



HAL
open science

Contribution à l'étude expérimentale des propriétés de transport électronique des métaux liquides : influence de la bande d sur la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu des alliages Ag-Y, Ag-Cr, Cd-Ga et In-Ni-Mn

Lamia Ben Hassine

► **To cite this version:**

Lamia Ben Hassine. Contribution à l'étude expérimentale des propriétés de transport électronique des métaux liquides : influence de la bande d sur la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu des alliages Ag-Y, Ag-Cr, Cd-Ga et In-Ni-Mn. Matériaux. Université Paul Verlaine - Metz, 2000. Français. NNT : 2000METZ054S . tel-01775414

HAL Id: tel-01775414

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775414v1>

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>

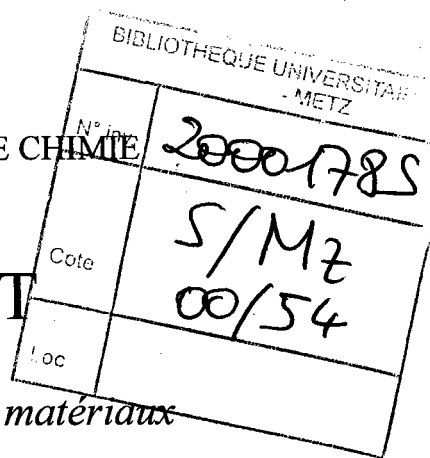
UNIVERSITÉ DE METZ

INSTITUT DE PHYSIQUE - ELECTRONIQUE ET DE CHIMIE

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité

Physique et physico-chimie de la matière et des matériaux



présentée par

LAMIA BEN HASSINE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

**CONTRIBUTION A L'ETUDE EXPERIMENTALE DES PROPRIETES DE
TRANSPORT ELECTRONIQUE DES METAUX LIQUIDES : INFLUENCE DE
LA BANDE d SUR LA RESISTIVITE ET LE POUVOIR
THERMOELECTRIQUE ABSOLU DES ALLIAGES Ag-Y, Ag-Cr, Cd-Ga
et In-Ni-Mn**

SOUTENUE LE : 28 JUIN 2000

DEVANT LE JURY COMPOSE DE MESSIEURS :

J. AUCHET	Maître de Conférences (Directeur de thèse)	Université de Metz
A. BIZID	Professeur (Rapporteur)	Université de Tunis II
U. DAHLBORG	Professeur Emérite	Ecole des Mines de Nancy
J.G. GASSER	Professeur	Université de Metz
J.F. JAL	Maître de Conférences (Rapporteur)	Université de Lyon I
C. REGNAUT	Professeur	Université de Paris XII
M.P. TERZIEFF	Professeur	Université de Vienne

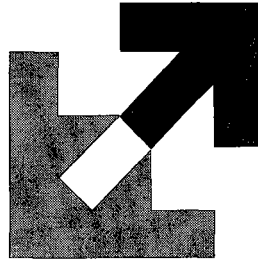
BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



LABOI

CES

022 486025 9



UNIVERSITÉ DE METZ

INSTITUT DE PHYSIQUE - ELECTRONIQUE ET DE CHIMIE

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité

Physique et physico-chimie de la matière et des matériaux

présentée par

LAMIA BEN HASSINE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE EXPERIMENTALE DES
PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE DES
METAUX LIQUIDES : INFLUENCE DE LA BANDE d SUR LA
RESISTIVITE ET LE POUVOIR THERMOELECTRIQUE
ABSOLU DES ALLIAGES Ag-Y, Ag-Cr, Cd-Ga
et In-Ni-Mn**

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES LIQUIDES ET DES INTERFACES

A la mémoire de mon frère

A mon père et ma mère pour tous leurs sacrifices et leur amour

A mes sœurs et meilleures amies Samia et Faten

A mes adorables neveux Nairouz, Moez, Haïthem, et Bailazen

A mes beaux frères Haïman et Zouhaïr

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Liquides et Interfaces (LPLI) de l'Université de Metz. Sous la direction de Monsieur **J. Auchet** Maître de Conférences habilité. Qu'il me soit permis de le remercier pour sa sympathie, sa bienveillance, les conseils et l'aide qu'il m'a apporté dans la réalisation de ce travail.

A Monsieur le Professeur **J.G. Gasser** directeur de l'Institut de Physique électronique et de Chimie (IPC) de METZ, j'exprime ma profonde gratitude et mes vifs remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour les discussions fructueuses et enrichissantes qu'il m'a prodigué sans compter ainsi que pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de siéger à mon jury de thèse.

A messieurs **A. Bizid**, Professeur de l'Université de Tunis II, et **J.F. Jal** Maître de Conférences habilité à l'Université de Lyon I, vous m'avez fait le grand honneur d'accepter d'analyser ce mémoire et d'en être les rapporteurs, je vous prie de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde reconnaissance.

A Messieurs **C. Regnaud**, Professeur de l'Université de Paris XII (CNRS), **P. Terzieff**, Professeur de l'Université de Vienne et **U. Dehlborg** professeur émérite de l'école des mines de Nancy. Vous avez accepté de juger ce travail, malgré vos multiples tâches. Je vous exprime à cette occasion ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements.

A Monsieur Dr. **A. Makradi**, j'exprime ma profonde gratitude et mes remerciements pour sa disponibilité ses conseils ainsi que pour l'aide qu'il m'a prodigué. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma vive admiration et mon profond respect.

A Monsieur **J.C. Humbert**, mes remerciements les plus sincères pour l'aide précieuse qu'il m'a toujours apporté, qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde amitié.

Je souhaite très vivement apporter l'assurance de ma reconnaissance et de mon amitié à mes collègues de IPC de METZ : Mademoiselle Dr. **H. Zrouri** de l'Université de Oujda (Maroc)

ainsi qu'à messieurs Dr. **A. Ben Moussa**, Dr. **M. Bestandji** et Dr. **H. Chaaba** ,Dr **M. Nigon** et Dr. **B. Giordanengo**.

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

Je tiens enfin à remercier mes amis **F. H'mida**, **I. Ben Hnia**, **Z. Ben Yahia** et la famille **Ounaïs** pour leur soutien et leur amitié.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE :	1
CHAPITRE 1 : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	4
1. LA RÉSISTIVITÉ.....	4
2. LE POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE	7
2.1 PHÉNOMÈNES THERMOELECTRIQUES :	7
2.2 APPLICATIONS DE CES LOIS :	9
2.4 DÉFINITION DU POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE D'UN COUPLE AB.....	11
2.3 MÉTHODES DE DÉTERMINATION DU POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU	11
3. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX	15
3.1 CELLULES DE MESURES:.....	16
3.1.1 CELLULE EN ALUMINE.....	16
3.1.2 CELLULE EN QUARTZ.....	19
3.2 THERMOCOUPLES.....	22
3.3 DISPOSITIF DE VIDE PRESSION	22
3.4 LE FOUR	24
3.5 INVERSEUR DE COURANT	25
3.6 BUS IEEE	26
3.7 KEITHLEY 199.....	26
3.8 ALIMENTATION.....	27
3.9 PROCESSUS EXPÉRIMENTAL ET CHAÎNE DE MESURE	27
3.10 ESTIMATION DES INCERTITUDES DE MESURES	31
BIBLIOGRAPHIE.....	34
CHAPITRE 2 : PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE DANS LE DOMAINE METALLIQUE : ASPECTS THEORIQUES.....	35
1. RÉGIME DE FAIBLE DIFFUSION ET FORTE DIFFUSION.....	35
1.1 RÉGIME DE FAIBLE DIFFUSION OU RÉGIME MÉTALLIQUE	35
1.2. RÉGIME DE FORTE DIFFUSION.....	36
2. PROPRIÉTÉ DE TRANSPORT DANS LE RÉGIME DE FAIBLE DIFFUSION.....	36
3. MODÉLISATION DU POTENTIEL DANS LA MATIÈRE CONDENSÉE.....	37
3.1 INTRODUCTION	37
3.2 APPROXIMATIONS FONDAMENTALES	37
4. CONSTRUCTION DU POTENTIEL MUFFIN TIN	40
5. MATRICE T.....	42
6. RÉSISTIVITÉ ET POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU	42
6.1 RÉSISTIVITÉ ET POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU DES MÉTAUX PURS	42
6.2 RÉSISTIVITÉ ET POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU DES ALLIAGES BINAIRES	43
7. ENERGIE DE FERMI	45

8. STRUCTURE	48
8.1 FONCTION D'INTERFÉRENCE.....	48
8.2 MODÈLE DE SPHÈRES DURES	50
BIBLIOGRAPHIE	51

CHAPITRE 3 : RESISTIVITE ELECTRIQUE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU DES CORPS PURS.....52

1. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	52
1.1 ARGENT	52
1.2.1 RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE.....	52
1.1.2 POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU.....	54
1.2 GALLIUM	55
1.2.1 RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE.....	56
1.2.2 POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU	57
1.3 CADMIUM	58
1.3.1 RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE.....	58
1.3.2 POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU.....	59
2. INTERPRÉTATION THÉORIQUE	60
2.1 CALCULS DES DÉPHASAGES DES CORPS PURS EN FONCTION DE L'ÉNERGIE	60
2.1.1 ARGENT	60
2.1.2 GALLIUM	61
2.1.3 CADMIUM.....	62
2.1.4 YTTRIUM	63
2.2 ARGENT	64
2.2.1 RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE	64
2.2.2 POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU	67
2.3 GALLIUM	68
2.3.1 RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE	68
2.3.2 POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU	70
2.4 CADMIUM	71
2.4.1 RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE	71
2.4.2 POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU	73
2.5 YTTRIUM.....	75
2.5.1 RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE	75
2.5.2 POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU	76
BIBLIOGRAPHIE	78

CHAPITRE 4 : PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE DES ALLIAGES AG-Y ET CD-GA :RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION80

1. LE SYSTÈME ARGENT-YTTRIUM	80
1.1 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	81
1.1.1 RÉSISTIVITÉ ELECTRIQUE.....	81
1.1.2 POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU	84
1.2 INTERPRÉTATION THÉORIQUE.....	87
1.2.1 RÉSISTIVITÉ ELECTRIQUE.....	87
1.2.2 POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU	92
2. LE SYSTÈME CADMIUM-GALLIUM	93
2.1 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	94

2.1.1 RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE	94
2.1.2 POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU	98
2.2 INTERPRÉTATION THÉORIQUE	100
2.2.1 RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE	102
2.2.2 POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU	103
BIBLIOGRAPHIE.....	105
CHAPITRE 5 : ETUDE DES PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE DE L'ALLIAGE TERNAIRE IN-MN-NI.....	106
1. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	107
1.1 RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE	107
1.2 POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE	110
2. INTERPRÉTATION	113
BIBLIOGRAPHIE.....	125
CHAPITRE 6 : ETUDE DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE DE L'ALLIAGE DILUE AG-CR	126
1. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	126
2. INTERPRÉTATION	130
BIBLIOGRAPHIE.....	135
CONCLUSION GENERALE.....	136

INTRODUCTION GENERALE

1. Contexte de l'étude

La physique des métaux liquides est restée longtemps en retard par rapport à celle des gaz et des solides. Les travaux expérimentaux sur les propriétés de transport électronique ont été particulièrement indolents.

Malgré la découverte du pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A.) au début du dix-neuvième siècle par Seebeck(1821). Les mesures expérimentales des métaux liquides ont été pendant longtemps considérées peu fiables par les théoriciens. En effet, des études faites par Dorfman et Kikoyan(1934) et Borélius(1935) ont montré que le P.T.A. est extrêmement sensible aux effets des facteurs extérieurs tels que les concentrations de microimpuretés et l'histoire de l'échantillon, facteurs difficilement contrôlables. Puis, à partir des années soixante grâce aux travaux théoriques de Ziman(1961) ainsi qu'aux progrès des moyens techniques de recherche expérimentale, plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude du P.T.A. des métaux et alliages liquides par exemple Vedernikov(1969) a fait un travail de synthèse assez complet sur les résultats de mesure du P.T.A. des métaux de transition.

Par contre, les travaux sur la résistivité électrique ont débuté un peu plus tôt. En effet, au début du vingtième siècle, des publications d'études de la résistivité de certains métaux ont commencé à paraître (Muller(1910), Bborneman(1912), Matuyama(1927)). Puis à partir des années cinquante avec l'évolution de la théorie des métaux liquides, plusieurs chercheurs ont étudié la résistivité d'un grand nombre de métaux purs et d'alliages.

Depuis sa création en 1971, notre laboratoire a orienté ses recherches vers les propriétés de transport électroniques : études de la résistivité électrique, du pouvoir thermoélectrique absolu et des propriétés optiques en relation avec le désordre structural. Notre équipe de recherche s'intéresse plus précisément aux études expérimentales de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique absolu de métaux et alliages liquides, de nombreux résultats ont été publiés par Gasser, Auchet, Makradi, etc. Néanmoins, des propriétés du transport électronique de certains alliages

restent encore à ce jour inexplorées. Le but de ce travail est d'apporter une contribution à l'étude de la résistivité électrique et le P.T.A. de certains de ses alliages.

Le choix des alliages étudiés dans ce travail, a été motivé par plusieurs constatations.

Pour le système Ag-Cr : il a été prouvé par des études antérieures que le chrome était magnétique quand il était allié à l'aluminium, l'or ou le cuivre. Il serait donc intéressant de connaître le comportement de ce métal quand il est allié à l'argent. De plus, des mesures de la susceptibilité magnétique de ce système ont montré que les impuretés du chrome donnaient un caractère magnétique à cet alliage.

Le système Ag-Y : Le système Ag-Cr étant étudié, l'idée d'allier l'argent à un autre métal de transition non magnétique et de voir l'évolution de ces propriétés selon le comportement magnétique ou non du métal rajouté nous a paru judicieuse. Nous avons choisi l'yttrium à cause de ses propriétés multiples. En effet l'yttrium est un métal de transition non magnétique très proche par ses propriétés chimiques des terres rares (souvent utilisé pour fabriquer des alliages entrant dans la composition des Supraconducteurs).

Le système Cd-Ga est un système présentant une lacune de miscibilité, cette lacune induit normalement des phénomènes intéressants sur la résistivité et le P.T.A., c'est pour cela que nous avons souhaité l'étudier et rendre compte de ces phénomènes.

Le cas des ternaires In-Ni-Mn est assez particulier, en effet, la théorie n'étant pas encore développée pour l'interprétation des systèmes ternaires, les études dans ce domaine sont assez rares. A la suite d'une étude faite dans notre groupe de recherche de la composition $\text{In}_{46}(\text{Ni-Mn})_{54}$ qui a donné des résultats expérimentaux intéressants, une interprétation possible a été donnée. Dans le but de confirmer et de compléter les mesures expérimentales ainsi que de développer la méthode d'interprétation des ternaires nous nous sommes intéressés aux systèmes $\text{In}_{26,5}(\text{Ni-Mn})_{73,5}$ et $\text{In}_{75}(\text{Ni-Mn})_{25}$.

2. Organisation du mémoire

Ce mémoire présente nos travaux expérimentaux ainsi que leurs interprétations théoriques. Il est développé de la façon suivante:

Le premier chapitre est consacré à la description du dispositif expérimental et de la méthode de mesure de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique absolu.

Dans le deuxième chapitre nous établissons les expressions théoriques de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique absolu des métaux et alliages liquides à partir du formalisme de Faber-Ziman en utilisant deux approches de construction du potentiel muffin tin.

Dans le troisième chapitre, nous présentons nos résultats expérimentaux des corps purs argent, gallium et cadmium comparés aux résultats de mesures antérieurs faites par d'autres auteurs. Ensuite nos mesures sont comparées aux valeurs de résistivité et P.T.A. calculées avec les deux approches théoriques exposées dans le chapitre deux.

Dans le quatrième chapitre nous exposons nos résultats de mesure des systèmes Ag-Y et Cd-Ga que nous interprétons par rapport aux calculs théoriques effectués avec les déphasages des corps purs déterminés dans le chapitre trois.

Le chapitre cinq est consacré à la présentation des résultats expérimentaux des ternaires In-Ni-Mn ainsi qu'à leurs interprétations par rapport à l'évolution des énergies de Fermi des corps purs.

Dans le sixième chapitre sont présentés les résultats de la résistivité électrique du système Ag-Cr. Ces résultats sont commentés puis interprétés par rapport à des mesures antérieures de la susceptibilité magnétique.

Finalement, nous concluons ce mémoire en synthétisant les différents apports de nos résultats. Nous dégageons ensuite quelques perspectives ouvertes par cette étude, tant sur le plan expérimental, que sur le plan, théorique.

Chapitre I

Dispositifs Expérimentaux

Chapitre 1

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Il existe de nombreuses méthodes de mesure des propriétés de transport électronique des métaux liquides. Les méthodes sans électrodes consistent à étudier le comportement des courants induits dans un échantillon soumis à un champ électromagnétique variable. La résistivité est déduite de ces mesures en utilisant certaines lois physiques ou leurs conséquences. Dans notre laboratoire nous utilisons la méthode avec électrodes, plus précise en raison des faibles résistances à mesurer. Nous avons mis en place deux dispositifs automatisés permettant des mesures simultanées de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu avec deux cellules différentes que nous expliquons en détail dans ce chapitre.

1. La résistivité

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

La technique expérimentale de mesure de la résistivité électrique utilisée dans ce travail est la technique dite "avec électrodes". C'est une méthode volt-ampèremétrique à quatre fils. Elle a été utilisée pour la première fois au laboratoire par Gasser [1] avec des cellules en silice fondue. Le principe général de la méthode consiste à faire passer un courant I aux extrémités du métal et à mesurer la tension U aux bornes des deux autres électrodes. La résistance R_m du métal liquide est obtenue par la loi d'Ohm $U=R_m I$. Il faut donc donner une forme géométrique au liquide, c'est pourquoi il est introduit dans un tube, capillaire de mesure.

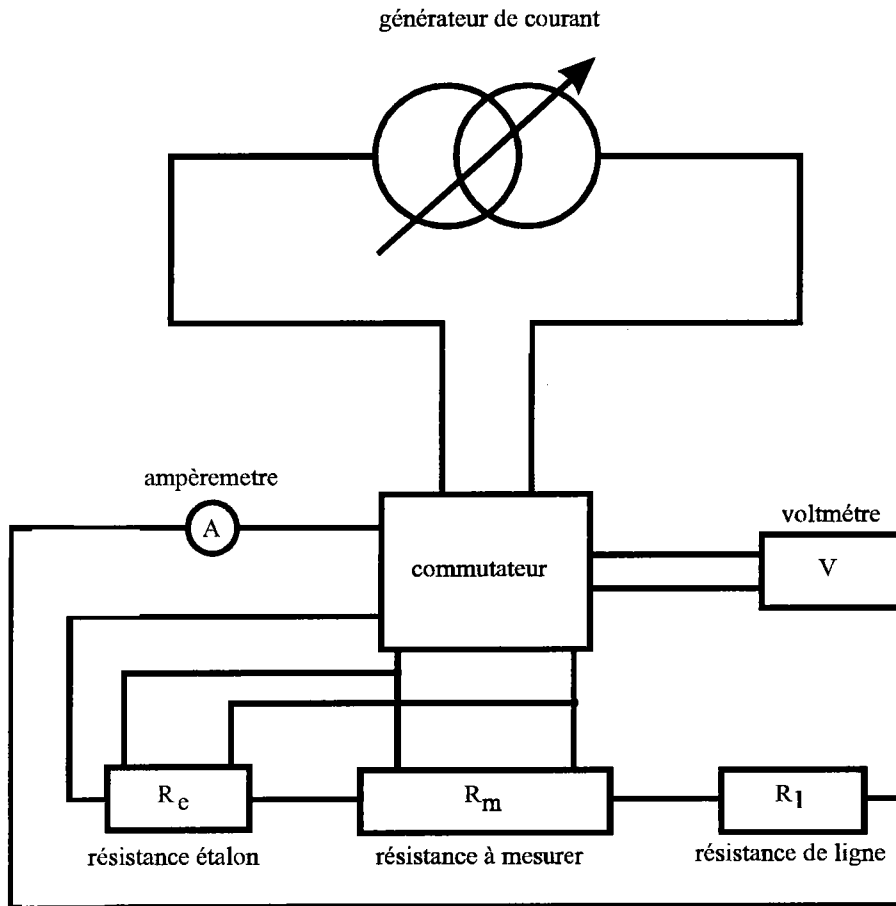


figure 1.1 : Principe de mesure de la résistivité électrique

Pour s'affranchir de la mesure de l'intensité, nous avons placé en série (fig 1.1), dans un circuit alimenté à courant constant, l'échantillon liquide de résistance R_m et une résistance étalon connue R_e .

En pratique, nous mesurons les tensions V_m aux bornes du métal et V_e aux bornes de la résistance étalon, puis après avoir inversé le courant, ces mêmes tensions sont mesurées à nouveau. Cette méthode permet de minimiser l'effet des f.e.m. parasites le plus souvent d'origine thermoélectrique.

Après avoir pris les valeurs moyennes des tensions obtenues avant et après inversion du courant, la loi d'Ohm nous permet de calculer la résistance R_m du métal :

$$R_m = R_e \frac{V_m}{V_e} \quad (1)$$

puis d'en déduire la résistivité ρ_m du métal par la relation :

$$R_m = \rho_m \int \frac{dl}{s(L)} = \rho_m \cdot c \quad (2)$$

où c est la constante de cellule. R_m étant déterminée par la relation (1), la résistivité du métal liquide sera déterminée si l'on connaît la constante de cellule c . Afin que la résistance R_m soit la plus élevée possible, il faut que la section du capillaire soit petite et que sa longueur soit la plus grande possible. La précision avec laquelle on connaît la constante de cellule conditionne celle de la résistivité. Suivant son mode de détermination, on distingue la méthode absolue et la méthode relative.

- i) la méthode absolue consiste à calculer la constante c à partir de la mesure directe des dimensions de la cellule. Pour un échantillon solide, les dimensions peuvent être connues avec précision et la méthode absolue est bien adaptée au calcul de la résistivité. Par contre, dans le cas d'un métal liquide, nous devons lui donner une forme géométrique en le faisant pénétrer dans un capillaire dont le diamètre est difficile à déterminer sur toute la longueur. De plus, il faut tenir compte de la dilatation du capillaire en fonction de la température et la méthode absolue manque alors de précision. Un étalonnage s'impose.
- ii) la méthode relative consiste à déterminer la constante géométrique de la cellule par un étalonnage à partir d'un métal liquide, dont la résistivité est parfaitement connue, et qui permet de réutiliser la cellule. Dans notre laboratoire, nous utilisons le mercure tri-distillé, liquide à température ambiante, qui répond parfaitement aux conditions citées ci-dessus. Sa résistivité est donnée en fonction de la température T dans Pascal[2] sous la forme du polynôme du second degré suivant :

$\rho_{Hg} = \rho_0 (1 + 0.8862 \cdot 10^{-3} T + 1.1057 \cdot 10^{-6} T^2)$ Avec la résistivité du mercure à 0°C $\rho_0 = 94.0733 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Dans cette méthode un vide préalable est appliqué pour éviter les bulles d'air, puis les mesures sont faites à température ambiante sous pression d'argon. Lorsque les mesures sont terminées, la cellule est vidée et le mercure restant est évacué par distillation en portant la cellule de mesure sous vide, à 200°C , pendant 24 heures.

2. Le pouvoir thermoélectrique :

2.1 Phénomènes thermoélectriques :

L'électricité et la chaleur sont deux formes d'énergie susceptibles de donner lieu à diverses manifestations dans les conducteurs. La conversion directe de la chaleur en électricité, par effet thermoélectrique a été mise en évidence par Seebeck (1821) qui a constaté qu'un circuit fermé constitué par deux conducteurs métalliques de nature différente A et B est le siège d'une force électromotrice si les soudures S_0 et S_1 entre les deux conducteurs sont à des températures différentes T_0 et T_1 .

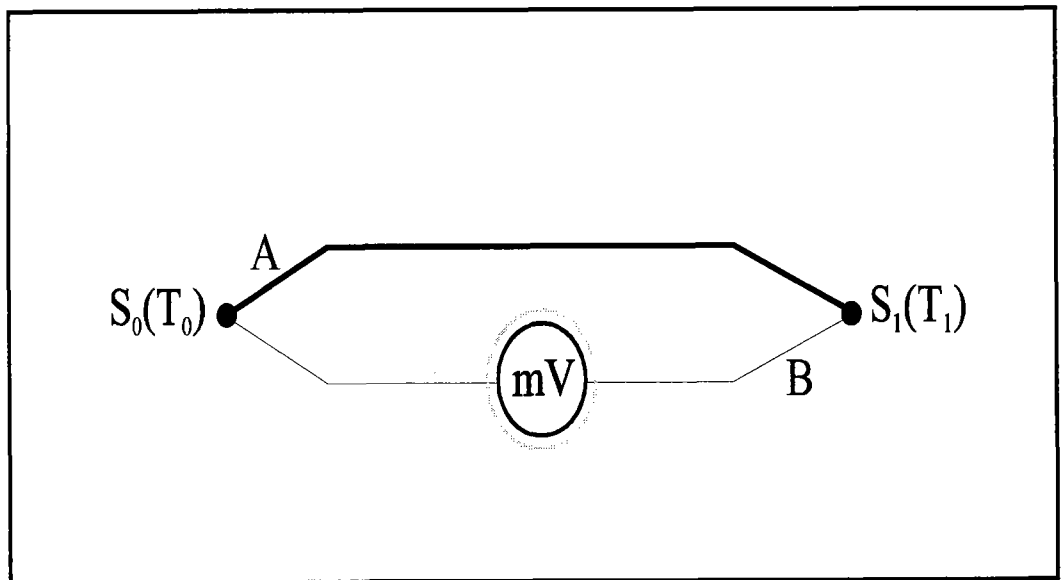


figure 1.2 : Effet Seebeck

Un tel circuit, (fig 1.2) appelé couple thermoélectrique ou thermocouple, est couramment employé pour la mesure de températures sur des intervalles plus ou moins importants selon la nature des constituants du thermocouple.

La force électromotrice obtenue ne dépend que de la nature des conducteurs et de la température des deux jonctions. La relation entre la température et la f.e.m produite est établie par étalonnage, et la mesure est effectuée en plaçant l'une des soudures du couple au sein du milieu dont on mesure la température (jonction de mesure), tandis que

l'autre est maintenue à une température constante (jonction) de référence. La mesure de la différence de potentiel entre les soudures est effectuée par un appareil intercalé dans le circuit.

Par la suite, Peltier (1834) a montré que ce phénomène est réversible, c'est à dire qu'en faisant circuler un courant d'intensité I (fig 1.3) pendant un temps dt à travers une jonction, les conducteurs A et B étant maintenus à la même température, on constate aux soudures une absorption ou un dégagement de chaleur dQ autre que l'effet joule

$$dQ = \pi_{A/B} Idt$$

où $\pi_{A/B}$, le coefficient de Peltier, représente la d.d.p de contact entre les conducteurs A et B. Il ne dépend que de la température et du sens du courant : $\pi_{B/A}(T) = -\pi_{A/B}(T)$

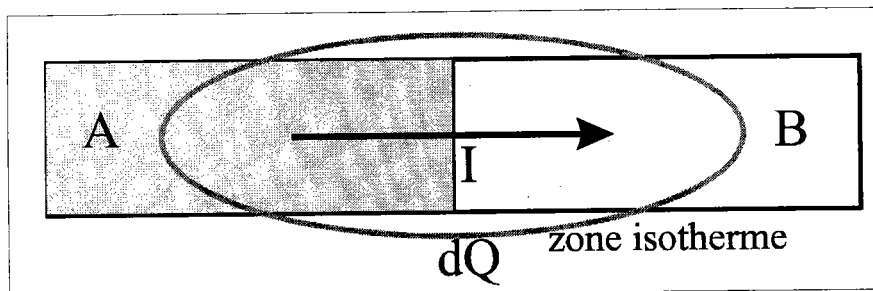


figure 1.3: Effet Peltier

La mesure directe de la différence de potentiel de contact $\pi_{A/B}$ est très difficile à réaliser car en raison de la loi des chaînes métalliques énoncée par Volta, un circuit métallique hétérogène à température uniforme n'est traversé par aucun courant. Dans un tel circuit, la somme algébrique des d.d.p de contact est donc nulle.

Thomson a montré en 1854 par des considérations théoriques, que l'énergie produite par effet Peltier est inférieure à l'énergie Seebeck. Il en a déduit qu'un autre phénomène encore inconnu entre en jeu dans l'effet thermoélectrique. Lorsqu'un conducteur A est soumis à un gradient thermique dT (fig. 1.4), il est le siège d'une f.e.m $dV = h_A(T)dT$ où $h_A(T)$ est le coefficient de Thomson du conducteur A. Il dépend exclusivement de la nature du conducteur et de la température T .

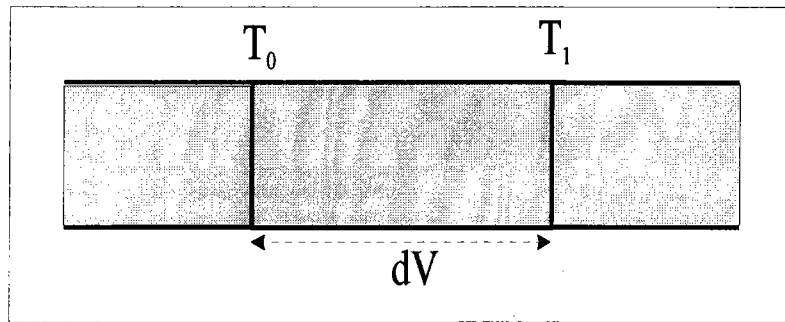


figure 1.4 : Effet Thomson

Cet effet est également réversible :

$$\int_{T_0}^{T_1} dV = V_{T_1} - V_{T_0} = \int_{T_0}^{T_1} h_A(T) dT$$

L'effet Seebeck peut être exprimé par la force électromotrice du couple A/B représenté à la figure 1.2. Partant d'un point arbitraire de ce circuit et décrivant celui-ci dans un sens choisi, on remonte successivement les d.d.p correspondant aux phénomènes :

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

On obtient la somme algébrique suivante :

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

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

En écrivant la conservation de l'énergie, on aboutit aux relations de Kelvin suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \pi_{A/B}(T) = -T \frac{dE_{A/B}(T)}{dT} \\ h_A(T) - h_B(T) = T \frac{d^2 E_{A/B}(T)}{dT^2} \end{array} \right.$$

2.2 Applications de ces lois :

La connaissance de ces phénomènes de base permet d'en dégager des applications pratiques pour l'étude des couples thermoélectriques. Par exemple, l'introduction d'un conducteur M de nature différente dans le circuit A/B en un point arbitraire n'entraîne aucune modification de la f.e.m du couple A/B si les soudures de raccordement sont maintenues à la même température (fig 1.5a). Ce fait est connu sous le nom de la loi des conducteurs intermédiaires et permet donc d'ouvrir le circuit afin d'y intercaler un

appareil de mesure. La coupure peut en particulier coïncider avec l'une des soudures (fig 1.5b).

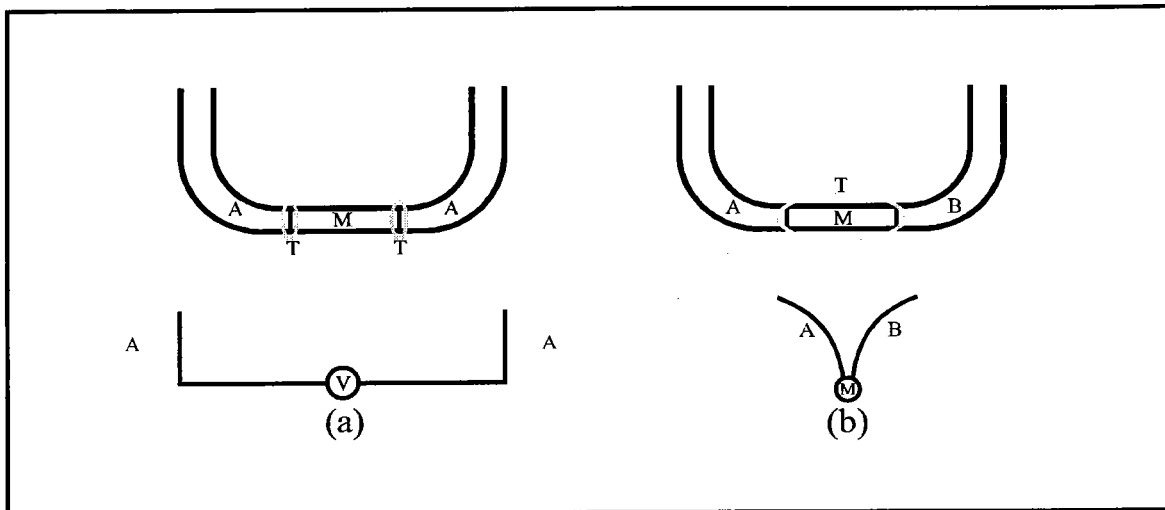


figure 1.5 : conducteur intermédiaire { (a) dans un même métal
(b) dans un couple

De ces considérations, il ressort que deux types de circuit sont utilisés en thermoélectricité suivant le point où l'appareil de mesure est introduit. Nous, pour nos mesures de températures du métal et des tensions nous avons utilisé le schéma (b) de la figure 1.5 (circuit est ouvert au niveau d'une soudure). Entre l'appareil de mesure (à la température ambiante T_a) et le métal (à la température T_1) les jonctions sont maintenues à une température de référence constante T_0 , en général 0°C (fig 1.6).

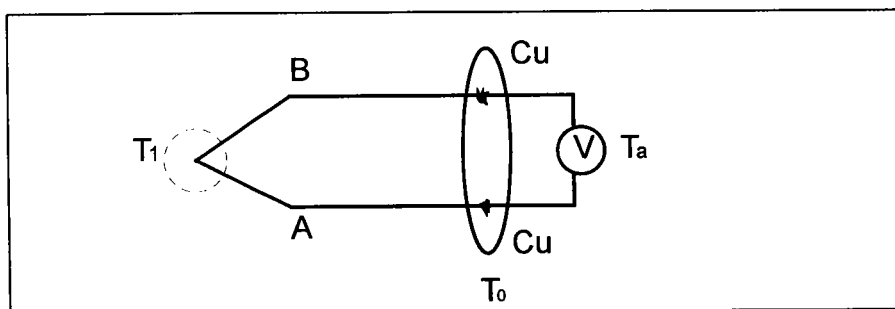


figure 1.6 : Thermocouple.

Ainsi grâce à des tables d'étalonnage ou des lois polynomiales liant la f.e.m lue à la température, une détermination de T_1 peut être effectuée.

2.4 Définition du pouvoir thermoélectrique d'un couple AB:

Le pouvoir thermoélectrique S_{AB} d'un circuit constitué par deux conducteurs A et B de nature différente est la dérivée par rapport à la température, de la force électromotrice E_{AB} délivrée par le couple AB.

$S_{AB} = \frac{dE_{AB}}{dT} = S_A - S_B$ où S_A et S_B sont les pouvoirs thermoélectriques absolus des conducteurs A et B. Il est donc possible de déterminer le P.T.A. du corps A si l'on connaît celui du corps B et la f.e.m. E_{AB} en fonction de la température. Lorsque cette dérivée est positive, le pouvoir thermoélectrique de A est dit supérieur à celui de B

$$\frac{dE_{AB}}{dT} > 0 \Rightarrow S_{AB} = S_A - S_B > 0.$$

2.3 Méthodes de détermination du pouvoir thermoélectrique absolu:

La détermination du pouvoir thermoélectrique d'un métal ou d'un alliage se fait habituellement à l'aide du montage classique du thermocouple. Une des branches du thermocouple est constituée par le métal liquide à étudier, et l'autre par un conducteur de référence, dont le pouvoir thermoélectrique absolu est connu. On mesure la f.e.m. de Seebeck du couple quand la température de l'une des jonctions est modifiée par rapport à l'autre. Pour les différents montages utilisés dans ce travail, nous avons particulièrement porté notre attention sur les points suivants :

- i) la bonne homogénéité des alliages
- ii) l'étalonnage des conducteurs de référence
- iii) l'élimination de l'effet des tensions parasites durant le temps d'une mesure.

Pour mesurer le pouvoir thermoélectrique S à partir du montage du couple thermoélectrique (conducteur de référence / métal ou alliage liquide / conducteur de référence), on distingue deux méthodes suivant l'importance du gradient de température entre les jonctions :

i) **méthode des grandes différences de température :**

Une jonction est maintenue à température constante T_0 pendant que la température T de l'autre varie dans un large domaine. Le pouvoir thermoélectrique est donné par la pente de la courbe de la f.e.m en fonction de la température. C'est la méthode dite "des grands ΔT ". C'est par cette méthode que nous déterminons le pouvoir thermoélectrique de nos couples thermoélectriques (W/W_{Re}).

ii) **La méthode des petits ΔT :**

Le pouvoir thermoélectrique du métal liquide est obtenu à partir du montage présenté à la figure 1.7. Ce dispositif a été notamment décrit par Auchet [3] Le pouvoir thermoélectrique S_M du conducteur M est obtenu avec deux conducteurs de référence. Pour la mesure du P.T.A. des métaux liquides, la méthode dite des « petits ΔT » est mieux adaptée car un gradient de température trop important peut provoquer une diffusion sélective des atomes de nature différente et modifier localement la composition des alliages. La méthode consiste à établir une faible différence de température de l'ordre de $\pm 5^\circ C$ entre les deux jonctions (la température d'une jonction est fixe T_0 et l'autre variable T_1). De cette manière la température de l'échantillon reste relativement homogène. Si les P.T.A. des matériaux en présence sont des fonctions presque linéaires de la température (autour de T_0), le tracé de $V_{24}(T_i) = V_2 - V_4$ en fonction de $V_{13}(T_i) = V_1 - V_3$ est une droite de pente P . Pour relier P à S_M on écrit la f.e.m. thermoélectrique mesurée aux bornes du circuit A-M-A.

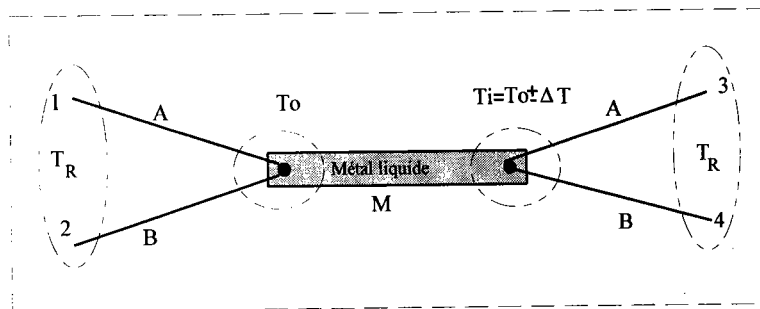


figure 1.7 : schéma de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu

$$V_{13}(T_i) = \int_{T_R}^{T_0} S_A dT + \int_{T_0}^{T_i} S_M dT + \int_{T_i}^{T_R} S_A dT + \epsilon_{13} \text{ où } T_R \text{ est une température extérieure de}$$

référence (généralement $0^\circ C$) et ϵ_{13} est un terme regroupant les tensions parasites dues principalement aux contacts et à l'hétérogénéité des fils. Aux bornes du circuit B-M-B,

on obtient une expression similaire $V_{24}(T_i)$ en remplaçant les indices A par B, et ϵ_{13} par ϵ_{24} . On peut calculer le rapport p avec deux valeurs différentes de la température T_1 et T_2 :

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

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

Par ailleurs la pente p est reliée au pouvoir thermoélectrique par l'expression :

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

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

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

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

puisque $\Delta S_A \ll S_A$ et $\Delta T \ll |T_R - T_0|$.

En appliquant le théorème de la moyenne à la fonction $S(T)$ dans l'intervalle $[T_1, T_2]$ et en admettant que dans cet intervalle, les pouvoirs thermoélectriques des métaux et alliages liquides étudiés et des conducteurs utilisés (cuivre, nickel-allié, tungstène, tungstène rhénium) varient de manière linéaire en fonction de la température, la fonction $S(T)$, continue sur l'intervalle $[T_1, T_2]$, peut s'écrire :

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

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

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

Par conséquent, la détermination de S_M par la méthode utilisée nécessite la connaissance des caractéristiques thermoélectriques du couple AB et en particulier le P.T.A. d'un fil de référence. Il est donc nécessaire d'effectuer un étalonnage préalable pour déterminer :

- le P.T.A. du métal A en fonction de la température.
- le P.T.A. du couple A/B en fonction de la température.
- la température du couple A/B en fonction de la f.e.m. car la mesure de cette f.e.m. fournit la température T_m de l'expérience.

Les mesures de V_{24} et V_{13} déterminent la pente p .

Dans ce travail nous avons utilisé un thermocouple formé de fils de tungstène et

tungstène avec 26% de rhénium $S_M(T_m) = \frac{S_{W/WRe}(T_m)}{p-1} + S_W(T_m)$

$S_W(T_m)$ et $S_{W/WRe}(T_m)$ sont respectivement le P.T.A. du tungstène et le P.T.A. du couple tungstène/tungstène rhénium à la température T_m , avec :

$$S_W(T) = 1.37773 + 0.77698 \cdot 10^{-2} T + 11.40659 \cdot 10^{-5} T^2 - 2.262976 \cdot 10^{-7} T^3 + 1.697335 \cdot 10^{-10} T^4 - 4.60345 \cdot 10^{-14} T^5$$

$$S_{W/WRe}(T) = 0.273047 + 0.0395324 T + 5.4122110^{-6} T^2 - 6.16604 \cdot 10^{-8} T^3 + 5.01505 \cdot 10^{-11} T^4 - 1.26495 \cdot 10^{-14} T^5$$

3. Dispositifs expérimentaux

La conception des dispositifs expérimentaux est liée à un certain nombre de problèmes pratiques. Dans le tableau 1.1 nous avons répertorié les problèmes rencontrés et nous présentons les solutions correspondantes adoptées :

	Problèmes	Solutions
Métaux liquides	Hautes températures de fusion des métaux et alliages étudiés	<ul style="list-style-type: none"> - Four conçu pour monter à haute température - Cellule dans un matériau résistant aux températures d'étude - Electrodes ayant une température de fusion supérieure à la température maximale que l'on veut atteindre
Propriétés physiques et chimiques des métaux et alliages étudiés	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydation plus ou moins rapide des métaux à haute température - Tension de vapeur élevée pour certains métaux - Réaction du corps étudié avec les électrodes - Réaction du métal étudié avec la cellule 	<ul style="list-style-type: none"> - Dispositif de vide-pression - choix des électrodes adéquates (W/W_{Re}, Cuivre/Nickel-allié,...) - choix d'un matériau chimiquement inerte (alumine ou quartz)

Tableau (1.1) : les problèmes liés à l'expérience et les solutions correspondantes adoptées

3.1 Cellules de mesures:

Différentes cellules sont utilisées dans le laboratoire. Ce sont les propriétés physiques et chimiques des métaux et alliages étudiés ainsi que leur compatibilité avec les différents matériaux, qui permettent de choisir la cellule la mieux adaptée. Le quartz est facile à mettre en œuvre car il se soude bien, mais il ne peut pas toujours être employé pour confectionner des cellules car certains métaux réagissent avec le quartz, comme l'aluminium et le silicium.

Pour palier à ce problème, J. Auchet [4] a utilisé une nacelle en alumine car l'aluminium est stable vis à vis de son oxyde. Il a construit une cellule non étanche et non conductrice, bien adaptée à l'étude des métaux à faible tension de vapeur. Par contre cette nacelle résiste mal aux chocs thermiques, ce qui nécessite une montée en température lente.

Dans ce travail la totalité des mesures a été effectuée avec une cellule en quartz verticale. Cette cellule performante quand le métal est liquide, risque souvent de casser à la solidification. Pour résoudre ce problème, ainsi que dans le but d'appliquer ultérieurement notre méthode à la mesure d'alliages réagissants avec le quartz, nous avons mis au point une nouvelle cellule en alumine que nous avons testé en mesurant la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu de l'argent. Les résultats de ces mesures sont présentés dans le chapitre 3 où ils sont comparés aux mesures faites avec une cellule en quartz.

3.1.1 Cellule en alumine :

Dans un premier temps nous avons monté une cellule composée de deux réservoirs en nitrure de bore reliés horizontalement par un capillaire en alumine. Les premiers tests sur cette cellule rudimentaire ont montré que ce système permettait de remplir le capillaire. En s'inspirant de cette cellule ainsi que de celle utilisée par Auchet[4] nous avons conçu une nouvelle cellule monobloc en alumine frittée (fig 1.8). Elle est constituée de deux réservoirs communiquant par un capillaire horizontal, le tout réalisé dans un même bloc d'alumine qui est travaillé puis usiné avant d'être recuit. L'alumine est un matériau bien adapté à la mesure des propriétés électroniques des métaux réactifs et à haute température de fusion. En effet, l'alumine a un point de fusion élevé de

2030°C tandis que sa limite d'utilisation est de l'ordre de 1850°C que ce soit en atmosphère oxydante, réductrice ou sous vide. Elle a une résistance élevée aux différents types de corrosion. De plus, la résistivité électrique de l'alumine pure est supérieure à $10^{20} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à 0°C et reste de l'ordre de $10^{10} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à 1500°C. Elle ne fausse donc pas les mesures électriques compte tenu de la résistivité des métaux liquides étudiés.

Toutes ces propriétés montrent que notre cellule qualifiée d'ouverte et de non étanche, est bien adaptée à l'étude des propriétés de transport électronique des métaux à faible tension de vapeur. L'étude se fait essentiellement dans le domaine liquide, mais peut aussi s'étendre dans le domaine solide, puisque dans une cellule "ouverte" la solidification du métal risque moins de casser la cellule. L'intérêt de solidifier et aussi de pouvoir tester notre dispositif de mesure de température et notre composition de l'alliage en comparant la température de solidification expérimentale avec celle du diagramme de phase.

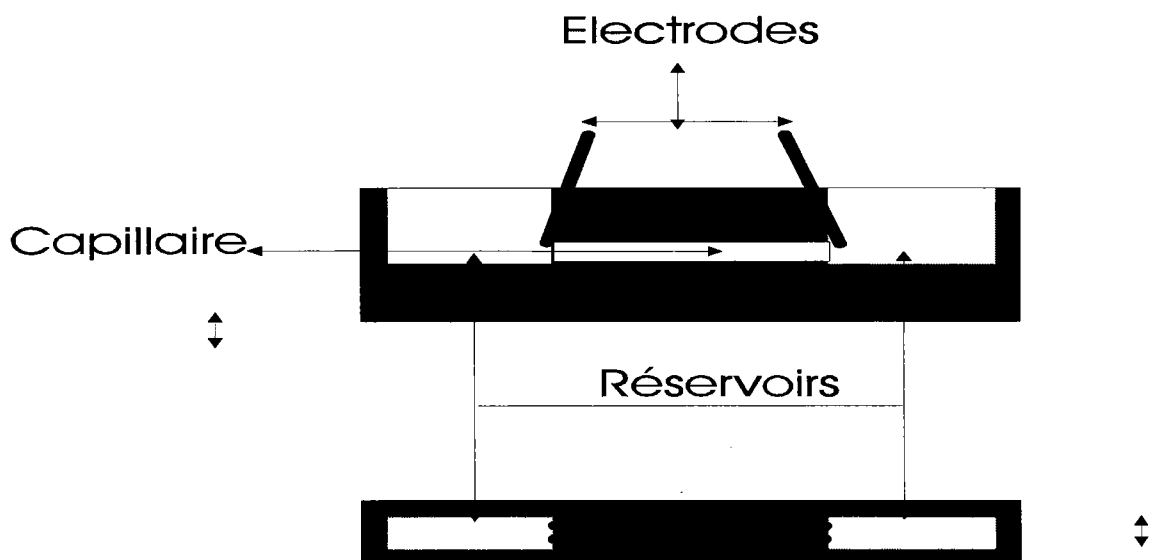


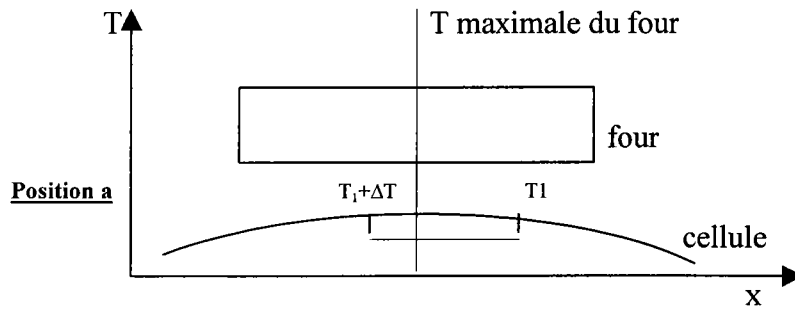
figure 1.8 : cellule en alumine pour la mesure du P.T.A. et de la résistivité

Compte tenu des faibles résistances des métaux liquides, le principe de mesure de la résistivité pour les deux types de cellule est la méthode à quatre fils. Par contre, pour la mesure du P.T.A. l'utilisation d'un "thermocoaxe" pour créer la petite différence de température entre les deux réservoirs est facile avec la cellule en quartz mais présente des difficultés avec une cellule en alumine. En effet, en utilisant cette méthode nous avons remarqué que la fixation du "thermocoaxe" sur la cellule était difficile de par sa forme et sa taille. De plus, en raison de l'épaisseur des parois des réservoirs et de la distance réduite entre ceux-ci, l'obtention du gradient thermique demande une grande puissance et la résistance chauffante risque de casser. C'est pourquoi, dans le but de simplifier la chaîne de mesure et d'éliminer le dispositif d'alimentation et de régulation de cette résistance chauffante, nous avons repris la méthode utilisée par J.Auchet [4] qui consiste à créer le gradient thermique en utilisant le profil thermique du four, méthode qui nécessite un profil thermique du four stable dans le temps à toute température.

Cependant, contrairement à la méthode de J.Auchet [4] qui consistait à déplacer la cellule de l'extérieur, ce qui risquait d'engendrer un mouvement du métal dans la cellule et de causer une instabilité du contact entre les fils des thermocouples et le métal, nous avons opté pour un déplacement du four, la cellule restant fixe. Le déplacement d'un côté ou de l'autre, engendre le changement de la température de la cellule et par conséquent permet l'inversion du gradient thermique sans modifier les conditions expérimentales dans la cellule.

Principe de mesure du P.T.A. :

Pour inverser le gradient thermique, on utilise la méthode présentée sur la figure 1.9 : les réservoirs de la cellule sont placés de part et d'autre du maximum du profil thermique du four (position a), de manière à avoir une différence de température entre les deux réservoirs de 5°C environ. On relève alors les tensions thermoélectriques V_{13a} et V_{24a} aux bornes des couples AMA' et BMB' dès que les températures se sont stabilisées.



Puis le four est déplacé autour du maximum du profil thermique (position b), ce qui provoque une inversion du gradient thermique. Lorsque les températures sont stabilisées, on mesure les nouvelles tensions thermoélectriques V_{13b} et V_{24b}

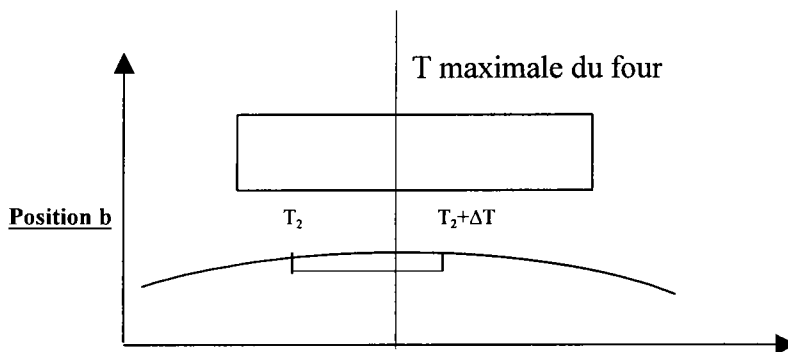


figure 1.9 : Principe de mesure du P.T.A. en utilisant le profil thermique du four

3.1.2 cellule en quartz :

C'est une cellule étanche et non conductrice, réalisée en silice fondue selon une géométrie verticale (fig 1.10). Nous avons utilisé une adaptation de la cellule de mesure de la résistivité décrite par Gasser[5] permettant la mesure simultanée de la résistivité et du P.T.A. Cette cellule comprend un tube central de diamètre 10 mm sortant du four, permettant de faire le vide ou d'appliquer une pression d'argon, mais aussi de rajouter du métal en cours d'expérience, afin de changer la concentration. Ce tube qui constitue le grand réservoir, débouche en bas sur un capillaire dit capillaire de mesure, de diamètre interne 1 mm, de 10 cm de longueur environ qui est lui-même relié à un tube de diamètre interne 4 mm et de 10 mm de hauteur qui constitue le petit réservoir et au bout duquel est soudé un tube bifilaire qui amène les électrodes vers l'extérieur. Le même système est

appliqué de l'autre côté du capillaire. A la sortie des bifilaires, à l'extérieur du four, l'étanchéité est obtenue par une résine époxy du type "araldite" conservant ses qualités d'étanchéité jusqu'à 200°C. Au niveau des réservoirs des scellements étanches sont effectués en chauffant la silice, lorsque la cellule est placée sous vide.

Dans la cellule en quartz, le gradient de température nécessaire à la mesure du P.T.A. est obtenu en fixant un enroulement chauffant blindé "thermocoaxe" au niveau du petit réservoir. Pour ne pas perturber la température de l'autre jonction lors de la création du gradient de température, l'ensemble petit réservoir et "Thermocoaxe" est isolé thermiquement par de la laine de kerlane (fig 1.10).

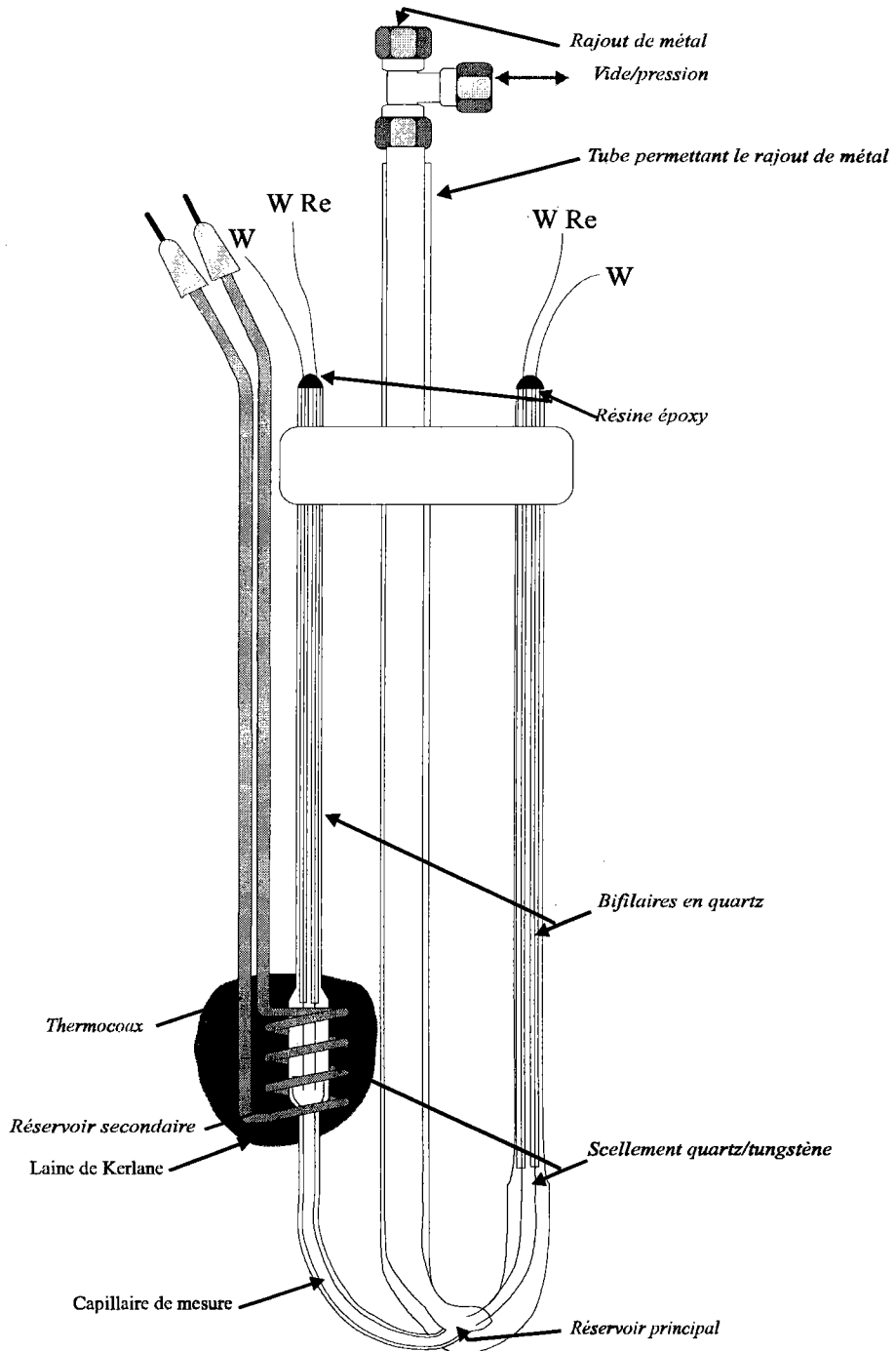


figure 1.10 : cellule en quartz de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu et de la résistivité

3.2 Thermocouples:

Dans le cadre de ce travail, l'emploi de quatre fils de référence a été nécessaire. Nous avons utilisé des fils de tungstène et tungstène avec 26% de rhénium et formé deux couples thermoélectriques (non standards) W/WRe₂₆. Nous avons choisi ce thermocouple pour son bon comportement dans toute la gamme de température parcourue 200°C-1200°C et pour sa stabilité au cours du temps car il présente peu de dérive. De plus, ce couple peut être mis en contact avec de nombreux alliages liquides sans qu'il ne réagisse ou ne contamine l'alliage.

Nous avons étalonné ces thermocouples suivant la méthode des grands ΔT décrite au paragraphe 2.3i et pris comme référence pour le pouvoir thermoélectrique le fil de platine 67, dont la table a été établie par Roberts[6]. Comme procédé d'étalonnage, nous avons utilisé la méthode par comparaison et la référence de température est obtenue grâce au couple thermoélectrique Nicrosil/Nisil dont nous possédons les tables d'étalonnages très précises.

3.3 Dispositif de vide pression:

A haute température les métaux et alliages ont une tendance plus ou moins forte à s'oxyder. Pour éviter l'oxydation du métal et celle des électrodes nous effectuons un vide à l'intérieur de la cellule à l'aide d'une pompe à vide (fig 1.11). Ce dispositif de vide est constitué de deux parties complémentaires :

- une pompe primaire, fournissant une pression limite de 10^{-3} Torr, permet de vérifier la bonne étanchéité de la cellule ainsi que des raccords entre celle-ci et la pompe à vide,
- une pompe à diffusion d'huile, amorcée lorsqu'un bon vide primaire est obtenu, permet d'obtenir le vide secondaire de 10^{-6} Torr, vide indispensable pour l'étude de métaux ayant une forte tendance à l'oxydation tels que le chrome et l'yttrium.

Lorsque le métal est fondu, nous appliquons une surpression d'argon pour faire pénétrer le métal dans le capillaire de mesure. Cette surpression est maintenue pendant les essais, car elle évite les entrées d'air pendant les mesures.

L'ensemble du dispositif de vide-pression est représenté à la figure (1.11).

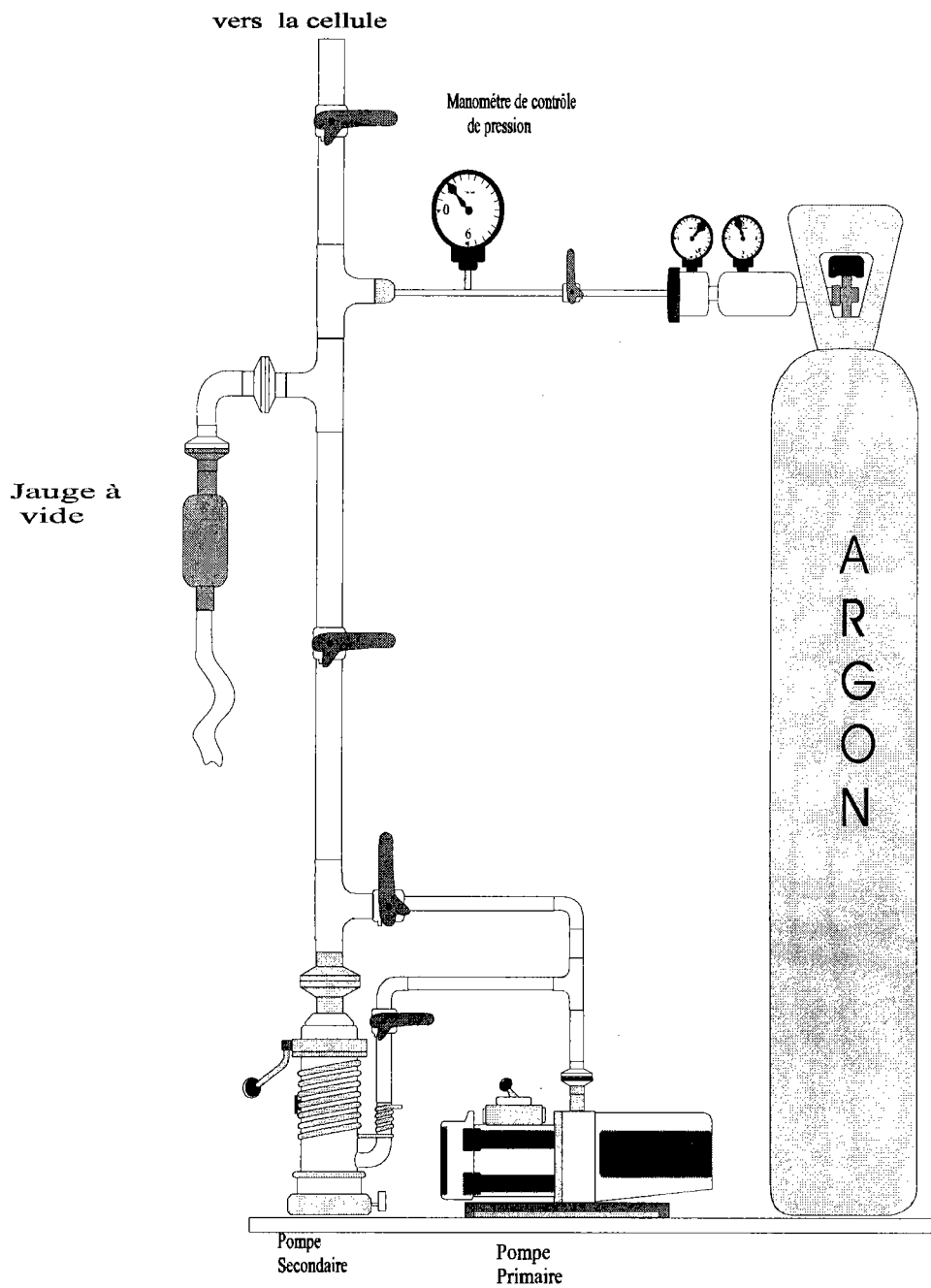


figure 1.11 : Dispositif de Vide-Pression

3.4 Le four:

Les métaux et alliages que nous avons étudiés fondent entre 29 et 1000°C, et le domaine d'étude s'étend de 200°C au minimum jusqu'à la température de 1200°C. Par conséquent pour étudier la résistivité et le P.T.A. en fonction de la température nous avons utilisé un four conçu spécialement pour maîtriser la chauffe, la stabilité de la température et le refroidissement. Pour satisfaire à ces conditions, nous avons utilisé le four schématisé sur la figure 1.12. Il est formé par un tube central en silimante sur lequel on a bobiné un élément chauffant en "kanthal", le tout entouré par un autre tube de diamètre supérieur contenant à ses extrémités deux éléments chauffants auxiliaires. Ces éléments sont alimentés par trois alternostats 220 volts qui permettent ainsi le contrôle de la puissance électrique délivrée tout au long du tube central et par conséquent le contrôle du profil thermique du four.

Pour commander la chauffe ou le refroidissement progressif du four, nous avons utilisé un régulateur PID piloté par un microprocesseur du type Jumo et destiné à assurer des variations de température en définissant une rampe et la température qu'on souhaite atteindre.

Le même type de four est utilisé pour les mesures avec la cellule en alumine, mais dans ce cas, il est placé à l'horizontale. Dans ce cas, le four est traversé par un tube en quartz étanche dans lequel nous avons placé la cellule. Ce tube permet de faire le vide pour éviter les bulles d'air dans la cellule ainsi que l'oxydation du métal, puis d'appliquer une pression d'argon pour avoir le contact entre les électrodes et le métal. A une extrémité de ce tube vient se fixer le dispositif de vide-pression et de l'autre côté un passage étanche permet d'amener les fils des thermocouples vers l'extérieur.

Pour mesurer le P.T.A., nous avons choisi de créer le gradient thermique par le profil thermique du four et d'inverser ce gradient aux bornes de la cellule par le déplacement du four. Le four est monté sur une vis sans fin et son déplacement est généré par un moteur commandé par l'ordinateur, par l'intermédiaire de la carte PC-PIA.

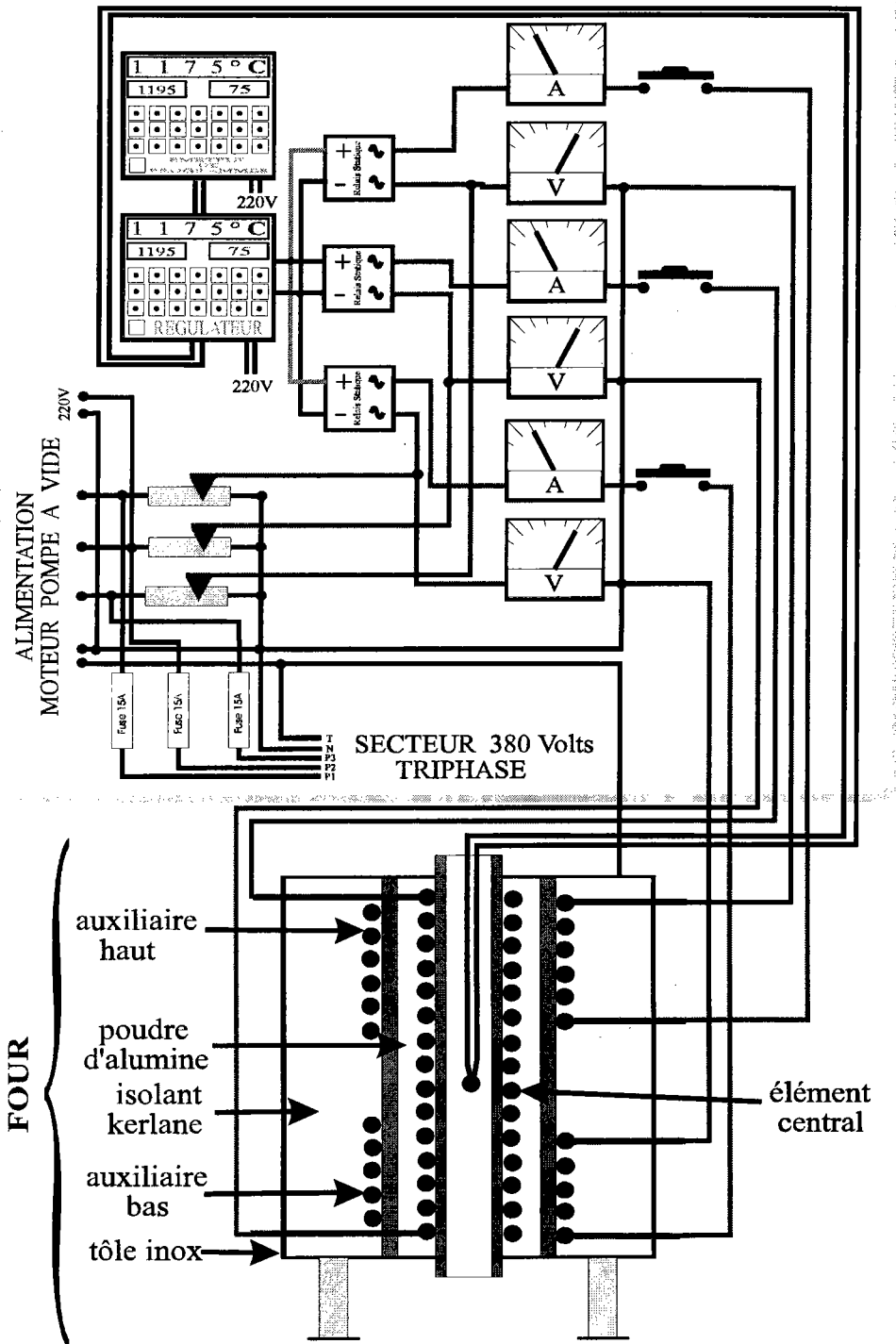


figure 1.12 : dispositif de chauffe

3.5 Inverseur de courant:

Le courant doit être envoyé à des moments bien précis de l'expérience. Pour minimiser l'influence des f.e.m. parasites, on inverse le sens du courant puis on

moyenne les tensions mesurées aux bornes de la résistance étalon pour obtenir l'intensité.

La carte PC-PIA de l'ordinateur, envoie un courant de 0 ou 5A. Ce courant actionne l'un des trois relais mécaniques de l'inverseur de courant qui ont chacun une fonction bien définie :

- le premier autorise le passage du courant.
- le second définit le sens du courant, pour le calcul de la résistivité.
- le troisième sert à l'obtention du gradient thermique pour la mesure du P.T.A, soit en alimentant le "Thermocoaxe" avec la cellule en quartz, soit en commandant le déplacement du four horizontal dans le cas de la cellule en alumine.

3.6 Bus IEEE:

Un bus est un ensemble de lignes transportant des signaux électriques communes à plusieurs sous-ensembles d'un appareil (bus interne) ou commune à plusieurs appareils (bus externe). Les échanges se faisant dans les deux sens (bidirectionnels), il est alors possible de constituer une chaîne d'acquisition de données et une automatisation de fonction. Dans notre manipulation, le bus se connecte sur le multimètre scrutateur "Keithley 199". Il faut donc régler le multimètre à la même adresse que la carte IEEE, pour permettre à l'ordinateur de commander et de lire les tensions mesurées par ce dernier.

3.7 Keithley 199:

Le multimètre scrutateur modèle 199 est un instrument doté de cinq fonctions à changement automatique de gamme. L'interface IEEE-488 incorporée en fait un instrument entièrement programmable via le bus IEEE-488.

Ce modèle permet de mesurer des tensions alternatives ou continues de $1\mu\text{V}$ à 300V

Les caractéristiques les plus importantes de cet appareil sont :

- un affichage alphanumérique de 10 caractères.
- un zéro, pour annuler les offsets et établir des niveaux de référence.
- le stockage des données (jusqu'à 500 lectures) accessible depuis le panneau avant ou sur le bus.
- l'étalonnage numérique. L'instrument peut être étalonné depuis le panneau avant ou via le bus.

- un scrutateur interne en option, installable sur site, permet la commutation de 8 canaux bipolaires ou de 4 canaux quadripolaires.

3.8 Alimentation:

Nous avons utilisé une alimentation de laboratoire à usage général du type Hewlett Packard E3611A, particulièrement utilisée pour l'alimentation des circuits intégrés expérimentaux, aussi bien linéaires que numériques. La face avant comprend un voltmètre numérique : un affichage de 3 digits indique avec une précision de 10^{-2} la tension et le courant de sortie sur une gamme allant de 0 à 1,5 A.

Il présente une dérive totale de sortie inférieure à 0.1% à 10mA après 8 heures de fonctionnement.

3.9 Processus expérimental et chaîne de mesure:

Les alliages sont préparés à partir des métaux purs sous forme de granules, de barres, de poudres ou de plaques. Les métaux sont pesés avec une balance de grande précision (à 0.1 mg près) de manière à obtenir exactement la composition désirée. Si on utilise la cellule en quartz, les grains de métaux sont introduits dans le grand réservoir d'une cellule préalablement étalonnée et sur laquelle on a fixé le Thermocoaxe (au niveau du petit réservoir). La cellule est ensuite placée dans le four. Les fils de thermocouple (W/WRe₂₆) sont reliés à la jonction de référence (0°C), obtenue en plaçant les soudures dans un vase Dewar contenant un mélange de glace et d'eau, d'où sortent des fils de cuivre qui vont vers le scrutateur.

Le métal est soigneusement dégazé par application d'un vide primaire tout en le chauffant graduellement. Lorsque les métaux sont fondus et mélangés par diffusion, nous appliquons une pression d'argon pour remplir le capillaire. Pour vérifier si le mélange est bien homogène, nous effectuons des cycles vides-pressions successifs à une température fixe et supérieure d'au moins 50°C à la température de fusion de l'alliage étudié, pendant une période assez longue (\approx 6 heures). Après chaque étape de vide-pression nous mesurons la résistivité. Lorsque celle-ci est constante en fonction du temps, le mélange est bien homogène et nous pouvons alors commencer les mesures de la résistivité et du P.T.A. entre le point de fusion de l'alliage et 1200°C. Dans le cas d'une cellule en alumine, la procédure est la même mais le métal est réparti dans les

deux réservoirs et les cycles vide-pression ne permettent pas de vider le capillaire car la cellule est ouverte.

Les différentes étapes de la procédure de mesure sont gérées par un ordinateur muni de différents programmes qui permettent d'effectuer la mesure simultanée et automatique des deux propriétés de transport électronique étudiées, ainsi que la sauvegarde des résultats obtenus.

Les essais débutent par la mesure du P.T.A. Par l'intermédiaire de la carte PC-PIA l'ordinateur commence par ordonner à l'inverseur ou bien de mettre en chauffe le Thermocoaxe, alimenté par un alternostat 220 volts auquel est ajouté un transformateur abaisseur de tension (220-40 volts) pour la cellule en quartz, ou bien la mise en marche du moteur qui déplace le four dans le cas de la cellule en alumine. En même temps par le biais de la carte I.E.E.E. il lit sur le scrutateur les tensions ($V_{13}, V_{24}, V_{12}, V_{34}$). Puis la chauffe du Thermocoaxe ou le déplacement du four est arrêtée et les tensions sont mesurées de nouveau et la pente p et le P.T.A. sont affichés à l'écran. Dans un deuxième temps, c'est la mesure de la résistivité qui est effectuée. Le PC commande le passage du courant dans une résistance étalon de $0,1 \Omega$, et traverse la cellule par les électrodes de tungstène. Le scrutateur relève les f.e.m. aux bornes de la cellule et de la résistance étalon, puis on relève les mêmes f.e.m. après inversion du sens du courant. En moyennant les tensions obtenues, on en déduit la résistance du métal liquide placé dans le capillaire.

Pour minimiser encore l'effet des f.e.m. parasites l'ensemble du dispositif est soumis à un blindage soigné, c'est pourquoi on place dans le four un tube en acier réfractaire relié à la terre. C'est à l'intérieur de ce tube qu'est placée la cellule. Le four, ainsi que la gaine du Thermocoaxe, sont également mis à la terre. Ces précautions permettent d'éviter les perturbations d'origine électrique dont la plus importante provient des coupures de puissance générées par l'architecture de la régulation du four. C'est la cause principale de perturbation électrique constatée sur la mesure du pouvoir thermoélectrique. Malgré toutes nos précautions, les parasites ne sont pas totalement éliminés compte tenu des faibles tensions mesurées pour le P.T.A. ($\approx 100 \mu V$) c'est pourquoi un filtrage est aussi effectué à l'entrée du nanovoltmètre, qui possède un fort taux de réjection de mode commun.

Les deux chaînes de mesure sont présentées sur les figures 1.13 et 1.14.

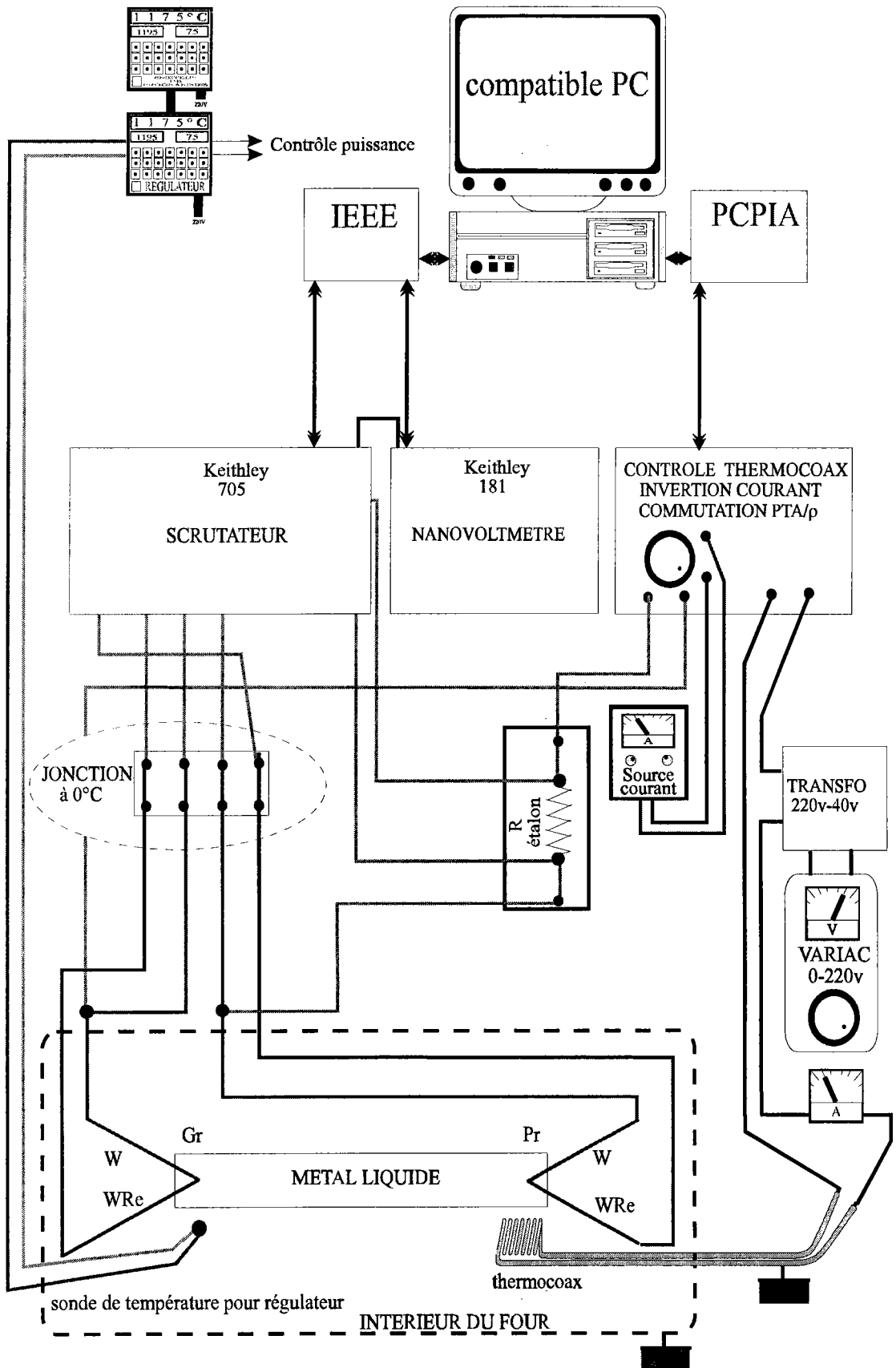


figure 1.13 : chaîne de mesure pour la cellule en quartz

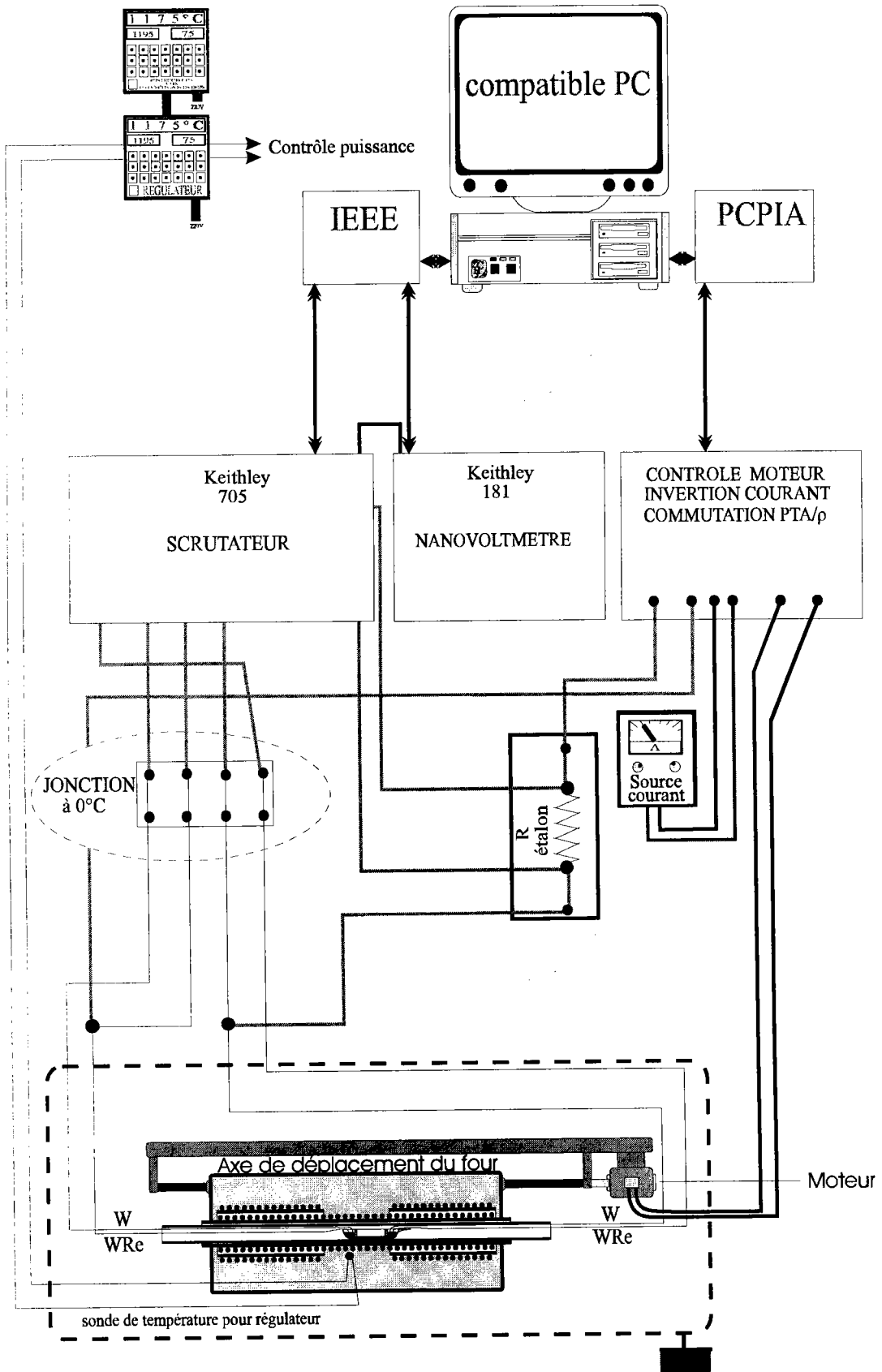


figure 1.14 : dispositif de mesure de la résistivité et du P.T.A. (avec déplacement du four) : cellule en alumine.

3.10 Estimation des incertitudes de mesures:

Malgré tous les soins apportés au montage et l'effort que nous avons porté à la qualité de la mesure, nous devons encore examiner avec un esprit critique la chaîne de mesure pour évaluer toutes les erreurs possibles. L'une des premières sources d'erreurs provient de la pureté des métaux utilisés car on sait que certains métaux même à l'état de traces ont une grande résistivité et un grand pouvoir thermoélectrique. Ces incertitudes sont difficiles à quantifier, car comme l'ont montré Boato et al.[7] pour la résistivité et Crussard et Aubertin [8] pour le P.T.A., les impuretés modifient parfois considérablement les propriétés de transport électronique des métaux. C'est pour cela que nous avons choisi les métaux les plus purs possibles : le gallium, le cadmium, le nickel, l'indium, le manganèse et l'argent sont d'une pureté de 99,999 %, l'yttrium est d'une pureté 99,998 %, alors que le chrome est d'une pureté de 99,99 %.

Par ailleurs, nous estimons que l'incertitude sur la composition de l'alliage est liée à l'incertitude sur les masses et à la précision de la balance qui est de 0,1 mg. A faible concentration on peut estimer l'incertitude totale sur les pesées à 0,12 %, alors qu'à forte concentration elle diminue légèrement (~0,10 %).

De plus il faut tenir compte de l'incertitude sur la mesure des f.e.m. et de celle provenant de la présence des f.e.m. parasites, difficiles à estimer et que l'on suppose constantes dans le temps. Nous minimisons ces f.e.m. en inversant le sens du courant et en moyennant les f.e.m. mesurées. Enfin, les résistances de contact doivent être aussi faibles que possible est c'est le soin apporté au montage qui permet de les minimiser.

Incertitude sur la mesure de la résistivité:

La résistivité est déterminé à partir de la relation

$$\rho_m = \frac{1}{c} \frac{U_m}{I_m} = \frac{1}{c} R_e \frac{U_m}{U_e} \quad \text{avec les notations données dans le paragraphe 1}$$

où la constante de cellule c , résultant d'un étalonnage avec le mercure, est donnée par :

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

En introduisant la constante de cellule, et en supposant que l'incertitude ΔU sur la mesure des tensions est constante, l'incertitude sur la résistivité du métal ρ_m s'écrit :

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

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

On a alors

$$\frac{\Delta\rho_m}{\rho_m} = 4 \frac{\Delta U}{U} + 2 \frac{\Delta R_e}{R_e} + \frac{\Delta\rho_{Hg}}{\rho_{Hg}}$$

Le certificat d'étalonnage de mesure de la résistance étalon [9], nous donne l'incertitude relative sur la détermination de R_e , 0,002% à l'ambiante.

Dans l'incertitude de la résistivité du mercure nous incluons l'écart entre les valeurs de ρ_{Hg} données dans la littérature [2] et l'incertitude sur la température du mercure soit :

$$\frac{\Delta\rho_{Hg}}{\rho_{Hg}} = 0,033\%$$

La documentation technique du multimètre (Keithley 199) indique une incertitude relative différente sur la mesure des tensions suivant la gamme de mesure et suivant l'intervalle de calibration de l'appareil. Dans le cas le plus défavorable, on obtient une

incertitude relative sur la tension:
$$\frac{\Delta U}{U} = 0,013\%.$$

Enfin, la cellule est réalisée en silice amorphe dont le coefficient de dilatation est de $6.10^{-7}/^{\circ}\text{C}$. A 1000°C les dilations induisent une erreur supplémentaire de 0,06 %.

Compte tenu des sources d'erreurs que nous venons d'énoncer, on peut estimer que l'incertitude relative sur la résistivité est de l'ordre de 0.14%.

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

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

$$S_M = \frac{1}{P-1} S_{BA} + S_A$$

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

L'automatisation a permis de réduire l'erreur liée à la mesure de la pente P. Cela se voit directement sur la dispersion des résultats obtenus qui, en dehors de problèmes liés à la cellule de mesure, n'excède pas $0.1 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$. Il apparaît clairement que la cause principale

de l'erreur sur la mesure du P.T.A. d'un métal provient de l'erreur commise lors de l'étalonnage des fils de référence A et B. Au vu des résultats des étalonnages, il est estimé qu'au delà de 800°C on a $\Delta S \approx 0.5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ et $\Delta S_{BA} \approx 0.4 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Un calcul d'erreur maximale sur le P.T.A. du métal M donnerait comme valeur $\Delta S_M \approx 1 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

Bibliographie

- [1] Gasser J.G., thèse de troisième cycle (1973). Université de Metz.
- [2] Pascal P. nouveau traité de chimie minérale, tome 5p, 499,449(Paris, Masson et Cie, (1962)).
- [3] Auchet J and Terzieff, J. Phys. Chim. Liq. 31 (1996) 135;
- [4] Auchet J., thèse de Doctorat (1988). Université de Metz.
- [5] Gasser J.G., thèse d'état (1982). Université de Metz.
- [6] Roberts R.B, Righini F. and R.C.Compon, Phil. Mag.B, 52, 6 (1985)1147.
- [7] Boato G., Bugo M. and Rizzuto C., Il Nuovo Cimento, XLV B, 2 (1966) 226.
- [8] Crussard D. and Aubertin F., Rev. Met. 46 (1949) 661.
- [9] A.O.I.P. Mesures. F-91006. Evry (1992), Certificat d'étalonnage N° E-1030.

Chapitre 2

Propriétés de transport électronique dans le domaine métallique : Aspects théoriques

Chapitre 2

PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE DANS LE DOMAINE METALLIQUE : ASPECTS THEORIQUES

Le liquide est un arrangement désordonné d'atomes sans disposition régulière qui se répète à grande échelle et statistiquement suivant 3 dimensions; le solide au contraire est un arrangement d'atomes suivant 3 dimensions qui se répète presque parfaitement sur une certaine distance.

Les propriétés qui dépendent essentiellement de la distance entre atomes, et non de leur disposition respective, sont en général très peu changées lors de la fusion ou de la solidification.

1. Régime de faible diffusion et forte diffusion:

Les matériaux liquides sont classés selon leurs propriétés électriques. La limite entre les deux régimes de faible et de forte diffusion est plus ou moins bien définie [1] Dans cette présentation, nous nous référons au classement donné par Mott et Davis [2].

1.1 Régime de faible diffusion ou régime métallique:

Le libre parcours moyen est nettement supérieur à la distance moyenne entre deux atomes voisins. Le modèle des électrons presque libres de Ziman est applicable : on sépare les électrons du cœur, des électrons de conduction qui sont faiblement liés et sont seuls responsables des propriétés caractéristiques de l'état métallique. Les fonctions d'ondes des électrons de conduction ont un comportement proche de celui des ondes planes et les densités d'état sont du type électrons libres ($N(E) \propto E^{\frac{1}{2}}$). La diffusion électron-ion est décrite dans le cadre de l'approximation de Born à l'aide du concept de pseudopotentiel. La théorie de Faber-Ziman est bien adaptée pour des conducteurs liquides dont la résistivité électrique reste inférieure à 100 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Dans le cas de semi-

Le temps de relaxation peut également être défini dans le cadre de la théorie des collisions, on l'exprime également d'une manière analogue grâce au formalisme de la matrice t , celle-ci étant calculée à partir des déphasages introduits par le potentiel.

En calculant $\left| \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle \right|^2$ (Rossiter [20]), cette expression devient

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{2\pi \hbar^3 N_0} \int_0^1 a(q) |w(q)|^2 4 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right) \quad (2.4)$$

avec k_F vecteur d'onde de Fermi, $a(q)$ fonction d'interférence et $w(q)$ facteur de forme.

3. Modélisation du potentiel dans la matière condensée:

3.1 Introduction:

Un métal peut être décrit théoriquement par l'équation de Schrodinger

$$H\Psi(R, r) = E\Psi(R, r) \quad (2.5)$$

Où H est l'hamiltonien décrivant l'énergie cinétique de tous les électrons et tous les ions et les interactions entre ces particules. Mais la présence de 10^{23} atomes dans un système macroscopique rend cette étude extrêmement compliquée. Il est donc nécessaire de faire plusieurs approximations.

3.2 Approximations fondamentales:

→ La première est l'**approximation adiabatique** qui permet de séparer l'équation de Schrodinger en deux l'une décrivant le mouvement des électrons, et l'autre celui des ions. Ce qui nous limite à la résolution de l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement des électrons dans le champ de potentiels ioniques fixes.

$$(T_e + V_{ee} + V_{en})\Psi_n(R, r) = E_n(R)\Psi_n(R, r) \quad (2.6)$$

→ La deuxième approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace dans un potentiel coulombien moyen dû à tous les autres augmenté d'un terme d'échange

qui assure l'antisymétrie de la fonction d'onde totale du système, c'est **l'approximation de Hartree-Fock**.

Le principe variationnel montre que les fonctions mono-électroniques $\Psi_n(r)$ qui satisfont à l'équation de Hartree-Fock, sont de la forme:

$$H_{HF} \Psi_n(r) = E_n \Psi_n(r) \quad (2.7)$$

$$H_{HF} = -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_I \frac{Z_I}{|r - R_I|} + V_{coul} + V_{HF.EX} \quad (2.8)$$

avec

$$V_{coul} = \sum_j \int \frac{|\Psi_j(r')|^2}{|r - r'|} d_3r' \quad (2.9)$$

et

$$V_{HF.EX} \Psi_n(r) = -\sum_j \Psi_j(r) \int \frac{\Psi_j(r') \Psi_n(r')}{|r - r'|} d_3r' \quad (2.10)$$

avec $V_{HF.EX}$ est le potentiel d'échange

L'interdépendance des fonctions d'ondes mono-électroniques et des potentiels [3] et [4], conduit à la nécessité d'utiliser une méthode autocohérente pour la résolution de l'équation de Hartree-Fock [5].

Pour aborder numériquement cette méthode, on remplace généralement le potentiel coulombien par un potentiel électrostatique moyen d'un électron situé dans le champ des autres électrons et le potentiel d'échange non local par un potentiel local interdépendant du spin : c'est l'approximation de structure de bande.

→ Approximations des potentiels d'échange

L'équation d'onde mono-électronique de Hartree-Fock comporte un terme d'échange dépendant de la fonction d'onde propre sur laquelle il est appliqué. Le potentiel d'échange $V_{HF.EX}$, appliqué à une fonction d'onde $\Psi_i(r)$, peut être écrit comme :

$$V_{HF.EX}(i,r)\Psi_i(r) = -\sum_j \Psi_j(r) \int \frac{\Psi_j^*(r')\Psi_i(r')}{|r-r'|} d_3r' \quad (2.11)$$

Pour cette expression, Slater [6] a remplacé le potentiel d'échange par un potentiel moyen, non local et indépendant des états, sur tous les états occupés, soit :

$$V_{av.ex} = \sum_i P_i V_{HF.EX} \quad (2.12)$$

où $P_i = \frac{\Psi_i^*(r)\Psi_i(r)}{\sum_i \Psi_i^*(r)\Psi_i(r)}$ est la probabilité de trouver un électron dans un état $\Psi_i(r)$.

Pour un gaz d'électrons libres, le potentiel d'échange moyen $V_{av.ex}$ est donné par :

$$V_{av.ex} = -6 \left(\frac{3}{8\pi} \rho_0 \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.13)$$

Pour un système non uniforme on garde la même forme de potentiel d'échange, en remplaçant la densité du système uniforme (gaz d'électrons libres) par la densité du système en question ($\rho(r)$). Le potentiel d'échange de Slater est :

$$V_{av.ex}(r) = -6 \left(\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.14)$$

$\rho(r) = \sum_i \Psi_i^*(r)\Psi_i(r)$ est la densité de charge.

Kohn et Sham [7] ont montré, par traitement variationnel d'un gaz d'électrons presque libre, que le potentiel d'échange est 2/3 fois moins grand que celui de Slater.

Les deux approximations de potentiel d'échange sous-estiment le terme d'échange pour les grands r .

Herman et Skilman ont corrigé le potentiel de Hartree-Fock-Slater aux grandes distances

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(r-r')}{|r-r'|} d_3r' + V_{ex}(r) \quad r < r_0 \quad (2.15)$$

$$V_{HF.EX}(i,r)\Psi_i(r) = -\sum_j \Psi_j(r) \int \frac{\Psi_j^*(r')\Psi_i(r')}{|r-r'|} d_3r' \quad (2.11)$$

Pour cette expression, Slater [6] a remplacé le potentiel d'échange par un potentiel moyen, non local et indépendant des états, sur tous les états occupés, soit :

$$V_{av.ex} = \sum_i P_i V_{HF.EX} \quad (2.12)$$

où $P_i = \frac{\Psi_i^*(r)\Psi_i(r)}{\sum_i \Psi_i^*(r)\Psi_i(r)}$ est la probabilité de trouver un électron dans un état $\Psi_i(r)$.

Pour un gaz d'électrons libres, le potentiel d'échange moyen $V_{av.ex}$ est donné par :

$$V_{av.ex} = -6 \left(\frac{3}{8\pi} \rho_0 \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.13)$$

Pour un système non uniforme on garde la même forme de potentiel d'échange, en remplaçant la densité du système uniforme (gaz d'électrons libres) par la densité du système en question ($\rho(r)$). Le potentiel d'échange de Slater est :

$$V_{av.ex}(r) = -6 \left(\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.14)$$

$\rho(r) = \sum_i \Psi_i^*(r)\Psi_i(r)$ est la densité de charge.

Kohn et Sham [7] ont montré, par traitement variationnel d'un gaz d'électrons presque libre, que le potentiel d'échange est 2/3 fois moins grand que celui de Slater.

Les deux approximations de potentiel d'échange sous-estiment le terme d'échange pour les grands r .

Herman et Skilman ont corrigé le potentiel de Hartree-Fock-Slater aux grandes distances

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(r-r')}{|r-r'|} d_3r' + V_{ex}(r) \quad r < r_0 \quad (2.15)$$

$$V(r) = -\frac{1}{r} \quad r \geq r_0 \quad (2.16)$$

où r_0 est la valeur de r quand il y a égalité entre les équations précédentes.

4. Construction du potentiel muffin tin:

Dans le cas des solides Mattheiss (1964) [8] propose une méthode où il traite séparément la contribution coulombienne et celle de l'échange.

La contribution coulombienne des atomes voisins est déterminée par superposition du terme coulombien ($u_a^c(\vec{r})$) et du potentiel atomique (les deux premiers termes de l'équation (2.15), et est donnée par :

$$V^c(\vec{r}) = u_a^c(\vec{r}) + \sum_i u_a^c(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2.17)$$

La sommation est faite sur tous les sites R_i du réseau cristallin.

La densité totale du système $\rho_T(\vec{r})$ est déterminée par superposition des densités électroniques des atomes neutres ($\rho_a(\vec{r})$).

La contribution du terme d'échange au potentiel total est définie comme suit :

$$V_{ex}(\vec{r}) = -3\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (\rho_T(\vec{r}))^{\frac{1}{3}} \quad (2.18)$$

$\rho_T(\vec{r})$ est déterminée de la même manière que $V^c(\vec{r})$ (équation (2.17)), en remplaçant $u_a^c(\vec{r})$ par $\rho_a(\vec{r})$.

La prescription de Mattheiss pour les solides est reprise par Mukhopadyay [9] pour construire le potentiel muffin tin pour les liquides.

A l'état liquide, un métal conserve un ordre local décrit par la fonction de corrélation de paire $g(r)$. Si on considère un atome fixe à l'origine, un autre atome se trouvera dans un élément de volume d^3R à la distance R avec une probabilité de $P(R)d^3R$. $P(R)$ est relié à $g(r)$ par la relation suivante :

$$P(R)d^3R = 4n_0\pi.R^2 g(R)d(R) \quad (2.19)$$

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

La contribution coulombienne au potentiel total (équation (2.17)) devient :

$$V^c(\vec{r}) = u_a^c(\vec{r}) + n_0 \int_0^\infty u_a^c(\vec{r} - \vec{R}) g(\vec{R}) d\vec{R} \quad (2.20)$$

Par analogie à l'équation (2.69), la densité de charge totale à un point r est :

$$\rho_T(\vec{r}) = \rho_a(\vec{r}) + n_0 \int_0^\infty \rho_a(\vec{r} - \vec{R}) g(\vec{R}) d\vec{R} \quad (2.21)$$

En utilisant le développement de Lowdin [17] et en ne tenant compte que des termes à symétrie sphérique, les équations (2.20) et (2.21) deviennent :

$$V^c(r) = u_a^c(r) + \frac{2n_0\pi}{r} \int_0^\infty g(R) dR \int_{|R-r|}^{|R+r|} t u_a^c(t) dt \quad (2.22)$$

$$\rho_T(r) = \rho_a(r) + \frac{2n_0\pi}{r} \int_0^\infty g(R) dR \int_{|R-r|}^{|R+r|} t \rho_a(t) dt \quad (2.23)$$

En reprenant les équations (2.18) et (2.22) le potentiel total d'un métal liquide est :

$$V(r) = V^c - 3\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot (\rho_T(r))^{\frac{1}{3}} \quad (2.24)$$

Le potentiel de muffin tin est donc donné par l'équation :

$$V_{MT} = \begin{cases} V(r) & r \leq R_{MT} \\ V_0 & r > R_{MT} \end{cases} \quad (2.25)$$

Le rayon de muffin tin R_{MT} est déterminé comme la moitié de la distance entre l'origine et le premier pic de la fonction de corrélation de paire $g(r)$.

V_0 est la moyenne du potentiel défini par l'équation (2.24) entre le rayon de muffin tin

R_{MT} et le rayon de Wigner-Seitz R_{WS} :

$$V_0 = \frac{3}{R_{WS}^3 - R_{MT}^3} \int_{R_{MT}}^{R_{WS}} V(r) r^2 dr \quad (2.26)$$

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

$$n_0^{-1} = \frac{4\pi}{R_{WS}^3} \quad (2.27)$$

5. Matrice T:

Pour certains éléments tels que les métaux de transitions, les métaux de terres rares et les métaux nobles, la théorie des pseudopotentiels n'est pas adaptée. En effet, pour ces derniers, dont les ions sont des diffuseurs forts, il faut tenir compte de l'influence des électrons d lorsque leurs niveaux d'énergie sont voisins de l'énergie de Fermi. L'utilisation de la méthode des pseudopotentiels n'est valable que dans le cas des perturbations faibles du fait de l'approximation de Born. Dreirach et al. [11] ont présenté une version étendue de la formule originale de Ziman. Une telle méthode consiste à remplacer $w(q)$ dans l'expression (2.4) par $t(q,k)$ expression exacte de la matrice t calculée à partir des déphasages η_l :

$$t(q, k) = -\frac{2\pi\hbar^3}{m(2mE)^{1/2}} \frac{N}{\Omega} \sum_l (2l+1) \sin(\eta_l) \exp(i\eta_l) P_l(\cos(\theta)) \quad (2.28)$$

où $P_l(\cos(\theta))$ est le polynôme de Legendre de degré l .

En reprenant l'interaction ion-électron superposée, décrite dans le paragraphe (2.4), les déphasages sont calculés par intégration numérique de l'équation de Schrödinger pour différentes énergie.

6. Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu :

6.1 Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu des métaux purs:

La résistivité d'un métal s'écrit :

$$\rho = \frac{3\pi^2 \Omega_0}{\hbar e^2 V_F^2} \int_0^1 a(q) |t(q, k)|^2 4 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right) \quad (2.29)$$

Avec $V_F = \frac{\hbar k_F}{m}$, $k_F^3 = \frac{3\pi^2 Z}{\Omega_0}$ et Z est la valence du métal.

Le pouvoir thermoélectrique est relié à la résistivité électrique par la relation suivante:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{1}{E_F} \chi \quad (2.30)$$

$$\text{avec } \chi = \frac{-k_F}{2} \left(\frac{\partial \ln \rho(k)}{\partial k} \right)_{k=k_F} \quad (2.31)$$

Le paramètre thermoélectrique (χ) peut s'écrire sous la forme :

$$\chi = 3 - 2\alpha - \frac{\beta}{2} \quad (2.32)$$

$$\text{où } \alpha = \frac{F(2k_F, k_F)}{\langle F(q, k_F) \rangle} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\langle k_F (\partial F(q, k) / \partial k)_{k=k_F} \rangle}{\langle F(q, k_F) \rangle} \quad (2.33)$$

$$\text{avec } F(q, k_F) = a(q)t(q, k_F) \quad (2.34)$$

$$\text{et } \langle F(q, k_F) \rangle = \int_0^1 F(q, k_F) 4 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right) \quad (2.35)$$

Dans l'expression (2.32), le terme «3» correspond à des électrons libres, le terme «2 α » provient de la variation de la limite supérieure d'intégration et fonction de la valeur du potentiel en $2k_F$ et β est le terme de dépendance en énergie.

6.2 Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu des alliages binaires :

Dans le cas des alliages, les formules standards de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu, exprimées en fonction des facteurs de structure partiels $s_{ij}(q)$ (de type Ashcroft-Langreth [12]) et du modèle de potentiel non-local $w_q^i(k_F)$ ($i=1,2$), sont données respectivement par :

$$\rho = \frac{3\pi m^2 \Omega_0}{4e^2 \hbar^3 k_F^6} \int_0^1 F(q, k) \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right) \quad (2.36)$$

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F} \left(3 - 2\alpha - \frac{\beta}{2} \right) \quad (2.37)$$

$$\text{où} \quad \alpha = \frac{F(2k_F, k_F)}{\langle F(q, k_F) \rangle} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\langle k_F (\partial F(q, k) / \partial k)_{k=k_F} \rangle}{\langle F(q, k_F) \rangle} \quad (2.38)$$

avec

$$F(q, k_F) = C_1 (w_q^1(k_F))^2 s_{11}(q) + C_2 (w_q^2(k_F))^2 s_{22}(q) + 2(C_1 C_2)^{1/2} w_q^1(k_F) w_q^2(k_F) s_{12}(q) \quad (2.39)$$

$$\text{et} \quad \langle F(q, k_F) \rangle = \int_0^1 F(q, k_F) 4 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right) \quad (2.40)$$

L'extension, par Faber-Ziman [13] des propriétés électroniques aux alliages binaires, montre un assez bon accord entre l'expérience et la théorie pour les métaux simples.

Le calcul pour les alliages nécessite de tenir compte des conditions suivantes :

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

Dans le cas des métaux lourds, des semi-métaux et des métaux nobles et de transition le phénomène ne peut plus être traité en terme de perturbation. La présence de la sous couche d dans la bande de conduction perturbe fortement les électrons libres.

Pour une bonne description des propriétés électroniques de cette famille de métaux, Evans et Dreirach [11] ont substitué le modèle de potentiel par la matrice t et l'expression (2.39) devient :

$$F(q, k_F) = C_1 (t^1(q, k))^2 s_{11}(q) + C_2 (t^2(q, k))^2 s_{22}(q) + 2(C_1 C_2)^{1/2} t^1(q, k) t^2(q, k) s_{12}(q) \quad (2.41)$$

Disposant des déphasages en fonction de l'énergie, le terme thermoélectrique β s'écrit sous la forme :

$$\beta = \frac{\langle k_F (\partial F(q, k) / \partial k)_{k=k_F} \rangle}{\langle F(q, k_F) \rangle} = k_F \frac{\int_0^{2k_F} dq q^3 \frac{\partial}{\partial k} (F(q, k))_{k=k_F}}{\int_0^{2k_F} dq q^3 F(q, k_F)} \quad (2.42)$$

l'énergie de Fermi, suivant l'approche d'Esposito *et al* [14], peut s'écrire sous la forme :

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad \text{avec} \quad k_F^3 = \frac{3\pi^2 Z^*}{\Omega} \quad (2.43)$$

par conséquent :

$$\frac{\partial(E(k))}{\partial k} = \frac{\hbar^2 k}{m}$$

$$\frac{\partial(F(k))}{\partial k} = \frac{\partial(F(k))}{\partial(E(k))} \times \frac{\partial(E(k))}{\partial k}$$

$$\frac{\partial(F(k))}{\partial(E(k))} = C_1 s_{11} \frac{\partial}{\partial(E(k))} (t_1, t_1^*) + C_2 s_{22} \frac{\partial}{\partial(E(k))} (t_2, t_2^*) + (C_1 \cdot C_2)^{1/2} s_{12} \frac{\partial}{\partial(E(k))} (t_1^*, t_2 + t_1, t_2^*) \quad (2.43)$$

7. Energie de Fermi:

L'énergie de Fermi, qui apparaît dans le préfacteur, dans la borne d'intégration et dans les déphasages utilisés (qui sont fonction de l'énergie), intervient avec un rôle déterminant dans le calcul des propriétés de transport électroniques des métaux liquides. Suivant l'approche de Dreirach (1971) [11], l'énergie de Fermi est calculée à partir de l'énergie de fond de bande E_B .

$$E_F = E_B + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} \quad (2.45)$$

où k_F est le vecteur d'onde de Fermi avec $k_F^3 = \frac{3\pi^2 Z}{\Omega_0}$ et m^* est la masse effective déduite du calcul de structure de bande dans le solide.

L'énergie de fond de bande E_B est calculée par rapport au muffin tin zéro suivant la procédure proposée par Ziman [15].

Une deuxième approche que nous avons utilisée a été développée par Esposito *et al* [14] (figure2-1). Elle consiste à :

- calculer la densité d'état par atome dans le liquide,

- déterminer l'énergie de Fermi E_F en plaçant les électrons de valence (s+p+d) dans la bande de conduction.
- calculer k_F , à partir de E_F par la relation :

$$k_F = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_F} \quad (2.46)$$

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

$$N_c = \frac{\Omega_0 k_F^3}{3\pi^2} \quad (2.47)$$

Pour déterminer la densité d'état intégrée par atome dans le métal liquide, nos calculs sont faits à l'aide de l'expression de Lloyd [16] :

$$N(E) = N_0(E) + \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1)\eta_l(E) + N_m(E) \quad (2.48)$$

appropriée aux systèmes ne présentant pas de chevauchement des potentiels muffin tin, et dans laquelle $N_0(E) \propto E^{3/2}$ est la densité d'états intégrée des électrons libres. Le deuxième terme décrit les effets de la diffusion à un seul site, le terme de diffusion multiple $N_m(E)$ est négligé.

L'énergie E est prise par rapport au zéro du potentiel de muffin tin. En disposant de la densité d'état par atome, l'énergie de Fermi est déduite en plaçant les électrons qui se situent au dessus du zéro de muffin tin dans les états diffusants d'énergie positive, l'équation (2.48) devient :

$$Z = N_0(E) + \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1)\eta_l(E) \quad (2.49)$$

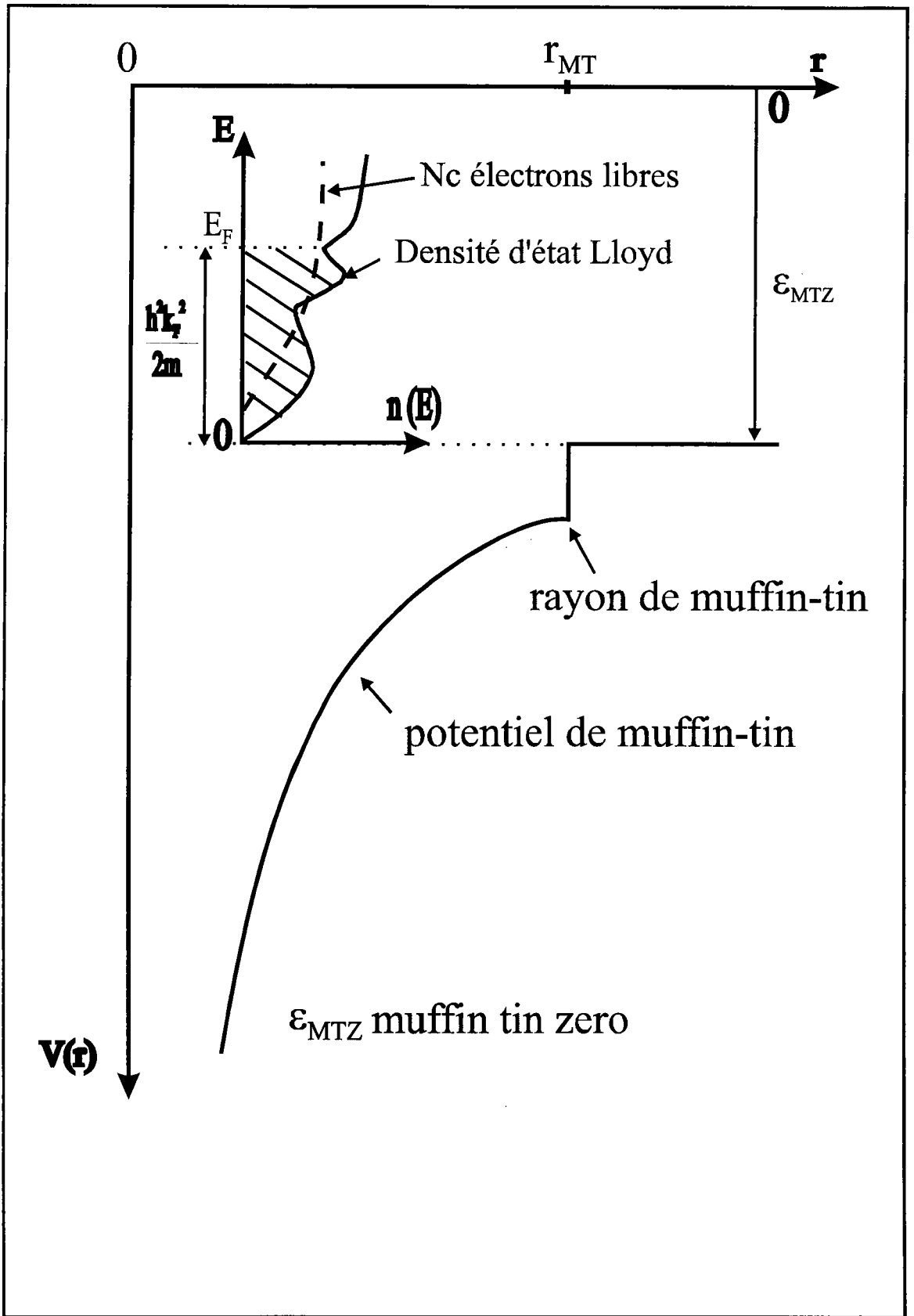


figure 2.1

8. Structure:

8.1 Fonction d'interférence:

La fonction d'interférence $a(q)$ d'un métal liquide ne dépend que de la position des atomes. Elle décrit la structure du métal et peut être obtenue expérimentalement par diffraction des rayons X ou de neutrons [17]. La fonction d'interférence est proportionnelle à l'intensité moyenne diffusée par le liquide :

$$a(q) = I(q) / Nf^2 \quad (2.50)$$

où N est le nombre total d'atomes, f le facteur de diffusion et $I(q)$ est l'intensité diffusée par le métal liquide.

$a(q)$ peut s'écrire aussi à l'aide de la fonction de distribution radiale (ou fonction de corrélation de paire) $g(r)$

$$a(q) = 1 + \rho_0 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (g(r) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (2.51)$$

$g(r)$ décrit l'ordre local caractéristique du liquide, elle est définie comme étant le rapport de la densité atomique $\rho(r)$ à la distance r d'un atome arbitraire considéré comme origine, par la densité atomique moyenne ρ_0 du liquide $g(r) = \rho(r) / \rho_0$.

Lorsque $g(r)$ est partout égale à l'unité, le fluide est complètement désordonné. 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. La position du premier pic correspond à la distance entre les plus proches voisins.

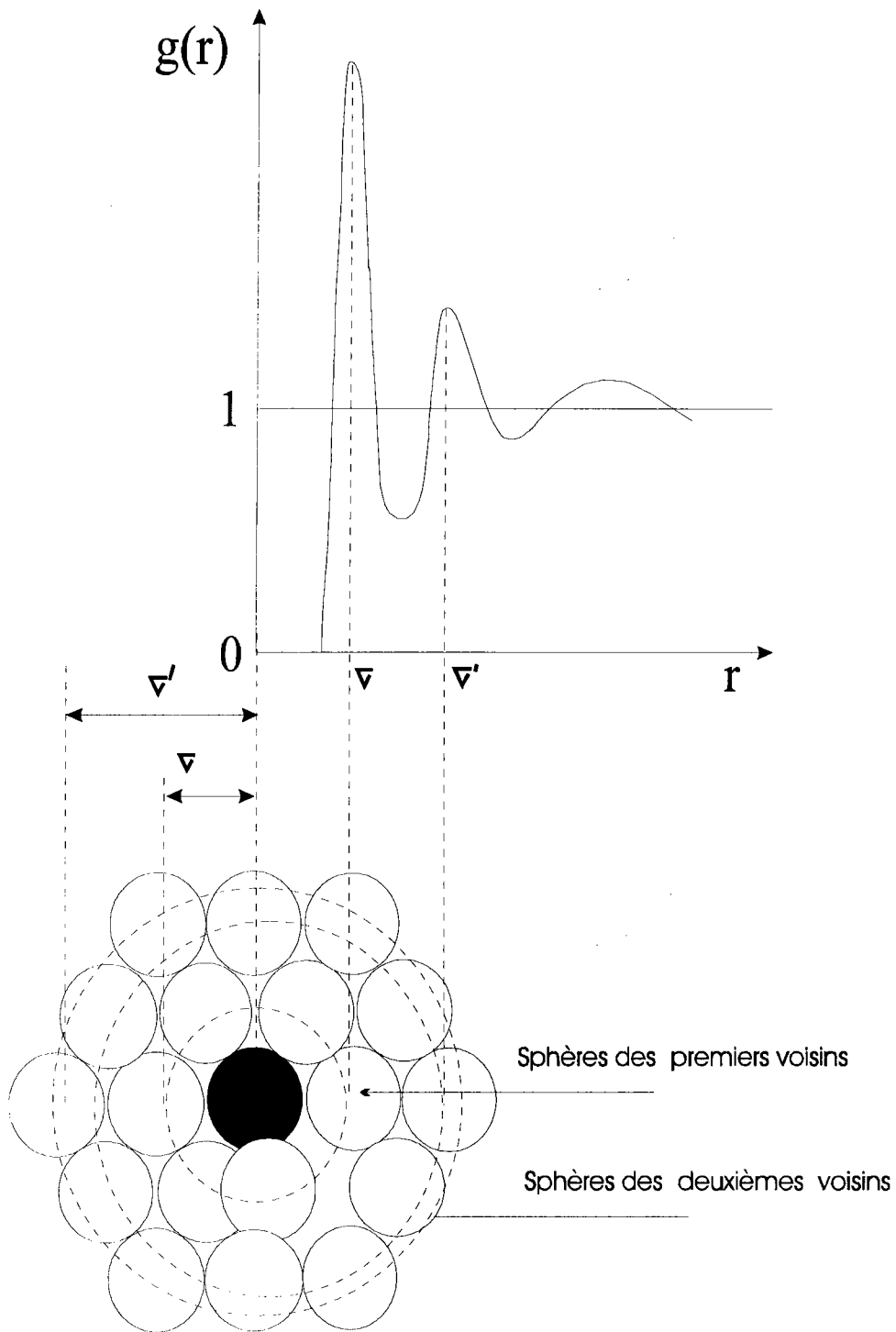


Figure (2-2) : Schéma illustrant la fonction de corrélation de paire d'un système liquide de sphères dures

Dans le cas des alliages on remplace la fonction d'interférence par des fonctions d'interférence partielles et la fonction de corrélation de paire par des fonctions de corrélation de paire partielles.

8.2 Modèle de sphères dures:

Il existe des mesures de fonction d'interférence de corps purs mais pratiquement aucune fonction d'interférence partielle dans le cas des alliages. On utilise des fonctions d'interférences partielles calculées à partir de potentiels interatomiques. Le potentiel le plus simple est celui de sphères dures (fig 2.2). Il existe une expression analytique du facteur de structure total dans le cadre de l'approximation de Percus-Yevick. Un atome est considéré comme une sphère dure de diamètre σ_k . Le diamètre de la sphère dure est déduit à partir de la densité expérimentale du métal (compilée par Crawley [18]) et à partir de la compacité donnée par Waseda :

$$\eta_k(T) = A_k \exp(-B_k T) \quad (2.52)$$

Les paramètres A_k et B_k sont extraits du livre de Waseda [19].

Le diamètre des sphères dures s'exprime par :

$$\sigma_k^3(T) = \frac{6\eta_k(T)\Omega_{0k}(T)}{\pi} \quad (2.53)$$

avec $\Omega_{0k}(T)$ est le volume d'un atome de type i.

Bibliographie

- [1] Cluter M., Liquid Semiconductors, (Academic Press, New York (1970)).
- [2] Mott N. F., Electronic Process in Critalline Materials, (éd. Clarendon Press, Oxford (1971)).
- [3] Brinkman W. and Goodman B.; Phys. Rev. 149 (1966) 597.
- [4] Robinson J. E., Bassani F., Knox R. S. and Schrieffer J. R., Phys. Rev. Letters 9 n°:5 (1962) 251.
- [5] Herman F. C. and Skilman S.; Atomic Structure calculations, (New Jercy : Pentice Hall (1963)).
- [6] Slater J. C.; Phys. Rev. 82 (1951) 538.
- [7] Kohn W. and Sham L. J.; Phys. Rev. 140 4A (1965) 1133.
- [8] Mattheiss L. F., Phys. Rev. 133 A (1964) 1399.
- [9] Mukhopadyay G., Jain A. and Ratti K., Sol. St. Com. 13 (1973) 1623.
- [10] Lowdin P. O., Adv. Phys. 5 (1956) 1.
- [11] Dreirach [15benab] Dreirach O., Evans R., Güntherodt H. J. and Künzi H. U., J. Phys. F 2 (1972) 709.
- [12] Ashcroft N. W. and Langreth D. C., Phys. Rev. 156 (1967) 685.
- [13] Faber T. E. and Ziman J. M. ; phil. Mag. 11 (1965) 635.
- [14] Esposito E., Ehrenreich H. and Gelatt C. D., Phys. Rev. B 18 (1978) 3913.
- [15] Ziman J. M. ; phil. Mag. 6 (1967) 701.
- [16] Lloyd P., Proc. Phys. Soc. 90 (1967) 207.
- [17] Percus J.K. and Yevick G.J.; Phys.Rev. 110 (1958) 1.
- [18] [2.12]) Crawly A. F., Int. Met. Rev. 19 (1974) 32.
- [19] Waseda Y., The structure of non-crystalline materials (Mc-Graw Hill,Int, Book company (1980)).
- [20] Arthur C., James F. Janak and Richard B. Adler; Electronic conduction in solids. (MacGraw-Hill series in Physical and Quantum Electronics (1967)).
- [21] Rossiter Paul L.; The Electrical Resistivity of metals and alloys. (Cambridge University Press (1987)).

Chapitre 3

Résistivité électrique et pouvoir thermoélectrique absolu des corps purs

Chapitre 3

RESISTIVITE ELECTRIQUE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU DES CORPS PURS

Nous allons présenter dans ce chapitre nos résultats expérimentaux de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu à l'état liquide de l'argent, du gallium, et du cadmium. Ces résultats sont ensuite comparés aux valeurs de la littérature dont nous disposons. L'interprétation des propriétés de transport électronique des métaux purs est effectuée à l'aide des modèles présentés dans le chapitre 2.

1. Résultats expérimentaux :

1.1 Argent :

L'argent est un métal noble qui ne réagit ni avec le quartz ni avec l'alumine. Ses propriétés de transport électronique ont fait l'objet de plusieurs études expérimentales particulièrement dans notre groupe (Vinckel [1] Makradi [2] Chaaba [3]). Nous même avons mesuré à plusieurs reprises la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu de ce métal liquide. Nous avons constaté que pour chaque série de mesures nos résultats étaient identiques. C'est pour cela que nous avons choisi l'argent pour tester le nouveau dispositif expérimental avec la cellule en alumine que nous avons présenté dans le chapitre 1.

1.1.1 Résistivité électrique

La résistivité de l'argent a été mesurée avec les deux dispositifs expérimentaux décrits dans le chapitre I utilisant respectivement une cellule en quartz et une cellule en alumine. Nous avons représenté sur la figure 3.1 les résultats de nos mesures. Nous avons également comparé nos résultats à certains résultats trouvés dans la littérature.

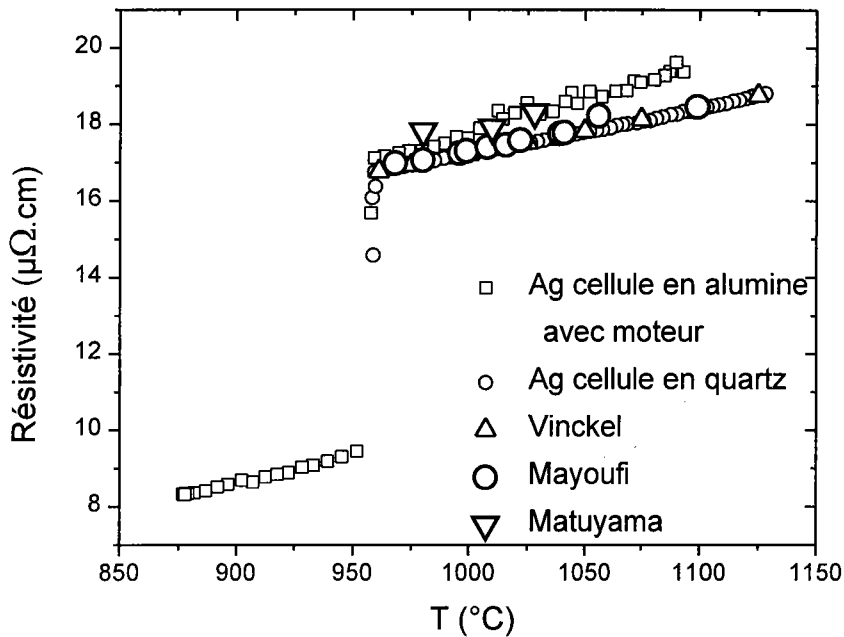


figure 3.1 : Résistivité électrique de l'argent liquide en fonction de la température

Le polynôme qui décrit la résistivité de l'argent liquide mesurée avec la cellule en quartz, avec un degré de corrélation égale à 1 est le suivant :

$$\rho(T_c) = 5,24441 + 0,01197 T_c$$

celui décrivant la résistivité mesurée avec la cellule en alumine avec un degré de corrélation égale à 0,998 est :

$$\rho(T_c) = -0,2575 + 0,01805 T_c$$

Nous remarquons que la mesure faite avec la cellule en quartz coïncide avec les résultats de Vinckel [1] et Mayoufi [5] qui ont utilisé la même technique. Les résultats de mesure de la cellule en alumine s'éloignent de ces derniers et sont proches des résultats de Matuyama [6]. Nous observons une dispersion des points de résistivité dans le domaine liquide ceci est du à la présence de bulles liées à la méthode de remplissage du capillaire. Pour mesurer la résistivité il est nécessaire de trouver une méthode de remplissage du capillaire afin qu'il soit rempli de manière homogène et sans bulles.

1.1.2 Pouvoir thermoélectrique absolu

Nous avons reporté sur la figure 3.2 les courbes de mesure du P.T.A. de l'argent liquide ainsi que les résultats obtenus par Vinckel [1] utilisant le même dispositif que celui décrit dans le chapitre I

Le polynôme qui décrit le P.T.A. de l'argent liquide mesuré avec la cellule en quartz, avec un degré de corrélation égale à 1 est le suivant :

$$S(T) = 63,15281 - 0,15103 T_c + 1,52031E-4 T_c^2 - 5,28252E-8 T_c^3$$

L'écart entre nos mesures faites avec la cellule en quartz et celles de Vinckel [1], est de $0,45 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ à haute température et de $0,24 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ à la température de solidification ce qui représente un écart raisonnable compte tenu de l'incertitude sur les deux mesures. Les mesures de Chaaba [3] sont beaucoup plus proche des nôtres. Les autres références sont plus éloignées de nos résultats du fait que l'étalonnage des thermocouples a été fait en utilisant des références différentes. Nos mesures faites avec la cellule en alumine sont beaucoup plus basses, de plus les points sont sensiblement plus dispersés. Cette dispersion est due à la dissipation de la chaleur résultant de la mauvaise qualité du profil thermique du four, et au manque d'isolation à l'intérieur du tube dans lequel la cellule est placée. Nous concluons à partir de ces résultats, que le dispositif et la méthode de remplissage du tube doivent être modifiés et que le contrôle du profil thermique du four doit être amélioré. Le dispositif n'est pas aussi précis que celui correspondant aux cellules en silice, mais il devrait permettre l'étude de composés réagissant avec la silice.

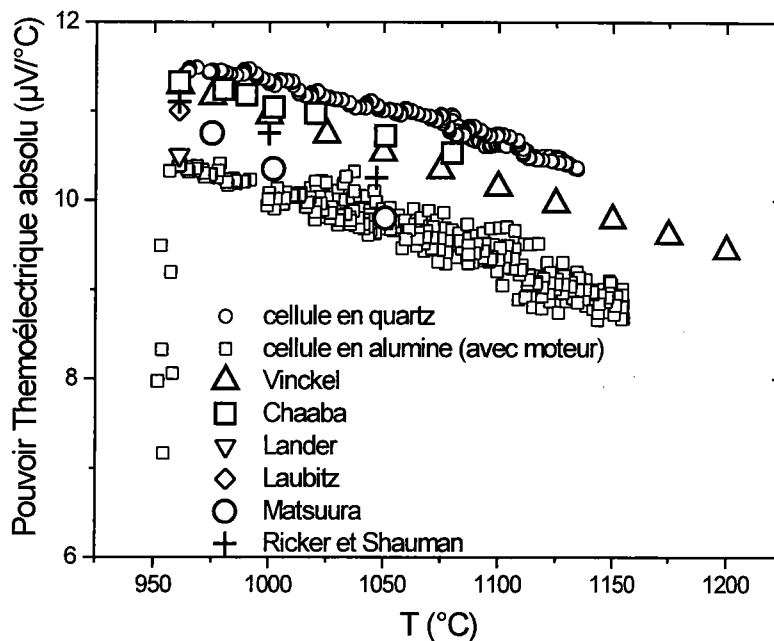


figure 3.2 :Pouvoir thermoélectrique absolu de l'argent liquide en fonction de la température

1.2 Gallium:

De nombreux chercheurs se sont intéressés au gallium. En effet ce métal possède un certain nombre de caractéristiques tout à fait particulières (facteur de structure avec épaulement, polymorphisme, densité plus petite pour le solide que pour le liquide...)

Parmi les études de résistivité électrique du gallium que nous avons retrouvé dans la littérature nous citons celle faite dans notre laboratoire par A. Yazı [7]. Cette étude a porté sur l'étude de la résistivité du gallium liquide ainsi que sur celle des deux phases solides de celui-ci. En effet, d'après Niell et al. [4] le gallium possède une phase solide stable orthorhombique (GaI) qui fond à la température $T_1=29,78^\circ\text{C}$ en diminuant de volume (comportement anormal à la fusion), et une phase métastable monoclinique (GaII) qui fond à la température $T=-16,3^\circ\text{C}$, et qui est obtenue à partir du gallium liquide maintenu en surfusion. L'existence de la deuxième phase a été mise en évidence par Defrain [29] par des mesures thermodynamiques et électriques du gallium liquide maintenu en surfusion.

La forme GaII est plus dense que le liquide. Le passage de la phase métastable GaII à la phase stable GaI s'accompagne d'une réaction brutale exothermique.

Pour pouvoir étudier ces phénomènes, A. Yazı [7] a utilisé une cellule spéciale en quartz qui supporte l'augmentation du volume du gallium lors de la solidification. Cela pourrait également se faire avec la cellule en alumine décrite ci-dessus. En plus il a utilisé un système de refroidissement permettant les mesures à des températures inférieures à 0°C. Dans ce travail l'utilisation de ce dispositif n'a pas été possible puisque l'objectif ici est la mesure du P.T.A..

Notre étude de résistivité et de P.T.A. ont été faites avec le dispositif décrit dans le chapitre I, dans le domaine liquide allant de 125°C à 700°C.

1.2.1 Résistivité électrique

Nous représentons sur la figure 3.3 nos résultats de résistivité électrique ainsi que ceux de certains autres auteurs. Nos mesures sont en accord avec la plupart de ceux-ci.

La résistivité du gallium liquide croît linéairement avec la température, le polynôme qui décrit cette variation, avec un degré de corrélation égale à 1, est le suivant :

$$\rho(T_c) = 26,27 + 0,01997 T_c$$

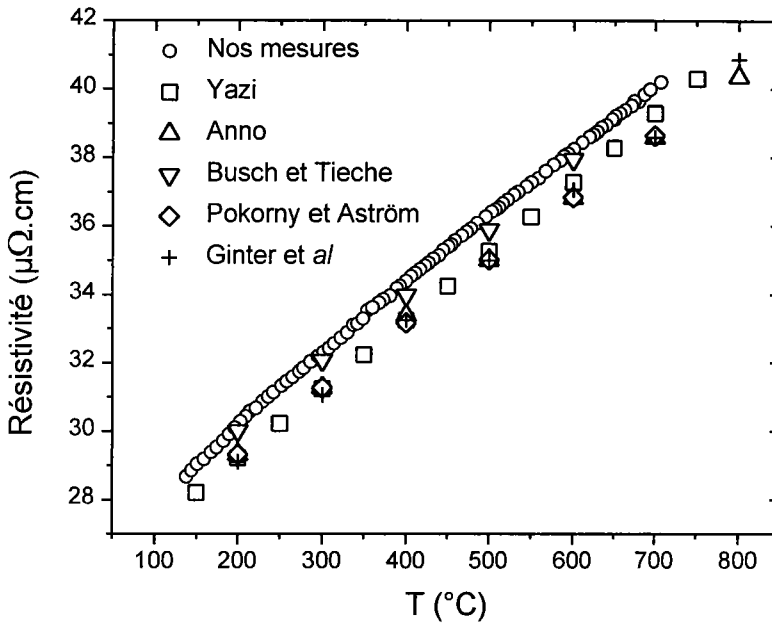


figure 3.3 :Résistivité électrique du gallium liquide en fonction de la température

1.2.2 pouvoir thermoélectrique absolu

Sur la figure 3.4 nous avons représenté nos résultats ainsi que ceux obtenus par Vinckel [1], Anno [30], Cusack et al. [31] et Yatsenko [19]. Le P.T.A. du gallium que nous avons mesuré peut se mettre sous la forme du polynôme suivant :

$$S(T) = 0,267 - 0,00347 T_c + 7,89E-6 T_c^2 - 8,23E-9 T_c^3$$

On peut remarquer que la dépendance en température du P.T.A. n'est pas linéaire et que le coefficient de température est négatif. On retrouve ce phénomène dans les résultats de mesures du P.T.A. de Vinckel [1]. Bradley [20] a également mesuré le P.T.A. du gallium de 77 à 327°C et a trouvé une dépendance parabolique du P.T.A. en fonction de la température. Nos valeurs sont plus élevées que les autres à part les mesures de Yatsenko et al [33]. La différence la plus importante est obtenue avec la courbe d'Anno [30] qui est éloignée d'un maximum de 0,35 $\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ à 500°C et seulement de 0.2 $\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ à 700°C et 200°C. les autres résultats se situent à l'intérieur de cet intervalle.

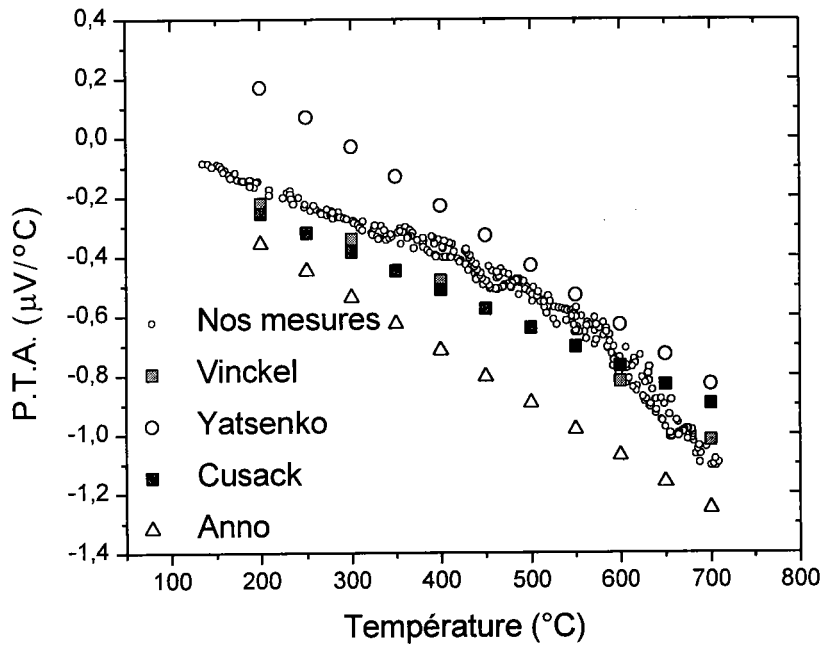


figure 3.4 : Pouvoir thermoélectrique absolu du gallium liquide en fonction de la température

1.3 Cadmium :

La résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique absolu ont été mesurés depuis le point de fusion jusqu'à 650°C, soit 115°C au-dessous du point d'ébullition à pression normale

1.3.1 Résistivité électrique

Les résultats de résistivité sont reportés sur la figure 3.5, comparés aux mesures d'autres auteurs. Nos résultats à haute température sont proches de ceux de Gasser [8], de Yazici [7] et de Itami et Shimoji [9]. Cependant, à proximité du point de fusion ils s'en éloignent de 0.23 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Les résultats des autres auteurs sont très en dessus ou en

dessous de nos résultats sauf dans le cas de Takeuchi et Endo où à haute température les résistivités ont des valeurs proches.

Le polynôme représentant nos mesures de résistivité est le suivant :

$$\rho(T) = 37,59 - 0,02380 T_c + 4,568E-5 T_c^2 - 2,250E-8 T_c^3$$

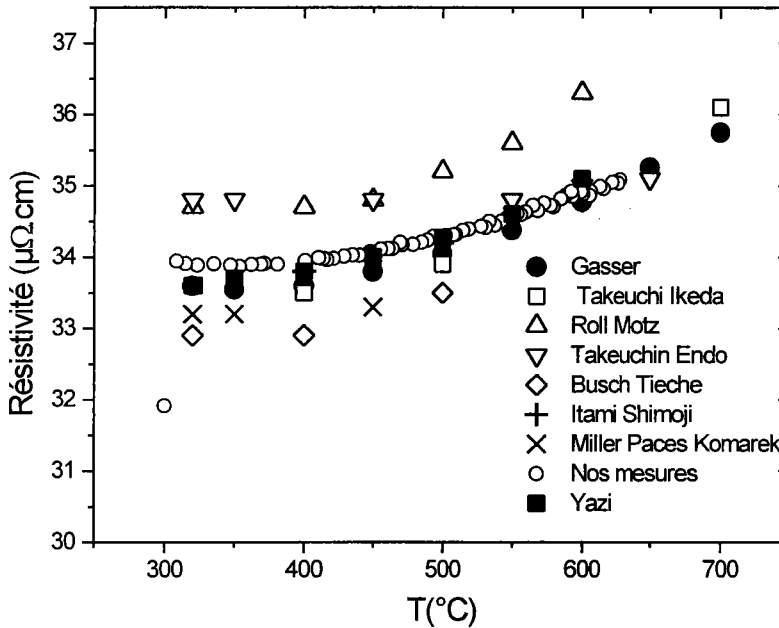


figure 3.5 :Résistivité électrique du cadmium liquide en fonction de la température

1.3.2 Pouvoir thermoélectrique absolu

Nous illustrons dans la figure 3.6 nos résultats de P.T.A. confrontés à un certain nombre de travaux. Le polynôme reproduisant les variations de nos résultats est le suivant :

$$S(T) = -0,50 + 0,00315 T_c + 2,9972E-6 T_c^2 - 6,6332E-9 T_c^3$$

Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Benmoussa, de Makradi [2] et de Chaaba [3] dans tout le domaine de température étudié.

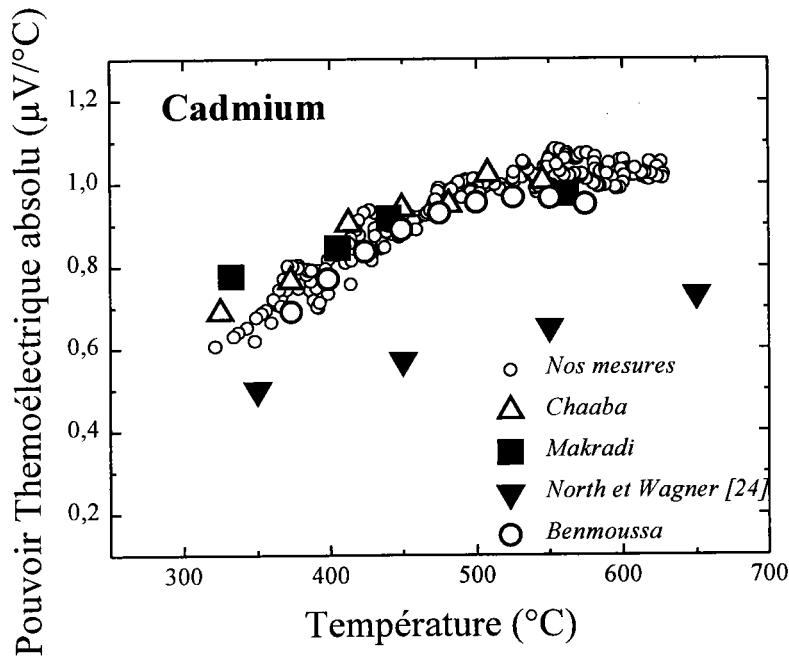


figure 3.6 : Pouvoir Thermoélectrique Absolu du cadmium liquide en fonction de la température

2. Interprétation théorique :

Pour tous les corps purs nous avons utilisé les fonctions de corrélation de paire expérimentales dans le calcul des déphasage et par là même de la matrice t sauf dans le cas de l'yttrium. Dans les calculs de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu le terme $a(q)$ (fonction d'interférence) a été calculé en utilisant le modèle de sphère dure, puisque c'est ce modèle que nous utilisons pour le calcul des propriétés du transport électronique des alliages.

2.1 Calculs des déphasages des corps purs en fonction de l'énergie :

2.1.1 Argent :

Dans le calcul des déphasages de l'argent nous avons utilisé la structure électronique $4d^{10} 5s^1$. Gardiner et al. [10] ainsi que Williams et al. [11] ont réalisé l'étude de la structure électronique de l'argent liquide, il en découle un spectre d'émission photoélectronique dominé par une forte résonance de l'état d . Ce dernier est placé entre le fond de la bande de valence et l'énergie correspondante au niveau de Fermi. Le

recouvrement des orbitales d (associés aux sites des premiers voisins) qui sont suffisamment étendus et le couplage de ces états avec les états s incomplets (hybridation (s-d)) rendent la simulation de l'interaction électron-ion différente de celle des métaux simples (s,p).

Ce phénomène de résonance est observé dans le déphasage du niveau η_2 en fonction de l'énergie correspondant aux ondes partielles de nombre quantique orbital $l=2$. Les déphasages sont représentés sur la figure 3.7 en fonction de l'énergie.

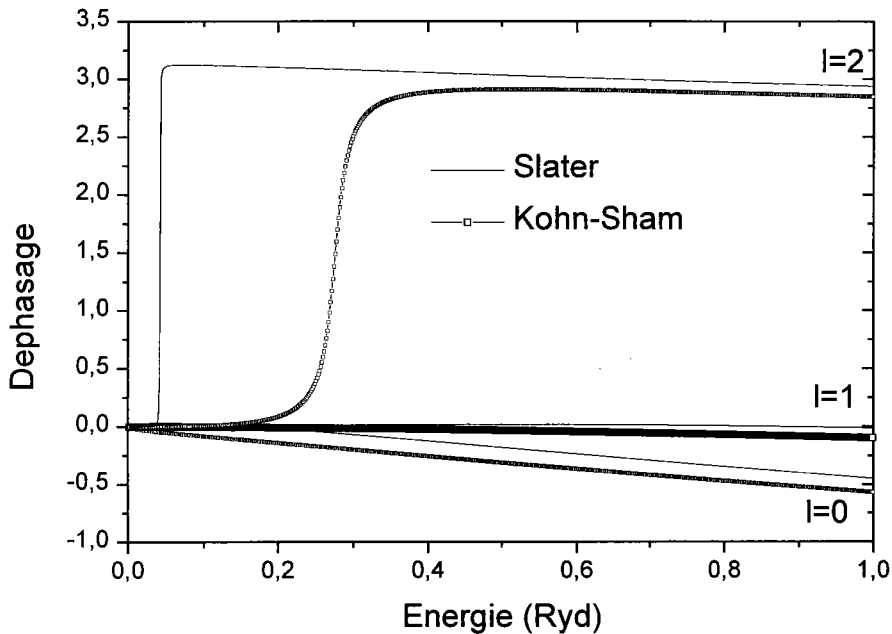


figure 3.7 : Déphasage de l'argent à 1000°C cas de l'atome neutre (Slater et Kohn-Sham).

Nous remarquons que le déphasage η_2 , calculé avec l'échange de Kohn-Sham, donne une résonance vers 0.3 Ryd qui se trouve dans une zone où E_F peut raisonnablement se trouver. La résonance obtenue avec l'échange de Slater se situe dans le fond de la bande.

2.1.2 Gallium :

La structure du gallium a fait l'objet de plusieurs investigations. Pour calculer les propriétés de transport électronique nous avons choisi d'utiliser les résultats expérimentaux de fonction de corrélation de paire de deux différents auteurs. Nous avons donc effectué les calculs avec la fonction de corrélation de paire mesurée par Waseda [12] à 550°C ainsi que celle mesurés par Bellissent [13] à 58°C et 686°C

La structure électronique utilisée est $3d^{10} 4s^2 4p^1$. Les déphasages du gallium à ces trois températures sont calculés à partir d'un potentiel muffin tin par l'approche de l'atome neutre en utilisant les échanges de Slater et de Kohn-Sham. Les résultats sont présentés à la figure 3.8.

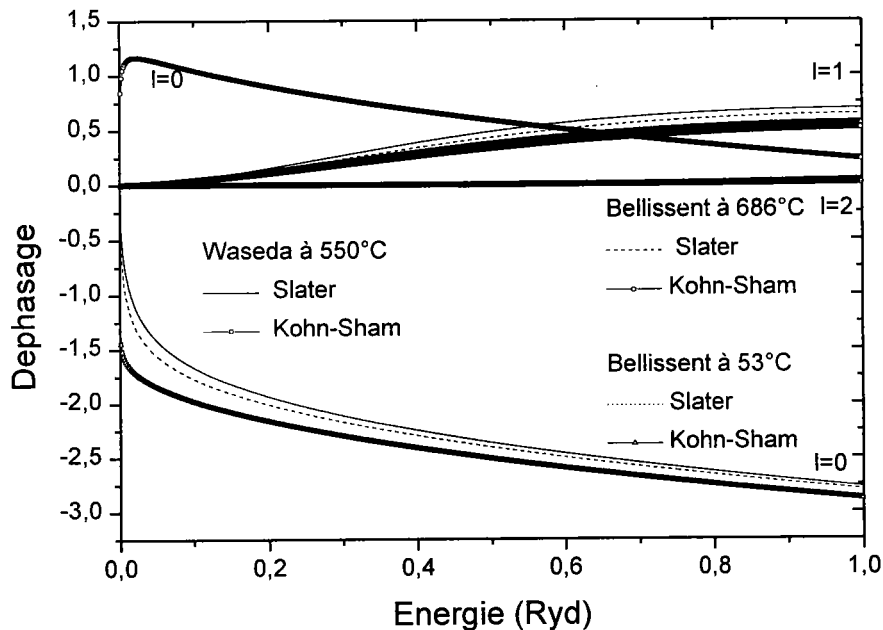


figure 3.8 : Déphasage du gallium cas de l'atome neutre avec les échanges de Slater et de Kohn-Sham.

2.1.3 Cadmium :

Jank et *al* [14] ont calculé le potentiel interatomique effectif du cadmium, en tenant compte des effets relativistes. Les positions des premiers proches voisins sont décalées par rapport au premier minimum de la partie oscillante et sont situées sur les parties répulsives. Mais l'amortissement des oscillations par les effets relativistes réduit la distorsion de ces structures. Les résultats expérimentaux de Indelkofer [15] réalisés sur les métaux divalents montrent que la profondeur du minimum de la densité d'état à l'énergie de Fermi augmente avec le numéro atomique. En effet, il y a déplacement des états s vers les états du cœur (déshybridation $s-p$) sous les effets relativistes. Cette

tendance est parallèle à l'écart de la structure atomique par rapport au modèle de sphère dure.

Les déphasages du cadmium à 350°C calculés à partir d'un potentiel muffin tin par l'approche de l'atome neutre en utilisant les échanges de Slater et de Kohn-Sham, sont représentés sur la figure 3.9. La structure électronique du cadmium est $4d^{10} 5s^2$. La fonction de corrélation de paire expérimentale utilisée est celle mesurée par Waseda [12] à 350°C.

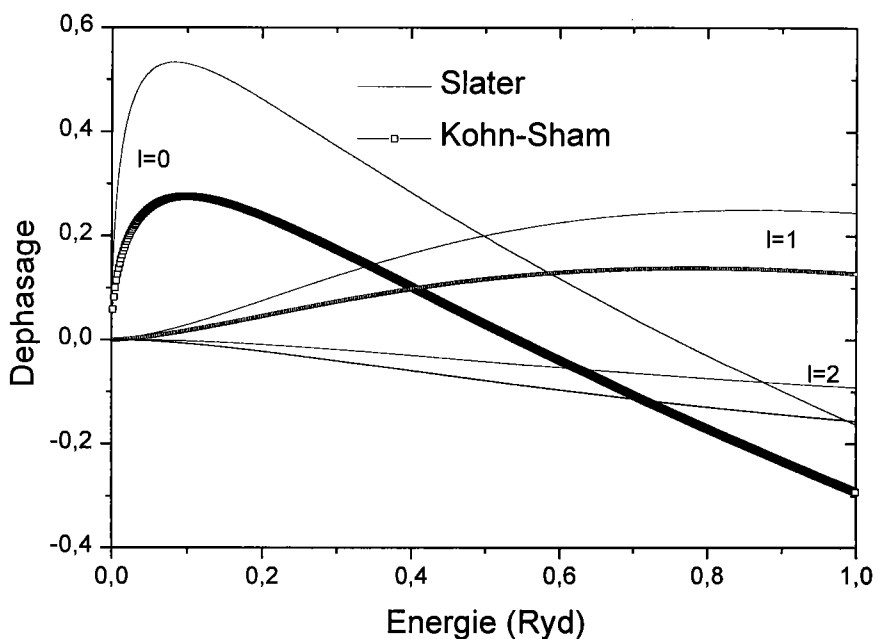


figure 3.9 : Déphasage du cadmium à 350°C cas de l'atome neutre. Avec les échanges de Slater et Kohn-Sham.

2.1.4 Yttrium :

A notre connaissance les valeurs de la fonction de corrélation de paire expérimentale de l'yttrium ne sont pas disponibles dans la littérature. Nous avons calculé $g(r)$ à partir de l'expression indiquée par Eduardo [16] de la fonction de corrélation de paire d'un potentiel en sphères dures, nous avons utilisé la densité donnée par Lucas [17] à la

température de fusion et la valeur de la compacité publiée par Waseda [18] pour les métaux liquides.

La structure électronique de l'yttrium est $4d^1 5s^2$. Nous avons représenté sur la figure 3.10 les déphasages de l'yttrium à 1526°C calculés à partir d'un potentiel de muffin tin, en utilisant les échanges de Slater et de Kohn-Sham. A une énergie de Fermi de 0.39 Ryd nous obtenons avec l'approche de H.S.S. $\eta_0 = -0,172$ $\eta_1 = -0,0108$ et $\eta_2 = 0,681 \cdot 10^{-3}$.

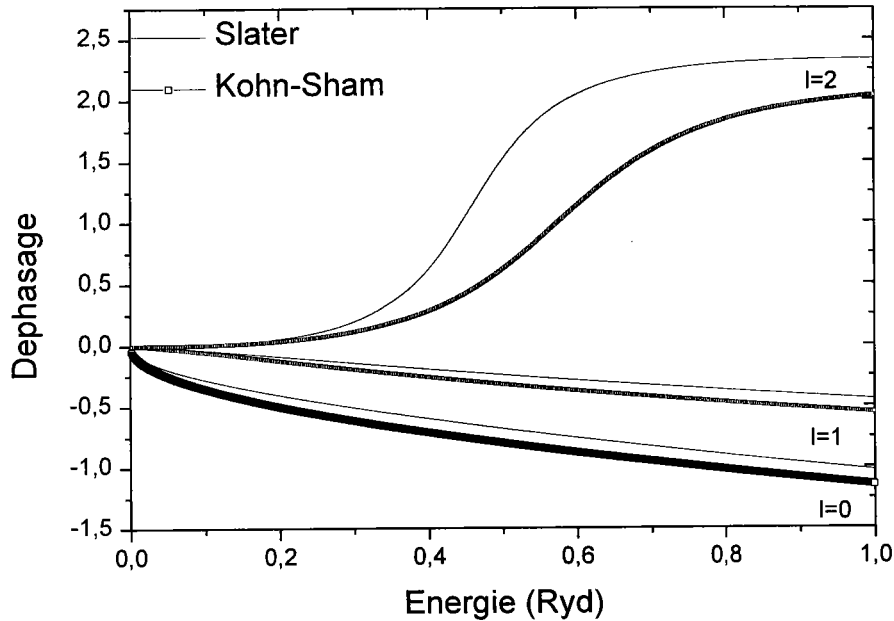


figure 3.10 : Déphasage de l'yttrium à 1526°C cas de l'atome neutre avec les échanges de Slater et de Kohn-Sham

2.2 Argent :

2.2.1 Résistivité électrique :

La résistivité électrique de l'argent est calculée à 1000°C avec les différents modèles que nous avons traités dans le chapitre 2. La fonction de corrélation de paire expérimentale utilisée dans ce calcul est mesurée par Waseda [12] à la même température. Les courbes de résistivité sont reportées sur la figure 3.11. Nous remarquons que la résistivité calculée avec l'échange de Kohn-Sham présente deux maximums à $0,3$ et $0,5$ Ryd.

Sur la figure 3.7 il apparaît une résonance aux très faibles énergies avec l'échange de Slater et vers 0.3 Ryd avec l'échange de Kohn-Sham. Dans le cadre de l'approche d'Esposito on peut se demander s'il faut prendre en compte 1 ou 11 électrons dans la bande de conduction. Sur le tableau 3.1 nous avons reporté les résultats dans les différents cas de figure. Avec un électron, des résultats relativement satisfaisant sont obtenus dans l'approche Kohn-Sham. La prise en compte de 11 électrons, plus logique dans l'esprit d'Esposito conduit à un P.T.A. négatif. Dans le cadre de cette approche nous avons pris en compte un seul électron. En effet, il n'est pas exclu que la résonance obtenue dans l'approche de Kohn-Sham soit celle due à la bande 5d vide. En ce qui concerne l'approche de Slater nous obtenons 1,393 électrons de conduction par atome alors que la résistivité très faible nous inclinerait à penser que nous avons une bande très proche de celle d'électrons libres. L'approche de Dreirach ($z=1$, bande d'électron libre) conduit à une résistivité et un P.T.A. assez proche de l'expérience.

Comme nous l'avons précisé au début, dans nos calcul nous avons utilisé les structures calculées à partir du modèle de sphères dures à la place de la structure expérimentale. Pour montrer que la structure calculée par ce modèle n'induit pas une erreur significative, nous avons calculé et reporté sur la figure 3.11 bis la résistivité en fonction de l'énergie avec ces deux méthodes. Nous remarquons qu'en effet la différence entre les deux courbes calculées avec le même potentiel surtout entre 0,4 et 0.6 Ryd (position du pic dû au facteur de structure) sont très proches.

Ag (1000°C)	N_c	E_F	ρ_{Exp}	ρ_{Cal}
Slater Esposito 1e	1,393	0,469	17,42	42,635
Kohn-Sham Esposito 1e	0,483	0,231	17,42	25,52
Kohn-Sham Esposito 11e	2,069	0,611	17,42	92,62
Slater Dreirach	1	0.357	17,42	10,54

tableau 3.1 : Résistivité électrique mesurée et calculée de l'argent liquide à 1000°C

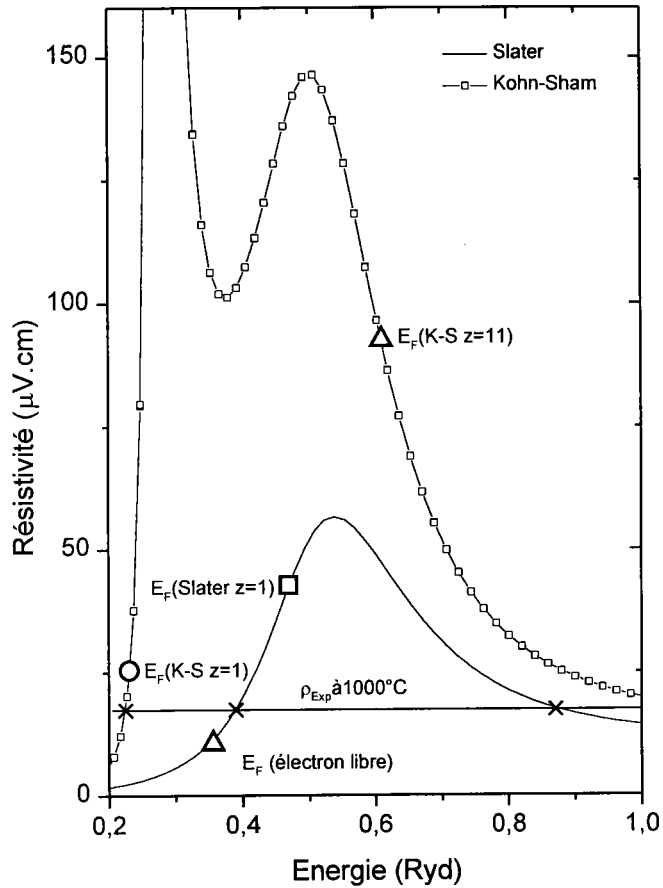


figure 3.11 : Résistivité électrique de l'argent liquide en fonction de l'énergie à 1000°C : cas de l'atome neutre avec les échanges de Slater et de Kohn-Sham

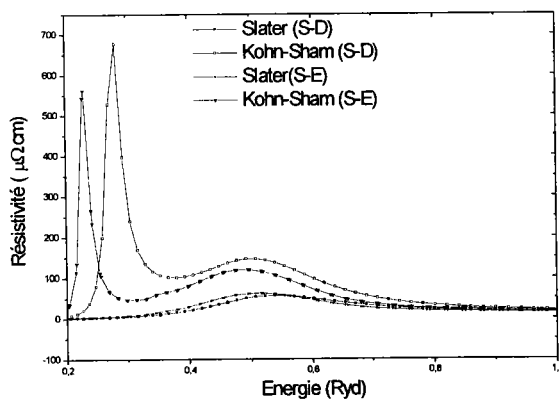


figure 3.11 bis : calcul de la résistivité électrique de l'argent avec la structure expérimentale et celle calculée avec le modèle de sphères dures.

2.2.2 Pouvoir thermoélectrique absolu :

Le P.T.A. de l'argent liquide a été calculé en fonction de l'énergie à 1000°C avec les échanges de Slater et de Kohn-Sham. Les résultats de ce calcul sont représentés sur la figure 3.12 et sur le tableau 3.2. Le P.T.A. calculé avec l'approche Herman-Skilman-Slater est de 19,28 $\mu\text{V/K}$ ce qui est relativement proche de la valeur expérimentale qui est de 11,7 $\mu\text{V/K}$. Le résultat obtenu avec l'approche de Kohn-Sham est mauvais.

Ag (1000°C)	N_c	E_F	S_{Exp}	S_{Cal}
Slater Esposito 1e	1,393	0,469	11,7	19,28
Kohn-Sham Esposito 1e	0,483	0,231	11,7	135,23
Kohn-Sham Esposito 11e	2,069	0,611	11,7	-14,78
Slater Dreirach	1	0.357	11,7	28,79

tableau 3.2 : P.T.A. mesuré et calculé de l'argent liquide à 1000°C

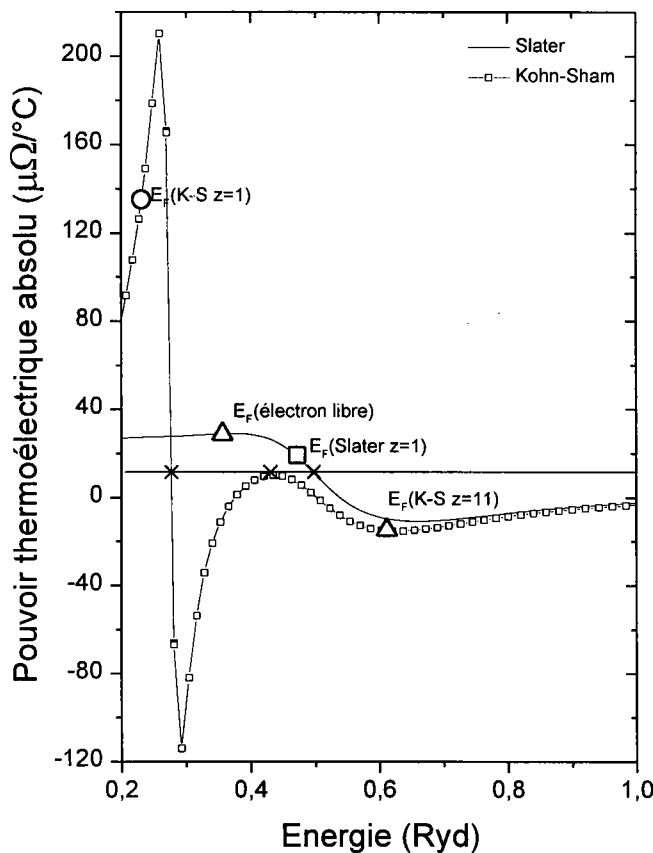


figure 3.12 : P.T.A. de l'argent liquide en fonction de l'énergie à 1000°C : cas de l'atome neutre avec les échanges de Slater et Kohn-Sham.

2.3 Gallium :

2.3.1 Résistivité électrique :

Nos résultats expérimentaux ont été comparés aux résultats de calcul effectués en utilisant les échanges de Slater et de Kohn-Sham (fig 3.13 et le tableau 3.3). Pour le gallium, nous avons la chance de disposer de différentes expériences de structure. En conséquence, nous avons calculé les déphasages en utilisant ces différentes fonctions de corrélation de paire expérimentales. Les différentes résistivités en fonction de l'énergie sont reportées sur la figure 3.13 dans le cas de l'échange de Slater et de Kohn-Sham. Nous avons utilisé les fonctions de corrélation de paire de Bellissent à 53°C et 686°C et celle de Waseda à 550°C. Les facteurs de structure sont les facteurs de structure de sphère dure de façon à assurer une continuité entre les calculs des métaux purs et ceux des alliages. Si nous comparons les résultats de mesure à 53 et 686°C, on constate qu'à basse température la résistivité présente un pic accentué entre 0,4 et 0,8 Ryd lié à la présence du pic du facteur de structure. En toute rigueur les déphasages déterminés à une température ne devraient pas être utilisés à une autre température.

Bien que Waseda et Bellissent n'aient pas effectué leurs mesures à exactement la même température (550°C et 686°C respectivement) les courbes "Waseda" sont sensiblement supérieures à celles "Bellissent".

Toutes les courbes présentent un maximum plus ou moins accentué aux alentours de 0,6 Ryd. Pour la même structure l'échange de Kohn-Sham abaisse la résistivité d'environ 20 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 0,6 Ryd. Les courbes obtenues avec l'échange de Kohn-Sham croisent les résistivités expérimentales dans un domaine raisonnable d'énergie (0,4 à 0,7 Ryd). L'échange de Slater ne peut donner la résistivité expérimentale qu'au-dessus de 0,8 Ryd, ce qui conduit à des valences effectives de l'ordre de 3,7.

Il nous semble au vu de la figure 3.13 et du tableau 3.2 que l'approche de Kohn-Sham donne des résultats en accord raisonnable avec l'expérience.

		N_c	E_F	ρ_{Exp}	ρ_{Cal}
Ga (550°C)	Slater	3,301	0,847	37	42,96
	Kohn-Sham	3,722	0,917	37	29,03
Ga (53°C)	Slater	3,311	0,823	27	39,88
	Kohn-Sham	3,72	0,898	27	26,83
Ga (686°C)	Slater	3,438	0,878	40	36,01
	Kohn-Sham	1,956	0,603	40	30,64

tableau 3.3 : Résistivité électrique du gallium liquide mesurée à 53°C, 550°C et 686°C comparée aux calculs dans les cas de l'atome neutre avec les échanges de Slater et de Kohn-Sham.

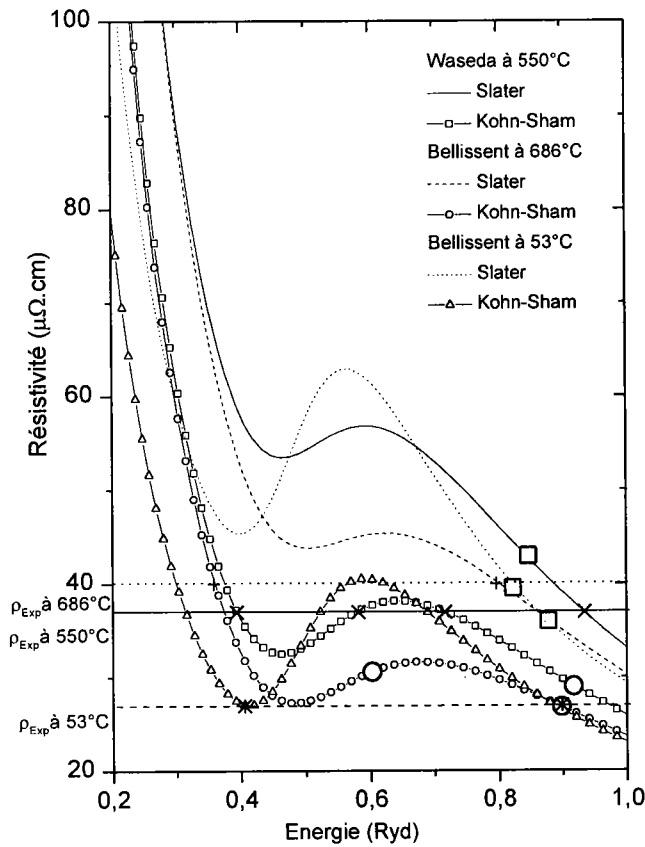


figure 3.13 : Résistivité électrique du gallium liquide en fonction de l'énergie à 53°C, 550°C et 686°C : cas de l'atome neutre utilisant les échanges de Slater et de Kohn-Sham.

2.3.2 Pouvoir thermoélectrique absolu :

Les résultats de calcul comparés aux résultats expérimentaux sont portés sur la figure 3.14 et sur le tableau 3.4.

Les résultats de calcul du P.T.A. du gallium en utilisant les trois $g(r)$ Waseda [12] à 550°C et Bellissent [13] à 686°C et 53°C sont à 2 $\mu\text{V/K}$ maximum de la valeur expérimentale ce qui ne représente pas un mauvais accord.

Le meilleur accord entre la valeur de P.T.A. calculé et expérimental est obtenu avec $g(r)$ de Bellissent mesuré à 53°C et en utilisant l'échange de Kohn-Sham comme dans le cas de la résistivité.

		N_c	E_F	S_{Exp}	S_{Cal}
Ga (550°C)	Slater	3,301	0,847	-0,62	-2,46
	Kohn-Sham	3,722	0,917	-0,62	-2,06
Ga (53°C)	Slater	3,311	0,823	-0,019	-1,15
	Kohn-Sham	3,72	0,898	-0,019	-0,86
Ga (686°C)	Slater	3,438	0,878	-1,048	-2,37
	Kohn-Sham	1,956	0,603	-1,048	1,53

tableau 3.4 : P.T.A. du gallium liquide mesuré à 53°C, 550°C et 686°C comparé aux calculs dans les cas de l'atome neutre H.S. avec les échanges de Slater et de Kohn-Sham.

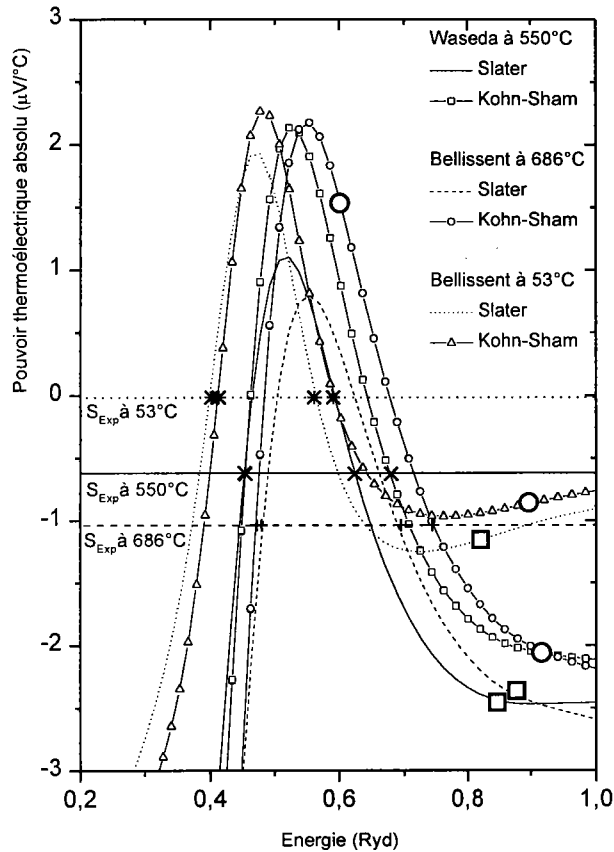


figure 3.14 : P.T.A. du gallium liquide en fonction de l'énergie à 53°C, 550°C et 686°C : Cas de l'atome neutre utilisant les échanges de Slater et de Kohn-Sham.

2.4 Cadmium :

2.4.1 Résistivité électrique :

Certains auteurs se sont intéressés à l'étude théorique de la résistivité du cadmium. Ashcroft et Lekner [21] par exemple ont calculé la résistivité du cadmium avec le modèle théorique de sphères dures et les potentiels de Heine et Abarenkov [22] et d'Animalu et Heine [23], l'accord reste peu satisfaisant. North et Wagner [24] ont également calculé la résistivité du cadmium en utilisant la fonction d'interférence expérimentale et le modèle de potentiel d'Animalu et Heine [23] supposé indépendant de l'énergie, ils obtiennent une valeur de $23,5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à 350°C . Cette différence est due

au fait qu'il ont ignoré la dépendance en énergie du pseudopotentiel et par conséquent la variation de la position du nœud du facteur de forme. La variation de la résistivité est mal reproduite.

Nous avons effectué le calcul de la résistivité à partir des modèles exposés dans le chapitre 2. Les résultats sont illustrés sur la figure 3.15. La résistivité du cadmium présente un maximum vers 0,5 Ryd. Contrairement au gallium, le calcul avec l'échange de Kohn-Sham donne une résistivité supérieure à celle obtenue avec l'échange de Slater. L'énergie de Fermi se situe à proximité du maximum à une valeur un peu supérieure pour Kohn-Sham, un peu inférieure pour Slater.

Dans le tableau 3.5 nous avons reporté la valeur expérimentale à 350°C comparée aux valeurs calculées par l'approche de l'atome neutre en utilisant les échanges de Slater et de Kohn-Sham. Nous remarquons que la résistivité calculée par l'approche de Kohn-Sham donne le meilleur accord avec la valeur expérimentale.

Cd (350°C)	N_c	E_F	ρ_{Exp}	ρ_{Cal}
Slater	1,610	0,452	33	22,50
Kohn-Sham	2,027	0,527	33	35,10

tableau 3.5 : Résistivité électrique du cadmium liquide mesurée à 350°C comparée aux calculs dans les cas de l'atome neutre utilisant les échanges de Slater et de Kohn-Sham

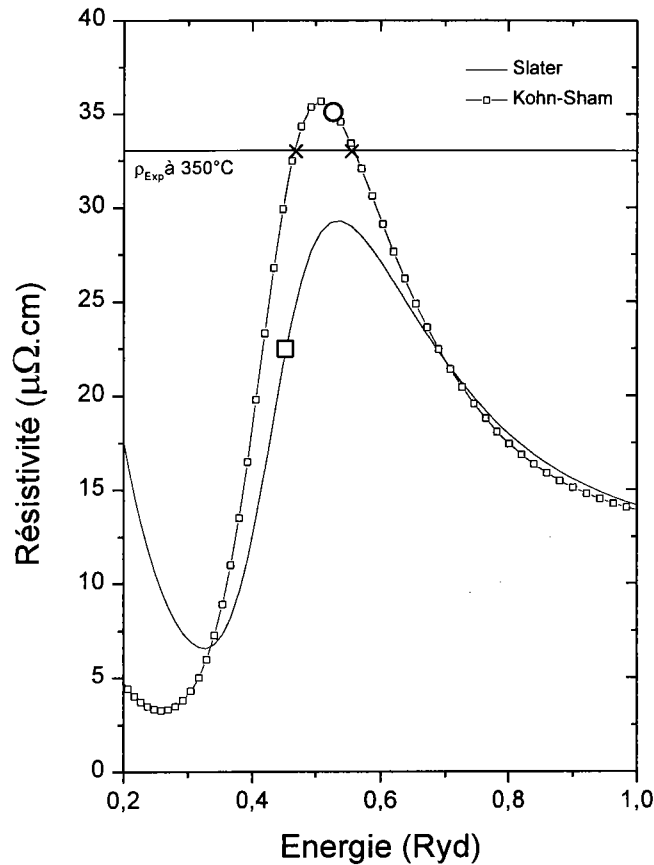


figure 3.15 : Résistivité électrique du cadmium liquide en fonction de l'énergie à 350°C dans le cas de l'atome neutre en utilisant les échanges de Slater et de Kohn-Sham.

2.4.2 Pouvoir thermoélectrique absolu :

Le P.T.A. du cadmium calculé à partir des deux modèles exposés dans le chapitre 2 est présenté sur la figure 3.16 et le tableau 3.6 où il est comparé à la valeur expérimentale à la même température. De cette comparaison nous déduisons que le P.T.A. calculé avec l'approche de Kohn-Sham bien que négative, est plus proches de la valeur expérimental (positive) que la valeur de P.T.A. calculé avec l'approche de Slater.

Cd (350°C)	N_c	E_F	S_{Exp}	S_{Cal}
Slater	1,610	0,452	0.7	9,56
Kohn-Sham	2,027	0,527	0.7	-1,44

tableau 3.6 : P.T.A. du cadmium liquide mesuré à 350°C comparé aux calculs dans les cas de l'atome neutre avec les échanges de Slater et de Kohn-Sham.

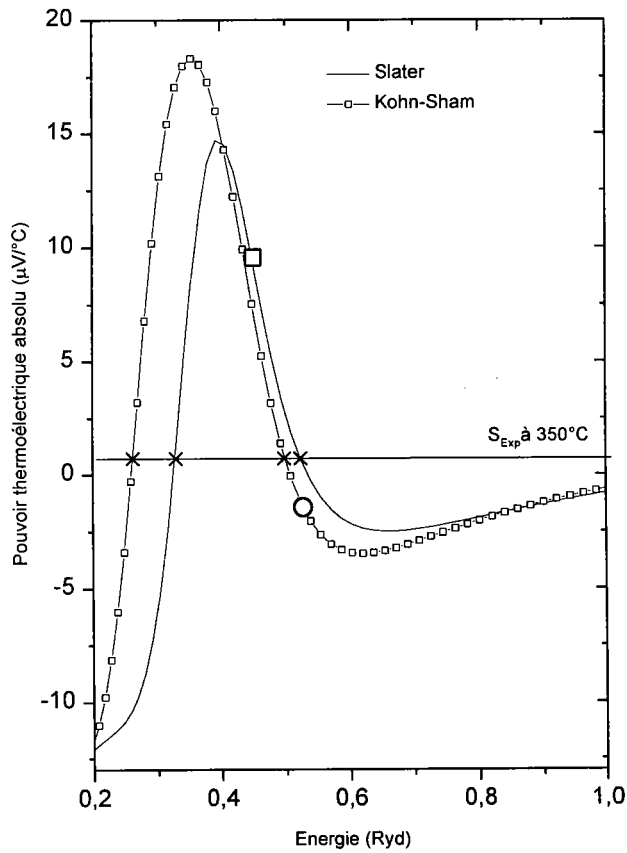


figure 3.16 : P.T.A. du cadmium liquide en fonction de l'énergie à 350°C

2.5 Yttrium :

2.5.1 Résistivité électrique :

Du fait de sa haute température de fusion il ne nous a pas été possible de mesurer la résistivité de l'yttrium à l'état liquide. Notre recherche de la résistivité dans la littérature a été infructueuse nous attribuons cette absence de résultats expérimentaux aux difficultés de mesurer la résistivité électrique dues à sa grande affinité chimique pour de nombreux corps, surtout à haute température.

Nous avons estimé très grossièrement la résistivité de l'yttrium liquide ρ_L à partir de la résistivité de l'yttrium à l'état solide ρ_S , qui est de $57 \mu\Omega.cm$ mesurée par Kaye [25] et

Emsley [26], et en utilisant la loi empirique définie par Aucht [27] $\frac{\rho_L}{\rho_S} \approx 2$, ce qui

donne une valeur estimée de $\rho_L \approx 120 \mu\Omega.cm$.

Les résultats du calcul fait à partir des modèles décrits dans le chapitre II sont reportés sur la figure 3.17, ainsi que sur le tableau 3.7. De ces comparaisons, il ressort que la résistivité calculée avec l'échange de Kohn-Sham serait plus proche de la valeur estimée que la valeur calculée avec l'échange de Slater.

Y (1526°C)	N_c	E_F	ρ_{Exp}	ρ_{Cal}
Slater	1,971	0,39	120	536,18
Kohn-Sham	2,553	0,46	120	270,97

tableau 3.7 : Résistivité électrique de l'yttrium liquide calculée à l'énergie de Fermi.

Cas de l'atome neutre en utilisant les échanges de Slater et de Kohn-Sham.

Comparaison avec la valeur expérimentale estimée

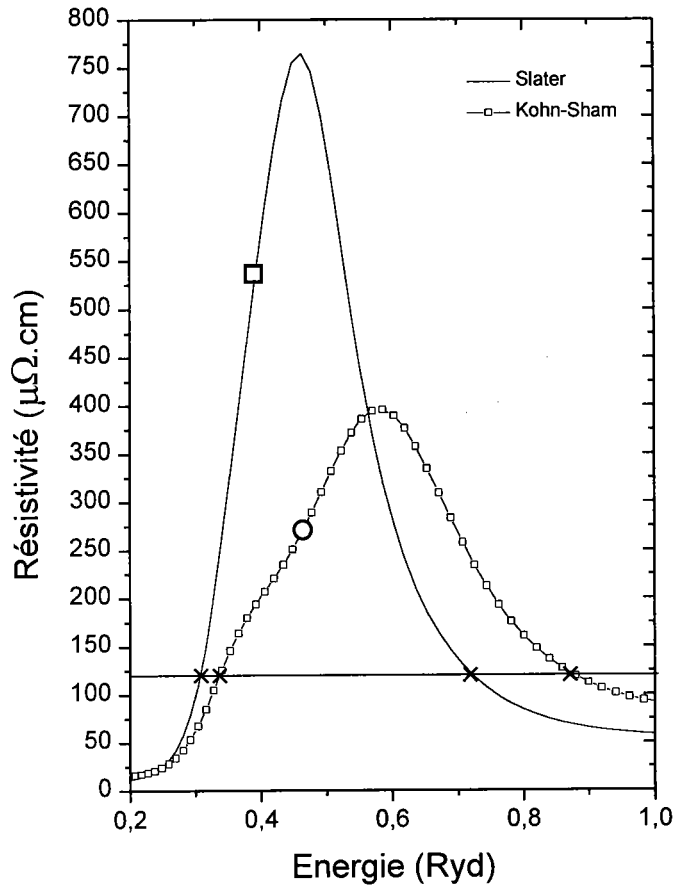


figure 3.17 : Résistivité électrique de l'yttrium liquide en fonction de l'énergie à 1526°C.

2.5.2 Pouvoir thermoélectrique absolu :

Le P.T.A. de l'yttrium a été mesuré par Johansen et Miller (1959) Born et al. (1961) et Sill et Legvold (1965) dans le domaine solide. Vedernikov [28] a poussé l'étude à des températures plus élevées, et a trouvé un P.T.A. d'à peu près $0.5\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ à la température de fusion du métal.

Les résultats de nos calculs, sont reportées sur la figure 3.18. Les valeurs calculées du P.T.A. à l'énergie de Fermi sont rassemblées dans le tableau 3.8. Nous y avons reporté le P.T.A. du solide à proximité du point de fusion et celui, calculé, du liquide au point de fusion.

Y (1526°C)	E_F	$S_{Exp(solide)}$	$S_{Cal (liquide)}$
Slater	0,39	0.5	31,5
Kohn-Sham	0,46	0.5	15,8

tableau 3.8 : P.T.A. de l'yttrium liquide calculé à l'énergie de Fermi dans les cas de l'atome neutre. Comparaison avec la valeur expérimentale du solide.

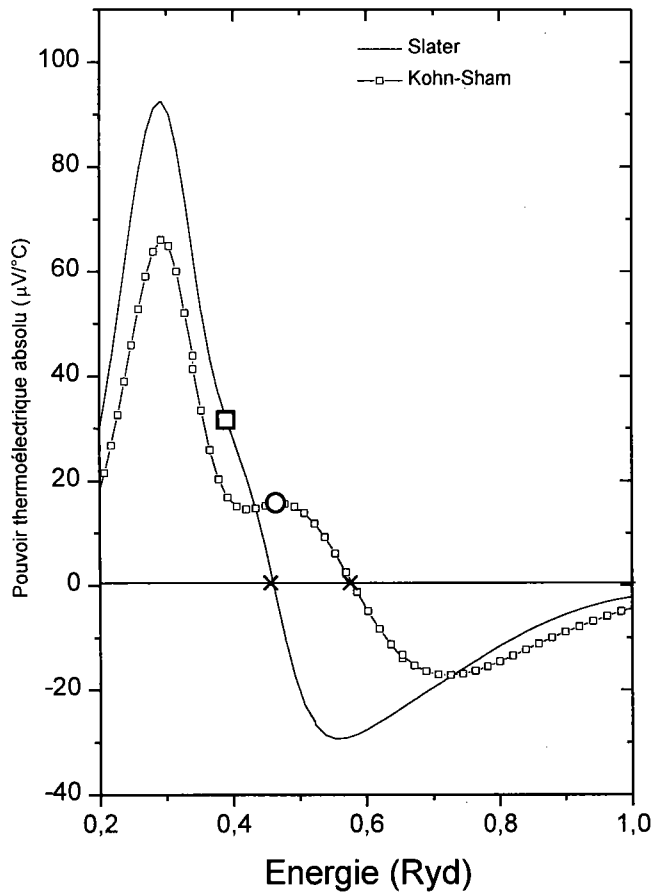


figure 3.18 : P.T.A. de l'yttrium liquide en fonction de l'énergie à 1526°C :

Bibliographie

- [1] Vinckel J. ; Thèse (1994) Université de Metz.
- [2] Makradi A. ; Thèse (1997) Université de Metz.
- [3] Chaaba H. ; Thèse (2000) Université de Metz.
- [4] Nield V. M., McGreevy R. L. et Tucker M. G., *J. Phys. Condens. Matter* 10 (1998) 3293.
- [5] Mayoufi M. ; Thèse (1985) Université de Metz.
- [6] Matuyama Y. ; *Sci. Rep. Tokoku Univ.* ,16 (1927) 447.
- [7] Yazı A. ; Thèse (1997) Université de Metz.
- [8] Gasser J. G. ; Thèse (1982) Université de Metz.
- [9] Itami T. et Shimoji M. ; *Phil Mag.* 25(1972) 1361.
- [10] Gardiner M. K., Colbourne D. et Norris C.; *Phil. Mag B* 54 2 (1986) 133.
- [11] Williams G. P. et Norris C.; *Phis. Mag.* 34 (1976) 851.
- [12] Waseda Y., *The structure of non-crystalline materials* (Mc-Graw Hill,Int, Book company (1980)).
- [13] Bellissent-Funel M. C. ,Chieux P. , Levesque D. et Weis J. J. ; *Physical rev.* V 39 12 (1989) 6310.
- [14] Jank C. et Hafner J. ; *Pys. Rev. B* 42(1990)6926.
- [15] Indelkofe G., Oelhafen P., Lapka R. et Güntherodt H. J.; *Z. Phys. Chem.* 157 (1988) 465.
- [16] Eduardo. D. ,Glandt and David. A. Kofke, *Molecular. Phys.* 64, 1 (1988) 125.
- [17] Lucas. L. D. , *Physico-chemical measurements in metals Research, Part 2*, (edited by R. A. Rapp), 219, New York (interscience) (1970)).
- [18] Waseda Y., *The structure of non-crystalline materials* (Mc-Graw Hill,Int, Book company. Table. 3-1, 54-55 (1980)).
- [19] Yatsenko S.P. et Golovin O.P., *Teplofiz. Vys. Temp.*, 10 (1972) 305.
- [20] Bradley C.C., *Phil. Mag.* 7 (1962) 1337.
- [21] Ashcroft N. W. et Lekner J. ; *Phys. Rev.* 145 (1966) 83.
- [22] Heine V. et Abarenkov I.; *Phil. Mag.* 9(1964) 451.
- [23] d'Animalu A. O. E.; *Phil. Mag.* 11 (1965) 379.
- [24] North D. M. et Wagner C. N. J.; *Phys. Lett.* 30A (1969) 440.
- [25] Kaye. G. W. C. and Laby. T. H. , in *Tables of physical and chemical constants*,

(Longman, London, UK 15th edition (1993)).

- [26] Emsley J. , in the elements, Oxford University Press (Oxford, UK, 3rd edition (1996)).
- [27] Auchet J. , and Bretonnet J. L. ; mémoires et études scientifiques Revue Métallurgie. 9 (1988) 450.
- [28] Vedernikov M. V. , Adv. Phy. 18 (1969) 337.
- [29] Defrain A., et Epelboin I.; J. Phys Rad. 21 (1960) 76.
- [30] Anno L., Mémoire d'ingénieur C.N.A.M. (1985), Université de Metz .
- [31] Cusack N.E., Kendall P.W., Marwaha A.S.; Phil. Mag. 7 (1962) 1745.

Chapitre 4

Propriétés de transport électronique des alliages Ag-Y et Cd-Ga : Résultats expérimentaux et discussion

Chapitre 4

PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE DES ALLIAGES Ag-Y ET Cd-Ga : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Dans ce chapitre nous présentons nos résultats expérimentaux des alliages d'argent-yttrium et gallium-cadmium. Ces résultats sont ensuite confrontés aux calculs théoriques fait à partir des modèles présentés dans le chapitre 2, en vue d'une interprétation possible.

1. Le système argent-yttrium :

Plusieurs auteurs se sont intéressés au système Ag-Y dans la phase solide. En effet, la résistivité du composé AgY qui se forme à égale concentration des deux métaux a été mesurée par Merlo *et al.* [1] de 10 à 800K (-263°C à 527°C). D'autres mesures du P.T.A. et de la résistivité de cette même composition solide ont été effectuées par Kurisu *et al.* [2] entre 0 et 300K (-273°C et 27°C). Par contre à l'état liquide, à notre connaissance, aucune étude des propriétés de transport électronique de ce système n'a été effectuée.

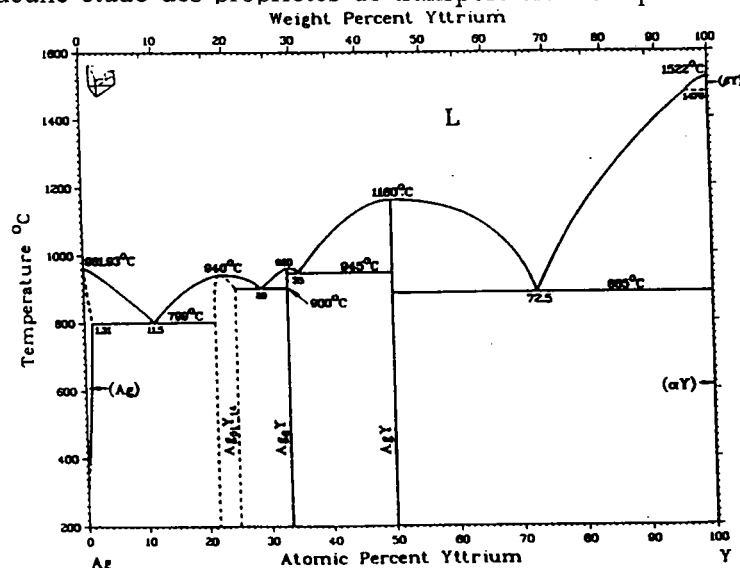


Figure (4.1) : Diagramme de phase du système Ag-Y

1.1 Résultats Expérimentaux :

L'étude expérimentale de la résistivité électrique est du pouvoir thermoélectrique absolu de l'argent-yttrium liquide a présenté un réel problème expérimental. Bien que de nombreuses tentatives aient eu lieu, seules quelques-unes de nos mesures nous paraissent satisfaisantes.

Malgré toutes les précautions prises dans les expériences de résistivité et de P.T.A., les alliages Ag-Y solidifient à des températures très différentes de celles du diagramme de phase que nous avons présenté ci-dessus. Gschneidner *et al.* [3], ont étudié les facteurs qui influencent la formation de solutions solides riches en argent dans les alliages argent-terres rares. Ils ont remarqué que les températures de fusion des alliages d'argent-yttrium (qui sont celles reportées sur le diagramme de phase que nous avons utilisé comme référence), sont beaucoup plus hautes que celles mesurées par d'autres auteurs. Ils attribuent cette différence considérable à la différence de pureté de l'yttrium utilisé pour l'étude. Cela peut donc expliquer que nos températures de fusion soit plus basses que celle du diagramme de phase.

Nous avons rencontré un autre problème. En effet, pour vérifier nos résultats nous avons effectué plusieurs mesures pour chaque concentration. Nous avons remarqué qu'à partir d'une concentration de 10 at.% d'yttrium les résultats sont parfois différents. Nous avons soupçonné la difficulté à dissoudre complètement l'yttrium en raison de sa température de fusion élevée. Le tungstène étant un peu soluble dans l'yttrium à haute température, nous avons préféré préparer préalablement nos alliages dans un tube en silice distinct de la cellule. Pour certaines concentrations (supérieure à 10% d'yttrium exemple : 11,5%) nous n'avons pu avoir des mesures reproductibles. Nous avons sélectionné les courbes de résistivité et de P.T.A. qui nous paraissaient les plus plausibles et qui ont été reproduites dans au moins deux expériences différentes.

1.1.1 Résistivité Electrique :

La résistivité électrique du système argent-yttrium a été mesurée de la température de fusion de l'alliage jusqu'à environ 1150°C. Nous présentons sur la figure 4.2 les résultats obtenus pour des concentrations en yttrium allant de 0 à 35%. Au-delà de cette concentration les températures de fusion des alliages dépassent nos possibilités expérimentales.

Ces différentes courbes peuvent se mettre sous la forme de polynômes dont les coefficients, pour chaque concentration, sont donnés dans le tableau 4.1

Nous observons un comportement linéaire pour les concentrations inférieures ou égales à 10% d'yttrium. Pour les concentrations supérieures on remarque une variation parabolique, comportement également observé dans la résistivité d'alliages In-Y étudiés par Rhazi [4] pour la concentration de 10% d'yttrium. Le phénomène est le plus marqué à 35% atomique d'yttrium où la concavité est bien marquée.

La résistivité de l'alliage Ag-Y augmente en fonction de la température pour dépasser, à 35% d'yttrium, la résistivité estimée de l'yttrium pur ($120\mu\Omega.cm$) nous pensons que la résistivité des alliages d'Ag-Y devrait encore croître avant de commencer à décroître.

X_Y	A_0	A_1	A_2	$A_3 \cdot 10^{+7}$
0	17,59	-0,01166	$1,127 \cdot 10^{-5}$	
0,01	8,75	0,01605	$-2,64 \cdot 10^{-6}$	
0,0131	10,92	0,00835	$8,597 \cdot 10^{-7}$	
0,025	17,48	0,00569	$1,39 \cdot 10^{-6}$	
0,05	10,55	0,02842	$-1,039 \cdot 10^{-5}$	
0,1	-301,59	1,01122	$-9,487 \cdot 10^{-4}$	2,9
0,115	339,06	-0,93508	0,00103	-3,6
0,2	157,14	-0,18644	$1,199 \cdot 10^{-4}$	
0,35	588,21	-1,04797	$6,072 \cdot 10^{-4}$	

Tableau(4.1) : Résistivité électrique de l'alliage Ag-Y : $\rho = A_0 + A_1 T_c + A_2 T_c^2 + A_3 T_c^3$
($\mu\Omega.cm$)

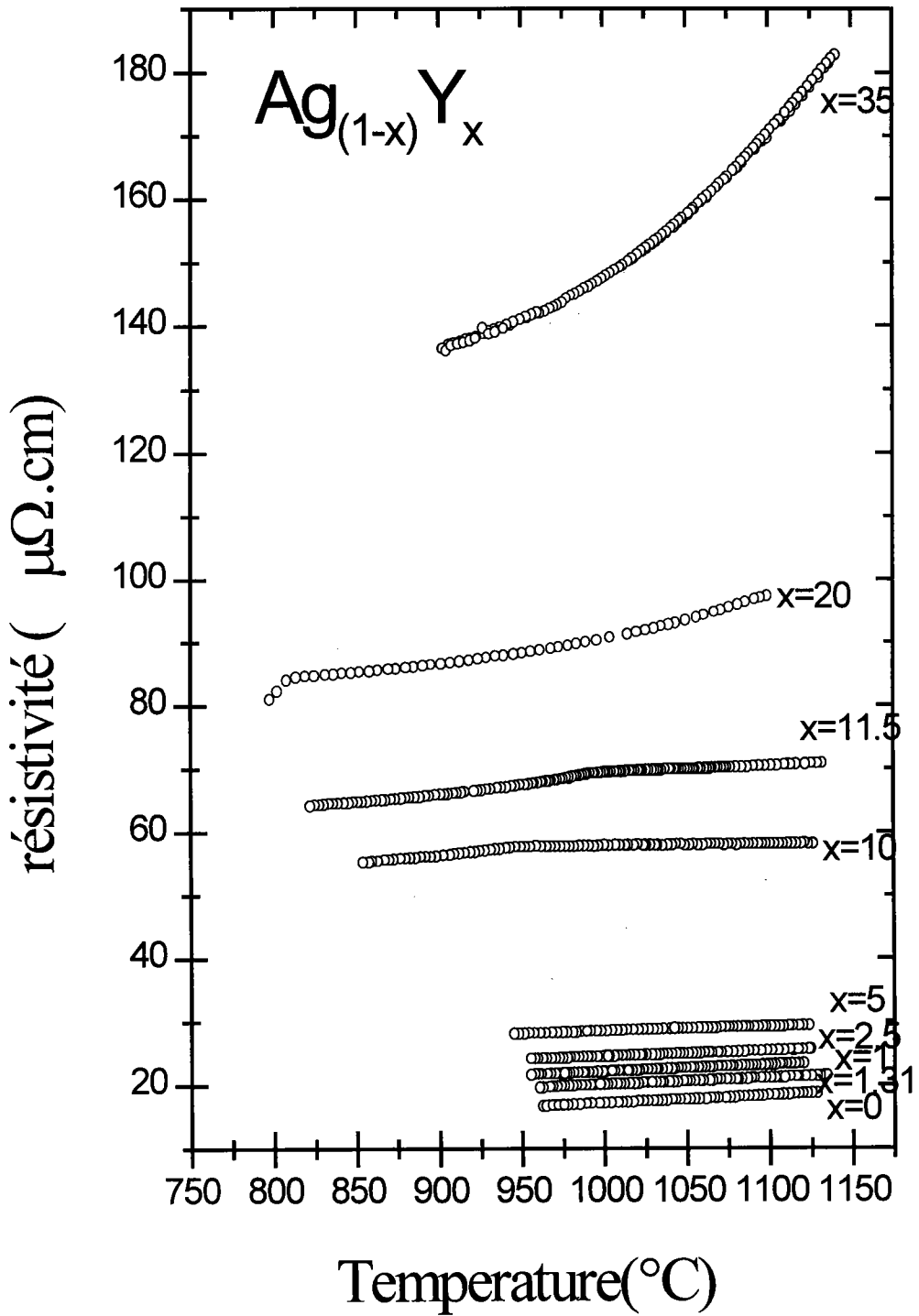


Figure (4.2) : Résistivité expérimentale des alliages Ag-Y en fonction de la température

1.1.2 Pouvoir thermoélectrique absolu :

Le pouvoir thermoélectrique absolu des alliages Ag-Y a été mesuré simultanément avec la résistivité.

Les résultats de ces mesures sont reportés sur la figure 4.3. Ces différentes courbes peuvent se mettre sous la forme de polynômes dont les coefficients, pour chaque concentration, sont donnés dans le tableau 4.2. Nous remarquons que pour les concentrations 10, 11.5 et 20% d'yttrium le comportement du P.T.A. présente un point d'inflexion. Comme nous l'avons précisé au début du chapitre seules les courbes reproductibles ont été retenues. Ce comportement s'est donc reproduit pour les mêmes concentrations. Pour les concentrations inférieures à 10% d'yttrium nous retrouvons un comportement linéaire des courbes de P.T.A. avec une pente négative. Le phénomène le plus intéressant est le comportement du P.T.A. en fonction de la température à la concentration de 35% d'yttrium. Vers 900°C la pente du P.T.A. est voisine de zéro, à température plus élevée elle devient négative et le P.T.A. diminue très fortement. Le comportement de cet alliage est assez voisin de celui du cadmium. Le P.T.A. est fonction de la dérivée de la résistivité, il peut être mis sous la forme :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T_K}{3|e|E_F(T_K)} \left[3 + \frac{\beta}{\rho(E_F)} \right] \text{ cette expression est développée par Giordanengo et al.}$$

[11]. Le calcul du P.T.A. en fonction de la résistivité expérimentale en utilisant cette formule est reporté sur la figure 4.4. Sur cette figure, il est clair que la dépendance en température du P.T.A. est directement liée à la dépendance en température de la résistivité électrique.

X_Y	A_0	A_1	$A_2 \cdot 10^{-4}$	$A_3 \cdot 10^{-7}$
0	11,33	0,00628	-6,43E-2	
0,01	13,55	-0,00581	1,83E-2	
0,0131	24,81	-0,02191	7,44E-2	
0,025	6,77	0,00837	-5,35E-2	
0,05	17,78	-0,00949	2,48E-2	
0,1	-180,87	0,60033	-6,219	2,13
0,2	-276,72	0,89086	-9,146	3,11
0,35	-89,98	0,24234	-1,685	0,26

Tableau(4.2) : P.T.A. de l'alliage Ag-Y : $S = A_0 + A_1 T_c + A_2 T_c^2 + A_3 T_c^3$ ($\mu V/^\circ C$)

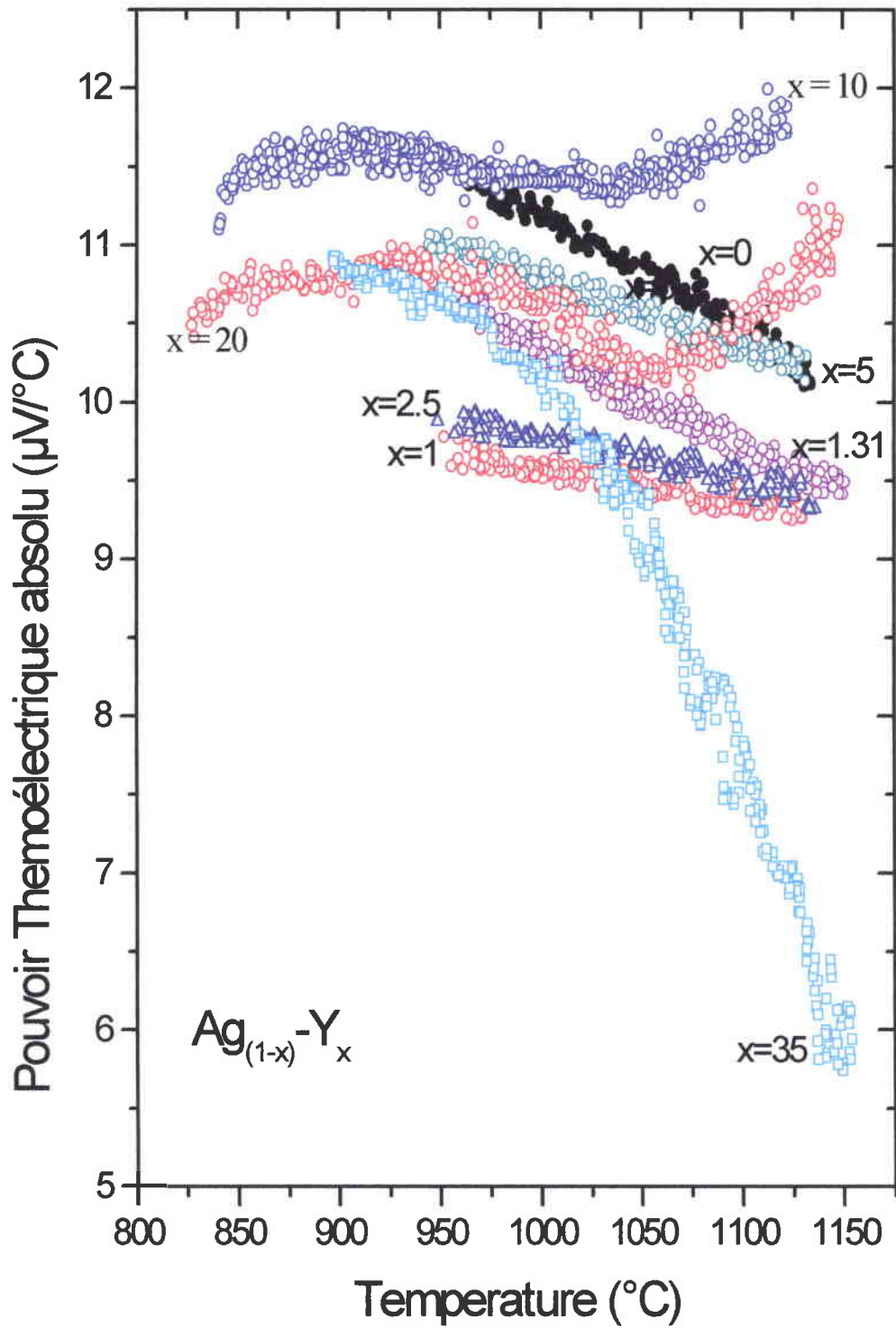


Figure (4.3) : P.T.A. expérimental des alliages Ag-Y en fonction de la température

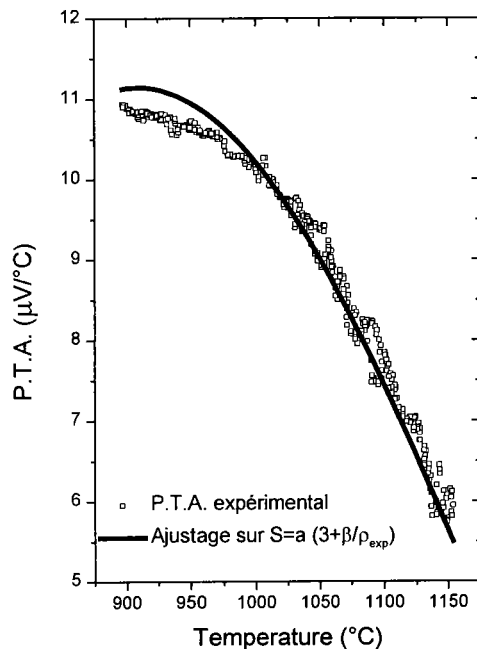


figure 4.4 : calcul du P.T.A. de l'alliage $\text{Ag}_{0.65}\text{Y}_{0.35}$ en fonction de la résistivité expérimentale. Comparaison avec les valeurs mesurée.

1.2 Interprétation Théorique :

Pour interpréter nos résultats expérimentaux nous avons adopté le formalisme de Faber-Ziman en terme de matrice t en utilisant le modèle de sphère dure dans le calcul de la résistivité et du P.T.A. en fonction de la concentration des alliages. Hafner[5] explique que l'yttrium ainsi que tous les métaux de transition et les terres rares ont une structure proche de celle des sphères dures dans l'état liquide.

1.2.1 Résistivité Electrique :

Nous avons calculé la résistivité et le P.T.A. en fonction de la concentration en utilisant les densités d'état correspondant aux énergies de Fermi calculées avec la méthode d'Esposito. Nous avons utilisé les déphasages calculés avec la contribution des échanges de Slater et de Kohn-Sham Nous avons reporté sur la figure 4.5 la résistivité en fonction de l'énergie calculée avec l'échange de Slater. Nous observons sur cette figure que l'énergie de Fermi de l'alliage évolue de 0,468 Ryd pour l'argent pur à 0,390 Ryd pour l'yttrium. Sur la figure 4.5 on voit clairement que de l'argent pur à l'yttrium les

résistivités de l'argent et de l'yttrium diminuent. Néanmoins la résistivité de l'yttrium est beaucoup plus grande que celle de l'argent et elle est pondérée par la concentration. On s'attend à une variation monotone de la résistivité entre celle de l'argent et de l'yttrium. Sur la figure 4.6 nous avons représenté les mêmes calculs avec l'échange de Kohn-Sham. La résistivité de l'argent est située à gauche d'un pic de résonance. Lorsque l'alliage évolue de l'argent pur (énergie de Fermi de 0.231 Ryd) à l'yttrium pur (énergie de Fermi de 0,464 Ryd), l'énergie de Fermi de l'alliage passe à travers le pic de résonance de l'argent. On s'attend à un maximum de résistivité marqué.

Compte tenu de l'imprécision du calcul de l'énergie de Fermi, nous avons aussi essayé d'ajuster l'énergie de Fermi des corps purs sur la résistivité expérimentale. Pour l'argent la résistivité expérimentale permet deux valeurs d'énergie de Fermi avec l'échange de Slater. Nous avons choisi $E_{\text{Fexp1}}=0,39$ Ryd qui nous paraît plus logique puisqu'elle correspond à un nombre d'électrons de conduction d'état de 1,0598 e/a et nous donne un P.T.A. positif. Avec l'échange de Kohn-Sham nous n'avons qu'un seul choix, $E_{\text{Fexp1}}=0.225$ Ryd qui correspond à un nombre d'électrons de conduction de 0,464 e/a. Pour l'yttrium nous ne disposons que d'une valeur évaluée de la résistivité. Avec cette valeur nous obtiendrions 0,337 Ryd ce qui correspond à 1,583 électrons par atome. Nous avons utilisé une autre approche qui nous semble plus justifiée. La densité d'état de l'yttrium solide (fig4.7) disponible sur un serveur internet "Center for Computational Materials Science" (<http://manybody.navy.mil/>) permet d'obtenir une énergie de Fermi de 0,39 Ryd. Nous postulons que cette valeur ne change pas beaucoup à l'état liquide. Le résultat est proche (1,97 e/a) de celui obtenu en ajustant sur la résistivité.

Une comparaison des résistivités expérimentales et calculées des alliages est présentée sur la figure 4.8. Nous remarquons que la résistivité pourrait être assez bien expliquée par le modèle de Slater. Par contre la résistivité calculée avec le modèle de Kohn-Sham présente un pic très supérieur aux valeurs expérimentales comme nous le pressentions. Les calculs ajustés sont également reportés sur la figure 4.8. Nous remarquons, de manière prévisible, que seul le calcul ajusté avec l'échange de Slater donne des résultats satisfaisants par rapport aux valeurs expérimentales.

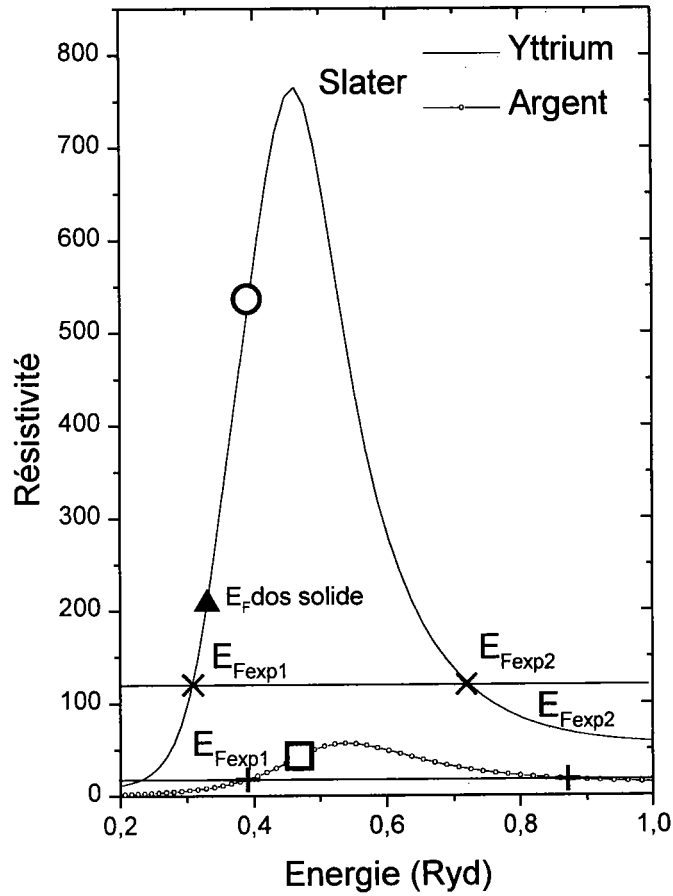


figure 4.5 : la résistivité de l'argent et de l'yttrium calculée avec l'échange de Slater

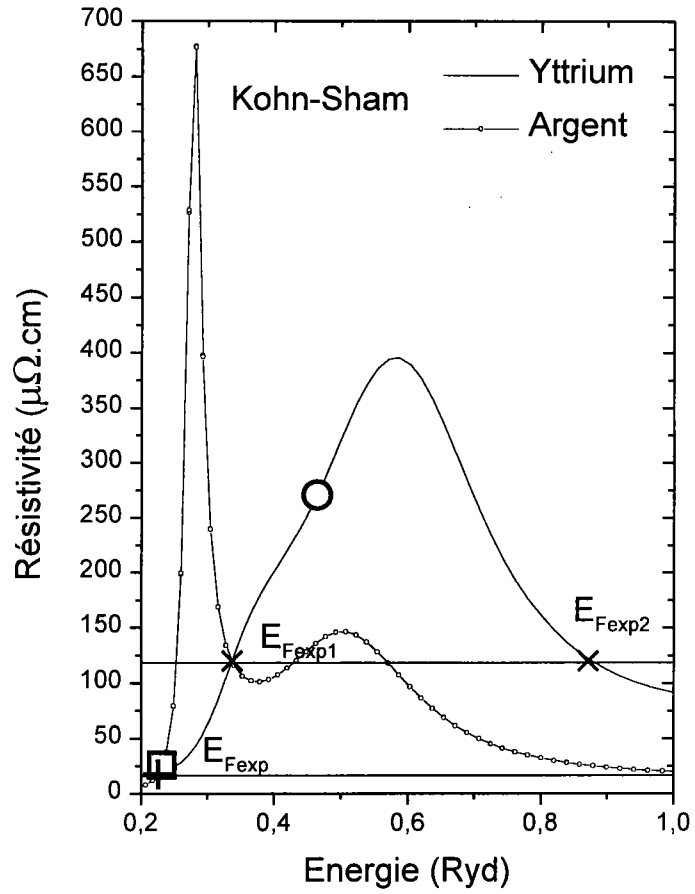


figure 4.6 : la résistivité de l'argent et de l'yttrium calculée avec l'échange de Kohn-Sham

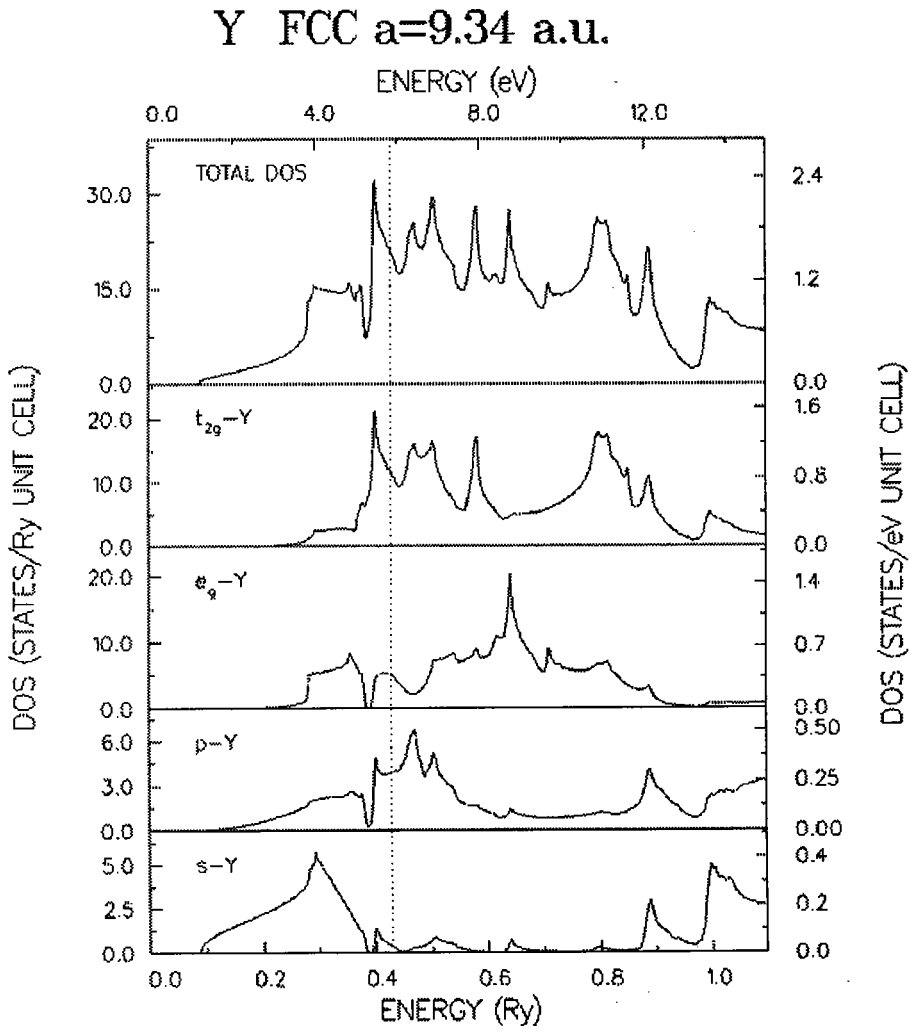


figure 4.7 : densité d'état électronique de l'yttrium

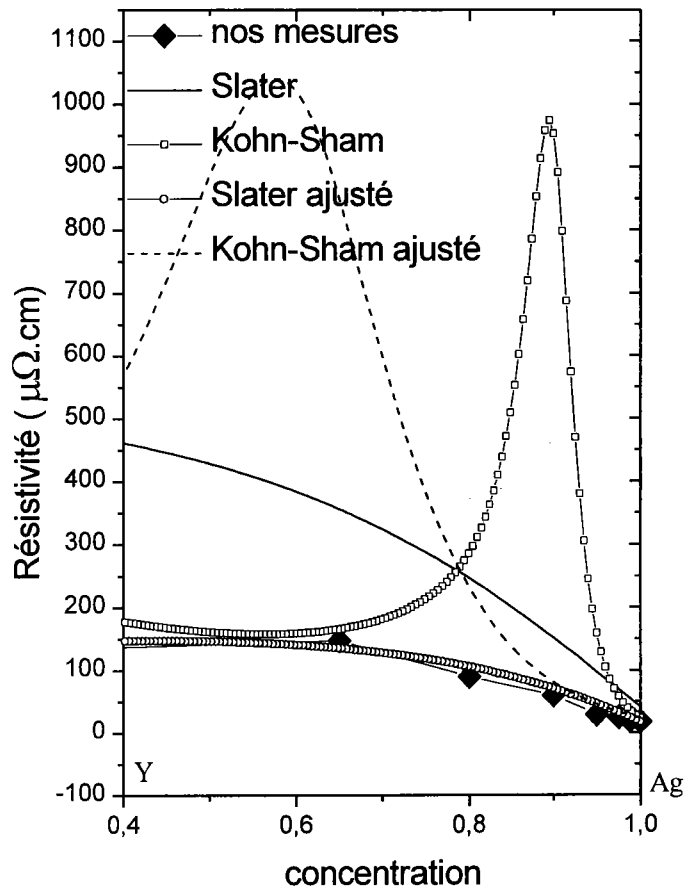


Figure 4.8 : La Résistivité expérimentale et calculée des alliages Ag-Y en fonction de la concentration

1.2.2 Pouvoir thermoélectrique absolu :

Nous avons effectué les calculs du P.T.A. en fonction de la concentration en procédant de la même façon que pour la résistivité. Les résultats de ces calculs théoriques du P.T.A. sont comparés aux résultats expérimentaux et sont reportés sur la figure 4.9. Le P.T.A calculé suivant le modèle de Slater reproduit assez bien l'allure de la courbe expérimentale du P.T.A. avec un écart qui est néanmoins compris entre 3 et 8 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Nous pouvons remarquer que les différents modèles de calcul utilisant l'échange de Kohn-Sham reproduisent très mal le pouvoir thermoélectrique absolu.

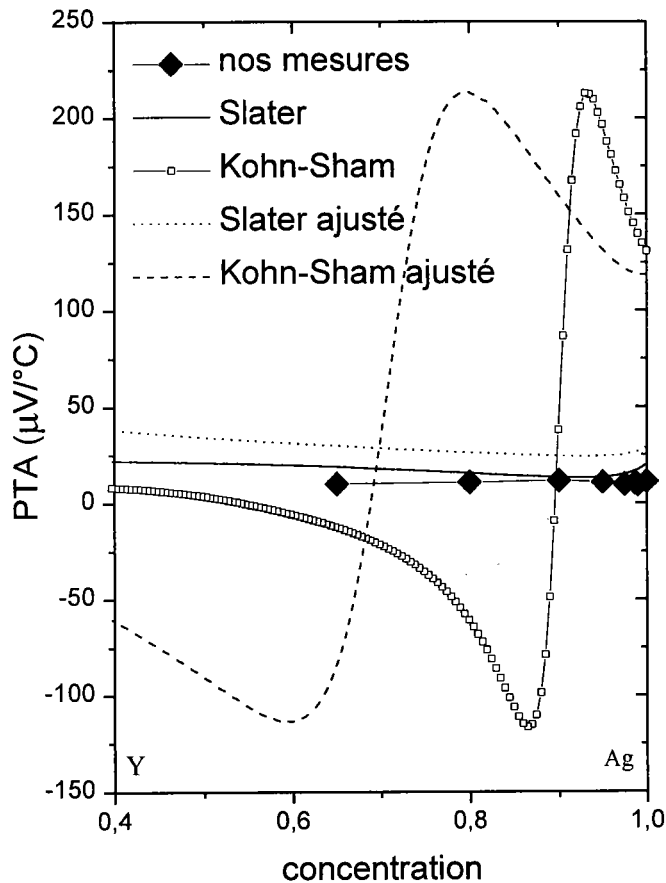


figure 4.9 : le P.T.A. expérimental et calculé des alliages Ag-Y en fonction de la concentration

2. Le système cadmium-gallium :

Le système cadmium-gallium présente comme le montre le diagramme de phase (fig 4.10) une lacune de miscibilité partielle qui s'étend de 22,7 à 72,5 % at. de gallium. La température critique est de 295°C (soit 13°C au dessus du monotectique) et une concentration critique d'environ 50 % at. de gallium. L'objectif de ce travail est d'examiner les propriétés de transport électronique de ce système qui présente un P.T.A. positif pour le cadmium et négatif pour le gallium avec une surprenante dépendance en température du P.T.A. du cadmium [11].

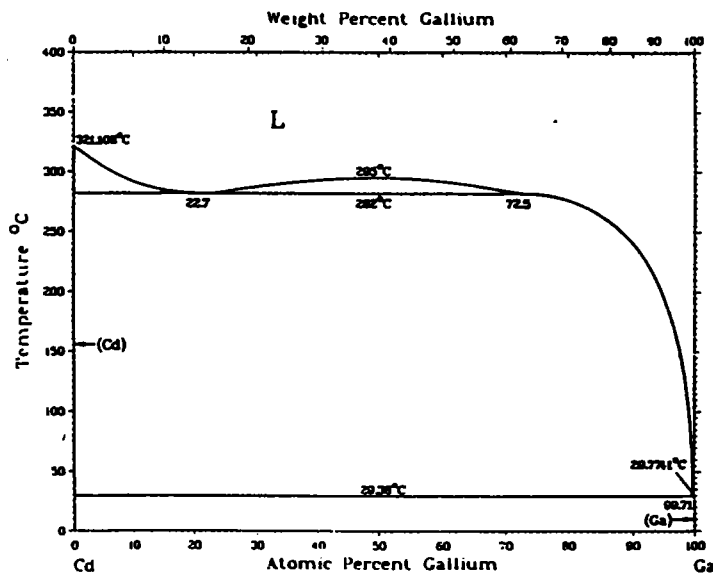


figure 4.10 : Diagramme de phase du système Cd-GA

2.1 Résultats Expérimentaux :

La résistivité électrique et le P.T.A. des alliages Cd-Ga ont été mesurés simultanément entre la température de fusion de l'alliage et 650°C sur toute l'étendue de composition. Le cadmium et le gallium sont presque insolubles. Pour les mélanger, on effectue plusieurs manœuvres de vide-pression tout en chauffant l'alliage 50°C au-dessus de la température critique pendant plusieurs heures. Beaucoup de précautions sont prises en effectuant le vide, à cause de la tension de vapeur élevée et de la basse température de vaporisation du cadmium.

2.1.1 Résistivité Electrique :

Les résultats de résistivité électrique des alliages de Cd-Ga sont reportés sur la figure 4.11. Les différentes courbes de résistivité peuvent s'exprimer en fonction de la température sous la forme de polynômes $\rho = A_0 + A_1 T_c + A_2 T_c^2 + A_3 T_c^3$ ($\mu\Omega.cm$) dont les coefficients, sont donnés pour chaque concentration dans le tableau 4.3.

X_{cd}	A_0	A_1	$A_2 \cdot 10^{+6}$
0	26,11	0,02145	-2,30
0,1	27,92	0,02153	-3,23
0,2	29,67	0,02085	-1,75
0,3	30,45	0,02549	-5,74
0,4	31,76	0,02507	-5,75
0,5	32,19	0,02633	-8,28
0,6	32,35	0,02586	-8,15
0,7	34,71	0,01354	-1,66
0,8	35,72	0,00559	5,28
0,9	36,07	-0,00123	9,54
1	35,26	-0,00859	13,26

Tableau 4.3 : Résistivité électrique de l'alliage Cd-Ga :

$$\rho = A_0 + A_1 T_c + A_2 T_c^2 + A_3 T_c^3 \text{ (}\mu\Omega \cdot \text{cm)}$$

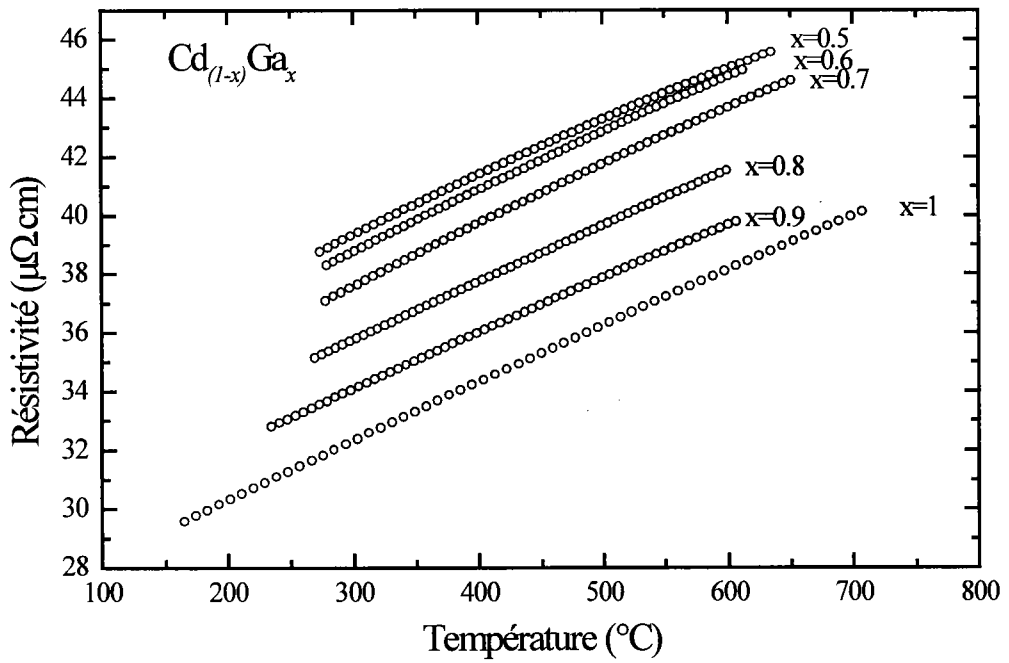
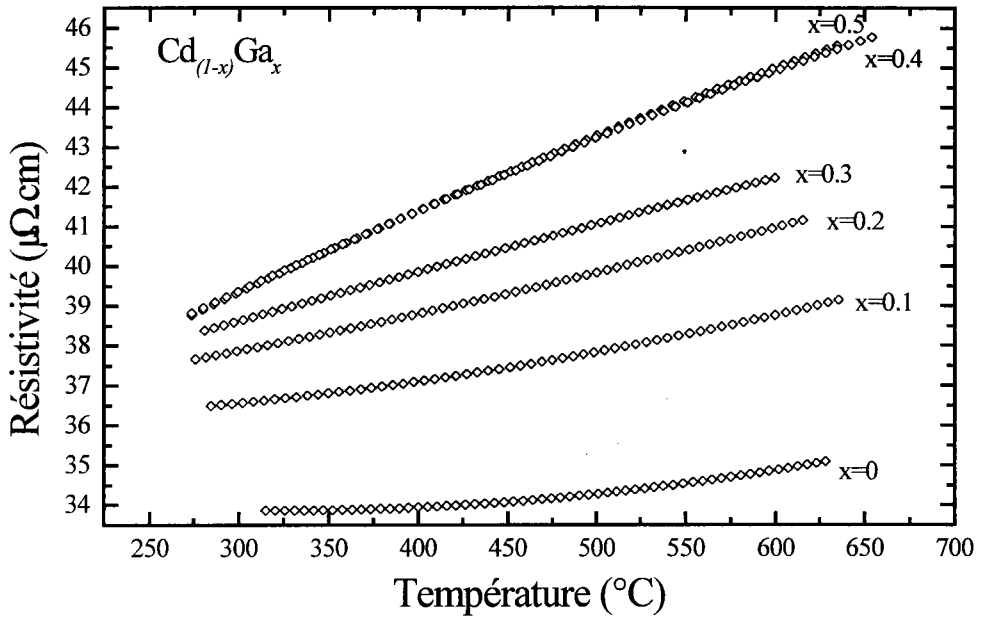


figure 4.11 : Résistivité expérimentale des alliages Cd-Ga en fonction de la température

D'autres auteurs se sont intéressés à la résistivité des alliages cadmium-gallium. Nous avons comparé sur la figure 4.12 nos mesures de la résistivité à $T=350^{\circ}\text{C}$ avec les résultats obtenus par Yazi [6] aux mêmes concentrations et par Malomedov et al. [13]. Ces derniers ont mesuré la résistivité de cinq alliages du système Cd-Ga.

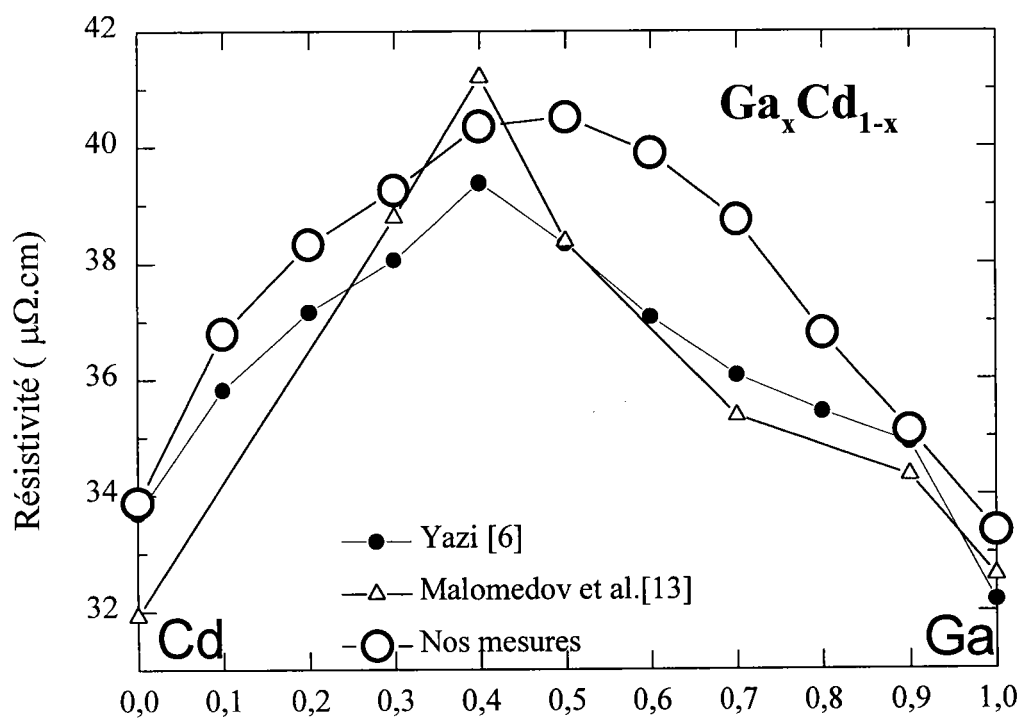


figure 4.12 : Isotherme à 350°C de la résistivité des alliages Ga-Cd en fonction de la concentration

Sur cette figure, nous observons un écart allant jusqu'à $3,3 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ (soit près de 9%) entre nos résultats et ceux des deux autres auteurs. Cet écart est important. Nous constatons que notre courbe varie de façon plus monotone et qu'elle est au-dessus des valeurs des autres auteurs à l'exception des mesures du cadmium qui sont pratiquement confondues avec celles de Yazi [6].

2.1.2 Pouvoir thermoélectrique absolu :

A notre connaissance aucune étude expérimentale du pouvoir thermoélectrique absolu du système cadmium-gallium n'a été effectué à ce jour. Nos résultats de mesure du P.T.A. en fonction de la température sont reportés sur la figure 4.13. Ces différentes courbes peuvent se mettre sous la forme de polynômes dont les coefficients, pour les différentes concentrations, sont donnés dans le tableau 4.4. Nous remarquons que plus l'alliage est concentré en cadmium plus le comportement de son P.T.A. en fonction de la température s'écarte du comportement linéaire. Malgré une faible erreur accidentelle avec une dispersion ne dépassant pas les $0.2 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$, nous constatons qu'à partir de la concentration de 40 *at.*% de cadmium les courbes de P.T.A. en fonction de la température sont presque confondues.

X_{cd}	A_0	A_1	$A_2 \cdot 10^{+6}$
0	-2,49	0,0106	-8,26
0,1	0,09	-0,0013	-0,24
0,2	0,21	-0,0017	0,13
0,3	-0,06	-5,00E-4	-1,22
0,4	0,09	-9,50E-4	-0,81
0,5	-0,06	-3,28E-4	-1,21
0,6	-0,42	0,0015	-2,99
0,7	-0,49	0,0023	-2,93
0,8	-0,78	0,0015	-0,53
0,9	-1,07	0,0064	-6,89
1	-0,16	3,80E-4	-2,32

Tableau 4.4 : P.T.A. de l'alliage Cd-Ga : $S = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3$ ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)

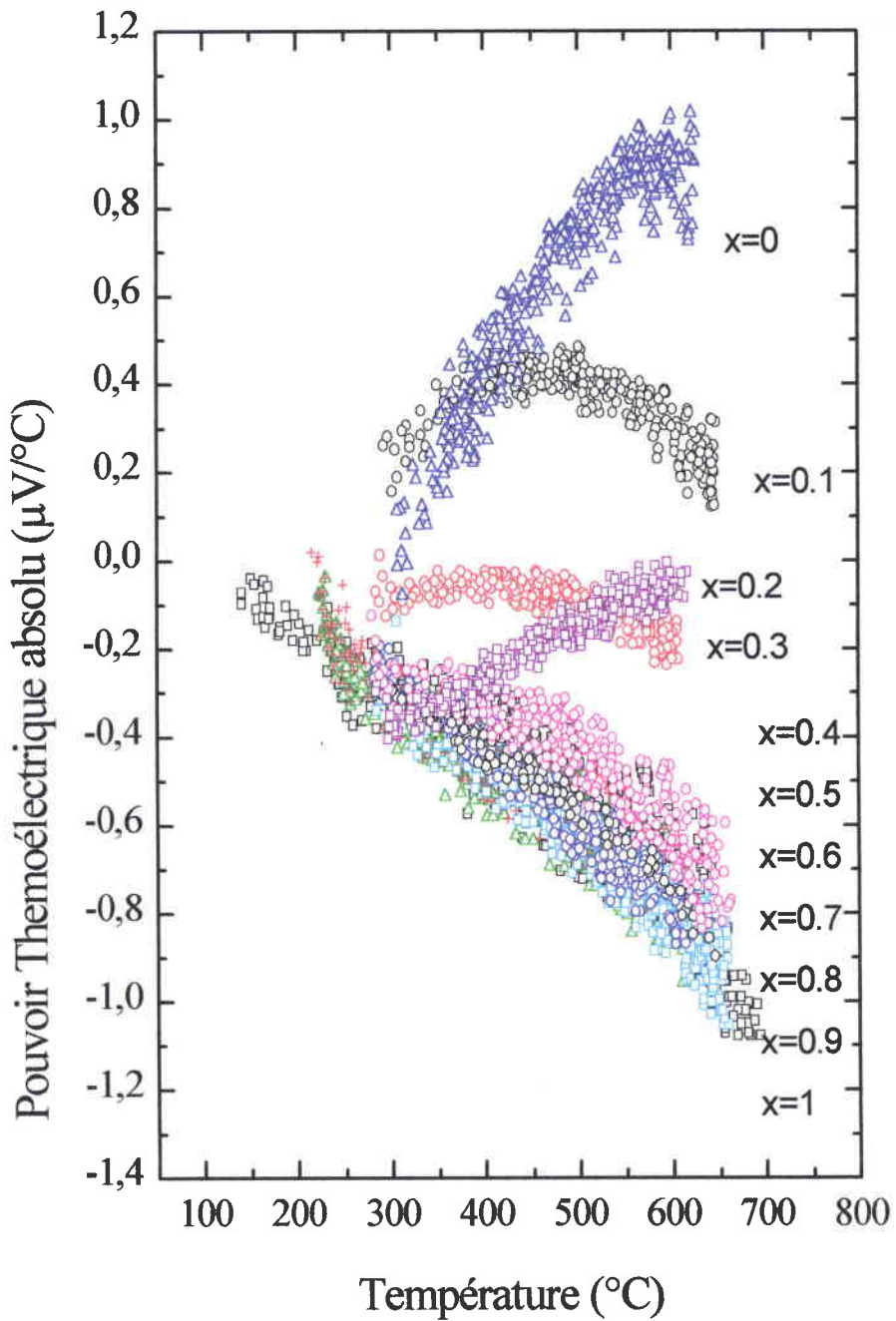


figure 4.13 : P.T.A. expérimental des alliages Cd-Ga en fonction de la température

2.2 Interprétation Théorique :

Dans un alliage, l'environnement immédiat peut être imposé par la taille et le nombre des ions (ordre topologique) et par des interactions chimiques, attractives ou répulsives (ordre chimique). Dans le cas d'alliages liquides où les interactions sont fortes entre atomes de natures différentes, l'effet d'ordre chimique peut parfois devenir suffisamment important pour que l'on puisse parler de structure moléculaire au sein de l'alliage liquide (hétérocoordination). La formation d'agglomérats entre atomes de nature différente est d'autant plus probable que l'enthalpie de mélange de l'alliage liquide est plus négative. On peut aussi parfois obtenir une autre configuration où les atomes de type i s'entourent préférentiellement d'atomes de même type (homocoordination). L'enthalpie de mélange est alors positive.

Lorsqu'un phénomène d'ordre est assez marqué, toutes les propriétés thermodynamiques et structurales mesurées montrent des déviations par rapport aux comportements idéal. En particulier, les facteurs de structure partiels $S_{cc}(q)$ de Bathia-Thornton[7], qui permettent d'avoir des informations sur les fluctuations de concentration des deux espèces, révèlent l'ordre chimique.

Fluctuation de la concentration

Les facteurs de structure partiels de Bathia-Thornton $S_{cc}(q)$ sont d'une grande importance car ils nous permettent d'évaluer l'ordre chimique existant dans l'alliage métallique binaire. $S_{cc}(q)$ possède les caractéristiques suivantes :

- $S_{cc}(q) = x_A x_B$ pour une distribution atomique aléatoire (solution idéale), où x_A et x_B sont respectivement les compositions des corps purs A et B.
- Pour les systèmes ayant tendance à l'hétérocoordination, $S_{cc}(q)$ révèle la présence d'un creux prononcé aux petits angles et $S_{cc}(0) < x_A x_B$.
- Pour les systèmes ayant tendance à la démixtion (type homocoordination), $S_{cc}(0)$ croît fortement et diverge lorsqu'on atteint la spinodale qui correspond au point d'inflexion de l'enthalpie libre G_m de mélange, $S_{cc}(0) > x_A x_B$.

A la limite $q = 0$, les facteurs de structure partiels de Bathia-Thornton peuvent être exprimés en termes des différentes quantités thermodynamique :



$$S_{cc}(0) = \langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{k_B T}{\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P,N}}$$

Relations avec les propriétés structurales et thermodynamiques

Une étude expérimentale de la structure de l'alliage Cd-Ga par diffraction aux rayons X [8] a été réalisée pour évaluer l'ordre chimique existant dans ce système d'alliage.

La dépendance en concentration des facteurs de structure donnée par la figure 4.14 ne montre pas de modification marquante du premier pic du facteur de structure qui reste à une position constante à ($q=2,55 \text{ \AA}^{-1}$) et ne se déplace vers la droite qu'à partir d'alliages très riches en cadmium. A partir de 20% de cadmium, l'épaulement dans le facteur de structure disparaît.

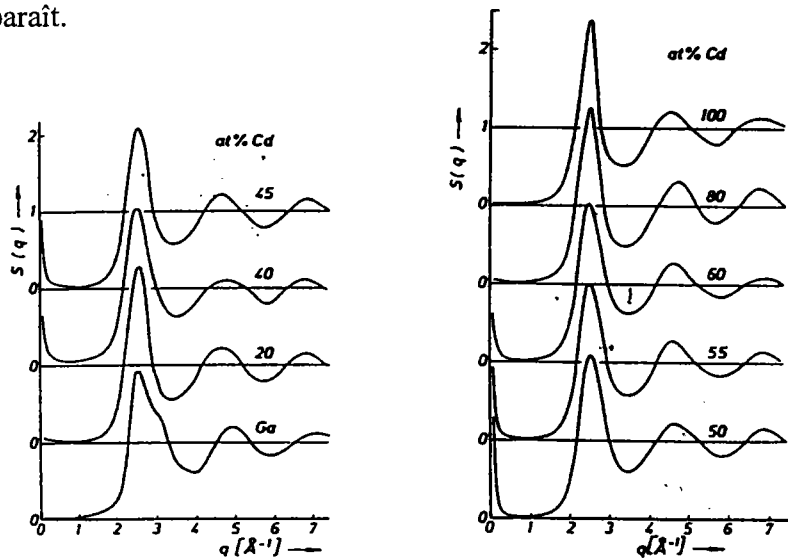


figure 4.14 : Facteur de structure $S(q)$ des alliages Cd-Ga à $T=296^\circ\text{C}$.

(Pour le cadmium pur, $T=325^\circ\text{C}$)

Toutefois, leurs mesures [9] aux petits angles $S_{cc}(0)$ en fonction de la composition pour 6 températures différentes entre 400°C et la ligne de la séparation de phase, montre une divergence de $S_{cc}(0)$ entre 45 % at. et 55 % at. de gallium à $T=295,5^\circ\text{C}$ indiquant la tendance à la démixtion entre les atomes de gallium et ceux de cadmium (fig 4.15).

$S_{cc}(0)$ est d'autant plus large quant on s'éloigne du cas idéal (représenté en ligne discontinue sur le graphe).

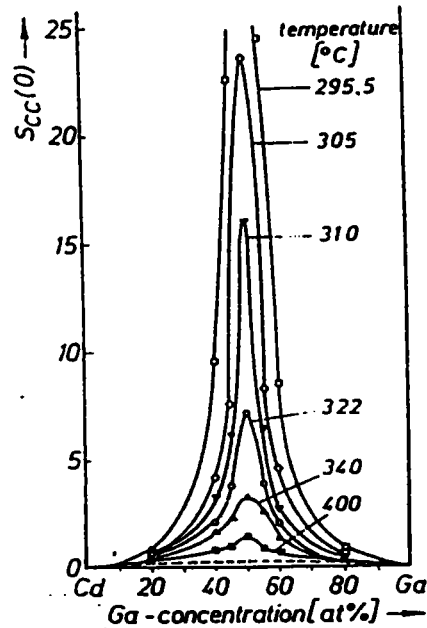


Figure (4.15) : $S_{cc}(0)$ en fonction de la concentration et de la température

2.2.1 Résistivité Electrique :

Nous avons effectué les calculs de la résistivité électrique en fonction de la concentration du système Cd-Ga selon les approches de Slater et de Kohn-Sham à une température de 350°C. Nous avons utilisé pour le cadmium la fonction de corrélation de paire expérimentale donnée par Waseda[12]. Pour le gallium comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 3 nous avons utilisé deux fonctions de corrélation de paire $g(r)$ mesurées par Bellissent-Funel [10] à deux températures différentes et celle mesurée par Waseda. Par souci de simplification seul les résultats les plus significatifs ont été reportés sur la figure 4.16 où ils sont comparés aux résultats expérimentaux à 350°C. Nous remarquons que ni les calculs avec le modèle de Slater ni ceux fait avec le modèle de Kohn-Sham ne reproduisent correctement les résultats expérimentaux. Nous avons donc essayé d'ajuster l'énergie des corps purs sur la résistivité expérimentale avec le modèle de Kohn-Sham. Pour le gallium nous avons choisi d'effectuer notre calcul avec la fonction de corrélation de paire de Bellissent à 53°C. L'énergie de Fermi la plus logique donnant la résistivité expérimentale est $E_{F_{exp}} = 0,516$ Ryd qui correspond à un nombre d'électron par atome de 1,648. Pour le cadmium entre les deux valeurs possibles d'énergie de Fermi nous avons choisi $E_{F_{exp}} = 0,468$ Ryd qui correspond à une densité d'état de 1,698 e/a. Les résultats de ces calculs présentent un excellent accord avec les valeurs expérimentales. Il convient encore de noter que l'effet "chimique" (démixtion) a probablement un rôle très faible sur la résistivité et le P.T.A. car l'intégrale de la

résistivité est pondérée par q^3 . Or l'effet de la démixtion sur la structure apparaît aux petits angles seulement.

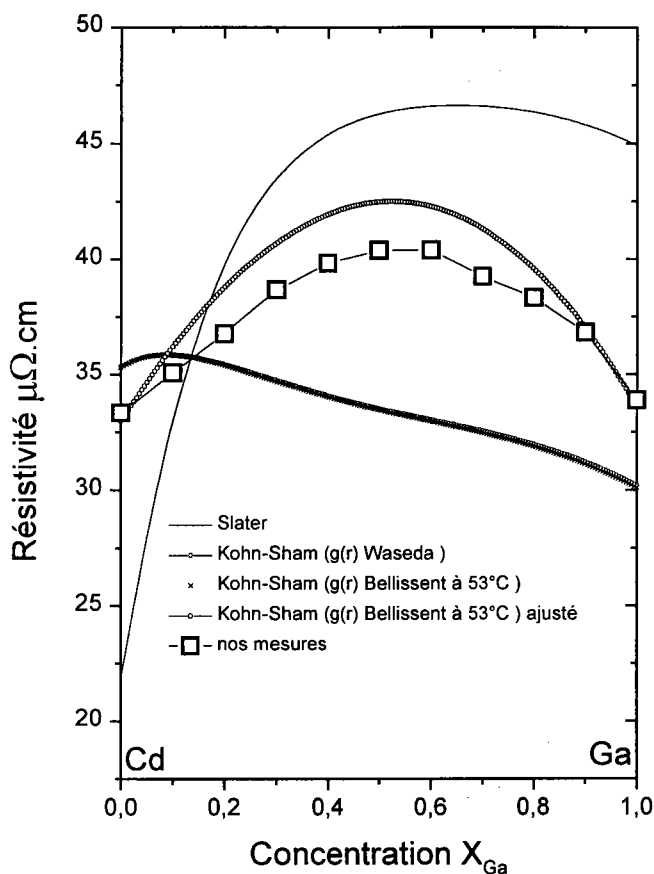


Figure 4.16 : la résistivité du système Cd-Ga en fonction de la concentration calculée et expérimentale

2.2.2 Pouvoir thermoélectrique absolu :

Les calculs du P.T.A. en fonction de la concentration du système Cd-Ga ont été effectués de la même manière que pour la résistivité à 350°C. Ces courbes théoriques sont reportées sur la figure 4.17, où elles sont comparées aux résultats expérimentaux.

Globalement, sur toutes les concentrations du système Cd-Ga la seule courbe théorique qui a la même allure que la courbe expérimentale, avec un écart ne dépassant pas les 2 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, est celle obtenue par l'approche de Kohn-Sham utilisant la fonction de corrélation de paire $g(r)$ de Waseda et de Bellissent à 53°C.

En revanche, les calculs ajustés sur les valeurs expérimentales de la résistivité donnent de moins bons résultats tout en étant toutefois pas trop éloigné de l'expérience.

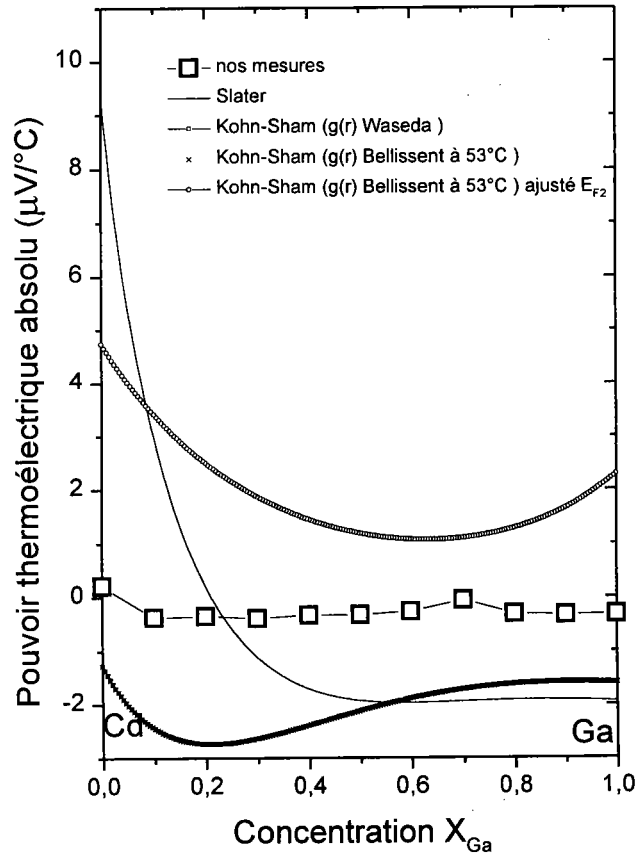


Figure (4.17) : le P.T.A. expérimental et calculé des alliages Cd-Ga en fonction de la concentration

Bibliographie

- [1] Merlo F. and Canepa F.; *Met. Phys.* 17 (1987) 2373.
- [2] Kurisu M., Kadomatsu H., Fujiwara H., Ohyama T., Sakurai J. and Komura Y. J. *Phys. Soc. Jpn.* 56 (1987) No. 11.
- [3] Gschneidner K. A., Jr., McMasters O. D., Alexander D. G., and Venteicher R. F., *Metall. Trans.*, 1 (1970) 1961.
- [4] Rhazi A. , Thèse de Doctorat (1997); Université de Metz.
- [5] Hafner J., *From hamiltonians to phase diagrams.* (Springer series in solid-state sciences 70).
- [6] Yazı A. ; Thèse (1997) Université de Metz.
- [7] Bathia A. B. and Thornton D. E., *Phys. Rev. B* 2 (1970) 3004.
- [8] Hermann G., Bek R. and Steeb S., *Z. Naturforsch.*, 35a (1980) 930.
- [9] Hermann G., Harbach G. R. and Steeb S., *Z. Naturforsch.*, 35a (1980) 938.
- [10] Bellissent-Funel M. C. ,Chieux P. , Levesque D. et Weis J. J. ; *Physical rev.* V 39 12 (1989) 6310.
- [11] Giordanengo B., Benmoussa A., Makradi A., Chaaba H. et Gasser J.G.; *J. Phys. Condens. Matter* 12 (2000) 3595.
- [12] Waseda Y., *The structure of non-crystalline materials* (Mc-Graw Hill,Int, Book company (1980)).
- [13] Malomedov A. M. A., Pashayev B. P., and Ismaylov M. A. ; *Russ. Met.* 5 (1975) 163.

Chapitre 5

Etude des propriétés de transport électronique de l'alliage ternaire In-Mn-Ni

Chapitre 5

ETUDE DES PROPRIETES DE TRANSPORT

ELECTRONIQUE DE L'ALLIAGE TERNAIRE In-Mn-Ni

Les études sur les alliages ternaires sont assez peu nombreuses. Le nombre de système ternaires est très élevé. Pour les étudier il est nécessaire de disposer de fils conducteurs afin d'éviter une étude "au hasard". L'interprétation théorique de ces systèmes est plus complexe.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude de de l'alliage Ni-Mn. Le nickel a un pouvoir thermoélectrique absolu très négatif. On a de bonnes raisons de penser que le P.T.A. du manganèse est positif. L'étude directe de l'alliage Ni-Mn est difficile en raison de la température de fusion élevée et de la réactivité chimique du nickel et du manganèse. Une étude indirecte est possible en ajoutant un métal (polyvalent) à bas point de fusion. Le choix de la concentration permet de déplacer l'énergie de Fermi qui est un paramètre clé de l'étude des propriétés de transport électronique des alliages liquides et doit permettre de mieux comprendre ces propriétés. Nous avons choisi l'indium car il permet d'abaisser notablement le point de fusion de l'alliage ce qui facilite la mesure. Nous avons effectué les mesures de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique des systèmes $\text{In}_{26,5}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_{73,5}$ et $\text{In}_{75}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_{25}$. Le choix de ces deux compositions du ternaire, est motivé par le fait qu'une étude antérieure a été faite par notre équipe [1] sur la composition $\text{In}_{46}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_{54}$. Celle ci s'est révélée très intéressante car les résultats expérimentaux obtenus ont été inattendus par rapport à ce que l'on pouvait déduire du comportement du manganèse dans le binaire. Nous avons voulu par de nouvelles mesures discuter et compléter l'étude et l'interprétation qui avait été proposée.

Le diagramme de phase du système ternaire n'étant pas disponible dans la littérature nous nous sommes basé sur les diagrammes des systèmes binaires In-Mn et In-Ni. Pour la composition $\text{In}_{26,5}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_{73,5}$ la température du liquidus du binaire $\text{In}_{26,5}\text{Ni}_{73,5}$ est de 910°C et correspond à un eutectique, celle du binaire $(\text{In}_{26,5}\text{Mn}_{73,5})$ est de 1020°C et correspond à un péritectique. En ce qui concerne la deuxième composition du ternaire à 75% d'indium, les deux systèmes binaires In-Ni et In-Mn ont approximativement la même température du liquidus de 800°C. Compte tenu de notre dispositif expérimental, nous pouvons effectuer des mesures sur toute l'étendue de composition des deux ternaires. Cependant notre étude à été limitée aux alliages riches en nickel car le manganèse, réagit à la fois avec les électrodes et avec le quartz de la cellule contenant l'alliage à étudier.

1. Résultats Expérimentaux :

Nous avons commencé par mesurer la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu des concentrations $\text{In}_{26,5}\text{Ni}_{73,5}$ et $\text{In}_{75}\text{Ni}_{25}$ du système binaire puis nous avons rajouté du manganèse et de l'indium de façon à obtenir les compositions respectives $\text{In}_{26,5}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_{73,5}$ et $\text{In}_{75}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_{25}$. Les mesures ont été faites de la température de fusion de chaque alliage jusqu'à 1150°C environ.

1.1 Résistivité électrique :

Les résultats de résistivité des alliages des deux systèmes $\text{In}_{26,5}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_{73,5}$ et $\text{In}_{75}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_{25}$ sont reportés respectivement sur les deux figures 5.1 et 5.2. Les données expérimentales sont ajustées par des polynômes de degré 3 qui donnent des coefficients de corrélation proches de l'unité. Ces coefficients valables dans le domaine de température des mesures sont donnés dans le tableau 5.1.

La résistivité électrique augmente quand la concentration en manganèse augmente, cette augmentation est plus forte dans le système $\text{In}_{26,5}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_{73,5}$ que dans le système plus concentré en indium. Ce comportement semble logique puisque la résistivité du manganèse pur est trois fois plus élevée que celle du nickel pur. Par contre, dans le cas du système concentré à 46% d'indium Rhazi et Auchet [4,1] avaient constaté un phénomène étonnant. En effet, la résistivité du système ternaire diminue lorsque la concentration en manganèse augmente. Nous représentons sur la figure 5.3 la résistivité des différentes compositions des trois systèmes en fonction de la concentration en manganèse à la température 1120°C, température à laquelle toutes les compositions sont à l'état liquide. Nous constatons qu'à concentration constante en manganèse la résistivité augmente avec la proportion de métal de transition. Nous discuterons en détail le comportement de ces alliages dans le paragraphe 2 ou nous proposons une interprétation théorique de leur comportement

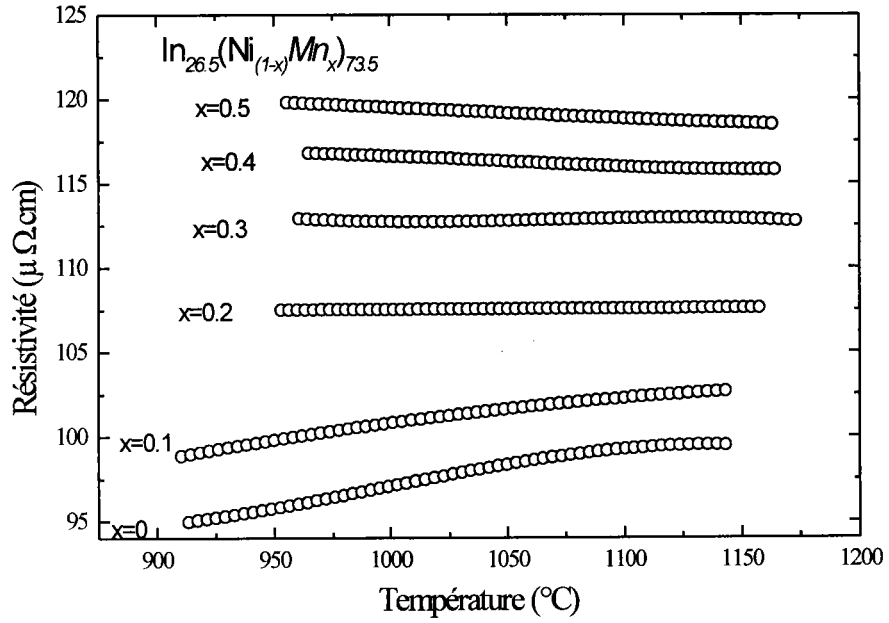


Figure 5.1 : Résistivité électrique expérimentale du système $\text{In}_{26.5}(\text{Ni-Mn})_{73.5}$

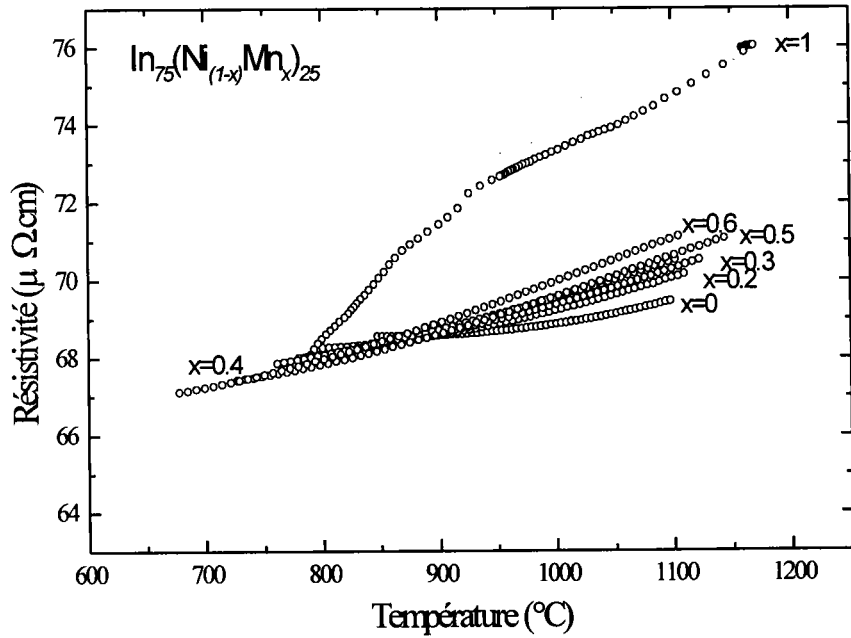


Figure 5.2 : Résistivité électrique expérimentale du système $\text{In}_{75}(\text{Ni-Mn})_{25}$

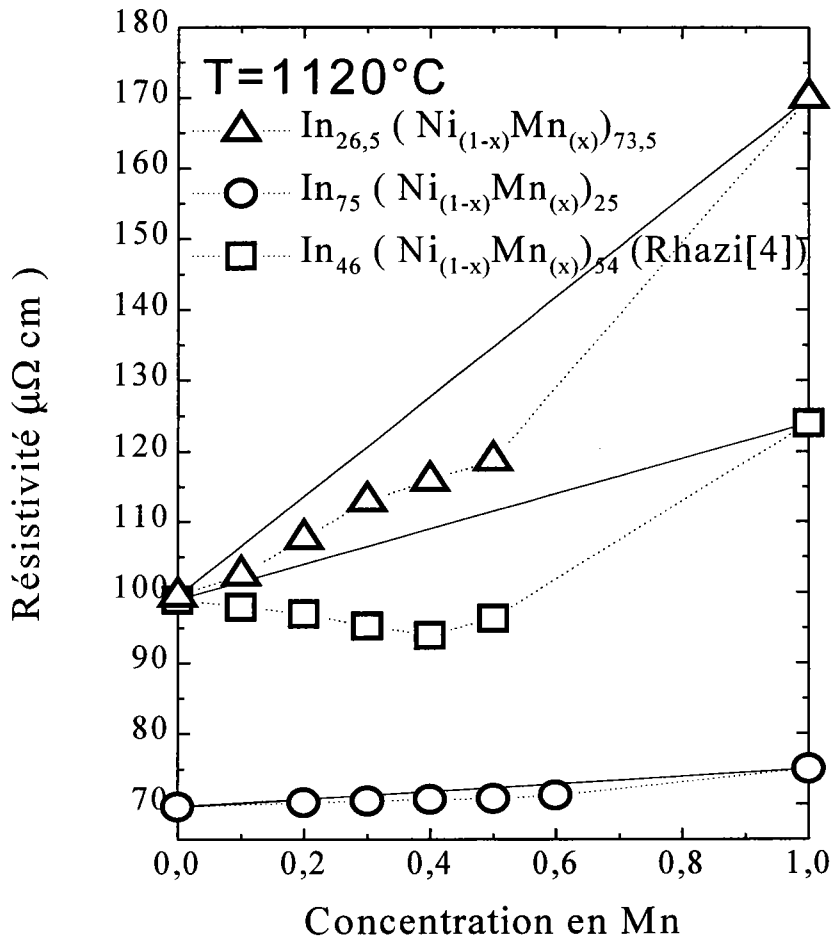


Figure 5.3 : Dépendance en concentration de la résistivité électrique des systèmes ternaires $\text{In}_{26,5}(\text{Ni-Mn})_{73,5}$, $\text{In}_{46}(\text{Ni-Mn})_{54}$ et $\text{In}_{75}(\text{Ni-Mn})_{25}$.

$\text{In}_{26,5}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_{73,5}$	A_0	A_1	$A_2 \cdot 10^{+5}$	$A_3 \cdot 10^{+7}$
x=0	506,95	-1,290	13,244	-4,438
x=0,1	42,57	0,101	-4,588	0,029
x=0,2	110,82	-0,011	1,228	-0,042
x=0,3	525,89	-1,167	109,66	-3,426
x=0,4	-70,56	0,550	-53,3	1,698
x=0,5	100,47	0,071	-7,856	0,263

$\text{In}_{75}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_{25}$	A_0	A_1	$A_2 \cdot 10^{+5}$	$A_3 \cdot 10^{+8}$
x=0	71,57	$-3,436 \cdot 10^{-4}$	-1,173	0,937
x=0,2	86,82	-0,057	5,460	-1,477
x=0,3	72,88	-0,018	1,786	-0,305
x=0,4	72,28	-0,020	2,256	-0,551
x=0,5	80,00	-0,048	5,424	-1,683
x=0,6	75,12	-0,035	4,454	-1,422
x=1	-155,85	0,643	-61,265	19,854

Tableau 5.1 : Coefficients des polynômes ajustant la résistivité expérimentale des systèmes $\text{In}_{26,5}(\text{Ni-Mn})_{73,5}$ et $\text{In}_{75}(\text{Ni-Mn})_{25}$ en fonction de la température (en °C).

1.2 Pouvoir thermoélectrique :

Les résultats de mesure du P.T.A. des deux alliages ternaires sont reportés sur les figures 5.4 et 5.5. Ces courbes peuvent se mettre sous la forme de polynômes dont les coefficients, pour toutes les compositions des deux systèmes, sont regroupés dans le tableau 5.2. Il apparaît que le P.T.A évolue de manière quasi-linéaire en fonction de la température sauf pour la composition $\text{In}_{75}\text{-Mn}_{25}$ qui présente une convexité. Cette même convexité est observée dans les résultats expérimentaux du binaire In-Mn pour les concentrations 20 et 30 at % de manganèse mesurées par Gasser [6]. Nous avons recommencé à plusieurs reprises nos essais expérimentaux et trouvés les mêmes

résultats que nous considérons comme corrects. Dans toutes nos expériences, nous trouvons une différence de 24°C entre la température du liquidus que nous observons (786°C) et celle du diagramme de phase qui indique 810°C. De tels écarts entre la température de liquidus expérimentale et celle du diagramme de phase avaient déjà été signalés par Gasser [6,2] pour le même alliage binaire.

Dans le cas du système $\text{In}_{75}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_{25}$, le coefficient de température du P.T.A est négatif. Par contre en ce qui concerne le système $\text{In}_{26,5}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_{73,5}$ le coefficient de température de la composition $\text{In}_{26,5}\text{Mn}_{73,5}$ est d'abord positif (ce qui est surprenant). Il devient franchement négatif à partir d'un ajout de 20 at % de manganèse. On peut constater aussi que lorsqu'on passe d'une zone riche en nickel vers une zone riche en manganèse on obtient une augmentation du P.T.A. Ceci est logique puisque le P.T.A du binaire In-Ni est négatif alors que celui de In-Mn est positif.

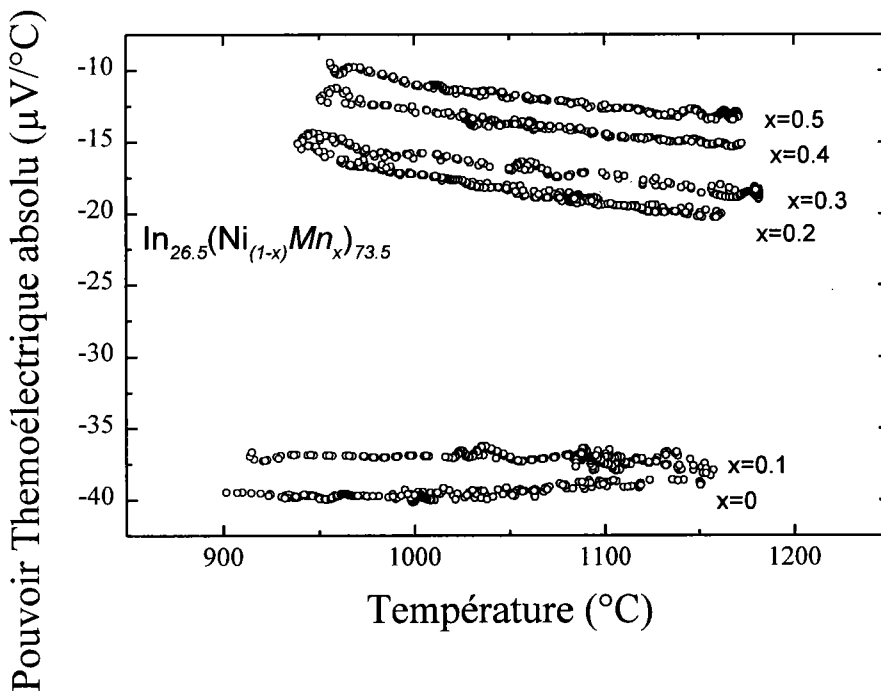


Figure 5.4 : P.T.A. expérimental du système $\text{In}_{26,5}(\text{Ni-Mn})_{73,5}$

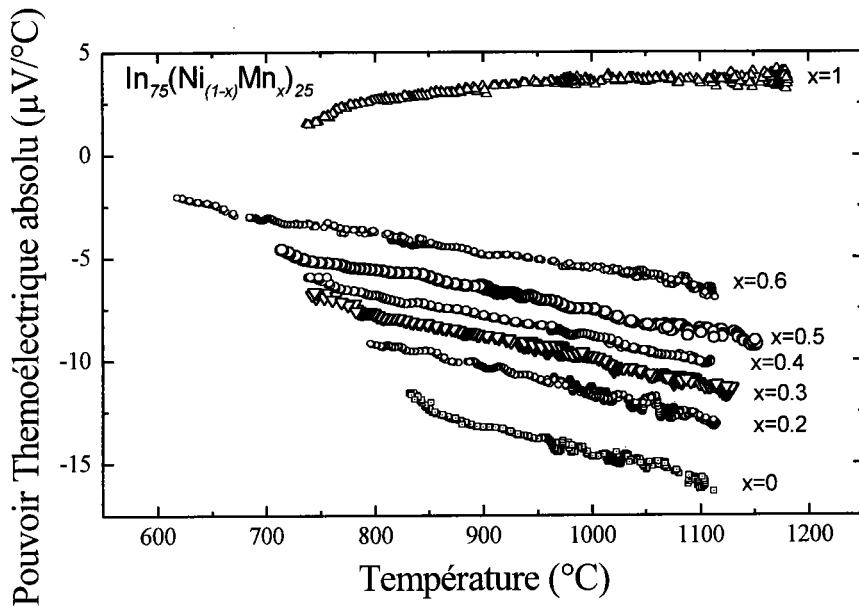


Figure 5.5 : P.T.A. expérimental du système $In_{75}(Ni-Mn)_{25}$

$In_{26,5}(Ni_{(1-x)}Mn_x)_{73,5}$	A_0	A_1	$A_2 \cdot 10^4$	$A_3 \cdot 10^7$
x=0	365,331	-1,156	$0,001 \cdot 10^4$	-3,414
x=0,1	28,382	-0,225	2,537	-0,939
x=0,2	242,228	-0,655	5,576	-1,619
x=0,3	68,679	-0,184	1,346	0,348
x=0,4	204,267	-0,544	4,586	-1,316
x=0,5	-43,667	0,176	-2,325	0,888

$In_{75}(Ni_{(1-x)}Mn_x)_{25}$	A_0	A_1	$A_2 \cdot 10^5$	$A_3 \cdot 10^8$
x=0	241,915	-0,758	-13,278	-25,599
x=0,2	-44,052	0,124	75,720	4,586
x=0,3	20,034	-0,073	-13,780	-2,491
x=0,4	30,654	-0,108	6,806	-3,966
x=0,5	-16,186	0,047	10,780	1,922
x=0,6	23,528	-0,081	-5,807	-3,181
x=1	-49,865	0,146	8,408	4,031

Tableau (5.2) : Coefficients des polynômes ajustant le P.T.A. expérimental des systèmes $In_{26,5}(Ni-Mn)_{73,5}$ et $In_{75}(Ni-Mn)_{25}$ en fonction de la température en °C.

2. Interprétation :

La résistivité électrique du binaire In-Mn a été étudiée expérimentalement par J.G. Gasser [3], celle du système In-Ni par A. Rhazi [4]. Lors de la comparaison de nos résultats avec ceux de ces auteurs nous avons trouvé tout d'abord un bon accord entre nos valeurs du binaire In-Ni et celles de A. Rhazi [4]. En ce qui concerne les valeurs du binaire In-Mn, seule la composition $\text{In}_{75}\text{Mn}_{25}$ a été mesurée. Elle est également en accord avec les mesures de J.G. Gasser [3]. L'interpolation des résultats de résistivité de J.G. Gasser [3] nous donnent des résistivités de $76 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour la composition $\text{In}_{75}\text{Mn}_{25}$ (contre $75 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour notre mesure), $124 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour $\text{In}_{46}\text{Mn}_{54}$ et de $170 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour la composition $\text{In}_{26,5}\text{Mn}_{73,5}$, ces valeurs ont été reportée sur la figure 5.3. Nous avons comparé nos mesures à une interpolation linéaire entre les deux binaires. Nous remarquons que pour les trois ternaires étudiés, les résistivités mesurées sont sensiblement inférieures aux droites d'interpolation. Cette concavité est aussi observée dans le cas des systèmes binaires In-Ni [4] et In-Mn [3].

Nous avons effectué des calculs en utilisant d'une part le coefficient d'échange de Slater (cf. chap. 2) et d'autre part la contribution à l'échange et la corrélation calculée dans l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité (D.F.T.) avec l'approximation de la densité locale (L.D.A.) corrigée par l'approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof [7] (G.G.A.) (approche P.B.E.). Chaque résistivité est calculée en fonction de l'énergie en construisant des potentiels de muffin tin (de métaux purs) obtenus en superposant les potentiels de Hartree-Fock suivant la méthode de Mukhopadhyay. Pour ce faire on pondère la distance entre atomes (identiques) par la fonction de corrélation de paire expérimentale des métaux purs.

La résistivité est fonction de l'énergie des électrons au niveau de Fermi par rapport au potentiel de muffin tin zéro. Le potentiel de muffin tin zéro est propre à chaque espèce atomique et dépend de la méthode de calcul. Il est calculé par rapport à l'énergie du vide (échelle d'énergie absolue) c'est à dire l'énergie nécessaire pour mettre un électron du niveau de Fermi à l'infini ou il doit avoir une vitesse nulle. Il est respectivement de $-0,934$ Ryd pour l'indium, $-1,352$ Ryd pour le manganèse et $-1,468$ Ryd pour le nickel avec l'échange de Slater. Dans l'approche P.B.E., les valeurs sont respectivement de

-0,920 Ryd pour l'indium, -1,338 Ryd pour le manganèse et -1,464 Ryd pour le nickel.
Une représentation schématique est donnée sur la figure 5.6.

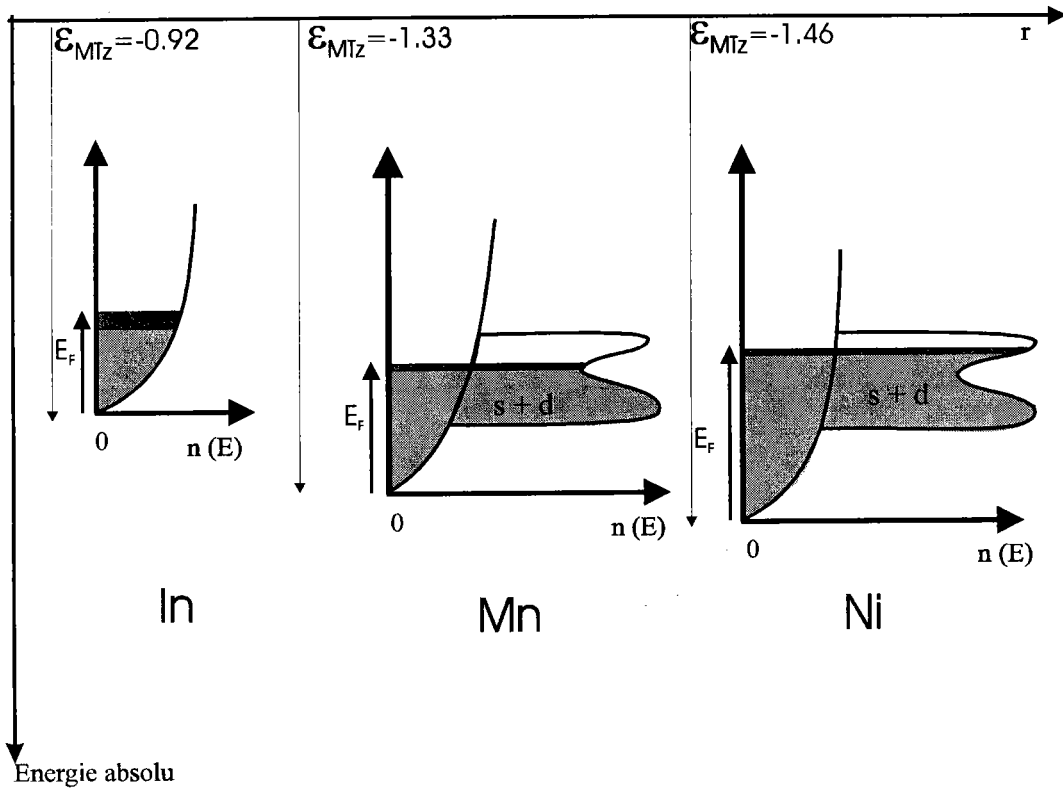


figure 5.6 : densité d'état de l'indium, du manganèse et du Nickel par rapport au zéro d'énergie absolu.

Nous avons représenté sur les figures 5.7 et 5.8 les résistivités des trois corps purs par rapport à l'échelle d'énergie dans le cas de l'échange de Slater et de DFT-LDA-GGA respectivement. L'énergie de Fermi est calculée par rapport au fond de bande de chaque métal.

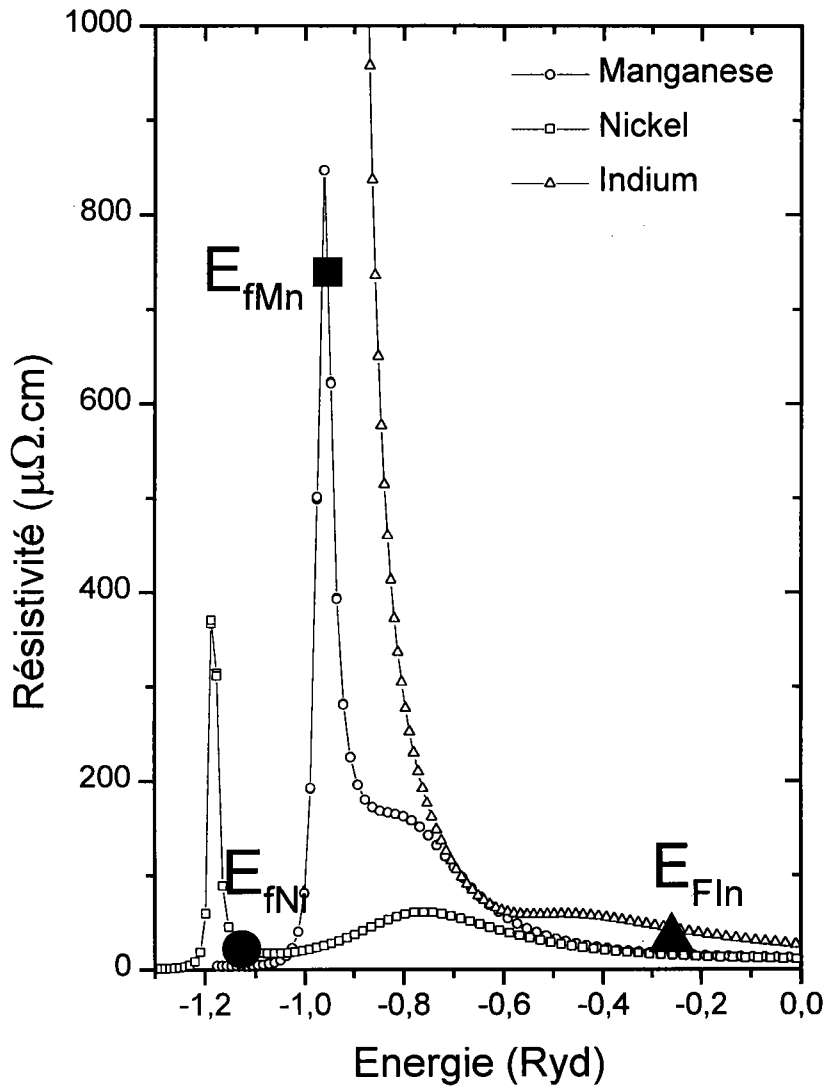


figure 5.7 : Dépendance en énergie de la résistivité électrique de l'indium, du nickel et du manganèse calculée avec l'échange de Slater (par rapport à une échelle absolue d'énergie).

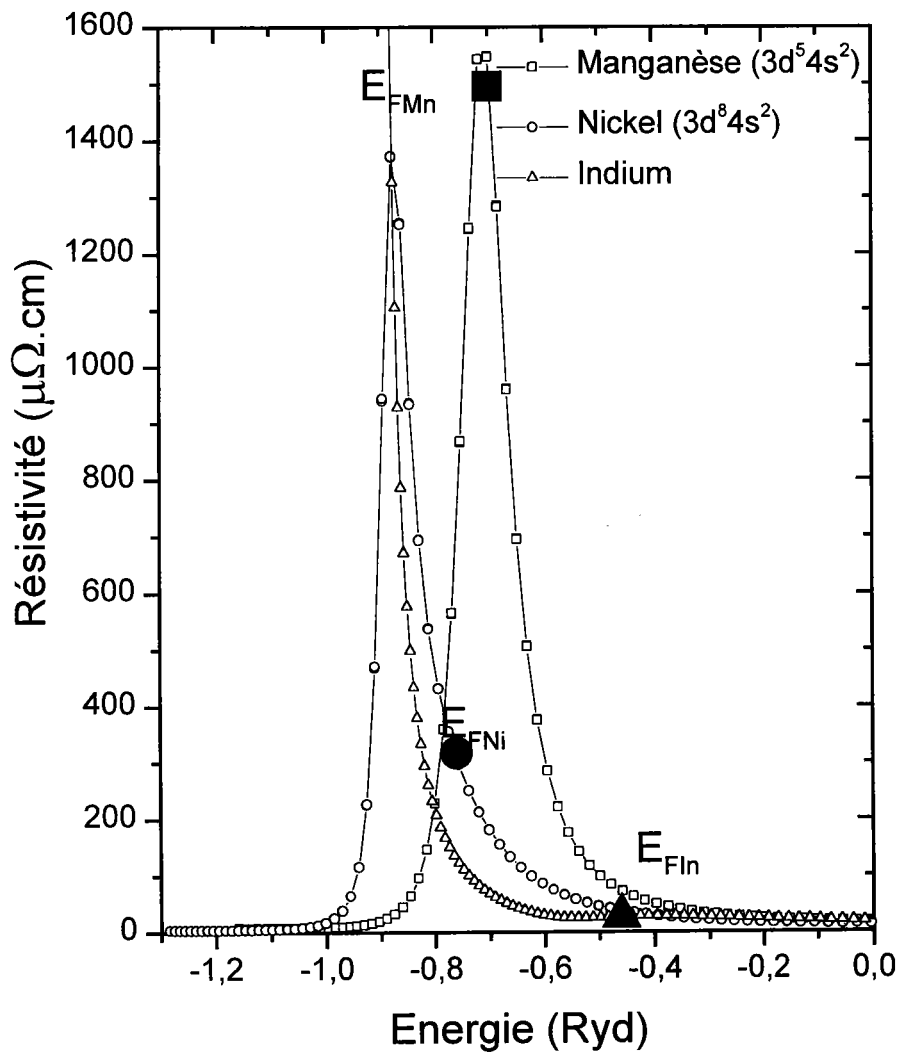


figure 5.8 : Dépendance en énergie de la résistivité électrique de l'indium, du nickel et du manganèse calcul P.B.E. (par rapport à une échelle absolue d'énergie).

Dans le cas d'un alliage, l'énergie de Fermi est la même dans une échelle absolue. La différence entre les énergies de Fermi des corps purs est importante 0,7 à 0,8 Ryd avec l'échange de Slater 0,2 à 0,3 Ryd dans l'approche PBE. Un alignement des énergies de Fermi pourrait avoir lieu grâce à un transfert de charge. Celui ci est peu probable compte tenu de la faible différence d'électronégativité de l'indium par rapport au nickel et au manganèse. L'approche décrite ci dessus ne nous semble pas réaliste. En effet, les fonctions $\rho(E)$ (résistivité en fonction de l'énergie) sont calculées dans l'hypothèse d'un environnement d'atomes identiques (corps purs), ce qui n'est évidemment pas le cas pour un alliage, ternaire de surcroît.

En toute rigueur il faudrait recalculer un potentiel de muffin tin pour les trois espèces atomiques (In, Ni et Mn) en tenant compte de l'environnement local et de la concentration. Les trois potentiels de muffin tin seraient différents de ceux des métaux purs et il conviendrait de calculer la diffusion des électrons par ces potentiels.

On utilise parfois une autre approche consistant à postuler que les énergies de fond de bande sont communes à tous les métaux. Nous avons représenté sur les figures 5.9 et 5.10 la résistivité en fonction de l'énergie pour l'échange de Slater et l'échange-corrélation PBE. Cette approche est également très approximative pour les mêmes raisons que précédemment bien qu'elle permette de considérer un potentiel "interstitiel" unique.

Pour interpréter les propriétés de transport électronique il n'est possible à ce stade que de faire une interprétation qualitative susceptible d'expliquer à la fois la résistivité et la P.T.A. d'alliages binaires et ternaires.

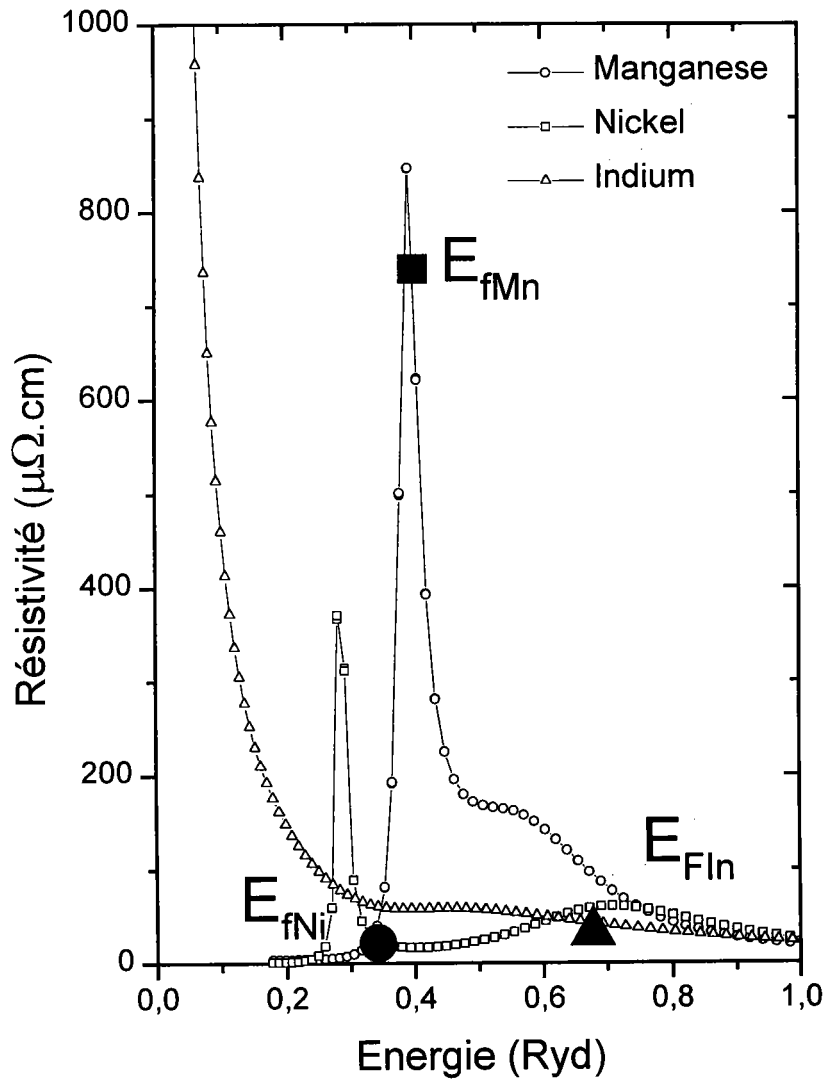


figure 5.9 : Dépendance en énergie de la résistivité électrique de l'indium, du nickel et du manganèse calculée avec l'échange de Slater (par rapport à l'énergie de fond de bande).

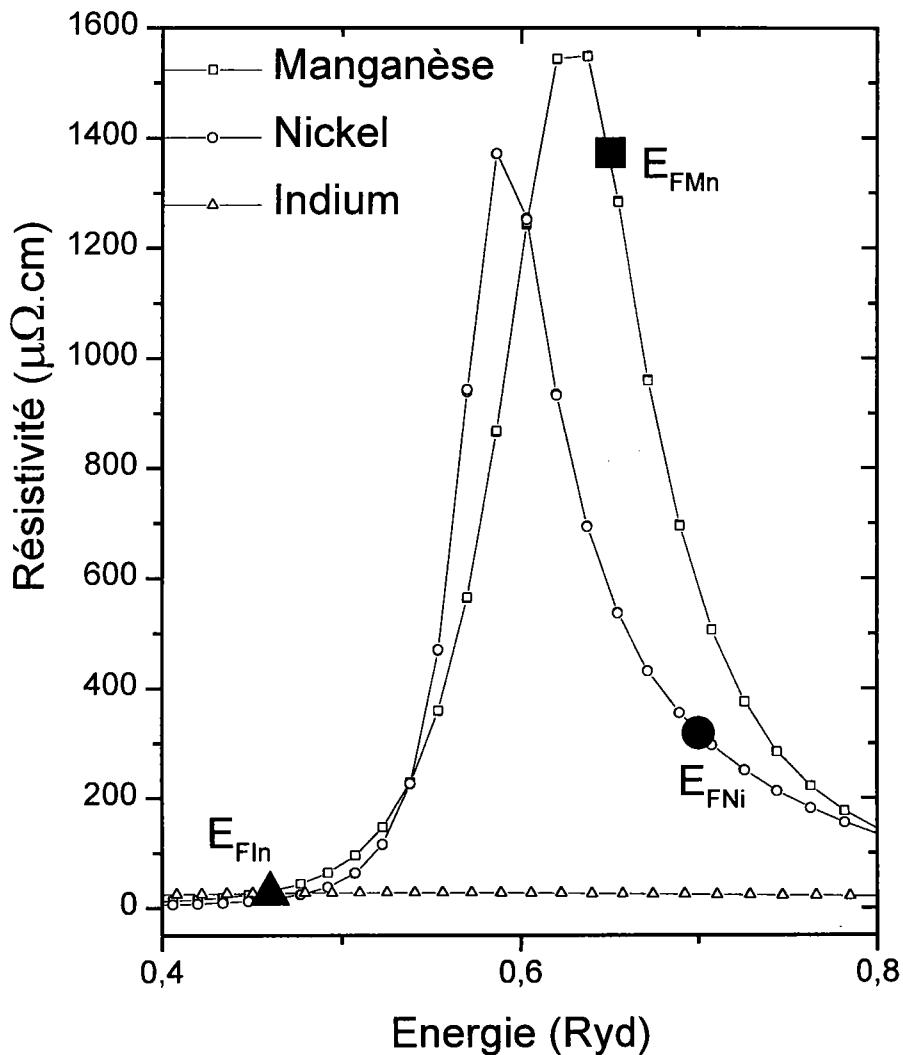


figure 5.10 : Dépendance en énergie de la résistivité électrique de l'indium, du nickel et du manganèse calcul P.B.E. (par rapport à l'énergie de fond de bande).

Nous savons que la résistivité des alliages In-Mn et In-Ni augmente avec la concentration en métal de transition (fig 5.11). La résistivité du manganèse est environ trois fois plus élevée que celle du nickel. L'alliage In-Ni passe par un maximum de résistivité pour 60% atomique de nickel. Le pouvoir thermoélectrique absolu de l'indium est faiblement négatif, le P.T.A. du nickel est très négatif. Le P.T.A. du manganèse n'est pas connu, mais par extrapolation des mesures sur des alliages, on peut présumer qu'il est positif sans absolue certitude. Le P.T.A. de l'alliage In-Ni varie de manière monotone entre le P.T.A. de l'indium (-3,28) et celui du nickel (-38). Le P.T.A. de l'alliage In-Mn augmente de manière faiblement monotone entre (-3,28) pour l'indium et (7,89) pour l'alliage à 70 at % de manganèse.

Les résistivités des alliages ternaires sont représentés sur la figure 5.3, le P.T.A. sur la figure 5.12.

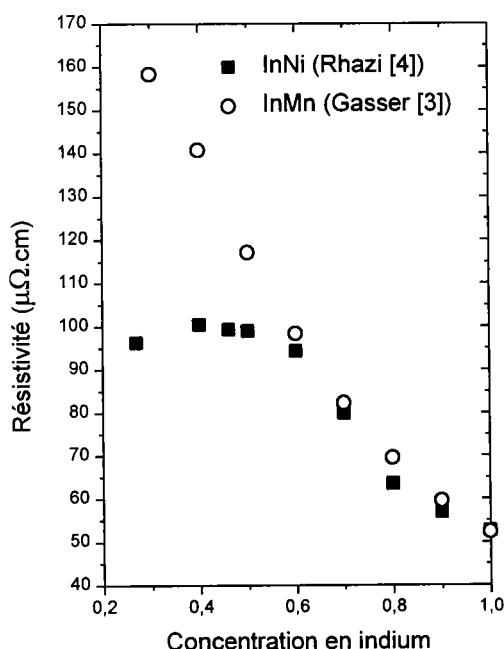


figure 5.11 : résistivité des systèmes binaires In-Ni et In-Mn en fonction de la concentration d'indium.

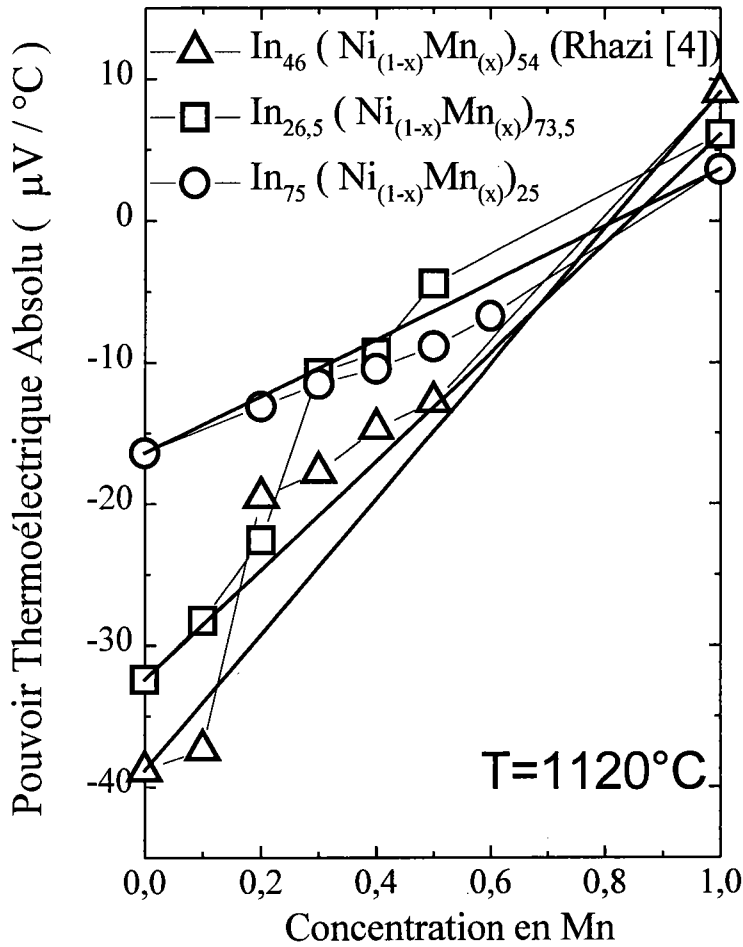


figure 5.12 : Dépendance en concentration du P.T.A. des ternaires $\text{In}_{26,5}(\text{Ni-Mn})_{73,5}$, $\text{In}_{46}(\text{Ni-Mn})_{54}$. et $\text{In}_{75}(\text{Ni-Mn})_{25}$.

Pour qu'un corps ait un P.T.A. positif il est nécessaire que l'énergie de Fermi se situe sur la partie croissante de la résistivité en fonction de l'énergie. L'indium et le nickel doivent se situer sur la partie décroissante, le manganèse sur la partie croissante.

La résistivité d'un métal s'écrit :

$$\rho \propto \frac{1}{k^6} \int_0^{2k} a(q) |t(q)|^2 q^3 dq$$

pour étudier le comportement de la résistivité on postule d'abord que l'intégrant $a(q)|t(q)|^2$ est constant . De ce fait

$$\rho \propto \frac{k^4}{k^6} \propto \frac{1}{E}$$

La résistivité tend vers l'infini quand l'énergie de l'électron s'approche du fond de bande, la résistivité tend vers zéro quand l'énergie de l'électron tend vers l'infini. En fait l'intégrant n'est pas constant : il est modulé par la fonction d'interférence $a(q)$, qui présente une suite de maximum et de minimum oscillant autour de la valeur 1. L'effet du premier maximum est très visible dans certain cas de figure, notamment pour les divalents. Il apparaît nettement sur la figure 5.9 vers 0,55 Ryd pour le manganèse et vers 0,70 Ryd pour le nickel.

L'intégrant est également modulé par le carré de la matrice t . Quand l'un des déphasages (η_2 notamment) passe par la valeur $\pi/2$ on observe une résonance marquée (à 0,3 Ryd pour le nickel et à 0,4 Ryd pour le manganèse sur la figure 5.9). Le P.T.A. qui est la dérivée de la résistivité par rapport à l'énergie est positif avant le maximum, négatif après, que ce maximum soit du au facteur de structure ou à la résonance de la matrice t . Le P.T.A. peut être positif pour les divalents (énergie de Fermi près du maximum de structure) et pour les métaux nobles, il peut aussi être positif pour certains métaux de transition lorsque l'énergie de Fermi se situe sur la montée du pic de résonance (cas du manganèse).

Compte tenu des résultats expérimentaux l'énergie de Fermi du nickel doit se trouver sur la partie décroissante de la résistivité (droite du premier pic de résonance), l'énergie du manganèse sur la partie montante de la résistivité (gauche du pic de résonance).

Auchet et al. avaient expliqué le comportement anormal de l'alliage ternaire $\text{In}_{46}(\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)})_{54}$ en postulant que le pic de résonance du nickel se trouvait à une énergie inférieure à celle du pic de résonance du manganèse. Ce type de configuration se retrouve sur les figures 5.7, 5.8 et 5.9 et, de manière moins nette, sur la figure 5.10. La résistivité de l'alliage commence à décroître (décroissance de la résistivité du nickel en fonction de l'énergie) avant de croître (croissance de la résistivité du manganèse en fonction de l'énergie). Le P.T.A. négatif pour les alliages riches en nickel devient positif pour les alliages riches en manganèse. Bien entendu les résistivités "partielles" sont pondérées par le carré des concentrations et il existe un terme "croisé".

Outre le fait que l'indium abaisse suffisamment la température du liquidus pour que l'alliage puisse être étudié expérimentalement, l'indium va également avoir un rôle sur la position de l'énergie et bien entendu sa concentration pondérera les différentes

contributions. Dans les figures 5.7, 5.8 et 5.9 les énergies de Fermi des métaux de transition semblent positionnées de façon satisfaisante. Un doute subsiste sur l'énergie de Fermi du manganèse qui est assez systématiquement située juste au-dessus de la résonance. Il n'est pas possible de conclure de manière définitive si le calcul de l'énergie de Fermi est surestimé, comme nous le pensons, ou si l'énergie de Fermi est vraiment située au-dessus de la résonance ce qui signifierait que les courbes de P.T.A. des alliages binaires devraient passer par un maximum puis redécroître. L'extrapolation des P.T.A. des alliages In-Ni et In-Mn ne semble pas confirmer cette hypothèse, sans que cette dernière puisse être totalement exclue.

La position de l'énergie de Fermi de l'indium pose problème pour la figure 5.8, 5.9 et surtout 5.7 car elle est située à 0,6 Ryd au-dessus de celle du manganèse. Un alliage d'indium décalerait l'énergie de Fermi de l'alliage au dessus des pic de résonance du nickel et du manganèse. De ce fait l'explication qualitative d'Auchet et al. ne pourrait plus tenir et l'alliage In-Mn n'aurait jamais de P.T.A. positif.

Sur la figure 5.3 on observe que pour l'alliage pauvre en indium la résistivité augmente d'abord faiblement, puis de plus en plus fortement avec la concentration en manganèse. La courbe est concave ce qui peut être expliqué en constatant qu'entre la résonance du nickel et celle du manganèse la résistivité de ces deux corps purs est concave en fonction de l'énergie de Fermi. L'effet est le plus marqué pour 46 % at. d'indium ou une décroissance de la résistivité est même observée. Pour l'alliage riche en indium (75 % at.) la résistivité est très atténuée et l'effet est peu visible. L'explication réside probablement dans la pondération par le carré de la concentration en indium. Le P.T.A. négatif pour les alliages riches en nickel devient positif pour les alliages riches en manganèse (fig 5.12). Les courbes se croisent. L'ensemble des résultats peut être compris si l'on admet que l'énergie de Fermi de l'indium est située entre celle du nickel et celle du manganèse. Ceci peut être obtenu à condition de considérer pour l'indium une approche de type "Dreirach" ou l'énergie de fond de bande est inférieure au potentiel de muffin tin zéro. Dans le livre de Waseda l'énergie de fond de bande de l'indium est décalée de -0.25 Ryd alors que celles du manganèse et du nickel sont décalées respectivement de +0,011 et +0.015 Ryd. Il est donc possible de comprendre avec cette représentation l'ensemble des résultats de résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu des corps purs (In, Ni et Mn), des alliages binaires (In-Ni et In-Mn) et des alliages ternaires à différentes compositions $[\text{In}_x(\text{Ni}_y\text{Mn}_{(1-x)})_{1-x}]$.

D'un point de vue plus quantitatif, un espoir d'amélioration notable de l'interprétation des propriétés de transport électronique des métaux de transition liquide peut être attendu en prenant en compte la dépendance du spin.

Bibliographie

- [1] Auchet J., Rhazi A. and Gasser J.G. Gasser; *J Phys. Condens. Matter*, 11-15 (1999) 3043.
- [2] Gasser J.G., Thèse de Doctorat de troisième cycle (1973), Université de Metz.
- [3] Gasser J.G. and Kleim R., *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 30. © (1977) : Chapter 2. Part2.*
- [4] Rhazi A. ; Thèse de doctorat (1997) ; Université de Metz.
- [5] Halim H., Thèse de doctorat d'Etat (1991) ; Université de Metz.
- [6] Gasser J.G., Thèse de doctorat d'Etat (1982) ; Université de Metz.
- [7] Perdew J. P.,Burke K. and Ernzerhof M.; *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.

Chapitre 6

Etude de la résistivité électrique de l'alliage dilué Ag-Cr

Chapitre 6

ETUDE DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE DE L'ALLIAGE DILUE Ag-Cr

Dans un métal simple, les électrons peuvent être classés, sans ambiguïté, en électrons de cœur, fortement liés au noyau et en électrons de conduction qui participent aux propriétés de transport électronique. Lorsqu'on effectue des alliages avec des métaux de transition, cette classification n'est plus aussi précise du fait de la proximité des états s et d, ce qui confère à ces systèmes des propriétés particulières, comme une forte résistivité par exemple.

Les études de J. Auchet [1], M. D. Daybell [2], P. De Faget[3] ainsi que de nombreux autres travaux, tant expérimentaux que théoriques, ont été effectués ces dernières années pour mieux comprendre l'action des impuretés de métaux de transition sur des matrices de métaux nobles ou de polyvalents. Cependant, il y a quelques alliages qui à notre connaissance n'ont pas été étudiés du fait de la difficulté expérimentale qu'ils posent. P. Terzieff et *al.* [4] ont mesuré la susceptibilité magnétique du système dilué argent-chrome. Ils ont trouvé une susceptibilité magnétique extrêmement large et ont conclu qu'elle est due au moment magnétique induit par les atomes d'impureté de chrome. Pour compléter ce travail et pour mieux apprécier l'influence des impuretés de chrome sur les propriétés de transport électronique de l'argent nous avons mesuré la résistivité électrique de ce système.

1. Résultats Expérimentaux :

Pour mesurer la résistivité électrique de l'alliage liquide argent chrome nous avons utilisé la méthode expliquée dans le chapitre 1. La manipulation est délicate du fait des nombreuses difficultés rencontrées : L'étude se fait sur des alliages dilués, puisque au-delà de 0,4 at % de Cr la température de fusion des alliages dépasse la température limite du four (1200°C) figure 6.1. Pour ne pas fausser nos mesures à de si faibles concentrations, il est primordial que l'on ait le minimum d'impuretés dans le mélange, ce qui aurait faussé nos résultats. C'est pourquoi on a veillé à utiliser des métaux de grande pureté : Ag à 99.999% (de Arsaco-USA) et Cr à 99.99% (de Aviquipo-corporation-USA). De plus, pour éviter toute oxydation pendant l'expérience, nous

avons veillé à maintenir un vide maximum (10^{-6} torr) compte tenu des qualités de la pompe secondaire décrite dans le chapitre 1. Une fois l'argent fondu, nous appliquons une pression d'argon de 1 bar, et pour être sûr que les impuretés de chrome diffusent bien dans l'argent liquide, nous effectuons des cycles de vides-pressions successifs à une température fixe et supérieure d'au moins 50°C à la température de fusion de l'alliage étudié, pendant une période assez longue (≈ 6 heures). A chaque cycle de vide-pression nous mesurons des points de résistivité. Lorsque celle-ci devient constante en fonction du temps nous supposons que le mélange est réalisé. Nous commençons alors les mesures de la résistivité.

Ainsi nous avons étudié les alliages dilués à 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 % *at* de chrome entre le point de fusion de l'alliage et 1200°C . Sur la figure 6.2 nous présentons les résultats de la mesure de résistivité électrique aux différentes concentrations en fonction de la température. Il apparaît que la courbe représentant la composition contenant 0,1 *at* % de chrome est pratiquement confondue avec celle de l'argent pur, ce phénomène pourrait être dû, comme indiqué par B.C. Allen à la faible solubilité du chrome dans l'argent. On observe également la même chose pour les concentrations 0,3 et 0,4 *at* % de chrome.

On remarque aussi que la résistivité augmente en fonction de la température avec une pente (coefficient de température) positive et presque constante pour les différentes concentrations. Ces différentes courbes peuvent se mettre sous la forme de polynômes $\rho(T)=A_0+A_1T+A_2T^2$ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$) dont les coefficients, pour chaque concentration, sont donnés dans le tableau (6.1).

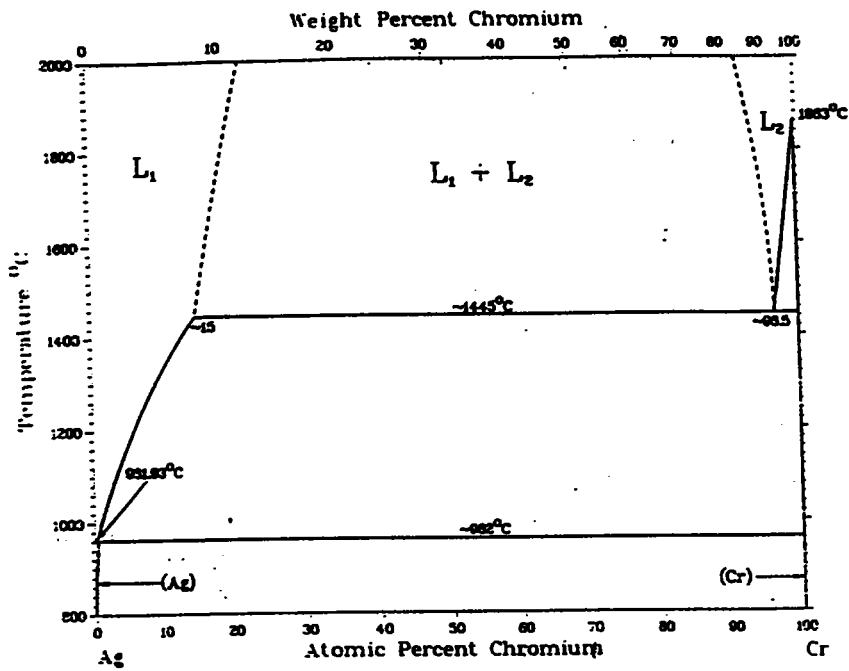


figure 6.1 : diagramme de phase du système Ag-Cr

$Ag_{(1-x)}Cr_x$	A_0	A_1	A_2
0	9,39086	0,0041	$3,59826 E^{-6}$
0,001	10,81952	0,00226	$4,12805 E^{-6}$
0,002	7,52797	0,00864	$1,25229 E^{-6}$
0,003	7,12776	0,00955	$1,06094 E^{-6}$
0,004	5,0968	0,01215	$3,84123 E^{-7}$

Tableau (6.1) : Les coefficients des polynômes ajustés sur les courbes expérimentales de la résistivité électrique des alliages liquides dilués Ag-Cr $\rho(T)=A_0+A_1T+A_2T^2$ ($\mu\Omega.cm$)

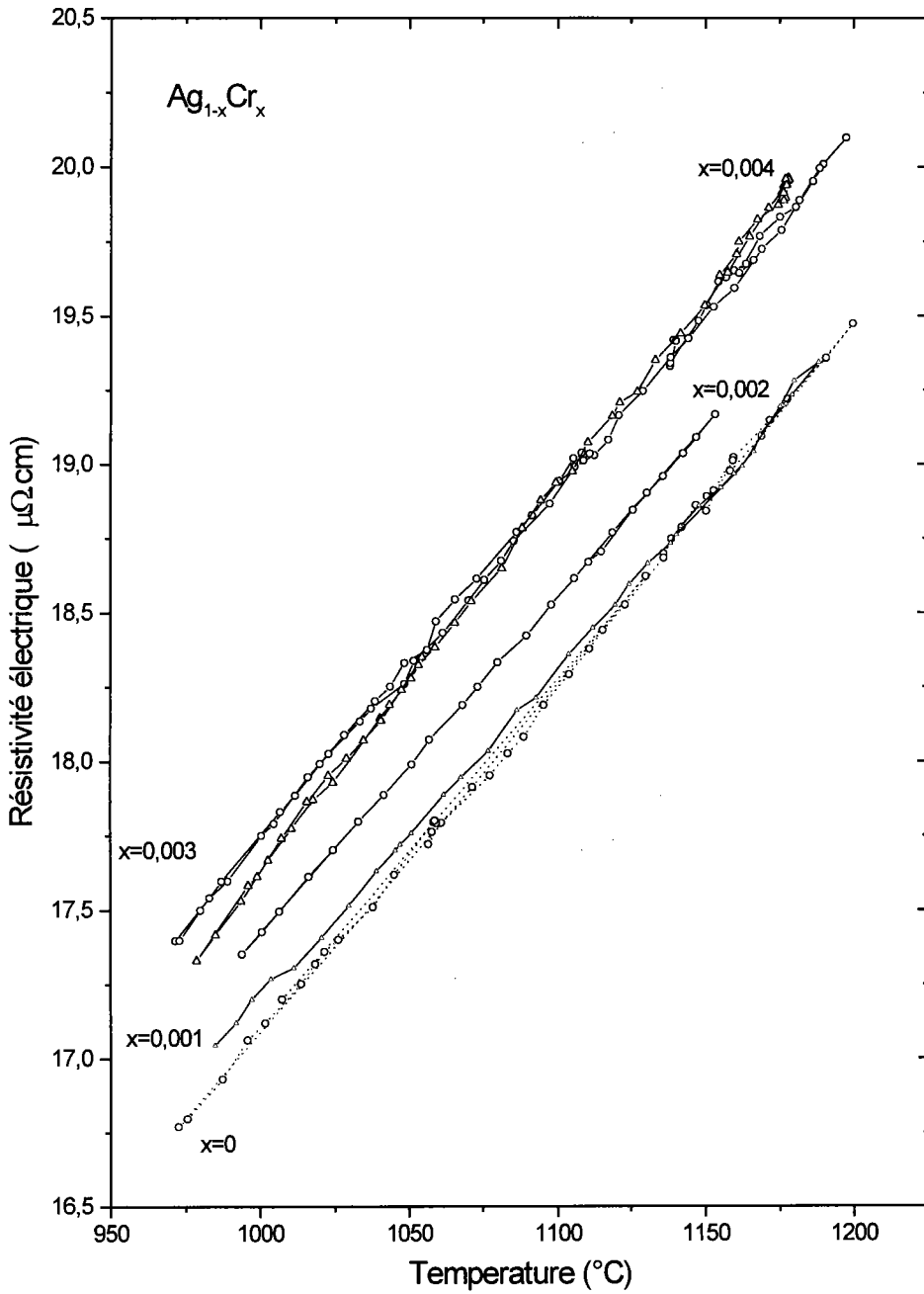


figure 6.2 : résistivité électrique de l'alliage dilué Ag-Cr

2. Interprétation :

Dans la suite de ce chapitre nous utilisons la résistivité résiduelle, qui représente la différence entre la résistivité de l'alliage ρ_{all} et celle de l'argent pur ρ_{Ag}

$$\Delta\rho = \rho_{all} - \rho_{Ag}$$

Les travaux de Lind [5] ont montré que la résistivité résiduelle due aux impuretés de métaux de transition dans les métaux nobles est plus grande que celle due à des impuretés d'autres métaux. Ces travaux montrent donc l'effet des impuretés de métaux de transition sur la résistivité résiduelle, mais la matrice à laquelle nous allions ces impuretés joue aussi un rôle. En effet, nous avons reporté sur la figure 6.3 les résultats expérimentaux d'une étude systématique de solutions diluées des métaux 3d alliés au cuivre et à l'or dans le solide. Ces résultats sont comparés à quelques mesures expérimentales ainsi qu'à des calculs de la résistivité résiduelle de ces mêmes métaux 3d alliés à l'argent. Nous remarquons que si nous prenons comme matrice le cuivre ou l'or les résultats sont du même ordre de grandeur. Par contre la résistivité résiduelle des alliages dilués d'argent semble différente. Elle est en général deux fois supérieure ou inférieure (selon le métal 3d) à celle des alliages de cuivre ou d'or. Si nous prenons, par exemple, les résultats expérimentaux des alliages dilués de manganèse, nous remarquons que la résistivité résiduelle des systèmes Cu-Mn et Au-Mn [6,7] est 2 fois plus élevée que celle de Ag-Mn [8]. Nous avons fait la même comparaison dans le cas des impuretés de chrome. Les valeurs concernant le Cu-Cr et Au-Cr sont de l'ordre de $4 \mu\Omega.cmK^{-1}$, alors que nos mesures du système Ag-cr donnent une résistivité résiduelle de $1.75 \mu\Omega.cmK^{-1}$ par % *at.* de Cr à $1177^\circ C$ ce qui paraît logique.

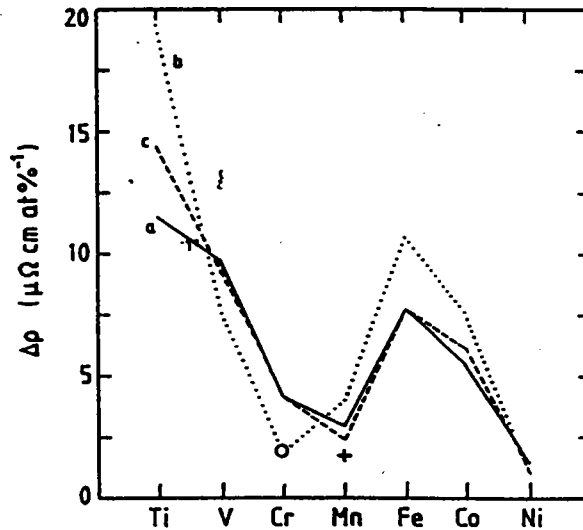


figure 6.3 : résistivité résiduelle d'alliages dilués de métaux de transitions dans (a) Cu solide (exp), (b) Ag solide (..cal, + exp), (c) Au solide (exp), et (d) dans Ag solide (o).

De nombreuses études théoriques ont été faites pour expliquer l'influence des impuretés de métaux de transition sur les propriétés du transport électronique. Un phénomène intéressant qui se dégage de ces différentes études est que, dans des circonstances particulières, les impuretés induisent un moment magnétique ou « moment localisé » dans les métaux.

Les conditions d'apparition de ces moments localisés ont été étudiés par Friedel [12,13] Anderson [14] Walff [15] et Matthias et al. [16]. Blandin et Friedel ont dressé la table des alliages de métaux 3d avec quelques métaux où ce moment pourrait apparaître dans le solide. Nous présentons ci-dessus une table plus récente ou figure l'alliage Ag-Cr (Tableau (6.2))

Augmentation de l'énergie de Fermi		PdH	Au	Ag	Cu	Mg	Zn	Al
Sc								
Ti				-				-
V				+				-
Cr			+	+	+	+		+
Mn			+	+	+	+	+	+
Fe			+	+		+	+	-
CO			?	+		?		-
Ni			-	-		-		-

Tableau (6.2) : Les alliages dilués de quelques métaux combinés à des métaux de transition pour lesquels il semble apparaître un moment magnétique localisé (+) et d'autre ou ce moment n'apparaît pas (-).

Pour expliquer les anomalies de la résistivité résiduelle et du pouvoir thermoélectrique d'alliages dilués à base d'Al, Cu, Ag, et Au en fonction du nombre atomique du métal de transition, le modèle de Friedel (1955) introduit le concept des niveaux virtuel localisés. Ces niveaux sont générés par les états d des impuretés mis, par dissolution en présence des états de conduction de la matrice. Ces états ayant des énergies comparables, un phénomène de résonance se produit et par suite ce n'est plus l'état vraiment lié et l'on a seulement un paquet d'ondes centré sur l'impureté de transition.

Ces états, qualifiés de virtuels, sont caractérisés par leurs positions relatives par rapport à l'énergie de Fermi E_F ($E_d - E_F$), par la largeur de l'état lié virtuel à mi-hauteur 2Δ et par l'énergie effective d'interaction qui inclue l'énergie d'échange J entre les niveaux d et l'énergie inter-atomique de Coulomb U . Les valeurs expérimentales dont nous disposons, ne nous permettent pas, en général, de déterminer tous les paramètres du modèle, et de nombreuses approximations doivent être faites. Par exemple on sait que la contribution majeure à la diffusion est donnée par le seul déphasage d'ordre 2 (nombre quantique $l=2$ correspondant au niveau virtuel d) η_2 . De plus quand la largeur de l'état lié n'est pas assez grand et que le nombre d'électrons d par atome approche 5 (ce qui est le cas du chrome), l'état virtuel devient magnétisé à cause de la séparation des niveaux d'énergie des spins haut et bas provoqués par les échanges d-d et les interactions coulombiennes[12.14].

En tenant compte du spin, la résistivité résiduelle s'écrit :

$$\Delta\rho = \frac{5\hbar c}{Ze^2 k_F} (\sin^2 \eta_{\uparrow} + \sin^2 \eta_{\downarrow})$$

où c représente la concentration de l'impureté en pourcentage atomique, Z la valence du solvant et k_F le vecteur d'onde au niveau de Fermi. Les déphasages, sont calculés en déterminant l'occupation des sous-bandes d. Si Z_\uparrow et Z_\downarrow sont successivement le nombre d'électrons de spin haut et de spin bas, les déphasages sont alors donnés par :

$$\eta_\uparrow = Z_\uparrow \cdot \frac{\pi}{5} \quad \text{et} \quad \eta_\downarrow = Z_\downarrow \cdot \frac{\pi}{5} .$$

Comme les courbes expérimentales semblent indiquer que la susceptibilité magnétique se comporte suivant la loi de Curie-Weiss, puisqu'elle augmente modérément quand on baisse la température de l'alliage, la susceptibilité magnétique prend la forme suivante :

$$\chi = \frac{N_L g^2 S(S+1) \mu_B^2}{3k(T - \Theta_p)}$$

où Θ_p représente l'interaction magnétique entre les spins de l'impureté, et S est le spin résultant déterminé par la relation $S = (Z_\uparrow - Z_\downarrow) / 2$.

Une partie des paramètres ($S, \Theta_p, Z_\uparrow, Z_\downarrow, \eta_\uparrow, \eta_\downarrow$), la position, la profondeur et l'écart des niveaux d'énergie de l'impureté peuvent être accessibles par combinaison de résultats expérimentaux de la résistivité électrique et la susceptibilité magnétique. Nous allons appliquer cette procédure qui a bien été décrite dans quelques travaux publiés précédemment [17,18,19].

En se référant au schéma proposé par Daniel et Friedel [20]. Et en utilisant les résultats du spectre de photoélectron UV des systèmes Au-Cr ou Ag-Mn donnés par Reehal [21], nous pouvons supposer que dans le cas des alliages dilués d' Ag-Cr il se produit aussi un dédoublement de la bande d en une bande de spin haut située au-dessous de E_F et une bande de spin opposé située au-dessus de E_F et que l'écart entre les deux bandes est d'environ ($\approx 3-4$ eV). Comme cet écart est assez grand nous pouvons ignorer les interactions magnétiques entre les électrons de spins différents et considérer que $\Theta_p=0$. A partir de la valeur expérimentale de la susceptibilité magnétique à une température donnée, nous pouvons déterminer la valeur du spin résultant puis déduire les valeurs de Z_\uparrow et Z_\downarrow . On peut alors calculer η_\uparrow et η_\downarrow , pour déterminer enfin la résistivité résiduelle.

Nous avons effectué nos calculs pour une valeur de susceptibilité magnétique égale à $1600 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [4] à 1277°C . On trouve un spin résultant $S=1,78$ par atome, ce qui peut signifier que la bande de spin haut est complètement remplie alors $Z_\uparrow=5$, et

$Z_{\downarrow}=1.44$ et par conséquent $\eta_{\uparrow}=\pi$ et $\eta_{\downarrow}=0.905$. Dans ces conditions la résistivité résiduelle calculée égale à $6.93.\mu\Omega\text{cm}\%at.^{-1}$ est nettement supérieure à la valeur expérimentale de $1.75.\mu\Omega\text{cm}\%at.^{-1}$.

Le raisonnement précédent est basé sur deux hypothèses, la première sur la valeur de Θ_p et la deuxième sur les valeurs de Z_{\uparrow} et Z_{\downarrow} déterminées à partir du spin résultant S .

Podlucky *et al.* [24] ont calculé la structure des métaux 3d dans l'argent solide, pour les alliages Ag-Cr. Leurs calculs rapportent une structure de la séparation de bandes, avec une sous-bande localisée à 1.15eV au-dessous de E_F et de 2.05 eV au-dessus de E_F , le nombre de spin résultant S est de 2.1. En utilisant ces résultats, nous trouvons une résistivité résiduelle de $1.8\mu\Omega\text{cm}\%at.^{-1}$, valeur en accord avec nos résultats expérimentaux de $1.75\mu\Omega\text{cm}\%at.^{-1}$.

Bibliographie

- [1] J Auchet et J.L. Bretonnet : Rev.Int.Hautes temp, Fr (1990) 26, 181-192
- [2] M. D. Daybell, W. A. Steyert : Rev. Modern Phys. 40 (1968) 380.
- [3] P. De Faget de Casteljau and J.Friedel, J. Phys. Radium. 17 (1956) 27.
- [4] P. Terzieff, R. Lück, J. Auchet. J Alloys and Compounds 274 (1998) 148-152
- [5] J. O. Lind : Ann. D. Phys. 15 (1932) 219.
- [6] E. Daniel. J. Phys. Chem. Sol. 23 (1962) 975.
- [7] J. Kondo. Prog. Theo. Phys. 32 (1964) 37.
- [8] C.M. Hurd, J. Phys.Radium 17 (1959) 27.
- [9] J. Nagakawa. J. Phys. Soc. Jpn. 14 (1959) 1372.
- [10] O.S. Lutes, J.L. Schmit, Phys. Rev. A 134 (1964) 676.
- [11] S. Radha, A.K. Nigam, C. Girish, J. Magn. Matter, 140-144 (1995) 101.
- [12] J. Friedel, Can. J. Phys. 34 (1956) 1190.
- [13] A. Blandin. J. Friedel, J. Phys. Radium 17 (1959) 27.
- [14] P. W. Anderson, Phys. Rev. 124 (1961) 41.
- [15] P. A Wolff : Phys. Rev. 124 (1961) 1030.
- [16] B. T. Matthias, M. Peter, H. Williams, A. M Glogston, E. Corenzwit and R. C. Sherwood : Phys. Rev. Lett. ,5 (1960) 542; Phs. Rev., 125 (1962) 541.
- [17] P. Terzieff, J.G. Gasser, J. Phys. Condens. Matter 8 (1996) 7041.
- [18] P. Terzieff, J.G. Gasser, J. Phys. Condens. Matter 6 (1994) 603.
- [19] P. Terzieff, J. Auchet, J.L. Bretonnet, J. Phys. Condens. Matter 5 (1993) 1777.
- [20] E. Daniel, J. Friedel, 9th conf. Low temp. Phys. (Plenum Press. New York. (1965) P. 933).
- [21] H.S Reehal, P.T Andrews, J. Phys. Metal Phys. 10(1980) 1631.
- [22] T. Kasuya. Prog. Theo. Phys. 16 (1956) 58.
- [23] J.A. Gardner, C.P. Flynn, Phil. Mag. 15 (1967) 1233.
- [24] R. Podlucky, R. Zeller, P.H. Dederichs, Phys. Rev. B 22 (1986) 5777.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à l'étude expérimentale des propriétés de transport électronique d'alliages liquides binaires et ternaires composés de métaux dont la bande d est complètement ou partiellement remplie.

Nous allons faire un bilan des résultats obtenus à la fois d'un point de vue expérimental et théorique, et essayer de proposer quelques perspectives.

Dans une première étape nous avons mis au point et/ou utilisé deux dispositifs automatisés de mesure simultanée du pouvoir thermoélectrique absolu et de la résistivité électrique. Le premier dispositif utilisant une cellule en silice verticale et étanche nous a permis de mesurer les propriétés de transport électronique des alliages $Ag_{(1-x)}Y_x$, $Ag_{(1-x)}Cr_x$, $Cd_{(1-x)}Ga_x$, $In_{26,5}(Ni_{(1-x)}Mn_x)_{73,5}$ et $In_{75}(Ni_{(1-x)}Mn_x)_{25}$ dans le domaine de concentration permis par la température maximale du dispositif ($1200^\circ C$) et la réactivité des constituants de l'alliage. Le deuxième dispositif utilisant une cellule en alumine non étanche horizontale a été conçu dans la perspective d'étudier ultérieurement la résistivité et le P.T.A. de métaux purs et d'alliages réactifs avec la silice tels que l'aluminium, le silicium ou le manganèse à haute température. Avec cette méthode, les résultats obtenus sur l'argent sont pour le moment moins précis que ceux obtenus avec le premier dispositif, mais le nouveau dispositif devrait permettre l'étude expérimentale des propriétés du transport électronique de métaux et d'alliages jusqu'ici inaccessibles à la mesure.

L'interprétation des résultats expérimentaux des systèmes étudiés a été faite au moyen de la théorie de Faber-Ziman étendue au formalisme de la matrice t construite à partir des déphasages en fonction de l'énergie. L'ensemble de ces calculs a été effectué dans le cadre d'une approximation en moyenne sphérique (muffin tin) suivant la procédure de Löwdin en utilisant le potentiel de l'atome neutre de Herman-Skilman avec l'échange de Slater et l'échange de Kohn-Sham et ses développements récents de 1996 (LDA-GGA).

L'alliage Ag-Cr est interprété grâce à l'approche de Friedel et Anderson en tenant compte du spin du soluté déterminé par des mesures de susceptibilité magnétique.

Pour le calcul de l'énergie de Fermi, nous avons adopté la méthode d'Esposito qui introduit le nombre d'électrons de conduction effectif (valence effective) calculé à partir de la formule de Lloyd. Cette méthode a l'avantage par rapport à celle de Dreirach de prendre en considération les électrons de la bande d même quand celle-ci n'est que partiellement remplie car elle doit logiquement participer à la conduction. Quand la bande d est totalement remplie, comme dans le cas de l'argent par exemple, nous avons montré que les résultats sont en désaccord avec l'expérience lorsqu'on suppose que les 10 électrons de la bande 4d participent à la conduction. Lorsque l'on utilise uniquement l'électron (5s) nous obtenons des résultats plus proches de l'expérience. Il est probable que la bande d soit en bas de la bande de conduction, "à cheval" sur le fond de la bande s. Or on ne sait pas calculer la densité d'état à des énergies inférieures à l'énergie de fond de bande par la méthode de Lloyd. La méthode d'Esposito est encore imparfaite. Par ailleurs la diffusion multiple n'a pas été prise en compte, ni le spin.

Nous avons calculé la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu du gallium en fonction de l'énergie en utilisant trois fonctions de corrélation de paire mesurées par différents auteurs à différentes températures. La comparaison de ces calculs avec nos résultats expérimentaux nous a permis de nous rendre compte de la sensibilité des propriétés de transport électronique à la structure expérimentale (des mesures très précises de structure sont nécessaires) et à conclure qu'en toute rigueur les déphasages calculés à une température ne devrait pas être utilisés à une autre température.

Pour le cadmium nous avons effectué les calculs en utilisant l'échange de Slater et de Kohn-Sham. La comparaison de ces calculs avec nos mesures montre que les propriétés de transport électronique sont assez bien interprétées dans le cadre de cette théorie, un peu mieux avec l'échange de Kohn-Sham. La bande d est rejetée en dessous du fond de la bande s.

Dans le cas de l'yttrium, nous n'avons trouvé dans la bibliographie aucune donnée expérimentale sur la structure, la résistivité et le P.T.A. de l'yttrium liquide. Nous avons

effectué des calculs qui ont permis de déterminer un ordre de grandeur raisonnable de la résistivité et du P.T.A. de l'yttrium liquide comparé aux données du solide.

Les propriétés de transport électronique des alliages Ag-Y et Cd-Ga n'ont pas été étudiées à notre connaissance à l'exception de la résistivité de Cd-Ga.

Dans le cas du système argent-yttrium la résistivité augmente avec la concentration en yttrium. A 35% atomique d'yttrium elle dépasse la valeur présumée de l'yttrium pur. La résistivité augmente de façon anormalement rapide avec la température. Nous avons pu montrer que le P.T.A. a aussi un comportement tout à fait atypique corrélé avec la variation de la résistivité. Ce comportement n'a pas pu être expliqué jusqu'à présent.

L'alliage Cd-Ga a été très difficile à mesurer en raison de sa propension à la démixtion qui ne semble pas avoir été totalement contrôlée dans les travaux antérieurs. L'anomalie de P.T.A. déjà signalée à très haute température pour le cadmium et observée pour l'alliage à 35 % at. d'yttrium apparaît également pour les alliages à 10, 20 et 30 % de gallium. La dépendance en concentration est très bien expliquée par nos calculs ab initio.

Nous avons mesuré la résistivité et le P.T.A. des deux systèmes ternaires $\text{In}_{26,5}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_{73,5}$ et $\text{In}_{75}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_{25}$. Dans une étude antérieure faite par Rhazi et Auchet, la résistivité et le P.T.A. de la composition $\text{In}_{46}(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_{54}$ avait été mesurée. Pour interpréter ces résultats, nous avons calculé et représenté sur un même graphe les dépendances en énergie des résistivités des corps purs dans une échelle absolue. Dans un deuxième calcul nous avons considéré une énergie de fond de bande commune aux différents métaux. Les calculs ont été effectués avec deux modèles de potentiels. Dans les quatre cas de figure nous avons cherché une interprétation qui puisse non seulement expliquer les données expérimentales des trois systèmes ternaires, mais aussi les propriétés de transport électronique des trois corps purs ainsi que celles des deux alliages binaires In-Ni et In-Mn mesurés respectivement par Rhazi, par Gasser et par Halim. Les positions des énergies de Fermi des trois corps purs nous renseignent sur le signe du P.T.A. et sur l'allure de la résistivité. En supposant que l'énergie de Fermi d'un alliage varie entre celles des deux corps purs (ou des deux binaires dans le cas d'alliages ternaires), seule la position de l'énergie de Fermi de l'indium n'est pas cohérente avec

l'interprétation simultanée de la résistivité des corps purs, des alliages binaires et des ternaires. Nous savons d'après Waseda que l'énergie de fond de bande de l'indium est fortement négative alors que celles du manganèse et du nickel sont presque nulles. Si l'approche d'Esposito semble meilleure pour les métaux de transition, il semblerait que dans les polyvalents on ne puisse pas négliger le décalage de l'énergie de fond de bande. Si on en tient compte, nous obtenons en définitif des énergies de Fermi expliquant tous les résultats expérimentaux, notamment la concavité voire le minimum de la résistivité en fonction de la concentration.

Si dans ce travail nous avons pu répondre à un certain nombre de questions, d'autres sont restées en suspens.

Le P.T.A. du manganèse pur reste une énigme. Est-il positif ou négatif ? Quelles sont les propriétés de transport électronique de l'alliage Ni-Mn? Pour y répondre, il est nécessaire d'utiliser un dispositif expérimental qui pourrait être basé sur celui que nous avons élaboré.

Nous avons montré que les calculs d'alliages binaires et ternaires présentaient encore un certain nombre d'incohérences. Les potentiels doivent être calculés pour les alliages et non pour les corps purs. La bande de conduction est unique ainsi que l'énergie de Fermi. Il n'est pas possible que l'électron ne voit pas la même barrière de potentiel du muffin tin zéro si l'électron passe à proximité d'un atome d'une espèce ou de l'autre.

Par ailleurs, un nouveau calcul des propriétés du transport électronique avec la dépendance en spin est actuellement à l'étude dans notre groupe. Les premiers résultats nous inclinent à penser que ces calculs nous permettront d'améliorer nos interprétations surtout dans le cas des métaux de transition.

Il est donc clair qu'il reste encore des points à élucider, que ce soit d'un point de vue expérimental ou théorique.

RESUME

Ce travail présente une contribution à l'étude expérimentale des propriétés de transport électronique d'alliages liquides binaires et ternaires composés de métaux dont la bande d est complètement ou partiellement remplie. Dans une première étape nous avons mesuré avec une cellule en silice verticale la résistivité et le P.T.A. des alliages liquides $Ag_{(1-x)}Y_x$, $Ag_{(1-x)}Cr_x$, $Cd_{(1-x)}Ga_x$, $In_{26,5}(Ni_{(1-x)}Mn_x)_{73,5}$ et $In_{75}(Ni_{(1-x)}Mn_x)_{25}$ dans le domaine de concentration permis par la température maximale du dispositif ($1200^\circ C$) et par la réactivité des constituants de l'alliage.

L'interprétation des résultats expérimentaux des systèmes étudiés a été faite au moyen de la théorie de Faber-Ziman étendue au formalisme de la matrice t construite à partir des déphasages en fonction de l'énergie, en utilisant le potentiel de l'atome neutre de Herman-Skilman avec l'échange de Slater et avec l'échange de Kohn-Sham et ses développements récents de 1996 (LDA-GGA).

Pour le calcul de l'énergie de Fermi, nous avons adopté la méthode d'Esposito qui contrairement à celle de Dreirach prend en considération les électrons de la bande d que cette bande soit partiellement ou entièrement remplie. Nous avons montré que cette méthode présente des faiblesses, notamment dans le cas de l'argent dont la bande d est saturée. Dans ce cas les calculs effectués en utilisant seulement l'électron 5s nous donnent des résultats plus proches de l'expérience que ceux faisant intervenir également les 10 électrons de la bande 4d.

Nous avons calculé la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu du gallium en fonction de l'énergie en utilisant trois fonctions de corrélation de paire mesurées à différentes températures. La comparaison de ces calculs avec nos résultats expérimentaux nous a permis de nous rendre compte de la sensibilité des propriétés de transport électronique à la structure expérimentale

Dans le cas du système argent-yttrium la résistivité augmente avec la concentration en yttrium. A 35% atomique d'yttrium elle dépasse la valeur présumée de l'yttrium pur. La résistivité augmente de façon anormalement rapide avec la température. Nous avons pu montrer que le P.T.A. a aussi un comportement tout à fait atypique corrélé avec la variation de la résistivité. Ce comportement n'a pas pu être expliqué jusqu'à présent.

La résistivité et le P.T.A. de l'alliage Cd-Ga a été très difficile à mesurer en raison de sa propension à la démixtion qui ne semble pas avoir été totalement contrôlée dans les travaux antérieurs. L'anomalie de P.T.A. déjà signalée à très haute température pour le cadmium et observée pour l'alliage à 35 % at. d'yttrium apparaît également pour les alliages à 10, 20 et 30 % de gallium. La dépendance en concentration est très bien expliquée par nos calculs ab initio.

Dans le cas du binaire Ag-Cr la théorie précédente ne permet pas d'obtenir des résultats satisfaisants pour de si faibles concentrations en chrome. Pour cet alliage, nous avons utilisé le modèle magnétique de Friedel-Anderson et obtenu des résultats en accord avec nos valeurs expérimentales, en associant à nos résultats des mesures de susceptibilité magnétique.

Nous avons mesuré la résistivité et le P.T.A. des deux systèmes ternaires $In_{26,5}(Ni_{(1-x)}Mn_x)_{73,5}$ et $In_{75}(Ni_{(1-x)}Mn_x)_{25}$. Au stade actuel de la théorie, un calcul global des propriétés de transport électronique de ces ternaires n'est pas possible. Nos résultats expérimentaux ont été interprétés qualitativement selon un raisonnement original établi à partir du tracé des courbes de la résistivité des corps purs en fonction de l'énergie, en considérant la variation des énergies de Fermi des trois corps purs constituants des alliages. Outre nos mesures des deux ternaires ce raisonnement a pu expliquer l'évolution des propriétés de transport électronique des trois corps purs Ni, In et Mn ainsi que celles des deux alliages binaires In-Ni et In-Mn mesurés respectivement par Rhazi, par Gasser et par Halim.

Dans le but d'appliquer ultérieurement notre méthode de mesure à des métaux ou alliages réactifs avec le quartz tels que le manganèse à haute température, les alliages d'aluminium ou de silicium, nous avons mis au point un dispositif automatisé avec une cellule en alumine non étanche horizontale. Avec cette méthode, les résultats obtenus sur l'argent sont pour le moment moins précis que ceux obtenus avec une cellule verticale en quartz. Néanmoins ce dispositif devrait permettre l'étude expérimentale des propriétés du transport électronique de métaux et d'alliages jusqu'ici inaccessibles.
