ; *Numerical Recipes in fortran 'The art of scientific computing'* (1992) Cambridge Univ. Press.

CHAPITRE III

PRINCIPE ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE LA MESURE DE LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE ET DU POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE

ABSOLU

CHAPITRE III

PRINCIPE ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE LA MESURE DE LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE ET DU POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU

III.1 INTRODUCTION

Les difficultés rencontrées dans le développement des techniques à hautes températures sont souvent un obstacle à l'avancement des recherches. Pour la mesure de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique absolu, qui ne dérogent pas à cette règle, de grandes précautions doivent être prises si l'on veut obtenir des résultats de grande précision dans le plus large domaine de température possible. Bien que le principe de chaque mesure soit relativement simple et sa mise en œuvre classique, nous avons dû trouver des solutions techniques particulières, adaptées aux alliages liquides étudiés. En effet les pressions de vapeurs saturantes et les températures de fusion des alliages étudiés sont relativement importantes et présentent un inconvénient dans les expériences effectuées sous basse pression. Ainsi, dans le cadre de ce travail, nous avons mis au point une cellule symétrique (U), en silice fondue, pour surmonter les problèmes liés à la tension de vapeur élevée.

III.2 PRINCIPE ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES DE LA MESURE DE LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE

La résistivité électrique est une grandeur particulièrement intéressante à mesurer de par le fait qu'elle est liée à des grandeurs qui gouvernent les propriétés électroniques des alliages liquides. Pour la détermination expérimentale de la résistivité, nous avons utilisé la méthode avec électrodes. Cette technique a été utilisée pour la première fois au Laboratoire par Gasser (1973) [III.1]. Elle consiste à déterminer la résistance d'un échantillon liquide par une méthode voltampéremétrique classique (Figure III.1). On mesure la différence de potentiel aux bornes de la résistance inconnue R_m et aux bornes d'une résistance étalon R_e placée en série à travers laquelle circule un courant constant I_m .

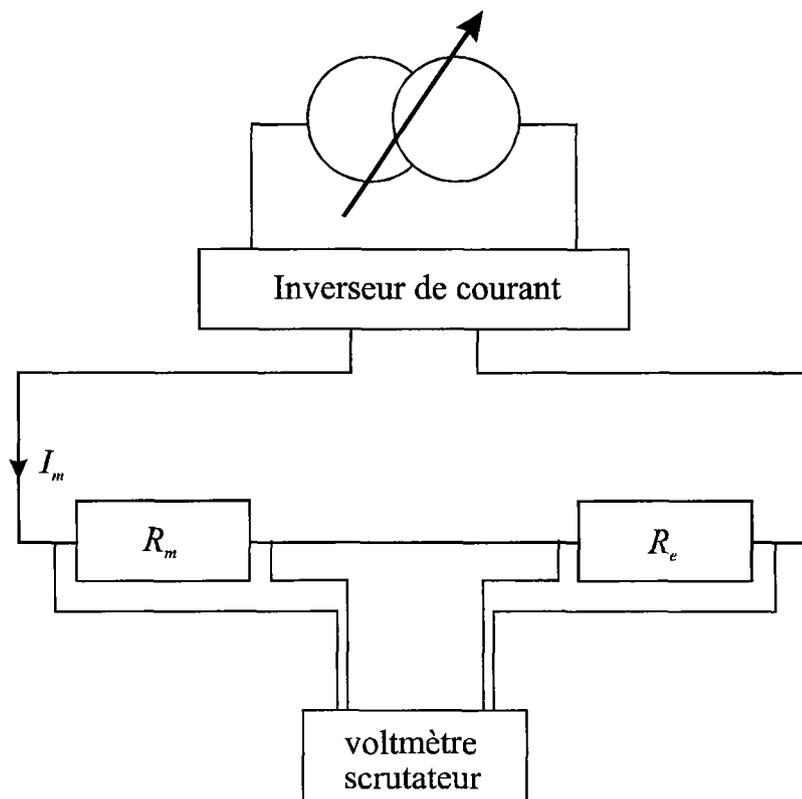


Figure III.1: Circuit électrique de la mesure de la résistivité.

La résistivité s'écrit : $\rho = \frac{R_m}{C}$ où C est la *constante de cellule* qui caractérise sa

géométrie ($C = \int_0^L \frac{dl}{S(l)}$ où dl est l'élément de longueur sur le chemin parcouru par le

courant et $S(l)$ la section droite du conducteur). La constante de cellule est déterminée avec exactitude en plaçant un liquide dont la résistivité électrique est connue avec précision (mercure). Nous avons retenu cette méthode qui est plus rigoureuse et plus précise que la méthode sans électrodes [III.3].

III.3 PRINCIPE ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES DE LA MESURE DU POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU

En Annexe III.1, nous avons jugé utile de rappeler les lois phénoménologiques de la thermoélectricité. La connaissance de celles-ci est nécessaire à la réalisation du dispositif expérimental.

III.3.1 Méthodes expérimentales de la mesure du PTA

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

$$S_{AB}(T) = \frac{dE_{AB}(T)}{dT} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E_{AB}(T)}{\Delta T} \quad \text{III.1}$$

On ne peut mesurer qu'une différence de PTA. Il existe des relations entre les différents coefficients thermoélectriques (définis dans l'annexe III.1). Ces relations appelées relations de Kelvin [III.2] relient les coefficients de Peltier (π), de Seebeck (S) et de Thomson (h) entre eux. On a :

$$S_{AB} T = \pi_{AB} \quad \text{et} \quad h_A - h_B = T \frac{dS_{AB}}{dT} \quad \text{III.2}$$

de manière équivalente :

$$S_{AB} = \int_0^T \frac{h_A - h_B}{T} dT \quad \text{III.3}$$

Le coefficient de Thomson est caractéristique d'un corps, on peut en conséquence définir le pouvoir thermoélectrique absolu et le coefficient de Peltier absolu de ce même corps par les relations de Kelvin. On écrira : $S_{AB} = S_A - S_B$.

Le pouvoir thermoélectrique absolu (PTA) S_A et S_B sont des grandeurs algébriques qui ne dépendent que de la température et de la nature des conducteurs A et B . La mesure du PTA d'un des conducteurs est possible si le PTA de l'autre conducteur est connu. Il est donc indispensable de disposer d'un corps de référence. Pour déterminer le PTA d'un corps de référence, on utilise la relation III.3. Ceci nécessite la mesure (par calorimétrie) du coefficient de Thomson de ce corps entre 0K et la température considérée. La détermination des propriétés thermoélectriques d'un métal ou d'un alliage liquide se fait habituellement à partir d'un montage classique de thermocouple. L'un des conducteurs est constitué par le métal (ou alliage) liquide M à étudier, auquel est appliqué un gradient thermique et l'autre par un conducteur de référence A dont le PTA est connu. Suivant l'importance du gradient thermique appliqué aux extrémités de l'échantillon, on distingue deux méthodes de mesure.

• **Méthode des grandes différences de température (*grands ΔT*)**

Elle consiste à maintenir une jonction à température constante T , et à faire varier la température de l'autre jonction dans un large domaine. Le pouvoir thermoélectrique est obtenu par dérivation de la *f.é.m* mesurée en fonction de la température. Cette méthode a été utilisée pour déterminer le PTA de nos fils de références : tungstène, tungstène-rhénium (5 et 26%), utilisés au cours de ce travail. Cette méthode est généralement utilisée dans le cas des solides.

• **Méthode des petites différences de température (*petits ΔT*)**

Elle consiste à établir une faible différence de température ($\Delta T = \pm 5^\circ\text{C}$) entre les deux jonctions, l'une d'entre elles étant maintenue à une température constante lors de la mesure. En effet un gradient thermique trop important peut provoquer une diffusion sélective des atomes de nature différente et ainsi modifier localement la composition de l'alliage (effet de thermodiffusion). C'est cette méthode que nous avons employée pour déterminer le PTA de nos systèmes liquides.

III.3.2 Principe de la méthode employée

Le dispositif utilisé est représenté sur la figure III.2. Les conducteurs métalliques *A* et *B* constituent deux thermocouples qui mesurent les différentes températures dans l'échantillon liquide. En outre, les circuits *A-M-A'* et *B-M-B'* donnent simultanément les deux *f.é.m.* entre les fils de même nature que nous désignons par V_{13} et V_{24} . La *f.é.m.* entre les fils de même nature (V_{13} et V_{24}) est mesurée pendant la variation de la température de la jonction gauche. Les *f.é.m.* V_{12} et V_{34} nous donnent la température à chaque jonction. Sur ce faible intervalle de température on suppose que les *f.é.m.* varient de manière linéaire avec la température.

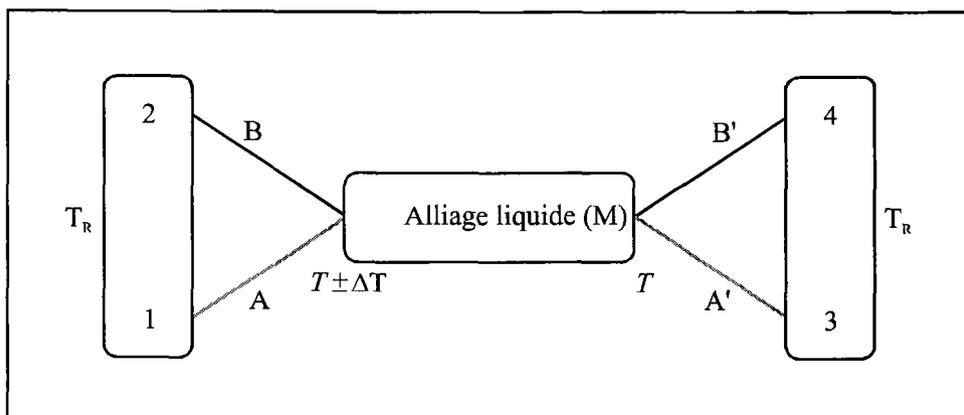


Figure III.2 : Schéma de principe de la mesure du PTA.

Décomposons les *f.é.m.* V_{13} et V_{24} en leurs différents termes. A la température T_1 pour la jonction gauche les tensions s'écrivent :

$$V_{13}(T_1) = \int_{T_R}^{T_1} h_A(T) dT + \pi_{AM}(T_1) + \int_{T_1}^T h_M(T) dT + \pi_{MA'}(T_1) + \int_T^{T_R} h_{A'} dT \quad \text{III.4}$$

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

$$V_{13}(T_2) = \int_{T_R}^{T_2} h_A(T) dT + \pi_{AM}(T_2) + \int_{T_2}^T h_M(T) dT + \pi_{MA'}(T_2) + \int_T^{T_R} h_{A'} dT \quad \text{III.5}$$

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

Cette *f.é.m.* parasite s'écrit :

$$V_{13}(T) = \pi_{AM}(T) + \pi_{MA'}(T) + \int_{T_R}^T (h_A(T) - h_{A'}(T)) dT \quad \text{III.6}$$

Il en est de même pour $V_{24}(T)$. Les tensions V_{13} et V_{24} varient de manière linéaire avec la température mais peuvent ne pas être nulles lorsque les jonctions sont à la même température. La méthode que nous décrivons ci-dessous permet d'éliminer les erreurs dues à ces dérives. On réalise une variation de température pendant un temps relativement court durant lequel on considère que les caractéristiques thermoélectriques ne varient pas. On mesure la pente de la droite $V_{24} = f(V_{13})$. Celle-ci prend l'expression suivante :

$$p = \frac{\Delta V_{24}}{\Delta V_{13}} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} (h_B(T) - h_M(T)) dT + \pi_{BM}(T_2) - \pi_{BM}(T_1)}{\int_{T_1}^{T_2} (h_A(T) - h_M(T)) dT + \pi_{AM}(T_2) - \pi_{AM}(T_1)} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} (S_B(T) - S_M(T)) dT}{\int_{T_1}^{T_2} (S_A(T) - S_M(T)) dT} \quad \text{III.7}$$

Des relations de Kelvin [III.2] et de l'approximation de la linéarité des *f.é.m.* sur l'intervalle ΔT , on en déduit que :

$$S_{MB}(T_1) = S_{MB}(T_2) \approx S_{MB}(T_m) \quad \text{III.8}$$

avec
$$T_m = \frac{(T_1 + T_2)}{2} \quad \text{III.9}$$

et l'expression de la pente devient alors :

$$p = \frac{S_{MB}(T_m)}{S_{MA}(T_m)} \quad \text{III.10}$$

Après décomposition de cette relation, l'expression du PTA du métal *M* s'écrit :

$$S_M(T_m) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{S_{BA}(T_m)}{p - 1} + S_A(T_m) \quad \text{III.11}$$

Une autre variante de la méthode est décrite par Bath [III.3]. Pour déterminer le pouvoir thermoélectrique de notre métal (ou alliage) liquide, il est nécessaire d'effectuer l'étalonnage de nos différents fils de référence.

III.3.3 Étalonnage

Dans le cadre de ce travail, les fils de référence les plus utilisés sont les fils de tungstène (*W*) et tungstène-rhénium 26% (*WRe₂₆*) qui forment le couple thermoélectrique non standard (*W/WRe₂₆*). Leur utilisation s'est imposée pour son bon comportement dans toute la gamme de température parcourue. Ils présentent peu de dérive au cours du temps et peuvent être mis en contact avec de nombreux alliages liquides, sans qu'ils ne réagissent ou ne contaminent ce dernier. Pour l'étalonnage, nous avons pris comme référence pour le PTA, le fil de platine 67 étalonné par

Roberts *et coll.* [III.4]. La référence de température est obtenue grâce à un étalonnage par rapport à un couple thermoélectrique standard Platine/Platine-Rhodium 10% ($Pt / PtRh_{10\%}$). Pour réaliser ces mesures, nous avons retenu la méthode des grands ΔT . La cellule d'étalonnage est représentée sur la figure III.3. Dans une perle multifilaire en alumine, on introduit les différents fils à étalonner (W , WRe , Pt) avec le platine 67. Une soudure, sous argon, de tous ces fils est réalisée à l'exception du thermocouple ($Pt / PtRh_{10\%}$) qui est soudé séparément. Les deux jonctions sont placées le plus près possible sur le même plan horizontal. De plus, les 2 soudures ont été placées dans un doigt de gants en carbure de silicium (très bon conducteur thermique) fermé par de la laine de kerlane afin de réduire au maximum l'écart de température entre les 2 soudures. La perle est placée dans un tube d'alumine fermé de telle sorte que l'on puisse faire le vide ou appliquer une atmosphère d'argon. L'ensemble est introduit dans un four à résistance électrique, dont la température est programmée de façon à progresser lentement (40°C/h) de la température ambiante jusqu'à 1200°C . Les *f.é.m.* entre le platine et les fils à étalonner sont relevées à intervalles réguliers. La *f.é.m.* du couple ($Pt / PtRh_{10\%}$) donne la température à laquelle s'est faite la mesure. Il est néanmoins nécessaire de prendre certaines précautions lors de l'utilisation de ces fils [III.5] (contaminations,...). Après un traitement numérique des données, nous obtenons plusieurs polynômes liants :

- la température mesurée pour le couple $Pt / PtRh_{10\%}$,
- le pouvoir thermoélectrique du couple W / WRe_{26} ,
- le pouvoir thermoélectrique absolu du tungstène (W) à la température donnée,
- le pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage (WRe_{26}) à la température donnée.

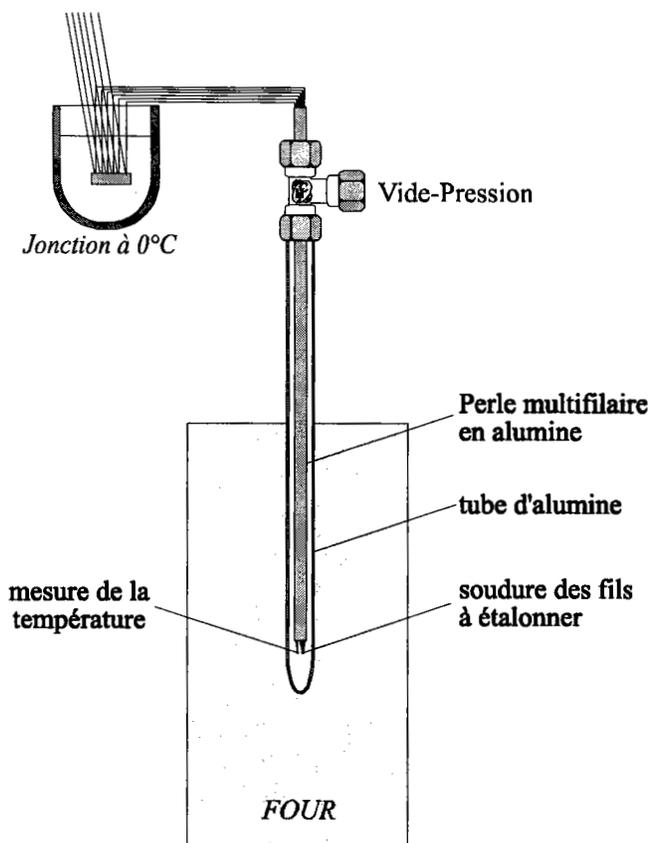


Figure III.3 : Cellule d'étalonnage des thermocouples de mesures.

Sur la figure III.4 nous avons représenté le PTA. de notre fil de tungstène étalonné par rapport au platine de référence de Roberts [III.4].

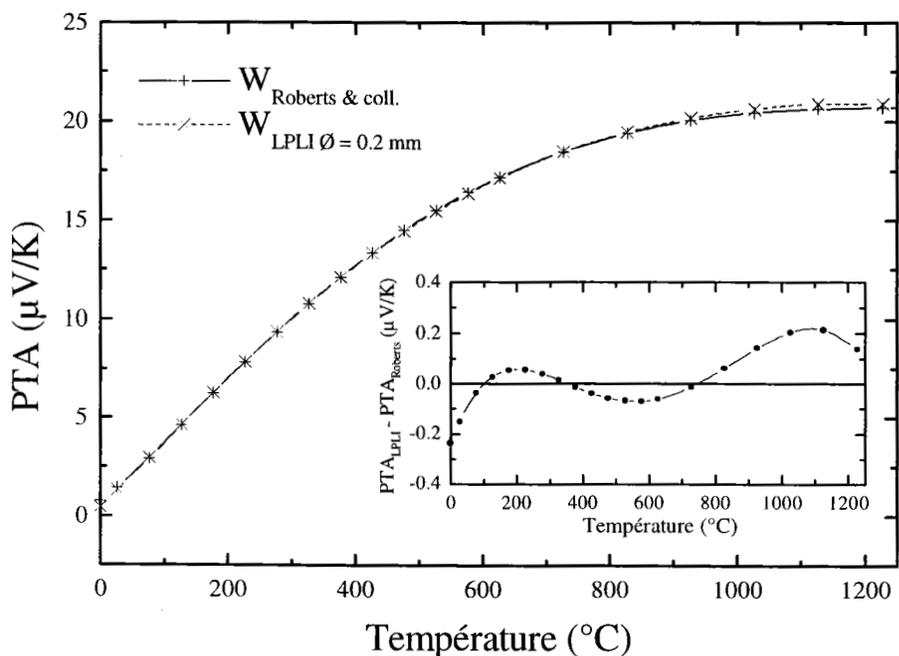


Figure III.4 : Étalonnage du fil de tungstène (W) comparé à celui de Roberts.

Une légère différence ($<0.2 \mu V/K$) apparaît à haute température au-delà de 1200°C entre le PTA de notre fil de tungstène et celui de Roberts.

III.4 CELLULE DE MESURE

Nous avons utilisé au cours de ce travail des cellules en silice fondue en raison de leurs caractéristiques. Elles présentent peu de réactions chimiques avec les corps étudiés, et ont pu être mise en œuvre jusqu'à plus de 1350°C . De plus, elles présentent un faible coefficient de dilatation qu'il n'est pas nécessaire de compenser pour la mesure de la résistivité électrique. Du fait de l'importance de la tension de vapeur du tellure, du cadmium et du zinc liquide ainsi que de la haute température de fusion des alliages *Cd-Te* et *Zn-Te*, nous avons été amenés à réaliser une nouvelle cellule en U schématisée sur la figure III.5. Elle est constituée d'un capillaire en U (diamètre interne 1 mm) relié des deux cotés par des tubes en silice (diamètre 10 mm) sortant du four. Les expériences sont effectuées sous atmosphère d'argon, avec des pressions allant jusqu'à 10 bars (pression absolue). La composition de l'alliage est modifiée en cours de manipulation par addition d'un des composés à travers les tubes sortant du four. En créant une surpression puis une dépression dans une des branches latérales, on améliore l'homogénéisation de l'échantillon liquide. La mise en place des électrodes est assurée par des tubes bifilaires ($d = 1 \text{ mm}$) soudés de chaque cotés des tubes principaux. Le niveau du métal liquide est repéré et visualisé par un manomètre en U rempli d'huile de silicone à faible tension de vapeur, placé en parallèle avec la cellule sur les deux tubes sortant du four (figure III.6). Le principe de ce montage a été conçu et réalisé pour la première fois par Anno [III.6], mais ne permettait pas des mesures à des pressions élevées.

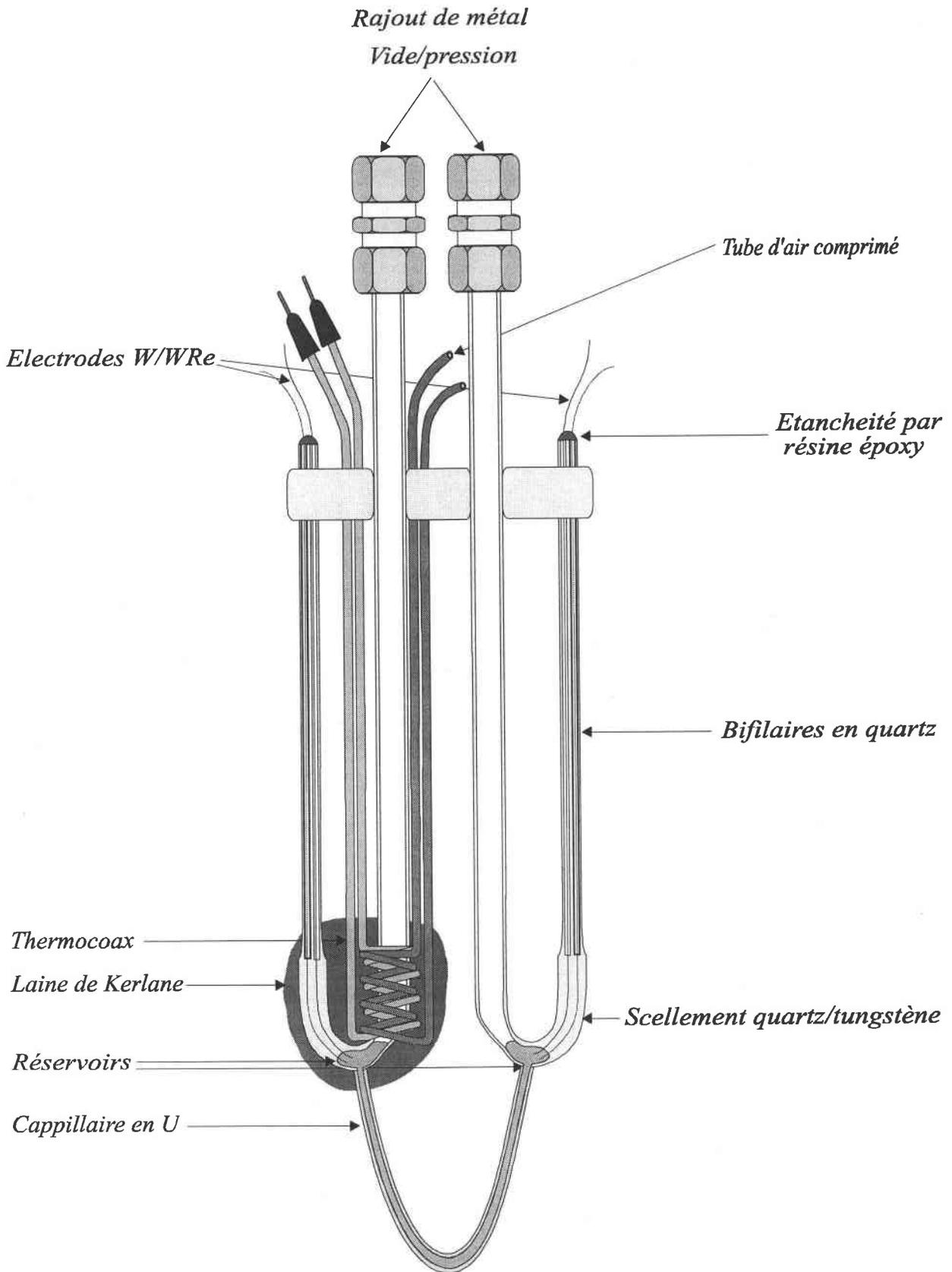


Figure III.5 : Cellule en U pour la mesure de la résistivité et du PTA d'alliages liquides à tension de vapeurs élevées.

Dans le cas de la cellule en U, les deux réservoirs sont à la même température quelque soit le profil de température du four contrairement à la cellule classique utilisée dans notre Laboratoire (§ Annexe III.2). Pour la mesure du PTA, on crée un gradient de température (ΔT), à l'aide d'un enroulement chauffant (thermocoax) au niveau d'un des réservoirs. Le refroidissement est obtenu en faisant circuler de l'air comprimé au niveau du même réservoir par un capillaire en silice. L'ensemble, réservoir-thermocoax-capillaire de refroidissement est isolé thermiquement du reste de l'atmosphère du four par de la laine de kerlane. Ainsi, la température de l'autre extrémité du capillaire n'est pas perturbée, et doit rester constante lors d'une mesure du PTA et de la résistivité électrique.

III.5 ÉTALONNAGE DE LA CELLULE

L'incertitude sur les dimensions de la cellule contenant l'alliage liquide, ainsi que sur les positions des électrodes dans les différents réservoirs ne permet pas d'estimer la constante de cellule C avec une bonne précision. On est donc amené à l'obtenir par la mesure de la résistance de mercure tridistillé qui est très bien connue. La dépendance de la résistivité du mercure en fonction de la température est définie par :

- Kreichgauer et Jaeger [III.7] entre 0 et 30°C :

$$\rho_{Hg}(T) = \rho_0 \left(1 + 0.8862 \cdot 10^{-3} T + 1.107 \cdot 10^{-6} T^2 \right) \quad \text{III.12}$$

- Le *National Bureau of Standards* qui définit :

$$\rho_{Hg}(T) = \rho_{Hg}(20^\circ\text{C}) \left(1 + 0.89 \cdot 10^{-3} (T - 20) \right) \quad \text{III.13}$$

avec $\rho_{Hg}(20^\circ\text{C}) = 95.783 \mu\Omega.cm$, T en °C.

La cellule est placée dans un récipient isotherme d'eau maintenue à une température constante comprise entre 20 et 25°C. La température est mesurée avec un thermomètre électronique de grande précision. Après un dégazage de la cellule et du

mercure, on applique une pression d'argon croissante (0-9 bars), on détermine ainsi la constante de cellule C jusqu'à obtention d'une valeur constante pour une pression donnée. Après l'étalonnage de la cellule, il est indispensable d'éliminer toutes traces de mercure. Grâce à sa tension de vapeur élevée, il peut être facilement éliminé par distillation sous vide en plaçant la cellule dans une étuve à 200°C pendant 24 heures.

III.6 PRÉPARATION DES ALLIAGES

Tous les métaux utilisés pour réaliser ces alliages sont de grande pureté (99.999%). Le tellure, le zinc et le cadmium ont été fournis par la société Johnson-Matthey sous forme de grains ou de barres. Avant chaque expérience, les métaux sont nettoyés, séchés puis pesés avec précision de façon à obtenir la composition exacte de l'alliage désiré avant de l'introduire dans la cellule. La masse de soluté nécessaire à l'obtention d'une composition donnée de l'alliage est obtenue par :

$$m_A = \frac{\% \text{ at. } A}{\% \text{ at. } B} \frac{M_A}{M_B} m_B \quad \text{III.14}$$

où m_A et m_B représentent les masses de A et B , M_A et M_B leur masse atomique respective. La composition de l'alliage liquide est exprimée en concentration atomique. Il est estimé que l'incertitude sur la composition de l'alliage ne provient pas de la pesée, mais de la concentration dans la zone de mesure (capillaire) au cours du temps. Elle est estimée à moins de 1%.

III.7 DISPOSITIF VIDE-PRESSION

Les mesures à haute température nécessitent un bon vide dans la cellule afin de s'assurer qu'elle sont parfaitement étanche et que les gaz dissous dans l'alliage liquide ont bien été éliminés. L'application d'un vide poussé évite aussi l'oxydation du système liquide et des électrodes de mesure. Le dispositif vide-pression est représenté sur la

figure III.6. Le montage de ce dispositif a été réalisé sur un rack mobile qui comporte, en outre, une partie puissance électrique. L'unité ainsi réalisée comporte :

- Une pompe à vide primaire (à palettes) qui permet d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-2} Torr ($1 \text{ Torr} = 1 \text{ mmHg}$).
- Une pompe secondaire à diffusion (d'huile, 10^{-6} Torr) et son système de refroidissement d'eau.
- Une bouteille d'argon (pureté 99.999%) qui permet d'appliquer sur la cellule une pression de plus de 10 bars.
- Un ensemble de manomètres, jauges, filtres, vannes et de canalisations en acier inoxydable.

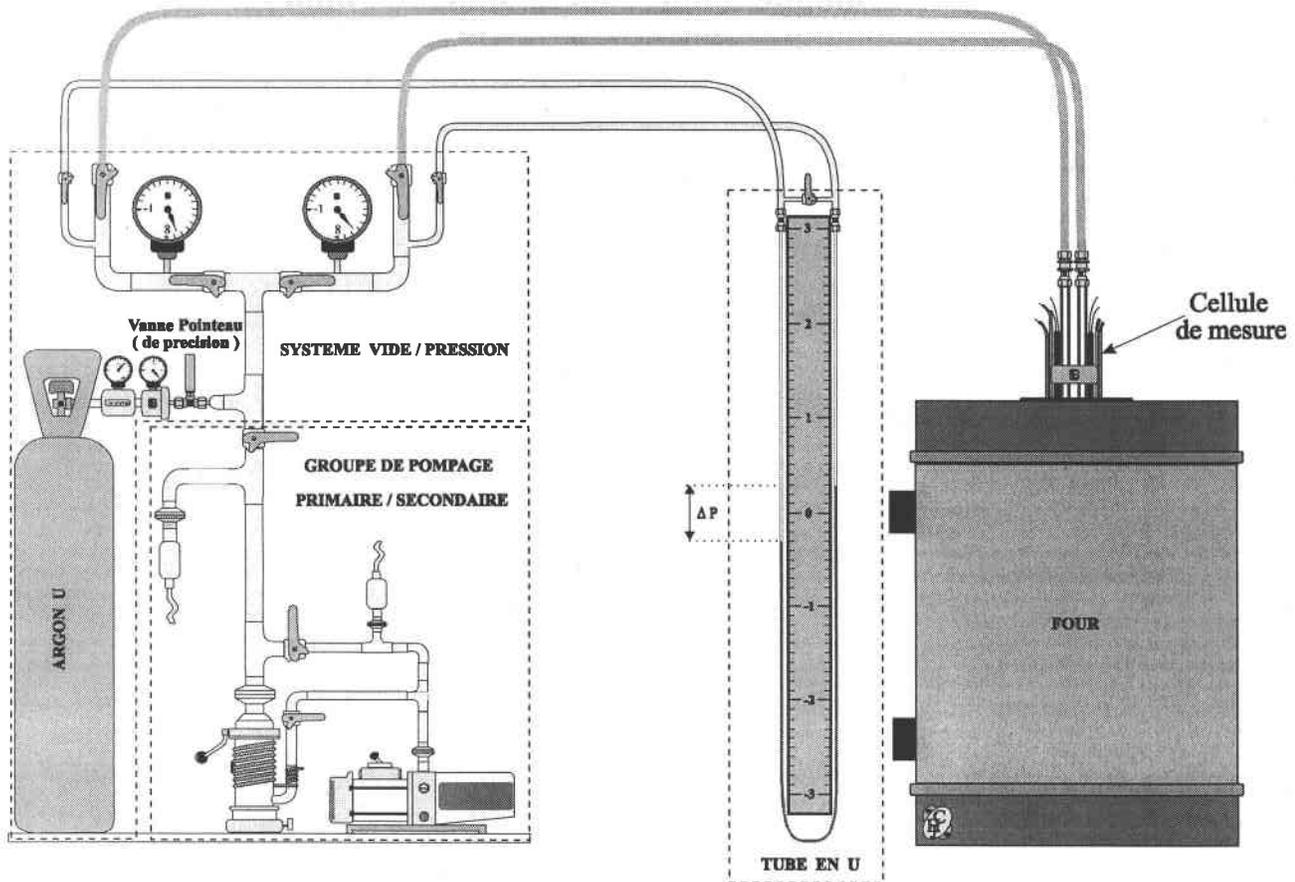


Figure III.6 : Dispositif vide - pression

- Une arrivée d'argon et deux sorties vers la cellule, un tube en U (huile de silicone) de contrôle de niveau et un tableau de commandes électriques. Ainsi que des dispositifs de sécurités (disjoncteurs, électrovannes, sécurité de refroidissement de la pompe à vide, mise à la terre,...).

III.8 DISPOSITIF DE CHAUFFE

Le four, que nous avons utilisé est haut de 80 cm (Figure III.7), il peut être utilisé verticalement ou horizontalement. Sur un tube central en céramique, on a bobiné sur toute la longueur un élément chauffant en "Kanthal A1", sous forme de bande de 5 mm de large. Un matériau (poudre de béton RI30) très réfractaire mais relativement peu isolant abaisse le gradient radial de température du four. Un deuxième tube en céramique bobiné uniquement sur 25 cm aux deux extrémités haute et basse, permet de compenser les pertes thermiques plus importantes sur les extrémités du tube laboratoire. Ceci permet d'obtenir un faible gradient de température dans la zone de travail. A l'extérieur de ce deuxième tube, l'isolation est réalisée au moyen de la laine de kerlane et de vermiculite, bon isolant thermique mais peu réfractaire ($<900^{\circ}\text{C}$). La température du four est commandée par un régulateur programmable (PID). La puissance sur les trois éléments chauffants est réglée au moyen d'alternostats et ajustée de manière à obtenir un gradient de température, le plus faible possible, le long du capillaire (Figure III.8). Avec un bon réglage de la puissance, à 1000°C on peut obtenir un écart inférieur à 2°C sur une dizaine de cm le long du four. Il est toutefois nécessaire de modifier la répartition des puissances en fonction de la température. La rampe en montée et en descente de température ne doit pas dépasser plus de 2°C par minute afin de rester dans une situation de quasi-équilibre. A l'intérieur du four, la cellule est placée dans un tube en acier réfractaire qui a pour rôle l'homogénéisation

de la température aux voisinages des électrodes de mesures. Ce tube relié à la terre permet la mise à la masse des courants de fuite de l'élément chauffant auxiliaire (thermocoax). Les températures sont mesurées à l'aide de thermocouples (Chromel-Alumel) qui sont répartis le long du capillaire. La principale cause d'erreur provient du vieillissement de la soudure. Globalement l'erreur ainsi commise ne devrait pas excéder plus de 5°C. Pour nos expériences à très hautes températures (>1200°C), nous avons utilisé un four à éléments chauffants en pyrox 2000.

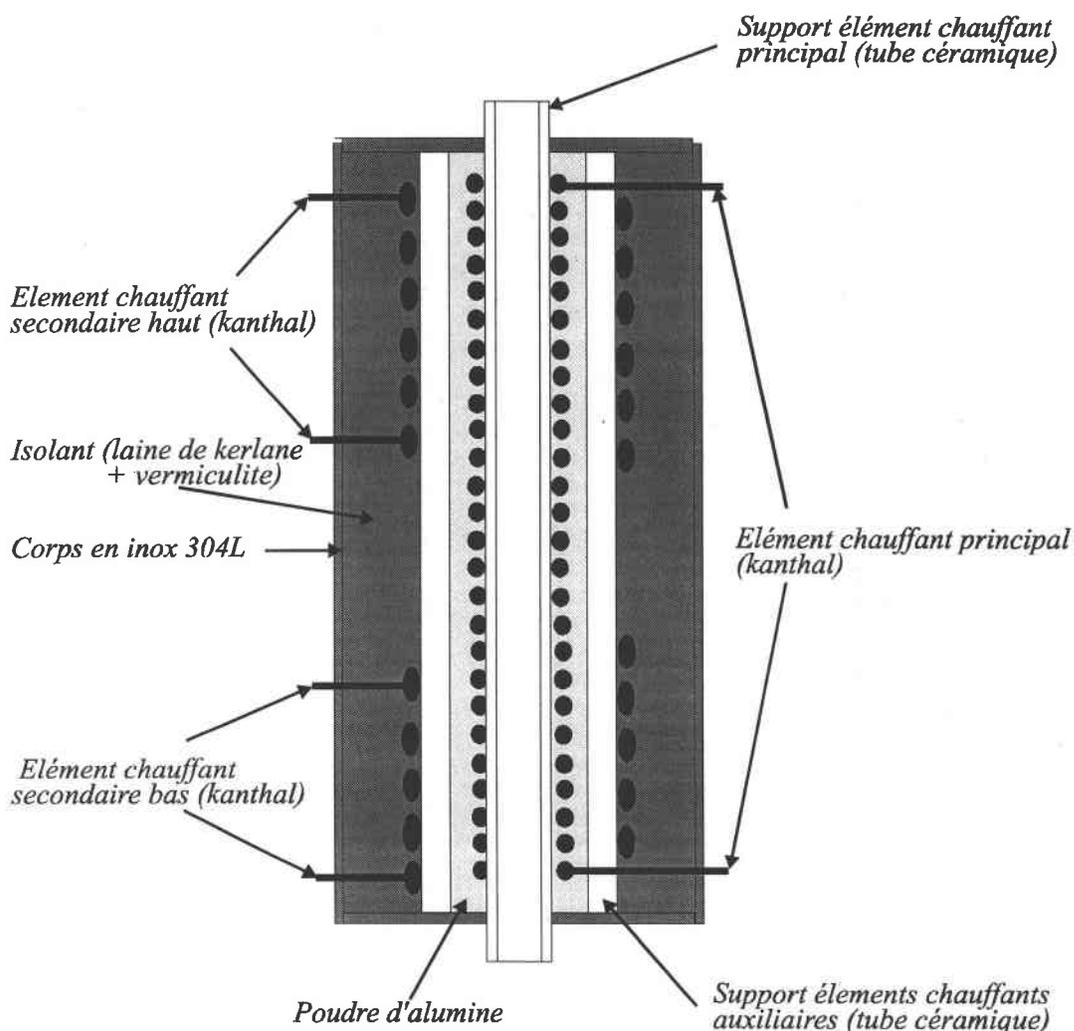


Figure III.7 : Caractéristique du four.

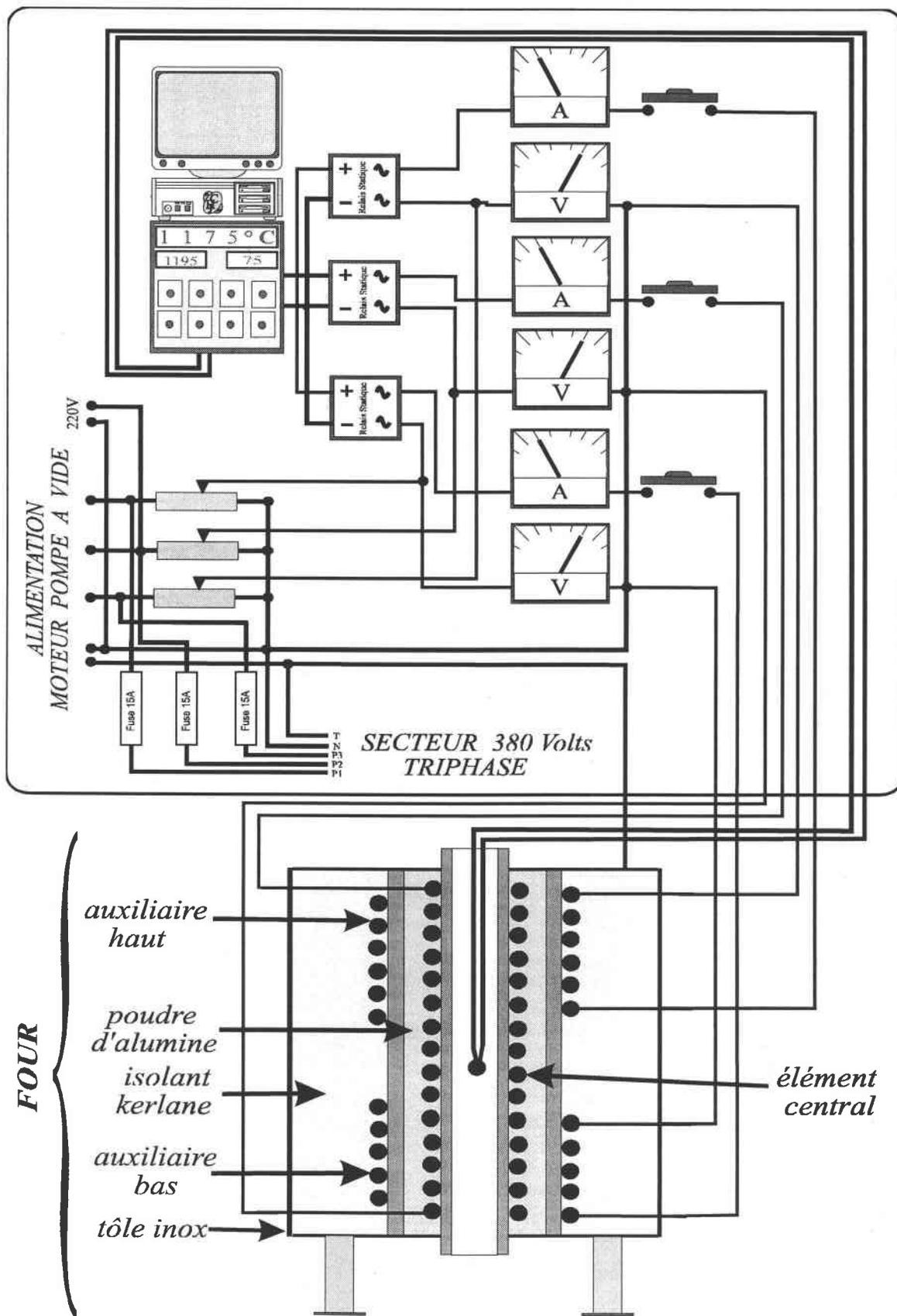


Figure III.8 : Dispositif permettant la chauffe du four.

III.9 CALCUL D'INCERTITUDE

III.9.1 Incertitude sur la mesure de la résistivité

La résistivité électrique est déterminée à partir de la relation suivante :

$$\rho_{\text{alliage}} = \frac{1}{C} \frac{V_{\text{alliage}}}{I_{\text{alliage}}} \quad \text{avec} \quad C = \frac{1}{\rho_{\text{Hg}}} \frac{V_{\text{Hg}}}{I_{\text{Hg}}} \quad \text{III.15}$$

Les indices $_{\text{alliage}}$ et $_{\text{Hg}}$ correspondent respectivement aux grandeurs mesurées avec l'alliage liquide et le mercure liquide. Un calcul d'incertitude nous donne la relation suivante :

$$\frac{\Delta \rho_{\text{alliage}}}{\rho_{\text{alliage}}} = \frac{\Delta \rho_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{Hg}}} + 2 \frac{\Delta U_{\text{alliage}}}{U_{\text{alliage}}} + 2 \frac{\Delta I_{\text{alliage}}}{I_{\text{alliage}}} \quad \text{III.16}$$

$$\text{avec} \quad \frac{\Delta U_{\text{alliage}}}{U_{\text{alliage}}} = 6 \cdot 10^{-4} \% ; \quad \frac{\Delta I_{\text{alliage}}}{I_{\text{alliage}}} = 8 \cdot 10^{-3} \% \quad \text{et} \quad \frac{\Delta \rho_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{Hg}}} = 3.3 \cdot 10^{-2} \% .$$

L'incertitude sur la résistivité du mercure tient compte de celle liée au choix de la formule (0.015% entre les deux références) et celle liée à la détermination et à la non homogénéité de la température du mercure (0.018%). A cela s'ajoute l'incertitude liée à la dilatation de la silice qui est de l'ordre de 0.06%. La température de notre système est connue avec une précision n'excédant pas 5°C. L'incertitude relative totale sur la mesure de la résistivité d'un corps pur est donc de l'ordre de : $\Delta \rho / \rho \cong 0.5 \%$. Pour un alliage liquide, une erreur sur la composition entraînera une erreur supplémentaire sur la résistivité.

III.9.2 Incertitude sur la mesure du PTA

Le pouvoir thermoélectrique absolu est déterminé par la relation III.11. Le calcul d'erreur nous donne :

$$\Delta S_M = \frac{|S_{BA}|}{(p-1)^2} \Delta p + \frac{1}{p-1} \Delta S_{BA} + \Delta S_A \quad \text{III.17}$$

L'automatisation a permis de réduire l'erreur liée à la mesure de la pente p . Cela se traduit par une dispersion des résultats qui n'excède pas plus de $0.1 \mu V/K$. Il apparaît clairement que la cause principale d'incertitude sur la mesure du PTA d'un métal (M) provient de l'erreur commise lors de l'étalonnage des fils de référence (W/W_{Re}). D'une manière globale, l'incertitude sur la mesure du PTA peut être considérée comme étant inférieure à $1 \mu V/K$.

III.10 CHAÎNE DE MESURE

Le rôle de la chaîne de mesure est de prélever une information (en l'occurrence un signal électrique analogique délivré par un thermocouple) et de la véhiculer jusqu'à l'enregistreur en évitant de la perturber. La difficulté est accrue par le fait que le signal est extrêmement faible (quelques dizaines de μV) et que les mesures sont effectuées à haute température avec une résolution du centième de μV . Toute la procédure de mesure, représentée sur la figure III.9, se fait par le biais d'un logiciel d'automatisation élaboré au Laboratoire par Vinckel [III.8]. Elle comporte un ordinateur compatible P.C., gérant les différentes étapes d'une mesure qui, par l'intermédiaire d'une carte I.E.E.E agit sur un voltmètre-scrutateur (Keithley 2000) de grande impédance d'entrée afin de ne pas perturber les lignes de courant. Les jonctions de références des thermocouples sont maintenues à $0^\circ C$ dans un vase Dewar contenant un mélange de glace et d'eau. Elles sont ensuite reliées par des conducteurs en cuivre (aussi courts que possible afin de réduire les potentiels parasites) à un système de commutateurs. Ceci permet de lire toutes les tensions nécessaires pour déduire le PTA, la résistivité et la température de l'alliage liquide. Un circuit électrique constitué par des relais statiques pilotés par une carte PCPIA permet :

- la commutation entre une mesure de la résistivité et une mesure du PTA,

- l'apport ou non de puissance sur l'élément chauffant auxiliaire chargé de créer un gradient de température $\Delta T (\pm 5^\circ\text{C})$,
- l'inversion du courant provenant du générateur pour éliminer l'influence des tensions parasites d'origine thermoélectrique.

Dans la mesure de la résistivité, le courant électrique provient d'un générateur de courant continu stabilisé. Il passe par une résistance étalon (0.1Ω) et est directement injecté à la sortie de la cellule dans les électrodes de tungstène. Le voltmètre-scrutateur, qui possède de bonnes qualités de stabilité et de précision, relève les *f.é.m.* aux bornes de la cellule et de la résistance étalon. Pour éviter l'influence d'éventuelles *f.é.m.* parasites, un blindage soigneux est effectué sur l'ensemble du circuit permettant d'isoler électrostatiquement les câbles de mesure. De plus, il est impératif de disposer d'un point de références de potentiel fixe (masse de mesure).

BIBLIOGRAPHIE III

- [III.1] Gasser J.G ; *Thèse 3^{ème} cycle* (1973) Université de METZ.
- [III.2] Barnard R.D ; *Thermoelectricity in metals and alloys* (1972) London: Taylor et Francis LTD.
- [III.3] Bath A. ; *Thèse d'état* (1983) Université de METZ.
- [III.4] Roberts R.B , Righini F. et Compton R.C ; *Phil. Mag.* B52 (1985) 114.
- [III.5] Millet F. ; *La mesure des températures* (1984) Paris : Pyc. édition.
- [III.6] Anno L. ; *Ingénieur CNAM* (1985) Université de METZ.
- [III.7] Kreichgauer et Jaeger ; *Ann. Phys.* 47 (1982) 513.
- [III.8] Vinckel J. ; *Thèse de doctorat* (1994) Université de METZ.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT

ÉLECTRONIQUE DES CORPS PURS

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

CHAPITRE IV

**ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT
ÉLECTRONIQUE DES CORPS PURS
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX**

IV.1 INTRODUCTION

Nous allons présenter, dans le cadre des théories exposées aux chapitres I et II, nos résultats expérimentaux sur l'étude des propriétés électroniques des corps purs liquides. Les fonctions d'interférences $S(q)$ obtenues à partir des mesures de diffraction étant disponibles pour certaines températures [IV.1-2], nous avons déterminé la résistivité électrique ainsi que le pouvoir thermoélectrique absolu (PTA) du tellure, du cadmium et du zinc liquide de manière continue en fonction de la température.

IV.2 LE TELLURE

IV.2.1 CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUE

Le tellure appartient à la colonne VI.A (chalcogénure) du tableau périodique des éléments. Sa masse atomique est de 127.61 g/mol et il cristallise dans le système hexagonal. Sa structure est particulière, elle consiste en une disposition hexagonale de chaînes parallèles, chacune d'entre elles possédant un axe hélicoïdal ternaire (Figure IV.1). A température ambiante l'angle de liaison est de $103.2 \pm 0.1^\circ$ [IV.3].

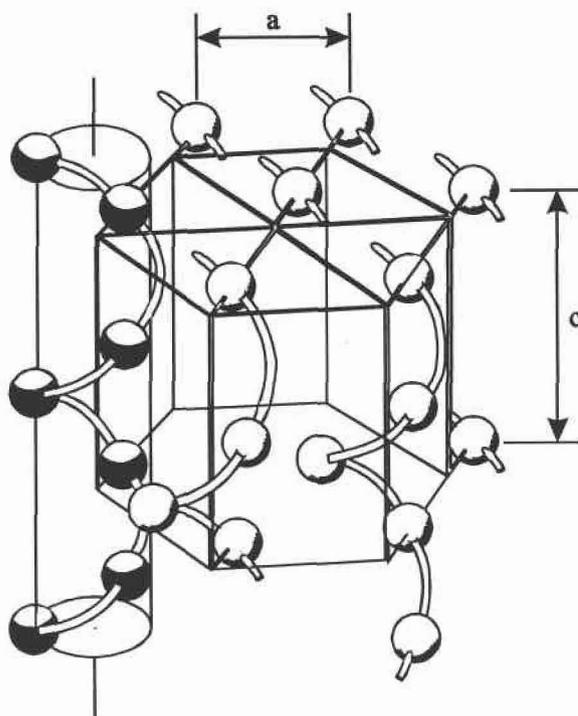


Figure IV.1 : Représentation schématique du réseau du tellure [IV.5] à température ambiante ($a = 4.4572 \text{ \AA}$ et $c = 5.9290 \text{ \AA}$).

Le point de fusion du tellure est de 450°C . La surfusion est fréquemment observée et peut atteindre de 90°C à 106°C [IV.6]. Le changement relatif de volume $\Delta V/V = [(V_l - V_s)/V_s]_{T=T_f}$ est positif, il est de 5.5% [IV.7]. A la fusion, le tellure conserve partiellement sa structure en chaîne avec des liaisons (courtes et longues)

conserve partiellement sa structure en chaîne avec des liaisons (courtes et longues) de type covalentes [IV.42]. Ceci explique les anomalies observées dans les propriétés physiques de cet élément à l'état liquide par rapport à la majorité des éléments. Les nombreuses expériences [IV.2-4] [IV.8] relatives à la structure du tellure liquide indiquent un accroissement progressif, bien que très lent, du nombre de premiers voisins qui passe de 2 environ près du point de fusion à 3 à 900°C. Le point d'ébullition du tellure est de 990°C. Les pressions de vapeur saturante sont relativement importantes. Au-dessus de 850°C, celle du tellure liquide est supérieur à 100 Torr [IV.10]. La vapeur de tellure (très toxique) contient essentiellement des molécules diatomiques Te_2 . Il est relativement peu oxydable dans l'air sec et, bien qu'il reste d'autres oxydes, le plus stable au-delà de 600°C est TeO_2 , dont le point de fusion est de 733°C. Il a été montré que Te et TeO_2 sont mutuellement insolubles en phase solide et en phase liquide jusqu'à 800°C [IV.11-13]. Compte tenu des densités respectives de Te et de TeO_2 , l'influence de ces oxydes ne devrait pas affecter nos mesures effectuées sous argon.

IV.2.2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

a) Résistivité électrique du tellure liquide

La résistivité du tellure a été déterminée depuis son point de fusion jusqu'à 1000°C. Les résultats sont présentés sur la figure IV.2, ainsi que ceux obtenus par différents auteurs. Nos valeurs coïncident avec celles de Gasser [IV.14], Halim [IV.15], Perron [IV.9] et se situent très correctement par rapport à celles obtenus par Ohno [IV.16] et Glazov [IV.17]. Il est à noter que les valeurs de Perron et de Ohno sont tirées de graphes et sont de ce fait moins précises que les mesures elles-mêmes (l'imprécision est de l'ordre de $10 \mu\Omega\cdot\text{cm}$).

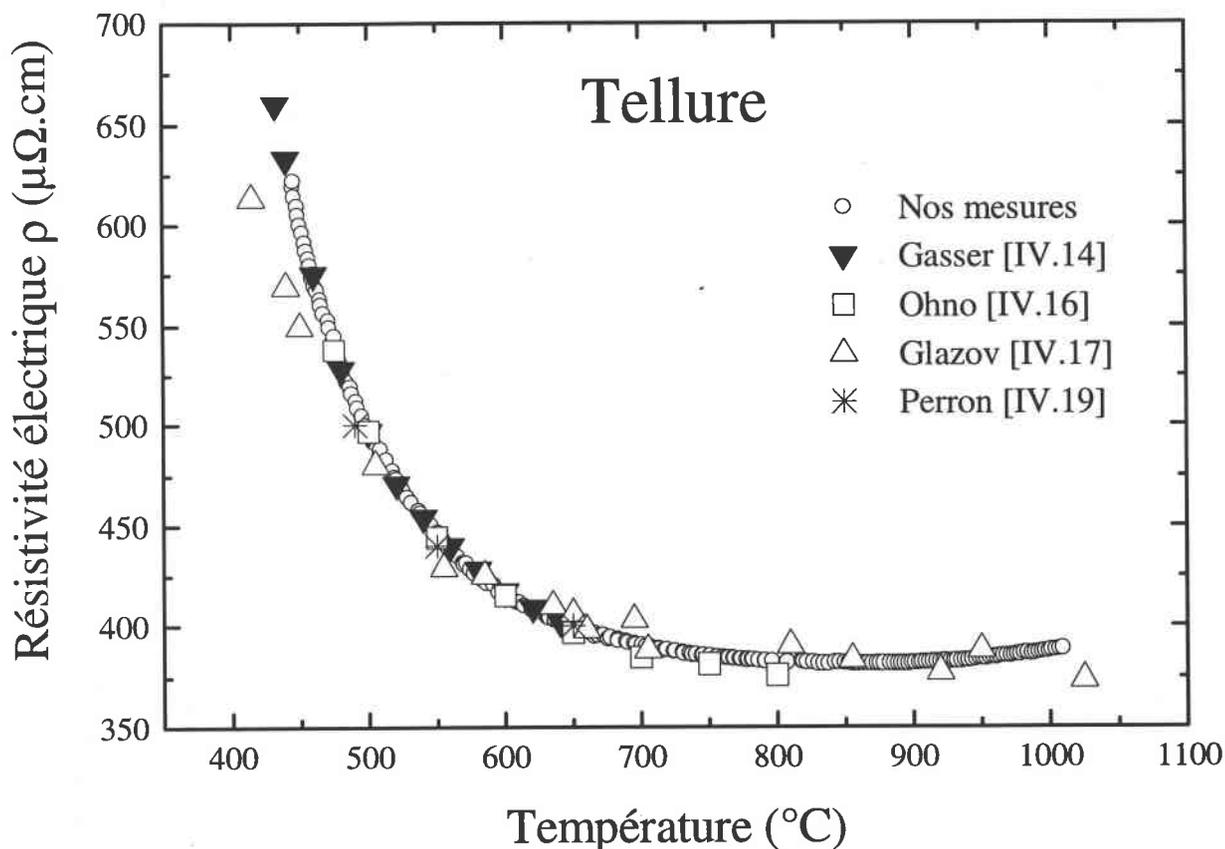


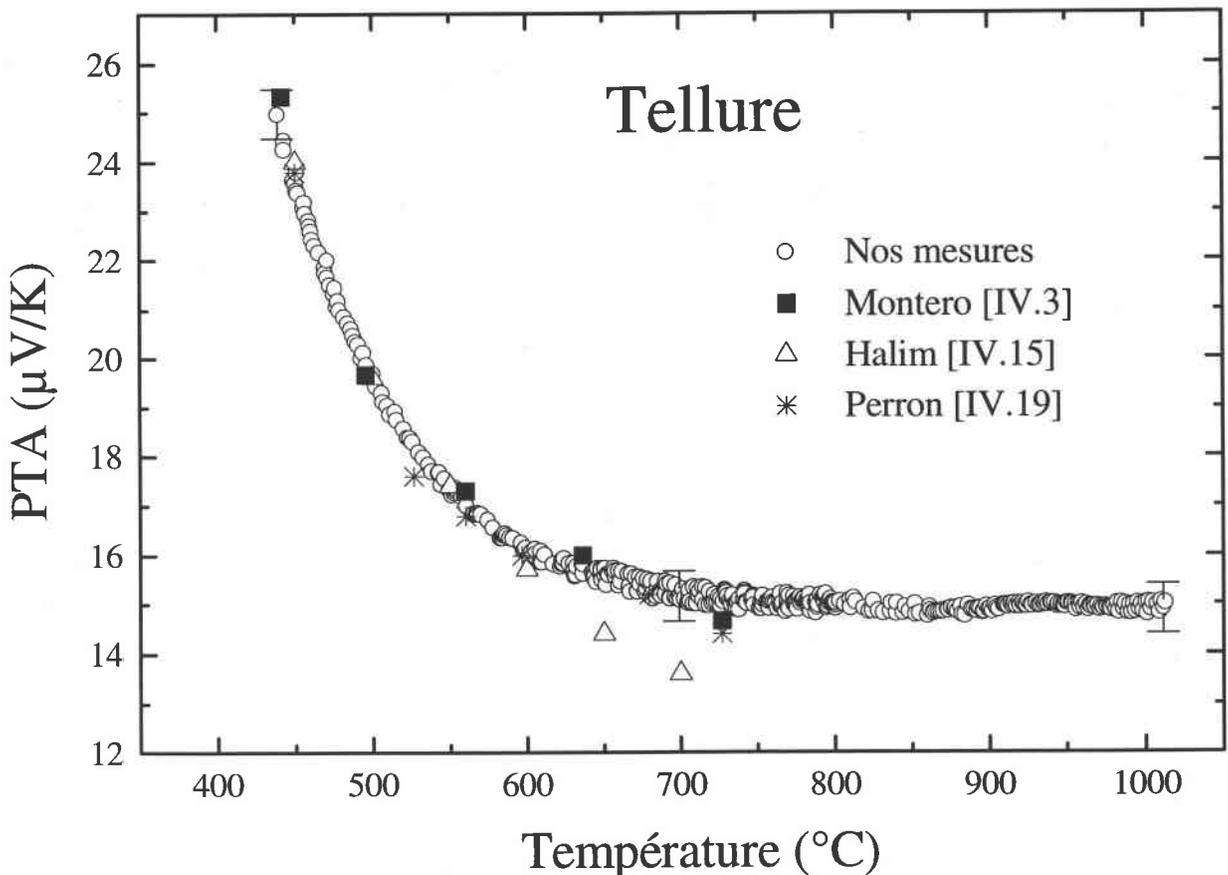
Figure IV.2 : Résistivité expérimentale du tellure liquide en fonction de la température.

L'ordre de grandeur de la résistivité électrique du tellure liquide se situe aux environs de 400 à 600 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. La résistivité est nettement supérieure à celles des métaux et alliages métalliques liquides. En effet, le tellure liquide présente des propriétés électroniques intermédiaires entre celles des semiconducteurs et celles des métaux liquides. On remarque que la résistivité diminue avec la température puis augmente légèrement à partir de 850°C. En général, la résistivité des métaux liquides augmente avec la température. Bush *et coll.* [IV.18] et Perron *et coll.* [IV.19] ont mesuré la résistivité électrique du tellure pur, sous haute pression, jusqu'à 1100°C, et leurs résultats montrent que celle-ci commence à augmenter lentement à partir de 800°C, ce qui est en bon accord avec nos mesures. Cela signifie que le tellure, au dessus de 800°C, a le même comportement que les métaux en ce qui concerne la dépendance

en température. Ces résultats sont confortés par les mesures de viscosité [IV.19] qui traduisent également une "métallisation" à haute température. Les mesures de Urbain *et coll.* [IV.20] révèlent que la susceptibilité magnétique du tellure présente un palier vers 800-900°C et tend vers une valeur proche de celle des électrons libres.

b) PTA du tellure liquide

Nous avons mesuré le pouvoir thermoélectrique absolu (PTA) du tellure liquide dans la même gamme de températures que la résistivité électrique, c'est-à-dire du point de fusion jusqu'à 1000°C. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.3 ainsi que ceux d'autres auteurs.



Nos mesures sont en bon accord avec celles de Montero [IV.3]. L'écart maximum observé est de :

- $0.1 \mu V/K$ à $450^\circ C$ et $1 \mu V/K$ à $700^\circ C$ avec Halim [IV.15] et de
- $0.2 \mu V/K$ à $450^\circ C$ et $1.6 \mu V/K$ à $700^\circ C$ avec Perron [IV.9].

On remarque que le PTA est positif dans toute la gamme de température étudiée. Il diminue rapidement aux basses températures ($<600^\circ C$), puis se stabilise vers $700^\circ C$ aux alentours de $15 \mu V/K$ et ce jusqu'à $1000^\circ C$. Perron [IV.9] suggère, qu'à basse température, le tellure liquide pourrait être considéré comme un semiconducteur liquide avec deux types de porteurs : les électrons (n) et les trous (p), où les ions sembleraient jouer un rôle négligeable dans les phénomènes de transport mesurés. Si l'on suppose que l'échantillon est intrinsèque ($n=p$), le signe du PTA (>0) impliquerait une contribution plus importante des trous dans le transport électronique. Warren [IV.21] conclut que le tellure est un liquide transitionnel avec des propriétés *semiconductrices* aux basses températures et des propriétés essentiellement *métalliques* pour des températures très supérieures au point de fusion. En effet sur la courbe $S = f(T)$, on peut distinguer deux zones de températures.

A *basse température*, près du point de fusion, on observe une région où la courbe est pratiquement linéaire, elle correspond assez bien à la région où la conductivité électrique est activée thermiquement.

A *haute température* ($>600^\circ C$), on remarque une seconde zone où la variation du PTA est moins rapide et un palier semble exister indiquant une "*tendance à la métallisation*". Le tellure liquide aurait donc un comportement analogue à celui des "*semiconducteur*" à basse température ($<600^\circ C$) et plutôt à des "*métaux*" à haute température.

IV.2.3 INTERPRÉTATION THÉORIQUE

Dans les paragraphes qui vont suivre, nous allons décrire les différentes approches qui ont été utilisées pour interpréter les propriétés de transport électronique du tellure liquide. Nous proposons notre propre analyse de ces propriétés.

IV.2.3.1 Caractère "semiconducteur" (basse température)

a) Résistivité électrique

Pour des composés à caractère semiconducteur, il est usuel de représenter le logarithme de la conductivité électrique en fonction de $1/T$, $\log \sigma = f(1/T)$ (T exprimée en Kelvin). Cette courbe est représentée sur la figure IV.4, elle présente aux basses températures ($<600^\circ\text{C}$) une région pour laquelle la loi linéaire de l'équation II.5 (§ CH. II) est respectée. La conductivité électrique du tellure exprimée selon le modèle de Mott pour une conduction ambipolaire, s'écrirait de la manière suivante (§ Annexe II.1) :

$$\sigma = \sigma_c + \sigma_v = \sigma_{oc} \exp \left[-\frac{(E_C - E_F)}{k_B T} \right] + \sigma_{ov} \exp \left[-\frac{(E_F - E_V)}{k_B T} \right]$$

$$\sigma = \sigma_o \exp \left[-\frac{\Delta E_{G\sigma}(T)}{2 k_B T} \right]$$

avec $\sigma_o = \sigma_{oc} + \sigma_{ov}$ et $\Delta E_{G\sigma}(T) = E_C - E_V = E_\sigma(0) - \gamma T$.

(Les différents termes sont explicités dans le chapitre II et dans l'annexe II.1).

En théorie, la pente de $\log \sigma = f(1/T)$ doit nous permettre d'obtenir directement $E_\sigma(0)$ ($E_C - E_V$ extrapolé à 0 Kelvin). En réalité, la zone linéaire est restreinte et la théorie ci-dessus n'est qu'approximative. Pour discuter quantitativement nos résultats expérimentaux, nous avons ajusté au mieux les paramètres σ_o et le gap de conductivité $\Delta E_{G\sigma}(T)$ à partir d'un programme de minimalisation de fonctions

numériques non linéaires. Après réitération, on obtient les coefficients σ_0 et $\Delta E_{G\sigma}(T)$ en fonction de la température. Le gap $\Delta E_{G\sigma}(T)$ déduit de la résistivité expérimentale est reporté sur la figure IV.5.

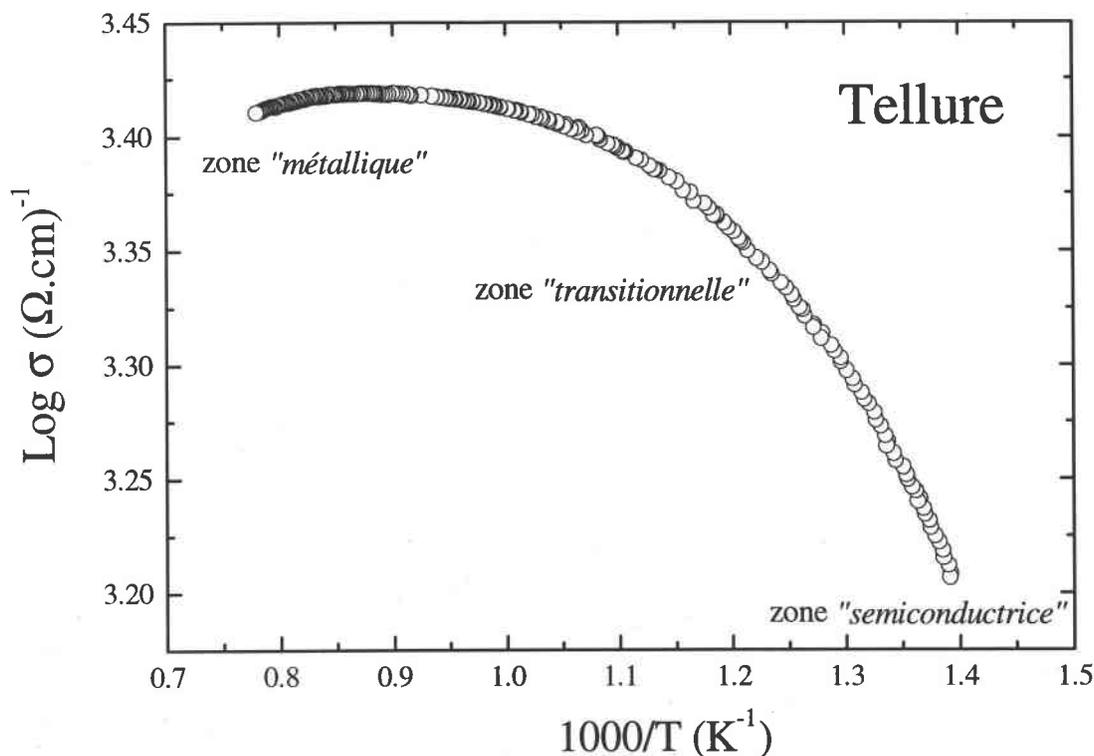


Figure IV.4 : Logarithme de la conductivité électrique du tellure liquide en fonction de la température.

b) Pouvoir thermoélectrique absolu

Le PTA du tellure liquide peut atteindre à basse température des valeurs (>0) relativement importantes comparées à celles des métaux liquides. Pour une conduction ambipolaire, le PTA est donné par la relation suivante (§ Annexe II.1) :

$$S = \left(\frac{k}{e} \right) \left[\frac{\sigma_{ov} - \sigma_{oc}}{\sigma_{oc} + \sigma_{ov}} \right] \left[\frac{\Delta E_{GS}(T)}{2k_B T} + A' \right]$$

avec

$$\Delta E_{GS}(T) = E_C - E_V = E_S(0) - \beta T$$

(A' étant une constante). Si $E_s(0)$ et β sont constants, ceci induit que le PTA varie linéairement en fonction de $1/T$. Or ceci n'est pas observé expérimentalement. En effet le gap $\Delta E_{GS}(T)$ (dédit du PTA) et le coefficient β dépendent de la température. Nous avons donc ajusté la courbe expérimentale $S = f(T)$ (T exprimée en Kelvin) par la fonction la plus appropriée. Nous obtenons, après dérivation, le gap

$$\text{en fonction de la température : } \Delta E_{GS}(T) = -\frac{2T^2}{X} \frac{d}{dT} S(T) \text{ , avec } X = \frac{\sigma_{ov} - \sigma_{oc}}{\sigma_{ov} + \sigma_{oc}}$$

compris entre ± 1 . En ajustant X par rapport au gap déduit de la résistivité, on obtient les résultats reportés sur la figure IV.5.

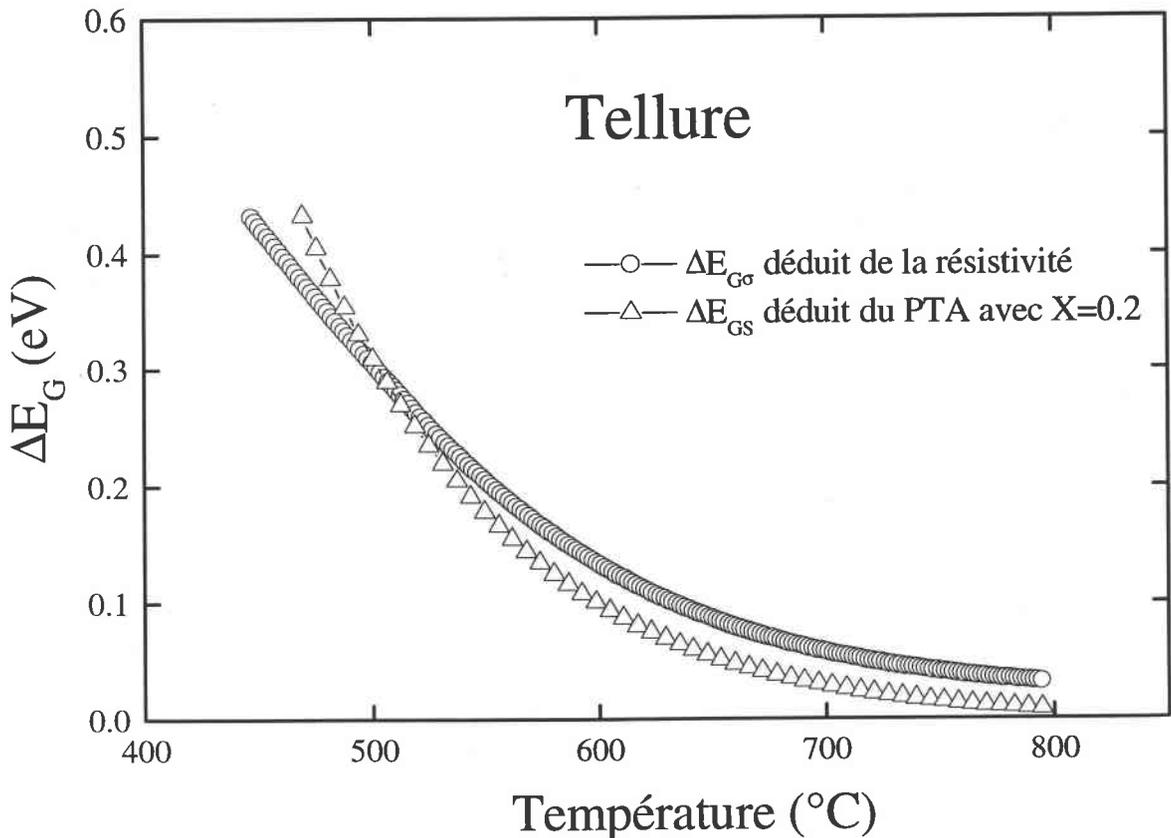


Figure IV.5 : Dépendance en température du gap $\Delta E_G(T)$ déduit de la résistivité et du PTA pour le tellure liquide jusqu'à 800°C.

Dans le cadre de ce modèle, on constate que le gap $\Delta E_G(T)$ se ferme rapidement à des températures relativement basses ($T < 600^\circ\text{C}$). Expérimentalement, entre $500\text{-}600^\circ\text{C}$, $\ln \sigma = f(1/T)$ et $S = f(1/T)$ commencent à dévier de la linéarité. On attribue ces déviations à la fermeture du gap et à l'approche d'une conduction de nature plus métallique.

Il est connu depuis longtemps que les chalcogénures amorphes (Te, Se,...) sont des semiconducteurs de type p . Dans ces matériaux, le haut de la bande de valence est associé au pic des paires isolées LP (Lone Pair) dans la densité d'états, schématisé sur la figure IV.6. L'effet du désordre structural étant moins important sur la bande des paires isolées que sur les orbitales antiliantes (σ^*) qui forment la bande de conduction, l'intervalle des états de queues (localisés) situé au bord de la bande de valence est plus petit que l'intervalle des états de queues (localisés) situé au bord de la bande de conduction. En conséquence, le nombre d'électrons excités au dessus de la bande de conduction est moins important que le nombre de trous excités sous la bande de valence et le chalcogénure amorphe se conduit alors comme un semiconducteur de type p [IV.40].

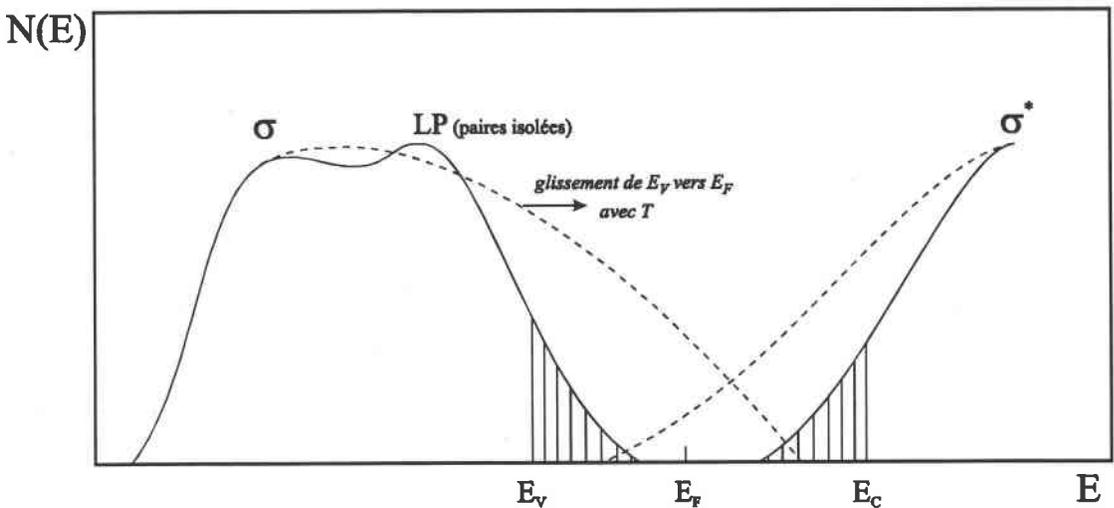


Figure IV.6 : Représentation schématique de la densité d'état du tellure en fonction de l'énergie.

L'analyse des phénomènes de conduction dans le tellure met en jeu la conduction en bord de mobilité de la bande de valence, le rôle de ces paires isolées (LP) est particulièrement important. Kastner *et coll.* [IV.41] montrent qu'il existe des défauts de structures dus à des centres de coordination anormale (triplets ou liaisons pendantes) qui provoquent à l'intérieur du gap la création d'états localisés (§ CH.V). Avec l'augmentation de la température, le système tend alors vers une métallisation progressive. Il y aurait alors une délocalisation des états électroniques et la densité d'états deviendrait similaire à la densité d'état d'un métal liquide.

IV.2.3.2 Caractère "métallique" (haute température)

A haute température, le tellure liquide semble posséder des propriétés métalliques. Cependant le nombre réel d'électrons de conduction n'est pas clairement défini par les différentes expériences structurales. De ce fait, il apparaît difficile de comparer nos résultats expérimentaux à un calcul théorique. Néanmoins, nous avons répété nos calculs de la résistivité et du PTA avec l'hypothèse de 4 électrons (p) dans la bande de conduction justifiée par la forme de la densité d'états indiquée par de nombreux auteurs [IV.2, 22, 39]. La résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique absolu (PTA) du tellure liquide en fonction de l'énergie ont été interprétés et discutés dans le cadre du formalisme de la matrice t en fonction des déphasages (§ CH. I). Nous avons utilisé le facteur de structure expérimentale mesuré par Menelle *et coll.*² [IV.2] à 770°C. Les déphasages entre une onde décrivant un électron libre et celles décrivant l'électron libre après diffusion est calculé pour les 3 premiers nombres quantiques ($l = 0,1,2$) en fonction de l'énergie (Figure IV.7). Nous avons calculé ces

² Nous tenons à remercier Dr. Bichara de nous avoir envoyé les données tabulées des facteurs de structure du tellure liquide à 480°C et 770°C.

différents déphasages en utilisant la contribution d'échange de Slater [IV.24] et par l'approche PBE-GGA (§ CH.I).

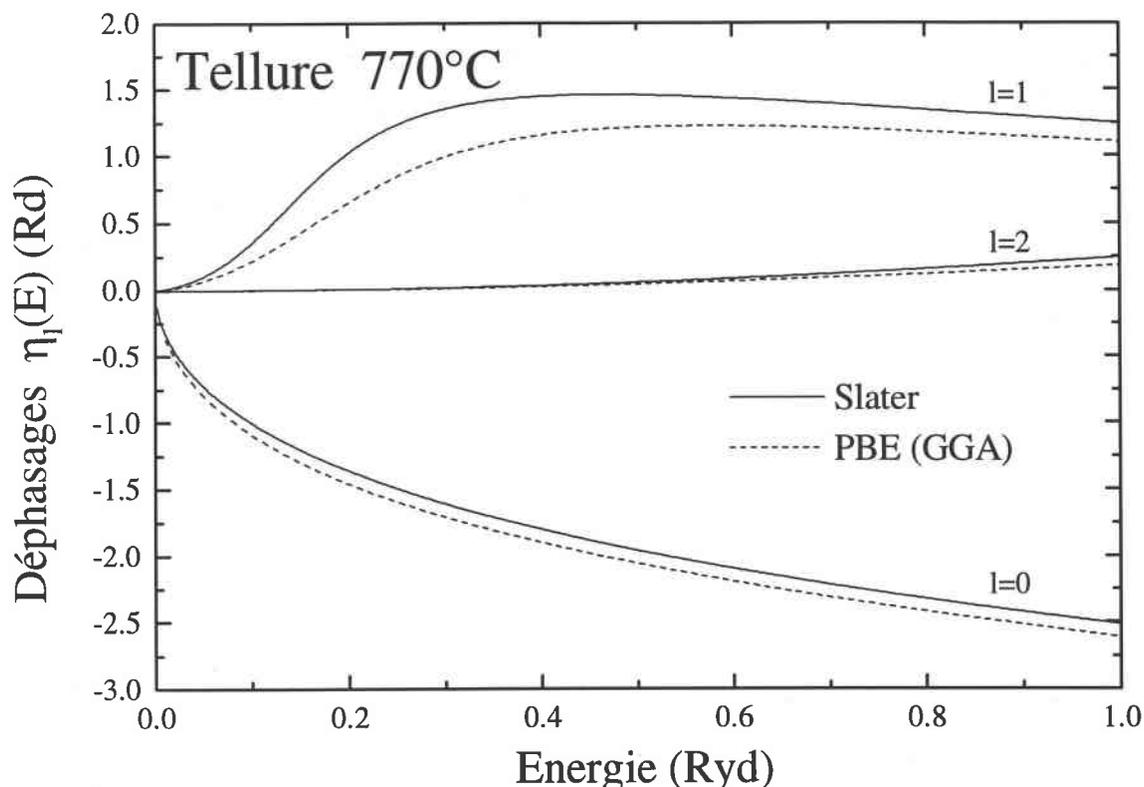


Figure IV.7 : Déphasage du tellure liquide à 770°C avec différents potentiels.

Sur la figure IV.8, nous avons représenté la résistivité et le PTA calculés en fonction de l'énergie à partir des déphasages $\eta_l(E)$. Nos résultats théoriques et expérimentaux sont regroupés dans le tableau IV.1. On observe qu'avec l'échange de Slater, nous obtenons un résultat correct pour la résistivité. En effet, on obtient une valeur de $337.3 \mu\Omega.cm$ comparé à la valeur expérimentale qui est de $383.2 \mu\Omega.cm$ à $770^\circ C$. L'approche PBE ainsi que les approches LDA et PW91 (non représentées) sous-estiment la résistivité du tellure liquide. La théorie des électrons presque libres, avec les approximations utilisées, donnent des valeurs toutes négatives du PTA avec 4 électrons de conduction alors que la valeur expérimentale est de $+14.9 \mu V/K$ à $770^\circ C$.

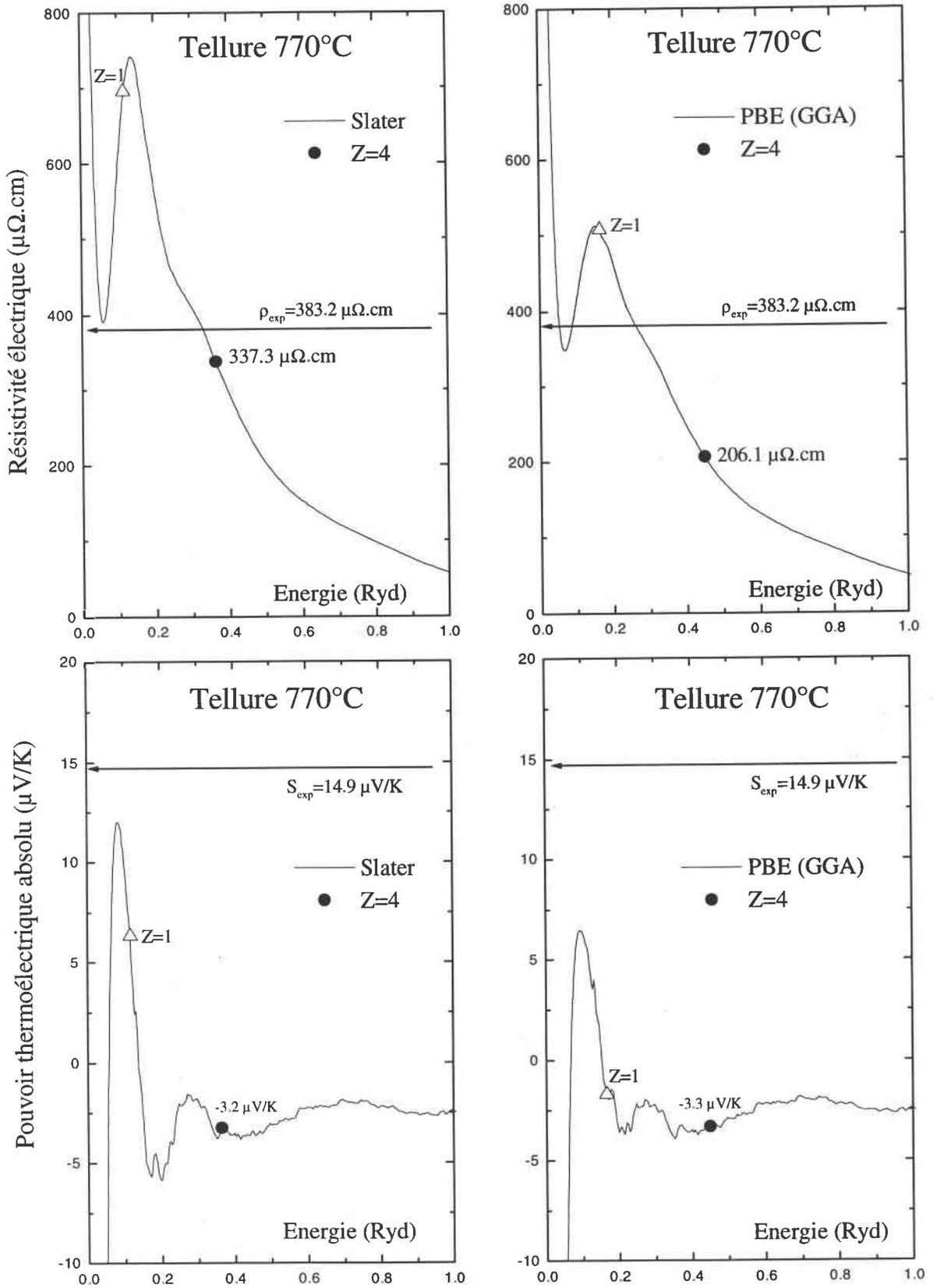


Figure IV.8 : Résistivité et PTA du tellure liquide à 770°C en fonction de l'énergie calculée avec la structure expérimentale [IV.2] et différents potentiels.

L'énergie de Fermi (E_F) intervient avec un rôle déterminant dans le calcul des propriétés de transport électronique. On constate que pour un nombre d'électrons de conduction inférieur ou égal à 1 (triangle vide), l'énergie de Fermi se trouve sur la pente croissante de $\rho(E)$ et correspond donc à un PTA positif.

Tellure T=770°C	Slater (Z=1) (<i>struc. exp</i>)	PBE (Z=1) (<i>struc. exp</i>)	Slater (Z=4) (<i>struc. exp</i>)	PBE (Z=4) (<i>struc. exp</i>)	Expérience
Z*	0.343	0.582	1.897	2.595	-
E_F (Ryd.)	0.117	0.166	0.365	0.449	-
Résistivité ($\mu\Omega.cm$)	695	507	337.3	206.1	383.2
PTA ($\mu V/K$)	+6.3	-1.7	-3.2	-3.3	+14.9

Tableau IV.1 : Comparaison de la résistivité et du PTA du tellure à 770°C.

IV.2.3.3 Conclusion

Il est actuellement admis que le tellure présente un pseudogap à l'état liquide. Par ailleurs le seul comportement à caractère semiconducteur est la dépendance en température des propriétés de transport électronique ($d\rho/dT < 0$ et $S > 0$). La résistivité électrique des semiconducteurs liquides est en général 10 à 100 fois plus élevée. A haute température, l'approche de la théorie de la diffusion (Ziman) donne des résultats voisins de l'expérience pour la résistivité électrique. Néanmoins le pouvoir thermoélectrique absolu calculé dans ce formalisme n'a pas un signe satisfaisant avec 4 électrons de conduction. Une interprétation possible qui intègre un ordre de grandeur de résistivité comparable à l'expérience et un PTA positif est que si 3 électrons sur 4 forment des orbitales de liaisons (nombre de coord. 2→3), 1 électron doit occuper la bande de conduction (§ CH. V p 119).

IV.3 CADMIUM et ZINC

IV.3.1 CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUE

Le cadmium (Cd) et le zinc (Zn) sont des métaux divalents. Ils font partis du groupe II.B de la classification périodique des éléments. Les propriétés du cadmium ($Z = 48$ et $M = 112.40 \text{ g/mol}$) peuvent souvent être rapprochées de celle du zinc ($Z = 30$ et $M = 65.37 \text{ g/mol}$). Ils cristallisent, tous deux, dans un système hexagonal compact, ce qui leur confère une anisotropie marquée des propriétés électroniques [IV.27]. A température ambiante, les paramètres de maille du cadmium sont $a = 0.296 \text{ nm}$ et $c = 0.563 \text{ nm}$, et ceux du zinc sont $a = 0.266 \text{ nm}$ et $c = 0.495 \text{ nm}$ [IV.34]. La température de fusion est de 320°C pour le cadmium et sa densité, à cette même température, est de 7.997 g/cm^3 . Pour le zinc, la température de fusion est de 419.5°C , et sa densité est de 6.552 g/cm^3 . La température d'ébullition du cadmium est de 766°C . La température d'ébullition du zinc, plus élevée, est de 907°C [IV.35]. Le cadmium et le zinc ont une tension de vapeur élevées et se subliment en dessous de leur température d'ébullition respective. La cinétique de sublimation dépend de la pression de gaz neutre (argon) appliquée sur la cellule.

IV.3.2 LE CADMIUM

a) Résistivité du cadmium liquide

Nous avons mesuré la résistivité du cadmium liquide depuis son point de fusion jusqu'à 900°C , soit 140°C au-dessus de son point d'ébullition à pression normale. Afin d'éviter sa distillation, nous avons appliqué une pression d'argon de 8 bars absolus. Les résultats sont reportés sur la figure IV.9 et comparés à ceux d'autres auteurs. Nos mesures à hautes températures coïncident avec celles de Gasser [IV.14]

et Chaaba [IV.28] et s'en éloignent progressivement à mesure que la température diminue. On note un léger écart ($\leq 1.5 \mu\Omega.cm$) par rapport aux valeurs de Roll et Motz [IV.29] qui utilisent une cellule de mesure sans électrodes, donc moins précise.

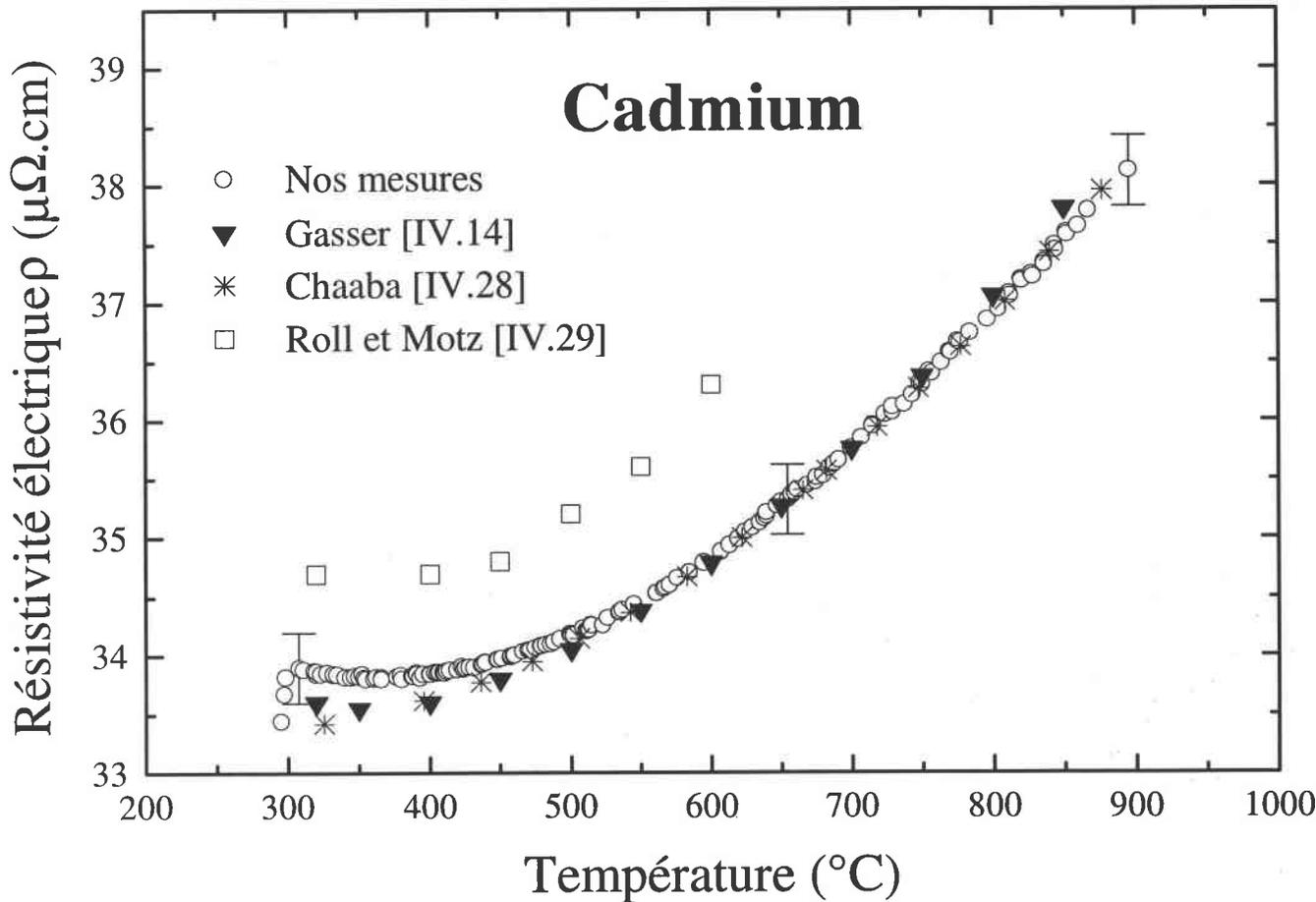


Figure IV.9 : Résistivité électrique du cadmium liquide en fonction de la température.

Notons que la décroissance de la résistivité en fonction de la température près du point de fusion a été expliquée qualitativement pour les métaux divalents par la formule de Ziman [IV.30]. Elle est faible pour le cadmium. La résistivité croît ensuite très lentement avec la température (comportement typique des métaux liquides) pour atteindre une valeur de $38.1 \mu\Omega.cm$ à $900^\circ C$. La variation de la résistivité électrique (ρ) entre le point de fusion ($320^\circ C$) et $900^\circ C$ n'excède pas $5 \mu\Omega.cm$.

b) PTA du cadmium liquide

Nous avons mesuré le PTA du cadmium liquide dans la même gamme de températures que la résistivité électrique, c'est-à-dire du point de fusion jusqu'à 900°C. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.10, ainsi que ceux d'autres auteurs.

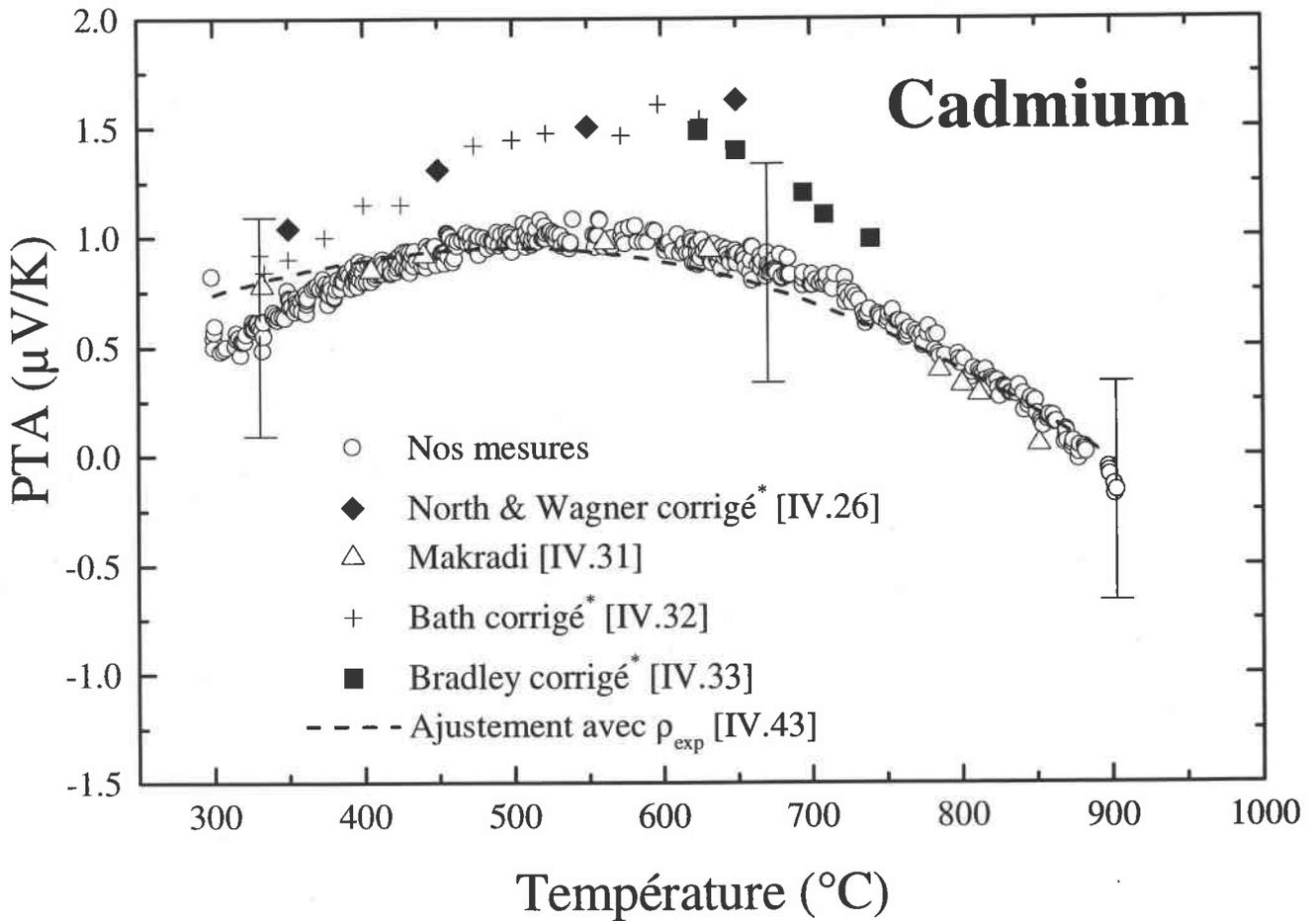


Figure IV.10 : PTA du cadmium liquide en fonction de la température.

* Nous avons corrigé le décalage d'échelle provenant de la référence de PTA ancienne (Cusack) par celle, récente, de Roberts.

Pour le cadmium liquide, il existe dans la littérature des résultats contradictoires. Bath *et coll.* [IV.32] et North et Wagner [IV.26] observent que le PTA augmente avec la température entre 350°C et 650°C, alors que Bradley [IV.33] obtient une

décroissance du PTA entre 600°C et 750°C. Il est à noter que cette contradiction, dans l'évolution du PTA en fonction de la température, réside principalement dans le choix des intervalles de températures mesurées. Néanmoins leurs résultats restent concordant avec nos mesures. Elles sont en excellent accord avec les mesures effectuées, dans notre Laboratoire (LPLI), par Chaaba [IV.28] et Makradi [IV.31]. On observe un maximum vers 550°C avec un PTA de l'ordre de $1 \mu V/K$, puis le PTA diminue progressivement pour tendre vers une valeur négative de $-0.13 \mu V/K$ à 900°C. Nous avons essayé de reproduire ce phénomène inhabituel [IV.43], en introduisant la dépendance en température de la résistivité expérimentale dans l'expression du PTA de Ziman (§ Annexe IV). La qualité remarquable de l'ajustement par rapport aux mesures, confirme que le PTA augmente aux basses températures, puis diminue pour tendre vers une valeur négative à plus haute température.

c) Interprétation théorique

Nous avons reporté, figure IV.11, les déphasages calculés à partir du potentiel muffin-tin en fonction de l'énergie avec les différents potentiels tirés du cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (§ CH.I). La résistivité électrique et le PTA du cadmium liquide en fonction de l'énergie ont été interprétés et discutés dans le cadre du formalisme de la matrice t en fonction de ces déphasages $\eta_l(E)$ à 350°C. L'énergie de Fermi est déterminée au moyen de la méthode autocohérente d'Esposito à partir de la densité d'état intégrée de la formule de Lloyd.

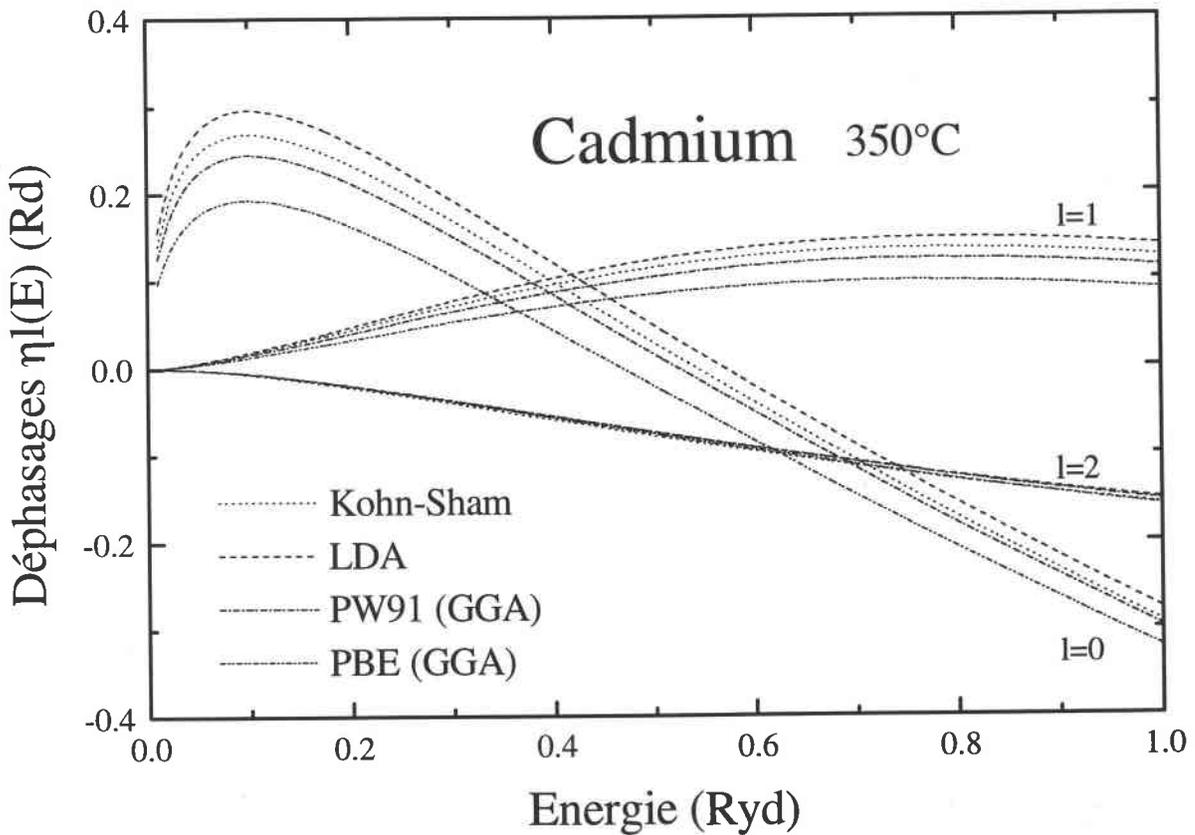


Figure IV.11 : Déphasage du cadmium liquide à 350°C avec différents potentiels.

La résistivité (Figure IV.12) et le PTA (Figure IV.13) en fonction de l'énergie ont été calculés en utilisant le facteur de structure expérimental de Waseda [IV.1] à 350°C pour décrire l'interaction ion-ion. Nos résultats expérimentaux et théoriques sont reportés dans le tableau IV.2. Pour le calcul théorique de la résistivité, les résultats sont beaucoup plus satisfaisant avec l'approximation PBE et PW91, où l'écart n'excède pas $1 \mu\Omega.cm$, alors que l'approximation LDA surestime légèrement la résistivité expérimentale d'environ $5 \mu\Omega.cm$. Pour le PTA, les différentes valeurs théoriques obtenues sont négatives comparées à une valeur expérimentale de $+0.7 \mu V/K$. Malgré tout, l'écart n'excède pas plus de $3 \mu V/K$ avec les différentes approches utilisées. Les résultats sont considérés comme satisfaisants.

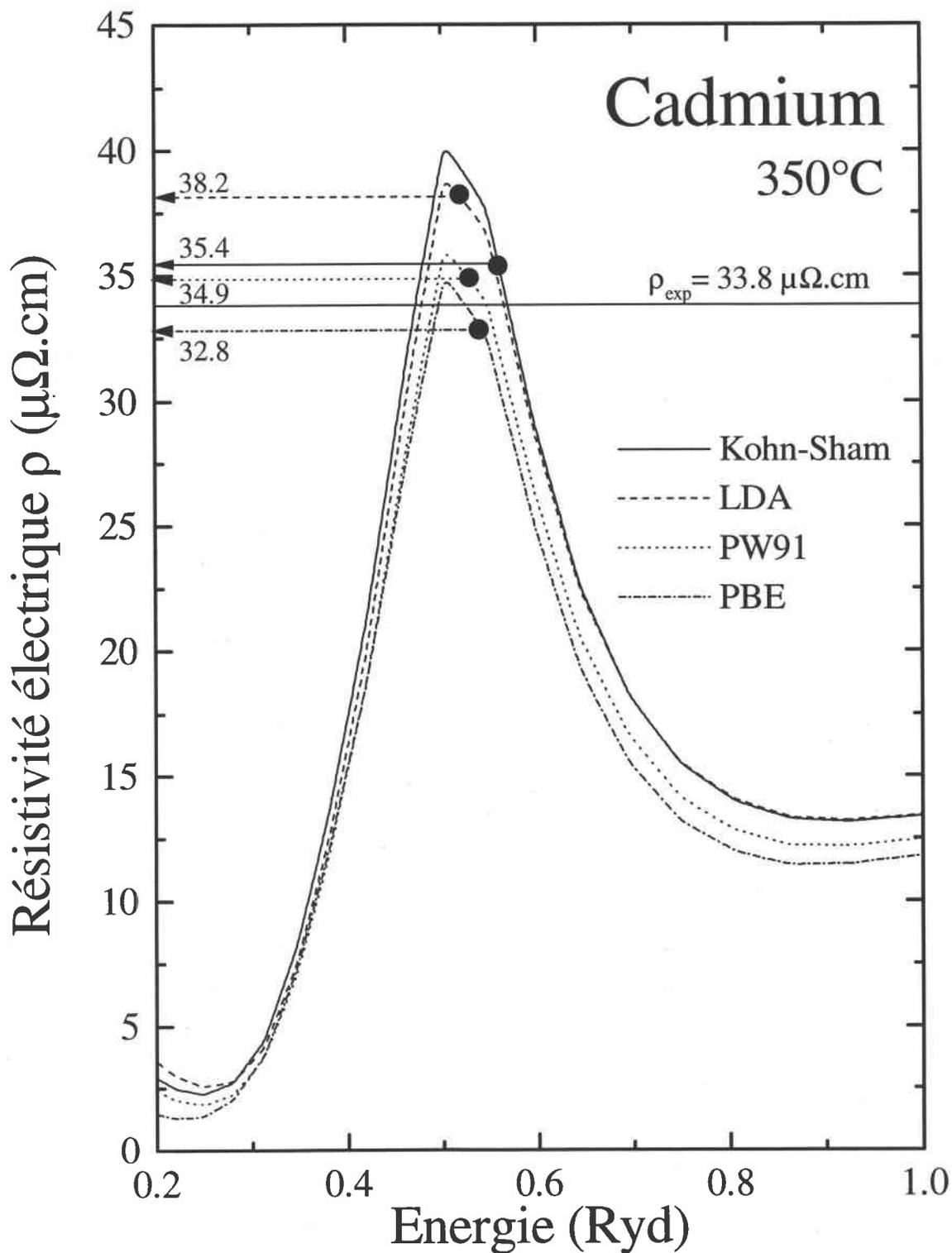


Figure IV.12 : Résistivité du cadmium liquide à 350°C en fonction de l'énergie calculée avec la structure expérimentale [IV.1] et différents potentiels.

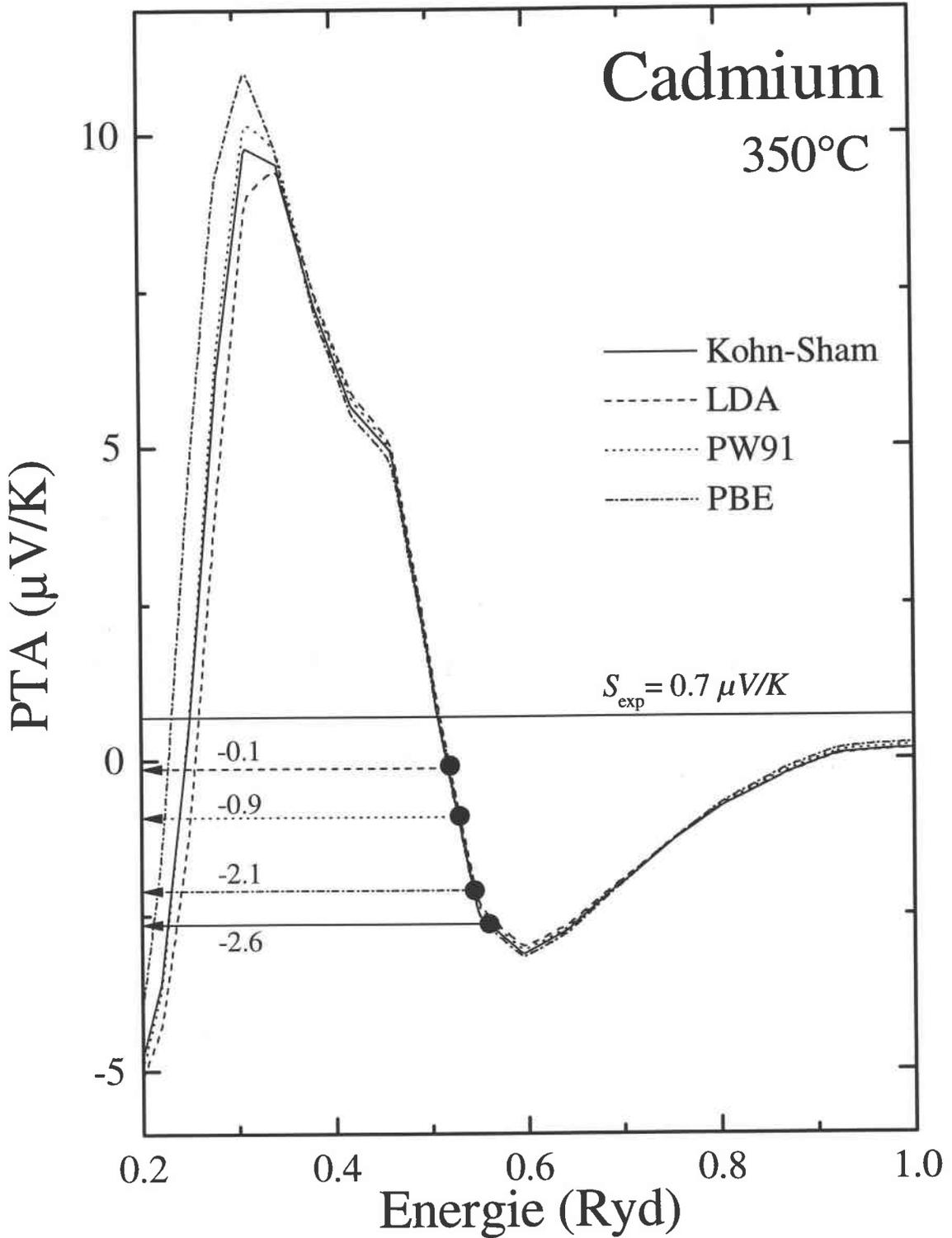


Figure IV.13 : PTA du cadmium liquide à 350°C en fonction de l'énergie calculée avec la structure expérimentale [IV.1] et différents potentiels.

IV.3.3 LE ZINC

a) Résistivité du zinc liquide

La résistivité du zinc liquide a été mesurée depuis son point de fusion ($\approx 420^\circ\text{C}$) jusqu'à 1100°C , soit 193°C au-dessus de son point d'ébullition. Afin d'éviter sa distillation, nous avons appliqué une pression d'argon de 8 bars absolus. Les résultats sont reportés sur la figure IV.14 et sont comparés aux mesures d'autres auteurs.

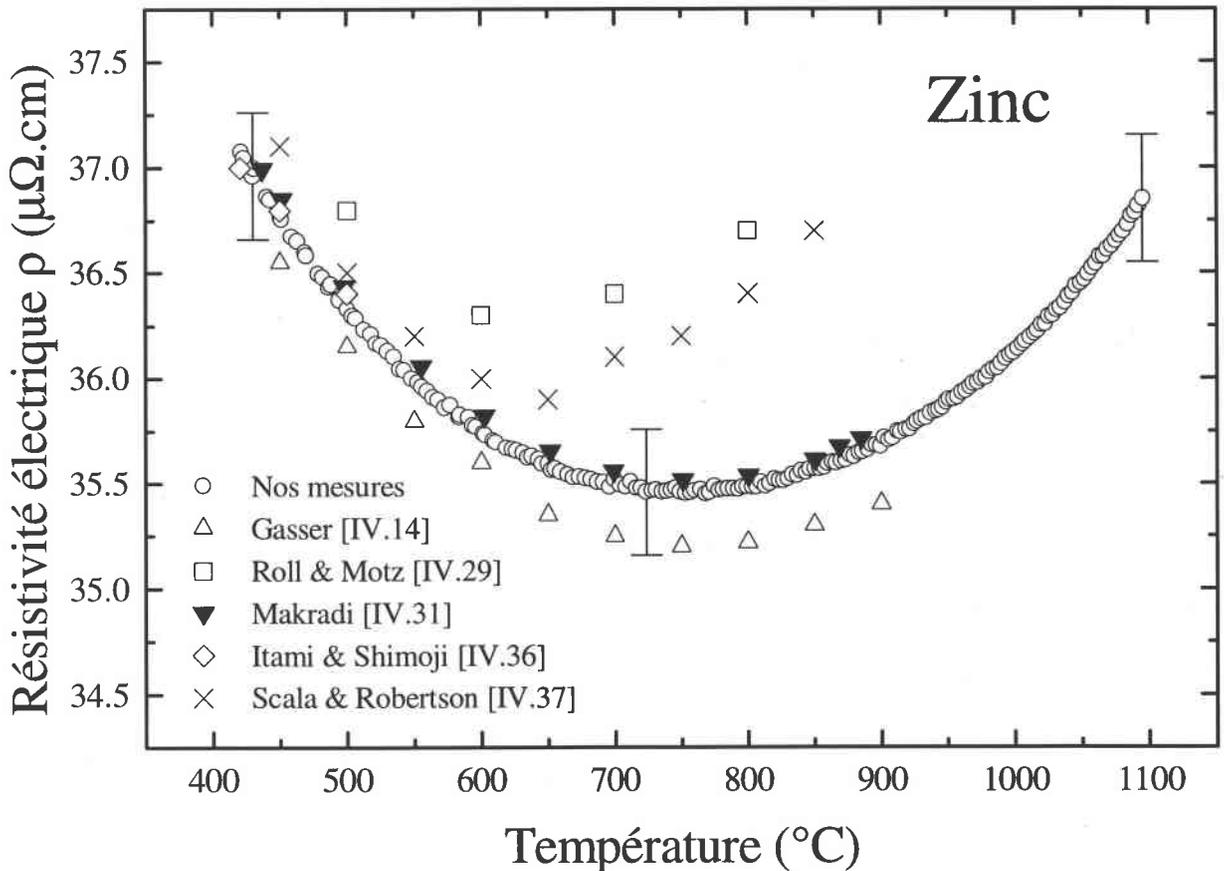


Figure IV.14 : Résistivité électrique du zinc liquide pur en fonction de la température.

Nos mesures à basses températures coïncident avec les différents auteurs cités et s'en éloignent progressivement à haute température. L'écart le plus important est obtenu par rapport aux valeurs de Roll et Motz [IV.29] qui utilisent une cellule de mesure sans électrodes. Seules les valeurs obtenues par Makradi [IV.31] coïncident

La résistivité et le PTA en fonction de l'énergie ont été ainsi calculés et représentés sur les figures IV.17 et IV.18, respectivement à $T=660^{\circ}\text{C}$. Afin d'améliorer les résultats par rapport à ceux obtenus par le modèle des sphères dures, nous avons utilisé le facteur de structure expérimental de Waseda [IV.1]. Nos résultats expérimentaux et théoriques sont reportés dans le tableau IV.2. Pour le calcul de la résistivité, nos résultats les plus satisfaisants sont obtenus avec l'échange de Kohn-Sham avec un écart de l'ordre de $1\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Avec les approches LDA, PBE et PW91, les résultats obtenus sous-estiment d'environ 4 à $5\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ la valeur expérimentale à 660°C . Pour le calcul du PTA, les différentes approximations utilisées donnent des valeurs proches de celle de la valeur expérimentale ($S_{exp} = 1.3\ \mu\text{V}/\text{K}$). Les valeurs les plus proches sont obtenues avec les approches PW91 et PBE (GGA).

Cadmium $T=350^{\circ}\text{C}$	Kohn-Sham <i>(struc. exp)</i>	LDA <i>(struc. exp)</i>	PW91 <i>(struc. exp)</i>	PBE <i>(struc. exp)</i>	Expérience
Z^*	2.24	1.99	2.06	2.14	-
E_F (Ryd.)	0.56	0.52	0.53	0.54	-
Résistivité ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	35.4	38.2	34.9	32.8	33.8
PTA ($\mu\text{V}/\text{K}$)	-2.6	-0.1	-0.9	-2.1	0.7

Zinc $T=660^{\circ}\text{C}$	Kohn-Sham <i>(struc. exp)</i>	LDA <i>(struc. exp)</i>	PW91 <i>(struc. exp)</i>	PBE <i>(struc. exp)</i>	Expérience
Z^*	1.77	1.73	1.80	1.86	-
E_F (Ryd.)	0.59	0.58	0.60	0.61	-
Résistivité ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	34.1	31.8	30.8	30.3	35.5
PTA ($\mu\text{V}/\text{K}$)	3.1	4.7	1.8	0.7	1.3

Tableau IV.2 : Comparaison de la résistivité et du PTA du cadmium à 350°C et zinc liquide à 660°C .

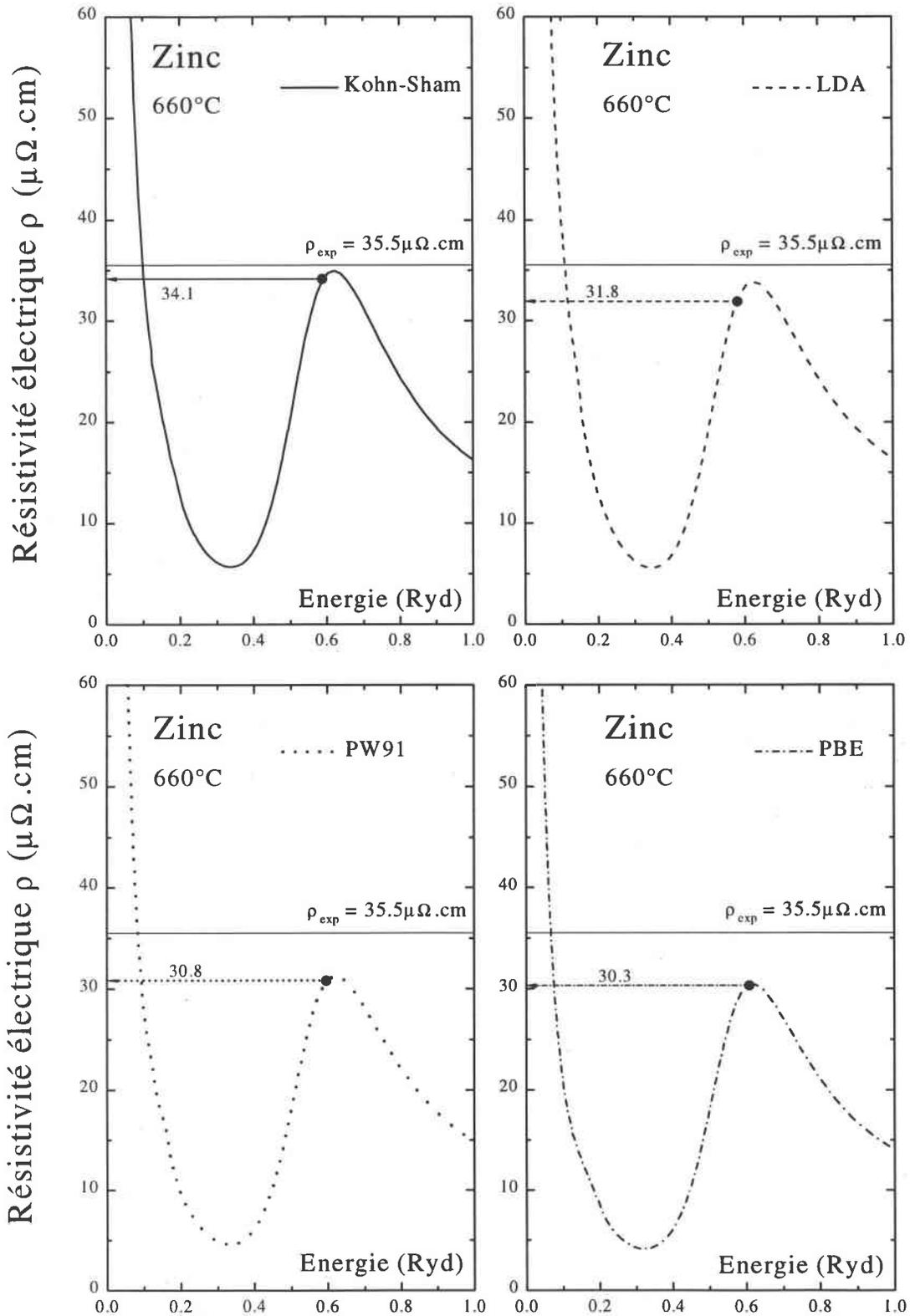


Figure IV.17 : Résistivité électrique du zinc liquide à 660°C en fonction de l'énergie calculée avec la structure expérimentale [IV.1] et différents potentiels.

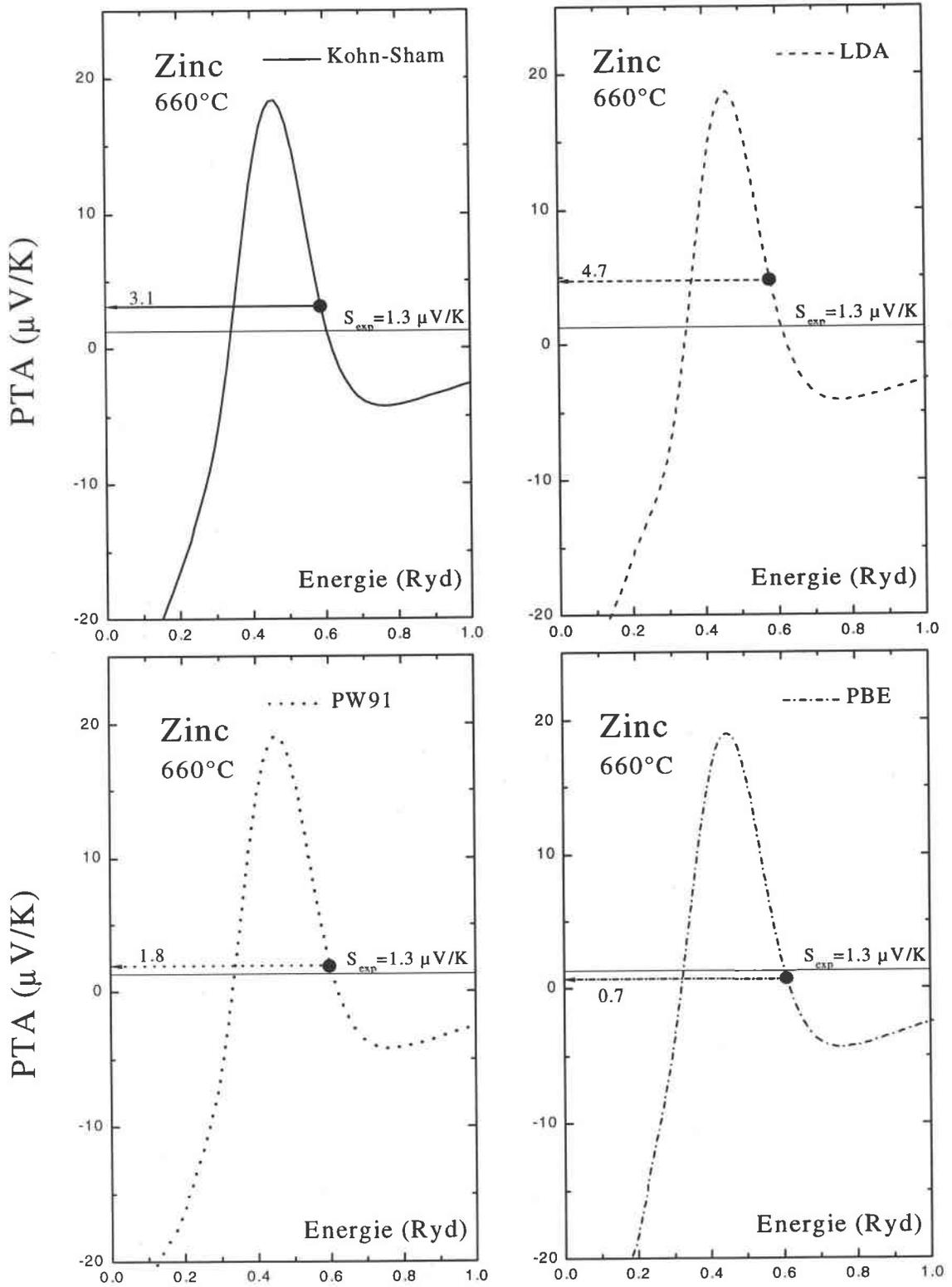


Figure IV.18 : PTA du zinc liquide à 660°C en fonction de l'énergie calculée avec la structure expérimentale [IV.1] et différents potentiels.

IV.4 CONCLUSION

Dans tout le domaine de température étudié nous sommes, pour le tellure liquide, à la limite de l'applicabilité de la formule de Ziman. On peut supposer, vu la résistivité élevée du tellure liquide, que le libre parcours moyen reste voisin de la distance interatomique ($L \cong a$). Le tellure liquide est difficile à modéliser, en effet un changement structural progressif en fonction de la température conduit le tellure à une transition semiconducteur \rightarrow métal bien avant la fusion. A hautes températures, nous avons tenté d'interpréter nos résultats expérimentaux à l'aide de la matrice t , avec différents potentiels dérivés de la théorie de la densité fonctionnelle. La valeur théorique obtenue pour la résistivité électrique à l'aide de la structure expérimentale [IV2] est du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale à 770°C et le PTA calculé avec $Z=4$ est négatif alors que la valeur expérimentale est positive. Néanmoins si l'on considère un nombre d'électrons de conduction inférieur ou égal à 1, on obtient un PTA positif.

Pour le cadmium et le zinc, qui sont des métaux liquides, nous avons mesuré la résistivité et le PTA dans un très large domaine de température (jusqu'à 900°C pour le cadmium et 1100°C pour le zinc). Nous avons retenu, pour nos calculs, la structure expérimentale mesurée par Waseda [IV.1] à 350°C et 660°C pour le cadmium et pour le zinc respectivement pour décrire l'interaction ion-ion. Les différents calculs théoriques ont été délicats, ceci se traduisant par une très forte dépendance en énergie de $\rho(E)$ et $S(E)$, sources d'importantes erreurs. La précision du calcul de E_F revêt la plus grande importance, en effet les valeurs de $\rho(E_F)$ et de $S(E_F)$ doivent être comparées aux mesures. En conclusion, pour le cadmium et le zinc liquide, le meilleur accord entre le calcul théorique et l'expérience est obtenu avec les approches PW91 et PBE (GGA).

BIBLIOGRAPHIE IV

- [IV.1] Waseda Y. ; *The Structure of Non-cryst. Mat.* (Mc GrawHill, NYC ,1980).
- [IV.2] Bichara C., Raty J.Y et Gaspard J.P ; *J. of Non-cryst. Sol.* 205-207 (1996) 361.
Menelle A., R. Bellissent et Flank A.M ; *Physica B* 156-157 (1989) 705.
- [IV.3] Montero F. ; *Thèse de doctorat* Université de Paris 7 (1985).
- [IV.4] Endo H. ; *Journal of Non-cryst. Solids* 156-158 (1993) 667-674.
- [IV.5] - Blakemore J.S, Dlong, Nomura K.C et Nussbaum A. ; *Progress in semiconductors*, 6 (1962) 40. Heywood Co. (London).
- [IV.6] Tevebaugh A.D, Cairns E.J ; *J. Chem. Eng. Data* 9 (1964) 172.
- [IV.7] Nisel'son L.A, Glazov V.M ; *Inorg. Mat.* 4 (1968) 1612.
- [IV.8] Tourand G., Breuil M. ; *J. Phys. Paris* 32 (1971) 813.
- [IV.9] Perron J.C ; *Thèse à la faculté des sciences de Paris VI* (1969).
- [IV.10] Baker E.H ; *J. Chem. Soc. A* (1968) 1089.
- [IV.11] Brebrich R.F ; *J. Chem.* 72 (1968) 1032.
- [IV.12] Dutton W.A, Cooper W.C ; *Chem. Rev.* 66 (1966) 657.
- [IV.13] Buketov E.A, Mekler L.I, Nadiov E.G ; *Russ. J. Inorg. Chem.* 9 (1964) 123.
- [IV.14] Gasser J.G ; *Thèse de doctorat* Université de Metz (1973).
- [IV.15] Halim H. ; *Thèse de doctorat* Université de Metz (1994).
- [IV.16] Ohno S. ; *Journal of Physical Society of Japan* 42 (1977) 1.
- [IV.17] Glazov V.M, Chizhevskaya S.N ; *Liquid semicond.* Plenum pr. NYC (1969).
- [IV.18] Bush G. et Guntherodt H.J ; *Phys. Kondens. Matter* 6 (1967) 325.
- [IV.19] Perron J.C et Barrué R. ; *Phys. Chemie Neue Folge* 157 (1988) 623.
- [IV.20] Urbain G., Ubelacker E. ; *C.R Acad. Sc. Paris* 262 C. (1966) 699.
- [IV.21] Warren W.W ; *J. Phys. Review B* 6 (1972) 2522 b.

- [IV.22] Cabane B. et Friedel J. ; *J. Phys.* 32 (1971) 73.
- [IV.23] Herman F.C et Skilmann S. ; *Atomic St. Cal.* (Hall, New Jercey 1963).
- [IV.24] Slater J.C ; *Phys. Rev.* 82 (1951) 538.
- [IV.25] Kohn W. et Sham L.J ; *Phys. Rev* 140 4A (1965) 1133.
- [IV.26] North D. et Wagner C.N.J ; *Phys. Chem. Liq.* 2 (1970) 87.
- [IV.27] Barnard R.D ; *Therm. in metals and alloys* (Taylor-Fr. LTD, London 1972).
- [IV.28] Chaaba H. ; *Thèse de doctorat* Université de Metz (2000).
- [IV.29] Roll A. et Motz H ; *Z. Metallk* 48 (1957) 272.
- [IV.30] Ziman J.M ; *Phil. Mag.* 6 (1961) 1013.
- [IV.31] Makradi H. ; *Thèse de doctorat* Université de Metz (1997).
- [IV.32] Bath A. ; *Thèse d'État* Université de Metz (1983).
- [IV.33] Bradley C.C, Faber T.E, Wilson E.G, Ziman J.M ; *Phil. Mag.* 7 (1962) 865.
- [IV.34] Taylor A. et Kagle B.J ; *Cryst. data on metals and alloys struc.* (NYC 1963).
- [IV.35] Handbook of chemistry and physics : David R. Lide 72nd édition 1991-1992.
- [IV.36] Itami T. et Shimoji M. ; *Phil. Mag.* 25 (1972) 1361.
- [IV.37] Scala E. et Robertson W.D ; *Transactions Aime.* (1953) 1141.
- [IV.38] Marwaha A.S et Cusack N.E ; *Phys. Lett.* 22 (1966) 556.
- [IV.39] Takeda S., Inui M., Tamaki S. and Maruyama K. ; *J. of Non-cryst. Solids*
156-158 (1993) 683-686.
- [IV.40] Baranovski S.D. ; *Sov. Phys. Semicond.* 18 (1984) 633.
- [IV.41] Kastner M., Adler D. and Fritzsche ; *Physical Review Letters* 37 (1976) 1504.
- [IV.42] Misawa M. ; *J. Phys. Condens. Matter* 4 (1992) 9491.
- [IV.43] Giordanengo B., Ben Moussa A., Makradi A., Chaaba H. et Gasser J.G ;
J. Phys.: Condens. Matter 12, 15 (2000) 3595-3604.

CHAPITRE V

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT

ÉLECTRONIQUE DES ALLIAGES

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

CHAPITRE V

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DES ALLIAGES. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

V.1 INTRODUCTION

A température ambiante, $CdTe$ et $ZnTe$ sont des composés semiconducteurs binaires à large bande interdite ($\Delta E_G \geq 1.5 eV$). La principale propriété de ces composés réside dans leur particularité de pouvoir être élaborés dans une large gamme de résistivités (conductivité électrique de type 'n' ou 'p'), ce qui leur confère une place remarquable dans la réalisation de nombreux dispositifs optoélectroniques comme les photopiles, les modulateurs électro-optiques et les détecteurs de rayonnement X et γ . Depuis quelques années, de nombreuses études ont été menées sur les propriétés électroniques et structurales d'alliages liquides à base de tellure. Cependant, l'étude des composés de la famille II-tellure à l'état liquide n'a pas reçu autant d'attention. Cela est certainement dû aux importantes difficultés expérimentales rencontrées à hautes températures. Récemment Gaspard *et coll.* [V.9] et Prigent *et coll.* [V.10] ont mesuré par diffraction de neutron les structures des systèmes $Cd-Te$ et $Zn-Te$ liquides. Ils ont observé que les alliages équiatomiques gardaient, à l'état liquide, une coordination proche de 4 ce qui correspond à une extension des propriétés semiconductrices au-delà du point de fusion. Il était intéressant d'étudier avec attention ces alliages liquides qui doivent donc présenter une transition métal (Cd, Zn ou Te) - non métal ($CdTe$ et $ZnTe$) en fonction de la concentration.

Nous avons donc mesuré la résistivité électrique (ρ) et le PTA (S) des systèmes Cd_xTe_{1-x} et Zn_xTe_{1-x} liquides en fonction de la température et de la concentration (x).

V.2 Cd-Te

V.2.1 CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUE

L'existence chimique de $CdTe$ est connue depuis le siècle dernier [V.1]. Kobayashi [V.2] a déterminé un premier diagramme de phase température-composition ($T - x$), mais ce n'est qu'en 1954 qu'il a été prouvé que ce matériau présentait des propriétés semiconductrices [V.3][V.4].

a) Diagramme de phase

Le diagramme de phase ($T - x$) est présenté sur la figure V.1. Le liquidus et le solidus coïncident avec une faible tendance à la démixtion. Le point de fusion maximal est proche du mélange équiatomique qui se situe entre $1095 \pm 1^\circ\text{C}$ [V.5] et $1098 \pm 1^\circ\text{C}$ [V.6]. Ce diagramme est dissymétrique, la température du liquidus décroît plus rapidement du côté riche en tellure. Du côté riche en cadmium, la température du liquidus décroît lentement jusqu'à une concentration d'environ 95% de cadmium, puis la variation est brutale.

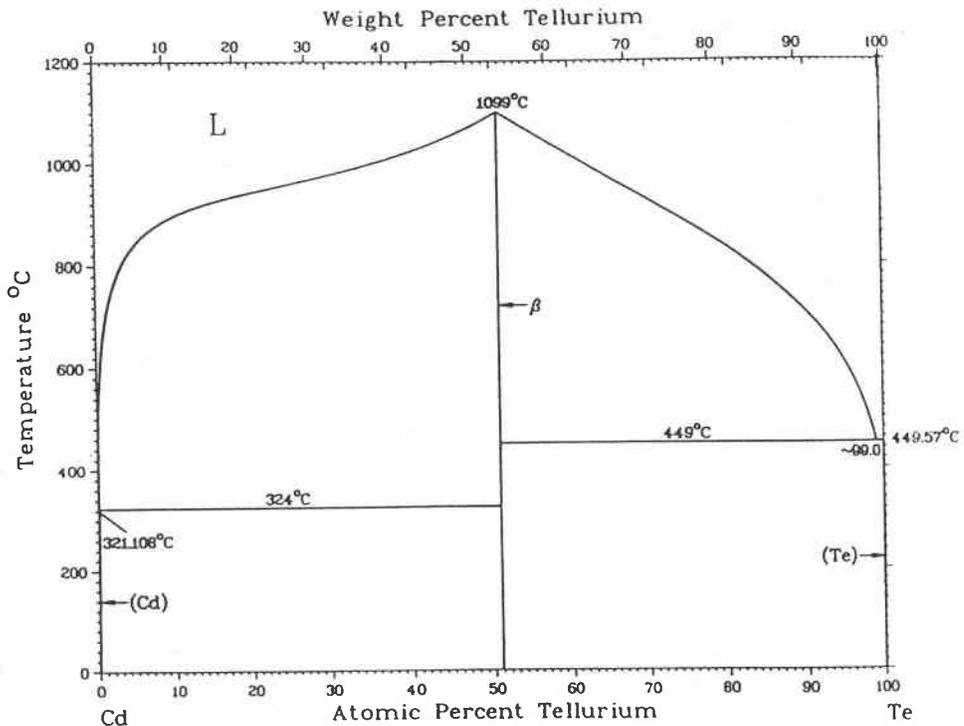


Figure V.1 : Diagramme de phase ($T - x$) du système $Cd-Te$.

b) Structure atomique

$CdTe$ est un composé de la famille II-VI qui cristallise suivant la structure cubique stable du zinc blende [V.7]. Chaque atome de cadmium (respectivement Te) a quatre atomes premiers voisins de tellure (respectivement Cd) distribués au sommet d'un tétraèdre régulier. A température ambiante, la distance entre deux atomes Cd et Te premiers voisins, est de 2.806 \AA . Le caractère ionique des liaisons $CdTe$ est le plus élevé des composés II-VI. Il est de l'ordre de 0.717 dans l'échelle de Phillips [V.8]. A l'état liquide, la structure de $Cd-Te$ a été étudiée par Gaspard *et coll.* [V.9] et plus récemment par Prigent *et coll.* [V.10] dans un intervalle de concentration de 50 à 100% de cadmium. Sur la figure V.2, nous avons reporté les facteurs de structure expérimentaux³, $S(q)$, pour $q \leq 17 \text{ \AA}^{-1}$. Pour des concentrations très riches en cadmium ($x \geq 0.8$), la structure reste compacte et métallique (n^{bre} de coord. ~ 10) alors que $Cd_{0.5}Te_{0.5}$ garde un nombre de coordination proche de 4 à l'état liquide. Ces valeurs confirment qu'à courte distance, l'ordre caractéristique du solide persiste après la fusion. Ce qui est en contradiction totale avec les semiconducteurs de la famille III-V par exemple, pour lesquels leur nombre de coordination à la fusion est proche de 6. Ces alliages deviennent alors métalliques à l'état liquide [V.15].

³ Nous tenons également à remercier Dr. Prigent de nous avoir envoyé les données tabulées des facteurs de structure $S(q)$ des alliages Cd-Te représentés sur la figure V.2.

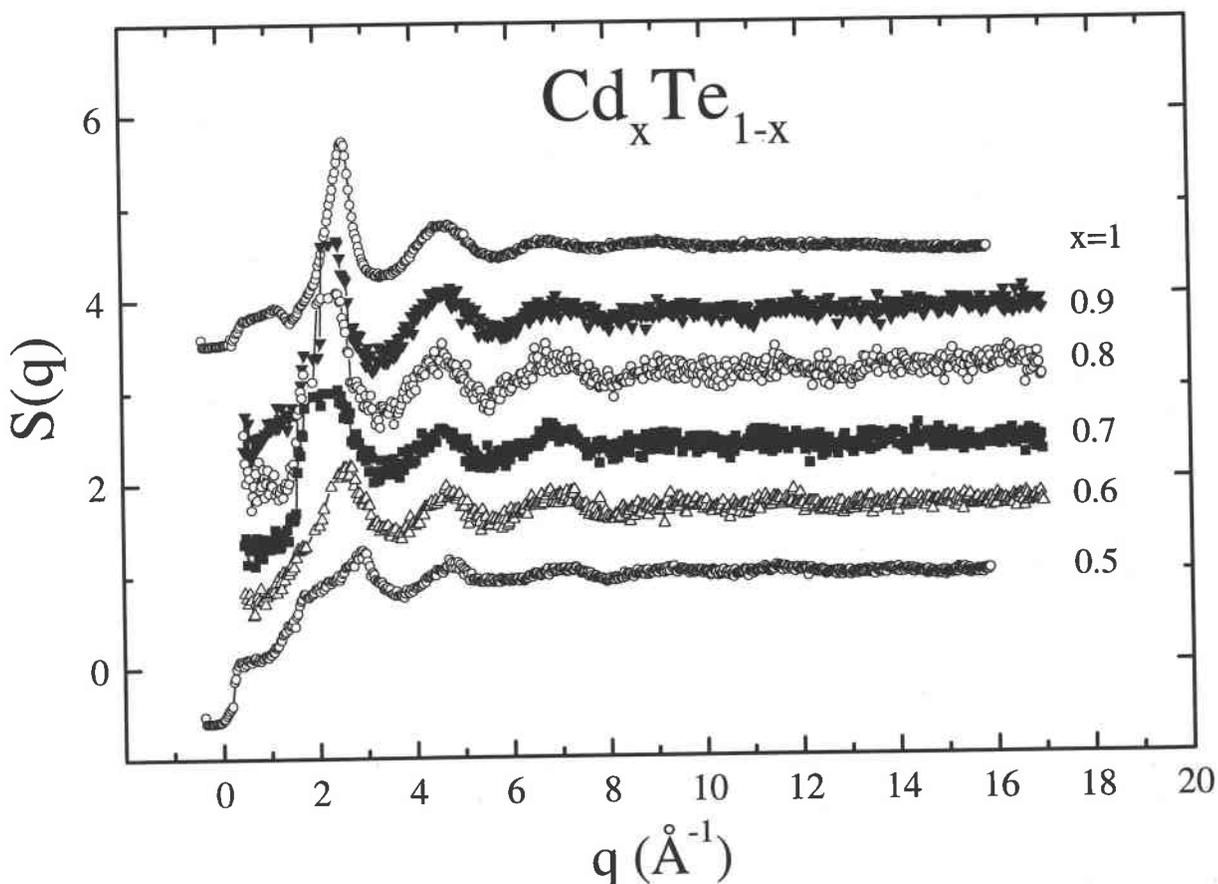


Figure V.2 : Facteurs de structure $S(q)$ de l'alliage Cd_xTe_{1-x} pour $0.5 \leq x \leq 1$ au-dessus de leurs températures de fusion respectives.

V.2.2 PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DE $Cd-Te$ LIQUIDE

a) Résultats expérimentaux

Pour la discussion des propriétés de transport électronique du système Cd_xTe_{1-x} liquide, il est intéressant de connaître si des électrons ou des trous prédominent dans le mécanisme de transport. A cet effet, la mesure du PTA (S), étroitement liée aux porteurs majoritaires, et celle de la résistivité électrique (ρ) ont été mesurés en fonction de la température et ce pour 21 concentrations différentes. Les résultats sont présentés sur les figures V.3 et V.4 pour la résistivité électrique et le PTA, respectivement.

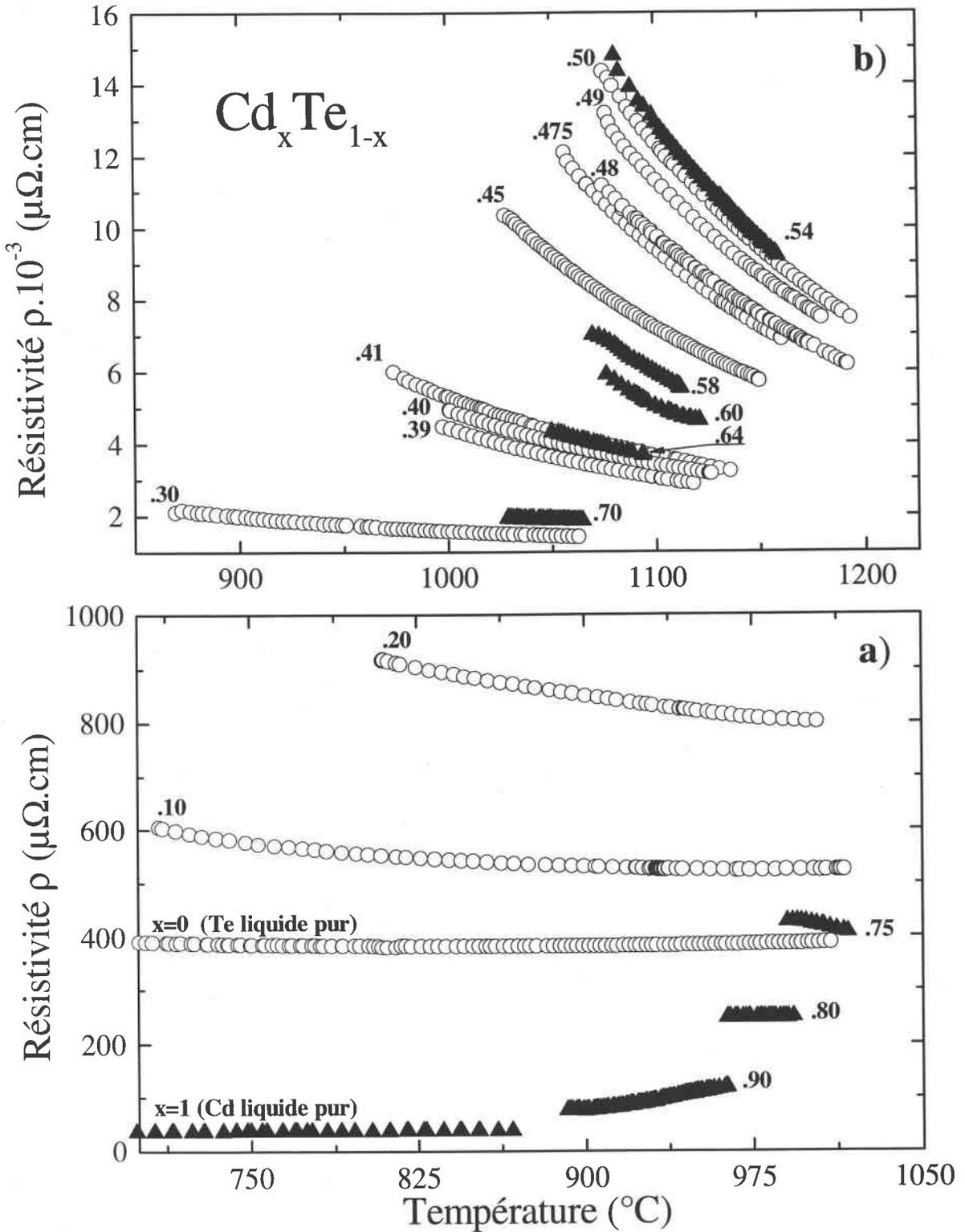


Figure V.3 : Résistivité de l'alliage liquide Cd_xTe_{1-x} en fonction de la température.

a) pour $0 \leq x \leq 0.20$ et $0.75 \leq x \leq 1$, b) pour $0.30 \leq x \leq 0.70$.

(Nous avons représenté $\rho(T)$ par des cercles vides pour les alliages riches en tellure et par des triangles pleins pour les alliages riches en cadmium).

b) Résistivité électrique

Pour les alliages riches en cadmium ($x \geq 0.8$), la résistivité est caractéristique de celle des métaux liquides ($\rho \leq 300 \mu\Omega.cm$). La résistivité augmente avec la température ($d\rho/dT > 0$) et avec la composition en tellure (Figure V.3.a). Il est à noter que pour $x = 0.8$, la résistivité est pratiquement indépendante de la température. Elle atteint une valeur de $280 \mu\Omega.cm$ à la fusion, ce qui correspond grossièrement à la limite entre le domaine métallique et semi-métallique [V.16]. Les alliages liquides $Cd_{0.9}Te_{0.1}$ et $Cd_{0.8}Te_{0.2}$ ont une structure compacte [V.10] avec un nombre de coordination (~ 10) proche de celui du cadmium pur à la fusion. Dans ce domaine de concentrations, nous avons un comportement de *type métallique* (domaine de faible diffusion) où l'approximation de Boltzmann reste valable.

Pour les alliages riches en tellure ($0 \leq x \leq 0.20$), la résistivité décroît avec la température ($d\rho/dT < 0$) mais augmente avec la teneur en cadmium. La résistivité varie plus lentement à haute température (elle augmente même à partir de $850^\circ C$ pour le tellure pur). On a un comportement de *type semi-métallique* (domaine de forte diffusion) où la densité d'états au niveau de Fermi est beaucoup plus faible que pour les électrons libres (*NFE*). Il est suggéré que le libre parcours moyen des porteurs de courant dans cette région est très petit, de l'ordre des distances interatomique ($L \cong a$), si bien que le processus de conduction ne peut pas être décrit par l'équation de Boltzmann.

Pour $0.30 \leq x \leq 0.75$, la dépendance en température de la résistivité ($d\rho/dT < 0$) devient beaucoup plus importante à mesure que l'on se rapproche de la composition équiatomique (Figure V.3.b). La résistivité augmente avec la teneur en cadmium jusqu'à $x = 0.54$ avec un maximum de $\rho = 13000 \mu\Omega.cm$ à $1100^\circ C$. A cette

composition, la dépendance en température de la résistivité est la plus importante. Il peut être considéré qu'un gap de conductivité, ΔE_G , caractéristique des semiconducteurs solides, se maintient à l'état liquide. A notre connaissance, seules les mesures de la résistivité électrique autour de la composition équiatomique ont été mesurées (Glazov *et coll.* [V.20]). La résistivité obtenue à $x = 0.50$ correspond, dans un faible intervalle de températures, à nos mesures effectuées à $x = 0.48$. Or le faible point de fusion mesuré par ces auteurs ($\sim 1050^\circ\text{C}$) nous fait penser que la composition équiatomique n'a pas été atteinte ($\sim 1098^\circ\text{C}$ [V.6]).

c) PTA

Pour les concentrations comprises entre $x = 0$ et 0.50 , le PTA (S) est positif et diminue avec la température ($dS/dT < 0$). Le PTA, qui est grand par rapport aux métaux et alliages métalliques, augmente avec la composition en cadmium et ce jusqu'à $x = 0.45$ (Figure V.4.a). On observe une valeur maximale de S d'environ $120 \mu\text{V/K}$ à 1050°C . A partir de cette composition ($x = 0.45$), le PTA diminue avec la teneur en cadmium. On assiste alors à une 'transition $p-n$ ' entre $0.50 \leq x \leq 0.54$, où S change rapidement de signe et de pente. Entre $0.54 \leq x \leq 1$, le PTA est négatif (Figure V.4.b) et le minimum est atteint à $x = 0.60$. La dépendance en température du PTA, qui est positive ($dS/dT > 0$) entre 0.54 et 0.60 , devient négative ($dS/dT < 0$) à $x = 0.64$ et ce jusqu'au cadmium pur ($x = 1$). Pour des compositions riches en cadmium ($0.80 \leq x \leq 1$), le PTA est faible, dans tout l'intervalle de températures étudié, caractéristique des métaux et alliages métalliques liquides.

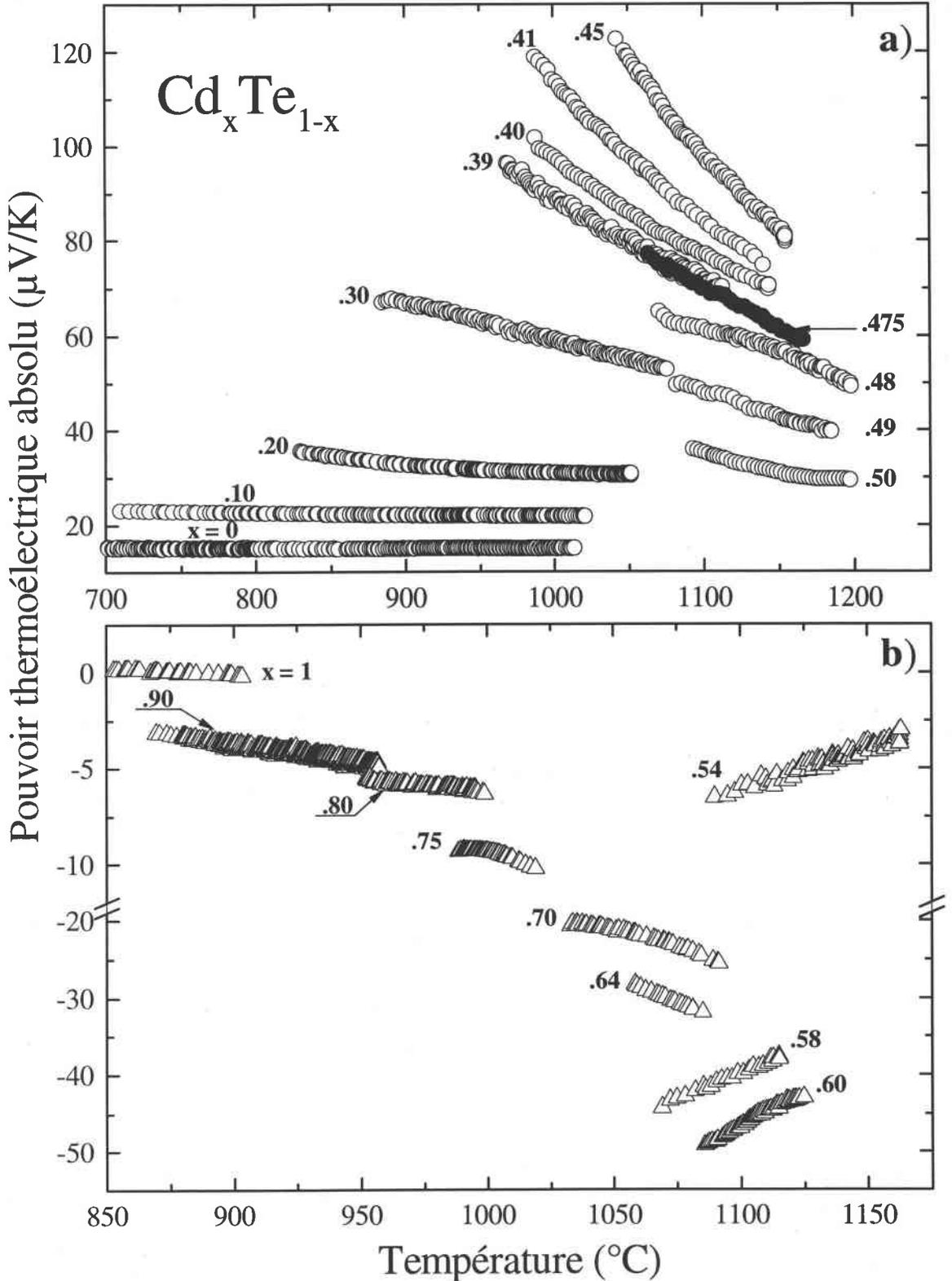


Figure V.4 : PTA de l'alliage liquide $\text{Cd}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la température.

a) pour $0 \leq x \leq 0.50$ (alliages riches en tellure),

b) pour $0.54 \leq x \leq 1$ (alliages riches en cadmium).

Nous avons illustré sur la figure V.5, la résistivité et le PTA en fonction de la concentration en cadmium pour des températures constantes ainsi que 30°C au dessus du liquidus.

Sur la figure V.5.(a), on observe un pic étroit centré entre $0.50 \leq x \leq 0.54$. La valeur maximale est de l'ordre de $10^4 \mu\Omega.cm$ à 1100°C, ce qui est très important en comparaison avec les métaux liquides où celle-ci ne dépasse que rarement $10^2 \mu\Omega.cm$. Un excès de cadmium ou de tellure ($\Delta x \approx 0.1$) par rapport à la composition équiatomique entraîne une rapide diminution de la résistivité. On observe que le maximum de la résistivité est atteint pour une composition différente de celle du composé équiatomique. A cause de la pression de vapeur élevée du cadmium liquide, il n'est pas exclu que la composition ne soit pas constante tout au long de l'expérience. Néanmoins les mesures ont été répétées trois fois et donnent exactement les mêmes valeurs pour la résistivité électrique (ρ) ainsi que pour le PTA (S).

Sur la figure V.5.(b), on observe la 'transition p-n' où S change brusquement de signe, de positive ($S > 0$) dans la région riche en tellure, à négative ($S < 0$) du côté riche en cadmium. A 1100°C, on observe un maximum à $x = 0.45$ ($S = + 99 \mu V/K$) et un minimum à $x = 0.60$ ($S = - 46 \mu V/K$). Il était ainsi légitime de décrire l'alliage autour de la composition équiatomique comme étant un semiconducteur liquide [V.13].

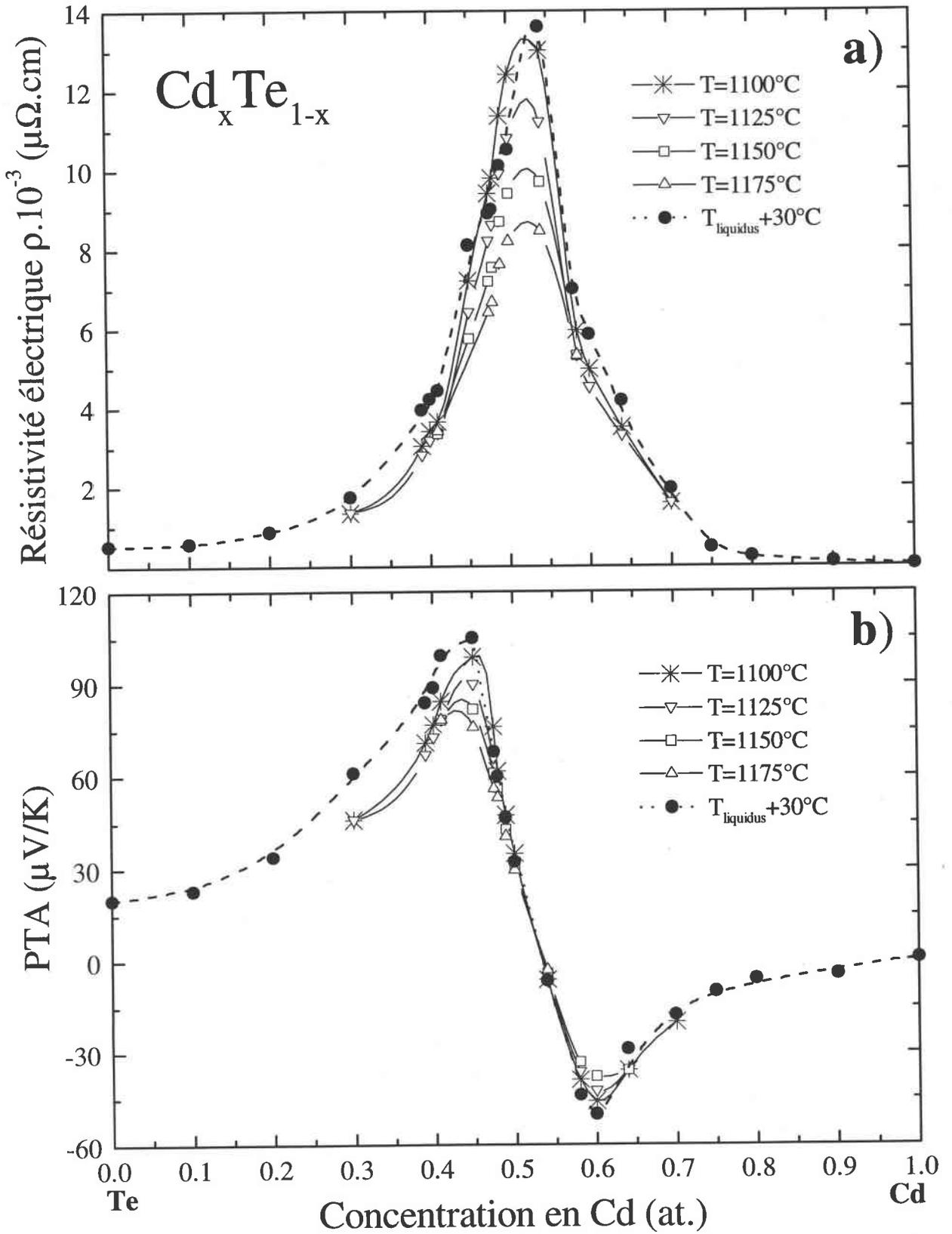


Figure V.5 : Résistivité électrique (a) et PTA (b) de l'alliage liquide $\text{Cd}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la concentration en cadmium pour différentes températures.

V.2.3 INTERPRÉTATION THÉORIQUE

Pour interpréter nos résultats expérimentaux, nous nous sommes référés aux trois régimes de conductivité (métallique, semi-métallique et non-métallique) souvent utilisés dans la littérature (Cutler [V.16]). Pour une conductivité électrique supérieure à $3000 (\Omega.cm)^{-1}$ (régime de faible diffusion), nous avons étudié le système *Cd-Te* liquide par le formalisme de Faber-Ziman [V.11]. Pour des conductivités beaucoup plus faibles ($300 \leq \sigma \leq 3000 (\Omega.cm)^{-1}$), nous avons appliqué le modèle du pseudogap développé par Mott [V.12] (régime de forte diffusion). Enfin pour les concentrations proches de la composition équiatomique ($\sigma \leq 300 (\Omega.cm)^{-1}$), nous avons utilisé le modèle d'Enderby et Barnes [V.13] développé pour expliquer les propriétés des semiconducteurs liquides à gap réel.

a) Régime de faible diffusion ($\sigma \geq 3000 (\Omega.cm)^{-1}$)

Du côté riche en cadmium ($x \geq 0.8$), le coefficient de température de la conductivité est négatif ($d\sigma/dT < 0$). Nous sommes dans le domaine métallique ($\sigma \geq 3000 (\Omega.cm)^{-1}$) et l'approximation de Boltzmann est valable. Nos calculs ont donc été effectués en utilisant le formalisme de la matrice t en fonction des déphasages avec les échanges de Slater puis de Kohn-Sham (§ CH.I). Ne pouvant disposer de facteurs de structure partiels expérimentaux, l'arrangement atomique est interprété par le modèle des sphères dures. Les valeurs théoriques de la résistivité et du PTA comparés aux valeurs expérimentales sont présentés dans le tableau V.1 à 960°C . On observe que pour le PTA, les valeurs calculées sont en excellent accord avec l'expérience. L'écart n'excède pas $1 \mu\text{V/K}$. Un important décalage subsiste pour

la résistivité électrique où les calculs théoriques sous-estiment les valeurs expérimentales d'un facteur 2 pour $x=0.9$ et 3 pour $x=0.8$.

$\text{Cd}_x\text{Te}_{1-x}$ $T=960^\circ\text{C}$	Kohn-Sham $x=0.9$	Slater $x=0.9$	Expérience $x=0.9$	Kohn-Sham $x=0.8$	Slater $x=0.8$	Expérience $x=0.8$
Résistivité ($\mu\Omega.cm$) [σ ($\Omega.cm$) ⁻¹]	51.0 [19600]	55.6 [17980]	115.5 [8660]	72.9 [13720]	93.5 [10700]	247.6 [4040]
PTA ($\mu\text{V/K}$)	-4.4	-4.3	-4.9	-6.4	-7.1	-5.8

Tableau V.1 : Comparaison de la résistivité et du PTA de l'alliage liquide $\text{Cd}_x\text{Te}_{1-x}$ à 960°C pour $x=0.9$ et $x=0.8$.

Il est à noter que le calcul de la résistivité de l'alliage est effectué par rapport aux déphasages des corps purs (Cd et Te). Les paramètres nécessaires aux calculs théoriques (E_F, k_F, \dots) sont déterminés par combinaison linéaire des volumes atomiques et du nombre des électrons de conduction effectifs des corps purs. En toute rigueur, il faudrait calculer les déphasages pour chaque composition, ce qui nécessite de connaître les fonctions de distribution partielles du système *Cd-Te* liquide.

b) Régime de forte diffusion ($300 \leq \sigma \leq 3000 (\Omega.cm)^{-1}$)

Les alliages liquides qui ont une conductivité comprise entre $300 \leq \sigma \leq 3000 (\Omega.cm)^{-1}$ obéissent à la statistique de Fermi-Dirac. En ce sens, ce sont des métaux liquides. Une des raisons de leur classification en tant que semiconducteur liquide (à l'époque) est que dans de nombreux cas, ils ont une forte augmentation de la conductivité avec la température ($d\sigma/dT > 0$), par opposition aux métaux liquides où σ diminue avec la température. Les théories basées sur la

forte diffusion, où le libre parcours moyen est petit, semblent être applicables. Dans le domaine de diffusion, la conductivité est donnée par [V.12] :

$$\sigma \cong A \{n(E_F)\}^2 \quad \text{V.1}$$

où $n(E_F)$ est la densité d'états à l'énergie de Fermi (E_F) et A une constante qui dépend du nombre d'électrons de conduction et des distances interatomiques :

$$A = 2\pi \frac{e^2 \hbar^3 L}{m^2} \quad \text{V.2}$$

Nous supposons que le libre parcours moyen (L) est de l'ordre de la distance interatomique : $L \approx a_{CdTe}$. La valeur a_{CdTe} pour l'alliage $CdTe$ liquide est de 2.85 Å à 1100°C [V.10]. Nous pouvons alors déterminer approximativement les valeurs de $n(E_F)$ à l'aide des valeurs expérimentales de la conductivité électrique. On s'aperçoit (Figure V.6.a) que la densité d'états diminue de chaque côté du diagramme de phase à l'approche de la composition équiatomique. La diminution du nombre d'électrons de conduction peut être étroitement liée à la formation de liaisons covalentes entre les ions Cd et Te. Un pseudogap apparaît ainsi dans la densité d'états près de E_F lorsque l'on se rapproche de la composition équiatomique.

Le PTA, dans le régime de diffusion, est donnée par la relation suivante [V.12] :

$$S \cong -\frac{\pi^2}{3|e|} k_B^2 T \left\{ \frac{2}{n(E_F)} \frac{dn(E_F)}{dE} \right\} \quad \text{V.3}$$

En utilisant les valeurs expérimentales de S et les valeurs de $n(E_F)$ déduites de l'équation V.1, nous pouvons estimer $dn(E_F)/dE$ à l'énergie de Fermi (Figure V.6.b). La dépendance en composition de $dn(E_F)/dE$ est différente de celle estimée à partir du modèle de l'électron presque libre (NFE). Ce qui suggère qu'un profond pseudogap se développe dans la densité d'états proche de la composition équiatomique.

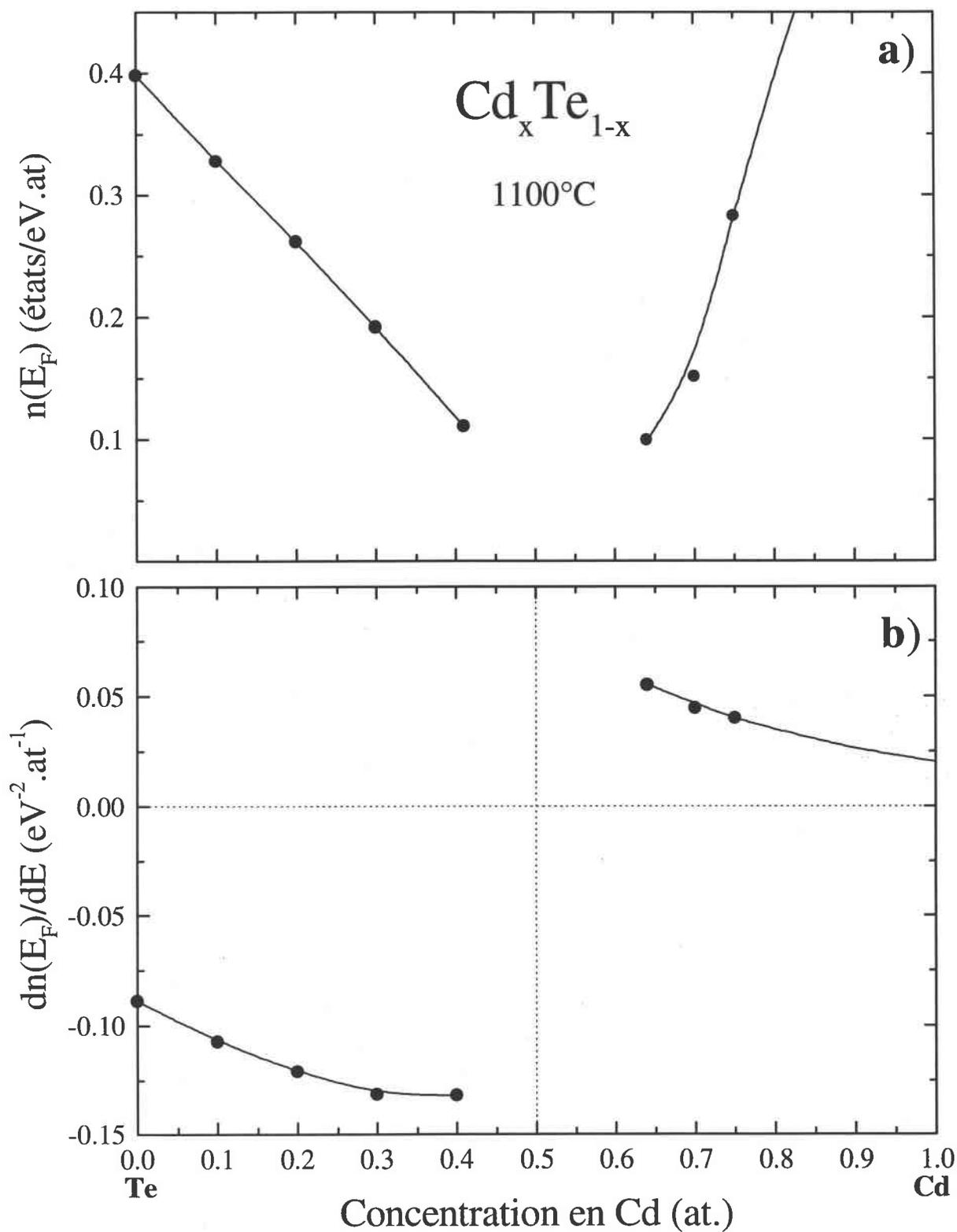


Figure V.6 : (a) Représentation de la densité d'états à E_F déduit de l'équation V.1 et (b) de $dn(E_F)/dE$ de l'alliage liquide $\text{Cd}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la concentration en cadmium à 1100°C .

L'origine '*chimique*' du pseudogap reflète la tendance du cadmium à être coordonné au tellure et vice-versa (hétérocoordination [V.13]). Particulièrement si les deux éléments sont caractérisés par des électronégativités différentes. Le modèle du pseudogap, développé par Mott [V.12], est associé à la localisation des électrons où le nombre de porteurs de charges diminue à l'approche de la composition stœchiométrique.

Sur la figure V.7 nous avons schématisé la densité d'états, $n(E)$, en fonction de l'énergie. Lorsque la composition de l'alliage varie d'une composition riche en tellure vers une composition riche en cadmium, le niveau de Fermi (E_F) se déplace de gauche à droite du pseudogap comme indiqué sur la figure V.7. Ce déplacement de E_F explique le changement de signe du PTA, de positif pour les alliages riches en tellure ($S > 0$, $dn(E_F)/dE < 0$) à négatif pour les alliages riches en cadmium ($S < 0$, $dn(E_F)/dE > 0$). A l'approche de la composition équiatomique, E_F se déplace vers le minimum de la densité d'état (ou vers une densité nulle s'il existe un gap). Le PTA est nul quand $dn(E_F)/dE = 0$.

A un niveau qualitatif et semi-quantitatif, ce modèle permet de décrire les propriétés électroniques des alliages liquides caractérisés par une conductivité électrique comprise entre 300 et 3000 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹.

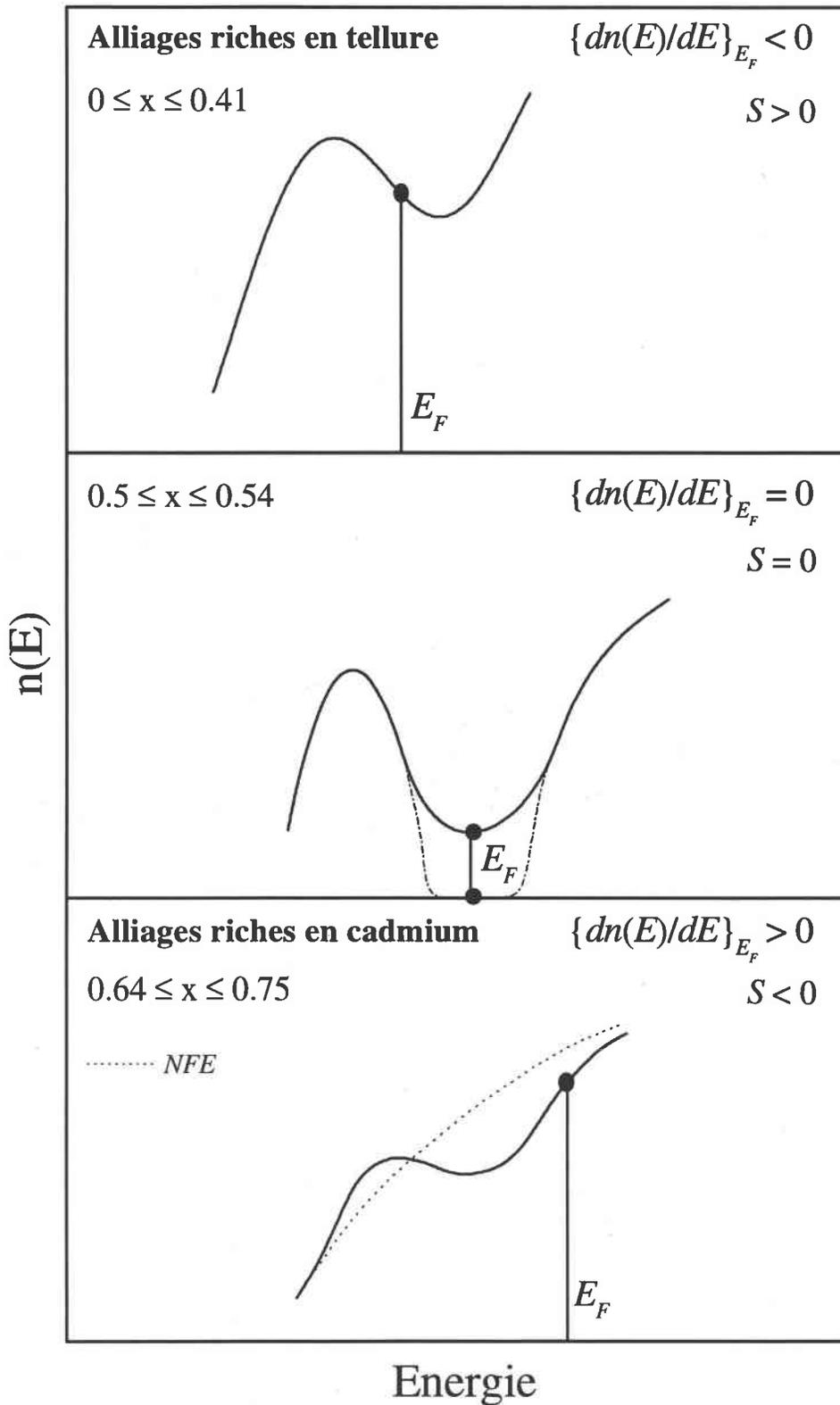


Figure V.7 : Représentation schématique de la densité d'états $n(E)$ en fonction de l'énergie dans le modèle du pseudogap (régime de forte diffusion).

c) **Étude des semiconducteurs liquides** ($\sigma \leq 300 (\Omega.cm)^{-1}$)

La rapide diminution de σ à l'approche de la composition équiatomique indique une forte tendance à un ordre chimique pour le système *Cd-Te* liquide. La 'transition *p-n*' traduit une grande interaction entre les atomes des éléments II et VI, présentant un caractère ionique dans les énergies de liaisons. L'ionicité de ces liaisons limite la délocalisation des électrons et contribue aux propriétés semiconductrices [V.13]. En accord avec les études structurales [V.9-10] et théorique [V.22] de l'alliage liquide *Cd-Te*, le gap de conductivité ΔE_G varie en fonction de la composition et de la température. Nous allons donc traiter la valeur de ΔE_G comme un paramètre tel qu'il est décrit par Okada *et coll.* [V.24].

Pour les alliages binaires, Enderby et Barnes [V.13] ont introduit un modèle phénoménologique, basé sur les expressions de Kubo-Greenwood [V.17-18], pour décrire le comportement des semiconducteurs liquides. Ce modèle s'applique tout particulièrement aux compositions proches de la 'transition *p-n*' où l'approximation de Boltzmann n'est plus valable. Une approche empirique conduit à une représentation de la dépendance en énergie de la conductivité sous la forme suivante (§ CH.II) :

$$\sigma(E) = \begin{cases} a_c (E - E_C)^\nu & E \geq E_C \\ a_v (E_V - E)^\nu & E \leq E_V \\ 0 & E_V \leq E \leq E_C \end{cases} \quad \text{V.4}$$

où a_v et a_c sont les coefficients de la conductivité dépendant de l'énergie pour les trous et les électrons. Les énergies caractéristiques E_V et E_C sont définies comme les limites des bords de conductivités de la bande de valence et de conduction respectivement. ν est un paramètre déterminé empiriquement. En utilisant ces

équations dans les formules de Kubo-Greenwood (équations **II.1** et **II.2**), on peut estimer les dépendances en compositions de σ et de S pour différentes valeurs de gap de conductivité ($\Delta E_G = E_C - E_V$). Nous nous sommes basés sur le modèle ambipolaire développé par Ozols [V.14] (§ Annexe II.2) pour déterminer les paramètres ajustables. Le minimum de la conductivité électrique à la composition $x = 0.54$ est corrélé à la valeur de gap la plus importante. Pour simplifier nos calculs, nous posons $a_C / a_V = 1$, et $\nu = 1$ (bandes paraboliques)¹. Les valeurs de a_V et a_C peuvent alors être estimées à partir des données expérimentales de σ et S . Les valeurs obtenues sont $a_V = a_C = 910 (\Omega.cm.eV)^{-1}$ à 1100°C.

Pour clarifier nos résultats, l'origine des énergies est prise sur la bande de valence (E_V) pour la région riche en tellure (Figure V.8), et sur la bande de conduction (E_C) pour la région riche en cadmium (Figure V.9). Nous avons ainsi représenté la dépendance de $\sigma(E_F - E_V)$ et $S(E_F - E_V)$ sur la figure V.8 et $\sigma(E_F - E_C)$ et $S(E_F - E_C)$ sur la figure V.9 à 1100°C. La position de $E_F - E_V$ (ou $E_F - E_C$) est déterminée par l'ajustement des valeurs expérimentales (cercles) sur les courbes théoriques déduites des formules d'Ozols (traits pleins). Les valeurs expérimentales de σ et S montrent un gap de conductivité maximal pour $Cd_{0.54}Te_{0.46}$. A cette composition, on obtient $\Delta E_G = 0.20$ eV et $E_F - E_V = 0.1046$ eV.

¹ Si l'on ignore les queues de bandes : $n(E) \propto \sigma^{1/2} \propto E^{1/2}$ aux bords des bandes de conductivités.

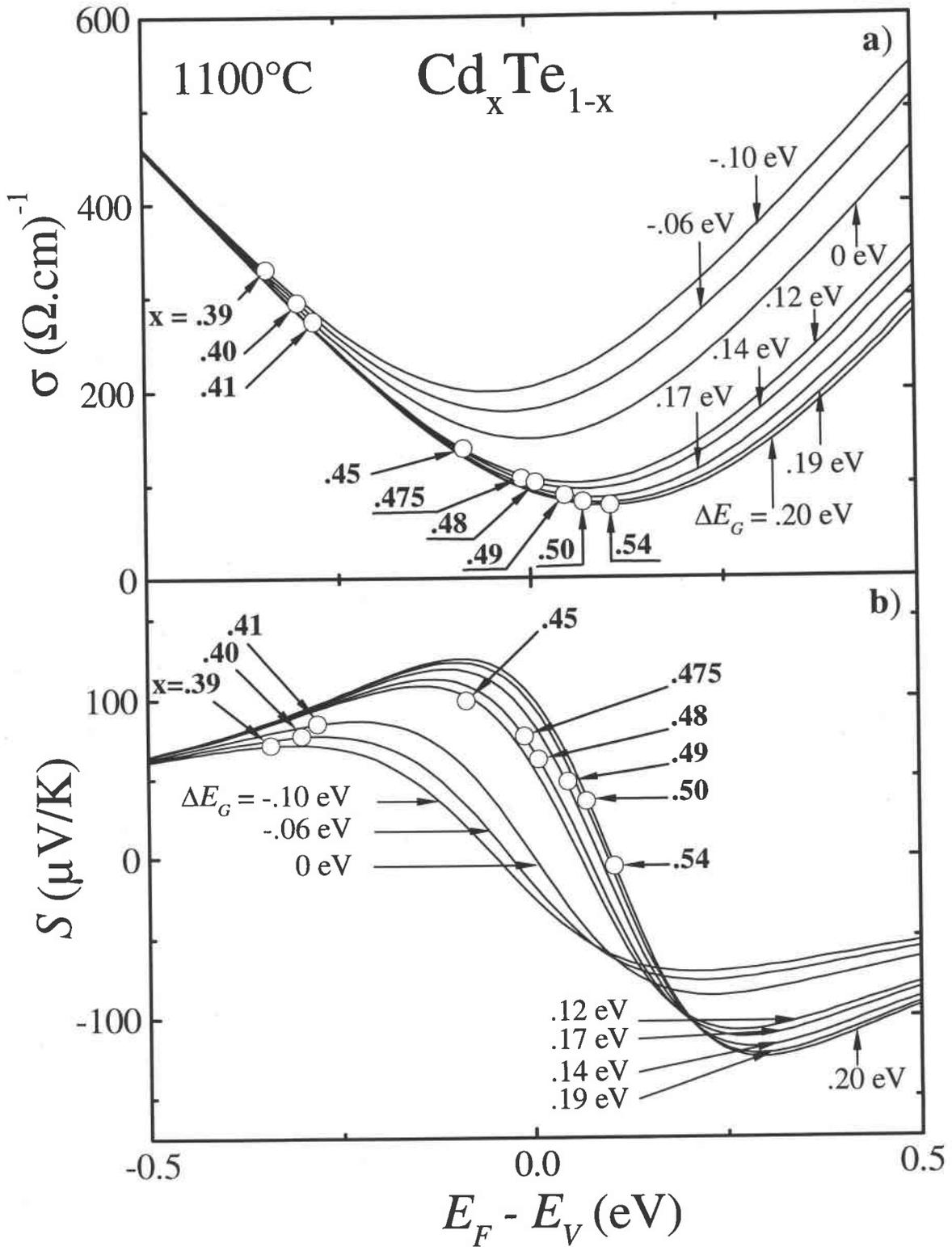


Figure V.8 : Variation de σ (a) et de S (b) en fonction de $E_F - E_V$ pour différentes valeurs de ΔE_G avec $a_v = a_c = 910 (\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{eV})^{-1}$. Les cercles correspondent aux valeurs expérimentales à 1100°C .

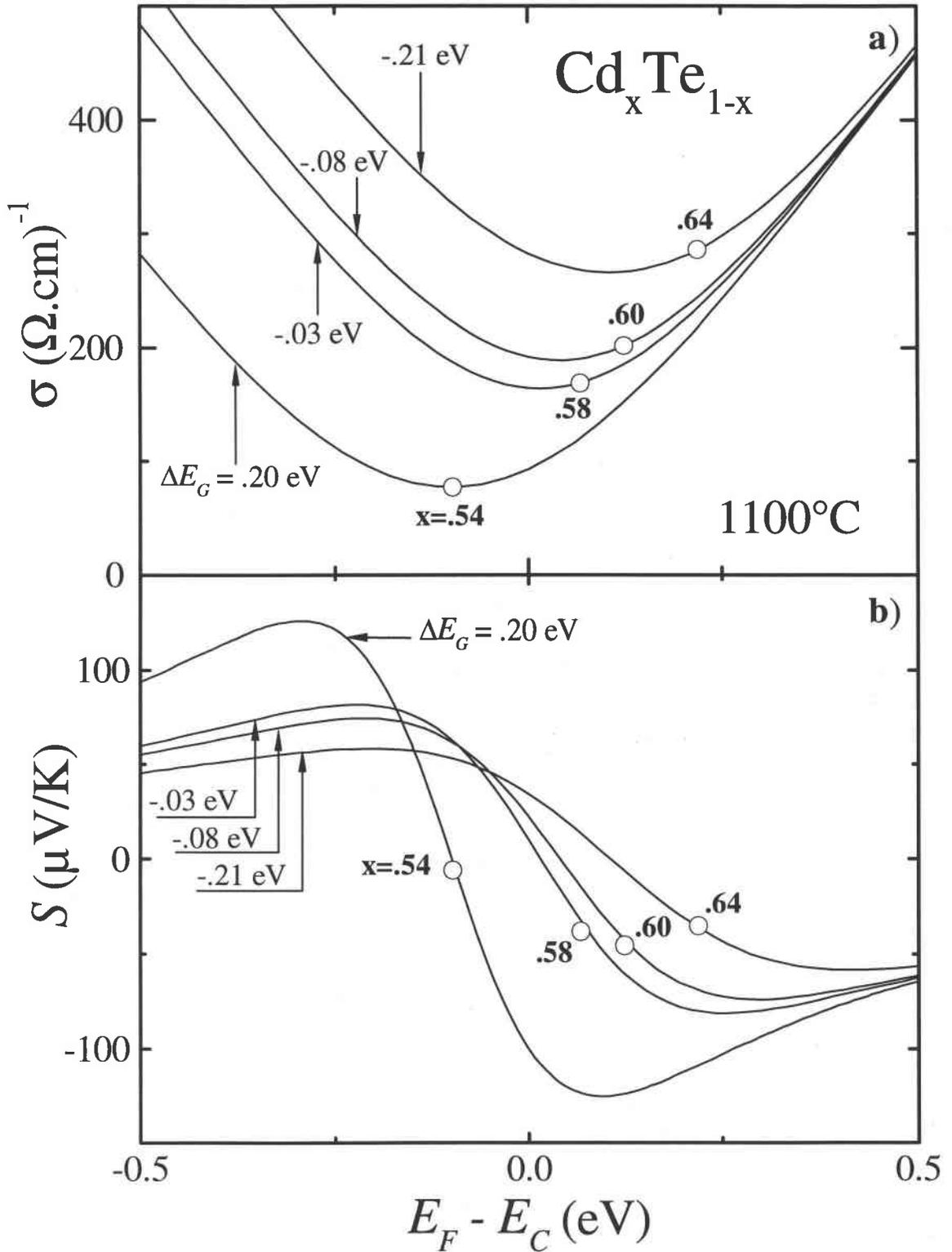


Figure V.9 : Variation de σ (a) et de S (b) en fonction de $E_F - E_C$ pour différentes valeurs de ΔE_G avec $a_v = a_c = 910 (\Omega.cm.eV)^{-1}$. Les cercles correspondent aux valeurs expérimentales à 1100°C .

Sur la figure V.10, nous avons tracé S en fonction de σ . Par ce modèle, la corrélation qui peut exister entre l'expérience et la théorie, à la 'transition $p-n$ ', peut être satisfaite avec un gap réel de conductivité $\Delta E_G \cong 0.20$ eV à 1100°C (nous supposons que la 'transition $p-n$ ' se produit dans un intervalle de concentration suffisamment petit de telle sorte que la variation de ΔE_G puisse être négligée). Il est à noter que pour de nombreux semiconducteurs liquides, la largeur de gap ΔE_G varie dans un intervalle compris entre 0 et 0.5 eV [V.13].

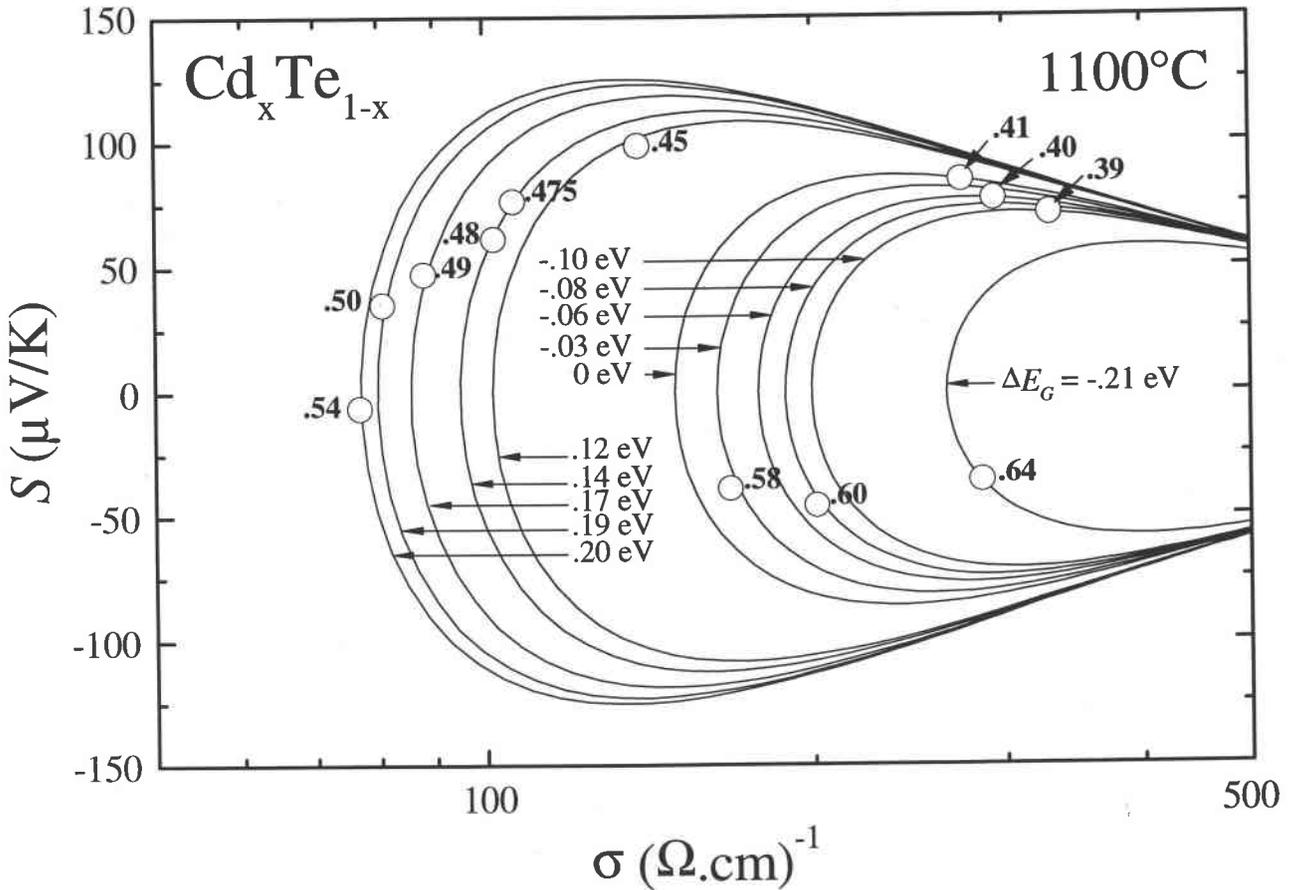


Figure V.10 : Représentation de S en fonction de σ pour différentes valeurs de gap ΔE_G avec $a_v = a_c = 910 (\Omega\cdot\text{cm}\cdot\text{eV})^{-1}$. Les cercles correspondent aux valeurs expérimentales à 1100°C .

Sur la figure V.11, nous présentons le gap de conductivité ($\Delta E_G = E_C - E_V$) et la position de E_F par rapport à E_V à 1100°C en fonction de la concentration en cadmium. On remarque que ΔE_G se referme plus rapidement du côté riche en cadmium. Pour les alliages Cd_xTe_{1-x} avec $0.39 \leq x \leq 0.41$ et $0.58 \leq x \leq 0.64$, ΔE_G est négatif. Il y a un recouvrements des bandes de valence et de conduction qui forme un pseudogap (zone hachurée). Les alliages proches de la composition équiatomique sont semiconducteurs bien au-delà de leur température de fusion respective. En effet, pour $x = 0.54$, nous avons calculé le gap de conductivité à 1150°C et l'on obtient $\Delta E_G = 0.14$ eV (cercle plein) et $E_F - E_V = 0.1040$ eV (triangle plein).

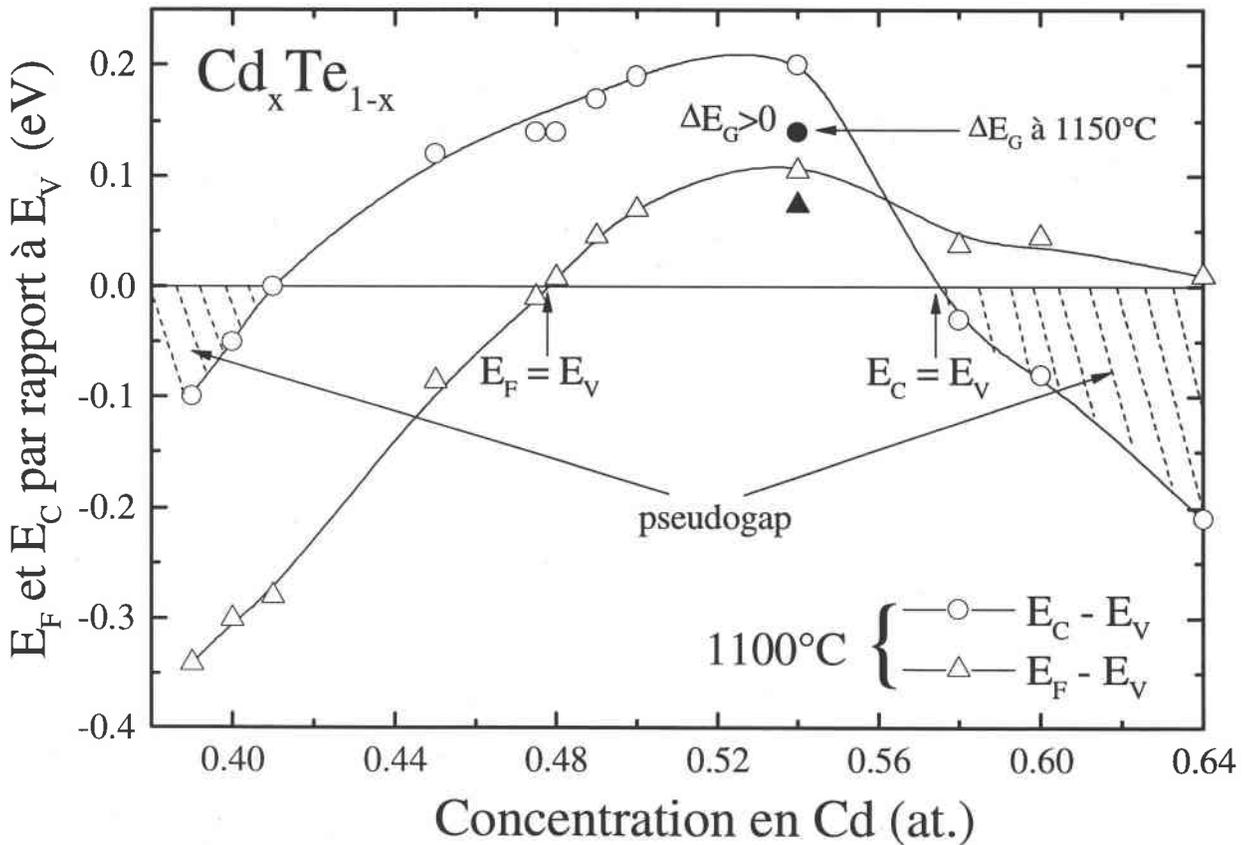


Figure V.11 : Variation, à 1100°C, de ΔE_G en fonction de la composition et de E_F par rapport à E_V à l'intérieur du gap (ou pseudogap) pour l'alliage liquide Cd_xTe_{1-x} proche de la composition équiatomique. $a_v = a_c = 910 (\Omega.cm.eV)^{-1}$.

Sur la figure V.12, nous schématisons (déduite de la figure précédente) la variation de la largeur du gap (ΔE_G) ainsi que la position de l'énergie de Fermi (E_F) entre les alliages liquides $\text{Cd}_{0.39}\text{Te}_{0.61}$ et $\text{Cd}_{0.64}\text{Te}_{0.36}$. La valeur positive de ΔE_G , proche de la composition équiatomique, reflète bien la formation de liaisons covalentes où ces alliages restent semiconducteurs au delà du point de fusion.

D'après les études de simulation de dynamique moléculaire de Godlevsky *et coll.* [V.22], le composé CdTe garde une conductivité de *type semiconductrice* à la fusion. Ils concluent à l'existence de chaînes de 3 à 4 atomes de tellure au point de fusion. A plus hautes températures, ces chaînes se ramifieraient (triplets) et se transformeraient en une structure plus complexe avec un nombre de coordination beaucoup plus élevé qu'à la fusion. Ce changement structural, en fonction de la température, conduit l'alliage vers une transition semiconducteur \rightarrow métal.

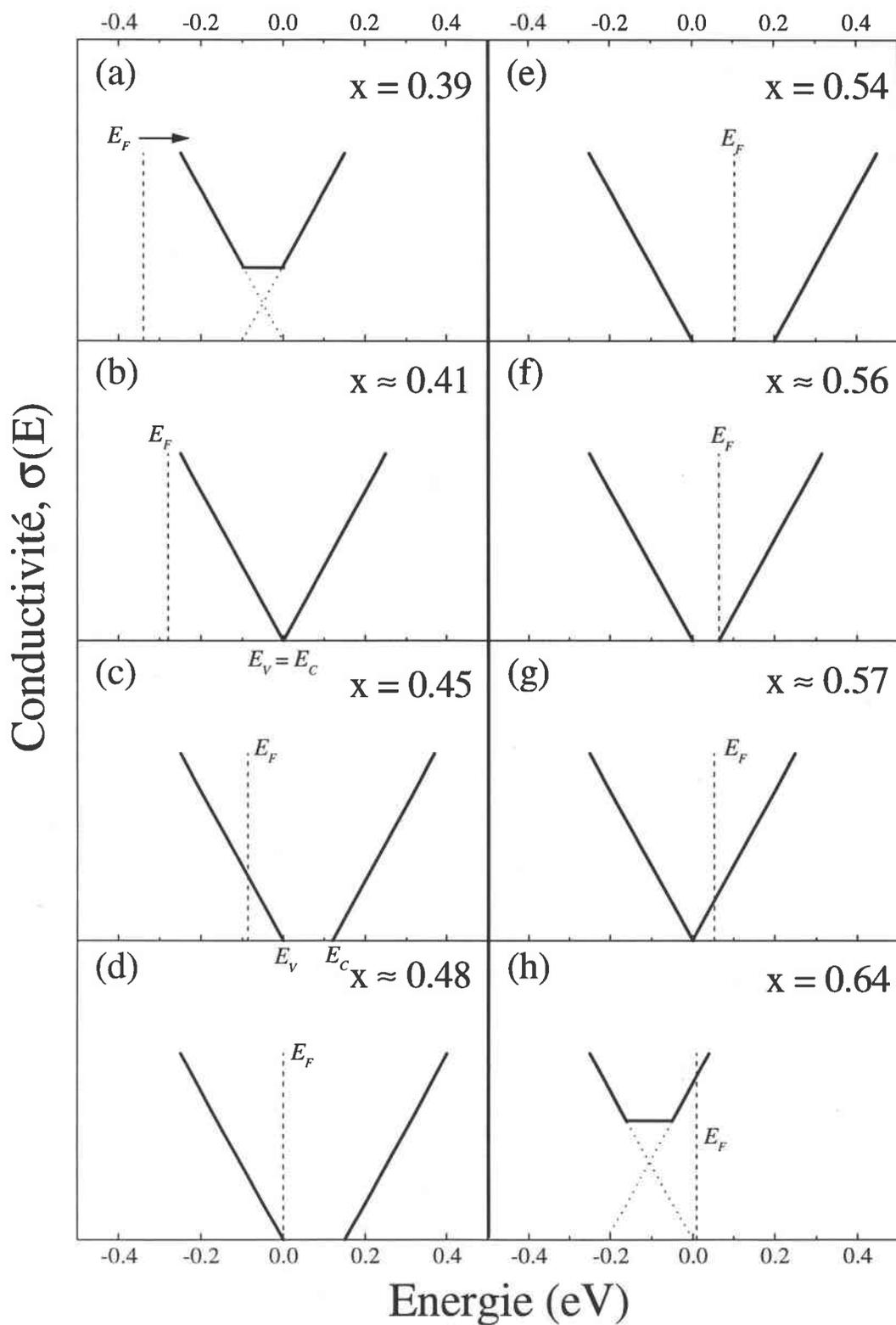


Figure V.12 : Représentation schématique de $\sigma(E)$ pour différentes compositions de l'alliage liquide $\text{Cd}_x\text{Te}_{1-x}$ à 1100°C . La variation de ΔE_G et de l'énergie de Fermi E_F par rapport à E_v peuvent être déduites d'après la figure V.11.

V.3 Zn-Te

V.3.1 CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUE

a) Diagramme de phase

Le diagramme de phase ($T - x$) représenté sur la figure V.13 est estimé à partir des données obtenues par analyse thermique différentielle (ATD). Le point de fusion maximal est celui du mélange équimolaire qui se situe à 1292°C [V.22]. Une caractéristique des systèmes II-VI est le point d'ébullition relativement bas des composés purs (Zn et Te) et du point de fusion élevé des alliages Zn-Te proche de la composition équiatomique.

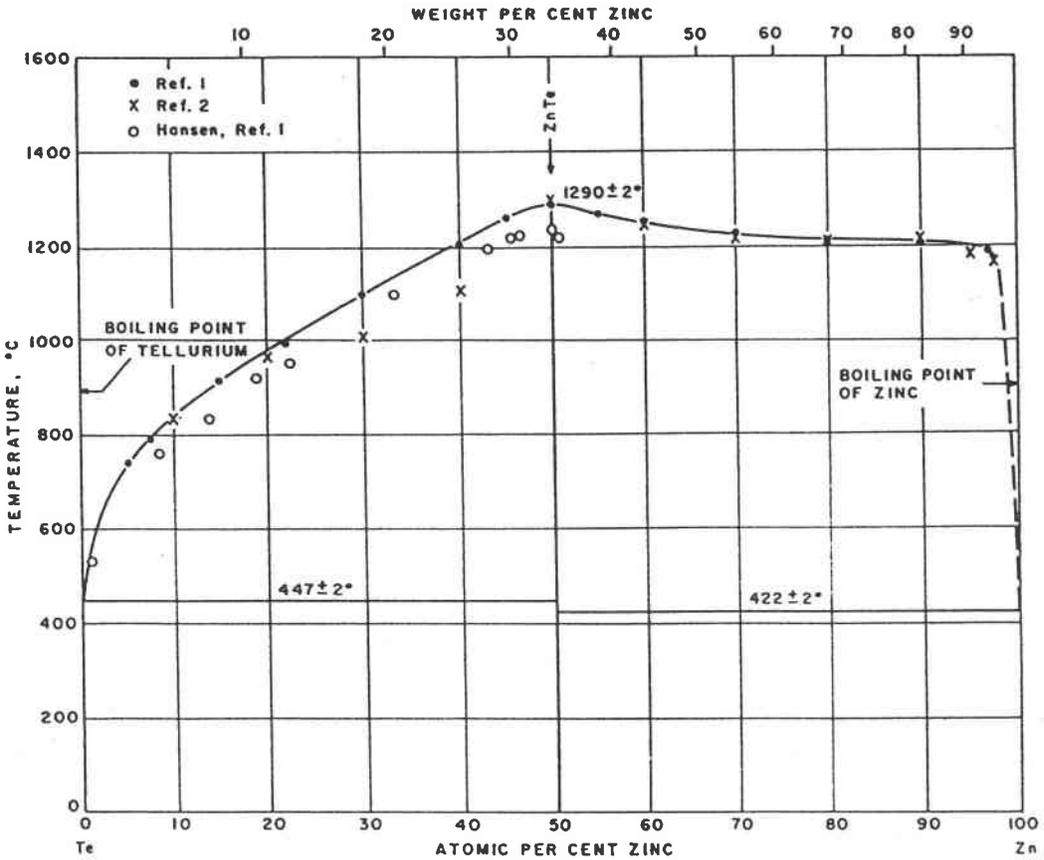


Figure V.13 : Diagramme de phase ($T - x$) du système Zn-Te .

b) Structure atomique

$Zn-Te$ (rouge à l'état solide) est un composé de la famille II-VI qui cristallise suivant la structure cubique stable du zinc blende avec une cellule unité contenant un anion et un cation (Figure V.14). Chaque atome de zinc (respectivement Te) a quatre atomes premiers voisins de tellure (respectivement Zn) distribués au sommet d'un tétraèdre régulier à travers des liaisons à caractère covalente (hybridation sp). Le gap de conductivité, à température ambiante, est de $\Delta E_G = 2.27$ eV. La structure du composé $ZnTe$ a été étudié par Gaspard *et coll.* [V.9] au delà du point de fusion. $Zn_{0.5}Te_{0.5}$ garde à l'état liquide un nombre de coordination proche de 4 et les distances et les angles de liaisons restent proche de leurs valeurs dans l'état solide.

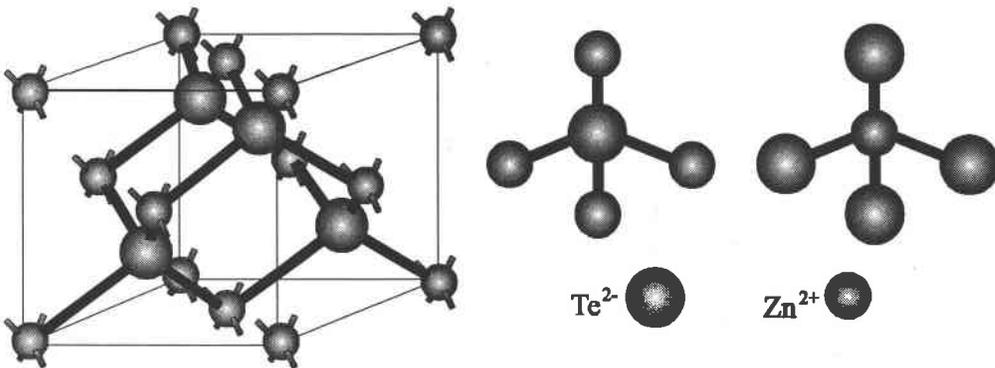


Figure V.14 : Représentation tétraédrique du composé $Zn-Te$ (structure zinc blende).

V.3.2 RÉSISTIVITÉ ET PTA DE L'ALLIAGE $Zn-Te$ LIQUIDE

Compte tenu du liquidus situé à une température supérieure à $1200^{\circ}C$ et du faible point d'ébullition du zinc ($906^{\circ}C$) et du tellure purs ($990^{\circ}C$), nous n'avons pas pu obtenir de mesure pour les alliages riches en zinc ($x > 0.52$). Avec notre dispositif expérimental, nous avons obtenus les résultats présentés sur les figures V.15 et V.16 pour la résistivité électrique et le PTA, respectivement. La résistivité électrique et le PTA de l'alliage liquide Zn_xTe_{1-x} ont été mesurés en fonction de la température entre $0 \leq x \leq 0.52$.

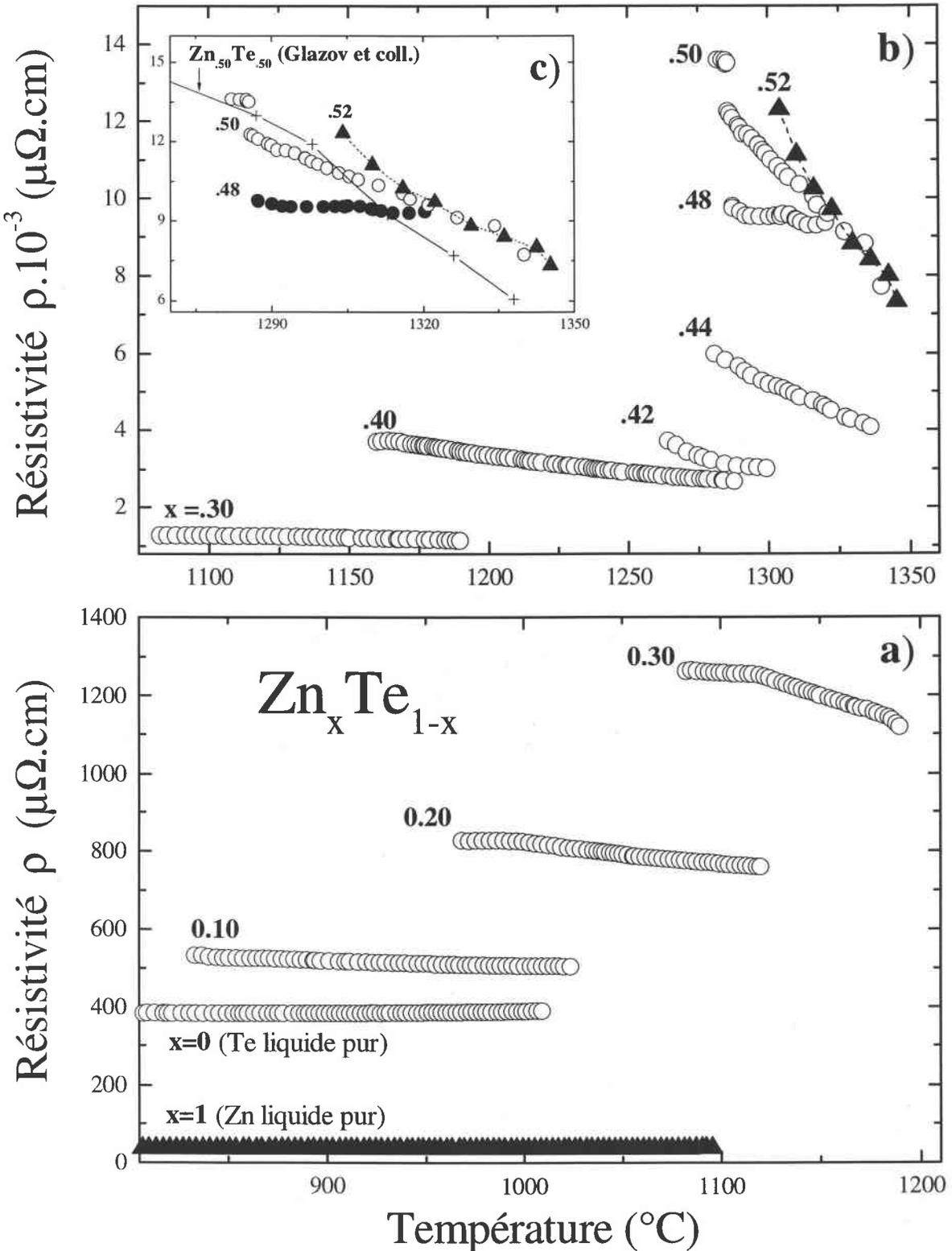


Figure V.15 : Résistivité de l'alliage liquide Zn_xTe_{1-x} en fonction de la température. a) pour $0 \leq x \leq 0.30$ et $x = 1$, b) pour $0.30 \leq x \leq 0.52$ et c) comparaison avec les mesures de Glazov [V.20] à $x = 0.50$.

a) Résistivité électrique

Dans la région riche en tellure (Figure V.15.a), la résistivité électrique diminue avec la température ($\partial\rho/\partial T < 0$) et augmente avec la concentration en zinc. Près de la composition équiatomique (Figure V.15.b), la dépendance en température et en composition de la résistivité devient plus importante. Pour $x = 0.50$, la résistivité électrique mesurée à 1300°C, est de 11000 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ($\sigma \cong 91(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$). La résistivité mesurée par Glazov *et coll.* [V.20] atteint une valeur supérieure à 11900 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. L'écart est de l'ordre de $\Delta\rho/\rho \cong 8\%$. A 1300°C, le maximum de la résistivité est atteint pour une concentration différente de celle de la composition équiatomique. Elle est obtenue pour $x = 0.52$ avec une résistivité d'environ 12300 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ($\sigma \cong 81.3(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$). A plus hautes températures, la résistivité à $x = 0.52$ diminue plus rapidement pour tendre vers les valeurs obtenues à $x = 0.50$ (Figure V.15.c). Les alliages liquides deviennent alors de meilleurs conducteurs. Pour $x > 0.52$, les mesures commencent à être très délicates à cause de la très forte pression de vapeur du zinc et du tellure. Nos mesures ont donné des résultats aléatoires que nous ne reproduirons pas dans ce mémoire. Il se pourrait qu'un gap de miscibilité se produise du côté riche en zinc qui perturbe ainsi nos mesures.

b) PTA

Pour $0 \leq x \leq 0.50$, le PTA est positif et important comparé aux métaux liquides. La variation en température du PTA est négative ($dS/dT < 0$) et augmente progressivement avec la composition en zinc. La plus forte variation en température est atteinte à $x = 0.42$. Le PTA atteint une valeur de 102 $\mu\text{V/K}$ à 1300°C. A partir de cette composition le PTA diminue brutalement avec la teneur en zinc et devient

négatif pour $x = 0.52$. On assiste alors à une 'transition $p-n$ ', où le PTA est positif du côté riche en tellure et négatif du côté riche en zinc. Par rapport au système liquide $Cd-Te$ développé au paragraphe précédent, le système liquide $Zn-Te$ a un PTA qui tends à être nul à la composition équiatomique.

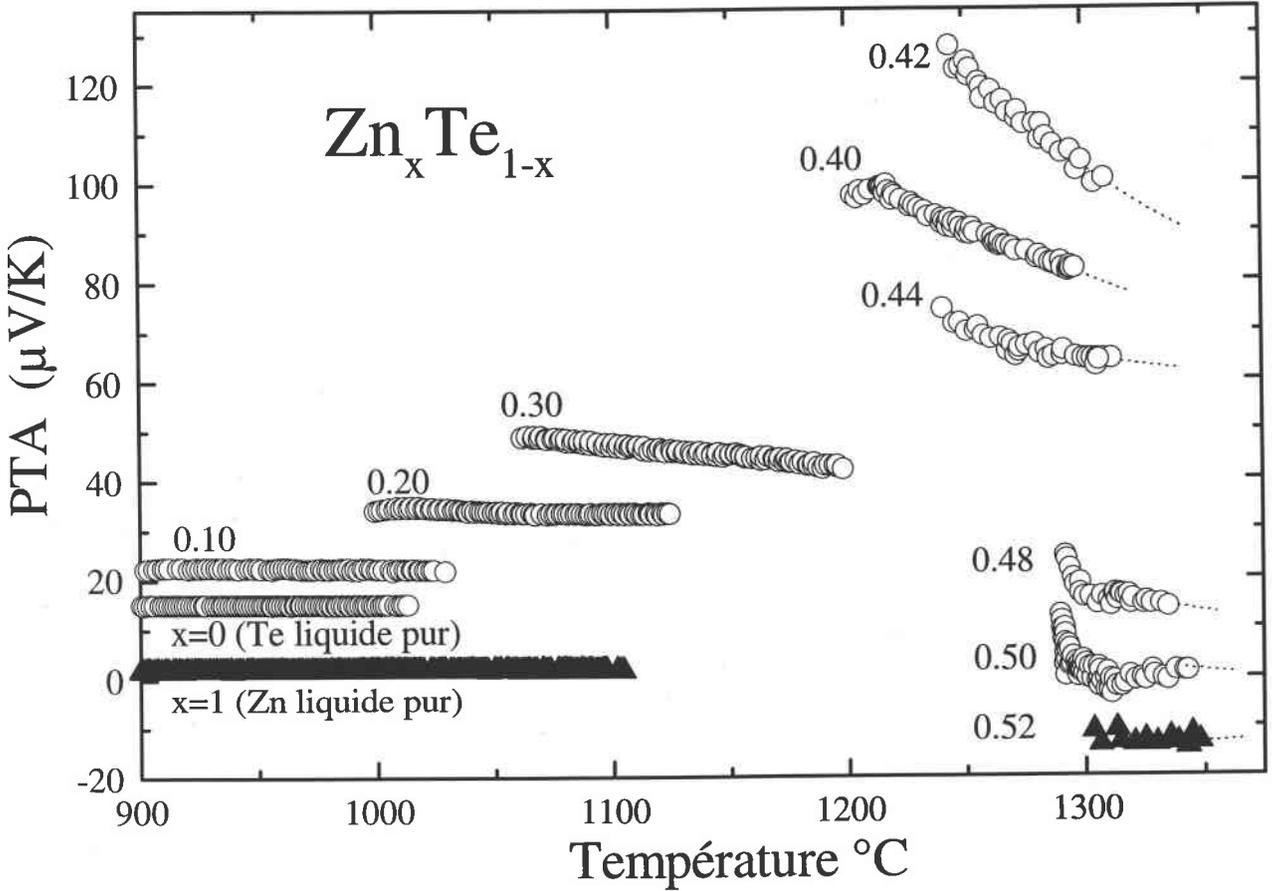


Figure V.16 : PTA en fonction de la température pour l'alliage liquide Zn_xTe_{1-x} pour $0 \leq x \leq 0.52$ et $x = 1$.

Nous représentons sur la figure V.17 la résistivité et le PTA en fonction de la concentration en zinc à 1300 $^{\circ}C$ et à 30 $^{\circ}C$ au-dessus du liquidus. L'augmentation de la résistivité électrique des alliages liquides par rapport à celle des corps purs liquides résulterait de la formation du composé $ZnTe$. Avec l'augmentation de la concentration en zinc, on peut s'attendre à une diminution du nombre de liaisons

covalentes Te-Te et à une augmentation des liaisons à caractère plus ionique Zn-Te.

La présence de ce composé limite la délocalisation des électrons qui contribue activement au caractère semiconducteur de ces alliages liquides.

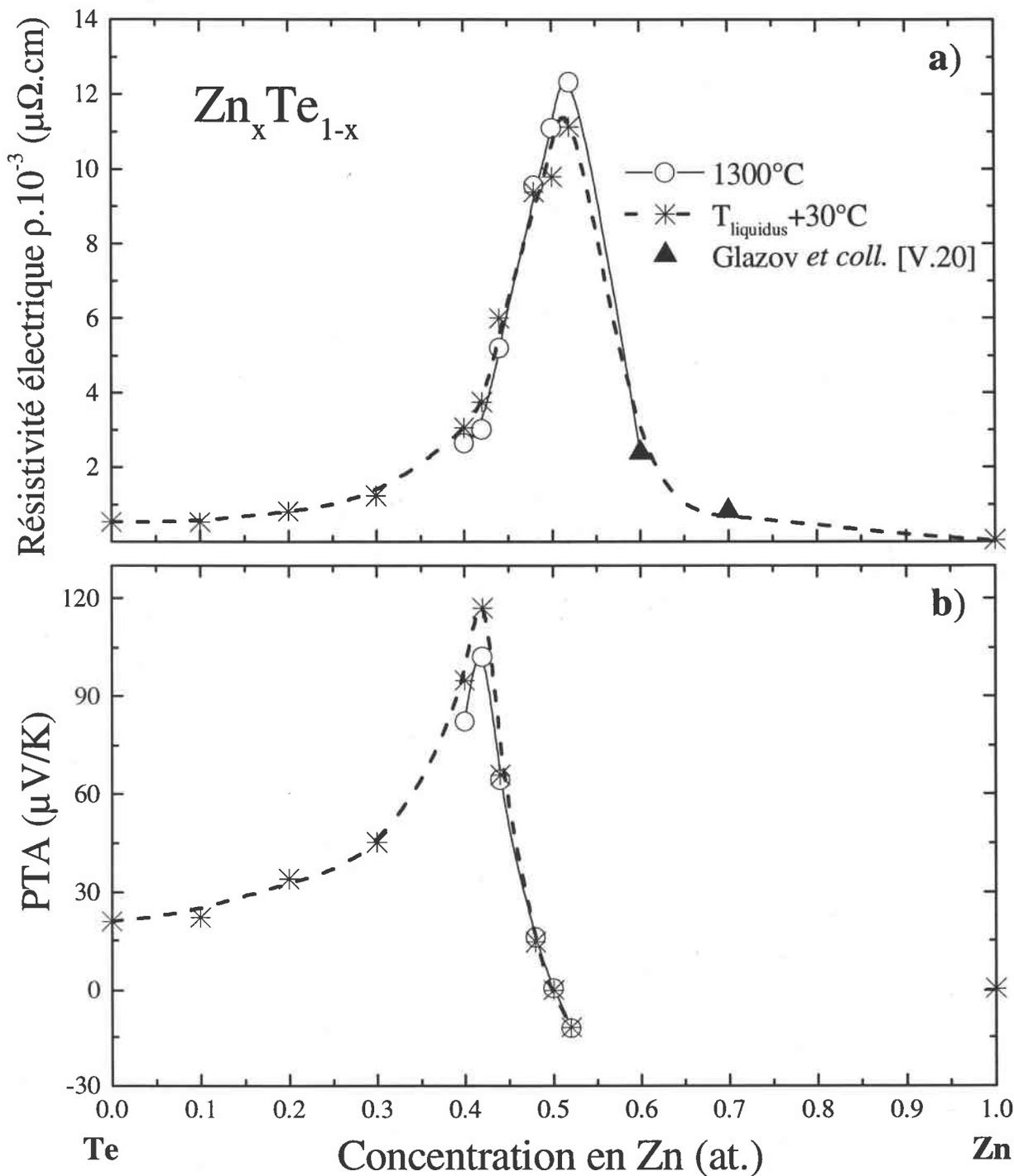


Figure V.17 : (a) Résistivité électrique et (b) PTA de l'alliage liquide $\text{Zn}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la concentration en zinc à 1300°C et 30°C au-dessus du liquidus.

V.3.3 INTERPRÉTATION THÉORIQUE

a) Aspect structural

Il semble actuellement bien admis [V.25-27] que dans son état le plus stable, un atome de chalcogénure (Te) est lié à ses deux plus proches voisins par 2 liaisons covalentes, noté C_2^0 où C représente le chalcogénure (Te) et l'indice et l'exposant représentent la coordination et l'état de charge, respectivement. Un atome en bout de chaîne n'est lié qu'à un seul voisin, noté C_1^0 , où un électron "p" est impliqué dans une liaison covalente, deux dans les paires isolées (Lone pair), le dernier formant ce qu'on appelle une liaison pendante (dangling bond). La recombinaison d'un atome en bout de chaîne avec un atome faisant partie de l'intérieur d'une chaîne entraîne la création de centres notés C_3^0 (threefold coordinated) où 3 électrons "p" participent à 3 liaisons covalentes et le dernier se retrouve dans un état antiliant (bande de conduction). Il existe donc dans les chalcogénures des défauts de structure dus à des centres de coordination anormale qui provoquent à l'intérieur du gap la création de niveau d'énergie et fixe ainsi fortement le niveau de Fermi. Si $C_1^0 = C_3^0$ l'énergie de Fermi (E_F) est supposée être au milieu du gap. Ces états de défauts, s'ils existent à l'état liquide, joueraient un rôle important dans la compréhension des phénomènes relatifs à la conduction électrique dans nos alliages à base de tellure. En effet, la contribution majeure aux états qui remplissent le gap de conductivité pour les systèmes liquides *Cd-Te* et *Zn-Te*, provient des électrons "p" du tellure. On est amené à supposer que les centres de défauts neutres donnent lieu, par instabilité, à la création de centres chargés. Le défaut d'énergie minimale n'étant pas bien défini, on suppose que C_3^0 [V.25] se transforment spontanément en centres chargés notés C_3^+ et C_3^- et appelés pair d'alternation de valence (VAP).

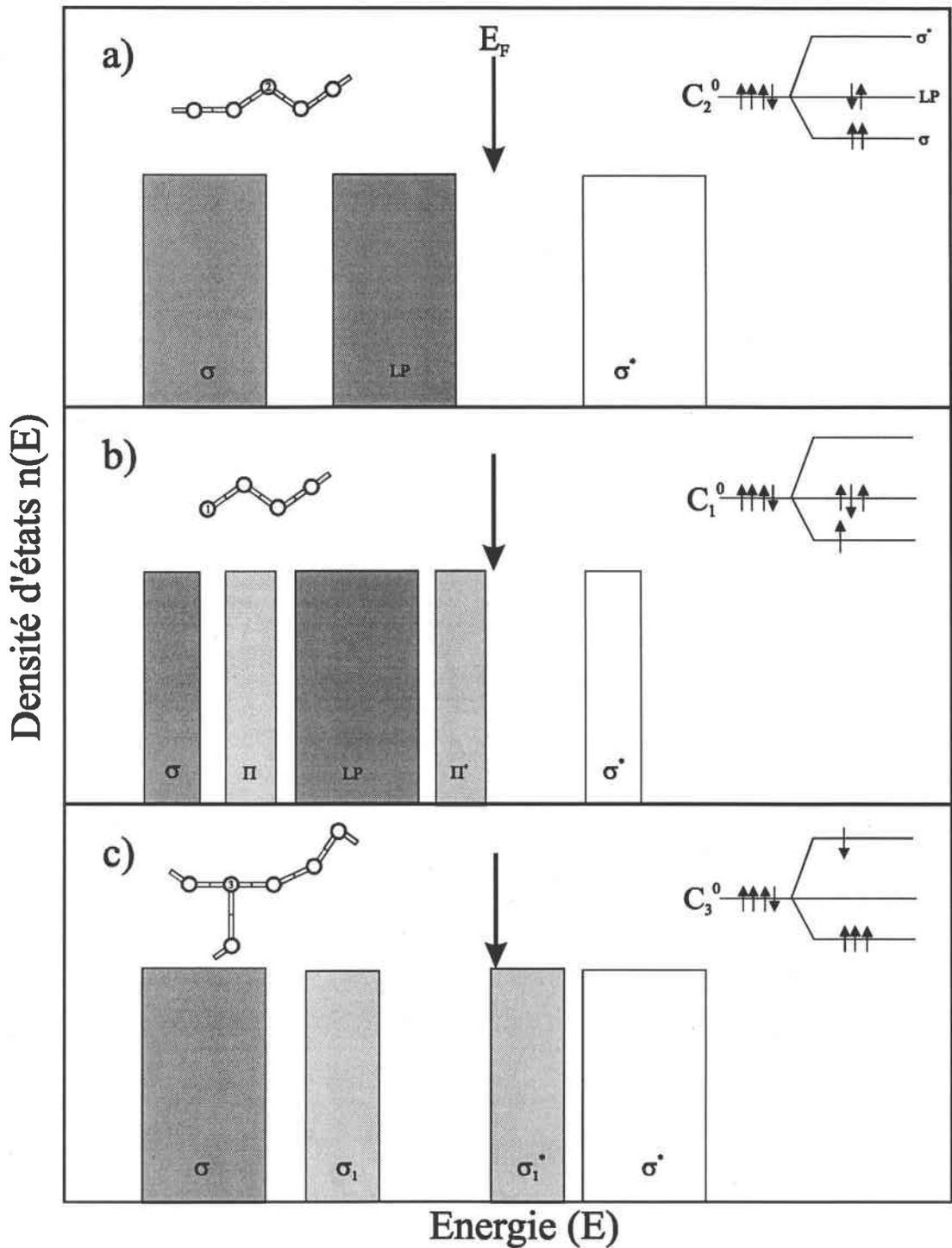


Figure V.18 : Représentation schématique de la densité d'états $n(E)$ ⁴ pour :

a) une structure en chaînes C_2^0 ,

b) un centre C_1^0 avec l'apparition des pics π et π^* dû à une liaison π avec l'atome voisin,

c) un centre C_3^0 où 1 électron occupe une orbitale antiliante σ_1^* .

⁴ Dr. C. Bichara : communication personnelle

D'après de nombreuses études structurales [V.26-27], les défauts qui contribuent à la fermeture du gap sont en majorité les centres trivalents pour le tellure liquide (et les centres monovalents pour le sélénium liquide). Les états localisés en haut de la bande de valence (σ) et sous la bande de conduction (σ^*) sont associés aux centres de défauts C_1^0 et C_3^0 respectivement (Figure V.18). L'addition d'un métal, s'il est chargé (Zn^{2+}) peut altérer la concentration des paires d'alternation de valence [V.12] qui fixe le niveau de Fermi. Kawahita *et coll.* [V.28] montrent, pour les systèmes alcalins-Te liquides, qu'un transfert de charge complet entre l'électron de l'alcalin et le tellure (trou dans la bande LP) diminue non seulement la densité des porteurs mais induit également une modification structurale par une répulsion entre les orbitales LP voisines du tellure. Ainsi l'interaction entre les chaînes de tellure est supprimée par la présence de cet élément alcalin. Le système liquide tends alors vers une transition métal - nonmétal (état semiconducteur). Lorsque la concentration de l'additif chargé excède celle des VAP, le système présente un changement de type de porteurs majoritaires (trou \rightarrow électron). On assisterait alors à une 'transition p-n' où le niveau de Fermi (E_F) se déplacerait vers la bande de conduction. A haute température, on assiste à une métallisation rapide de l'alliage liquide *Zn-Te* près de la composition équiatomique. Elle pourrait être due à l'augmentation des centres de défauts (rupture des chaînes par exemple) qui conduirait à un élargissement des bandes et des états localisés à l'intérieur du gap de conductivité. Ainsi la modification et le recouvrement des orbitales électroniques conduiraient à une transition semiconducteur \rightarrow métal.

La notion de centres de défauts demande une nouvelle réflexion sur les propriétés électroniques des alliages à base de tellure. Il est bien sur très difficile de décrire un comportement à partir de nos seules données expérimentales. Une représentation plus

détaillé de la structure électronique restant vague, nous nous sommes restreint à une interprétation qualitative des propriétés de transport électronique à l'aide des expressions de Kubo-Greenwood.

b) Aspect électronique

La diminution rapide de la conductivité à l'approche de la composition équiatomique indique une forte tendance à l'ordre chimique du système *Zn-Te*. Basé sur les expressions de Kubo-Greenwood [V.17-18], nous avons appliqué aux liquides dont $\sigma \leq 300 (\Omega.cm)^{-1}$ le modèle d'Enderby et Barnes [V.13] où l'énergie de Fermi, E_F , est situé dans un gap de conductivité réel ($\Delta E_G \geq 0$). Ce modèle s'applique tout particulièrement aux compositions proches de la 'transition *p-n*' où l'approximation de Boltzmann n'est plus utilisable. Nous avons estimé les dépendances en compositions de la conductivité électrique et du PTA pour différentes valeurs de gap de conductivité ($\Delta E_G = E_C - E_V$) à 1300°C. Nous nous sommes basés sur les calculs d'Ozols [V.14] pour déterminer les paramètres ajustables à partir de la conductivité électrique et du PTA à la composition équiatomique ($x = 0.50$). Pour simplifier nos calculs, nous avons posé $a_v = a_c = 1000 (\Omega.cm.eV)^{-1}$ (elles sont considérées constantes autour de la composition équiatomique) et $\nu = 1$. Les valeurs de ΔE_G et E_F peuvent être alors estimées à partir des données expérimentales de σ et de S à 1300°C.

La dépendance de $\sigma (E - E_F)$ et de $S (E - E_F)$ à 1300°C est illustré sur la figure V.19 pour $0.44 \leq x \leq 0.52$. Pour clarifier nos résultats, l'origine des énergies est prise au milieu du gap de conductivité ($\Delta E_G / 2$).

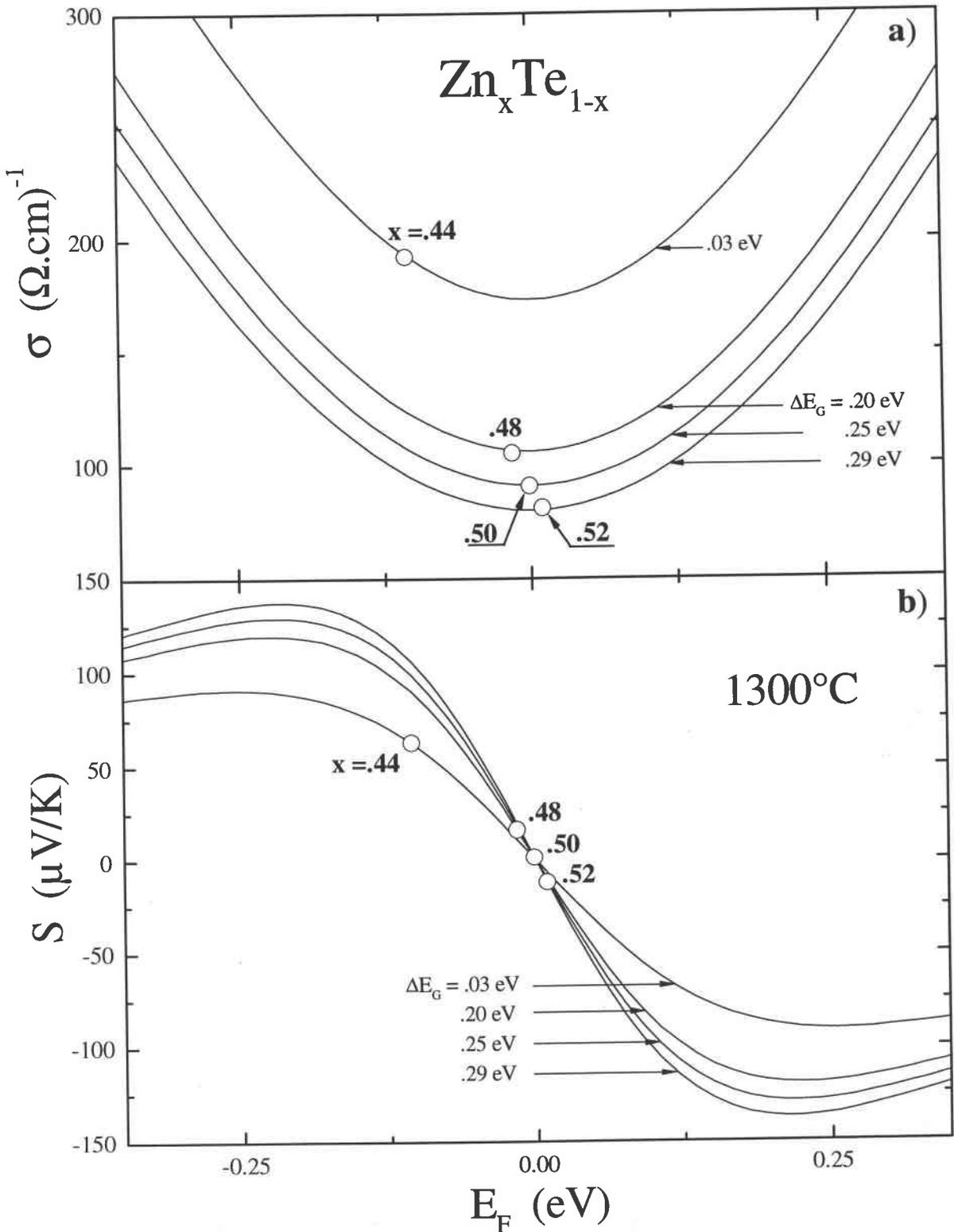


Figure V.19 : Variation de σ (a) et de S (b) en fonction de E_F pour différentes valeurs de ΔE_G avec $a_v = a_c = 1000 (\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{eV})^{-1}$. Les cercles correspondent aux valeurs expérimentales à 1300°C .

Sur la figure V.20, nous avons tracé S en fonction de σ à 1300°C pour différentes valeurs de ΔE_G . On observe, malgré l'hypothèse que $a_c = a_v = \text{cte}$ que la théorie simule assez bien nos valeurs expérimentales représentées par les cercles. On en déduit que ΔE_G atteint une valeur maximale de 0.29 eV pour $x=0.52$. Pour $x < 0.44$, le gap de conductivité est nul. Les bandes de valence et de conduction se chevauchent et l'on obtient un pseudogap ($\Delta E_G < 0$).

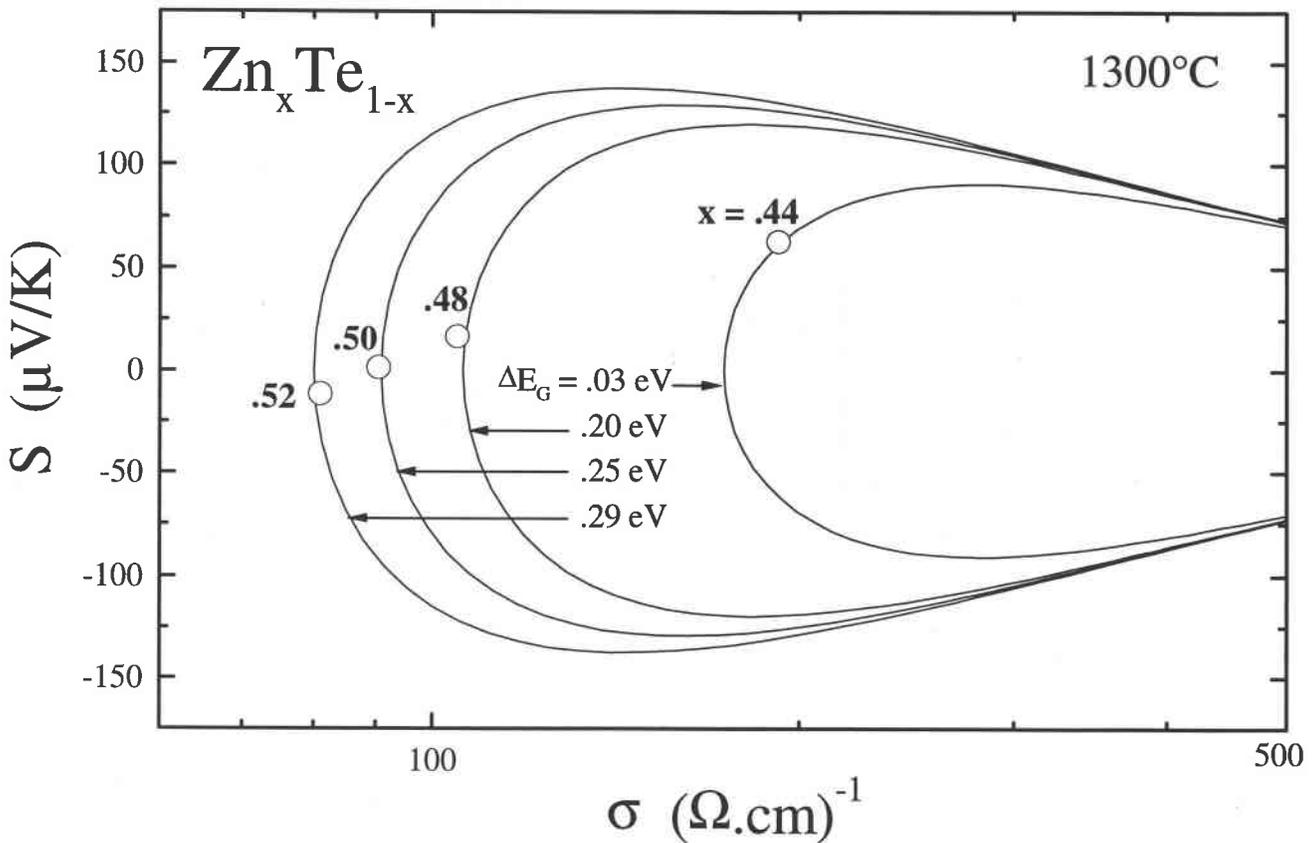


Figure V.20 : Représentation de S en fonction de σ pour différentes valeurs de gap ΔE_G avec $a_v = a_c = 1000 (\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{eV})^{-1}$. Les cercles correspondent aux valeurs expérimentales à 1300°C .

Sur la figure V.21, nous avons schématisé $\sigma(E)$ pour $0.44 \leq x \leq 0.52$ à 1300°C et 1320°C . La variation de la largeur du gap ΔE_G ainsi que la position de l'énergie de Fermi (E_F) sont représentées pour les différentes compositions et températures.

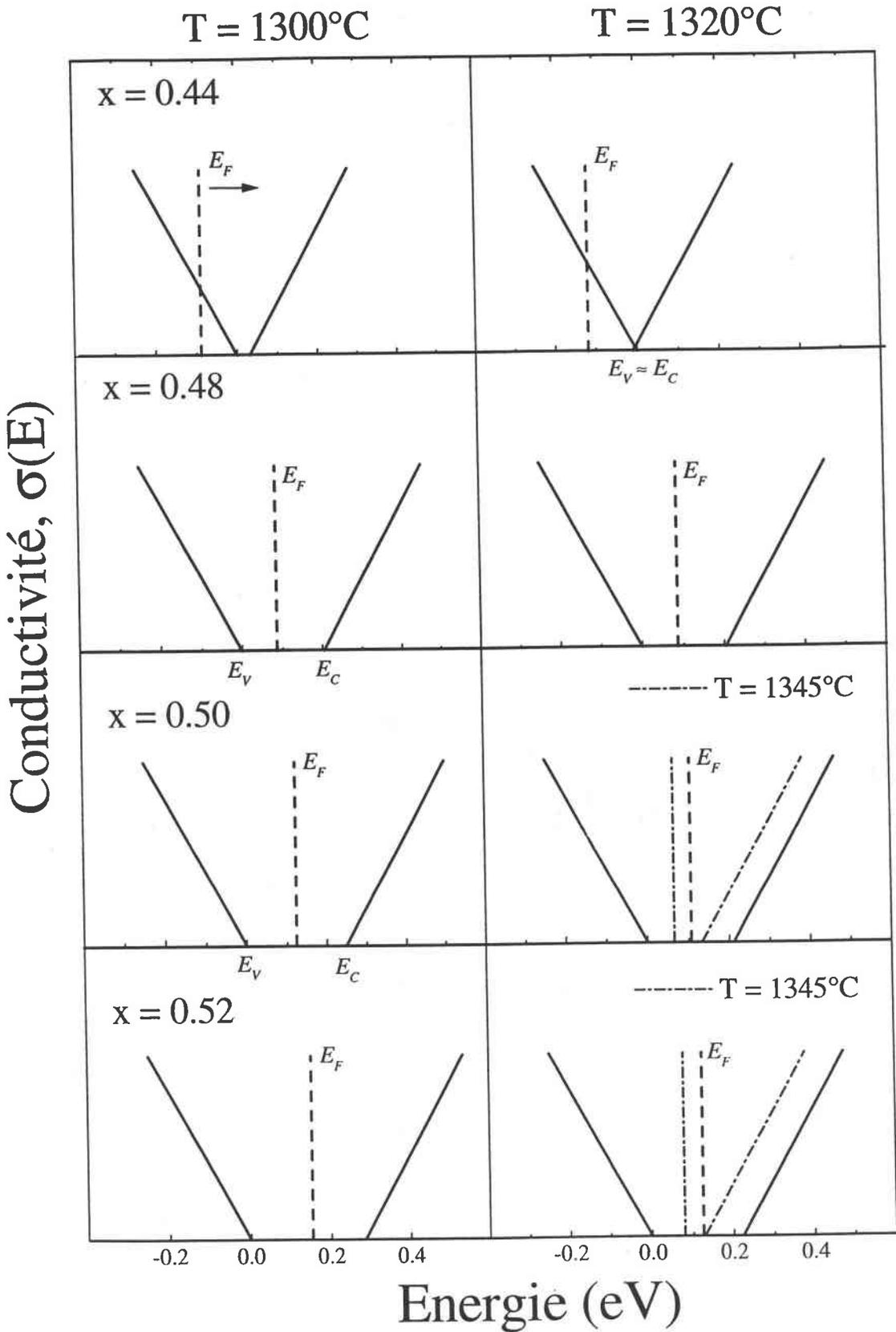


Figure V.21 : Représentation de $\sigma(E)$ pour l'alliage liquide Zn_xTe_{1-x} à différentes températures. La largeur du gap ΔE_G et la position de l'énergie de Fermi E_F sont déduites de la figure V.19.

V.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, la résistivité électrique et le PTA des systèmes liquides *Cd-Te* et *Zn-Te* ont été mesurés en fonction de la température et de la composition. Ces mesures confirment un caractère semiconducteur des alliages liquides près de la composition équiatomique dans un faible intervalle de températures.

Ces alliages liquides sont caractérisés par une dépendance en température négative de la résistivité ($d\rho/dT < 0$) et un ordre de grandeur (ρ) qui est significativement plus élevé que celui rencontré généralement dans les métaux et alliages métalliques liquides. Le PTA change de signe, près de la composition équiatomique, lorsque l'alliage varie en composition, de positif avec un excès de tellure (type 'p') à négatif avec un excès de cadmium ou de zinc (type 'n').

A la fusion, la microstructure de $\text{Cd}_{0.50}\text{Te}_{0.50}$ et $\text{Zn}_{0.50}\text{Te}_{0.50}$ montre un ordre local prononcé mis en évidence par les résultats structuraux et thermodynamiques de Gaspard *et coll.* et Prigent *et coll.* [V.9-10]. Il a été ainsi montré que ces composés préservent leur environnement cristallin local au-delà de leur température de fusion respective avec un nombre de coordination proche de 4. A ces systèmes *Cd-Te* et *Zn-Te* liquides, s'ajouterait un caractère ionique de leurs liaisons qui ne favoriserait pas la proximité d'atomes de même type. Cette *ionité* limiterait la délocalisation des électrons qui contribue aux propriétés semiconductrices de nos alliages [V.15].

Les propriétés électroniques des systèmes *Cd-Te* et *Zn-Te* liquides, près de la 'transition p-n', ont été interprétées à l'aide du modèle d'Enderby et Barnes, basé sur les expressions de Kubo-Greenwood. Dans le cadre de notre traitement, nos mesures

nous ont permis d'évaluer la largeur du gap et la position de l'énergie de Fermi en fonction de la température et de la composition. Nos résultats sont en bon accord avec l'hypothèse d'un gap de conductivité, à la composition équiatomique, de $\Delta E_G \cong 0.2$ eV à 1100°C pour *Cd-Te* et de $\Delta E_G \cong 0.25$ eV à 1300°C pour *Zn-Te*.

BIBLIOGRAPHIE V

- [V.1] Oppenheim M. ; *J. Parkt Chem*, 71 (1857), 196.
- [V.2] Kobayashi M. ; *Z. anorg. Chem* , 69 (1911) 1-6.
- [V.3] Appel J. ; *Zeitch fur natur.* 9a (1954) 265.
- [V.4] Jenny D.A et Bube R.H ; *Phys. Rev.* 96, 5 (1954) 1190.
- [V.5] Jianrong Y., Silk N.J, Watson A., Bryant A.W, Argent B.B ; *CALPHAD* 19 (1995) 339.
- [V.6] Massalski T.B ; *Binary alloys Phase diagram*, 2nd éd., vol. 1,2,3, Asm Intern., Materials Park O.H (1992).
- [V.7] Ray B. ; *II-VI compounds* , Pergamon press (1969).
- [V.8] Phillips J.C ; *Bonds and bonds in semiconductors* (1973) Academic press, NY.
- [V.9] Gaspard J.P, Raty J.Y, Céolin R. et Bellissent R. ; *J. Non crystalline solids* 205-207 (1996) 75-78.
- [V.10] Prigent G., Bellissent R., Céolin R., Fischer H.E et Gaspard J.P ; *J. Non-crystalline solids* 250-252 (1999) 297-300.
- [V.11] Faber T.E et Ziman J.M ; *Phil. Mag.* 11 (1965) 153.

- [V.12] Mott N.F, Davis E.A ; *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*
(Clarendon Press, Oxford 1979).
Mott N.F ; *Philos. Mag.* 34, 1101 (1976) ; 36,413 (1977).
- [V.13] Enderby J.E et Barnes A.C ; *Rep. Prog. Phys.* 53 (1990) 85.
- [V.14] Ozols A., Sancho E.G et Kurlat D.H ; *Phys. Chem. Liq.* 31 (1996) 201.
- [V.15] Godlevsky V.V, Derby J.J et Chelikowsky J.R ; *Phys. Rev. Let.* 81 (1998) 4959.
- [V.16] Cutler M. ; *Liquid semiconductors* (Academic Press, New York, 1977).
- [V.17] Kubo R. ; *J. Phys. Soc. Jpn.* 12 (1957) 570.
- [V.18] Greenwood D.A. ; *Proc. Phys. Soc.* 71 (1958) 585.
- [V.19] Enderby J.E. ; *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 356 (1998) 89-95.
- [V.20] Glazov V., Chizhevskaya S. et Glagoleva N. ; *Liquid Semic.* (Plenum, NYC 1969).
- [V.21] Feutelais Y., Legendre B. ; *Thermochimica Acta* 314 (1998) 35-53.
- [V.22] Godlevsky V.V, Derby J.J et Chelikowsky J.R ; *Phys. Rev. B* n°12 60 (1999) 8640.
- [V.23] Shimojo F., Munejiri S., Hoshino K. et Zempo Y. ; *Condens. Matter* 11 (1999) L153.
- [V.24] T. Okada, T. Satoh, M. Matsumura and S. Ohno : *J. Phys. Soc. Jpn.* 65 (1996) 230.
- [V.25] Kastner M., Adler D. and Fritzsche ; *Physical Review Letters* 37 (1976) 1504.
- [V.26] Montero F. ; Thèse de 3^{ème} cycle, Université Paris VII (1985).
- [V.27] Kresse G., Kirchhoff F. et Gillan M.J ; *Phys. Rev. B* n°5 59 (1999) 3501.
- [V.28] Kawahita Y., Yao M. et Endo H. ; *J. Phys. Soc. Jpn.* 66 (1997) 1339.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Par ce travail, nous nous sommes proposés d'apporter une contribution à l'étude des propriétés de transport électronique des métaux liquides et plus particulièrement dans notre Laboratoire à celui d'alliages semiconducteurs liquides. Nous avons présenté de nouvelles mesures, très précises, de la résistivité électrique (ρ) et du pouvoir thermoélectrique absolu (S) du tellure, du cadmium, du zinc liquide ainsi que de leurs alliages liquides (Cd_xTe_{1-x} et Zn_xTe_{1-x}) en fonction de la température. Les mesures ont été rendues très délicates à cause du point de fusion élevées des alliages et de leur tension de vapeur importante. De ce fait, nous avons été amené à mettre au point un nouveau dispositif et une nouvelle cellule en U qui nous a permis d'effectuer des mesures jusqu'à 1350°C, soit 450°C au-dessus de la température d'ébullition du zinc, avec une pression de plus de 9 bars.

Le tellure liquide présente une importante dépendance en température de ses propriétés électroniques (ρ et S) liée à un changement structural. Le tellure liquide conserve partiellement, à la fusion, une structure en chaînes hélicoïdales et ses propriétés électroniques sont étroitement liées à l'arrangement atomique et à la dynamique de ces chaînes. La théorie de faible diffusion, qui a décrit avec une grande satisfaction les propriétés de nombreux métaux liquides, n'a pas permis d'interpréter quantitativement les propriétés électroniques du tellure liquide à haute température où une tendance à la *métallisation* est plus prononcée. Il est cependant possible d'interpréter l'ensemble des caractéristiques du tellure liquide en partant d'une description semi-métallique et d'expliquer la dépendance en température de la résistivité et le signe positif du PTA par la présence d'un pseudogap dans la densité d'états. Cette méthode reste empirique et approximative. Dû à une transition graduelle d'un état semiconducteur (à l'état solide) à un état métallique (à très haute température), le tellure liquide reste un corps très difficile à modéliser à partir des théories actuelles.

L'étude du cadmium et du zinc liquide à très hautes températures, nous a permis d'observer le comportement surprenant du PTA, qui augmente à basse température

puis diminue à plus haute température. Un tel comportement n'a jamais été observé à notre connaissance pour d'autres métaux purs liquides. Pour interpréter les résultats expérimentaux de ces corps purs liquides, nous avons utilisé une méthode *ab initio* du calcul de la résistivité $[\rho(E)]$ et du PTA $[S(E)]$, en fonction de l'énergie par rapport à une énergie de référence (énergie de muffin tin zéro). Différents potentiels ont été construits basés plus particulièrement sur le formalisme de Hartree-Fock et sur celui, plus récent, dérivé de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) qui prend en compte les effets d'échange et de corrélation. L'accord entre la théorie et les résultats expérimentaux est satisfaisant pour le cadmium et le zinc liquide. Le meilleur accord est obtenu avec les approches LDA-GGA, développées par Perdew et Wang [I.32] (PW91) et Perdew, Burke et Ernzerhof [I.35] (PBE96). La résistivité électrique et le PTA restent toutefois des grandeurs délicates à évaluer à cause de la forte dépendance en énergie des propriétés de transport électronique. A l'aide d'un modèle très simple, nous avons réussi à expliquer le phénomène inhabituel de la dépendance en température du PTA en introduisant la dépendance en température de la résistivité expérimentale dans l'expression du PTA de Ziman [IV.43]. La qualité remarquable de l'ajustement par rapport aux mesures expérimentales, explique pourquoi le PTA augmente aux basses températures, puis diminue à plus haute température.

Pour les alliages *Cd-Te* et *Zn-Te* liquides, la résistivité et le PTA ont été mesurés en fonction de la température et de la composition. D'un point de vue qualitatif et quantitatif, l'accord entre la théorie, basée sur le modèle d'Enderby et Barnes et nos résultats expérimentaux, nous a permis de mettre en évidence le caractère semiconducteur des alliages liquides *Cd-Te* et *Zn-Te* près de la composition équiatomique ($\Delta E_G \geq 0$) et d'en préciser les caractéristiques (largeur du gap et position de l'énergie de Fermi) en fonction de la température et de la composition. Il est surprenant de noter que le minimum de la conductivité électrique en fonction de la concentration est situé à une composition différente de la stœchiométrie. Ces alliages liquides, près de la composition équiatomique, montrent 3 signatures distinctes du comportement des semiconducteurs liquides [V.19].

- Ils sont caractérisés par une conductivité (σ) qui est significativement plus basse que celle rencontrée généralement dans l'état métallique liquide. La dépendance en température de la conductivité électrique (σ) est positive ($d\sigma/dT > 0$).

- Le pouvoir thermoélectrique absolu (S) change de signe lorsque l'alliage varie en composition, de positif avec un excès de tellure (type p) à négatif avec un excès de cadmium ou de zinc (type n).
- La microstructure de $Cd_{0.50}Te_{0.50}$ et $Zn_{0.50}Te_{0.50}$, au delà de la fusion, montre un ordre local prononcée (nbre de coord. ~ 4) mis en évidence par les études structurales [V.9-10].

La base de l'interprétation quantitative des données expérimentales pour les semiconducteurs liquides est encore dans un stade de développement. En effet, ces alliages liquides sont extrêmement difficiles à modéliser à partir des "*premier principe*" parce qu'ils conduisent vers une transition semiconducteur \rightarrow métal dépendant de la température et de la composition. Compte tenu des limitations de la théorie des semiconducteurs liquides, beaucoup moins élaborée que celle des métaux liquides, il n'est pas certain que tout les aspects du comportement soient adéquatement couvert par les théories exposées au chapitre II. Il est clair qu'un modèle basé sur les bandes rigides ne peut s'appliquer à tous les semiconducteurs liquides. Malgré cela, de tels modèles présentent un point de départ important pour l'interprétation des données expérimentales et ainsi compléter avantageusement les méthodes microscopiques.

En conclusion ce mémoire a été conçu suivant un plan essentiellement expérimental. Il répond, je l'espère, aux attentes de nombreux auteurs et particulièrement à Gaspard *et coll.* [V.9], Godlevsky *et coll.* [V.15] ou Enderby *et coll.* [V.13] qui regrettaient dans leur revue de synthèse l'absence de données expérimentales sur les alliages Cd_x-Te_{1-x} et doutaient que l'on puisse en obtenir pour les alliages liquides Zn_x-Te_{1-x} . Enfin pour étayer la théorie des systèmes liquides II-VI, il serait indispensable de clarifier la relation, encore floue, entre les propriétés électroniques et la structure en chaînes du chalcogénure présente à l'état liquide. Il serait souhaitable, dans la mesure du possible, d'élaborer une théorie *ab-initio* pour la détermination quantitative des propriétés de transport électronique des semiconducteurs liquides.

Annexe

MODÈLE DE MOTT : CONDUCTION AMBIPOLAIRE

Nous allons développer le modèle de deux types de porteurs intrinsèques ou mécanisme de conduction ambipolaire, dans lequel la conduction est décrite comme la somme des contributions des électrons (c) et des trous (v). Les expressions de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique s'écrivent alors :

$$\sigma = \sigma_c + \sigma_v = \sigma_{oc} \exp\left[-\frac{(E_C - E_F)}{k_B T}\right] + \sigma_{ov} \exp\left[-\frac{(E_F - E_V)}{k_B T}\right] \quad \text{A.1}$$

et

$$S = \left(\frac{\sigma_c}{\sigma}\right) S_c + \left(\frac{\sigma_v}{\sigma}\right) S_v \quad \text{A.2}$$

avec $S_c = -\frac{k_B}{e} \left\{ \frac{[E_C - E_F]}{k_B T} + A_c \right\}$ pour $E > E_C$

et $S_v = +\frac{k_B}{e} \left\{ \frac{[E_F - E_V]}{k_B T} + A_v \right\}$ pour $E < E_V$

où E_C et E_V sont les limites de la bande de conduction et de valence, respectivement. σ_c est la contribution des électrons et σ_v est la contribution des trous (de même pour S_c et S_v pour le PTA). A_c et A_v sont des constantes. Si l'on adopte la densité d'état symétrique où :

$$E_C - E_F = E_F - E_V = \frac{E_C - E_V}{2} = \frac{\Delta E_G}{2} \quad \text{A.3}$$

σ et S peuvent être réécrites sous les formes suivantes :

$$\sigma = (\sigma_{oc} + \sigma_{ov}) \exp\left(\frac{\beta}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_0}{2k_B T}\right) \quad \text{A.4}$$

et

$$S = \left(\frac{k}{e}\right) \left[\frac{\sigma_{ov} - \sigma_{oc}}{\sigma_{oc} + \sigma_{ov}} \right] \left[\frac{E_0}{2k_B T} - \frac{\beta}{2k_B T} + A' \right] \quad \text{A.5}$$

où $A_c = A_v = A'$ et $E_C - E_V = E_0 - \beta T$.

Par correspondance aux équations **II.5-6** (§ CH.II) et **A.1-2** , on obtient :

$$E_{\sigma}(0) = \frac{E_0}{2} \quad \text{et} \quad E_S(0) = \left[\frac{\sigma_{ov} - \sigma_{oc}}{\sigma_{ov} + \sigma_{oc}} \right] \frac{E_0}{2} \quad \text{A.6}$$

$$\beta = 2\gamma$$

Puisque $\frac{\sigma_{ov} - \sigma_{oc}}{\sigma_{ov} + \sigma_{oc}} < 1$, on peut facilement conclure que $E_{\sigma}(0) > E_S(0)$. Les équations précédentes sont importantes dans la mesure où la conduction par électrons ne peut pas être négligée. La densité d'états pour les électrons et les trous dans un semiconducteur liquide dépend fortement de la nature du potentiel, lequel peut être considéré comme anisotrope dans la structure en chaîne par exemple. Dans un tel cas, la position de E_F n'est plus au centre du gap de conductivité (densité d'état asymétrique). On a pour une conduction de trous uniquement :

$$\frac{\sigma_c}{\sigma} \cong \frac{\sigma_c}{\sigma_v} = \frac{\sigma_{oc}}{\sigma_{ov}} \exp \left[2 \frac{(E_F - E_m)}{k_B T} \right] \quad \text{si} \quad E_F < E_m \quad \text{A.7}$$

avec $E_m = \frac{(E_C + E_V)}{2}$. Ce qui implique que dans l'équation **A.2** , $S_c (<0)$ qui est la contribution électronique, augmente exponentiellement avec la température. Par conséquent, le PTA total ($S > 0$) diminue plus rapidement à haute température. Or pour de nombreux alliages liquides où l'on reconnaît une contribution considérable des électrons dans la conduction électrique, le PTA se maintient à une valeur positive très élevée. Par conséquent, il semble assez difficile de donner une interprétation complète de la différence d'énergie d'activation avec ce simple modèle.

MODÈLE D'OZOLS : CONDUCTION AMBIPOLAIRE

Basé sur l'approche théorique de Enderby et Barnes, Ozols *et coll.* (1996) [II.35] ont développé une expression analytique pour la conductivité électrique et le PTA valable pour les transitions semiconducteurs $p-n$. Elles font intervenir les 2 porteurs de charges (électron, trou). Pour la conductivité électrique la formule, bien connu, de Kubo-Greenwood s'écrit :

$$\sigma = - \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(E) \frac{\partial f}{\partial E} dE \quad \text{B.0}$$

En utilisant les distributions des électrons $f_N(E)$ et des trous $f_P(E)$ de la forme suivante :

$$f_N(E) = \frac{1}{\exp \frac{E - E_F}{k_B T} + 1} = 1 - f_P(E) \quad \text{B.1}$$

on obtient à l'aide des équations II.10 (§ CH.II) B.0 et B.1 :

$$\sigma = \int_{-\infty}^{E_V} \alpha_v (E_V - E)^v \frac{\partial f_P(E)}{\partial E} dE - \int_{E_C}^{+\infty} \alpha_c (E - E_C)^v \frac{\partial f_N(E)}{\partial E} dE \quad \text{B.2}$$

σ_P et σ_N dénotent la contribution de la conductivité de la bande de valence et de conduction respectivement. Ces deux contributions sont positives car $\frac{\partial f_P(E)}{\partial E} \geq 0$ et $\frac{\partial f_N(E)}{\partial E} \leq 0$.

L'intégrale de σ_P conduit à :

$$\sigma_P = \frac{\alpha_v v}{\beta^v} F_{v-1}(\eta_V) \quad \text{B.3}$$

où $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et $F_{v-1}(\eta_V)$ est l'intégrale de Fermi [II.36] de la forme :

$$I_{v-1}(\eta) = \frac{1}{\Gamma(v)} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{v-1}}{\exp(\varepsilon - \eta) + 1} d\varepsilon = \frac{1}{\Gamma(v)} F_{v-1}(\eta) \quad \text{B.4}$$

et

$$\eta_V = \beta (E_V - E_F) = -\beta \left(\frac{\Delta E_G}{2} + E_F \right) \quad \text{B.5}$$

Si l'origine de l'énergie est prise au milieu du gap. $\Gamma(v)$ est la fonction Gamma.

Pour la conduction des électrons, on a :

$$\sigma_N = \frac{\alpha_c v}{\beta^v} F_{v-1}(\eta_C) \quad \text{B.6}$$

avec

$$\eta_C = \beta (E_F - E_C) = \beta \left(E_F - \frac{\Delta E_G}{2} \right) \quad \text{B.7}$$

La conductivité ambipolaire s'obtient en introduisant les équations **B.3** et **B.6** dans l'équation

B.2, on a alors :

$$\sigma = (k_B T)^v \alpha_v v [F_{v-1}(\eta_V) + r F_{v-1}(\eta_C)] \quad \text{B.8}$$

avec $r = \frac{\alpha_c}{\alpha_v}$.

Pour le PTA, on résout l'équation **II.2** (§ CH II) de Kubo-Greenwood et l'on obtient :

$$S = \frac{k_B}{e} \left[- \int_{-\infty}^{E_V} \sigma_P(E) (E - E_F) \frac{\partial f_P(E)}{\partial E} dE + \int_{E_C}^{+\infty} \sigma_N(E) (E - E_F) \frac{\partial f_N(E)}{\partial E} dE \right] = S_P + S_N \quad \text{B.9}$$

Il est à noter que les résultats sont en accord avec $S_P \geq 0$ et $S_N \leq 0$. L'évolution de S_P implique le calcul de :

$$S_P = \frac{k_B}{e} \left[\int_{-\infty}^{E_V} \sigma_P(E) E \frac{\partial f_P(E)}{\partial E} dE - E_F \int_{-\infty}^{E_V} \sigma_P(E) \frac{\partial f_P(E)}{\partial E} dE \right] \quad \text{B.10}$$

En utilisant l'équation **B.3** dans **B.10**, on obtient par un changement de variable :

$$S_P = \frac{k_B \beta}{e \sigma} \left[- \int_{-\infty}^{E_V} \left(\frac{d\sigma_P(E)}{dE} E + \sigma_P(E) \right) f_P(E) dE + E_F \sigma_P \right] \quad \text{B.11}$$

Après différentes simplifications, on obtient :

$$S_P = \frac{k_B \beta}{e \sigma} \left[\sigma_P(E) \left(\frac{\Delta E_G}{2} + E_F \right) + \frac{\alpha_v (v+1)}{\beta^{v+1}} F(\eta_V) \right] \quad \text{B.12}$$

S_N est calculé de manière analogue, on obtient :

$$S_N = \frac{k_B \beta}{e \sigma} \left[\sigma_N(E) \left(E_F - \frac{\Delta E_G}{2} \right) - \frac{\alpha_c (v+1)}{\beta^{v+1}} F(\eta_C) \right] \quad \text{B.13}$$

En additionnant les équations **B.12** et **B.13** et en ordonnant les différents termes, on obtient finalement :

$$S = \frac{k_B}{e} \left[\frac{1}{F_{v-1}(\eta_V) + r F_{v-1}(\eta_C)} \left\{ \frac{v+1}{v} [F_v(\eta_V) - r F_v(\eta_C)] + \frac{\Delta E_G}{2k_B T} [F_{v-1}(\eta_V) - r F_{v-1}(\eta_C)] \right\} + \frac{E_F}{k_B T} \right]$$

B.14

En comparant les données expérimentales, représentés par $S(T) = \frac{A}{T} + B$ et en utilisant

l'équation **B.14** ci-dessus, il est nécessaire d'ajuster les paramètres fondamentaux ΔE_G , E_F , v et r sur tout l'intervalle de température. Pour cela Ozols *et coll.* [II.35] ont utilisé une procédure de fittage basée sur une méthode modifiée du *simplex* [II.37].

PHÉNOMÈNES THERMOÉLECTRIQUES

Les effets thermoélectriques sont des phénomènes associés à l'existence de gradients de températures et de potentiels électrostatiques qui provoquent l'apparition simultanée d'un courant électrique et d'un flux de chaleur dans le système. Chaleur et électricité sont deux formes d'énergie susceptibles de donner lieu à diverses manifestations dans les conducteurs.

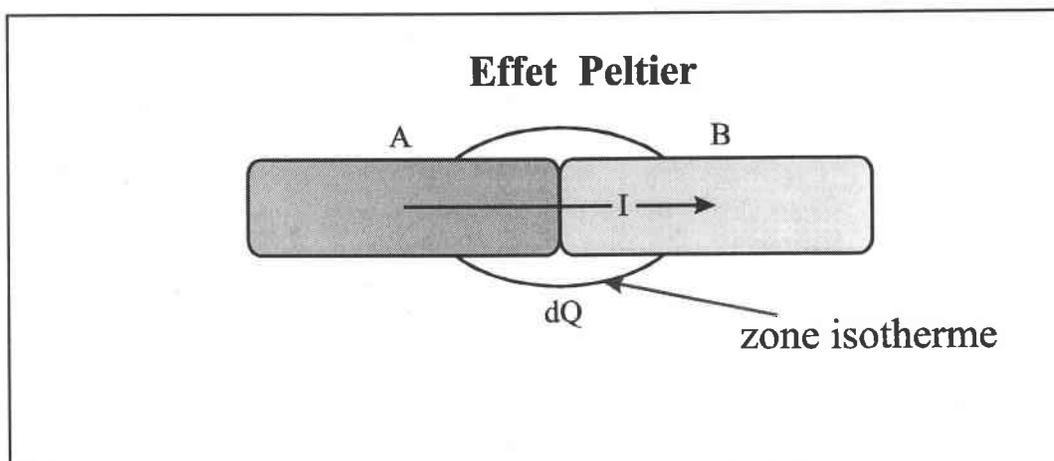
a) Effet PELTIER

Lorsqu'on fait circuler un courant continu I entre deux conducteurs soudés, on constate une absorption ou un dégagement de chaleur au niveau de la soudure selon le sens de passage du courant. Cet effet calorifique, localisé à la jonction, est proportionnel à l'intensité I , il s'ajoute ou se retranche de l'effet Joule, localisé dans tout le conducteur et proportionnel à I^2 . On a :

$$\frac{dq}{dt} = I \pi_{AB}(T)$$

La quantité π_{AB} , appelée coefficient de Peltier, représente la d.d.p. de contact entre les deux conducteurs (A et B). Le coefficient de Peltier ne dépend que des métaux A et B , de la température et du sens du courant. Il possède la propriétés suivante :

$$\pi_{A/B}(T) = -\pi_{B/A}(T)$$

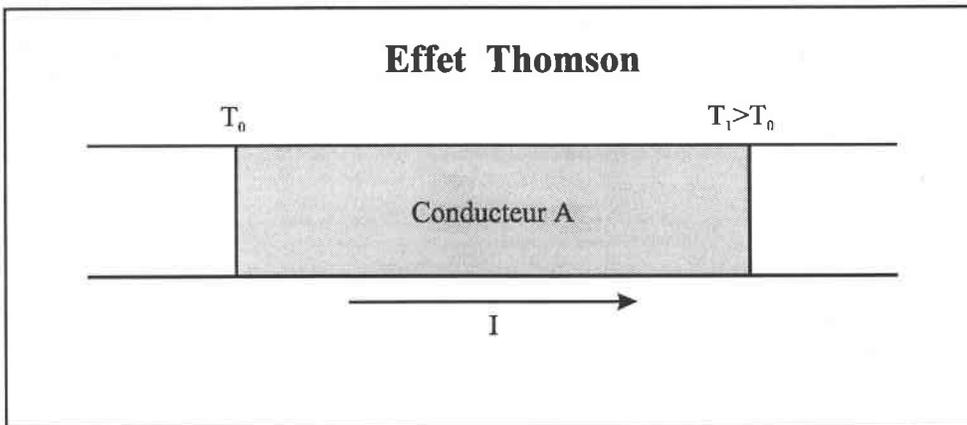


b) Effet THOMSON (KELVIN)

Par des considérations théoriques, Thomson (1854) s'est aperçu que l'énergie produite par l'effet Peltier est inférieure à l'énergie Seebeck, il en déduisit qu'un phénomène encore inconnu entrainait en jeu. *L'effet Thomson* est le dégagement ou l'absorption de chaleur, autre que l'effet Joule qui accompagne le passage d'un courant électrique à travers un conducteur homogène (A) dont la température n'est pas uniforme. Il apparaît ainsi une force électromotrice proportionnelle à l'écart de température dT :

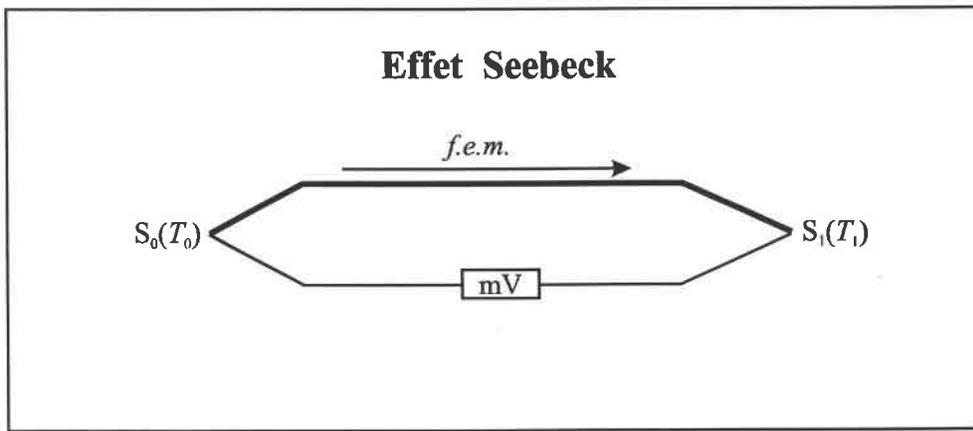
$$dE = h_A(T) dT$$

$h_A(T)$ est le coefficient de Thomson du conducteur A exprimé en V/K , il dépend exclusivement de la nature du conducteur et de la température. Cet effet apparaît dans l'ensemble du volume.



c) Effet SEEBECK

En soudant deux conducteurs de nature différente pour former un circuit fermé, Seebeck constate le passage d'un courant si les soudures sont à des températures différentes : c'est *l'effet Seebeck* qui résulte de la superposition de *l'effet Peltier* et de *l'effet Thomson*. Elle peut être mesurée en insérant un voltmètre en un point quelconque du circuit.



Pour faire apparaître l'effet Peltier et l'effet Seebeck, il est nécessaire de réaliser une *jonction* entre deux matériaux. L'effet Thomson est mesurable pour un matériau unique.

Par convention, on dira que le conducteur A est positif par rapport à B , si le courant circule de A vers B à travers la soudure froide. On notera alors AB le couple thermoélectrique ainsi formé. La force électromotrice délivrée par le couple thermoélectrique est donnée par :

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

qui dépend uniquement de la température des jonctions et de la nature des matériaux.

Étant donné que nous ne travaillons qu'à des températures supérieures à 0°C , on emploiera les termes de :

- *soudure froide*, pour désigner la jonction maintenue à température connue et constante (eau-glace),
- *soudure chaude*, pour désigner la jonction portée à la température qu'il s'agit de mesurer.

d) Lois de la thermoélectricité

Les propriétés de la thermoélectricité s'expriment de différentes façons susceptibles d'être ramenées à trois lois fondamentales.

- Loi des circuits homogènes

Un courant électrique ne peut naître dans un circuit composé d'un seul conducteur par application de la chaleur seule.

- Loi des conducteurs intermédiaires

La somme algébrique des forces électromotrices développée dans un circuit composé de métaux différents est nulle si l'ensemble du circuit est à la même température. De plus, la force thermoélectrique $E_{T_0}^{T_1}(A/B)$ d'un couple de deux conducteurs A et B est la somme des forces thermoélectriques des couples composés de conducteurs intermédiaires entre le conducteur A et B par la relation :

$$E_{T_0}^{T_1}(A/B) = E_{T_0}^{T_1}(A/C) + E_{T_0}^{T_1}(C/D) + \dots + E_{T_0}^{T_1}(I/B)$$

Cette propriété permet de dresser les tables des forces thermoélectriques des conducteurs par rapport à un conducteur de référence (le platine par exemple).

- Loi des températures intermédiaires

La force thermoélectrique d'un couple de deux conducteurs A et B dont les jonctions sont aux températures T_1 et T_N est la somme algébrique des forces thermoélectriques des couples de mêmes conducteurs A et B dont les jonctions sont aux températures T_1 et T_2 , T_2 et T_3 , ..., T_{N-1} et T_N :

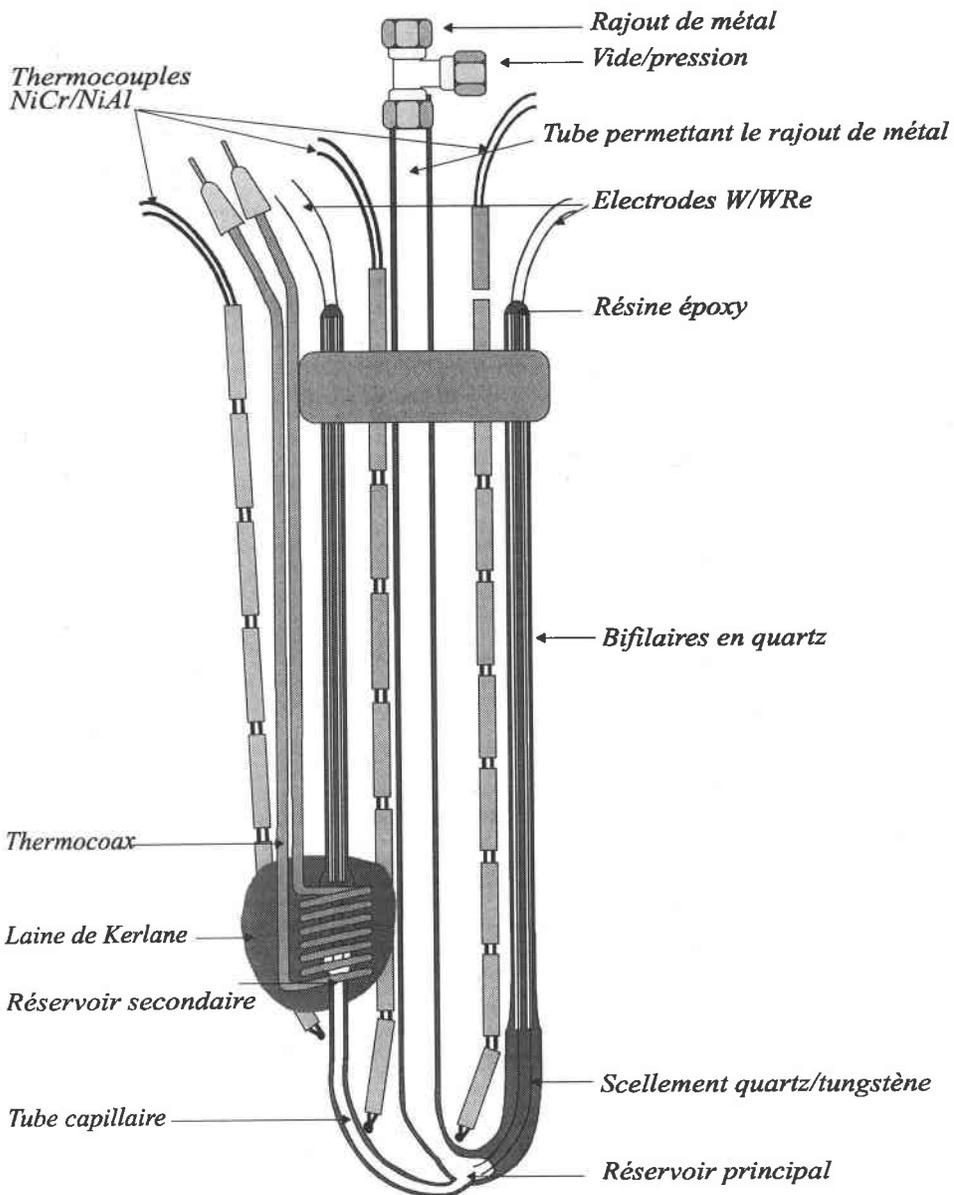
$$E_{T_1}^{T_N}(A/B) = E_{T_1}^{T_2}(A/B) + E_{T_2}^{T_3}(A/B) + \dots + E_{T_{N-1}}^{T_N}(A/B)$$

Cette relation permet de déduire la force électromotrice aux bornes d'un couple de matériaux, même lorsque la jonction froide du couple est à une température différente de celle du mélange eau-glace.

CELLULE DE MESURE CLASSIQUE

C'est cellule la plus couramment utilisée dans notre Laboratoire, elle est réalisée en silice fondue assemblée et soudée grâce à un micro-chalumeau oxygène-acétylène. Les électrodes sont en tungstène/tungstène-rhénium (26%) qui jouissent des propriétés requises, c'est-à-dire d'une bonne stabilité, d'une bonne reproductibilité et d'une assez bonne sensibilité. Point fondamental, elles peuvent être plongées directement dans l'échantillon liquide. Elles permettent la mesure de la résistivité électrique, du PTA et de la température dans les différents réservoirs. Nous avons représenté sur la figure ci-dessous le dispositif de la cellule qui comporte un réservoir principal (tube de diamètre externe 15 mm et de hauteur 70 mm), surmonté d'un tube ($d=10$ mm) sortant du four et permettant de faire le vide dans la cellule ou d'appliquer une pression de gaz neutre (argon). Ce tube sert également à modifier la composition de l'alliage en cours de manipulation, en laissant tomber dans le bain liquide des grains de métal préalablement pesés. Le réservoir principal est relié à un réservoir secondaire plus petit ($d=5$ mm, $h=10$ mm) par l'intermédiaire d'un tube capillaire de diamètre interne d'environ 1mm. L'étanchéité étant réalisée grâce à des scellements tungstène-quartz. Les extrémités des tubes bifilaires (extérieur du four) sont rendues étanches au moyen d'une résine époxy (araldite) conservants ses qualités jusqu'à 200°C. Un élément chauffant auxiliaire de type "Thermocoax" enroulé autour du réservoir secondaire permet de créer un gradient thermique entre les 2 réservoirs afin de mesurer le PTA de l'alliage liquide (le refroidissement se fait naturellement en coupant le courant de l'élément chauffant). De la laine de kerlane, disposée entre les 2 réservoirs, fait office d'écran thermique. Avant et pendant la période de chauffage, la cellule est soigneusement dégazée par pompage à condition que la tension de vapeur ne soit pas trop importante (risque de distillation). Lorsque l'alliage devient liquide, l'application d'une pression d'argon dans le tube principal entraîne le remplissage du capillaire

et du réservoir secondaire. Le contact électrique est ainsi réalisé. Si au cours de la manipulation, une variation de la pression entraîne une variation de la ddp aux bornes des électrodes de tension, cela signifie généralement qu'il y a présence de bulles dans le capillaire et que la mesure est faussée. Pour éliminer ces bulles, il suffit de faire une série d'opération de vide-pression pour vider et remplir de nouveau le capillaire et le réservoir secondaire, ceux qui permet d'homogénéiser l'alliage liquide. Les manœuvres sont arrêtées lorsque la résistivité ne change plus après une vidange.



Cellule classique de la résistivité et du PTA

New precise determination of the high temperature unusual temperature dependent thermopower of liquid divalent cadmium and zinc*

B Giordanengo†, A Ben Moussa, A Makradi, H Chaaba and J-G Gasser

Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces, 1 Boulevard Arago,
57 078 Metz Cédex 03, France

E-mail: boris@lpli.sciences.univ-metz.fr

Received 12 July 1999, in final form 19 January 2000

Abstract. We do not know any precise measurement of the absolute thermopower (ATP) of liquid cadmium and zinc at high temperatures. For liquid cadmium, there are, in the literature, apparent contradictory results. Bath and Kliem and North and Wagner observed that the ATP increases with temperature between 350°C and 650°C, but Bradley observed the opposite behaviour between 600°C and 750°C. In this work we measured accurately the absolute thermopower of liquid cadmium from the melting point up to 900°C. We find a maximum around 520°C, and then the thermopower decreases down to a surprising negative value. To our knowledge, it is the first time that such an unusual behaviour is reported. Nevertheless, it is qualitatively consistent with all the authors mentioned and the apparent contradictory results should only be due to the different temperature ranges of measurements. Using the ATP expression from the Faber–Ziman formalism, we can fit very well the experimental absolute thermopower versus temperature curve with only one adjustable parameter. For this, we have considered that the temperature dependence of the ATP is dominated by the resistivity, and we have introduced the experimental resistivity temperature dependence in the ATP expression. The very good fitting quality demonstrates that our hypothesis is consistent. In contrast, the liquid zinc ATP only increases with temperature. Nevertheless, near 1100°C, the highest temperature achieved, it shows saturation that may be an indication of a decrease at higher temperature. The same type of fitting gives also quite good results.

1. Introduction

The resistivity ($\rho(k_F, T)$) and the thermopower ($S(k_F, T)$) analytical expressions derived from the Ziman formalism [4–6] are given by:

$$\rho(k_F, T_K) = \left[\frac{3\pi^2 m_e^2 \Omega_0}{4\hbar^3 e^2 k^6} \int_0^{2k} u(q, k)^2 a(q) q^3 dq \right]_{k=k_F} \quad (1)$$

$$S(k_F, T_K) = - \left(\frac{\pi^2 k_B^2 T_K}{3|e|E} \chi \right)_{E=E_F} \quad (2)$$

with

$$\chi = - \left(\frac{\partial \ln \rho(E)}{\partial \ln E} \right)_{E=E_F} = - \left(\frac{k}{2\rho} \frac{\partial \rho(k)}{\partial k} \right)_{k=k_F} \quad (3)$$

* Originally presented as a poster at the Fourth EPS Liquid Matter Conference, Granada, Spain, 3–7 July 1999.

† Corresponding author.

where m_e is the mass of the electron, k is the wavevector, q is the magnitude of the scattering vector, $u(q, k)$ is the screened ionic form factor or pseudopotential, $a(q)$ is the structure factor, E_F is the Fermi energy, k_F is the Fermi wavevector, T_K is the absolute temperature and Ω_0 is the atomic volume. By substituting equation (1) in (3), the dimensionless parameter χ can be written as:

$$\chi = 3 - 2p - \frac{r}{2} \quad (4)$$

with

$$p = u(2k_F, k_F)^2 a(2k_F) \left(\frac{1}{(2k_F)^4} \int_0^{2k_F} u(q, k_F)^2 a(q) q^3 dq \right)^{-1} \\ = \frac{12\pi^2 m_e^2 \Omega_0}{\hbar^3 e^2 k_F^2} \frac{u(2k_F, k_F)^2 a(2k_F)}{\rho(E_F)} \quad (5)$$

and:

$$r = \left(k_F \int_0^{2k_F} \left[\frac{\partial u(q, k)^2}{\partial k} \right]_{k=k_F} a(q) q^3 dq \right) \left(\int_0^{2k_F} u(q, k_F)^2 a(q) q^3 dq \right)^{-1} \\ = \frac{3\pi^2 m_e^2 \Omega_0}{4\hbar^3 e^2 k_F^5} \frac{1}{\rho(E_F)} \int_0^{2k_F} \left[\frac{\partial u(q, k)^2}{\partial k} \right]_{k=k_F} a(q) q^3 dq. \quad (6)$$

The parameter 3 is the free electron contribution, the term $2p$ comes from the derivation of the upper limit of the resistivity integral and the term $r/2$, the energy dependence contribution, comes from the derivation of the integrand.

We can write

$$S = - \frac{\pi^2 k_B^2 T_K}{3|e|E_F(T_K)} \left[3 + \frac{\beta}{\rho(E_F)} \right] \quad (7)$$

with

$$\beta = -2 \frac{12\pi^2 m_e^2 \Omega_0}{\hbar^3 e^2 k_F^2} u(2k_F, k_F)^2 a(2k_F) - \frac{1}{2} \frac{3\pi^2 m_e^2 \Omega_0}{4\hbar^3 e^2 k_F^5} \int_0^{2k_F} \left[\frac{\partial u(q, k)^2}{\partial k} \right]_{k=k_F} a(q) q^3 dq$$

and

$$E_F(T_K) = \frac{\hbar^2 k_F^2(T_K)}{2m_e} \quad k_F^3(T_K) = 3\pi^2 \frac{Z}{\Omega_0(T_K)} \quad \Omega_0(T_K) = \frac{M}{N_a d(T_K)} \quad (8)$$

where Z is the number of conduction electrons, M is the molecular weight, N_a is the Avogadro number, and $d(T_K)$ is the density.

2. Experimental details

The resistivity and the thermopower are measured simultaneously using a home-made apparatus, which is described in detail in the works of Vinckel *et al* [7, 8]. In this way, the resistivity measurement is performed by the direct contact four-probe technique and the thermopower is measured by employing a small temperature gradient method that suppresses the errors due to inhomogeneities of the electrodes. The liquid metal is contained in a U silica cell [9]. From time to time we tested if bubbles were present in the capillary. A pressure variation of about 0.3 bars allows us to do this very easily. The resistivity increases if bubbles are present, but the thermopower is not influenced by the presence of bubbles. In our measurements we are sure that no bubbles were present. The measurements are realized with tungsten and tungsten-rhenium (26%) electrodes. These wires are calibrated with 'platinum

67 [10–12], the temperature being measured with a calibrated Pt/Pt–10% Rh thermocouple. The cadmium and zinc were supplied by the Aesar-Johnson Matthey Co. and were 99.999% purity. Because of the high vapour pressure and low boiling point of these two metals, it is necessary to apply pressure to avoid formation of bubbles inside the liquid metal due to boiling. The 8 bar pressure that we applied allowed us to measure liquid cadmium up to 900 °C and liquid zinc up to 1100 °C; i.e. quasi 200 °C above the boiling point of each metal.

3. Results

3.1. Cadmium

In figure 1 we present our new liquid cadmium temperature dependence resistivity measurement together with our previous one (Gasser [13]) and compared to the experimental work of Takeuchi and Endo [14], and Roll and Motz [15]. The accuracy on the resistivity is estimated to be about 0.5%, the scattering being much smaller (about 0.1%). At low temperature, all the curves have nearly zero slopes, but our measurements are slightly smaller than those made in all the previous studies. By increasing the temperature, the slope of our measurement curves, as well as those of Roll and Motz [15] become more important. Surprisingly, the measurements of Takeuchi and Endo [14] remain temperature independent. Our result can be fitted by the polynomial expression:

$$\rho_{\text{exp}}^{\text{Cd}}(T_C) = 37.08 - 0.01923T_C + 3.197 \times 10^{-5}T_C^2 - 1.024 \times 10^{-8}T_C^3$$

between 321 °C and 900 °C. T_C is the temperature in Celsius.

Figure 2 shows our experimental temperature dependence of thermopower together with the measurements of North and Wagner [2], Bath and Kleim [1], and Bradley [3]. The accuracy on the thermopower (systematic error) is estimated to be less than $0.3 \mu\text{V K}^{-1}$, which can be considered as very good. It is clear in figure 2 that the reproducibility of the measurements (accidental error) is much better and is near $\pm 0.05 \mu\text{V K}^{-1}$. Thus, the temperature dependence must be considered as known.

In the case of our measurements, the thermopower curve increases from $+0.5 \mu\text{V K}^{-1}$ near the melting temperature, up to $+1.0 \mu\text{V K}^{-1}$ around 520 °C, and then decreases down to the surprising negative value of $-0.3 \mu\text{V K}^{-1}$ at approximately 900 °C. To our knowledge, it is the first time that such an unusual behaviour is reported. North and Wagner [2] and Bath and Kleim [1] found that the thermopower increases with the temperature, but Bradley [3] found the opposite behaviour. These apparent contradictory results could be due to the different temperature measurement ranges, and are qualitatively consistent with our measurements. Nevertheless, these results are smaller than our data because they are based on the Cusack's [16, 17] absolute thermopower reference. For a coherent comparison, we corrected these data to take into account the difference between the reference of Cusack [16, 17] and that of Roberts [10–12]. After correction, the measurements of the authors mentioned above become higher than ours; this difference can be due to the cumulative errors coming from the different calibrations. However, the difference is small (between 0.25 and $0.5 \mu\text{V K}^{-1}$) and not significant for the discussion.

Our experimental thermopower temperature dependence can be expressed by the polynomial:

$$S_{\text{exp}}^{\text{Cd}}(T_C) = -1.57 + 0.00947T_C - 8.74 \times 10^{-6}T_C^2$$

between 321 °C and 900 °C.

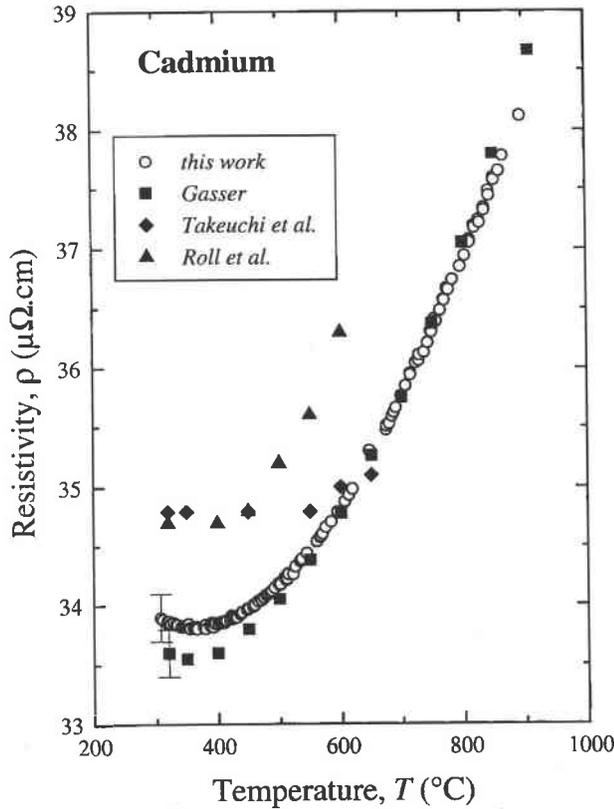


Figure 1. Our experimental electrical resistivity of liquid cadmium as well as data from Gasser [13], Takeuchi and Endo [14] and Roll and Motz [15]. The values of Gasser are very similar to our data. Those of Takeuchi and Endo as well as of Roll and Motz are greater but have been determined with an electrodeless method.

3.2. Zinc

Figure 3 shows our new measurements of liquid zinc temperature dependence resistivity together with our previous one (Makradi [9]) as well as the measurements of Gasser [13], Itami and Shimoji [18], Roll and Motz [15], and Scala and Robertson [19]. At low temperature, all the measurements are found in an error band of $0.2 \mu\Omega \text{ cm}$. Above 600°C , by increasing the temperature the dispersion becomes important. Our new experimental determination of the temperature dependence of the zinc resistivity can be summarized by the polynomial expression:

$$\rho_{\text{exp}}^{\text{Zn}}(T_C) = 49.78 - 0.05680T_C + 8.587 \times 10^{-5}T_C^2 - 6.171 \times 10^{-8}T_C^3 + 1.899 \times 10^{-11}T_C^4$$

between 420°C and 1100°C .

Figure 4 reports our new and previous [9] experimental thermopower data compared to data in the literature [1, 20]. Our measurements increase with the temperature up to approximately $2.2 \mu\text{V K}^{-1}$ around 950°C , and then saturate. The discordance with the other authors' measurements may be due to the calibration reference. The expression below is a very good fit of our experimental thermopower:

$$S_{\text{exp}}^{\text{Zn}}(T) = -2.62 + 0.00848T_C - 3.85T_C^2$$

between 420°C and 1100°C .

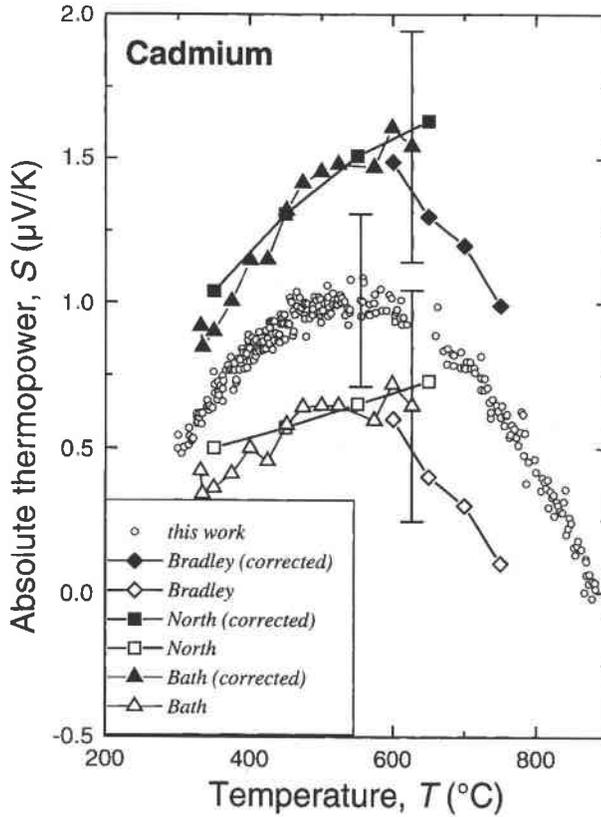


Figure 2. Our experimental absolute thermopower of liquid cadmium as well as data from North and Wagner [2], Bath and Kleim [1], and Bradley [3]. The *old* results are based on the Cusack's [16, 17] absolute thermopower reference. After correction of the difference between the references of Cusack [16, 17] and Roberts [12], a small difference persists, probably due to cumulative calibration errors. The lines are guides for the eyes.

4. Discussion

4.1. Cadmium

On one hand, the hard sphere structures are not very realistic for liquid cadmium, nor for liquid zinc, and on the other hand the numerical data of the experimental structures are available in Waseda's book [21] only for one or very few temperatures. For these reasons, one cannot expect to reproduce the thermopower temperature dependence using *ab initio* calculations. The first assumption is to consider that the bracket in equation (7) is temperature independent. With this assumption, the thermopower varies linearly with temperature. This is represented by the dotted line in figure 5, which evidently cannot explain the anomalous temperature dependence of liquid cadmium. We can choose an alternative way, which consists of the postulate that the absolute thermopower of liquid cadmium is dominated by the temperature dependence of the resistivity. So we include the experimental resistivity in the thermopower equation (7) at the place of a computed resistivity. This needs a correct choice of the term β in expression (7). The simplest assumption is to consider that β is a constant. Figure 5 shows the experimental thermopower curve as well as the fitting one that has been made using: $Z = 2$, the Crawley

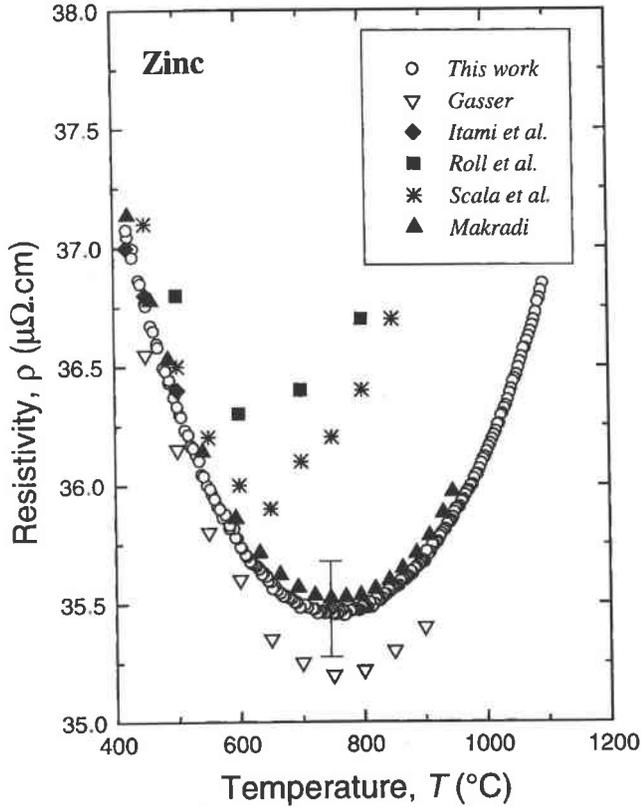


Figure 3. Our experimental resistivity of liquid zinc as well as data from Gasser [13], Itami and Shimoji [18], Roll and Motz [15], Scala and Robertson [19], and Makradi [9]. It is clear that our data are nearest to the recent results [9, 13] than to the older ones [15, 18, 19].

experimental density [22], $d_{\text{exp}}^{\text{Cd}}(T_K)$, and our experimental resistivity, $\rho_{\text{exp}}^{\text{Cd}}(T_C)$ data. The fitted curve (solid line) reproduces very well the thermopower experiment, i.e. it increases at low temperature with a maximum around 500 °C and then decreases down to negative values for temperatures higher than 850 °C. It is very clear that the temperature dependence of the thermopower is dominated by the thermal variation of the resistivity.

The term β includes a local ($2p$) and a non-local ($r/2$) contribution. We can deduce from the calculations of Evans [23–25] based on the Shaw potential, as well as from Bath [26], who has made calculations with different dielectric functions, that the local contribution is preponderant. All the calculations made in the references of the bibliography, for cadmium and zinc at different temperatures, show that $2p$ is between 3.5 and 9 times greater than $r/2$, thus probably the temperature dependence of $2p$ has the most important effect on the temperature dependence of the thermopower.

The temperature has a very complicated influence on $2p$:

- the amplitude of the main peak of the structure factor is reduced (North and Wagner [27] showed that the height of the first peak of cadmium is reduced from 2.55 to 2.21 between 350 and 650 °C),
- the Fermi energy is reduced due to a diminution of the mass density, thus the normalization factor ($-2/3E_F$) of the t matrix is reduced,

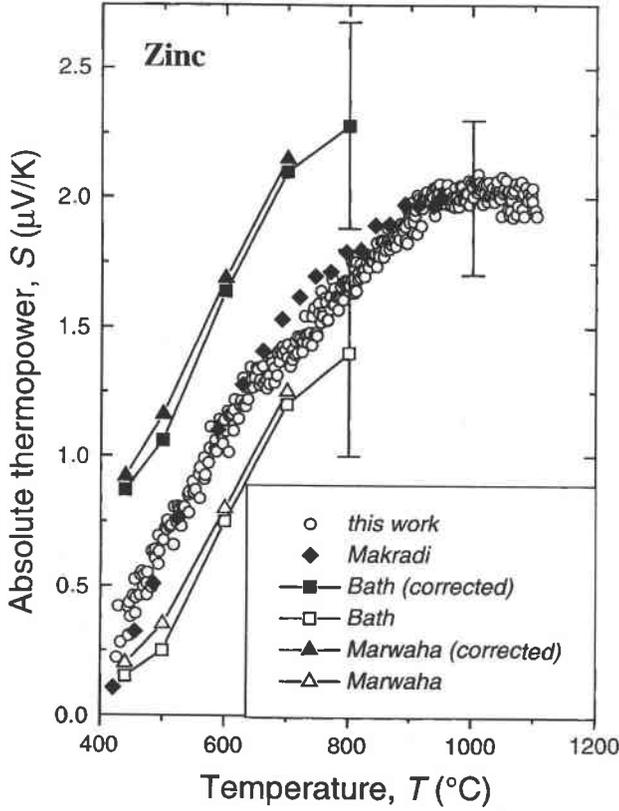


Figure 4. Our experimental absolute thermopower of liquid zinc as well as data from Marwaha and Cusack [20], Makradi [9], and Bath and Kleim [1]. There is a very good agreement between all the experimental data.

- (c) the limit of integration $2k_F$ is reduced due to a diminution of the mass density; Gasser [13] showed that the integrand of cadmium at $2k_F$ is reduced,
- (d) the prefactor of 2ρ contains in the numerator the atomic volume Ω_0 which increases with temperature,
- (e) the prefactor of 2ρ contains in the denominator the term k_F^2 which decreases with temperature.

The first three contributions tend to decrease the term $p/2$; the last two tend to increase this term. Thus, a nearly constant β term is possible. It can however seem surprising that an 11% resistivity variation (from $34.3 \mu\Omega \text{ cm}$ at 520°C up to $38.1 \mu\Omega \text{ cm}$ at 900°C) induces such an important variation of the absolute thermopower, i.e. from $+1.0 \mu\Omega \text{ cm}$ around 520°C down to $-0.3 \mu\Omega \text{ cm}$ at 900°C . This comes from the fact that the cadmium (as well as the zinc) has a dimensionless parameter χ near to zero with the consequence that a small absolute variation of the resistivity induces a small absolute, *but* an important relative variation of χ , which can eventually change in sign. To confirm that effectively β has smaller temperature dependence than the resistivity, we make a third fitting, substituting for β with $\beta_0 + \beta_1 T$, which takes into account the first-order term. The fitting, showed by the dashed line in figure 5 is not notably better than the first one (with β temperature independent), and the temperature dependent term in β , i.e. $\beta_1 T$, is much smaller than the temperature independent term (β_0) (37 times smaller at

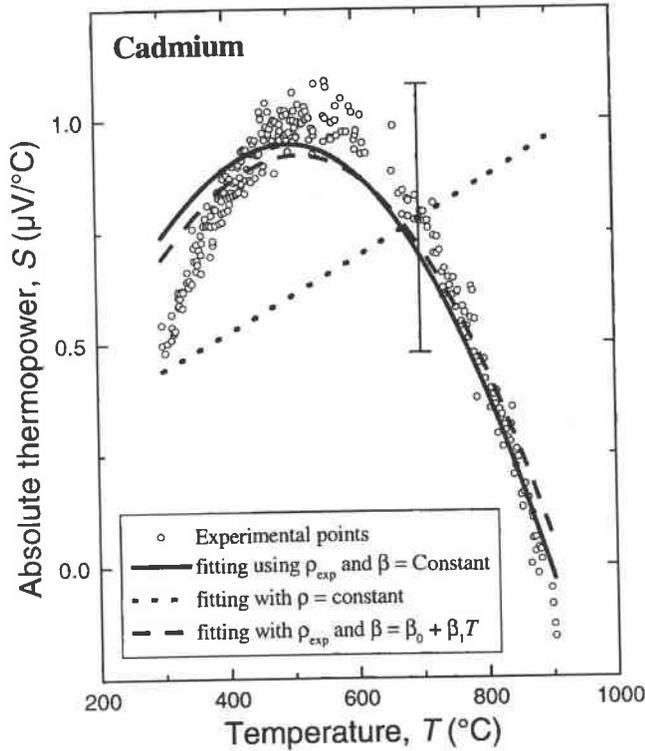


Figure 5. Experimental data (circles) as well as a fitting of the absolute thermopower S . The dotted line corresponds to a constant value of the bracket of equation (7). The full line corresponds to the inclusion of the experimental resistivity in the bracket with a constant value of β . A third fitting (dashed curve) is based on the hypothesis that β is a linear function of the temperature, i.e. $\beta = \beta_0 + \beta_1 T$. It gives very similar results to the second fitting, the non-linear term $\beta_1 T$ being much smaller than the temperature independent one (β_0).

900 °C). This demonstrates that our fitting using only one constant parameter β was justified. It is clear that the quality of the fitting demonstrates that the same physical phenomena are responsible from the temperature dependence of the resistivity and of the thermopower.

4.2. Zinc

The same mathematical treatment has been made for liquid zinc's thermopower, using $Z = 2$, a fourth-order polynomial fitting of our experimental resistivity, $\rho_{\text{exp}}^{\text{Zn}}(T_C)$ data, as well as the Crawley experimental density [22], $d_{\text{exp}}^{\text{Zn}}(T_K)$. The result is shown in figure 6. It is clear that this fitting (solid curve) is very much better than the resistivity temperature independent fitting (dots). As in the case for cadmium, Etherington and Wagner [28] have showed that the height of the main peak of the structure factor decreases very strongly with temperature (from 2.8 at 450 °C to 2.4 at 750 °C).

The fitted ATP increases up to 1000 °C and then begins to decrease slightly. This result suggests that the real thermopower may decrease at temperatures higher than the maximum achieved. Nevertheless, we cannot claim that it really decreases at high temperature. Only measurements at higher temperatures will demonstrate this.

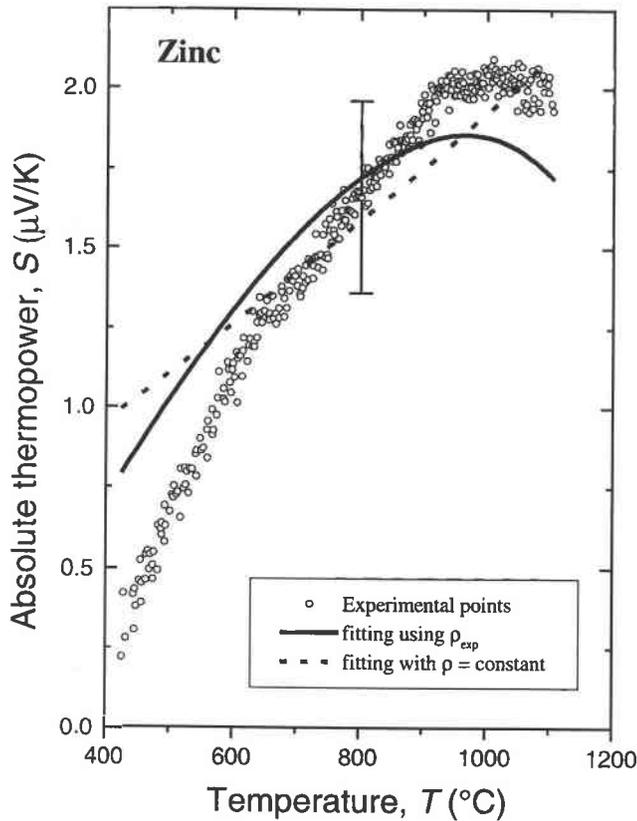


Figure 6. Same mathematical treatments as figure 5 but for liquid zinc. The fitting based on the experimental resistivity (solid curve) is qualitatively correct and clearly better than the fitting that uses a temperature independent resistivity (dots).

5. Conclusion

We have measured the resistivity and the thermopower of the liquid cadmium and zinc in a large temperature range. The measurements are carried out under pressure to avoid bubbles and distillation. The liquid cadmium thermopower shows an increase from approximately $0.5 \mu\text{V K}^{-1}$ near the melting point up to $1.0 \mu\text{V K}^{-1}$ around 520°C and then decreases down to negative value ($-0.3 \mu\text{V K}^{-1}$) at high temperature. We have achieved a good fit of the experimental thermopower results with the Ziman's thermopower formula by introducing the experimental evolution of the resistivity with the temperature, using only one adjustable parameter. It is clear that this means that the temperature dependence of the thermopower can be explained by the same physical phenomena that the temperature dependence of the resistivity, i.e. the decrease of the main peak of the structure factor and occurrence of $2k_F$ near the maximum of the main peak.

The liquid zinc is qualitatively similar to the cadmium but the thermopower maximum is near to the maximum temperature achieved and we are not able to claim that the thermopower of this metal decreases also at high temperature. The fitting effectively suggests that it can be the case, but only measurements at higher temperatures will demonstrate this hypothetical decrease.

Acknowledgments

We would like to express our thanks to J-C Humbert for his technical support and particularly the realization of new cells that permitted us to reach 8 bars. We also thank the referees for making suggestions to improve the understanding of our measurements.

References

- [1] Bath A and Kleim K 1976 *Solid State Commun.* **20** 365
- [2] North D M and Wagner C N J 1969 *Phys. Lett. A* **30** 440
- [3] Bradley C C 1962 *Phil. Mag.* **7** 1337
- [4] Ziman J M 1961 *Phil. Mag.* **6** 1013
- [5] Ziman J M 1964 *Adv. Phys.* **13** 89
- [6] Faber T E and Ziman J M 1965 *Phil. Mag.* **11** 153
- [7] Vinckel J, Benazzi N, Halim H, Gasser J G, Comera J and Contamin P 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **493** 156
- [8] Vinckel J 1994 *PhD Thesis* Université de Metz
- [9] Makradi A 1997 *PhD Thesis* Université de Metz
- [10] Roberts R B 1977 *Phil. Mag.* **36** 91
- [11] Roberts R B 1981 *Phil. Mag. B* **43** 1125
- [12] Roberts R B, Righini F and Compton R C 1985 *Phil. Mag. B* **52** 114
- [13] Gasser J-G 1982 *Thèse d'Etat* Université de Metz
- [14] Takeuchi S and Endo H 1962 *Trans. JIM* **3** 30
- [15] Roll A and Motz H 1957 *Z. Metallk.* **48** 272
- [16] Cusack N E and Kendall P W 1958 *Proc. Phys. Soc.* **72** 898
- [17] Cusack N E 1963 *Rep. Prog. Phys.* **26** 361
- [18] Itami T and Shimoji M 1972 *Phil. Mag.* **25** 1361
- [19] Scala E and Robertson W D 1953 *Trans. AIME* 1141
- [20] Marwaha A S and Cusack N E 1966 *Phys. Lett.* **22** 556
- [21] Waseda Y 1980 *The Structure of Non-Crystalline Materials* (New York: McGraw-Hill)
- [22] Crawley A F 1974 *Int. Met. Rev.* **19** 32
- [23] Evans R 1969 *Phys. Lett. A* **30** 313
- [24] Evans R 1970 *Phys. Chem. C Suppl.* **2S** 137
- [25] Evans R 1971 *Phys. Chem. Liq.* **2** 249
- [26] Bath A 1983 *Thèse d'Etat* Université de Metz 114
- [27] North D M and Wagner C N J 1969 *Phys. Lett. A* **30** 440
- [28] Etherington G and Wagner C N J 1984 *J. Non-Cryst. Solids* **61 & 62** 325

RÉSUMÉ

Par ce travail, nous nous sommes proposés d'apporter une contribution à l'étude des propriétés de transport électronique d'alliages semiconducteurs liquides (Cd-Te, Zn-Te). Nous avons présenté de nouvelles mesures, très précises, de la résistivité électrique (ρ) et du pouvoir thermoélectrique absolu (S) du tellure, du cadmium, du zinc liquide ainsi que de leurs alliages liquides (Cd_xTe_{1-x} et Zn_xTe_{1-x}) en fonction de la température. Nous avons alors mis au point un nouveau dispositif et une nouvelle cellule en silice qui nous a permis d'effectuer des mesures jusqu'à 1350°C avec une pression de plus de 9 bars. Nos travaux ont porté, dans un premier temps, sur l'étude du tellure liquide qui présente une dépendance en température de ses propriétés électroniques (ρ et S) inhabituelle. L'étude du cadmium et du zinc liquide à très hautes températures, nous a permis d'observer le comportement surprenant du PTA, qui augmente à basse température puis diminue à plus haute température. Pour interpréter les résultats expérimentaux de ces corps purs liquides, nous avons utilisé une méthode ab initio du calcul de la résistivité [$\rho(E)$] et du PTA [$S(E)$] en fonction de l'énergie. Différents potentiels ont été construits basés plus particulièrement sur le formalisme de Hartree-Fock et sur celui, plus récent, dérivé de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui prend en compte les effets d'échanges et de corrélations entre électrons. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude des alliages *Cd-Te* et *Zn-Te* liquides, où aucune étude complète à ce jour n'a été publiée. Ceci est dû à la grande difficulté technique rencontrée à haute température (tension de vapeur et température de fusion élevées). En phase solide, les alliages étudiés sont des semiconducteurs. Il était intéressant d'examiner si la semiconductibilité persiste à l'état liquide et de considérer la variation de la largeur de la bande interdite (gap). Pour interpréter nos résultats expérimentaux proche de la composition équiatomique, nous avons introduit le modèle récent d'Enderby et Barnes basé sur les formules bien connues de Kubo-Greenwood. D'un point de vue qualitative et quantitative, l'accord entre la théorie et nos résultats expérimentaux, nous a permis de mettre en évidence le caractère semiconducteur des alliages liquides *Cd-Te* et *Zn-Te* proche de la composition équiatomique et ce bien au-delà de leurs points de fusion respectifs.

ABSTRACT

The purpose of this thesis was to study the electronic transport properties of liquid semiconductors (Cd-Te, Zn-Te) as a function of temperature and concentration. We have measured accurately the electrical resistivity (ρ) and the absolute thermopower (S) of liquid tellurium, cadmium and zinc in a large temperature range. We have interpreted satisfactorily our results by an Hartree-Fock theoretical calculation with the exchange and correlation contribution determined by using the density functional theory (DFT) with the Local Density Approximation (LDA) corrected by Generalised Gradient Approximation (GGA). This calculation has never been done before to our knowledge. Then, the electrical resistivity and the thermopower of liquid Cd_xTe_{1-x} and Zn_xTe_{1-x} alloys have been investigated experimentally as a function of temperature. Due to the high melting point of CdTe and ZnTe and to the low boiling point of cadmium and zinc, the difficult measurements must be done under an argon pressure of 10 bars. With our new experimental design we were able to measure them from liquidus up to 1350°C. It is concluded that liquid Cd-Te and Zn-Te alloys exhibit three signatures of semiconducting behaviour near the equiatomic stoichiometry :

- They are characterised by electrical resistivities (ρ) that are significantly higher than those typical of the metallic state. The temperature dependence of ρ is negative.
- The thermopower (S) changes its sign from 'p-type' to 'n-type' as the alloy composition varies from excess tellurium to excess cadmium or zinc around the stoichiometry.
- The microstructure of liquids Cd-Te and Zn-Te alloys show pronounced local order as evidenced by the structural studies. The electronic properties of these liquid alloys near the stoichiometry were analysed by using an equation derived from the Kubo-Greenwood formula developed by Enderby and Barnes. Our measurements confirmed that these systems become semiconducting ($\Delta E_G \geq 0$) around the equiatomic composition in the liquid state. The result of this analysis was that we were able to determine from the experience the broadness of the conductivity gap and the position of the Fermi energy as a function of temperature and composition.