



**HAL**  
open science

**Contribution à l'étude des propriétés électroniques  
d'alliages métalliques liquides, métal noble-polyvalent,  
métal de transition-polyvalent :**

Cheikh Chaïb

► **To cite this version:**

Cheikh Chaïb. Contribution à l'étude des propriétés électroniques d'alliages métalliques liquides, métal noble-polyvalent, métal de transition-polyvalent :. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1987. Français. NNT : 1987METZ008S . tel-01775722

**HAL Id: tel-01775722**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775722>**

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

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

# THÈSE

DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITE DE METZ

EN GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE

présentée par

Cheikh CHAÏB

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE -METZ	
N° inv	19870165
Cote	S/M <sub>3</sub> 87/8
Loc	Mgazin

CONTRIBUTION A L'ETUDE  
DES PROPRIETES ELECTRONIQUES  
D'ALLIAGES METALLIQUES LIQUIDES  
METAL NOBLE-POLYVALENT  
METAL DE TRANSITION-POLYVALENT

Soutenue le 10 juillet 1987 devant la commission d'examen :

Président : R. KLEIM Professeur ;Rapporteur (Université de Metz)

Examineurs: C. ESLING Professeur (Université de Metz)

J.G. GASSER Directeur de thèse (Université de Metz)

G. KAHL Invité (Université de Vienne et de Paris 6)

C. REGNAUT Rapporteur (Université de Picardie et de Paris 6)

Laboratoire de Physique des Liquides  
Métalliques J.E.R. C.N.R.S. N° 34948

UNIVERSITE DE METZ

Président : M. DAVID Jean

U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"

Directeur : M. BONN Michel

PROFESSEURS :

Mathématiques

M. ARNAL            Didier  
M. CHIPOT            Michel  
M. DAX                Jean-Michel  
M. RHIN               Georges  
M. ROGER             Claude  
M. ROUX               André  
M. SCHMITT          Bruno

Informatique

M. COUSOT           Patrick  
M. GARDAN           Yvon  
M. GOVAERT          Gérard (IUT)

Mécanique

M. BERVEILLER      Marcel (ENIM)  
M. FERRON            Gérard  
M. MOLINARI          Alain  
M. PLUVINAGE        Guy  
M. POTIER-FERRY    Michel  
M. WEBER             Jean-Daniel

Physique-electronique

M. BARO             Raymond (IUT)  
M. BRETONNET        Jean-Louis (IUT)  
M. CARABATOS        Constantin (IUT)  
M. CERTIER           Michel (IUT)

Physique-Electronique (suite)

M. CHARLIER        Alphonse  
M. DURAND           Dominique  
M. ESLING            Claude (IUT)  
M. HEIZMANN        Jean-Julien (IUT)  
M. HOCQUART        Roger  
M. KLEIM             Roland (IUT)  
M. KUGEL             Godefroy  
M. LEPLEY            Bernard  
M. LONCHAMP        Jean-Pierre  
M. MUTEL            Bernard (IUT)  
M. STEBE             Bernard  
M. TAVARD            Claude  
M. UZAN               Edmond

Chimie

Mme CAGNIANT      Denise  
M. FALLER            Pierre  
M. MULLER            Jean-François  
M. PAQUER            Daniel  
M. WENDLING         Edgar

Ecologie

M. NOURISSON       Michel  
M. PIHAN             Jean-Claude

A mes parents  
pour leurs nombreux sacrifices

A mes frères et soeurs

A tous ceux qui me sont chers

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Université de Metz, dans le Laboratoire de Physique des Liquides Métalliques, jeune équipe C.N.R.S. n°34948, sous la direction de Monsieur le Professeur R. KLEIM. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordé en m'accueillant dans son laboratoire.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur J.G. GASSER Maître de Conférences à l'Université de Metz pour avoir accepté de diriger mes travaux. Je tiens à lui témoigner mon attachement et ma profonde reconnaissance pour ses encouragements, ses conseils et sa disponibilité à tous les moments durant l'élaboration de cette thèse.

Qu'il me soit permis d'adresser mes profonds remerciements à Monsieur C. REGNAUT, Maître de Conférences à l'Université de Picardie, chercheur au "Laboratoire Structure et Réactivité aux Interfaces" de l'Université de Paris 6, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être rapporteur et de participer au jury.

Ma reconnaissance va également à Monsieur C. ESLING, Professeur à l'Université de Metz pour avoir bien voulu faire partie du jury de thèse.

Mes remerciements vont enfin à Monsieur G. KAHL de la Technische Universität Wien, actuellement en séjour au Laboratoire de Physique Théorique des Liquides à Paris 6, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury.

Dans le laboratoire de Physique des Liquides Métalliques, mes remerciements vont à Monsieur BRETONNET, Professeur à l'Université de Metz pour ses encouragements, ainsi qu'aux chercheurs : Mlles KOUBAA et BENAZZI, Mr AUCHET, KEFIF, DEROUICHE, HALIM et BEDINE, à qui je souhaite une grande réussite.

Le travail expérimental a pu être réalisé grâce au concours de Monsieur J.C. HUMBERT, technicien au laboratoire. Il est à l'origine des nombreuses améliorations, en particulier pour les cellules de mesures. Je tiens à lui témoigner ici toute ma reconnaissance et mon amitié.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs CEZARD et KRETZ, techniciens d'ateliers, pour leur apport technique ainsi qu'à Monsieur DESNOT.

Je remercie enfin Mademoiselle TERKI qui a assuré la frappe de cette thèse.

## SOMMAIRE

### INTRODUCTION GENERALE

#### CHAPITRE I : PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE : ASPECT THEORIQUE

- 1.1 Introduction
- 1.2 Equation de Boltzman
- 1.3 Calcul de la conductivité électrique
- 1.4 Calcul du temps de relaxation
- 1.5 Modèle des électrons presque libres
  - 1.5.1 Calcul de la résistivité
  - 1.5.2 Calcul du pouvoir thermoélectrique absolu
- 1.6 Fonction d'interférence
- 1.7 Facteur de forme
  - 1.7.1 Notion de pseudopotentiel
  - 1.7.2 Modèles Potentiels locaux
  - 1.7.3 Modèles de Potentiels non locaux
- 1.8 La dépendance en température de la résistivité
- 1.9 Cas des alliages liquides binaires
  - 1.9.1 Formalisme de Faber-Ziman et d'Ashcroft-Langreth
  - 1.9.2 Formalisme de Bhatia-Thornton
- 1.10 Cas des métaux nobles et de transition

#### CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURE DE LA RESISTIVITE ET DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE

- 2.1 Mesure de la résistivité
  - 2.1.1 Introduction
  - 2.1.2 Méthode de mesure
  - 2.1.3 Principe de mesure
  - 2.1.4 Cellules de mesure
    - 2.1.4.1 Description des cellules
    - 2.1.4.2 Détermination de la constante de cellule et sa variation avec la température
  - 2.1.5 Circuit électrique de mesure
  - 2.1.6 Le dispositif vide-pression
  - 2.1.7 Le four
  - 2.1.8 Mesures de températures
  - 2.1.9 Préparation des échantillons et leur pureté
  - 2.1.10 Déroulement d'une expérience

- 2.2 Mesure du pouvoir thermoélectrique
  - 2.2.1 Introduction
  - 2.2.2 Effets thermoélectriques
  - 2.2.3 Pouvoir Thermoélectrique Absolu (P.T.A.)
    - 2.2.3.1 Définition
    - 2.2.3.2 Méthodes de mesure
  - 2.2.4 Principe de la méthode employée
  - 2.2.5 Dispositif expérimental mis au point dans le cadre de ce travail
    - 2.2.5.1 Introduction
    - 2.2.5.2 Description du dispositif expérimental
  - 2.2.6 Dispositif extérieur
  - 2.2.7 Circuit électrique et mode opératoire de mesure du P.T.A.
  - 2.2.8 Choix et étalonnage des conducteurs de référence
  - 2.2.9 Précision sur la mesure du P.T.A.

### CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE

- 3.1 Résistivité électrique du cuivre liquide
- 3.2 Résistivité électrique du plomb liquide
- 3.3 Résistivité électrique du système cuivre-plomb liquide

### CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX DE POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU (P.T.A.)

- 4.1 P.T.A des métaux purs liquides
- 4.2 P.T.A. du système Cu-Pb liquide
- 4.3 P.T.A. du système Mn-Sn liquide

CONCLUSION GENERALE

ANNEXE



## INTRODUCTION GENERALE

-----

L'état liquide qui se situe entre l'état gazeux où les atomes sont répartis de façon aléatoire et l'état cristallin où l'ordre s'étend à longue distance est le moins expliqué du point de vue théorique, et pour lequel on a le moins d'information sur le plan expérimental. Ceci est dû d'une part au fait que les études expérimentales sur le métal fondu se heurtent en général à de nombreux obstacles (hautes températures, corrosion et absence d'une géométrie bien définie) et d'autre part que l'interprétation théorique n'est pas évidente en l'absence d'ordre parfait ou de désordre parfait.

Au cours de ces dernières années, les métaux liquides ont été très étudiés, ce qui a permis de préciser les considérations théoriques. Les études sur les propriétés de transport électronique ont été interprétées grâce aux travaux de Ziman, qui a élaboré une théorie "simple" de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu.

Au laboratoire des Métaux Liquides de l'Université de Metz, les recherches ont débuté en 1971 sous la direction de Monsieur le Pr. R. Kleim. Ces recherches ont été en particulier orientées vers les propriétés de transport électronique (résistivité, P.T.A., propriétés optiques) en relation avec le désordre structural.

L'objet de ce travail est l'étude des propriétés électroniques des métaux purs Cu, Pb, Sn et des alliages Cu-Pb et Mn-Sn à l'état liquide. Le système Cuivre-Plomb a été choisi parce qu'il présente une lacune de miscibilité ; le but de l'étude étant de savoir si cela a une influence sur les propriétés électroniques. Nous savions en effet, depuis les travaux de Favre-Bonte, que la fonction d'interférence totale divergeait aux petits angles lorsque l'on se rapprochait de la courbe de miscibilité. Par ailleurs Favre-Bonte avait déterminé expérimentalement deux fonctions d'interférence partielles ( $S_{nn}$  et  $S_{nc}$ ) du système Cu-Pb par la méthode de substitution isotopique. Nous la remercions de bien avoir

voulu nous faire parvenir les valeurs tabulées de ces mesures afin que nous puissions calculer les contributions de la structure aux propriétés électroniques. Le système Mn-Sn est analogue au système précédent du point de vue du nombre d'électrons participant à la conduction. Nous avons voulu examiner les différences introduites en remplaçant un métal noble par un métal de transition.

Nous avons réalisé un dispositif expérimental permettant de mesurer simultanément la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu d'alliages métalliques liquides. Avec les métaux purs, on a pu vérifier et compléter les résultats déjà existants. Les résultats sur les alliages sont originaux. Ils ont été interprétés dans le cadre des différentes théories existantes.

Dans le chapitre I, nous rappelons la théorie des propriétés de transport électronique des alliages métalliques liquides.

Dans le chapitre II, nous présenterons les méthodes expérimentales de mesure de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu. Nous développerons plus particulièrement notre nouveau type de cellule.

Dans les chapitres III et IV, nous présenterons les résultats expérimentaux respectivement de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu, discutés dans le cadre des modèles exposés au chapitre I.

## CHAPITRE I

### PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUES : ASPECT THEORIQUE

---

#### 1.1. INTRODUCTION

---

Les propriétés électriques des matériaux s'expliquent par un déplacement de charges électriques, les propriétés thermiques par la propagation d'un flux d'énergie à travers le système. Ces manifestations sont connues sous le nom de "phénomènes de transport". Ils résultent de l'application d'un champ électrique ou (et) d'un gradient de température au matériau.

Dans ce chapitre on va s'intéresser à la théorie microscopique du transport électronique dans les métaux et les alliages métalliques. Elle est bien établie et a été l'objet de nombreuses études par exemple dans les articles de Smith et al [1], Mott et al [2], Ziman [3] et Barnard [4].

#### 1.2. EQUATION DE BOLTZMAN

---

Le mouvement des électrons est décrit à l'aide de la fonction de distribution  $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$  où  $\vec{r}$  et  $\vec{k}$  sont respectivement la position et la quantité de mouvement des électrons, considérés comme des particules quasi-classiques. Dans l'espace des phases  $(\vec{r}, \vec{k})$  la fonction de distribution est telle que :

$$\frac{\Omega}{4\pi^3} f(\vec{r}, \vec{k}, t) d^3r d^3k \quad (1.1)$$

représente le nombre d'électrons dans l'élément de volume  $d^3r d^3k$  à l'instant  $t$ .

Pour le calcul des coefficients de transport, la connaissance de la fonction de distribution est nécessaire. Cette fonction  $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$  est la solution de l'équation de transport (équation de Boltzman) qui s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{r} \cdot \vec{\nabla}_r f + \vec{k} \cdot \vec{\nabla}_k f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (1.2)$$

Le terme  $\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$  représente la variation de la fonction de distribution  $f$  due aux collisions. Lorsque les perturbations extérieures sont supprimées, les collisions ramènent le système à l'équilibre. La fonction  $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$  tend vers la fonction de distribution de Fermi-Dirac définie par :

$$f_0(E) = \frac{1}{\exp((E - \mu_e)/KbT) + 1} \quad (1.3)$$

$\mu_e$  est le potentiel chimique à l'équilibre. (Pour simplifier l'écriture, on écrira par la suite  $f(\vec{k})$  au lieu de  $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ ). Le terme de collision est malheureusement difficile à calculer. Pour trouver une solution, on applique une perturbation au système (par exemple un champ électrique) que l'on supprime brutalement. Les collisions le ramènent à l'équilibre et l'on postule que la variation de  $f(\vec{k})$  due aux collisions est proportionnelle à l'écart par rapport à la valeur  $f_0$  à l'équilibre :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = - \frac{f - f_0}{\tau} \quad (1.4)$$

$\tau$  est appelé temps de relaxation et caractérise le retour à l'équilibre. On peut écrire la fonction de distribution sous la forme

$$f = f_0 + g \quad (1.5)$$

ou  $g$  est une fonction linéaire des gradients de potentiel et de température, et dépend du temps de relaxation. En utilisant les relations (1.4) et (1.5) on peut écrire :

$$f = f_0 + g \exp(-t/\tau) \quad (1.6)$$

L'équation de Boltzman linéarisée s'écrit :

$$\left( \frac{-\partial f_0}{\partial E} \right) \cdot \vec{v} \cdot \left( - \frac{E - \mu_e}{T} \vec{\nabla}_T + e \cdot \left( \vec{\xi} - \frac{\vec{\nabla} \mu_e}{e} \right) \right) = \frac{g}{\tau} \quad (1.7)$$

### 1.3. CALCUL DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

-----  
 La contribution au courant électrique d'un électron

animé de la vitesse  $\vec{v}_k$  sera donnée par :

$$e \vec{v}_k$$

Dans un matériau où on a un grand nombre d'électrons de vecteurs d'ondes différents, leur contribution au courant électrique est

$$\frac{2 \cdot e \cdot dk_x \cdot dk_y \cdot dk_z \cdot f(k) \cdot \vec{v}_k}{8\pi^3}$$

La densité de courant électrique  $\vec{J}$  s'écrit donc :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v}_k \cdot f(k) \cdot d^3k \quad (1.8)$$

Si on suppose que la température et le potentiel électrochimique sont uniformes l'équation de Boltzman linéarisée devient :

$$\left( \frac{-\partial f_0}{\partial t} \right) \vec{v}_k \cdot e \cdot \vec{E} = g / \tau \quad (1.9)$$

Si on utilise (1.5) la densité de courant devient :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \left( \int \vec{v}_k \cdot f_0 \cdot d^3k + \int \vec{v}_k \cdot g \cdot d^3k \right) \quad (1.10)$$

La première intégrale est nulle, car la vitesse est une fonction impaire de  $\vec{k}$  alors que  $f_0$  est une fonction paire de  $\vec{k}$ , il reste :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v}_k \cdot g \cdot d^3k \quad (1.11)$$

d'après (1.9) on a :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int e \cdot \vec{v}_k \cdot \tau (\vec{v}_k \cdot \vec{E}) \left( \frac{-\partial f_0}{\partial E} \right) d^3k \quad (1.12)$$

En transformant cette intégrale en une intégrale sur l'énergie

$$\vec{J} = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int_0^{\infty} \int_{s.d.F} \tau \cdot \vec{v}_k \cdot (\vec{v}_k \cdot \vec{E}) \left( \frac{-\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{ds}{|\vec{v}_k|} dE \quad (1.13)$$

Pour un métal  $\left( \frac{-\partial f_0}{\partial E} \right)$  n'a une valeur appréciable qu'au voisinage

de l'énergie de Fermi  $\mu_e$ . (figure 1.1)

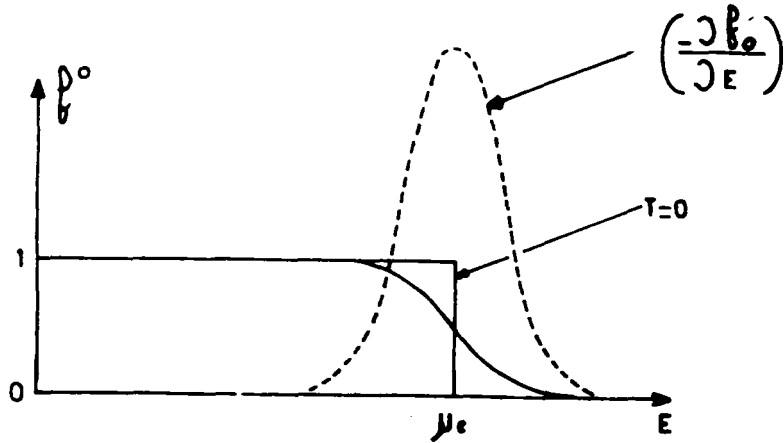


Figure 1.1

En première approximation, on peut donc remplacer cette dérivée par une distribution de Dirac  $\delta(E-\mu_e)$

$$\left(\frac{-\partial f_0}{\partial E}\right) = \delta(E-\mu_e) \quad (1.14)$$

D'après la propriété fondamentale de la distribution de Dirac  $\delta$

$$\int_0^{\infty} g(x) \delta(x-x') dx = g(x') \quad (1.15)$$

La densité de courant devient :

$$\vec{J} = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar} \int_{s.d.f} \tau \vec{v}_k \cdot (\vec{v}_k \cdot \vec{\mathcal{E}}) \frac{ds}{|\vec{v}_k|} \quad (1.16)$$

L'intégrale étant calculée sur la surface de Fermi ( $E=\mu_e$ ).

Pour un liquide isotrope et un champ électrique  $\vec{\mathcal{E}}$  dirigé suivant l'axe des x on peut écrire :

$$\vec{v}_k \cdot (\vec{v}_k \cdot \vec{\mathcal{E}}) = v_x^2 \vec{\mathcal{E}} = v^2 \vec{\mathcal{E}} / 3$$

D'où :

$$\vec{J} = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \int_{s.d.f} \tau v \cdot \vec{\mathcal{E}} ds \quad (1.17)$$

La conductivité s'écrit, en mettant  $\vec{J}$  sous la forme classique

$$\vec{J} = \sigma \vec{\mathcal{E}} \quad (1.18)$$

Il vient

$$\sigma = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \int_{s.d.f} \tau v ds \quad (1.19)$$

qui devient pour un métal liquide possédant une surface de Fermi sphérique :

$$\sigma = \frac{kf^3 \cdot e^2 \mathcal{C}}{3\pi^3 m} \quad (1.20)$$

$kf$  est le rayon de la sphère de Fermi.

#### 1.4. CALCUL DU TEMPS DE RELAXATION

-----

Le terme de collision  $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$  peut s'exprimer à l'aide de la probabilité de transition  $P(\vec{k}, \vec{k}')$  par unité de temps pour qu'un électron occupant l'état  $\vec{k}$  soit diffusé dans l'état  $\vec{k}'$ , initialement vide.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int f_{\vec{k}'} \cdot P(\vec{k}', \vec{k}) (1-f_{\vec{k}}) - P(\vec{k}, \vec{k}') f_{\vec{k}} (1-f_{\vec{k}'}) d^3k' \quad (1.21)$$

Pour les collisions parfaitement élastiques on a  $P(\vec{k}, \vec{k}') = P(\vec{k}', \vec{k})$  et l'équation (1.21) se réduit à :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int P(\vec{k}, \vec{k}') (g_{\vec{k}} - g_{\vec{k}'}) d^3k' \quad (1.22)$$

Ce qui donne :

$$1/\tau = 2\pi \int (1 - k'_x/k_x) P(\vec{k}', \vec{k}) ds' \quad (1.23)$$

s.d.f.

La figure 1.2 indique les notations employées pour décrire la diffusion

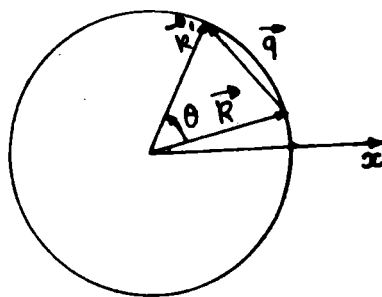


Figure 1.2

Les propriétés de transport électronique ne sont concernées que par les diffusions pour lesquelles  $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = kf$

$P(\vec{k}, \vec{k}')$  ne dépend donc que de  $\theta$ , angle entre  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$ .  
L'équation (1.23) peut aussi s'écrire :

$$1/\tau = 2 \int_0^\pi p(\theta) (1 - \cos\theta) k'^2 \sin^2\theta \, d\theta \quad (1.24)$$

La probabilité de transition par unité de temps est calculée dans le cadre de la théorie des perturbations dépendantes du temps (Messiah [5] Ch. XVII.4 ou COHEN et al [6] Ch. XIII C). Compte tenu du fait que dans un liquide la surface de Fermi est une sphère, on a finalement :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_f m}{2\pi\hbar^3} \Omega \int_0^\pi |\langle \vec{k} + \vec{q} | U | \vec{k} \rangle|^2 (1 - \cos\theta) \sin\theta \, d\theta \quad (1.25)$$

ou  $\langle \vec{k} + \vec{q} | U | \vec{k} \rangle$  est l'élément de matrice du potentiel diffusant entre les états  $|\vec{k}\rangle$  et  $|\vec{k}'\rangle = |\vec{k} + \vec{q}\rangle$  (cf. figure 1.2).

(1.25) peut s'écrire aussi :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_f m}{\pi\hbar^3} \Omega \int_0^\pi |\langle \vec{k} + \vec{q} | U | \vec{k} \rangle|^2 4(q/2k_f)^2 d(q/2k_f) \quad (1.26)$$

## 1.5. MODELE DES ELECTRONS PRESQUE LIBRES

Les propriétés de transport électronique des métaux liquides ont été interprétées par Ziman, pour les métaux monovalents [7] et Bradley, Faber, Wilson et Ziman, pour les métaux polyvalents [8], dans le cadre d'un modèle d'électrons presque libres.

### 1.5.1. CALCUL DE LA RESISTIVITE

L'élément de matrice  $\langle \vec{k}' | U | \vec{k} \rangle$  est difficile à calculer dans le cas où  $U$  est le vrai potentiel et où  $|\vec{k}'\rangle$  et  $|\vec{k}\rangle$  sont les vraies fonctions d'onde des électrons. L'introduction de la notion de pseudopotentiel (qui sera discutée au 1.7.1) va permettre de résoudre ce problème.

L'élément de matrice s'écrit :

$$\langle \vec{k}' | U | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int \exp-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r} U(\vec{r}) \, d^3\vec{r} \quad (1.27)$$

Dans le cas où  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$  appartiennent à la surface de Fermi (Figure 1.2) le vecteur d'onde  $|\vec{q}|$  variera de 0 à  $2k_f$ . En fait  $U(\vec{r})$ , potentiel total peut être développé en une somme de



potentiels centrés sur les sites ioniques  $\vec{R}_j$ .

$$U(\vec{r}) = \sum_j u(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (1.28)$$

Il est alors possible de factoriser l'élément de matrice :

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} + \vec{q} | U | \vec{k} \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int \exp(i(\vec{q} + \vec{k}) \cdot \vec{r}) U(\vec{r} - \vec{R}_j) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d^3\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_j \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j) \int \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_j)) u(\vec{r} - \vec{R}_j) d^3\vec{r} \end{aligned} \quad (1.29)$$

L'élément de matrice  $\langle \vec{k}' | U | \vec{k} \rangle$  devient :  $u(\vec{q}) \frac{1}{N} \sum_j \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j)$

$$\text{avec} \quad u(\vec{q}) = \frac{N}{\Omega} \int \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_j)) u(\vec{r} - \vec{R}_j) d^3\vec{r} \quad (1.30)$$

c'est la transformée de Fourier du potentiel dû à un ion .  $N$  est le nombre d'ions dans le volume  $\Omega$ .

On appelle facteur de structure le terme

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_j \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j) \quad (1.31)$$

On définit la fonction d'interférence par :

$$a(\vec{q}) = N |S(\vec{q})|^2, \quad a(\vec{q}) = \frac{|\sum_j \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j)|^2}{N} \quad (1.32)$$

Le carré de l'élément de matrice de l'équation (1.26) s'écrit :

$$|\langle \vec{k} + \vec{q} | U | \vec{k} \rangle|^2 = a(\vec{q}) |u(\vec{q})|^2 / N \quad (1.33)$$

La résistivité électrique est définie par :

$$\rho = 1/\sigma \quad (1.34)$$

En rapprochant les relations (1.20), (1.26) et (1.34) on obtient

$$\rho = \frac{3\pi m^2}{k f^2 e^2 \hbar^3} \frac{\Omega}{N} \int_0^1 a(\vec{q}) u^2(\vec{q}) 4(\vec{q}/2k f)^3 d(\vec{q}/2k f) \quad (1.35)$$

Cette expression est très importante dans la mesure où elle permet d'exprimer la résistivité en fonction de 2 grandeurs, la fonction d'interférence et le facteur de forme. La fonction d'interférence  $a(\vec{q})$  peut être obtenue expérimentalement par une expérience de diffraction de rayons X, de neutrons ou même d'électrons. Le facteur de forme  $u(\vec{q})$  caractérise le "pouvoir diffractant" de chaque ion. Il est propre à la particule qui est diffusée (électron, neutron, rayon X) et est fonction de leur énergie. L'allure générale de ces fonctions est représentée sur la figure 1.3.

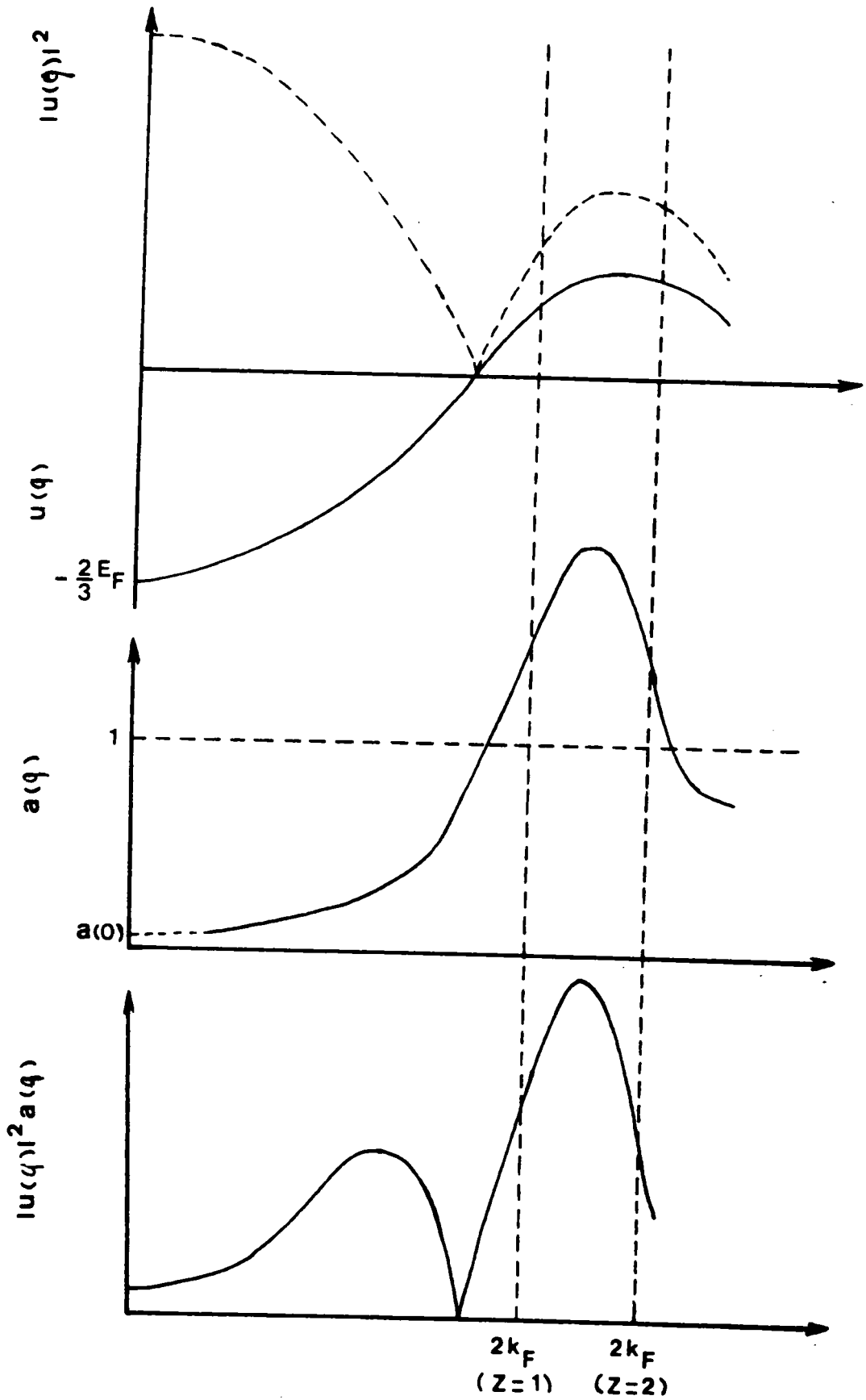


Figure 1.3 Allure générale du facteur de forme, de la fonction d'interférence et du produit  $|u(q)|^2 a(q)$ .

1.5.2. CALCUL DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE

L'introduction des coefficients de transport généralisés (Ziman chap. 7) conduit à l'expression du pouvoir thermoélectrique en fonction de la conductivité électrique.

$$S = \frac{\pi^2 K b^2 T}{3 e} \left( \frac{\partial \log \rho(E)}{\partial E} \right)_{E=\mu_e=Ef} \quad (1.36)$$

Ef est l'énergie de Fermi. On peut écrire aussi :

$$S = \frac{-\pi^2 K b^2 T}{3 |e| Ef} X \quad (1.37)$$

ou X est le paramètre thermoélectrique (sans dimension) défini par

$$X = - \left( \frac{\partial \log \rho}{\partial \log E} \right)_{Ef} = - \frac{Ef}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial E} \right)_{Ef} \quad (1.38)$$

ou encore :

$$X = \frac{-1}{2} \left( k \frac{\partial \log \rho}{\partial k} \right)_{kf} = \frac{-1}{2} \left( \frac{k}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial k} \right)_{kf} \quad (1.39)$$

Pour calculer le paramètre thermoélectrique il faut exprimer (1.35) en fonction de k ou de E.

$$\rho(k) = \frac{3 \pi m^2}{\hbar^3 e^2 16 k^6 N} \int_0^{2k} 4 u^2(q, k) a(q) q^3 dq \quad (1.40)$$

Dérivons par rapport à k, on a :

$$\frac{d}{dk} \int_0^{2k} f(q, k) dq = 2f(2k, k) + \int_0^{2k} \frac{d}{dk} f(q, k) dq \quad (1.41)$$

D'après (1.39) on a :

$$\log \rho = C - 6 \log k + \log \int_0^{2k} u^2(q, k) a(q) q^3 dq \quad (1.42)$$

Pour calculer (1.39), on dérive (1.42) par rapport à k et on prend la valeur en kf. Le paramètre thermoélectrique s'écrit :

$$X = 3 - 2p - r/2 \quad (1.43)$$

Les coefficients p et r sont donnés par :

$$p = u^2(2kf, kf) a(2kf) / I$$

$$r = 2kf / I \cdot \int_0^{2k} a(q) u(q, kf) \left( \frac{\partial u(q, kf)}{\partial k} \right)_{kf} (q/2kf)^3 d(q/2kf) \quad (1.44)$$

Avec 
$$I = 4 \int_0^{2k} a(q) u^2(q, kf) (q/2kf)^3 d(q/2kf)$$

Pour des électrons libres, les termes  $p$  et  $r$  disparaissent et le paramètre thermoélectrique  $X$  est égal à 3 ce qui donne pour  $S$  des valeurs négatives dont l'ordre de grandeur est de quelques  $\mu\text{V}/\text{C}$ . Le terme  $p$ , toujours positif est lié à la valeur de la fonction  $|u(q)|^2 a(q)$  en  $q = 2kf$ . Le terme  $r$  est le terme de non localité ou (et) de dépendance en énergie du pseudopotentiel. Le signe du pouvoir thermoélectrique dépend de l'importance relative des termes  $2p + r/2$  par rapport à 3.

### 1.6. LA FONCTION D'INTERFERENCE

-----

C'est l'image de la structure du métal. Elle est reliée par une transformée de Fourier à la fonction de distribution radiale  $g(r)$  qui caractérise la position des atomes les uns par rapport aux autres. On accède expérimentalement à la fonction d'interférence par des mesures de diffraction de rayons X ou de neutrons. La diffraction des rayons X et des neutrons dépend aussi (comme pour les électrons) d'un facteur de structure et d'un facteur de forme appelé facteur de diffusion atomique (Waseda [9] ch. 1.2). La fonction d'interférence est en principe commune aux trois types d'expériences (diffraction de rayons X, de neutrons ou d'électrons).

Les facteurs de diffusion atomique pour les rayons X et les neutrons sont communs, on peut en conséquent déduire la fonction d'interférence expérimentale et l'utiliser dans l'expression (1.35) de la résistivité.

La fonction de distribution radiale (ou fonction de corrélation de paire)  $g(r)$  peut être définie comme égale au rapport  $\rho(r)/\rho_0$  entre la densité atomique locale  $\rho(r)$  à la distance  $r$  d'un atome origine du liquide et la densité moyenne  $\rho_0 = N/\Omega = 1/\Omega_0$ .  $g(r)$  prend la valeur 1 aux grands  $r$ .

$$(a(q)-1) = \rho_0 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (g(r)-1) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (1.45)$$

et par transformée de Fourier inverse on a :

$$(g(r)-1) = \frac{1}{8\pi^3 \rho_0} \int_0^{\infty} 4\pi q^2 (a(q)-1) \frac{\sin qr}{qr} dq \quad (1.46)$$

La fonction d'interférence obtenue à partir de mesures de diffractions est rarement disponible dans l'alliage. On est ainsi amené à utiliser des modèles théoriques. Plusieurs approximations de la théorie des liquides relient par des équations intégrales la fonction de distribution de paire  $g(r)$  au potentiel interionique  $\varnothing(r)$ . Parmi ces approximations, citons celle de Percus-Yevick [10], les expressions de la fonction d'interférence ont été établies par Ashcroft et Lekner [11] pour les métaux liquides et par Ashcroft et Langreth [12] pour les alliages. Le potentiel de paire  $\varnothing(r)$  est caractérisé par :

$$\begin{aligned} \varnothing(r) &= +\infty & \text{pour } r < \sigma \\ \varnothing(r) &= 0 & \text{pour } r > \sigma \end{aligned} \quad (1.47)$$

où  $\sigma$  est le "diamètre des sphères dures". Il est relié au taux d'empilement ou compacité par :

$$\eta = \sigma^3 \pi / 6 \Omega_0 \quad (1.48)$$

où  $\Omega_0$  est le volume atomique.

Pour de faibles valeurs de  $q$ , la fonction d'interférence est difficile à obtenir expérimentalement (il faut réaliser des expériences de diffractions aux petits angles). La valeur de la fonction d'interférence pour  $q = 0$  est une mesure des fluctuations du nombre d'atomes contenus dans un volume donné. Or ces fluctuations sont reliées au coefficient de compressibilité isotherme  $X$ . On obtient ainsi une relation entre  $a(0)$  et  $X$  [13]

$$a(0) = \frac{N}{\Omega} K_b T X \quad (1.49)$$

La connaissance de la compressibilité isotherme qui est faible pour les liquides permet d'extrapoler la forme de  $a(q)$  aux petits angles. Dans le cadre du modèle des sphères dures  $a(0)$  peut être relié aux taux d'empilement par :

$$a(0) = (1-n)^4 / (1+2n)^2 \quad (1.50)$$

## 1.7. LE FACTEUR DE FORME

-----

### 1.7.1. NOTION DE PSEUDOPOTENTIEL DANS UN METAL

-----

Dans un métal, chaque ion chargé positivement est immergé dans un gaz d'électrons de conduction qui se

distribuent de manière à former un nuage qui écranterait l'ion. Pour un échantillon métallique à  $N$  ions et  $NZ$  électrons libres, l'équation de Schroedinger qui décrit le système prend en compte l'énergie cinétique de tous ces électrons et ions et les interactions entre ces particules. Pour trouver une solution à cette équation, il est indispensable de réduire ce système de particules en interactions à un système de particules indépendantes. La fonction d'onde du système devra se présenter sous la forme du produit des fonctions d'ondes de toutes les particules. L'énergie totale du système sera la somme des énergies de toutes les particules. Mais ceci est extrêmement compliqué et il est nécessaire de faire plusieurs approximations (Harrison [14] , Shaw [15].)

- L'approximation de Born-Oppenheimer, appelée aussi approximation adiabatique consiste à supposer que les ions sont immobiles. L'équation de Schroedinger est donc séparée en deux équations, l'une pour les électrons et l'autre pour les ions.

- L'approximation du champ autocohérent qui consiste à remplacer l'interaction entre les électrons par un potentiel représentant une sorte d'interaction moyenne.

Avec ces approximations, on arrive à un système d'équations indépendantes à un seul électron du type :

$$(T + V_0 + V_e) |\psi_k\rangle = E_k |\psi_k\rangle \quad (1.51)$$

$|\psi_k\rangle$  est la fonction d'onde d'un électron de vecteur d'onde  $k$ .  $V_0$  est l'interaction entre l'électron et l'ensemble des ions.  $V_e$  est le potentiel auto-cohérent dû à tous les autres électrons de conduction.  $E_k$  est l'énergie d'un électron dans l'état  $k$ . Malgré ces approximations, l'équation (1.51) est encore difficile à résoudre. En effet, le potentiel  $V_0$  est profond au voisinage immédiat des ions et ne peut être traité en perturbation. La fonction d'onde électronique  $|\psi_k\rangle$  oscille rapidement dans cette région du fait de la forte attraction du potentiel. La théorie des pseudopotentiels consiste à remplacer le potentiel réel  $V_0$  profond par un pseudopotentiel nu  $W_0$  peu profond pour pouvoir appliquer la théorie des perturbations. Cela veut dire que la "pseudo fonction d'onde"

$|\chi_k\rangle$  associée à  $W_0$  variera d'une manière plus douce dans la région du coeur ionique (Figure 1.4).

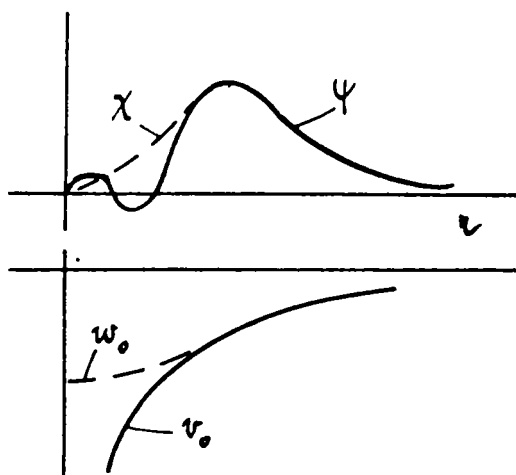


Figure 1.4

Cependant  $W$  et  $V$  doivent avoir le même spectre de valeurs propres  $E_k$ . L'équation (1.51) devient :

$$(T + W_0 + V_e)|\chi_k\rangle = E_k|\chi_k\rangle \quad (1.52)$$

Notons que le pseudopotentiel n'est pas unique. Dans la pratique la mise en oeuvre d'un pseudopotentiel n'est pas facile. On l'aborde en utilisant la méthode O.P.W.. Une autre approche consiste à introduire la notion de modèle de (pseudo) potentiel.

Pour conserver toute sa généralité et constituer une approche de type " Premier principe ", le modèle de pseudopotentiel doit être non local et dépendant de l'énergie. A titre d'exemple le modèle de Shaw [16] s'écrit :

$$W_0(r) = Z/r - \sum_{l=0}^L \phi(R_l(E)-r) [ A_l(E) + Z/r ] \hat{P}_l \quad (1.53)$$

$Z$  est le nombre d'électrons de valence.  $\phi$  est la fonction échelon et  $\hat{P}_l$  l'opérateur de projection.  $R_l(E)$  est relié à  $A_l(E)$  par la relation d'optimisation :

$$R_l(E) = Z/A_l(E)$$

La dépendance en énergie se traduit dans le fait que les paramètres  $A_l$  sont fonctions de l'énergie, la non localité par le fait qu'ils sont différents pour chaque valeur de  $l$ .

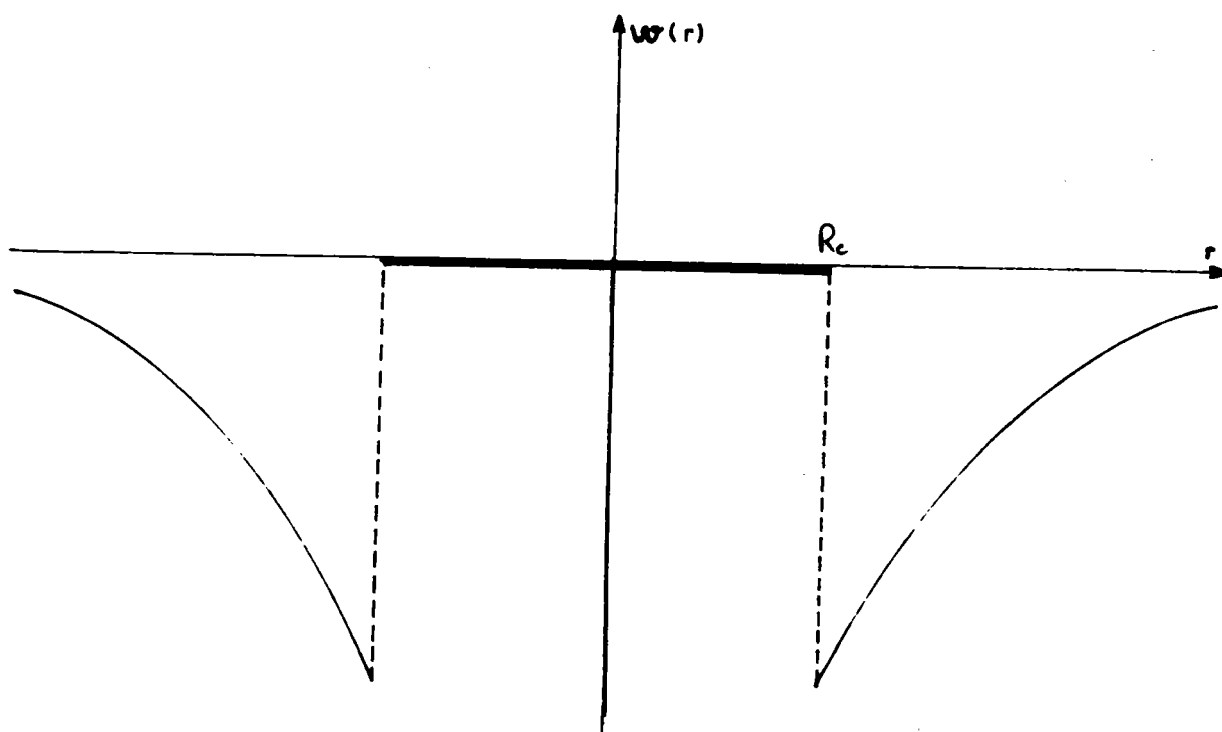


Figure 1.5 Le modèle de potentiel d'Ashcroft.

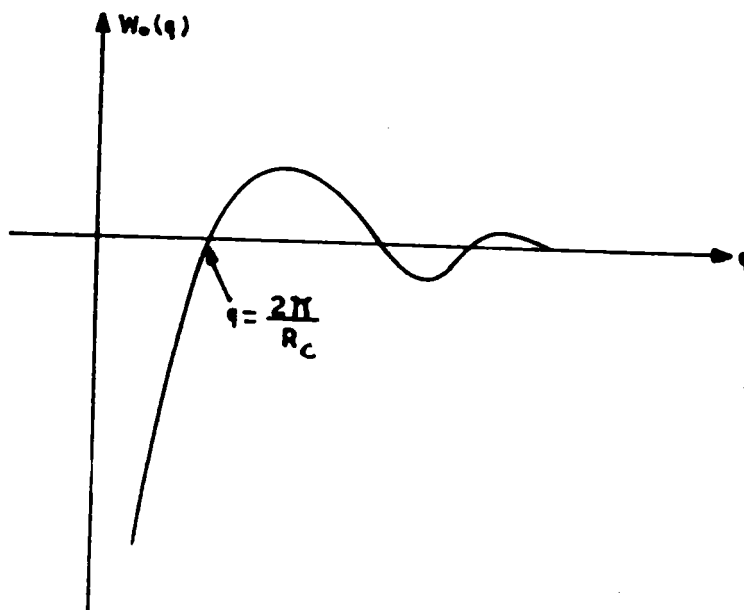


Figure 1.6 facteur de forme du modèle d'Ashcroft.



### 1.7.2. MODELES DE POTENTIELS LOCAUX

-----

Les modèles de potentiels les plus simples sont les potentiels locaux, ils peuvent être introduit de manière élémentaire de la façon suivante. Au voisinage d'un ion ponctuel, un électron de conduction ressent un potentiel qui est composé de :

- potentiel coulombien attractif produit par l'ion,  $-Ze^2/r$
- potentiel répulsif exercé par les électrons du coeur .
- potentiel additionnel, autocohérent, dû aux autres électrons de conduction répartis autour de l'ion et qui constituent un écran.

La représentation de deux premières contributions constitue "le modèle de potentiel nu" ou "non écranté" par opposition au "modèle de potentiel écranté" qui inclut également la 3<sup>ème</sup> contribution. Les formes les plus simples de potentiel nu, dans l'approximation locale s'écrivent :

$$W_0(r) = -A \quad \text{pour } r < R \quad (1.54)$$

$$W_0(r) = -Ze^2 / 4\pi\epsilon_r \quad \text{pour } r \gg R$$

Suivant la valeur de A on obtient le modèle de "Shaw local", de "Heine Abarenkov local" ou d'Ashcroft (A = 0). Une discussion de ces diverses formes de modèles à été faite par Shaw [17] (voir annexe).

Le modèle d'Ashcroft [18] pour lequel A = 0 (Figure 1.5) et qui peut être appelé "potentiel en coeur vide" (Empty Core Potential) est très souvent utilisé. L'expression analytique du facteur de forme non écranté calculé à partir de ce modèle est :

$$W_0(q) = - \frac{Ze^2 N}{\epsilon_0 q^2 \Omega} \cos(qR) \quad (1.55)$$

Sa représentation dans l'espace des q est donnée sur la figure 1.6. La prise en compte du potentiel dû aux autres électrons est faite simplement en divisant le facteur de forme non écranté par une fonction diélectrique statique  $\epsilon(q)$  (écrantage linéaire).

$$W(q) = W_0(q) / \epsilon(q) \quad (1.56)$$

La fonction diélectrique la plus simple qui néglige les effets d'échange et de corrélation entre les électrons, est la

fonction diélectrique de Hartree :

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{2me^2kf}{\hbar^2q^2} \left( 1 + \frac{4kf^2 - q^2}{4kf q} \log \left( \frac{2kf - |q|}{2kf + |q|} \right) \right) \quad (1.57)$$

On tient compte de ces effets à travers une fonction G(q). La fonction diélectrique devient :

$$\epsilon(q) = 1 + (1 - G(q)) \frac{Ks^2 f(q)}{q^2} \quad (1.58)$$

f(q) est la fonction de Lindhardt [19]

et  $Ks^2 = 4kf / \lambda_{ao}$  (ao = rayon de Bohr)

### 1.7.3. MODELES DE POTENTIELS NON LOCAUX

-----

Le problème se complique quand il s'agit d'un potentiel non local. Il a été traité pour la première fois par Animalu et Heine [20]. Le facteur de forme dans ce cas est fonction de  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$ , vecteurs d'onde de l'électron avant et après diffusion alors que le facteur de forme d'un potentiel local ne dépend que de  $\vec{q}$  : vecteur de diffusion. Le facteur de forme de l'ion est donné par :

$$U^{nu}(\vec{q}, \vec{k}, \vec{k}') = W_0(\vec{q}) + f(\vec{q}, \vec{k}, \vec{k}') \quad (1.59)$$

$W_0(q)$  et  $f(q, k, k')$  sont respectivement les parties locale et non locale du facteur de forme de l'ion nu.

Cependant dans le cas d'un potentiel non local, la complication essentielle provient du fait que l'on ne peut plus obtenir un facteur de forme en divisant par la fonction diélectrique statique. Le facteur de forme écranté s'écrit maintenant :

$$U^{\text{écranté}}(\vec{q}, \vec{k}, \vec{k}') = W_0(\vec{q}) / \epsilon(\vec{q}) + f(\vec{q}, \vec{k}, \vec{k}') + g(\vec{q}) \quad (1.60)$$

ou  $g(\vec{q})$  est le terme d'écrantage de la partie non locale. Ce dernier terme ne peut être obtenu que numériquement.

### 1.8. LA DEPENDANCE EN TEMPERATURE DE LA RESISTIVITE

-----

La théorie de Ziman permet d'expliquer qualitativement la dépendance en température de la résistivité d'un métal, par examen du comportement des termes formant la formule (1.35).

L'effet prépondérant provient de la variation de la fonction d'interférence  $a(q)$  avec la température. La limite d'intégration de la résistivité  $2kf$  est proportionnelle à  $Z^{1/3}$ , ou  $Z$  est la valence du métal. La contribution à la résistivité de la région où se situe le premier pic de la fonction d'interférence est forte car pondérée par  $q^3$ . or quand la température augmente, la valeur de  $a(q)$  se rapproche de l'unité (Figure 1.7). Ceci explique par exemple le coefficient de température négatif du zinc liquide. Gasser [21] a discuté la dépendance en température de la fonction d'interférence dans le cadre du modèle de sphères dures. Dans les calculs qui vont suivre, nous avons utilisé l'expression du taux d'empilement de Waseda [9]

$$\eta(T) = A \exp(-BT) \quad (1.61)$$

pour calculer à chaque température le diamètre de sphère dure du métal pur qui sera maintenu constant pour les alliages.  $A$  et  $B$  sont des coefficients tabulés dans le livre de Waseda [9].

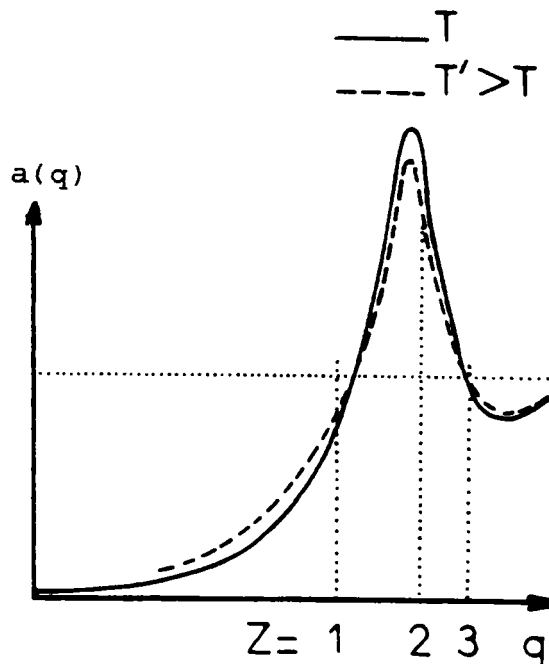


Figure 1.7 Variation de la fonction d'interférence avec la température.

### 1.9. CAS DES ALLIAGES BINAIRES LIQUIDES

-----

Lorsque l'on constitue un alliage, il faut décrire sa structure avec trois fonctions de corrélation de paires partielles  $g_{11}(r)$ ,  $g_{22}(r)$  et  $g_{12}(r)$  ( $= g_{21}(r)$ ). Chacun des 2 types d'ions est caractérisé par un facteur de forme dans l'alliage (différent en toute rigueur de celui des métaux purs car les paramètres des pseudopotentiels dépendent de l'énergie).

#### 1.9.1. FORMALISME DE FABER-ZIMAN ET ASHCROFT-LANGRETH

-----

La structure de l'alliage est déterminée par trois fonctions d'interférence partielles indépendantes. Faber et Ziman[22] montrent que la quantité  $|u(q)|^2 a(q)$  qui intervient dans (1.35) et (1.44) devient dans le cas d'un alliage binaire

$$\left\{ x_1 \left( u_1^2 + u_1^2 (a_{11} - 1) x_1 + x_2 (a_{12} - 1) u_1 u_2 \right) + x_2 \left( u_2^2 + u_2^2 (a_{22} - 1) x_2 + x_1 (a_{12} - 1) u_1 u_2 \right) \right\} \quad (1.62)$$

Les  $a_{\alpha\beta}(q)$  ( $\alpha, \beta = 1$  ou  $2$ ) sont des fonctions d'interférence partielles définies de manière analogue à  $a(q)$  (expression 1.45).  $x_1$  et  $x_2$  sont les concentrations atomiques des espèces 1 et 2.

Un deuxième ensemble de fonctions d'interférences partielles  $S_{\alpha\beta}$  a été introduit par Ashcroft et Langreth [12]. Ces fonctions d'interférences sont reliées à celles de Faber-Ziman par la relation

$$S_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + (x_\alpha x_\beta)^{1/2} (a_{\alpha\beta} - 1) \quad (1.63)$$

#### 1.9.2. FORMALISME DE BHATIA-THORNTON

-----

Un nouvel ensemble de facteurs de structure ( $S_{nn}, S_{nc}, S_{cc}$ ) à été introduit par Bhatia et Thornton [23] en 1970, qui permet de dissocier l'ordre topologique de l'ordre chimique local.  $S_{nn}$  traduit les corrélations de densité de particules et décrit l'ordre topologique dans l'alliage liquide.  $S_{cc}$  mesure les corrélations de concentration, donc l'ordre chimique local. Le dernier facteur  $S_{nc}$  est un couplage des 2 types d'ordre. Dans le cas des alliages de substitution, la permutation de 2 atomes d'espèces différentes change la concentration locale

mais ne modifie pas la densité locale. Donc dans ce cas  $S_{nc}(q)$  est nulle quelque soit  $q$ , car il n'y a pas de corrélation entre la densité et la concentration.

Soit un alliage binaire composé de  $N_0$  atomes occupant un volume total  $V_0$ . Le nombre d'atomes d'espèce  $i$  est noté  $N_{oi}$  ( $i = 1$  ou  $2$ ). Si on considère un sous-système de volume  $V$  (constant) petit devant  $V_0$ , comportant  $N_i$  atomes d'espèce  $i$ . Le nombre total étant  $N = N_1 + N_2$ . Les nombres d'atomes  $N$ ,  $N_1$  et  $N_2$  sont variables et leurs valeurs moyennes sont notées  $\bar{N}$ ,  $\bar{N}_1$ ,  $\bar{N}_2$ . Les densités (nombre d'atomes par unité de volume) moyennes sont données par :

$$\bar{n}_i = N_{oi}/V_0 = \bar{N}_i/V$$

et les concentrations moyennes sont :

$$\bar{c}_i = N_{oi}/N_0 = \bar{N}_i/V$$

Les fonctions  $S_{nn}, S_{nc}, S_{cc}$  sont définies par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} S_{nn}(q) &= \langle N^*(q)N(q) \rangle / \bar{N} \\ S_{nc}(q) &= \text{Re} \langle N^*(q)C(q) \rangle \\ S_{cc}(q) &= \bar{N} \langle C^*(q)C(q) \rangle \end{aligned} \quad (1.64)$$

$N(q)$  et  $C(q)$  sont respectivement les transformées de Fourier des écarts à la densité moyenne  $\delta n(r)$  et à la concentration moyenne  $\delta c(r)$ .

$$\begin{aligned} \delta n(r) &= n(r) - \bar{n}(r) \\ \delta c(r) &= V [(1-c) \delta n_1(r) - c \delta n_2(r)] / \bar{N} \\ N(q) &= \text{T.F} [\delta n(r)] = N_1(q) + N_2(q) \\ C(q) &= [(1-c)N_1(q) - cN_2(q)] / N \end{aligned} \quad (1.65)$$

Avec  $c = c_1$ . Les facteurs de structures partiels de Bhatia-Thornton sont reliés aux  $a_{\alpha\beta}$  de Faber Ziman par les relations :

$$\begin{aligned} S_{nn}(q) &= x_1^2 a_{11} + x_2^2 a_{22} + 2x_1 x_2 a_{12} \\ S_{nc}(q) &= x_1 x_2 [x_1 (a_{11} - a_{12}) - x_2 (a_{22} - a_{12})] \\ S_{cc}(q) &= x_1 x_2 [1 + x_1 x_2 (a_{11} + a_{22} - 2a_{12})] \end{aligned} \quad (1.66)$$

Les limites de  $S_{nn}, S_{nc}$  et  $S_{cc}$  sont déduites de l'expression (1.64)

$$\begin{aligned} S_{nn}(0) &= \langle (\Delta N)^2 \rangle / \bar{N} \\ S_{nc}(0) &= \langle \Delta N \Delta C \rangle \\ S_{cc}(0) &= \bar{N} \langle (\Delta C)^2 \rangle \end{aligned} \quad (1.67)$$

ou  $\langle (\Delta N)^2 \rangle$  et  $\langle (\Delta C)^2 \rangle$  sont les fluctuations moyennes

respectivement du nombre de particules dans le volume V et de la concentration et  $\langle \Delta C \Delta N \rangle$  la corrélation entre les 2 fluctuations  $\Delta N$  et  $\Delta C$ . Ces fluctuations peuvent s'exprimer à l'aide des grandeurs thermodynamiques de l'alliage comme l'ont montré Bhatia et Thornton:

$$\begin{aligned} S_{nn}(0) &= (\bar{N} K_b T X) / V + \delta^2 S_{cc}(0) \\ S_{nc}(0) &= - \delta S_{cc}(0) \end{aligned} \quad (1.68)$$

$$S_{cc}(0) = \bar{N} K_b T / (\partial^2 G / \partial c^2)_{T,P,N} = (1-c) / (\partial \ln a_1 / \partial c)_{T,P}$$

G est l'enthalpie libre de Gibbs et  $a_1$  est l'activité du composé 1 dans l'alliage ;  $\delta$  est le facteur de dilatation défini par

$$\delta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial C} \right) = \frac{V_1 - V_2}{c_1 V_1 + c_2 V_2} \quad (1.69)$$

$V_1$  et  $V_2$  sont les volumes molaires partiels des deux composés.  $S_{cc}(0)$  est obtenu à partir des déterminations de G en fonction de concentration.

#### 1.10. CAS DES METAUX NOBLES ET DE TRANSITION

-----

La théorie des pseudopotentiels développée précédemment ne peut pas s'appliquer simplement au cas des métaux nobles et de transition. En partant de la théorie des collisions, Ziman [24] a proposé une autre approche qui a été développée par Evans et al [25]. Dans cette approche, on remplace le carré du facteur de forme déduit du pseudopotentiel par le carré de l'élément de matrice t calculé à partir des déphasages. L'amplitude de diffusion en fonction des déphasages, dans le cadre de la diffusion d'une particule par un potentiel central est (Messiah ch.x et XIX [5]) :

$$t(k, k') = - \frac{2 \hbar^2}{\Omega_0 m (2mE)^{1/2}} \sum_l (2l+1) \sin \eta_l(E) \exp(i \eta_l(E)) \hat{P}_l(\cos \theta) \quad (1.70)$$

Les  $\eta_l$  sont les déphasages calculés à l'énergie E.  $\hat{P}_l$  est le polynome de Legendre de degré l. Les déphasages sont calculés par intégration numérique de l'équation de Schroedinger avec un potentiel de " muffin tin " construit suivant la méthode de Hermann Skilman [25]. Ils sont tirés de la littérature.

La résistivité exprimée en fonction de l'élément de la matrice t est

$$\rho = \frac{3 \pi \Omega_0}{e^2 \hbar v^2} \int_0^1 d(q/2kf) (q/2kf)^3 a(q) |t(q/2kf)|^2 \quad (1.71)$$

Dans le cas d'un alliage, il suffit de remplacer  $a(q) |t(q)|^2$  par une expression ( Dreirach et al [27]) similaire à (1.62)

## CHAPITRE II

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURE DE RESISTIVITE

---

### ET DE POUVOIR THERMOELECTRIQUE

---

#### 2.1. MESURE DE LA RESISTIVITE

---

##### 2.1.1. INTRODUCTION

---

Les études sur les métaux liquides posent de très nombreux problèmes technologiques. On peut citer :

- L'échantillon dans l'état liquide n'a pas de forme géométrique bien définie.
- L'utilisation des hautes températures qui pose des problèmes de résistance au choc thermique et surtout de tension de vapeur.
- Les matériaux constitutifs des cellules, qui deviennent conducteurs aux hautes températures.
- L'oxydation et, d'une manière générale, la très grande réactivité chimique. Le travail sous atmosphère neutre ou sous vide est indispensable et le choix des matériaux devient très critique.

Dans le cas de mesures de résistivité la géométrie de la cellule doit être strictement définie et le métal liquide doit être exempt de bulles. On s'assure qu'une distillation du constituant le plus volatil ne modifie pas la composition de l'alliage à l'étude.

Différentes cellules ont été mises au point, selon le domaine de température de l'échantillon. Les cellules en pyrex sont utilisables jusqu'à 550°C. Au delà, la silice a été employée. Sa limite d'utilisation est de l'ordre de 1250°C. L'alumine pure résiste jusqu'à 1800°C, mais la réalisation des pièces de forme pose des problèmes.

Le tungstène a été utilisé comme électrode de mesure car il ne se dissout pas dans les métaux liquides. Une pression de 2 à 5 bars est utilisée pour minimiser la vitesse de distillation.

## 2.1.2. METHODE DE MESURE

-----

Pour déterminer des résistivités de métaux liquides, on peut utiliser deux types de méthodes :

### 2.1.2.1. Méthode sans électrodes

-----

Le principe général de cette technique est le suivant : Un échantillon conducteur, soumis à un champ électromagnétique variable est le siège des courants induits tendant à s'opposer à la variation du flux. Cet effet est lié directement à la résistivité de l'échantillon et il peut être mesuré de différentes façons( pour plus de détails sur cette technique voir la thèse de Mayoufi [28]).

### 2.1.2.2. Méthodes avec des électrodes

-----

Cette technique a été retenue dans ce travail, elle est généralement plus précise et son principe est le suivant : L'échantillon liquide est introduit dans une cellule de mesure qui forme une géométrie bien choisie. On fait passer un courant constant dans le circuit, et on mesure la différence de potentiel aux bornes de l'échantillon. En appliquant la loi d'Ohm  $U = RI$ , on déduit la résistivité du métal liquide de la relation

$$\rho_m = R_m / C \quad (2.1)$$

Où C est une constante caractéristique de la forme géométrique de l'échantillon liquide ( $C = L/S$ , avec L la longueur de l'échantillon liquide et S sa section moyenne).  $R_m$  est la résistance du métal. La mesure de C est réalisée à l'aide d'un métal liquide dont la résistivité est bien connue (mercure).

Par rapport à la méthode sans électrodes, il est nécessaire de résoudre un problème supplémentaire, à savoir, la compatibilité chimique entre les électrodes, la cellule et le métal liquide.



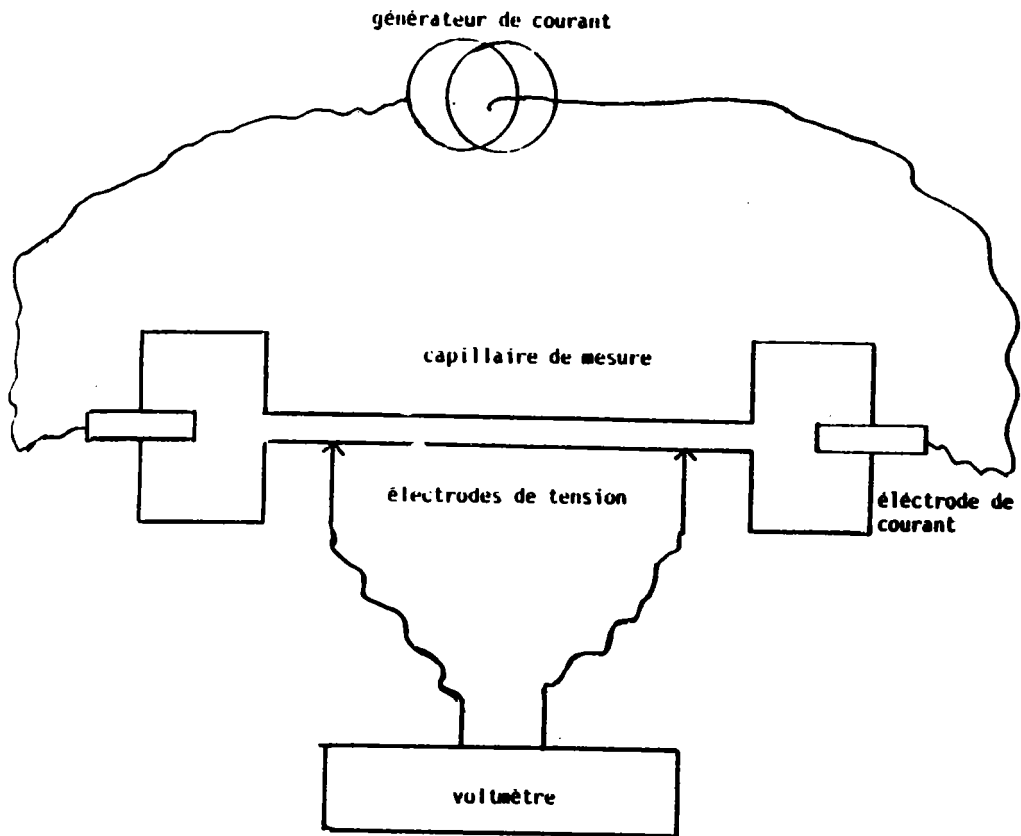


Figure 2.1 Principe de la mesure volt-ampéremètre à 4 fils.

### 2.1.3. PRINCIPE DE MESURE

-----

Le principe de la mesure repose sur une méthode volt-ampèremètre classique à quatre fils (figure 2.1). Le courant électrique est amené dans une zone où la section du conducteur est grande, tandis que les prises de potentiel se font le plus près possible du capillaire dont la section est beaucoup plus petite que celle des extrémités. L'échantillon métallique de résistance  $R_m$  est monté en série avec une résistance étalon à travers lesquels on fait passer un courant électrique  $I_m$ . On compare les différences de potentiels  $U_m$  et  $U_e$  aux bornes de  $R_m$  et  $R_e$ . Une fois  $R_e$  connu, on déduit la résistivité  $\rho_m$  du métal liquide de la relation :

$$\rho_m = R_m / C = U_m / I_m C \quad (2.2)$$

### 2.1.4. CELLULES DE MESURE

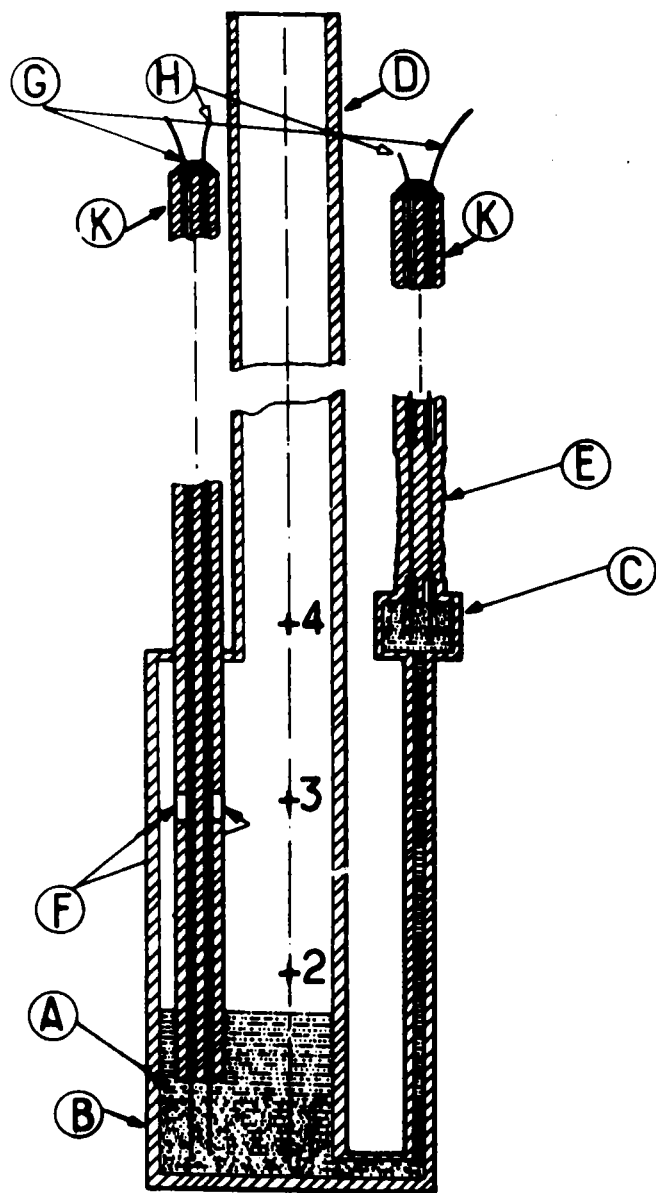
-----

#### 2.1.4.1. Description des cellules

-----

Depuis les travaux de Gasser [29] jusqu'à présent, les cellules de mesure de résistivité utilisées au laboratoire sont réalisées soit en silice fondue, soit en alumine. Mayoufi [28] a réalisé une étude bibliographique complète des différents types de cellules utilisées au laboratoire et ailleurs. La cellule que nous avons utilisé a été décrite par Gasser [21], elle est réalisée en silice fondue assemblée et soudée grâce à un micro chalumeau oxygène-acétylène.

La géométrie de la cellule est représentée sur la figure 2.2. Elle comporte un réservoir principal (B) (tube en silice de diamètre externe de 15 mm et de hauteur 70 mm), il est surmonté d'un tube en silice (D) ( $\varnothing = 10$  mm) sortant du four et permettant de faire le vide dans la cellule ou d'appliquer une pression de gaz neutre. Ce tube sert également à modifier la composition de l'alliage en cours de manipulation. Le réservoir principal est relié à un réservoir secondaire (C) plus petit ( $\varnothing = 8$  mm,  $h = 20$  mm) par l'intermédiaire d'un tube capillaire de diamètre interne 1 mm qui constitue l'éprouvette de mesure.



- A) METAL LIQUIDE
  - B) RESERVOIR PRINCIPAL
  - C) RESERVOIR SECONDAIRE
  - D) TUBE EN SILICE PERMETTANT D'AJOUTER DU METAL, DE FAIRE LE VIDE OU D'APPLIQUER LA PRESSION
  - E) SCELLEMENT DU TUBE EN SILICE
  - F) TROU DANS LE BIFILAIRE POUR EVITER LA REMONTEE DU METAL DANS LE TUBE SOUS L'EFFET DE LA PRESSION
  - G) ELECTRODES DE COURANT
  - H) ELECTRODES DE POTENTIEL
  - K) TUBES BIFILAIRES
- 1.2.3.4 POSITIONS DES THERMOCOUPLES FIXES A LA CELLULE

Figure 2.2 Cellule en quartz pour la mesure de la résistivité.

Les électrodes en tungstène (G) et (H) sont contenues dans deux tubes bifilaires (K) et pénètrent dans les réservoirs. Du côté du réservoir secondaire, le scellement (E) est effectué sur une longueur de 30 mm en chauffant la silice, la cellule étant sous vide. Le bifilaire amenant les électrodes dans le réservoir principal est percé d'un trou (F) de façon à ce que le liquide n'y remonte pas lorsque la pression est appliquée. Les extrémités des tubes bifilaires en silice (situé hors du four) sont rendues étanches au moyen d'une résine époxy (araldite) conservant ses qualités jusqu'à 200°C.

Le métal est introduit par le tube (D) grâce à un dispositif de rajout de métal représenté sur la figure 2.3. Jusqu'à la fusion du métal, la cellule est soigneusement dégazée par pompage. Lorsque le métal est devenu liquide, l'application d'une pression d'argon dans le tube (D) entraîne le remplissage du capillaire et du réservoir secondaire. Si au cours de la manipulation, une variation de pression entraîne la variation de la d.d.p aux bornes des électrodes de tension, cela signifie qu'il y a présence de bulles dans le capillaire et les mesures sont faussées. Pour éliminer ces bulles, il suffit de faire une série d'opérations vide-pression pour vider et remplir à nouveau le réservoir secondaire et le capillaire.

#### 2.1.4.2. Détermination de la constante de cellule et sa ----- variation avec la température -----

La détermination de la résistivité du métal est conditionnée par la connaissance précise de la géométrie de la cellule. Or l'incertitude sur le diamètre intérieur du capillaire et sur la position des électrodes dans les réservoirs nous conduit à déterminer la constante des cellules  $C = L/S$  par une procédure d'étalonnage. L'étalonnage se fait à température ambiante avec du mercure trois fois distillé et ceci pour des raisons suivantes :

- Le mercure est liquide à température ambiante.
- La résistivité du mercure est connue avec précision. Elle est reportée dans "Pascal" [30] et suit la loi :

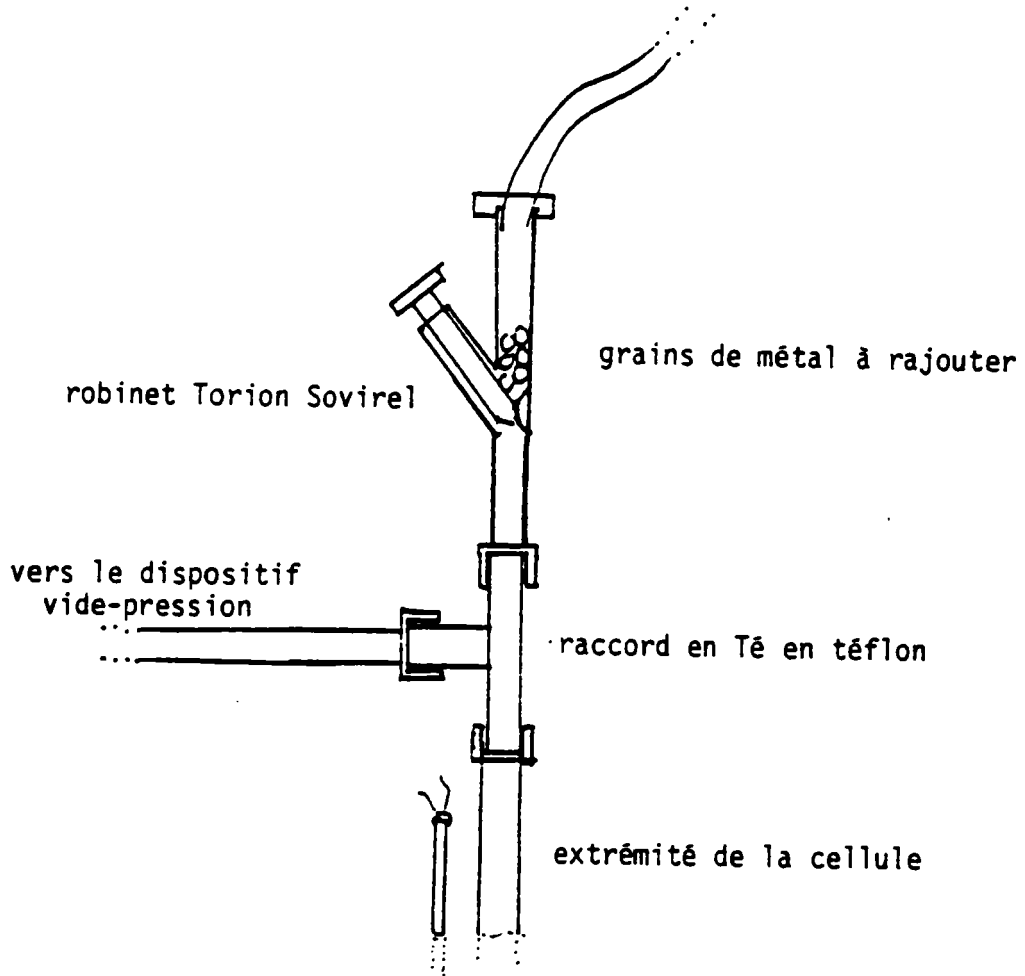


Figure 2.3 Dispositif de rajout de métal.

$$\rho_{Hg} = \rho_0 ( 1 + 0,8862 \cdot 10^{-3} T + 1,1057 \cdot 10^{-6} T^2 ) \quad (2.3)$$

avec  $\rho_0 = 94,0733$  la résistivité du mercure à 0°C. et T est en °C.

- Le mercure a une température d'ébullition de 357°C et une tension de vapeur élevée. Il peut être éliminé facilement de la cellule par distillation sous vide.

La constante de cellule variera en fonction de la température. Elle peut se calculer en tenant compte du coefficient de dilatation de la silice. La variation relative de la constante de cellule à partir de sa géométrie est :

$$\Delta C/C = \Delta S/S - \Delta l/l \text{ avec } \Delta S/S = 2 \Delta l/l = 2 \Delta r/r$$

d'où  $\Delta C/C = \Delta r/r$

A 1000°C, le coefficient de dilatation linéaire du quartz est de l'ordre de  $6 \cdot 10^{-7}$  C. L'erreur sur la résistivité est de l'ordre de 0,066 % pour le quartz à 1100°C. On négligera l'effet de la dilatation de la cellule dans le calcul de la résistivité.

Remarque :

-----

Après l'étalonnage, le mercure doit être soigneusement éliminé. Ceci est obtenu, par distillation sous vide, en plaçant la cellule dans une étuve à 200°C pendant 24 heures au moins.

#### 2.1.5. CIRCUIT ELECTRIQUE DE MESURE

-----

Le principe de mesure qui repose sur la méthode volt-ampèremétrique à 4 fils, fait appel à des appareils classiques, mais de très haute précision et d'excellente stabilité en particulier thermique. L'ensemble des éléments du circuit électrique est représenté sur la figure 2.4. La différence de potentiel  $U_m$  du métal est mesurée par un voltmètre 120.000 points Hewlett Packard 3490 A dont la précision relative est de l'ordre de 0,01 % pour les mesures faites. L'impédance d'entrée de cet appareil est très grande et ne perturbe donc pas les lignes de courant. Le circuit est alimenté par un générateur de courant " General resistance DIAL DAS 86 " qui permet de régler le courant à  $10^{-6}$  près. Sa précision est de

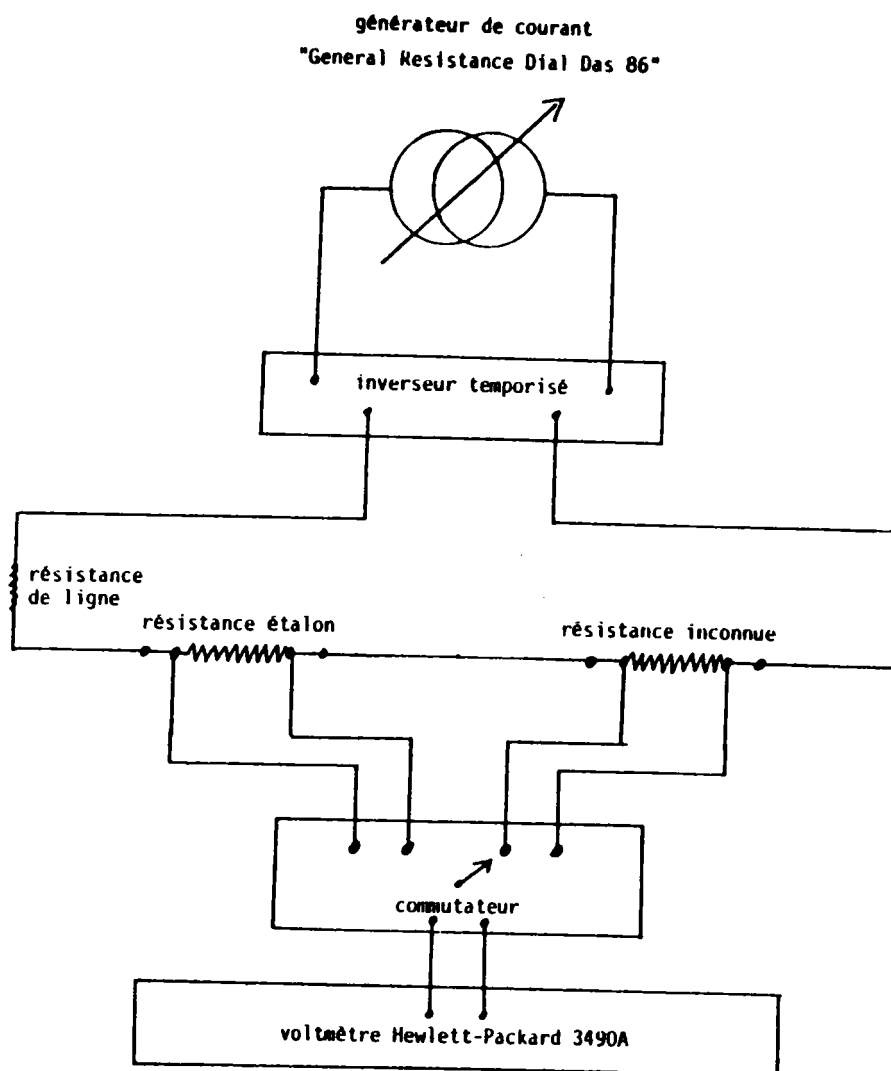


Figure 2.4 Circuit électrique de mesure de la résistivité.

l'ordre de 0,01 % et la stabilité en temps et en température est excellente. Pour les mesures, on utilise des courants suffisamment faibles pour ne pas élever la température du métal par effet Joule. La résistance étalon  $R_e$  est une résistance A.O.I.P. de 1 ohm à 20°C. Elle est insérée en série avec la résistance à mesurer et permet de contrôler au moyen d'un voltmètre le courant affiché sur le générateur de courant. Lors des mesures, des forces électromotrices parasites constantes résultant d'un effet thermoélectrique entre le métal liquide et l'électrode apparaissent dans le circuit. Pour les éliminer, un dispositif inverseur permet de changer le sens du courant continu dans le circuit.

#### 2.1.6. LE DISPOSITIF VIDE-PRESSION

-----

Le principe du dispositif est représenté sur la figure 2.5. Une pompe primaire permet d'obtenir un vide de l'ordre de  $10^2$  torr et d'amorcer une pompe secondaire (à diffusion) qui porte le vide à  $10^4$  torr. Une bouteille d'argon permet d'appliquer sur la cellule une pression allant jusqu'à 7 bars. Les circuits vide et pression aboutissent à un Té en Teflon qui présente alors une voie unique vers la cellule. Le raccordement est réalisé selon le schéma 2.3.

#### 2.1.7. LE FOUR

-----

Le four est vertical, il a une hauteur de 80 cm et un diamètre de 30 cm. Son schéma est représenté sur la figure 2.6 et comprend :

- Un tube central en sillimanite de diamètre interne de 80 mm, sur lequel est bobiné sur toute sa longueur un élément chauffant en "Kanthal Al" sous forme de bande de 5 mm de large.

- Un matériau (poudre de béton RI 30 dont la limite d'utilisation est de l'ordre de 1800°C) très réfractaire mais relativement peu isolant, abaisse la température radiale.

- Un deuxième tube en sillimanite sur lequel sont réalisés deux bobinages aux extrémités haute et basse uniquement sur une longueur de 25 cm. Il permet de compenser les pertes thermiques plus importantes au niveau de deux extrémités du four.



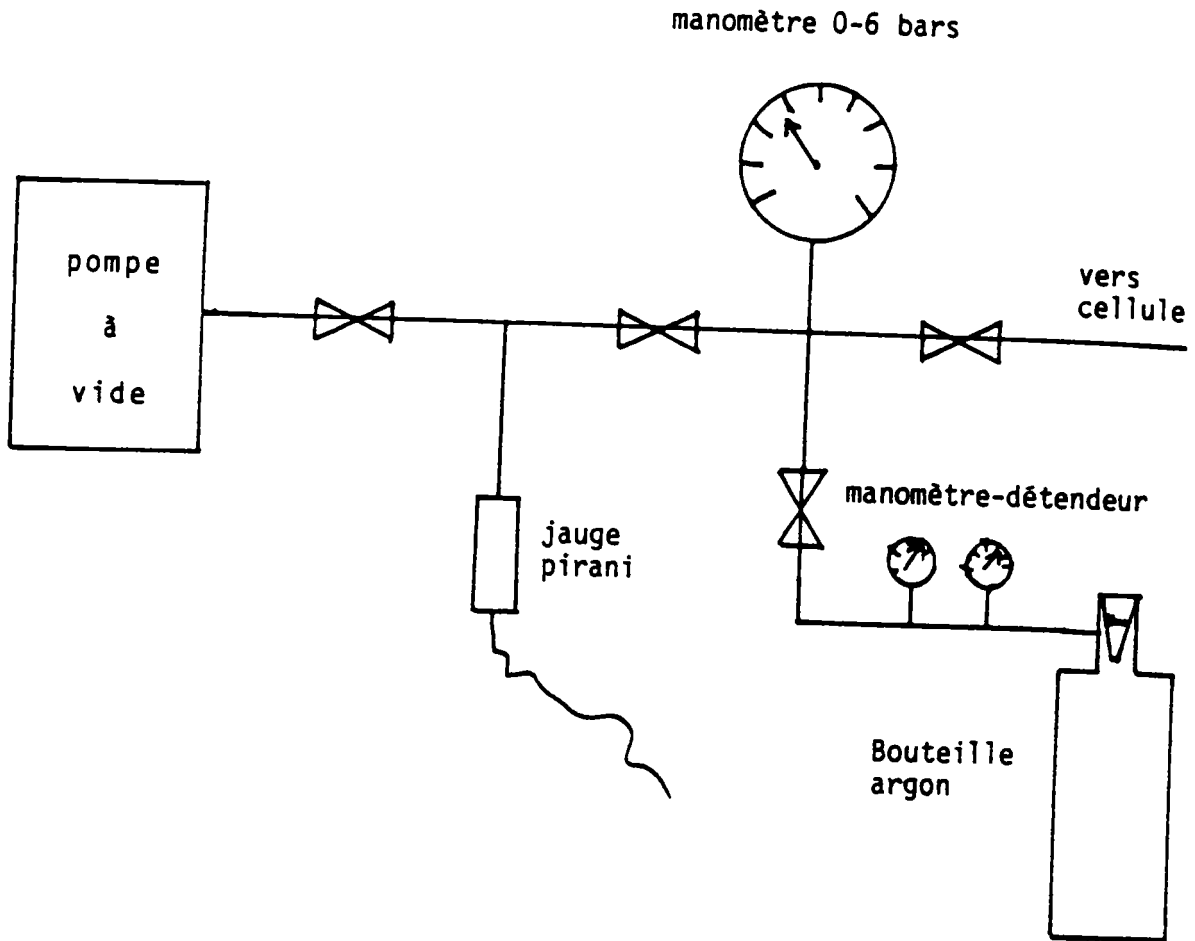


Figure 2.5 Dispositif vide-pression

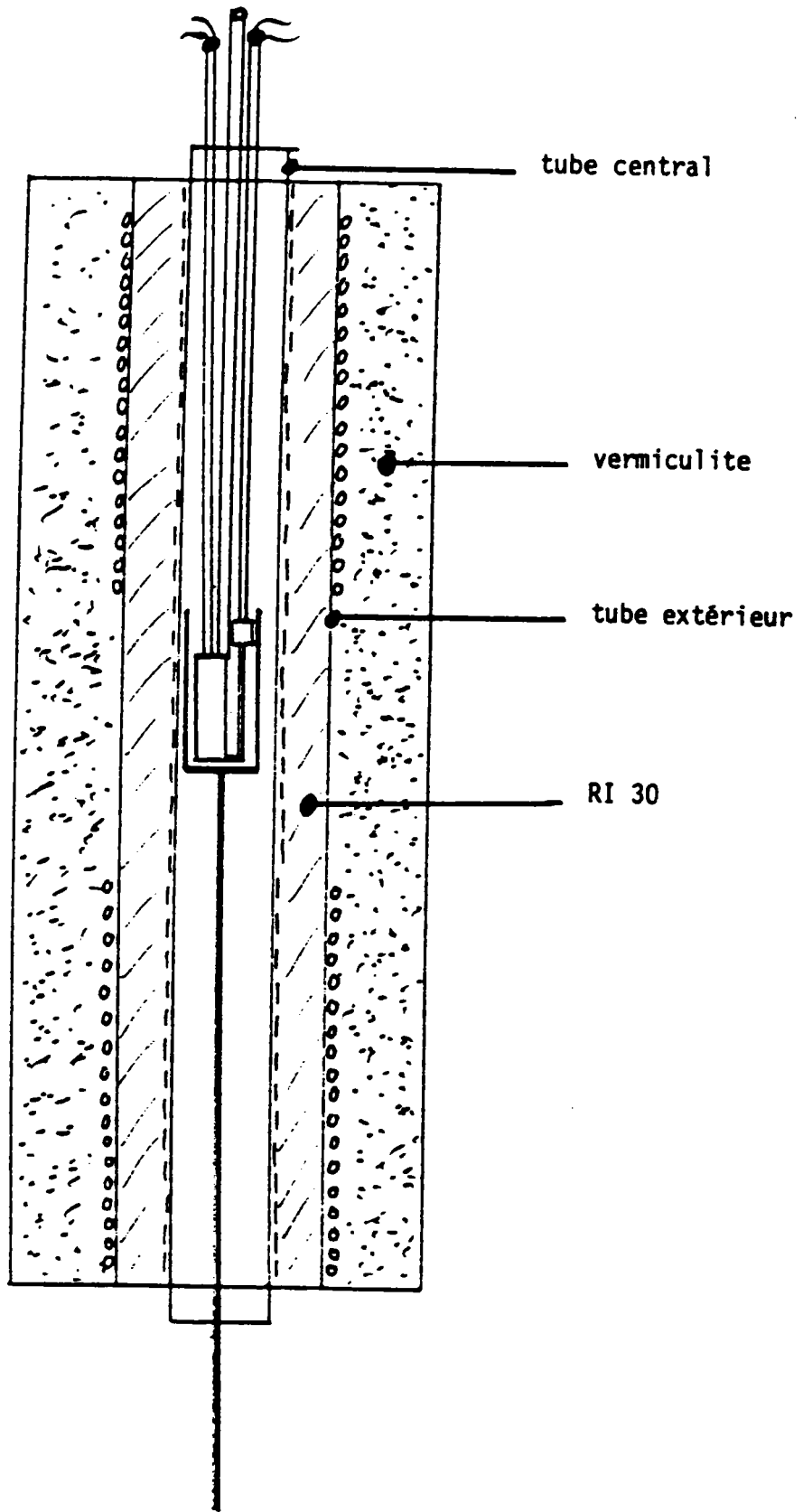


Figure 2.6 Four

- Un isolant sous forme de grains (vermiculite) à l'extérieur de ce deuxième tube, qui est peu réfractaire (il ne doit pas dépasser 900°C) mais est bon isolant thermique. Pour ralentir les transferts thermiques verticaux, on bouche les extrémités haute et basse du tube central avec de la laine de Kerlane.

La température du four est commandée par un régulateur à programme. La puissance sur les trois éléments chauffants est réglée au moyen d'alternostats et est ajustée de manière à ce que le gradient de température le long du capillaire soit minimum (inférieur à 3°C).

Au cours de la manipulation, les mesures sont faites en montée ou en descente de température, sans que la vitesse ne dépasse 2°C par minute afin de rester dans une situation de quasi-équilibre.

#### 2.1.8. MESURE DE TEMPERATURE

-----

Pour la prise de température du métal liquide, on place quatre thermocouples Nickel-chrome / Nickel-allié le long du capillaire. A l'aide d'un indicateur de température "Schneider" et par commutation, on lit directement les 4 températures dont on prend la moyenne. Les fils des couples utilisés sont, d'après le constructeur, conformes aux tables à 1°C près. Le vieillissement de la soudure est l'une des sources essentielles d'erreur possible pour la mesure de la température. Elle est estimée à 5°C environ.

#### 2.1.9. PREPARATION DES ECHANTILLONS ET LEURS PURETES

-----

Les alliages sont préparés à l'aide des métaux purs sous forme de grains ou de barres, et de grande pureté (99,999 % selon le fabricant). Les compositions d'alliage qui figurent dans ce travail sont exprimées en concentration atomique.

Connaissant la masse du métal A étudié (mA), on calcule la masse du métal B (mB) à rajouter en utilisant la formule :

$$mB = \frac{\%B \text{ Mat B}}{\%A \text{ Mat A}} \cdot mA \quad (2.4)$$

ou Mat A et Mat B sont les masses atomiques des métaux A et B

et % A et % B les concentrations atomiques respectives dans l'alliage.

#### 2.1.10. DEROULEMENT DE L'EXPERIENCE

-----

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

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

#### 2.2. MESURE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE

-----

##### 2.2.1. INTRODUCTION

-----

La détermination expérimentale du pouvoir thermoélectrique absolu d'alliage métalliques liquides pose un certain nombre de problèmes expérimentaux.

En effet, l'homogénéité de la température au niveau de chaque jonction et la nécessité d'un gradient thermique ( $\Delta T = 5$  à  $10^\circ\text{C}$ ) entre les jonctions sont des exigences difficiles à concilier.

D'autre part, les forces électromotrices mesurées sont de l'ordre de la dizaine de microvolts. Nos mesures sont très sensibles à des tensions parasites et ceci nous a obligé à prendre un très grand soin (blindage des électrodes, masse électrique, etc...) pour essayer de les réduire au maximum.

Par ailleurs, le pouvoir thermoélectrique est déterminé

par rapport à l'électrode de référence dont le pouvoir thermoélectrique doit être connu avec exactitude. L'évolution des caractéristiques thermoélectriques de l'électrode avec le temps (vieillessement) et les risques de casse de la soudure du thermocouple sont d'autant plus importants que la température est élevée.

### 2.2.2. EFFETS THERMOELECTRIQUES

-----

Les effets thermoélectriques sont des manifestations d'un couplage entre les forces d'origine thermique et électrique dans un conducteur. Ceci provoque l'apparition d'un courant électrique et d'un flux de chaleur dans le système.

#### 2.2.2.1. Effet Seebeck (1821)

-----

En constituant un circuit avec deux conducteurs A et B de nature différente soudés par leurs extrémités (Figure 2.7), Seebeck a constaté le passage d'un courant électrique dans le circuit, si les soudures sont à des températures différentes. L'effet Seebeck est la superposition de l'effet Peltier et de l'effet Thomson.

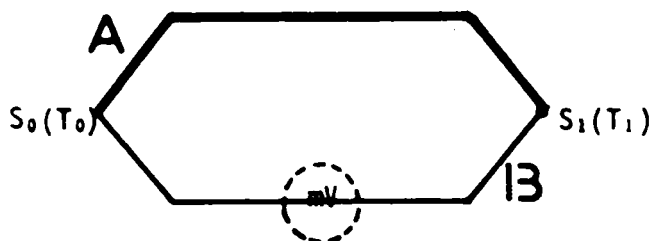


Figure 2.7 Effet Seebeck

-----

#### 2.2.2.2. L'effet Peltier (1834)

-----

Si on fait circuler un courant d'intensité  $i$  pendant le

temps  $dt$  dans le circuit précédent, 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 (Figure 2.8).

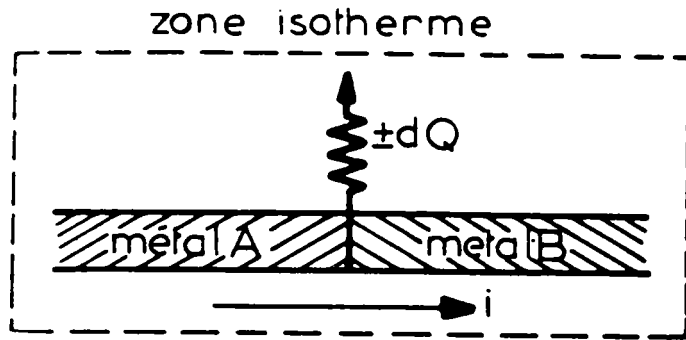


Figure 2.8 Effet Peltier

$$dQ = \pi_{A/B} I dt \quad (2.5)$$

$Q$  en joule  $I$  en ampère  $t$  en seconde  $A/B$  en volt La quantité  $\pi_{A/B}$ , appelée coefficient de Peltier, est définie par la production ou absorption de chaleur par unité de courant.  $\pi_{A/B}$  ne dépend que de la température et du sens du courant :

$$\pi_{B/A}(T) = -\pi_{A/B}(T) \quad (2.6)$$

#### 2.2.2.3. L'effet Thomson (1854)

Dans un conducteur A soumis à un gradient thermique, les électrons se déplacent et créent un courant électrique. On observe une force électromotrice  $dV = h_A(T) dT$  où  $h_A(T)$  est le coefficient de Thomson du conducteur A en  $V^\circ C$ . Il ne dépend que de la nature du conducteur et de la température. On obtient :

$$\int_{T_0}^{T_1} dE = E(T_1) - E(T_0) = \int_{T_0}^{T_1} h_A(T) dT \quad (2.7)$$

#### 2.2.2.4. Force électromotrice d'un couple

-----

Considérons un circuit A/B, dont les soudures sont à des températures  $T_0$  et  $T_1$  différentes (Figure 2.9). Partant d'un point arbitraire du circuit, et décrivons celui-ci dans un sens choisi. La force électromotrice délivrée par le couple A/B est

$$E(A/B) = \pi_{A/B}(T_1) - \pi_{A/B}(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} (h_B(T) - h_A(T)) dT \quad (2.8)$$

Cette f.é.m ne dépend que de la température de deux jonctions.

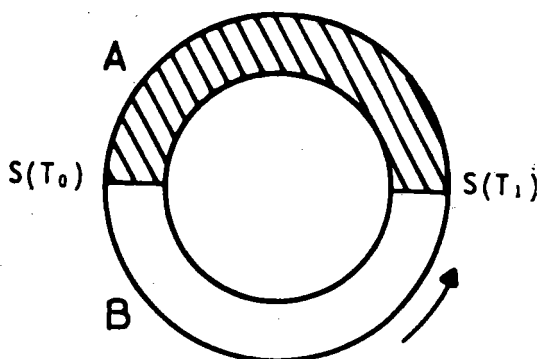


Figure 2.9 Définition de la f.é.m.d'un couple A/B

-----

#### 2.2.2.5. Lois pratiques des thermocouples

-----

En introduisant un conducteur M dans le circuit A/B en un point arbitraire (coupure du fil A par exemple), on ne modifie pas la force électromotrice du couple A/B si on maintient les soudures de raccordement à la même température.

On peut donc placer dans le circuit du thermocouple un appareil de mesure à condition que les jonctions soient à la même température. Notons qu'il n'est pas nécessaire de souder les conducteurs entre eux, un bon contact mécanique suffit. En outre, on peut réaliser une jonction avec un conducteur solide plongé dans un métal liquide.

i) Lois des températures intermédiaires ou additivité des forces électromotrices :

Soit un thermocouple A/B dont les jonctions sont portées aux températures  $T_0$  et  $T_1$  ( $T_0 < T_1$ ) et  $E_{T_0}^{T_1}$  la f.é.m. engendrée soit  $T_0'$  une température intermédiaire ( $T_0 < T_0' < T_1$ ) et  $E_{T_0'}^{T_1}$  la f.é.m. correspondante. La loi des températures intermédiaires s'exprime par la relation d'additivité suivante:

$$E_{T_0}^{T_1} = E_{T_0}^{T_0'} + E_{T_0'}^{T_1} \quad (2.9)$$

ii) Lois des conducteurs intermédiaires :

Considérons trois conducteurs A, B et C avec lesquels on constitue les thermocouples A/B et B/C. Il existe entre les f.é.m. produites par ces thermocouples aux températures  $T_0$  et  $T_1$ , respectivement  $E_{T_0}^{T_1} A/B$  et  $E_{T_0}^{T_1} B/C$  la relation d'additivité suivante :

$$E_{T_0}^{T_1} A/C = E_{T_0}^{T_1} A/B + E_{T_0}^{T_1} B/C \quad (2.10)$$

Chaque conducteur peut ainsi être caractérisé au point de vue thermoélectrique, par sa f.é.m. par rapport à un métal de référence, le platine par exemple.

2.2.3. POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU (P.T.A)

2.2.3.1. Définition

Le pouvoir thermoélectrique  $S(BA)$  d'un couple constitué par deux conducteurs A et B, est la dérivée par rapport à la



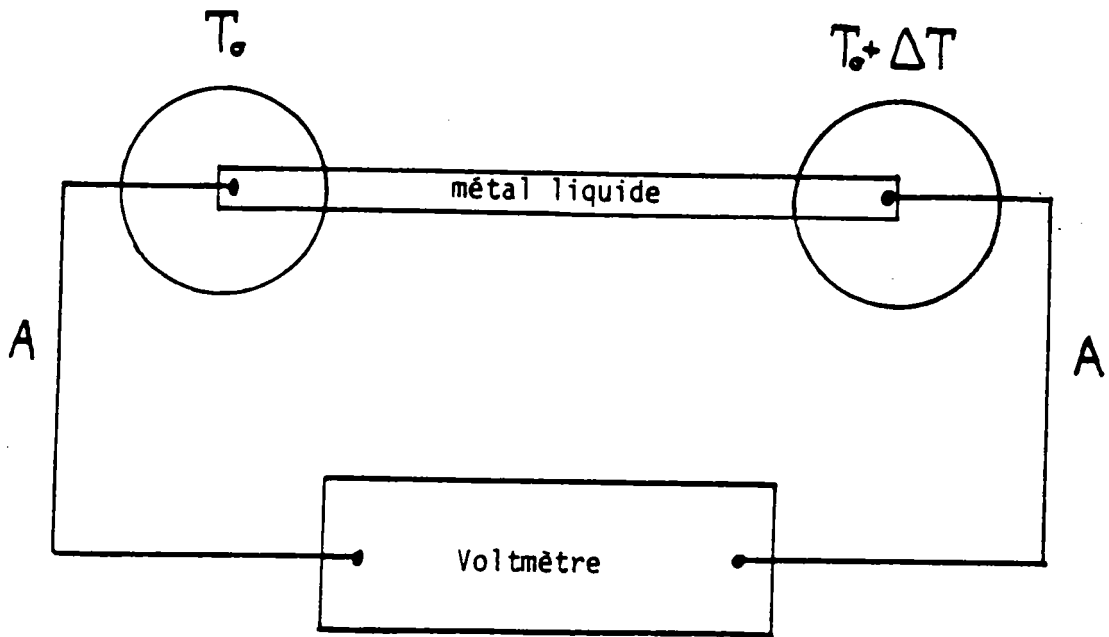


Figure 2.10 Définition du pouvoir thermoélectrique du métal liquide par rapport au métal de référence A .

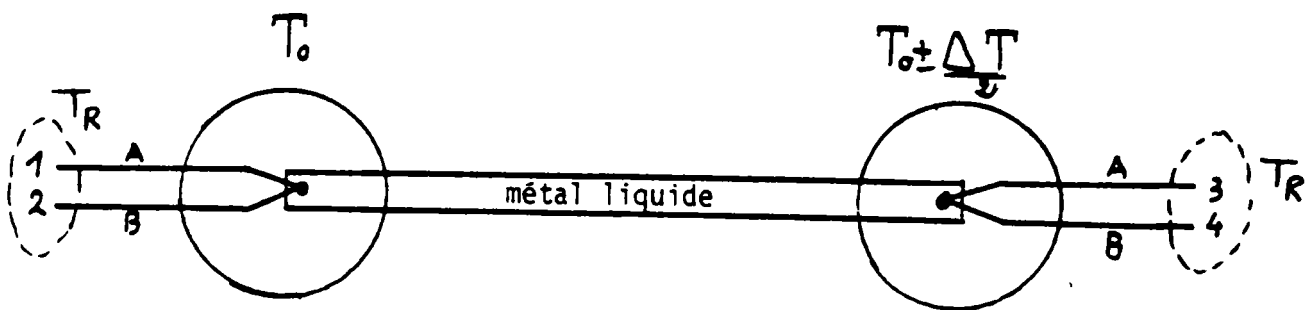


Figure 2.11 Dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique au moyen de deux métaux de référence A et B.  $T_R$  est la température de référence.

température de la force électromotrice E A/B délivrée par le couple A/B.

$$S(BA) = dE(BA)/dT \quad (2.11)$$

Le pouvoir thermoélectrique du couple est une grandeur algébrique qui ne dépend que de la température et de la nature des conducteurs A et B. A une température donnée, il s'écrit :

$$S(BA) = S(A) - S(B) \quad (2.12)$$

S(A) et S(B) sont les pouvoirs thermoélectriques absolus des conducteurs A et B respectivement. La mesure du pouvoir thermoélectrique d'un couple permet de calculer le P.T.A. d'un conducteur, si celui de l'autre est connu. Il est donc indispensable de disposer du P.T.A. d'un corps de référence.

#### 2.2.3.2. Méthodes de mesure

-----

Le but de la mesure est de déterminer le pouvoir thermoélectrique absolu de métaux et d'alliages métalliques à l'aide du montage classique du thermocouple (Figure 2.10). L'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. Le pouvoir thermoélectrique du couple est donné par

$$S(MA) = S(A) - S(M) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta E(MA)}{\Delta T} \quad (2.13)$$

On distinguera deux méthodes de détermination du pouvoir thermoélectrique selon l'importance de la différence de température entre les jonctions.

##### i) Méthode des grands $\Delta T$ .

-----

La jonction "froide" est maintenue à une température constante  $T_0$ , on fait varier la température de l'autre jonction

dans un large domaine. Le pouvoir thermoélectrique est donné par la pente de la f.é.m. en fonction de la température. Cette méthode a été utilisée pour mesurer le P.T.A. de nos fils de références (tungstène, chromel et alumel) (Etalonnage).

ii) Méthode des petits  $\Delta T$ .

-----

On réalise une variation de la différence des températures entre des jonctions (5 à 10°C) autour de la température  $T_m$ . Le pouvoir thermoélectrique  $S(MA)(T_m)$  est obtenu à la température moyenne  $T_m$  des deux jonctions. Cette méthode est mieux adaptée à la mesure du P.T.A. des métaux liquides, car un gradient trop important peut altérer l'homogénéité de l'échantillon et par suite fausser le résultat [31]. C'est une méthode dynamique qui permet en plus d'éliminer des f.é.m parasites constantes.

2.2.4. PRINCIPE DE LA METHODE EMPLOYEE

-----

Pour déterminer le pouvoir thermoélectrique, on doit mesurer la variation de la différence de température  $\Delta T$  à la température considérée avec une grande précision. On est donc amené à rajouter dans le montage (2.10) un deuxième fil de nature différente B pour constituer un couple afin de mesurer  $\Delta T(t)$ .

Le principe du montage utilisé est représenté schématiquement sur la figure 2.11. Deux thermocouples formés des conducteurs A et B sont en contact électrique avec le métal liquide (M), l'un des métaux (par exemple A) doit servir de métal de référence. Les températures de deux jonctions sont obtenues à l'aide de ces couples. La mesure de la f.é.m.  $V(13) = V(3) - V(1)$  entre les fils A et A' donne accès au P.T.A. du métal M selon la relation (2.13). A titre d'exemple, on maintient la jonction gauche à une température constante  $T_0$  et l'on fait varier  $T_1$  de 5 à 10°C environ autour de  $T_0$ . On mesure la variation de la f.é.m. entre les fils de même nature ( $\Delta V(13)$  et  $\Delta V(24)$ ). Si l'on admet que les P.T.A. des matériaux en présence sont des fonctions linéaires de la température dans le domaine étudié, le tracé  $V(24) = V(4) - V(2)$  en fonction de

$V(13) = V(3) - V(1)$  est une droite dont la pente  $P = \Delta V(24) / \Delta V(13)$  est reliée au pouvoir thermoélectrique du couple M.A. ou M.B BATH [32] et l'on a :

$$S(MA)(T_m) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{P-1} S(BA)(T_m) \quad (2.14)$$

Le pouvoir thermoélectrique absolu du métal liquide s'écrit :

$$S(M)(T_m) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{1-P} S(BA)(T_m) + S(A)(T_m) \quad (2.15)$$

Dans ce travail on a utilisé une autre variante de la méthode du petit  $\Delta T$ , elle est illustrée sur la figure 2.12.

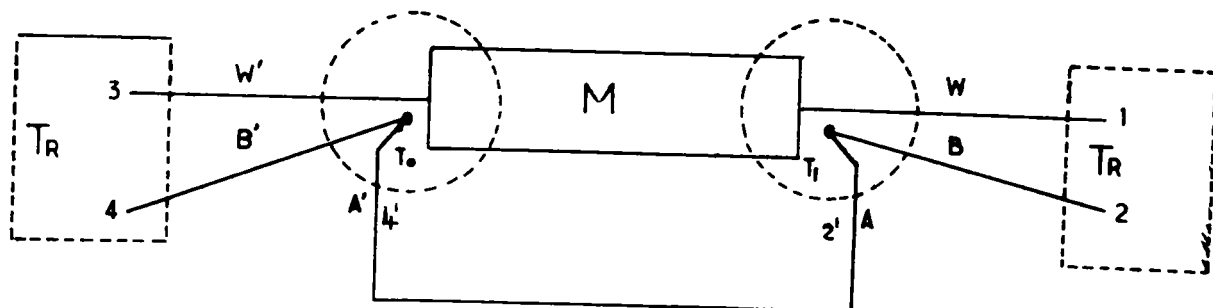


Figure 2.12

Dans cette configuration, les fils de référence (tungstène) sont en contact direct avec le métal liquide. Mais les couples A/B (pour la mesure de la température) sont isolés électriquement du métal liquide et montés en opposition. Le pouvoir thermoélectrique du métal liquide est donné par :

$$S(M)(T_m) = \frac{1}{P} S(BA)(T_m) + S(W)(T_m) \quad (2.16)$$

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

2.2.5. DISPOSITIF EXPERIMENTAL MIS AU POINT DANS LE CADRE DE  
-----  
CE TRAVAIL POUR LA MESURE SIMULTANEE DU P.T.A. ET DE  
-----  
LA RESISTIVITE  
-----

2.2.5.1. Introduction  
-----

Les techniques habituelles de détermination du pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A.) nécessitent un contact électrique de deux paires d'électrodes de nature différente avec le métal ou l'alliage liquide. Il n'existe que peu de métaux ne réagissant pas avec l'un ou l'autre des composants d'un alliage, aussi il est en général nécessaire de protéger ces électrodes contre la corrosion due aux métaux étudiés tout en assurant un contact électrique isotherme.

Nous avons développé dans ce travail une nouvelle technique expérimentale qui ne met qu'une seule électrode en contact avec le métal liquide ; deux autres, solées électriquement dans deux doigts de gant en silice, sont montées en thermocouples différentiels et permettent de mesurer un gradient variable de température. La résistivité peut être mesurée simultanément.

Depuis les mesures récentes de Roberts [33], le P.T.A. du tungstène peut servir de référence thermoélectrique aux hautes températures. Nous l'avons utilisé comme électrode.

2.2.5.2. Description du dispositif expérimental  
-----

La cellule mise au point est dérivée des cellules de mesure de résistivité réalisées précédemment par Gasser ([21], [29]) et décrites au paragraphe 2.1.4.

Certaines modifications sont nécessaires pour adapter la

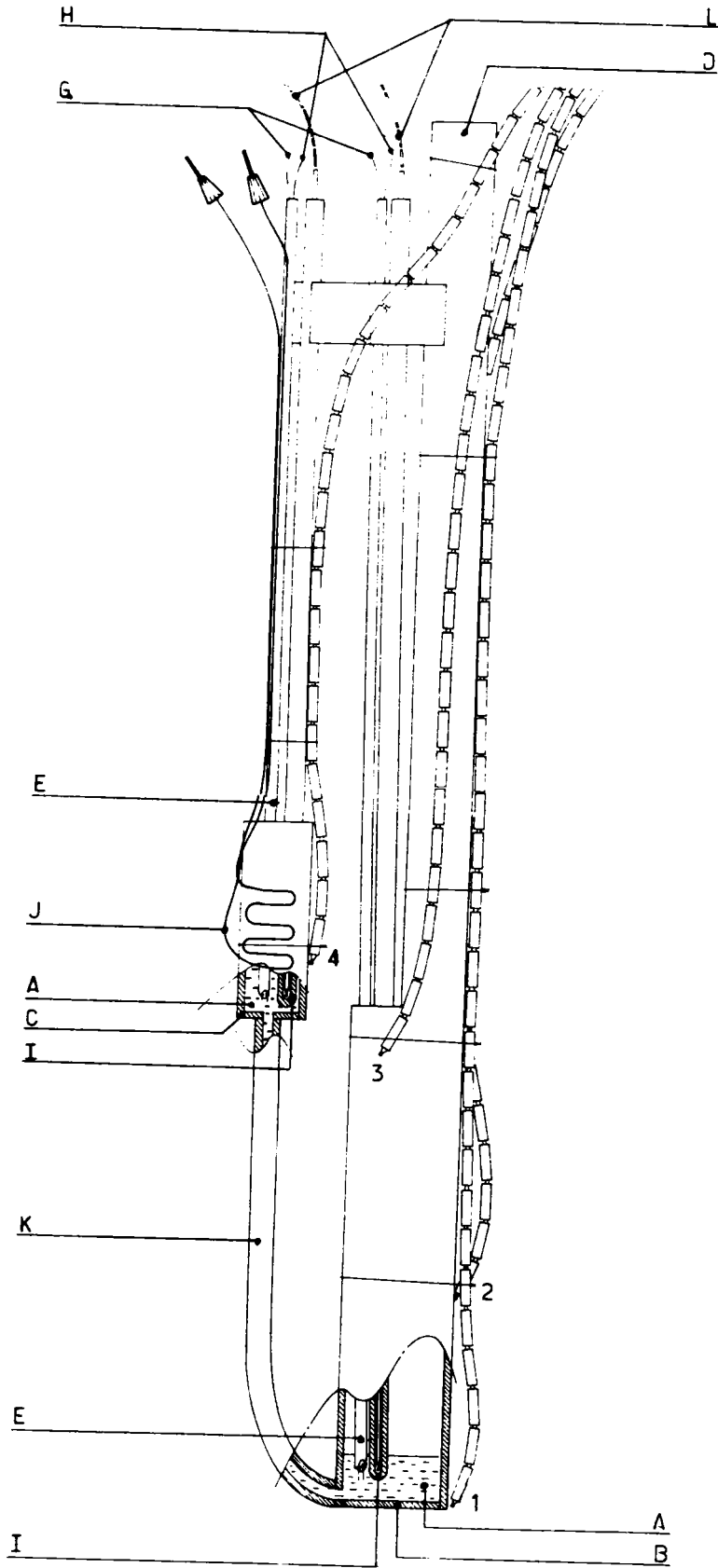


Figure 2.13 a

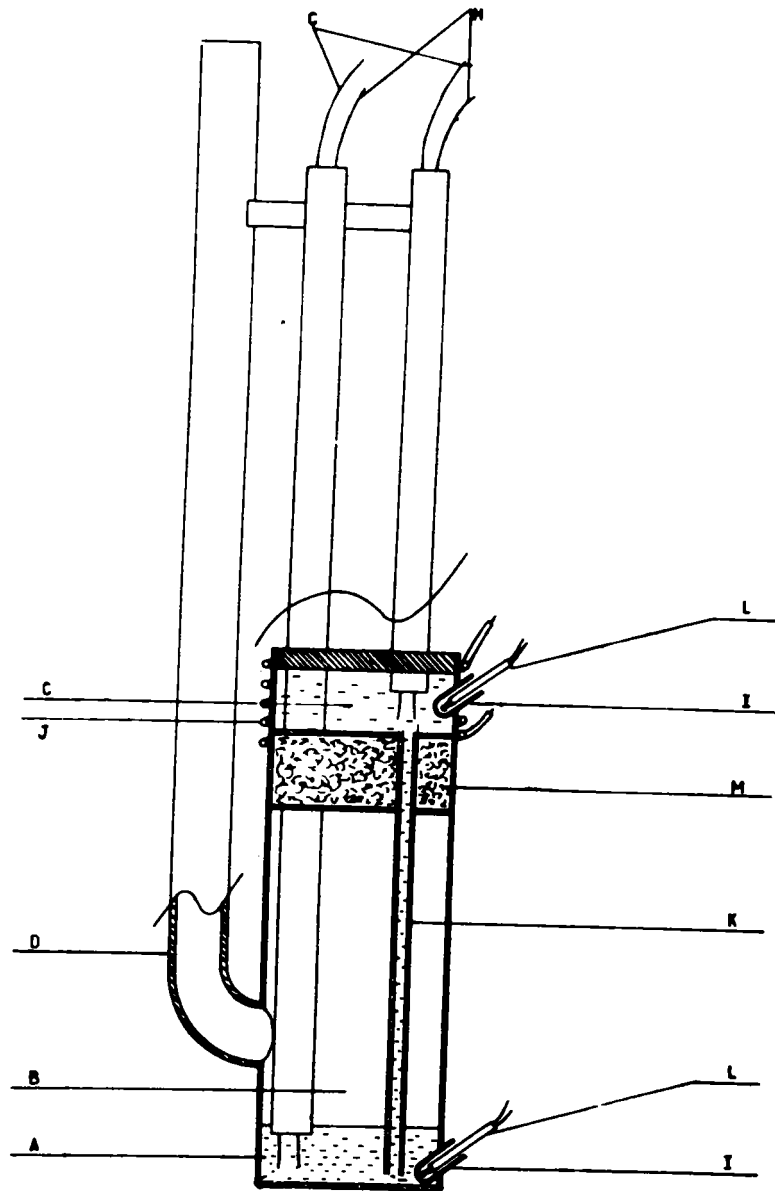


figure 2.13 b

- A) METAL LIQUIDE
- B) RESERVOIR PRINCIPAL
- C) RESERVOIR AUXILIAIRE
- D) TUBE DE QUARTZ VERTICAL POUR LE RAJOUT DE DE METAL ET D'APPLICATION DU VIDE OU DE LA PRESSION
- E) SCELLEMENT D'UNE ELECTRODE DANS UN TUBE EN QUARTZ
- F) ORIFICES PERCES DANS UN TUBE EN QUARTZ POUR EVITER LES REMONTES DE METAL
- G) ELECTRODES DE COURANT
- H) ELECTRODES DE TENSION
- I) DOIGTS DE GANT EN SILICE CONTENANT LE THERMOCOUPLE DIFFERENTIEL
- J) ELEMENT CHAUFFANT AUXILIAIRE
- K) TUBE CAPPILAIRE
- L) THERMOCOUPLES DIFFERENTIELS
- M) LAINE DE KERLANE
- 1-2-3-4) POSITION DES THERMOCOUPLES PLACES CONTRE LA CELLULE

Figure 2.13 a et b Nouvelles cellules de mesure de résistivité et de pouvoir thermoélectrique mise au point dans ce travail.

structure classique de mesure de la résistivité à la mesure simultanée du P.T.A.. La cellule est présentée à la figure 2.13 (2 types de cellules) où apparaissent les détails suivants :

- Les électrodes de courant (G) et de tension (H) (pour la mesure de la résistivité) sont insérées dans deux tubes bifilaires (K) en quartz débouchant respectivement dans les réservoirs principal (B) et secondaire C. Ces électrodes servent également à la prise de la f.é.m. thermoélectrique V(13) entre les extrémités du métal qui est nécessaire pour la mesure du pouvoir thermoélectrique.

- Un élément chauffant auxiliaire de type "Thermocoax" enroulé autour du réservoir secondaire, permet de créer un gradient thermique ( $\Delta T$ ) entre les deux jonctions (petit et grand réservoir).

- Deux thermocouples différentiels (L) sont introduits chacun dans des perles bifilaires en alumine et guidés dans des tubes en silice (doigts de gant). L'un des tubes-guide pénètre dans le grand réservoir et l'autre dans le petit réservoir. Les extrémités du doigt de gant et les électrodes en tungstène doivent être aussi proches que possible et être entourées du métal liquide.

- De la laine de Kerlane (M) disposée entre les deux réservoirs fait office d'écran thermique entre les deux jonctions.

#### 2.2.6. DISPOSITIF EXTERIEUR

-----

C'est le même que celui décrit aux paragraphes 2.1.6 et 2.1.7. Il comprend le dispositif de vide pression, le four et le dispositif de puissance. L'alimentation de l'élément chauffant auxiliaire enroulant le petit réservoir est réalisé par le circuit électrique représenté sur la figure 2.14.



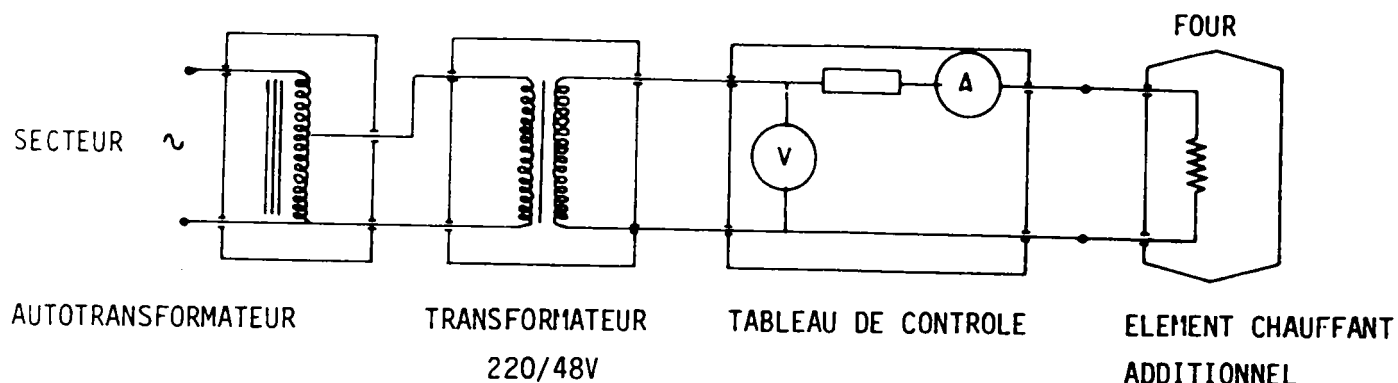


Figure 2.14 Schéma du circuit de puissance auxiliaire produisant le gradient thermique T.

### 2.2.7. CIRCUIT ELECTRIQUE ET MODE OPERATOIRE DE MESURE DE ----- P.T.A. -----

Le circuit électrique est décrit sur la figure 2.15. La force électromotrice  $V(13)$ , qui est de l'ordre de quelques dizaines de microvolts ( $400 \mu V$ ) est déterminée grâce à un microvoltmètre 30 000 points Keithley 174 (résolution  $0,1 \mu V$ ) qui mesure simultanément, par commutation, la différence de potentiel nécessaire à la détermination de la résistivité du métal liquide. La précision de l'appareil est de  $0.03 \%$  pour nos mesures. Les f.é.m. de température  $V(22')$  et  $V(44')$  (de l'ordre de  $42 \text{ mV}$  à  $1000^\circ C$  pour le couple Nicr/Nial, ainsi que  $V(24)$  (de l'ordre de quelque  $\mu V$ ) sont obtenues avec un voltmètre Hewlett-Packard 3490A de 120 000 points. Sa précision globale est de l'ordre de  $0.01 \%$ .

Les extrémités froides des thermocouples et des électrodes en tungstène sont maintenues à  $0^\circ C$  dans un mélange de glace et d'eau contenu dans un vase Dewar. De là, elles sont reliées par des conducteurs, en cuivre à un commutateur

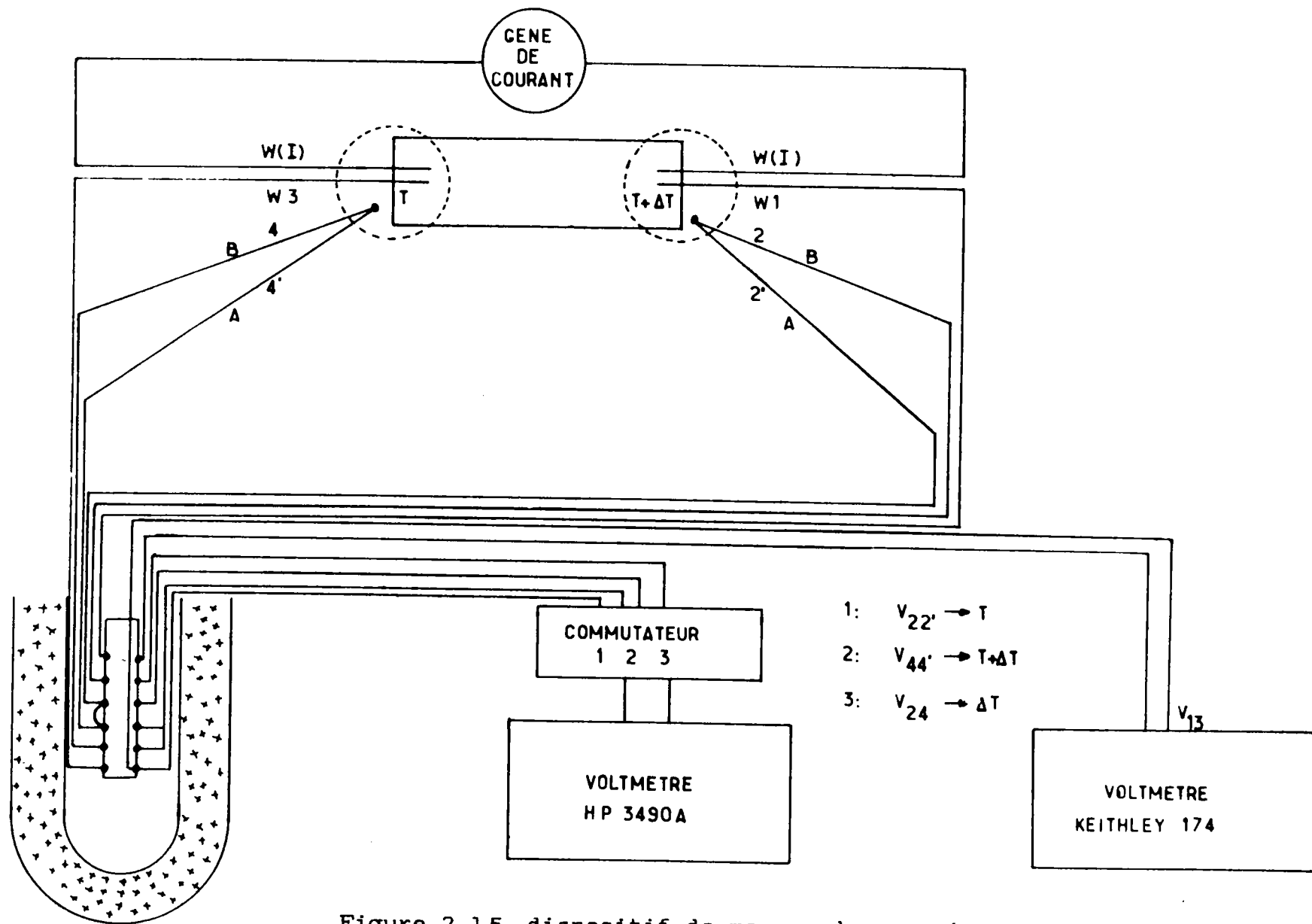


Figure 2.15 dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique

qui permet d'effectuer indépendamment la mesure des différentes f.é.m.

A l'intérieur du four, la cellule est placée dans un tube en acier réfractaire (haut de 15 cm) qui a pour rôle l'homogénéisation de la température aux voisinages des électrodes. Ce tube relié à la terre permet la mise à la masse des courants de fuite de l'élément chauffant.

Les mesures du P.T.A. ont été effectuées tous les 25°C et la procédure de mesure est la suivante :

- on branche les thermocouples en différentiels.
- On règle le système à une température déterminée et la puissance de chauffe des fours auxiliaires est choisie de façon à avoir un minimum de gradient axial de température.
- Une fois la température stable dans les deux jonctions, on note les f.e.m.  $V(13)$  et  $V(24)$ , ainsi que  $V(22')$  et  $V(44')$ . Dans les conditions d'équilibre thermique et de gradient thermique pratiquement nul, les f.e.m.  $V(13)$  et  $V(24)$  sont voisines de zéro.
- A l'aide de l'élément chauffant auxiliaire, on applique une faible différence de température autour du petit réservoir. Lorsque le quasi-équilibre est rétabli, on relève à nouveau les f.é.m.  $V(13)$  et  $V(24)$ . On calcule la pente  $P = \Delta V(24) / \Delta V(13)$ . En utilisant les tables d'étalonnage des métaux A, B et W, on calcule le P.T.A.  $S(M)$  du métal à la température moyenne des jonctions grâce à la formule (2.16).
- En coupant la chauffe de l'élément auxiliaire et en attendant le retour à l'équilibre d'origine, une autre mesure de  $S(M)$  est obtenue.

Remarques :

i) Lors de la mesure du P.T.A., la suppression du courant qui sert à la mesure de la résistivité est indispensable.

ii) Lorsqu'on chauffe le petit réservoir pour établir une différence de température, l'ensemble métal-doigt de gant n'est pas homogène en température au début. La technique de mesure consiste à suivre l'évolution du P.T.A. jusqu'à l'équilibre (ou le quasi-équilibre). Cette méthode a montré que les valeurs du P.T.A. calculées tendent asymptotiquement vers une valeur limite et stable.

iii) Avec notre dispositif, la réalisation du gradient thermique présente une particularité. En effet, les deux jonctions sont situées verticalement à 8 cm l'une de l'autre. Lorsque la distribution des températures est stabilisée dans le four, la jonction haute à une température inférieure de quelques degrés ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ) à celle de la jonction positionnée au centre du four. L'élément chauffant permettra par un apport de puissance, d'inverser le gradient thermique initial et d'effectuer les mesures.

#### 2.2.8. CHOIX ET ETALONNAGE DES CONDUCTEURS DE REFERENCE

-----

Pour le calcul du P.T.A. d'un métal liquide à l'aide des mesures des pentes  $p$  (relation 2.17), on devra connaître le P.T.A. du tungstène W et celui du couple A/B.

##### 2.2.8.1. Choix des conducteurs de référence

-----

Le choix des électrodes de référence est très important, car les mesures thermoélectriques ne permettent de connaître que le pouvoir thermoélectrique d'un couple. Le pouvoir thermoélectrique du métal de référence doit être connu avec précision en fonction de la température sur le domaine étudié, de plus il ne doit pas réagir chimiquement avec le bain liquide.

Différents éléments (cuivre, platine...) ont été pris comme référence par les expérimentateurs. Mais les mesures les plus récentes de Roberts [33] concernent le tungstène dans un très large domaine de température. Ce corps convient très bien à nos mesures car il réagit très peu avec les métaux étudiés.

La nouvelle échelle de P.T.A. de Roberts ([33],[34]) est décalée de 0,4 à 1.74  $\mu\text{V}/\text{C}$ . suivant la température par rapport aux anciennes références de Cusack et Kendall [35]( Table 2.1). la discussion de nos résultats comparés à ceux d'autres auteurs, il faudra tenir compte de ce décalage.

Température(K)	S( $\mu\text{V}\text{K}^{-1}$ )	
	Roberts(1985)	Cusack(1958)
273	0,77	0,13
300	1,44	1,07
400	4,62	4,44
500	7,85	7,53
600	10,75	10,29
700	13,33	12,66
800	15,51	14,65
900	17,19	16,28
1000	18,46	17,57
1100	19,40	18,53
1200	20,06	19,18
1300	20,45	19,53
1400	20,63	19,60
1600	20,61	18,97
1800	19,15	17,41

Table 2.1 : Pouvoir thermoélectrique du tungstène  
comparaison des valeurs de Roberts et de Cusack

#### 2.2.8.2. Etalonnage des couples

-----

Pour la détermination du pouvoir thermoélectrique du couple Nickel-chrome/ Nickel allié, on a utilisé la méthode des grands  $\Delta T$  décrite au paragraphe 2.2.3. et on a pris le tungstène comme métal de référence. La jonction froide est maintenue à une température constante ( $0^\circ\text{C}$ ) tandis que la température de la jonction chaude évolue par paliers sur tout le domaine de température. La soudure chaude est délicate à réaliser, car d'une part les fils ont des points de fusion très différents, et d'autre part le tungstène s'oxyde facilement à l'air. La soudure a été réalisée à l'arc électrique.

Pour éviter tout autre contact entre les fils, on les a placés séparément dans des perles en alumine sur toute la partie qui sera exposée aux hautes températures. L'ensemble est disposé dans un tube étanche vertical en acier réfractaire NS30. Ce tube permet d'assurer l'homogénéisation de la température dans le four, et de travailler sous atmosphère non

oxydante (Argon). A la sortie du four, les fils sont gainés et isolés électriquement. Les extrémités froides des couples sont maintenues à 0°C dans un vase Dewar isotherme contenant un mélange d'eau et de glace. Les mesures sont faites sur le microvoltmètre 120 000 points H.P 3490A de 0°C jusqu'à 1200°C. La courbe d'étalonnage est d'abord lissée par des polynomes orthogonaux et sa dérivée fournit le pouvoir thermoélectrique du couple en fonction de la température. Sur la figure 2.16 on a représenté le pouvoir thermoélectrique du couple Nickel-chrome/ Nickel-allié en fonction de la température. Sur la figure 2.17 le pouvoir thermoélectrique du Nickel-chrome et du Nickel-allié est comparé aux résultats de Cusack et Kendall [35].

#### 2.2.9. PRECISION SUR LA MESURE DU P.T.A.

-----

Un calcul d'erreur classique sur la relation (2.16) conduit l'incertitude absolue sur S(M) donnée par :

$$\Delta S(M) = \frac{|S(BA)|\Delta P}{|P^2|} + \frac{|1|\Delta S(BA) + \Delta S(W)}{|P|} \quad (2.17)$$

L'incertitude sur le tungstène S(W) peut être évaluée à 0,2  $\mu.V/^{\circ}C$  . Pour le couple A/B, l'évaluation de  $\Delta S(BA)$  est délicate car les sources d'erreurs sont nombreuses (par exemple l'étalonnage). Nous estimons  $\Delta S(BA)$  à 0,20  $\mu.V/^{\circ}C$ . Dans nos mesures, on peut évaluer à environ 0,6  $\mu.V/^{\circ}C$  l'erreur maximale sur le pouvoir thermoélectrique du métal. Comme pour la résistivité, il convient également de tenir compte de l'erreur sur la concentration.

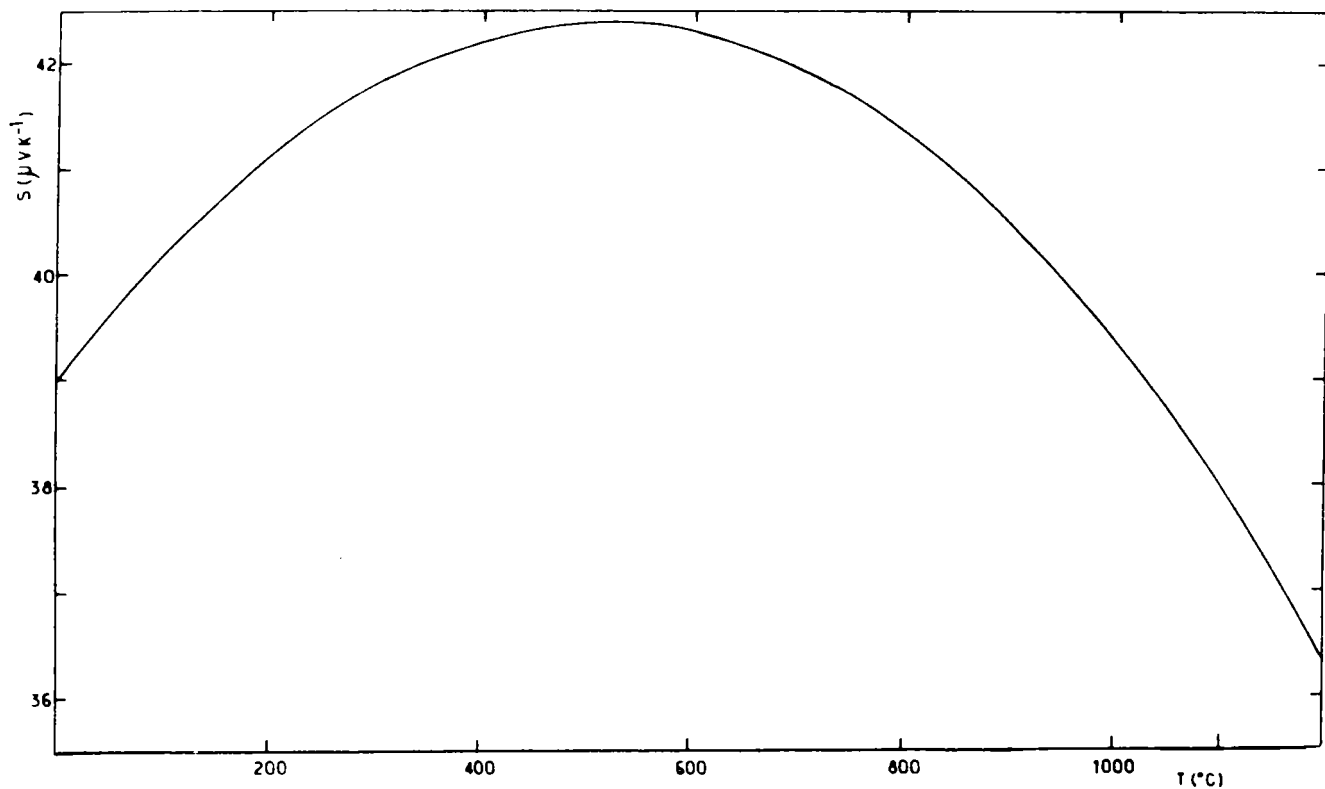


Figure 2.16 P.T.A. du couple nickel chrome/nickel allié

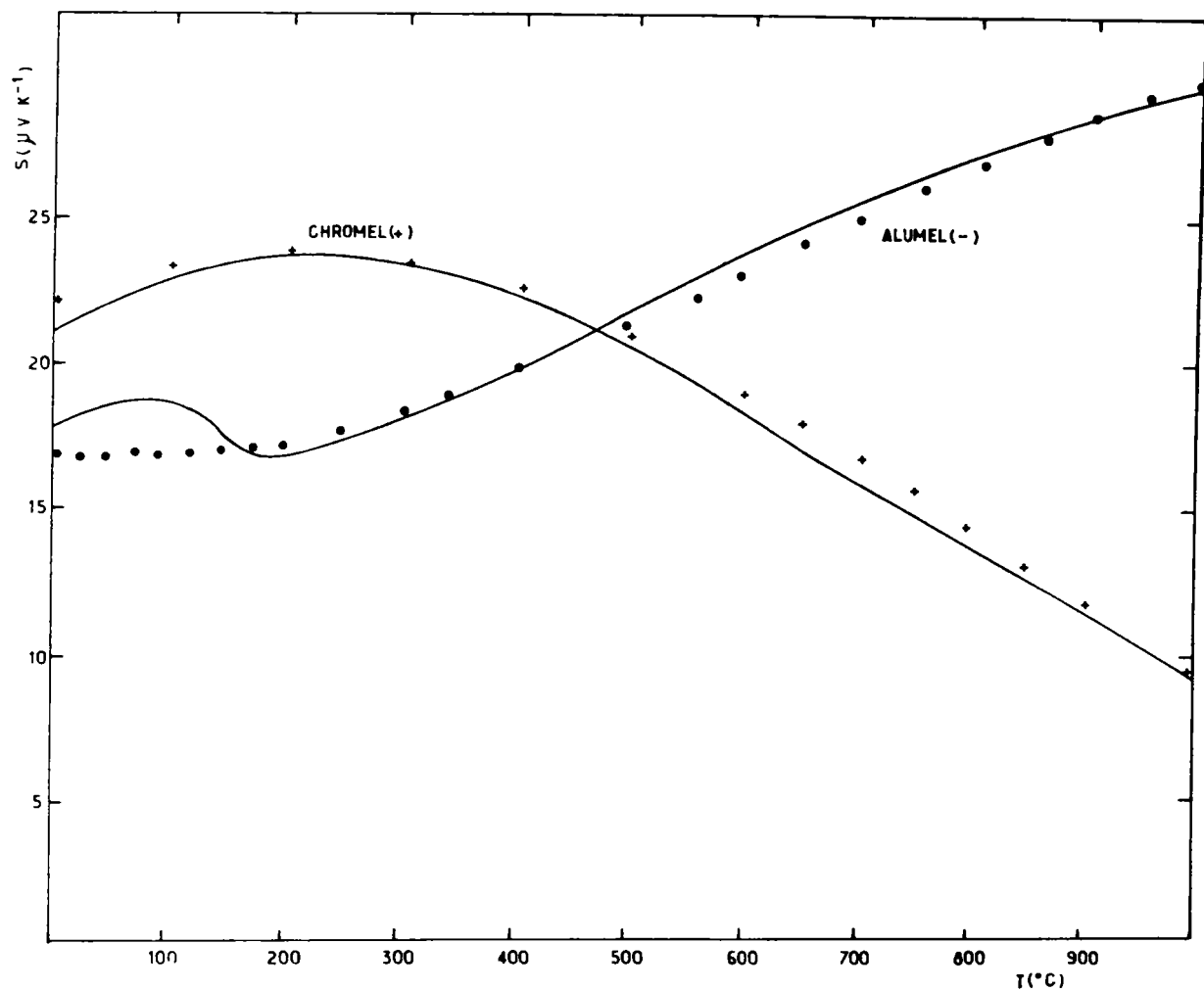


Figure 2.17 P.T.A. du nickel chrome et du nickel allié  
Les courbes continues sont les résultats de Cusack et Kendall.



**RESULTATS EXPERIMENTAUX**

## CHAPITRE III

### RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE

#### 3.1.RESISTIVITE DU PLOMB LIQUIDE

-----

##### 3.1.1. Résultats expérimentaux

-----

La résistivité du plomb liquide a été déterminée entre le point de fusion (327°C) et 1100°C. Les mesures sont reportées sur la table (3.3) conjointement à celles d'autres auteurs.

Nos mesures sont en excellent accord avec celles de Gasser [21], Davies et al [36], et Adams et Leach [37] (la différence est inférieure à 0,5 %). Pour les mesures sans électrodes de Roll et Motz [38], de Takeuchi-Endo [39], et de Tschirner [40], l'accord est encore bon ( 1 %).

##### 3.1.2 Interprétation et discussion des résultats

-----

La résistivité du plomb liquide a été calculée en fonction de la température avec les fonctions d'interférence de sphères dures et les modèles de potentiels locaux (voir annexe) O.M.P., E.C.P., et P.I.P. , et le modèle non local d'Animalu [41] à écrantage local (S.M.P.). De plus, on dispose pour le plomb des déphasages calculés par Waseda [9] et Ballentine [42] à l'état liquide. Les résultats sont reportés sur la figure(3.5).

Le meilleur résultat donné par ces potentiels est obtenu avec le P.I.P. A 400°C, le P.I.P. surestime de 3 % la résistivité. La valeur obtenue avec l'O.M.P. est trop faible et égale à la moitié environ de la valeur expérimentale. Avec l'E.C.P. et le S.M.P., on trouve des résultats quasiment identiques et encore inférieurs de 25 % à la mesure.

T en °CELSIUS	CE TRAVAIL	GASSER	DAVIES LEACH	ADAMS MOTZ	ROLL MOTZ	TAKECHI ENDO	TSCHIRNER
327	95.40	95.30	94.8	95.4	95	96	
350	96.50	96.40	96				
400	99	99	98.7		98.2	99.2	98.8
450	101.3	101.3	101.0				
500	103.7	103.7	103.4	103.8	102.9	103.2	103.8
600	108.5	108.4			107.6	108.1	108.9
700	113.3	113.1			112.3	112.5	114.0
800	118	117.8			116.9	116.9	119.0
900	122.7	122.2			121.6		124.1
1000	127.4	126.9			126.3		124.2
1100	132.1	131.9					

Table 3.3 : Résistivité du plomb liquide ( $\mu\Omega\text{cm}$ )

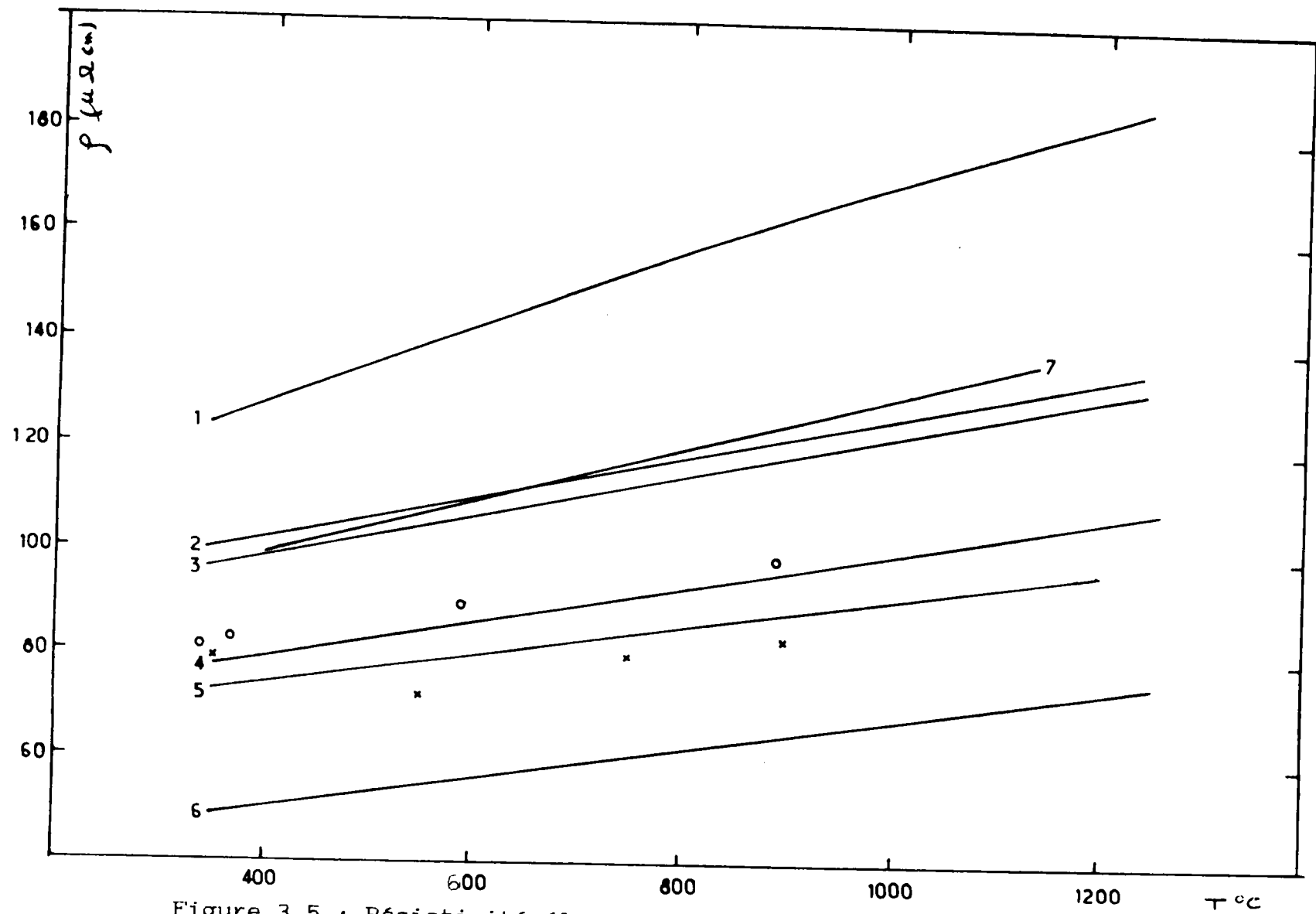


Figure 3.5 : Résistivité électrique du plomb liquide (en  $\mu\Omega\text{cm}$ )  
 - courbes calculées à partir des sphères dures et des déphasages de Waseda (1), Ballentine (3), des potentiels P.I.P. (2), E.C.P. (4), S.M.P. (5) et O.M.P. (6)  
 - courbe expérimentale (7)  
 - points calculés avec les fonctions d'interférence expérimentales de Dahlborg ("ronds"), Waseda ("croix") et Ruppertsberg ("plus") et l'E.C.P.

	Résistivité expérimentale	Résistivités calculées			
		E.C.P	S.M.P	Mat. t $\eta$ . Was	Mat. t $\eta$ . Ball
Waseda X 340 S.D	96,0	74,47 77,04	70,40 72,59	123,11 123,00	95,46 95,86
Dahlborg N 340 S.D	96,0	81,70 77,40	76,93 72,59	128,10 123,00	100,47 95,86
Ruppersberg N 350 S.D	96,5	79,49 77,34	74,75 72,83	125,38 123,73	98,30 96,23
Dahlborg N 370 S.D	97,5	83,04 77,95	78,01 73,32	128,21 125,18	100,80 96,97
Waseda X 550 S.D	106,1	72,65 83,51	68,05 77,82	127,44 138,10	95,13 103,71
Dahlborg N 590 S.D	108,0	86,49 84,78	83,08 78,85	137,10 140,93	105,91 105,22
Waseda X 750 S.D	115,5	79,49 90,00	73,67 83,10	136,80 152,06	100,55 111,28
Dahlborg N 890 S.D	122,2	94,30 94,76	86,43 87,01	146,95 161,49	110,50 116,60
Waseda X 900 S.D	122,7	82,40 95,11	75,83 87,30	141,38 162,15	102,73 116,98

Table 3.4 : Résistivité du plomb liquide calculée à partir des fonctions d'interférence expérimentales.

A partir des déphasages, la valeur obtenue avec les paramètres de Waseda est largement trop importante ( + 28 %). Par contre, avec les déphasages de Ballentine, on se trouve sur la courbe expérimentale à environ 400°C ; 5 % environ en dessous à 900°C.

Nous avons reporté sur la table (3.4) les résistivités calculées aux températures pour lesquelles nous disposions des fonctions d'interférence expérimentales, à savoir celles de Waseda obtenues par diffraction des rayons X (à 340, 550, 750, et 900°C), de Dahlborg [43] (à 340, 370, 590 et 890°C) et Ruppertsberg [44] correspondant à l'E.C.P. au S.M.P. et à la matrice t avec les déphasages de Waseda et de Ballentine. Comme on peut le voir, l'utilisation de la fonction d'interférence expérimentale ( Dahlborg ou Ruppertsberg ) améliore le résultat obtenu à partir des sphères dures (augmentation de 6 % à 400°C) et la résistivité calculée s'approche de l'expérience.

### 3.2. RESISTIVITE ELECTRIQUE DU CUIVRE LIQUIDE

phys. stat. sol. (b) 142, ■■■ (1987)

Subject classification: 72.15; 61.25; S1.2

*Laboratoire de Physique des Liquides Métalliques,  
Jeune Equipe de Recherche C.N.R.S. n° 034948, Faculté des Sciences, Metz<sup>1)</sup>*

## The Temperature Dependence of the Resistivity of Liquid Copper

By

C. CHAIB and J. G. GASSER

The high melting point of copper (1083 °C) explains why the resistivity of the pure liquid is not well known. Important differences exist between the scarce old data. In this paper we present new accurate measurements and the temperature dependence of the resistivity is discussed in the framework of Ziman's formalism in terms of structure factor and form factor. Both, experimental (obtained by neutron scattering experiments) and calculated (following a hard spheres description) structure factors are used. The form factor is deduced from model pseudopotentials which take into account the d-band like the Moriarty (1972) potential; or from the  $t$ -Matrix expressed in terms of phase shifts. The different calculations lead to a fairly good agreement.

Der hohe Schmelzpunkt von Kupfer (1083 °C) erklärt, warum der Widerstand der reinen Flüssigkeit nicht gut bekannt ist. Wesentliche Differenzen existieren zwischen den seltenen älteren Werten. Es werden neue genaue Messungen vorgelegt und die Temperaturabhängigkeit des Widerstands im Rahmen des Ziman-Formalismus mit dem Struktur- und Formfaktor diskutiert. Sowohl experimentelle (erhalten durch Neutronenstreuexperimente) und berechnete (nach der Vorschrift harter Kugeln) Strukturfaktoren werden benutzt. Der Formfaktor wird aus Modellpseudopotentialen abgeleitet, wobei das d-Band wie das Moriarty-Potential (1972) berücksichtigt wird, oder aus der  $t$ -Matrix, die mit den Phasenverschiebungen ausgedrückt wird. Die unterschiedlichen Berechnungen führen zu einer befriedigenden Übereinstimmung.

### 1. Introduction

It is largely agreed that the problem of electrical transport in simple liquid metals has been well solved from a theoretical point of view. The transport properties are described by the nearly free electron theory with Ziman's formula [1]. However, the model potential formalisms developed before 1970 is not suitable to describe noble or transition metals. Two approaches have been followed; the first includes d electron effects in the pseudopotential through a hybridization of the d band with the free electron conduction band [2, 3]; the second replaces in Ziman formula the pseudopotential form factor by a  $t$  matrix expressed in terms of phase shifts [4].

After recalling the basic formula in Section 2 and the experimental method in Section 3, we present our measurements in Section 4. The experimental and theoretical results are discussed in Section 5.

### 2. Theory

For simple liquid metals the nearly free electron (N.F.E.) model appears to be reasonably well based and the well-known Born approximation formula proposed by Ziman

<sup>1)</sup> F-57045 Metz Cédex 1, France.

is given by

$$\varphi = \frac{3\pi m^3 \Omega_0}{4\hbar^3 e^2 k_F^6} \int_0^{2k_F} a(q) w(q)^2 q^3 dq, \quad (1)$$

where  $\Omega_0$  is the atomic volume,  $a(q)$  the structure factor,  $w(q)$  the model potential form factor, and  $k_F$  the value of the Fermi wave vector defined by

$$k_F^3 = \frac{3\pi^2 Z}{\Omega_0}, \quad (2)$$

$m$ ,  $e$ ,  $\hbar$ , and  $\pi$  are the usual constants and  $Z$  is the valence. In order to compute the resistivity, we must choose an appropriate model potential and structure factor. We also use the  $t$  matrix form factor  $t(q)$  instead of  $w(q)$ .

### 2.1 Structure factors

Our calculations have been performed with hard sphere structure factors. At each temperature the hard sphere diameter is deduced from the experimental density of the pure metal compiled by Crawley [5] and from its packing fraction given by the Waseda [6] empirical law,

$$\eta(T) = A \exp(-Bt). \quad (3)$$

The parameters  $A$  and  $B$  have been taken from Waseda's book [6]. The hard sphere diameter is given by

$$\sigma^3(T) = \frac{6\eta(T) \Omega_0(T)}{\pi}. \quad (4)$$

The experimental neutron structure factors have been taken from Waseda's book [7].

### 2.2 Form factors

Difficulties arise when the pseudopotential theory is used for noble and transition metals because of the hybridization of  $d$  states with the free electron conduction band. Harrison [2] has generalized the pseudopotential theory to include the  $d$  band metals. Moriarty, [8] using Harrison's generalized formalism, calculated the copper form factor at both liquid and solid densities. Two years later, Moriarty [3] completed his earlier calculations using the  $d$  exchange potential in a manner suggested by Lindgreen.

On the other hand, Animalu [9] has used the concept of quantum defect in setting up a model potential for transition metal ions. The resistivity of liquid copper has been calculated with Moriarty's [3] tabulated form factor, which was renormalized in order to take into account the true atomic volume of the liquid at the considered temperature, following the procedure discussed by Ziman [10]. The Animalu [9] transition metal model potential (T.M.M.P.) given in an analytical form has also been used together with the Vashishta-Singwi [11] screening function.

A solution alternative to the model potential treatment has been proposed by Evans et al. [4] for pure metals, and by Dreirach et al. [12] for alloys. The model potential form factor is simply replaced by a  $t$  matrix form factor in Ziman's formula. It can be expressed in terms of phase shifts which are computed from a muffin-tin potential constructed either by the method of Dreirach et al. [12] or by that described by Mukhopadhyaya et al. [13]. In this paper we used the phase shifts of Dreirach [12] obtained in the framework of the quasi-crystalline approximation, and those of Waseda [14] constructed following the Mukhopadhyaya method [13].



### 3. Experimental Method

Resistivity measurements were performed by the four-probe method using a quartz cell fitted with tungsten electrodes. The accuracy of the resistivity is estimated to be 0.4% and that of the temperature also 0.4%. The geometrical constant of the cell was calibrated by measuring the resistivity of triply distilled mercury. Full experimental details have been described by Gasser [15].

### 4. Experimental Results

The electrical resistivity of liquid copper has been measured by Regel and Mokrovski [16] and by Roll and Motz [17]. The result obtained by the electroless method of Roll and Motz [17] is 6% higher than that obtained by Regel at the melting point. Other resistivities of copper have been published in papers concerning alloys of copper; but the values reported on the graphs as a function of the alloy composition are not accurate enough to be discussed.

We present in Table 1 the resistivity of liquid copper at the melting point and the coefficients of the formula

$$\varphi = CT + D \quad (5)$$

reported in the review of Cusack [18] compared to our results.

Our coefficients of the equation of the straight line have been determined by calculating the regression of the resistivity on the temperature (in K). Our slope is  $0.01090 \mu\Omega \text{ cm K}^{-1}$  with a standard deviation of 0.00056. The origin ordinate is  $6.59 \mu\Omega \text{ cm}$  and its standard deviation is 0.79. As can be seen on this table and in Fig. 1, our value is a little lower than that of Roll and Motz at the melting point, and 6% higher than Regel's one. However, our temperature coefficient is 30% lower than that obtained by the electroless method, and 6% higher than that of Regel.

Table 1

Resistivity of liquid copper at the melting point; coefficients of the curve  $\varphi = CT + D$

	$\varphi$ at 1083 °C ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	$C$ ( $\mu\Omega\text{cm K}^{-1}$ )	$D$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )
Regel and Mokrovski [16]	20.03	0.0102	6.2
Roll and Motz [17]	21.16	0.0089	9.1
this work	21.10	0.0107	6.6

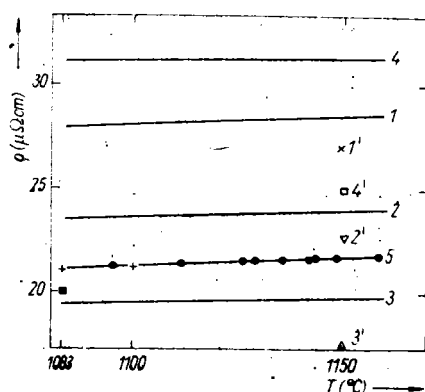


Fig. 1. Electrical resistivity of liquid copper between the melting point and 1160 °C. (1) Computed with hard sphere structure factors and Waseda [6] phase shifts; (2) computed with hard sphere structure factors and Dreirach et al. [12] phase shifts; (3) computed with hard sphere structure factors and Animalus' [9] transition metal model potential (T.M.M.P.); (4) computed with hard sphere structure factors and Moriarty [3] hybridized model potential; (5) Experimental resistivity. ● this work, + Roll and Motz [17], □ Regel and Mokrovski [16]. Points 1', 2', 3', 4' correspond to the same form factors as above and to the Waseda [7] experimental structure factor at 1150 °C

### 5. Discussion

The electrical resistivity of copper has been calculated at 1150 °C with the pseudopotentials of Moriarty [3] and Animalu [9] and with the  $t$  matrix using the phase shifts of Waseda [14] and Dreirach [12] both with experimental and hard sphere structure factors. Some of these values are shown in Table 2. The resistivity curves calculated with hard spheres and the points obtained with Waseda's [7] experimental structure factors are also reported in Fig. 1. At 1150 °C, the results obtained with Waseda's [7] structure factors are always lower than those calculated with hard spheres. However, the difference is more pronounced with the Moriarty potential (25%) than with the T.M.M.P. (12%) or with the two sets of phase shifts (6%). The best result compared to our measurements is obtained with Dreirach's phase shifts which gives a value only 4.5% greater than our experimental one. The Moriarty potential and the Waseda phase shifts overestimate the resistivity by 15 and 24%, respectively, while the T.M.M.P. underestimates it by 19% (with the experimental structure factors).

Table 2

Electrical resistivity of liquid copper (in  $\mu\Omega\text{cm}$ ) and its temperature coefficient (in  $\text{n}\Omega\text{cm K}^{-1}$ ) computed with experimental and hard sphere structure factors and different form factors

	phase shifts		pseudopotentials		experimental resistivity
	Waseda [14]	Dreirach [12]	Moriarty [3]	Animalu [9]	
Waseda [7]	27.10	22.79	24.99	17.69	21.8
1150 °C					
hard spheres	28.58	24.07	31.30	19.88	(23.4) extrapolation
Waseda [7]	26.84	22.62	24.98	17.23	
1300 °C					
hard spheres	29.99	25.28	31.93	20.70	10.7
dp/dT between 1150 and 1300 °C Waseda [7]	-1.76	-1.15	-0.035	-3.06	
hard spheres	9.37	8.05	6.0	5.4	

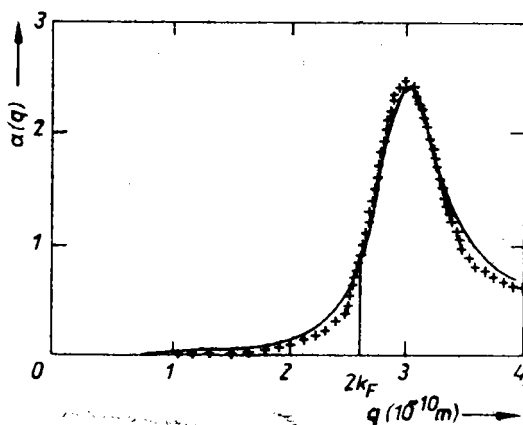


Fig. 2. Experimental (Waseda) [7] (+) and hard sphere structure factors (—) packing fraction  $\eta = 0.4580$ ) at 1150 °C. The position of  $2k_F$  is indicated

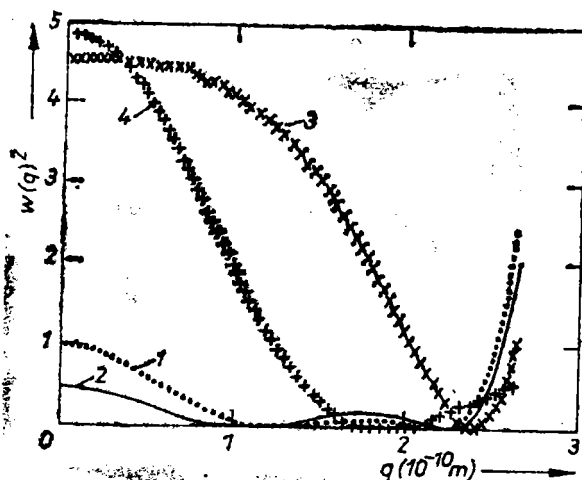


Fig. 3. Square of the form factor (in  $10^{-36}$  SI units) obtained with: (1) Waseda [14] phase shifts (●●●●), (2) Dreirach et al. [12] phase shifts (—), (3) Moriarty [3] form factor (×), and (4) Animalu [9] T.M.M.P. (+)

In order to compare more precisely this result and to analyse where the difference comes from, we have plotted in Fig. 2 the experimental and calculated structure factors, in Fig. 3 the square of the form factor obtained with the different model potentials and phase shifts, and in Fig. 4 the integrand of the resistivity for the same potentials.

We observe on Fig. 2 that the shapes of the structure factors are very different between  $1.5$  and  $2.5 \text{ \AA}^{-1}$ . This difference is however minimized by the fact that the nodes of the form factors lie in this region (Fig. 3).

In order to discuss more precisely the different contributions to the resistivity, we have magnified the scale of the curve below the node by a coefficient of 20.

In all cases, the most important contribution comes from the region near the backward scattering, as can be seen on Fig. 4. A non-negligible contribution appears also for the Moriarty potential near  $2 \text{ \AA}^{-1}$ . This contribution (Fig. 2 and 3) is due to the fact that the node of this potential lies at a higher value than the others. This also explains why the difference between hard spheres and experimental structure factor results is relatively more important for the Moriarty potential (Table 2), the experi-

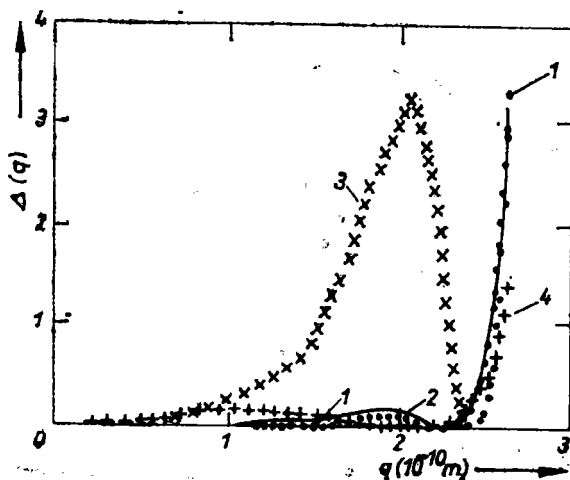


Fig. 4. Integrands of the resistivity (in  $10^{-16}$  SI units) obtained with the experimental structure factor of Waseda [7] and (1) Waseda [14] phase shifts (●●●●), (2) Dreirach et al. [12] phase shifts (—), (3) Moriarty [3] form factor (×), and (4) Animalu [9] T.M.M.P. (+). The scale has been magnified by a factor of 20 below the last node

mental and calculated structure factors being sensitively different in this region. We also remark on Fig. 3 that the  $q = 0$  limits of the pseudopotential form factors are not the same; the low- $q$  limit of the Moriarty potential is different from  $-2/3E_F$  because of the hybridization term as can be seen in Moriarty's [3] paper on his Fig. 4. The difference to the phase shift form factors is much more important, but as can be seen on Fig. 4, the contribution to the resistivity of the  $q$  domain below  $1.5 \text{ \AA}^{-1}$  is negligible.

Concerning the temperature coefficient of the resistivity (Table 2), the hard sphere structure factors give a coefficient near the experimental one for the phase shifts and about half of it for the pseudopotentials. The use of the experimental structure factors gives in all cases a negative temperature coefficient. The explanation of this must probably be found in the too important uncertainty in the measurement of a structure factor at high temperatures.

### 6. Conclusion

In this paper we have presented new accurate measurements on the resistivity of liquid copper. Surprisingly, they rather confirm earlier electroless measurements of Roll et al. for the absolute value, but not for the temperature coefficient.

The theoretical interpretation shows that the use of the experimental structure factor improves the calculated values but they are not accurate enough to explain the temperature dependence. Both phase shifts and model potentials have been used. The quasi-crystalline approximation phase shifts of Dreirach give better results than the Mukhopadhyaya method. Harrison's generalized pseudopotential theory used by Moriarty and Animalu's T.M.M.P. also give good results. The first being 14% above the experimental resistivity, the latter one 19% below it.

It is satisfactory to observe a fairly good agreement between experience and pseudopotential or phase shift calculations.

### Acknowledgement

We thank Mr. J. C. Humbert for his technical assistance.

### References

- [1] J. M. ZIMAN, *Phil. Mag.* **6**, 1013 (1961).
- [2] W. A. HARRISON, *Phys. Rev.* **181**, 1036 (1969).
- [3] J. A. MORIARTY, *Phys. Rev.* **6**, 1239 (1972).
- [4] R. EVANS, D. A. GREENWOOD, and P. LLOYD, *Phys. Letters A* **35**, 57 (1971).
- [5] A. F. CRAWLEY, *Internat. Met. Rev.* **19**, 32 (1974).
- [6] Y. WASEDA, *The Structure of Non-Crystalline Materials*, McGraw-Hill Publ. Co., 1980 (p. 54).
- [7] Y. WASEDA, see [6] (p. 264).
- [8] J. A. MORIARTY, *Phys. Rev.* **1**, 1363 (1970).
- [9] A. O. E. ANIMALU, *Phys. Rev. B* **8**, 3542 (1973).
- [10] J. M. ZIMAN, *Adv. Phys.* **16**, 551 (1967).
- [11] P. VASHISHTA and K. S. SINGWI, *Phys. Rev. B* **6**, 875 (1972).
- [12] O. DREIRACH, R. EVANS, H. J. GÜNTHERODT, and H. U. KÜNZI, *J. Phys. F* **2**, 709 (1972).
- [13] G. MUKHOPADHYAYA, A. JAIN, and U. K. RATTI, *Solid State Commun.* **13**, 1623 (1973).
- [14] Y. WASEDA, see [6] (p. 207).
- [15] J. G. GASSER, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université de Metz, 1982.
- [16] A. R. REGEL and H. P. MOKROVSKI, *Zh. tekhn. Fiz.* **23**, 2121 (1953).
- [17] A. ROLL and H. MOTZ, *Z. Metallk.* **48**, 272 (1957).
- [18] N. E. CUSACK, *Rep. Progr. Phys.* **26**, 361 (1963).

(Received March 9, 1987)

### 3.3. RESISTIVITE DE L' ALLIAGE CUIVRE - PLOMB

-----

#### 3.3.1. Introduction

-----

Le système Cu-Pb présente , comme le montre le diagramme de phase (figure 3.6), une lacune de miscibilité qui s'étend de 33 à 85,3 at % de Cu. Il a une température critique de 990°C et une concentration critique de 65,5 % at de cuivre.

L'objectif de ce travail est de voir si les propriétés électroniques de cet alliage indiquent un comportement particulier dans la région de la lacune de miscibilité avant la séparation de phase. La résistivité électrique de Cu-Pb a été mesurée sur tout le diagramme de phase et les résultats expérimentaux ont été interprétés avec le formalisme de Faber-Ziman utilisant la matrice  $t$  avec les déphasages. Pour quelques concentrations et températures ,les deux facteurs de structure de Bhatia - Thornton [23]  $S_{nn}$  et  $S_{nc}$  ont été mesurés par Favre-Bonte [45]. Ces facteurs de structure ont été utilisés pour compléter nos calculs.

#### 3.3.2. Résultats expérimentaux

-----

A notre connaissance, il n'existe pas d'autres mesures de la résistivité électrique de l'alliage de Cu-Pb. Nos mesures, effectuées sur tout le diagramme de phase, ont été présentées à la 6<sup>e</sup> conférence internationale sur les métaux liquides et amorphes à Garmisch- Partenkirchen (1986) et acceptées pour publication dans Physikalische Chemie (1986). Ces mesures ont été faites dans des cellules en quartz décrites au chapitre II entre le liquidus et environ 1150°C.

Nous avons reporté sur la figure 3.7 les courbes correspondant à la résistivité en fonction de la température en faisant varier la concentration. Il apparait clairement que la résistivité de ces alliages varie d'une manière linéaire avec la température et que l'enrichissement en plomb correspond à une augmentation de la résistivité. Les coefficients  $a$  et  $b$

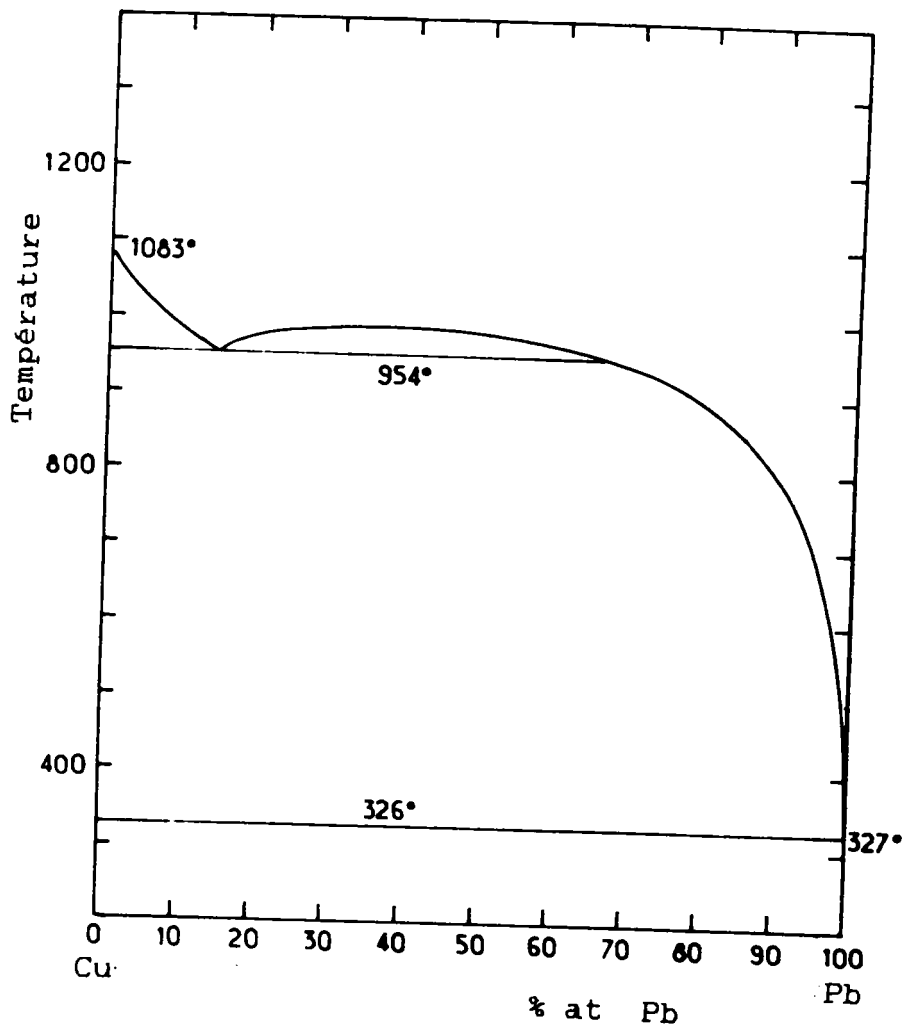


Figure 3.6 : Diagramme de phase de Cu-Pb

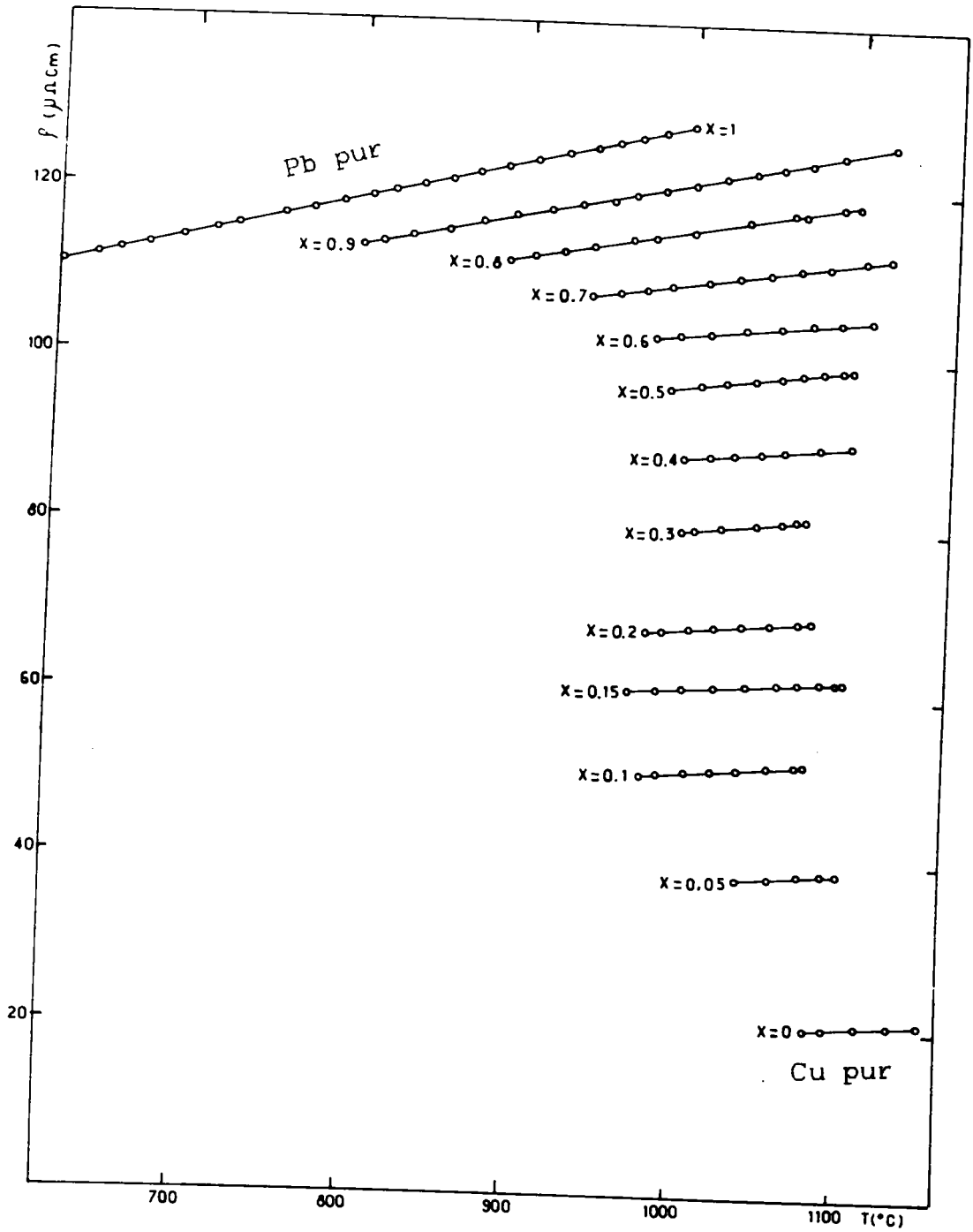


Figure 3.7 : La dépendance en température de la résistivité d' alliages liquides Cu-Pb pour différentes concentrations.

des droites des moindres carrés :

$$\rho = aT + b$$

sont indiqués sur la table(3.5) .Dans la figure(3.8), on à reporté l'isotherme de la résistivité à 1100°C. On constate que cette courbe a une certaine concavité dans la région riche en cuivre et est une fonction quasi linéaire de la concentration dans la région riche en plomb.

### 3.3.3. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques

-----

Le calcul de la résistivité a été effectué en utilisant les formules de Faber-Ziman exposées au § 1.9 et § 1.10 . Les calculs sont réalisés d'une part avec les fonctions d'interférence partielles expérimentales de Bhatia-Thornton pour quelques concentrations , et d'autre part avec les fonctions d'interférences de sphères dures d'Ashcroft et Langreth [12] , en interpolant linéairement les volumes spécifiques (et non les masses volumiques) du plomb et du cuivre purs données par Crawley [46]. Les diamètres de sphères dures sont gardés constant dans tout le domaine de concentration et ont été déterminés pour les corps purs à partir du taux d'empilement tabulé par Waseda [9] et la densité expérimentale de Crawley [46].

Nous avons effectué les calculs à partir du potentiel d'Animalu [41] des métaux nobles et de transition (Transition Metal Model Potentiel : T.M.M.P.) , et à partir de la matrice  $t$ , en utilisant les déphasages de Waseda [9] et Dreirach [27] pour le cuivre et Waseda [9] et Ballentine [42] pour le plomb.

Nous avons de même fait le calcul à partir du potentiel local d'Ashcroft [18] (E.C.P.). Les paramètres  $R_c$  de ce modèle sont déterminés en ajustant la résistivité calculée sur la résistivité expérimentale de deux métaux purs. Le paramètre  $R_c$  est gardé constant en fonction de la concentration. La résistivité calculée n'est pas loin des valeurs expérimentales (la variation de  $\rho$  en fonction de la concentration est presque



X	a(u cm °C <sup>-1</sup> )	b(u cm)
1	0.0107	9.517
0.95	0.0090	28.48
0.90	0.0082	42.48
0.85	0.0103	50.20
0.80	0.0132	54.49
0.70	0.0159	63.87
0.60	0.0190	69.26
0.50	0.0210	75.86
0.40	0.0194	83.58
0.30	0.0291	79.94
0.20	0.0344	80.79
0.10	0.0388	82.59
0.00	0.0465	81.28

Table 3.5 : coefficients des droites des moindres carrés des résistivités des alliages Cu-Pb  
 $\rho = aT + b$

reproduite). L'écart le plus important qui se trouve dans la moitié riche en plomb du diagramme de phase ne dépasse pas 5 %.

Sur la figure (3.8), on a représenté les différentes courbes calculées de la résistivité en fonction de la température. Les calculs effectués à partir du T.M.M.P. utilisant la fonction diélectrique de Vashishta-Singwi [47] donnent des valeurs supérieures aux données expérimentales du côté riche en cuivre (avec un écart de 50 % près du maximum) et inférieures du côté riche en plomb (avec un écart de 38 % pour le plomb pur).

Les résultats des calculs effectués au moyen des déphasages sont supérieurs aux valeurs expérimentales avec un écart très important sauf dans la région très riche en plomb où les résultats sont proches de l'expérience. Les différents déphasages utilisés pour le calcul sont reportés sur la table(3.6), la dépendance en température du taux d'empilement est tirée du tableau 3.1 du livre de Waseda [9].

Métal	$\eta_0$	$\eta_1$	$\eta_2$	$m^*$	EB
WASEDA cuivre plomb	-0,127 -1,943	0,058 1,287	3,012 0,103	0,78 1	-0,023 -0,241
BALLENTINE et al plomb	1,029	0,807	0,008	1	-0,296
DREIRACH et al cuivre	-0,050	0,077	3,031	0,81	-0,053

Table 3.6 : Paramètres nécessaires pour calculer la résistivité de Cu-Pb au moyen de la matrice  $t$  exprimée en fonction des déphasages  $\eta_i$ .

Les calculs concernant le coefficient de température ont mis en évidence l'existence d'un minimum aux alentours de 85,5 % de cuivre. Les déphasages de Dreirach pour le cuivre et de

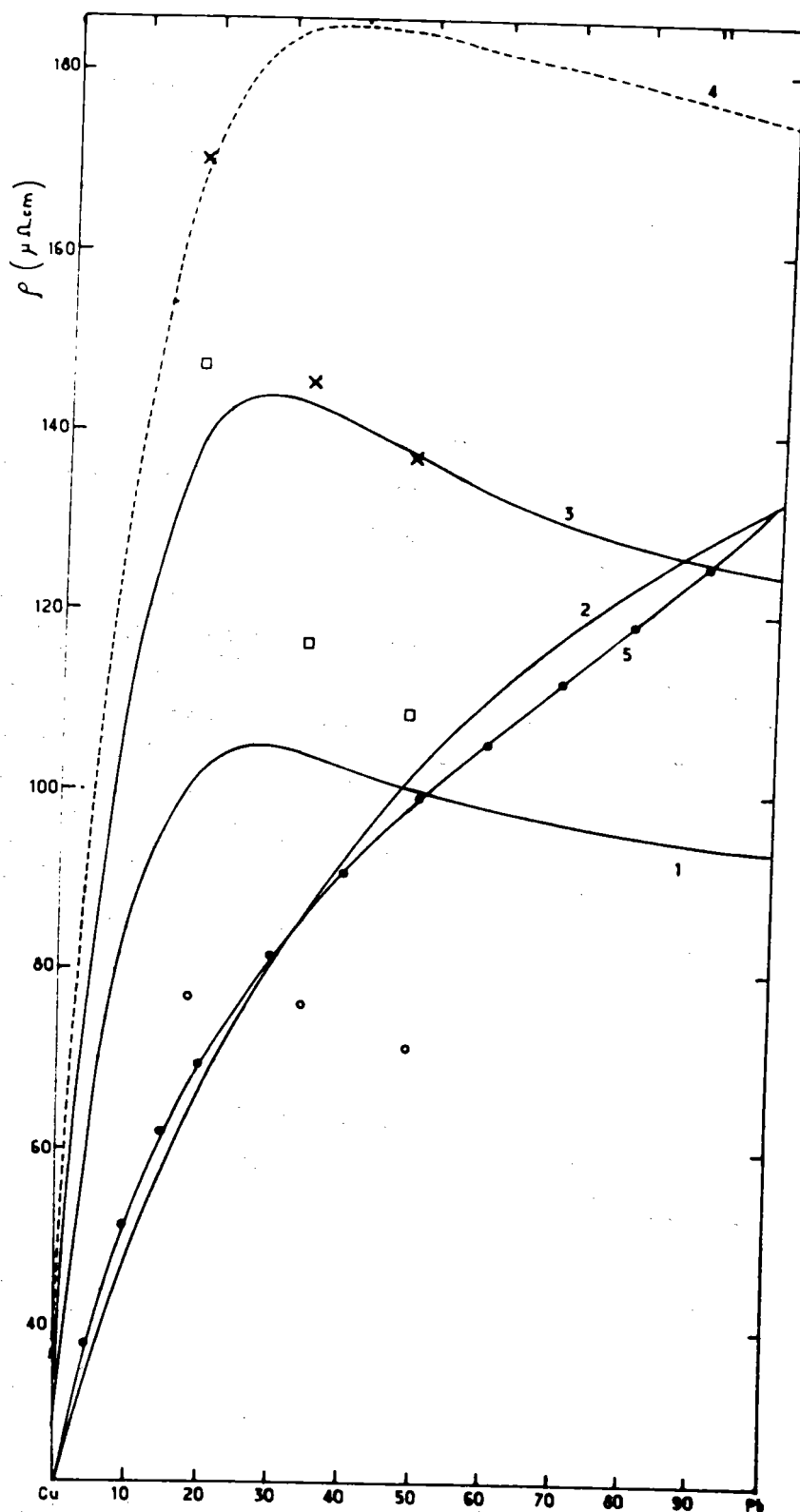


Figure 3.8 : Comparaison des résistivités calculées et expérimentales de Cu-Pb à 1100 °C.

- résistivité expérimentale (5)
- résistivité calculée à partir du modèle de potentiel E.C.P. (2)
- résistivité calculée à partir du modèle de potentiel T.M.M.P. (1)
- résistivité calculée à partir des déphasages de Dreirach pour le Cu et Ballentine pour le Pb (3), de Waseda pour le Cu et Pb (4).
- résistivité calculée avec les fonctions d'interférences expérimentales de Favre-Bonte :
  - ("ronds") avec le T.M.M.P.
  - ("carré") avec déphasage de Drei. pour Cu et Ball. pour le Pb
  - ("croix") avec déphasage de Waseda pour le Cu et le Pb.

Ballentine pour le plomb donnent des pentes négatives de la résistivité dans cette région. Nous avons représenté sur la figure (3.9) nos valeurs comparées à celles des calculs. La courbe expérimentale, en plus du minimum prévu dans le cadre de la théorie de Ziman à 80 % du cuivre, présente un second minimum anormal autour de 60 % du plomb. Le coefficient de température étant très sensible aux modifications structurales, il est probable que ce phénomène provient de la proximité du seuil de miscibilité .

En effet Favre-Bonte et al [45] pour les concentrations correspondant à un seuil de miscibilité, observent, pour des valeurs de  $q$  petites une augmentation très importante de la fonction d'interférence totale de l'alliage au fur et à mesure que l'on se rapproche de la courbe de miscibilité. Ceci est parfaitement cohérent avec la pente de la résistivité observée. En effet, lors du refroidissement, on ajoute une contribution à la résistivité qui diminue le coefficient de température. Ce phénomène est cependant très faible compte tenu de la pondération en  $q^3$  de l'intégrand de Ziman. Il nécessite une très grande précision dans la mesure des résistivités. Il a été observé pour la première fois à notre connaissance.

La fonction d'interférence totale de cinq alliages cuivre-plomb a été aussi mesurée par Lamparter et Steeb [48]. En observant l'évolution de la fonction d'interférence totale en fonction de la concentration, ces auteurs ont déduit qualitativement que les atomes marquaient une très nette préférence à s'entourer d'atomes de même nature. Il ont tenté d'interpréter leurs résultats expérimentaux au moyen d'un "modèle de ségrégation". Ainsi à titre d'exemple, dans l'alliage à 65 % du cuivre, ils considèrent que la fonction d'interférence totale de cet alliage est constituée à 58 % d'une combinaison linéaire des fonctions d'interférences du cuivre et du plomb pur et à 42 % seulement des fonctions d'interférence partielles de sphères dures dans cet alliage.

Simultanément Favre-Bonte et al [45] ont mesuré trois concentrations des alliages de Cu-Pb par la technique de substitution isotopique . Ils ont déduit les deux fonctions d'interférences de Bhatia-Thornton [23]  $S_{nn}$  et  $S_{nc}$ , la contribution du 3<sup>ème</sup> facteur  $S_{cc}$  dans la fonction d'interférence

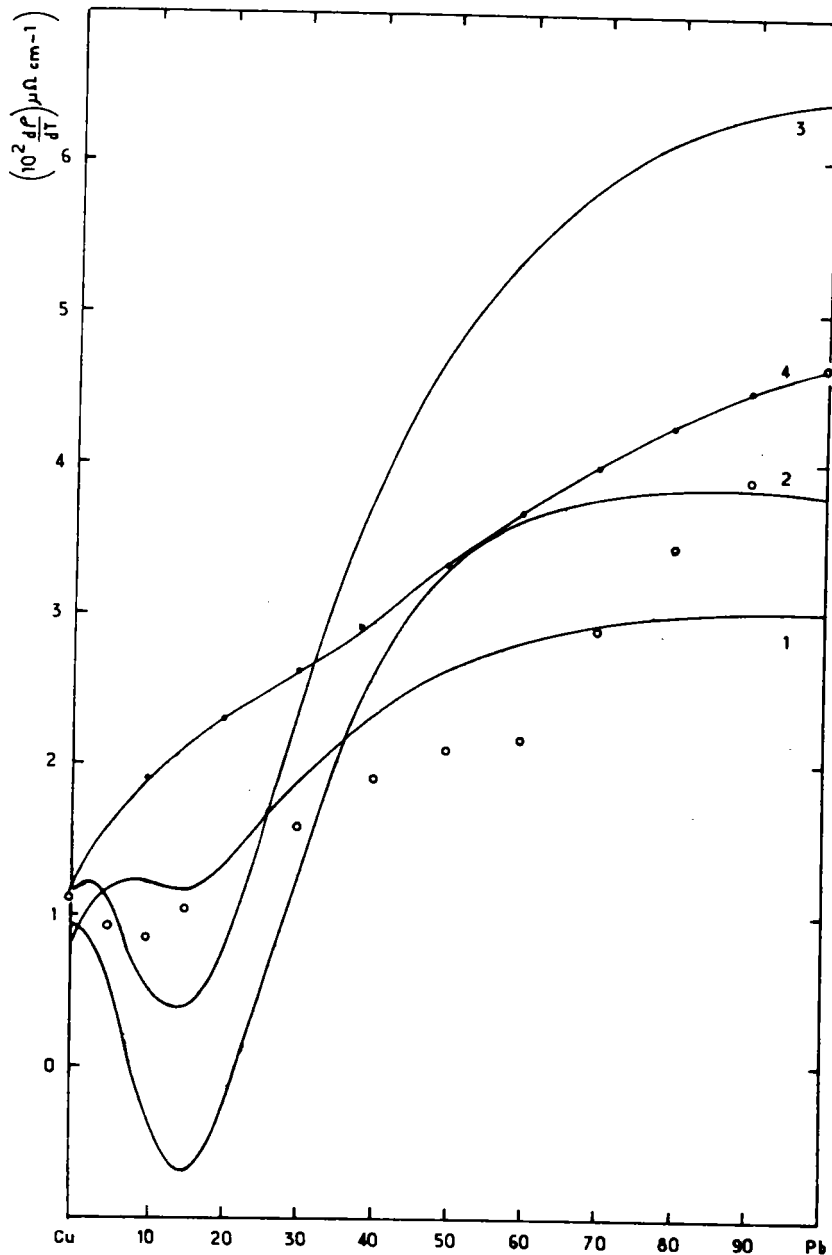


Figure 3.9 : Coefficients de température de la résistivité de Cu-Pb  
- courbe expérimentale ("ronds")  
- courbe calculée à partir du modèle de potentiel E.C.P.(4)  
- courbe calculée à partir du modèle de potentiel T.M.M.P.(1)  
- courbe calculée à partir des déphasages de Dreirach pour le Cu et Ballentine pour le Pb (2), de Waseda pour le Cu et Pb (3).

totale étant estimée négligeable. Ils ont suivi l'évolution de la fonction d'interférence totale avec la diminution de la température jusqu'au passage du seuil de miscibilité (voir plus haut).

Dans notre travail, nous avons utilisé les 2 facteurs de structures expérimentaux de Favre-Bonte [50] et le Scc de sphères dures. La résistivité trouvée est reportée dans la figure (3.8) ( o avec le T.M.M.P., ◻ avec le déphasage de Dreirach [27] pour le cuivre et Ballentine [42] pour le plomb et x avec les déphasages de Waseda ) et dans la table (3.7).

Dans tous les cas à une exception près, la résistivité électrique a été considérablement baissée de 15 à 70  $\mu\Omega\text{cm}$ . et s'approche de la courbe expérimentale. Une analyse soigneuse montre que cette exception (19,1 % de Pb à 1120°C) provient du premier minimum de Snc qui nous apparait très bas.

Ce résultat bien qu'incomplet (nous n'avons pas introduit le Scc expérimental) est très intéressant parce qu'il montre l'influence considérable des facteurs de structure expérimentaux sur les propriétés électroniques de l'alliage. Cependant, si il y a tendance à la ségrégation, comme le pensent Lamparter et Steeb [48], le Scc expérimental est probablement aussi différent de celui des sphères dures.

Nos calculs contrairement à l'expérience montrent toujours un maximum dans la courbe de la résistivité en fonction de la concentration. Cependant, on doit se rappeler que le déphasage  $d$  du cuivre dépend fortement de l'énergie près de l'énergie de Fermi comme on peut le voir dans la publication de Mukhopadhyay et al [50]. Ce maximum est vraisemblablement du, comme cela a été discuté par Gasser [21] pour les alliages de Manganèse, au fait que les déphasages des métaux purs ne peuvent pas être gardés pour les alliages.

## CHAPITRE IV

### RESULTATS EXPERIMENTAUX DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE

#### 4.1. POUVOIR THERMOELECTRIQUE DES METAUX PURS

-----

##### 4.1.1. POUVOIR THERMOELECTRIQUE DU CUIVRE LIQUIDE

-----

Le point de fusion élevé du cuivre (1083°C) explique, comme pour la résistivité, pourquoi son pouvoir thermoélectrique absolu a fait l'objet de peu de travaux.

Enderby et al [51] donne une valeur de 16  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  au point de fusion. Matsuura et Susuki [52] ont étudié le système Cu-Sb. La valeur relevée sur leur courbe en fonction de la concentration donne un P.T.A. de 17,2 à 1100°C. Rowdo [53] obtient une valeur de 16,3  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  à 1100°C.

Nous avons effectué les mesures entre le point de fusion et 1170 °C avec la méthode des petits  $\Delta T$ . Nos résultats sont reportés sur la figure 4.1 ainsi que ceux d'autres auteurs. Nous avons obtenu des points très bien alignés sur la droite d'équation :

$$S = A T_c + B$$

ou  $T_c$  est la température en Celsius. Les coefficients A et B sont respectivement avec leur écart-type :

$$A = ( -4,849 + 0,178 ) 10^{-3} \mu\text{V}/^\circ\text{C}^2$$

$$B = ( 23,44 + 0,21 ) \mu\text{V}/^\circ\text{C}$$

Les points expérimentaux sont situés à moins de 0,03  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  de la droite des moindres carrés. L'écart avec les résultats des autres auteurs est relativement important. Il

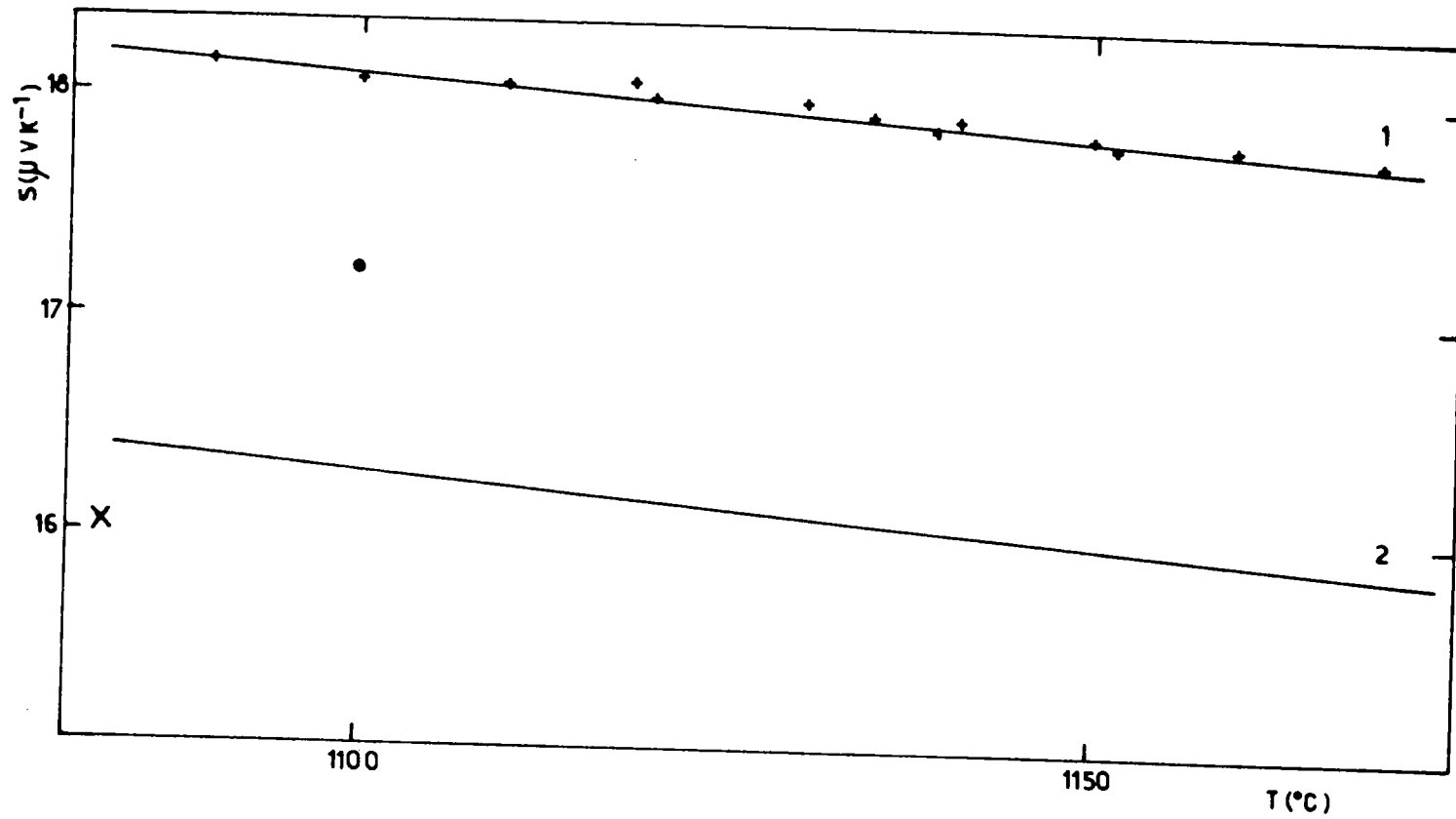


Figure 4.1 : Pouvoir thermoélectrique absolu du cuivre liquide  
 (1) ce travail  
 (2) Rowdo  
 X Enderby et al  
 • Matsuura et Susuki



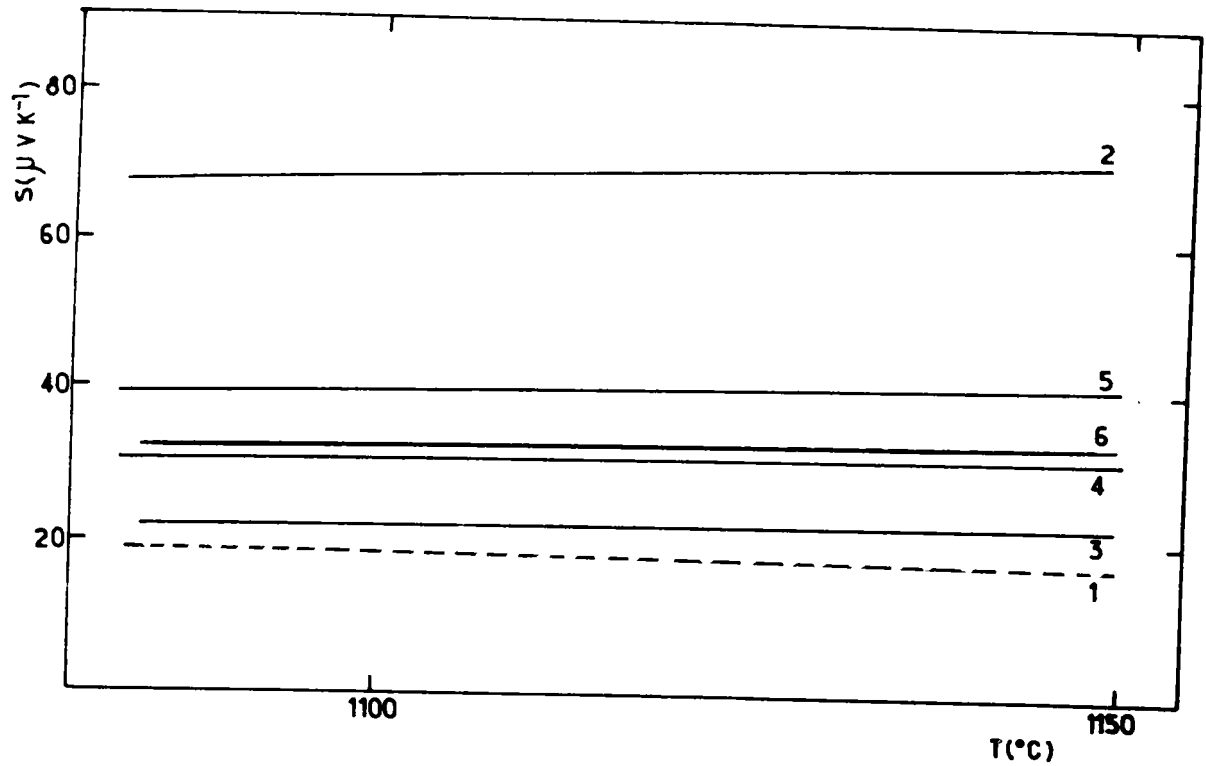


Figure 4.2 : Pouvoir thermoélectrique absolu du cuivre liquide calculé avec  
(4) T.M.M.P. sans la contribution de la dépendance en énergie( $r=0$ )  
(2) déphasages de Waseda sans la contribution de la dépendance en énergie( $r=0$ )  
(5) déphasages de Mukhopadhyay sans la contribution de la dépendance en énergie( $r=0$ )  
(6) déphasages et  $d\eta_i/dE$  de Mukhopadhyay avec la contribution de la dépendance en énergie.  
(3) déphasages de Waseda et  $d\eta_i/dE$  de Mukhopadhyay avec la contribution de la dépendance en énergie .  
(1) expérience

convient cependant de rappeler que nous avons utilisé la nouvelle référence de pouvoir thermoélectrique absolu de Roberts de 1985 [33]. Or celle-ci est décalée de  $+1,00 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$  à  $1100^\circ\text{C}$  par rapport aux échelles de Cusack et Kendall [35] utilisés dans les travaux antérieurs. De ce fait, la valeur de Matsuura est située exactement sur notre courbe.

Nous avons tracé sur la figure 4.2 le P.T.A. expérimental (courbe 1) ainsi que celui calculé dans le cadre de la théorie de Ziman. Nous avons utilisé 2 approches, celle des pseudopotentiels en nous servant du pseudopotentiel T.M.M.P.d'Animalu [41] (annexe 1) et celle des déphasages. Avec le T.M.M.P., nous n'avons malheureusement pu calculer que la contribution locale au P.T.A. (courbe n°4), car nous ne connaissions pas la dépendance en énergie des paramètres. Le P.T.A. ainsi calculé est de  $30,7 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ . à  $1100^\circ\text{C}$  et  $32,4 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ . à  $1200^\circ\text{C}$ . L'écart avec la valeur expérimentale est de l'ordre de  $12 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$  et la dépendance en température présente une pente positive alors que la pente expérimentale est négative.

Nous avons également calculé le P.T.A. au moyen des déphasages. Nous disposons de 2 ensembles de données théoriques à savoir les déphasages au point de fusion donnés par Waseda et les déphasages en fonction de l'énergie relevés sur la figure 3 de la publication de Mukhopadhyay [50]. Les données de Waseda ne permettent pas le calcul de la contribution non locale. Nous obtenons un P.T.A. de l'ordre de  $70 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ . qui est beaucoup trop élevé par rapport à la valeur mesurée (courbe 2). Avec les déphasages de Mukhopadhyay, on obtient un P.T.A. de  $40 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$  sans la dépendance en énergie (courbe 5) et de  $33 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$  avec dépendance en énergie (courbe 6). Précisons que les deux courbes ont été calculées en déterminant pour chaque température l'énergie de Fermi du métal liquide. De plus, nous avons interpolé les déphasages exprimés en fonction de l'énergie ainsi que leur dérivée, en l'énergie de Fermi. Cependant, la résistivité calculée avec les paramètres du cuivre liquide est très éloignée de la mesure ( $7,25 \mu .\text{cm}$  et  $21,29 \mu .\text{cm}$  respectivement) tandis que la résistivité est bien représentée au moyen des déphasages de Waseda.

Nous avons essayé d'affiner les résultats en utilisant les déphasages de Waseda et leur dérivée, calculé à 1100°C d'après les données de Mukhopadhyay. Ceci a permis d'introduire une contribution non locale qui ramène le P.T.A. de 70 à 22,6  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  à 1100°C (courbe 3), ce qui est très proche de la valeur expérimentale (18,1  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ )

Nous avons pu montrer de façon semi-quantitative que la prise en compte des dépendances en énergie des paramètres améliorerait considérablement le calcul du P.T.A. Cependant, il subsiste toujours une certaine incertitude sur les déphasages relevés graphiquement. Il est indispensable de disposer des déphasages tabulés en fonction de l'énergie pour faire des calculs plus précis.

NOTE : Nous avons utilisé une méthode numérique plus précise de détermination du P.T.A. des alliages liquides en partant de la définition du paramètre thermoélectrique :

$$X = - \left( \frac{\partial \ln \rho(E)}{\partial \ln E} \right)_{E_f}$$

Nous avons calculé la résistivité en  $E_f$  puis nous avons fait varier  $k_f$  de  $\Delta k_f$  et  $E_f$  de  $\Delta E_f$ . De nouveaux paramètres ont été déterminés pour la nouvelle énergie. L'effet de la variation de  $k_f$  et  $E_f$  s'est automatiquement répercuté sur la résistivité qui est devenue fonction de l'énergie.

#### 4.1.2. POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU DU PLOMB LIQUIDE

-----

Le pouvoir thermoélectrique du plomb liquide a été étudié antérieurement au laboratoire par Bath [54] entre le

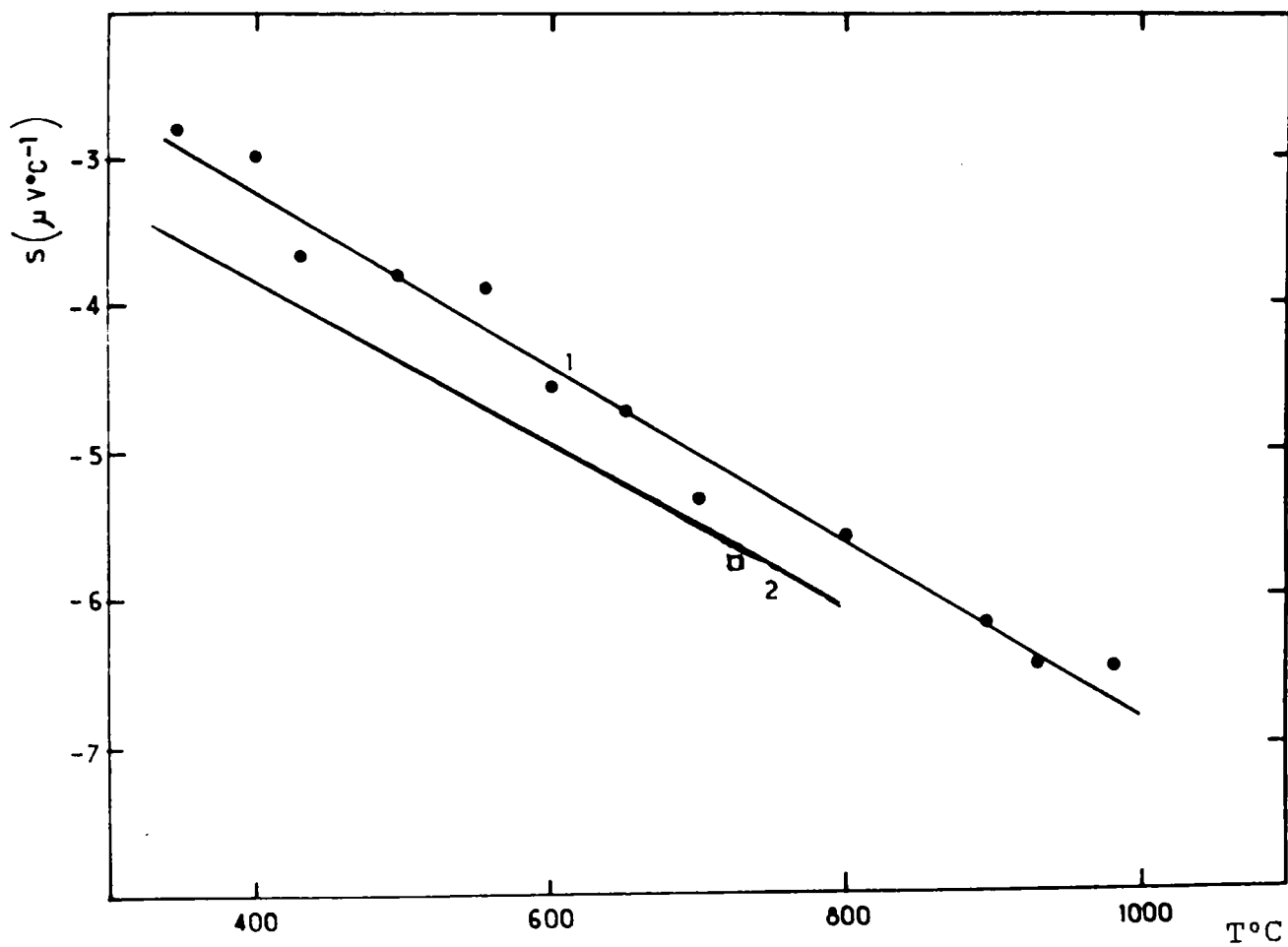


Figure 4.3 : Pouvoir thermoélectrique absolu du plomb liquide  
(1) ce travail  
(2) Bath  
□ Marwaha

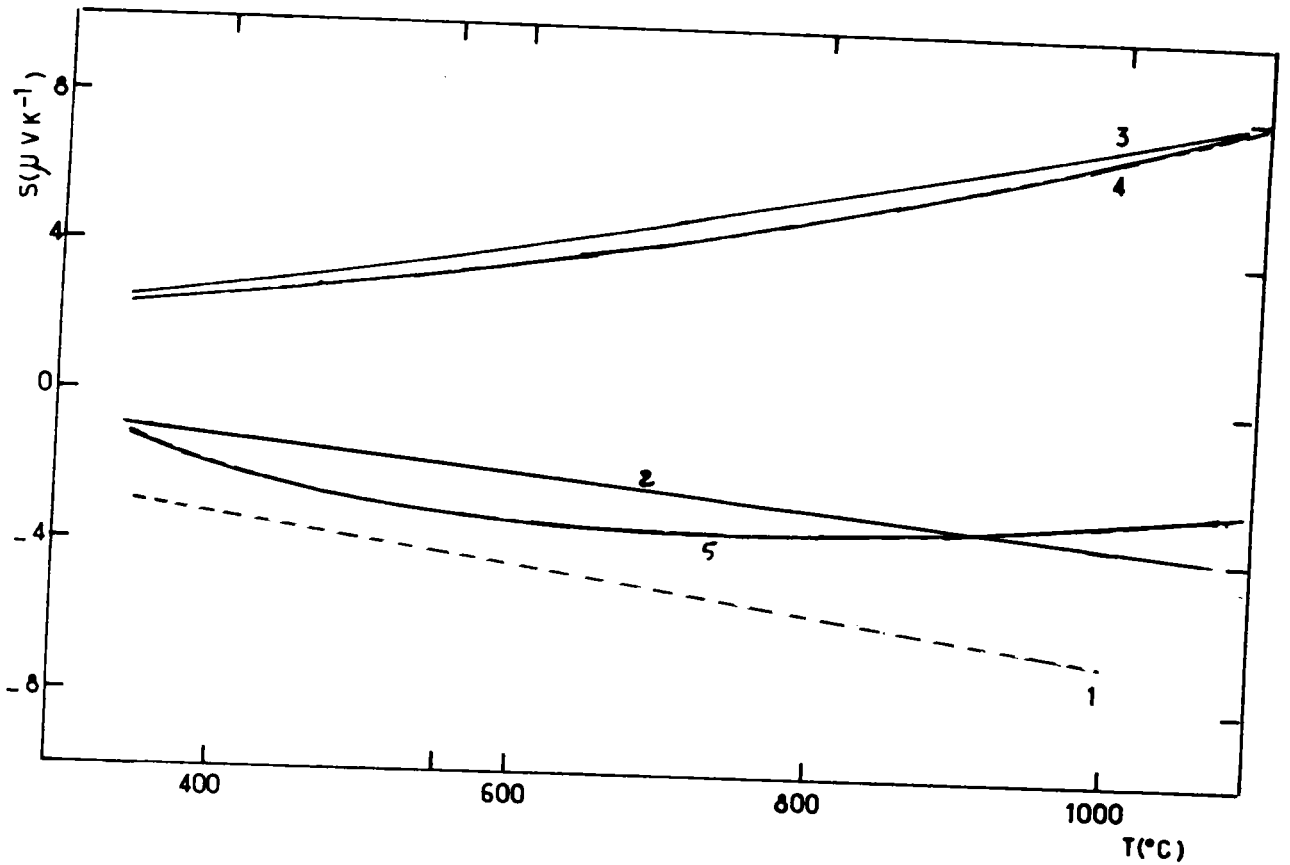


Figure 4.4 : Pouvoir thermoélectrique du plomb liquide calculé avec  
(3) déphasages de Waseda sans la contribution de la dépendance en énergie( $r=0$ )  
(4) déphasages de Waseda relevés de la courbe sans la contribution de la dépendance en énergie( $r=0$ ).  
(2) déphasages de Waseda avec la contribution de la dépendance en énergie( $\eta_i$  et  $d\eta_i/dE$  constants).  
(5) déphasages de Waseda avec la contribution de la dépendance en énergie( $\eta_i$  et  $d\eta_i/dE$  recalculés pour chaque température).  
(1) expérience

point de fusion et 800°C. Ces résultats coïncidaient bien avec ceux de Marwaha [55]. Nous avons repris ces mesures en les étudiant jusqu'à 1000°C. Nos valeurs comparées à celles de Bath sont reportées sur la figure 4.3. Notre courbe est décrite par la droite des moindres carrés dont les paramètres A et B sont :

$$A = ( -5,989 + 0,311 ) 10^{-3} \mu V / ^\circ C^2$$

$$B = ( -0,823 + 0,208 ) 10^{-3} \mu V / ^\circ C$$

La différence entre nos points expérimentaux et la droite des moindres carrés ne dépasse pas 0,1μV/°C. Compte tenu de l'écart entre les références de pouvoir thermoélectrique absolu, les mesures de Bath sont inférieures de 0,1μV/°C près du point de fusion et supérieures de 0,45μV/°C à 800°C.

Sur la figure 4.4 , nous avons tracé le P.T.A. expérimental (courbe 1) ainsi que celui calculé dans le cadre de l'extension au P.T.A. de la "formule de Ziman". Nous disposons des déphasages en Ef au point de fusion donnés dans la table (8.6) du livre de Waseda [9] et des déphasages tracés en fonction de l'énergie sur la courbe (8.6) du même livre. Nous les avons relevé pour pouvoir déterminer leur valeur à d'autres températures ainsi que leur dérivée par rapport à l'énergie.

Sans le terme non local, nous obtenons un P.T.A. de l'ordre de + 2,5μV/°C au point de fusion et + 7,2μV/°C à 1000°C (courbe 3). Nous avons utilisé les déphasages de la table (8.6) de Waseda (350°C). Avec les déphasages calculés à partir de la courbe, on obtient un résultat un peu en dessous (0 à 0,3μV/°C ) du précédent (courbe 4) qui peut être attribué à l'incertitude dans le relevé des points de la courbe de Waseda. L'écart entre ces deux résultats et l'expérience est de l'ordre de 5μV/°C au point de fusion et de 14 μV/°C à 1000°C. La dépendance en température présente une pente positive alors que la pente expérimentale est négative.

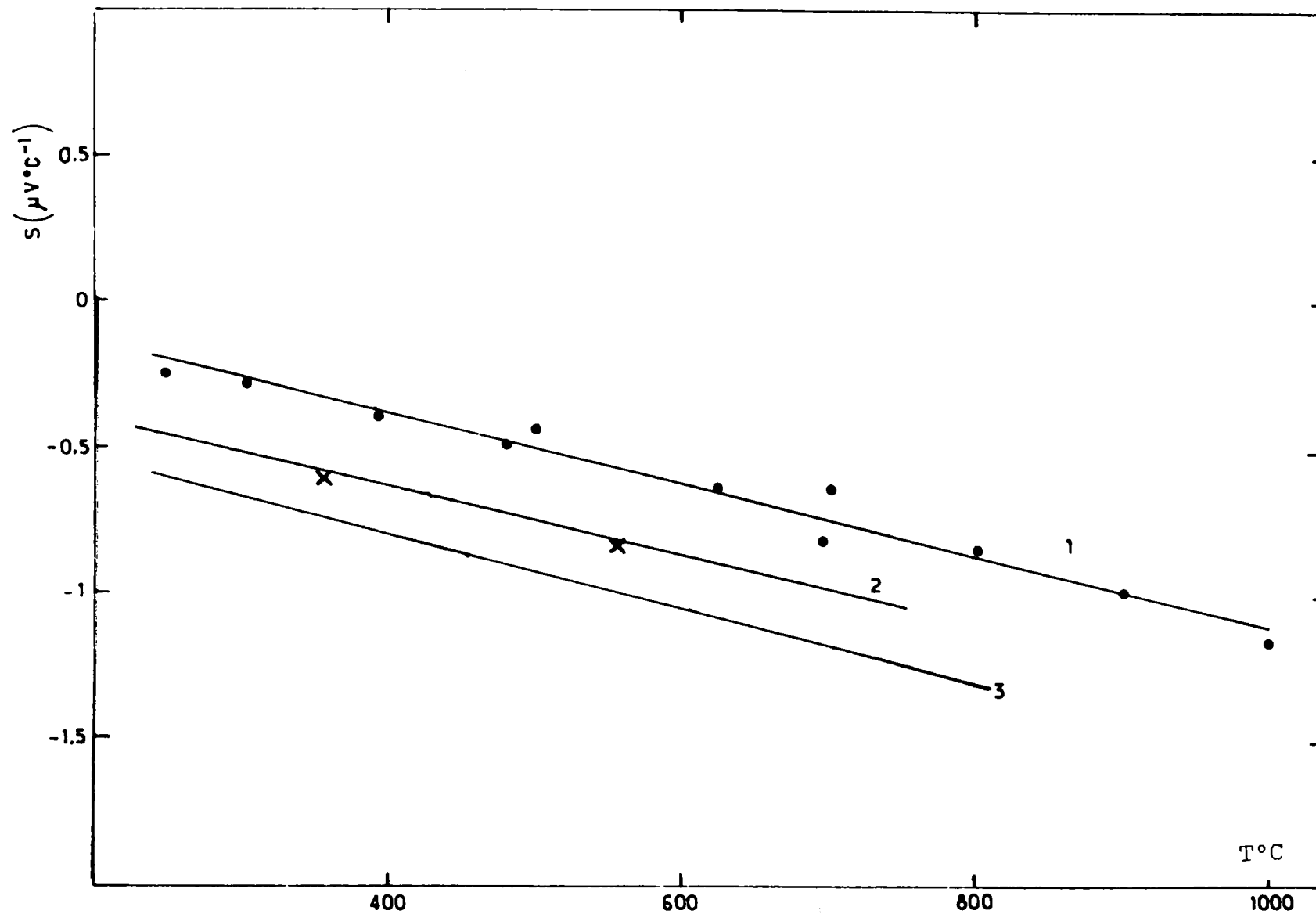


Figure 4.5 : Pouvoir thermoélectrique absolu de l'étain liquide  
 (1) ce travail  
 (2) Marwaha et Cusack  
 (3) Bath  
 X Tougas

L'utilisation des déphasages de Waseda et de leurs dérivées à 340°C (courbe 2) relevées sur leurs courbes (dépendance en énergie) ramène le P.T.A. de + 2,5  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  à -0,9  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  à 327°C et de + 7  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  à - 3,7  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  à 1000°C. La courbe (2) calculée se rapproche sensiblement de l'expérience (la pente devient négative et parallèle à la courbe expérimentale).

Si l'on tient compte de la variation des déphasages et de leur dérivées en fonction de la température, on obtient des résultats encore plus proche des valeurs expérimentales jusqu'à 900°C (courbe 5). La concavité de la courbe est probablement due à l'incertitude du relevé des déphasages en fonction de l'énergie.

Comme pour le cuivre, la prise en compte de la dépendance en énergie permet de rapprocher très sensiblement les valeurs calculées à des valeurs expérimentales.

#### 4.1.3. POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU DE L'ETAIN LIQUIDE

-----

Le pouvoir thermoélectrique de l'étain liquide a été étudié antérieurement par Marwaha et Cusack [55] jusqu'à 750°C par Bath [54] jusqu'à 800°C et par Tougas [56] jusqu'à 600°C. Nos résultats (figure 4.5) sont caractérisés par la droite des moindres carrés de paramètres :

$$A = (- 1,117 + 0,091) 10^{-3} \mu\text{V}/^\circ\text{C}^2$$

$$B = ( 8,35 + 5,75 ) 10^{-2} \mu\text{V}/^\circ\text{C}$$

Ils sont situés 0,2  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  au dessus des valeurs de Tougas et Marwaha et 0,5  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  au dessus de celles de Bath. Les 4 courbes sont pratiquement parallèles. Cependant le changement d'échelle de référence conduit à un décalage de 0,3  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  à 250°C et 0,9  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  à 800°C ce qui rapproche les courbes expérimentales de Bath, Marwaha et Tougas de nos valeurs.



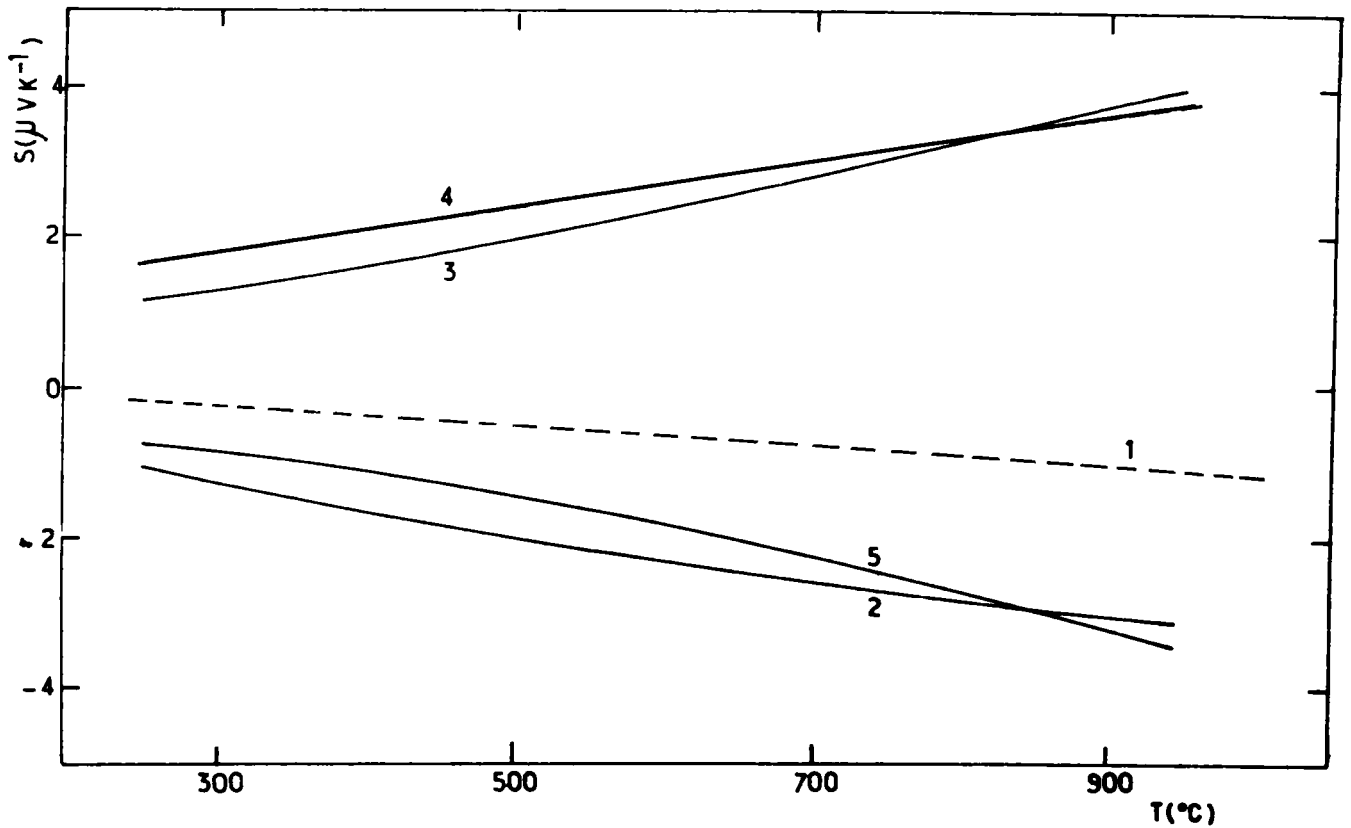


Figure 4.6 : Pouvoir thermoélectrique de l'étain liquide absolu calculé avec

- (3) déphasages de Bath sans la contribution de la dépendance en énergie ( $\eta_i$  constant)
- (4) déphasages de Bath sans la contribution de la dépendance en énergie ( $\eta_i$  recalculé à chaque température)
- (2) déphasages de Bath avec la contribution de la dépendance en énergie ( $\eta_i$  et  $d\eta_i/dE$  constants)
- (5) déphasages de Bath avec la contribution de la dépendance en énergie ( $\eta_i$  et  $d\eta_i/dE$  recalculés à chaque température)
- (1) expérience

Nous avons représenté sur la figure 4.6 les P.T.A. expérimentaux (1) et calculés (2 ; 3 ; 4 ; et 5). Les courbes 3 et 4 sont obtenues en négligeant le terme  $r/2$  de l'expression  $X = 3 - 2p - r/2$ . La courbe 3 correspond aux calculs à partir des déphasages de Bath à 250°C, tandis que la courbe 4 est obtenue en recalculant les déphasages à chaque température. Les courbes 2 et 5 tiennent compte de la contribution au P.T.A. de la dépendance en énergie des déphasages. La courbe 2 correspond à des paramètres constants en fonction de la température, la courbe 5 tient compte de leur variation. L'écart entre les courbes 3 et 4 et l'expérience est de l'ordre de  $+ 4,7 \mu V / ^\circ C$  à 900°C tandis que les courbes 2 et 5 sont à  $-2 \mu V / ^\circ C$  de l'expérience. L'accord est globalement plus satisfaisant mais la correction est moins importante que pour le cuivre et le plomb.

De manière générale, la prise en compte de la contribution du terme de dépendance en énergie améliore très sensiblement le calcul du pouvoir thermoélectrique absolu. Cependant, une discussion plus précise ne pourra être effectuée qu'à condition de pouvoir disposer des valeurs tabulées des déphasages en fonction de l'énergie.

## 4.2 POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU DU SYSTEME Cu-Pb LIQUIDE

-----

### 4.2.1. Résultats expérimentaux

-----

Le pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A.) du système Cu-Pb a été mesuré de 10 en 10 % atomique jusqu'à environ 1100°C pour les alliages, 1000°C pour le plomb pur puis 1170°C pour le cuivre pur.

A notre connaissance, il n'existe aucune autre détermination du P.T.A. de cet alliage.

La dépendance en température du P.T.A. est toujours linéaire. Sur les figures (4.7 a, b, c, d), nous avons reporté nos résultats expérimentaux ainsi que les droites qui passent au mieux par les points expérimentaux. Les coefficients A et B des droites des moindres carrés

$$S = A \cdot T_c + B$$

sont indiqués sur la table (4.1). L'écart entre nos points expérimentaux et les droites des moindres carrés ne dépasse pas 0.1  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  pour l'ensemble des concentrations à l'exception de l'alliage à 90 % de cuivre. Pour ce dernier, suite à une remontée de métal dans les électrodes, nous avons recommencé l'expérience. Les résultats des 2 manipulations sont représentés sur la figure (4.7 d). Nous estimons la dispersion des mesures sur l'ensemble des points à environ 0,4  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ .

x	a ( $\mu.v.C^{-2}$ )	b ( $\mu.v.C^{-1}$ )
1	-0,00485	+ 23,437
0,95	-0,00490	+ 16,125
0,90	0,00150	+ 7,161
0,8	+0,00462	+ 0,015
0,7	+0,00510	- 3,194
0,6	+0,00777	- 7,412
0,5	+0,00644	- 7,528
0,4	+0,00448	- 6,509
0,3	-0,00059	- 2,143
0,2	-0,00660	- 2,117
0,1	-0,00860	- 2,319
0	-0,00598	- 0,823

Table 4.1 : coefficients des droites des moindres carrés des P.T.A. des alliages  $\text{Cu}_x - \text{Pb}(1-x)$   
 $S = a T_c + b$

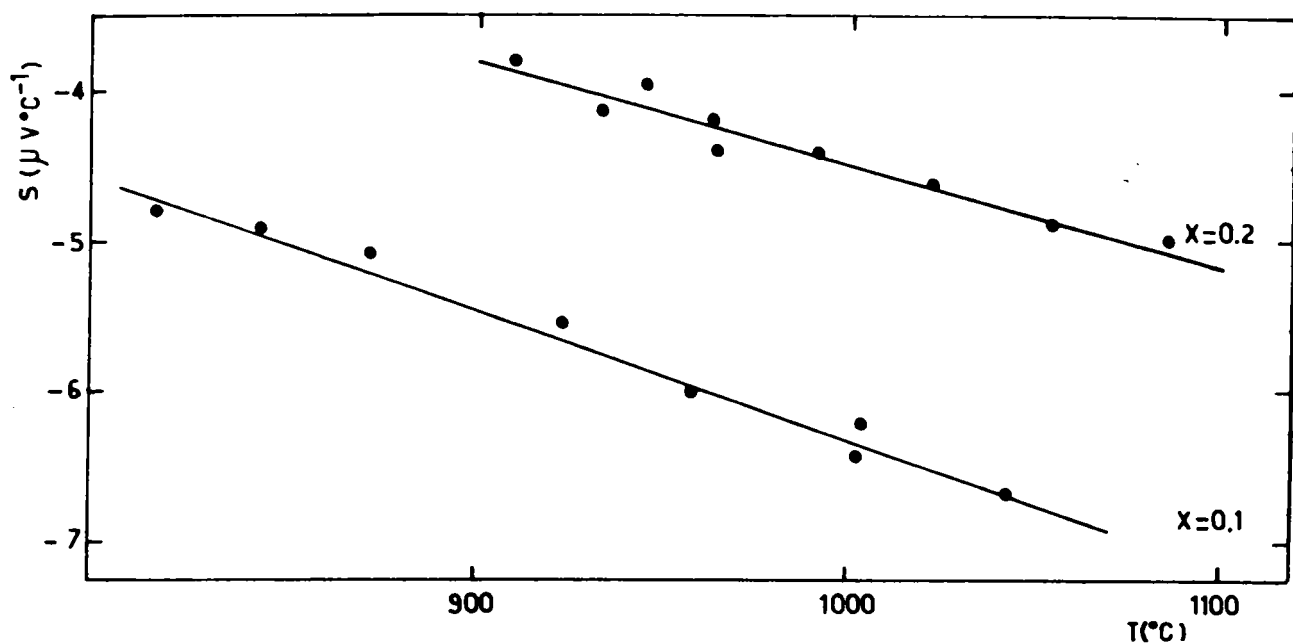


Figure 4.7 a : Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Cu-Pb à 10 et 20 % de cuivre (en  $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ )

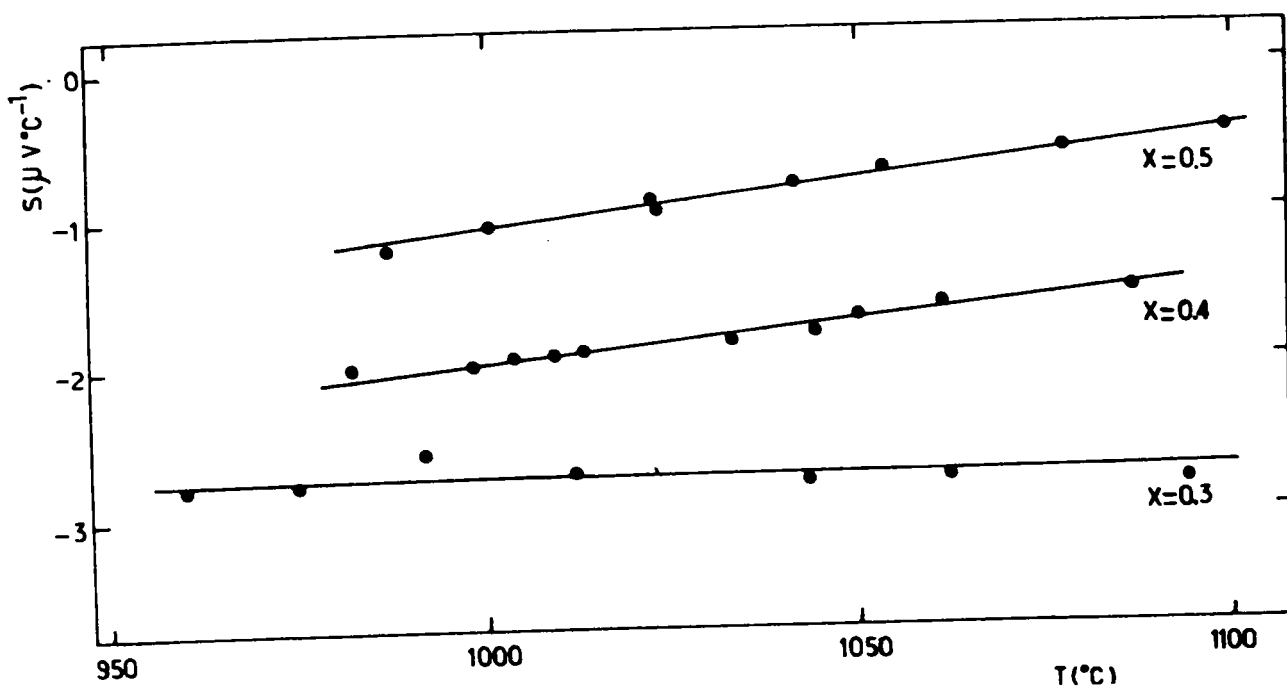


Figure 4.7 b : Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Cu-Pb à 30 ; 40 et 50 % de cuivre (en  $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ )

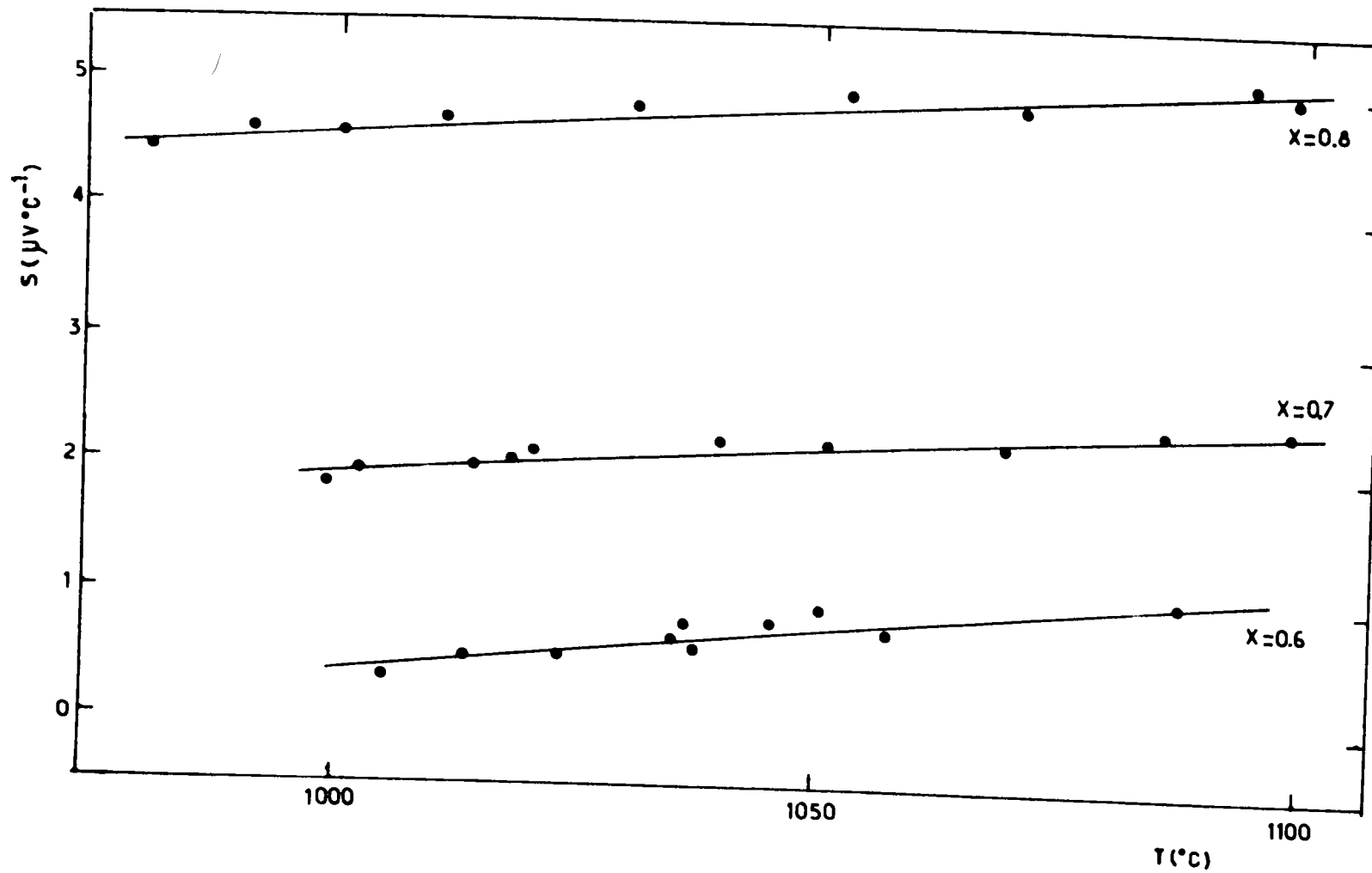


Figure 4.7 c : Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Cu-Pb à 60 ; 70 et 80 % de cuivre (en  $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ )

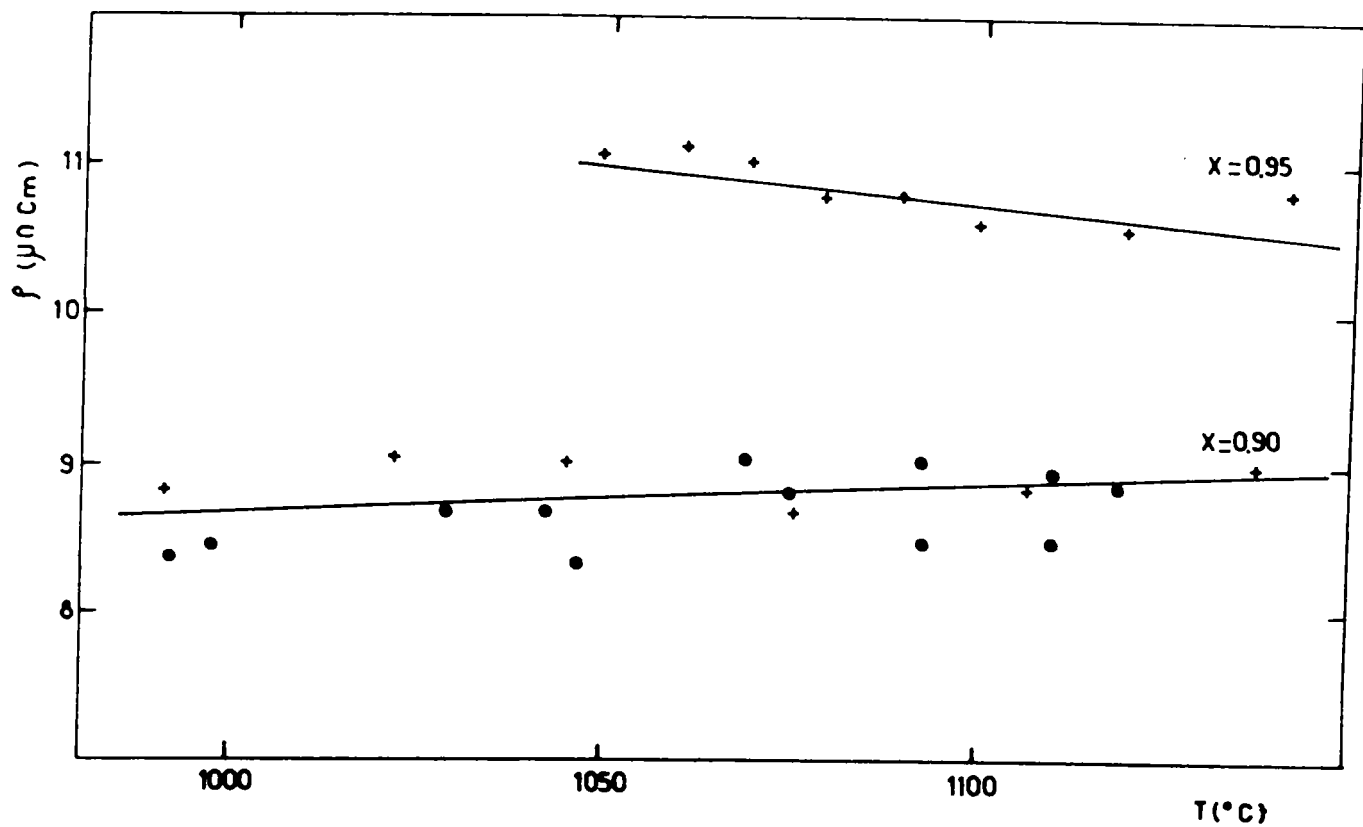


Figure 4.7 d : Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Cu-Pb à 90 et 95 % de cuivre (en  $\mu\text{V.K}$ )

- + expérience 1
- expérience 2

#### 4.2.2 Interprétation

-----

Comme pour la résistivité, nous avons calculé le P.T.A. à partir des modèles de potentiels dans le cadre de la théorie de Ziman.

Pour calculer le P.T.A. d'alliages métalliques on est amené à faire des calculs approchés. On peut distinguer 3 niveaux d'approximation :

1) On dispose des déphasages en  $E_f$  pour les métaux purs. On calcule le terme local du paramètre thermoélectrique  $X=3-2p$  et on maintient les déphasages constants dans l'alliage.

2) On dispose des déphasages pour les métaux purs ainsi que des dérivées de ces déphasages par rapport à l'énergie, en  $E_f$ . On maintient ces paramètres constants dans l'alliage et on calcule l'expression complète du paramètre thermoélectrique

$$X = - \left( \frac{\partial \ln \rho(E)}{\partial \ln E} \right)_{E=E_f}$$

3) On dispose des déphasages en fonction de l'énergie pour les métaux purs. On considère que ces courbes se conservent dans l'alliage et on interpole les valeurs des déphasages à l'énergie de Fermi de l'alliage. On calcule la contribution locale uniquement  $X = 3 - 2p$ .

4) On dispose des déphasages en fonction de l'énergie pour les métaux purs. On considère que ces courbes se conservent dans l'alliage et on interpole des valeurs des déphasages et de leurs dérivées à l'énergie de Fermi.

Le P.T.A. du système Cu-Pb a été déterminé à partir du potentiel d'Ascroft [18] dépendant de l'énergie. Les paramètres utilisés ont été ajustés de manière à obtenir la résistivité et le P.T.A. des métaux purs (niveau d'approximation 2). Le calcul a été effectué avec la fonction diélectrique de Vashista-Singwi [47]. Nous avons représenté sur la figure (4.8) le P.T.A. à 1100°C en fonction de la concentration (courbe 1). Un écart maximum de + 6,4  $\mu V/^\circ C$  est observé pour 40 % at de plomb. Compte tenu du fait que le P.T.A. est ajusté sur les valeurs des corps purs, cet écart peut être attribué soit aux fonctions d'interférences

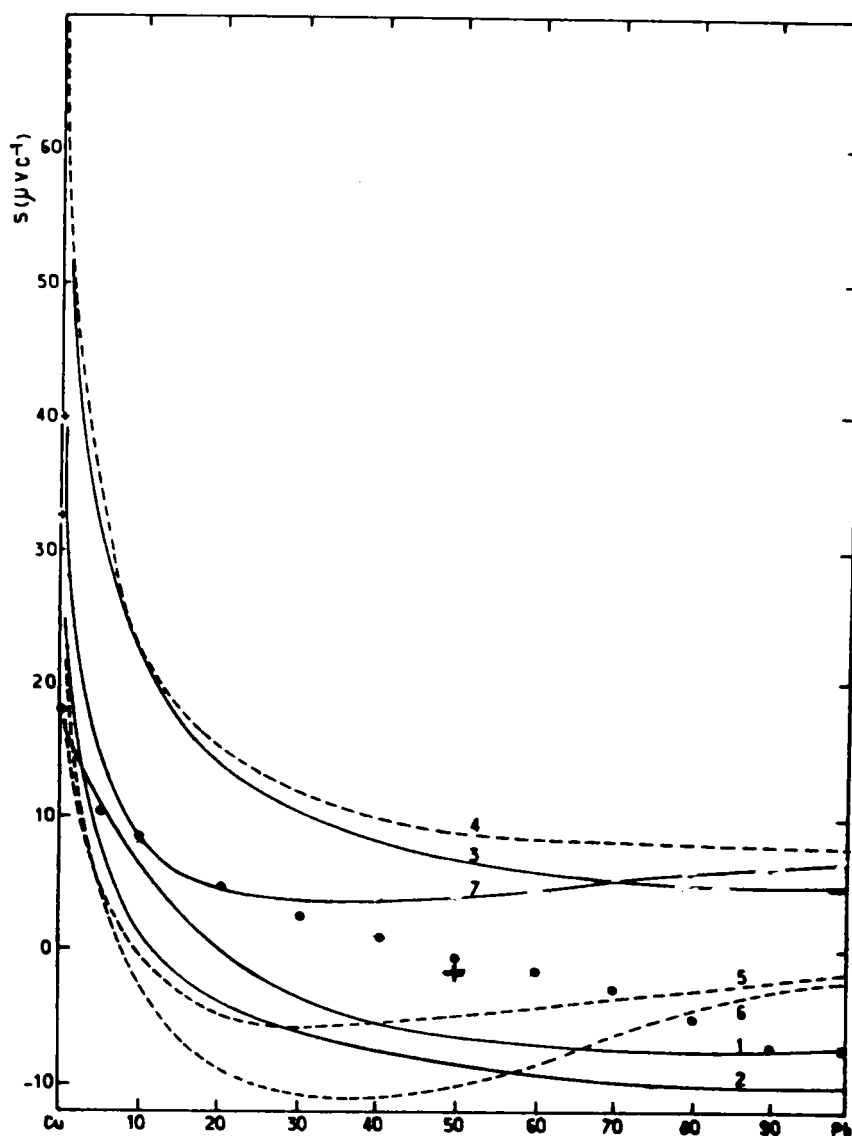


Figure 4.8 : Pouvoir thermoélectrique du système Cu-Pb en fonction de la concentration à 1100°C.

● expérience

calculé à partir :

(1) E.C.P.

(2) T.M.M.P.

(3) déphasages de Dreirach pour Cu et Ballentine pour le Pb sans la contribution de la dépendance en énergie ( $r=0$ )

(4) déphasages de Waseda pour Cu et Pb sans la contribution de la dépendance en énergie ( $r=0$ )

(7) déphasages de Waseda pour Cu et Pb sans la contribution de la dépendance en énergie ( $r=0$ ) en supposant les paramètres  $\eta_i$  dépendants de la concentration.

(5) déphasages de Waseda pour Cu et Pb (avec dépendance en énergie) en supposant les paramètres  $\eta_i$  et  $d\eta_i/dE$  indépendants de la concentration.

(6) déphasages de Waseda pour Cu et Pb (avec dépendance en énergie) en supposant les paramètres  $\eta_i$  et  $d\eta_i/dE$  dépendants de la concentration.

+ valeur de la courbe 5 corrigée par la résistivité expérimentale



partielles, soit à la dépendance en énergie des pseudopotentiels.

Nous avons également reporté sur la même figure (4.8) les pouvoirs thermoélectriques calculés avec le T.M.M.P. et à partir des déphasages de Dreirach pour le cuivre et de Ballentine pour le plomb (courbe 3), et de Waseda pour le cuivre et le plomb (courbes 4, 5, 6, 7). Dans ce dernier cas, on a effectué le calcul avec et sans la contribution du terme de dépendance en énergie.

Avec le T.M.M.P., nous avons uniquement calculé la contribution  $3 - 2p$  du paramètre thermoélectrique (niveau d'approximation 1). A l'exception du cuivre pur ( $+ 12,6 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ), la différence entre le T.M.M.P. et la valeur expérimentale reste presque constante dans le milieu du diagramme ( $- 8\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ) puis diminue jusqu'à  $-2,6\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  pour le plomb pur.

A partir des déphasages et dans le cas où on ne tient pas compte du terme non local, on obtient toujours une valeur positive du P.T.A. (courbe 3, 4, 7). Les courbes 3 et 4 correspondent au niveau d'approximation 1. La courbe 7 (niveau d'approximation 3) comme la courbe 4 a été calculée avec les déphasages de Waseda, cependant la courbe 7 est obtenue en supposant que les paramètres  $\eta_i$  sont dépendants de l'énergie de Fermi, c'est-à-dire de la concentration. Cette courbe est assez voisine de la courbe expérimentale pour des concentrations riches en cuivre.

Les calculs ont été effectués en tenant compte de la dépendance en énergie. Les résultats sont représentés sur les courbes 5 (niveau d'approximation 2) et 6 (niveau d'approximation 4) qui correspondent respectivement aux courbes 4 et 7. L'addition du terme de dépendance en énergie rend le P.T.A. négatif entre 0 et 90 % de cuivre. Contrairement au cas des corps purs, la courbe calculée ne se rapproche pas de la valeur expérimentale. Rappelons cependant qu'il a été montré que les fonctions d'interférence partielles sont sensiblement différentes de celles des sphères dures.

Dans l'expression du paramètre thermoélectrique d'un alliage  $X_i = 3 - 2p - r/2$ . Le terme  $2p + r/2$  peut être écrit sous la

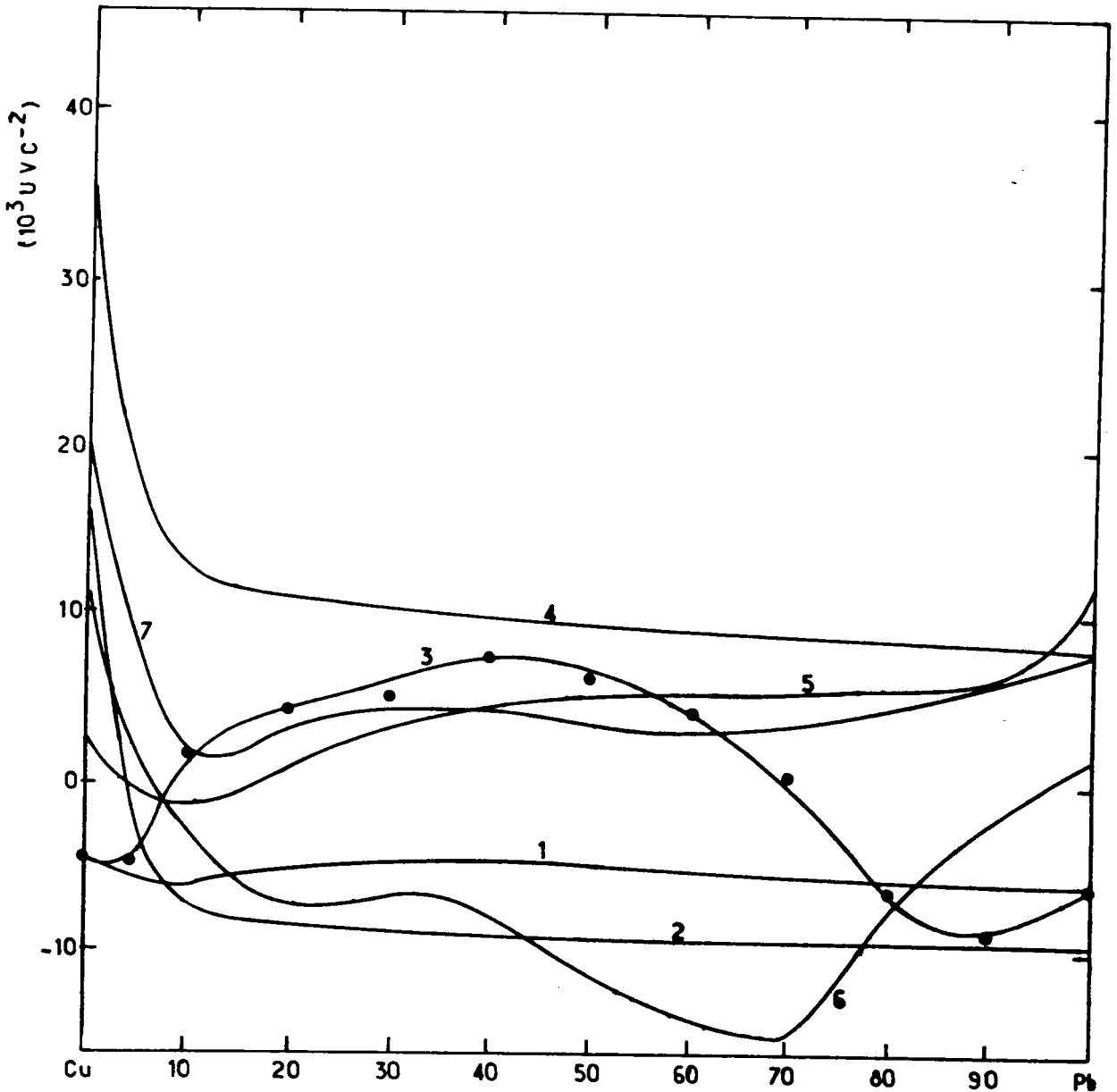


Figure 4.9 : Coefficients de température du P.T.A. du système Cu-Pb en fonction de la concentration.

- (3) expérience
- calculé à partir :
- (1) E.C.P.
- (2) T.M.M.P.
- (4) déphasages de Waseda pour Cu et Pb sans la contribution de la dépendance en énergie ( $r=0$ )
- (7) déphasages de Waseda pour Cu et Pb sans la contribution de la dépendance en énergie ( $r=0$ ) en supposant les paramètres  $\eta_i$  dépendants de la concentration.
- (5) déphasages de Waseda pour Cu et Pb (avec dépendance en énergie) en supposant les paramètres  $\eta_i$  et  $d\eta_i/dE$  indépendants de la concentration.
- (6) déphasages de Waseda pour Cu et Pb (avec dépendance en énergie) en supposant les paramètres  $\eta_i$  et  $d\eta_i/dE$  dépendants de la concentration.

forme d'une expression divisée par la résistivité de l'alliage (cf formule 2.63 Gasser[21]). Or la résistivité utilisée dans les présents calculs, avec les fonctions d'interférence de sphères dures est très supérieure à la valeur expérimentale. Si l'on substitue à la résistivité calculée la résistivité expérimentale, le pouvoir thermoélectrique passe de  $-4.8 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$  à  $-1.9 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$  à comparer à la valeur expérimentale de  $-0.5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$  (pour l'alliage à 50 % atomique de plomb). L'accord est très satisfaisant. (ce point est représenté par le symbole + sur la figure 4.8)

#### 4.2.3 Pente du P.T.A. en fonction de la température

-----

La dérivée du P.T.A. par rapport à la température présente un maximum pour 40 % atomique de plomb. Nous avons essayé de calculer ce coefficient de la même manière que précédemment. L'ensemble des courbes est représenté sur la figure (4.9). Aucune de ces courbes n'explique de façon satisfaisante la valeur expérimentale. Il est probable que comme pour la résistivité, des effets de modifications structurales, dues à la proximité du seuil de miscibilité, soient responsables de cette situation.

### 4.3. POUVOIR THERMOELECTRIQUE DU SYSTEME Mn-Sn

-----

#### 4.3.1 Résultats expérimentaux

-----

Le pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A.) de l'alliage  $\text{Mn}_x\text{-Sn}(1-x)$  a été mesuré jusqu'à environ  $1000^\circ\text{C}$ . Les mesures ont été réalisées depuis l'étain pur jusqu'à 70 % at. de Manganèse. Les valeurs expérimentales sont représentées sur les figures 4.11 a, 4.11 b, 4.11 c, tandis que les coefficients a et b des droites des moindres carrés ont été reportés sur la table 4.2.

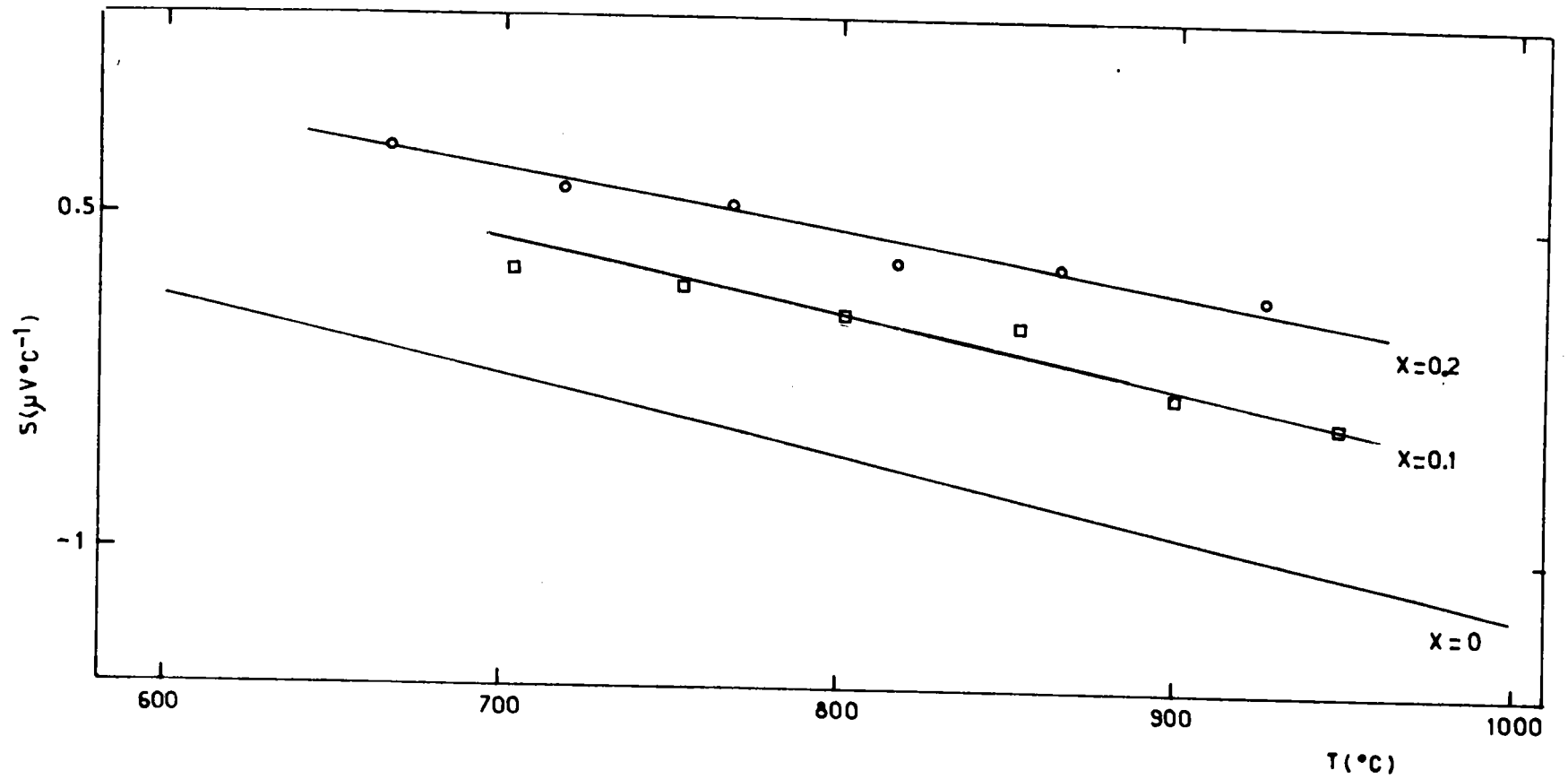


Figure 4.11 a : Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Mn-Sn à 0;10 et 20 % de manganèse (en  $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ )

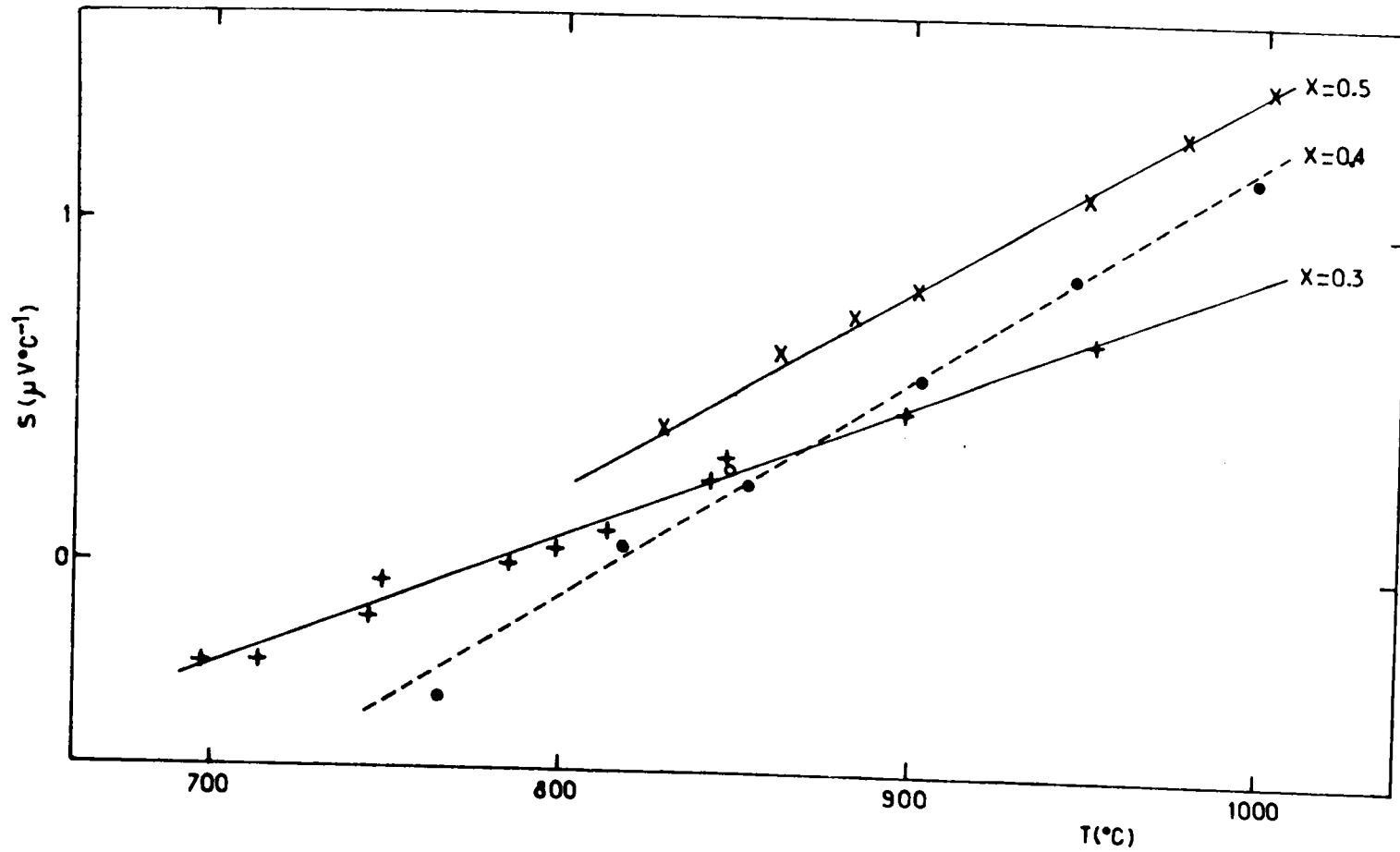


Figure 4.11 b : Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Mn-Sn à 30;40 et 50 % de manganèse (en  $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ )

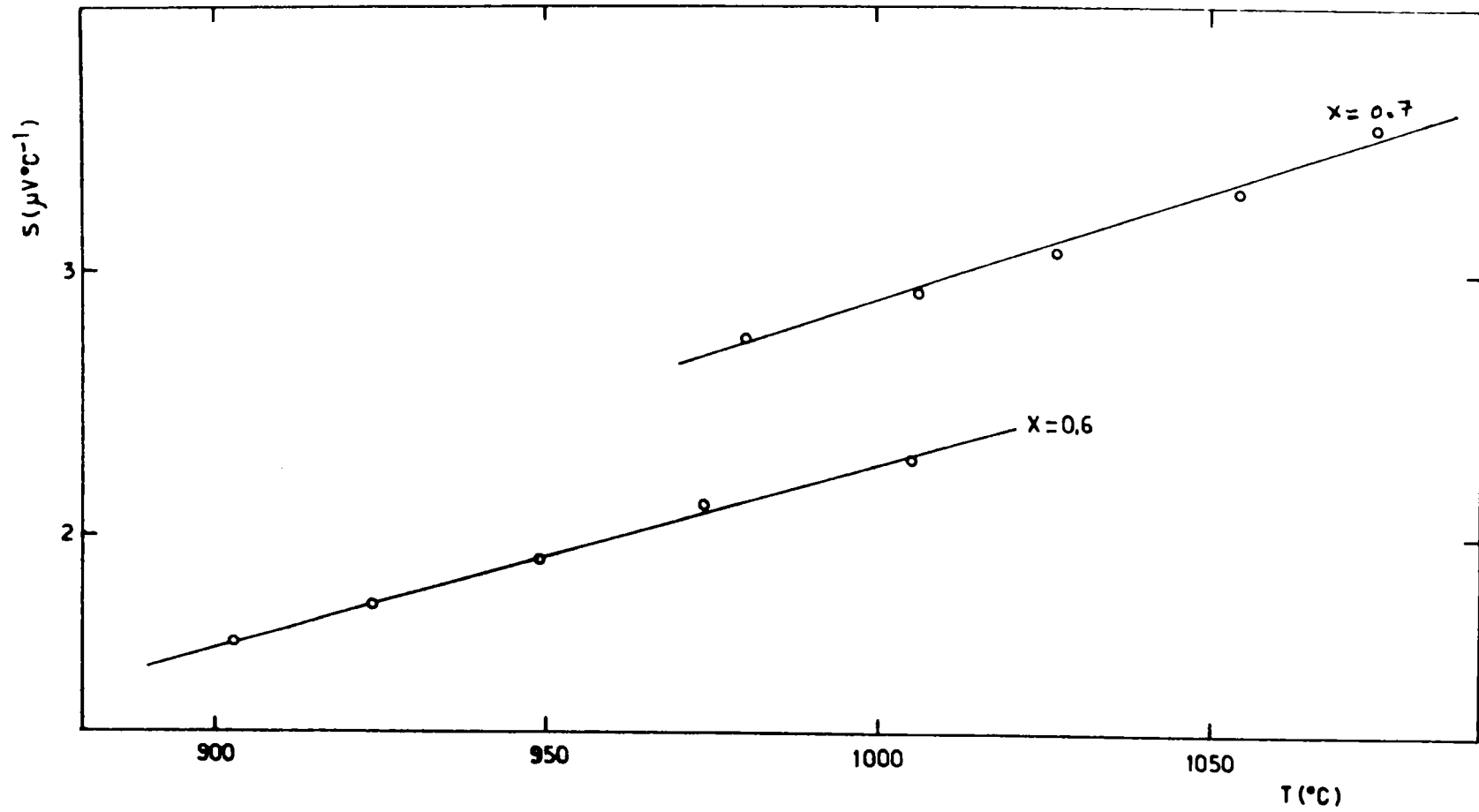


Figure 4.11 c : Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Mn-Sn à 60 et 70 % de manganèse (en  $\mu\text{V}\cdot\text{C}^{-1}$ )

x	a ( $\mu.v.C^{-2}$ )	b( $\mu.v.C^{-1}$ )
0,7	+0,00822	- 5,323
0,6	+0,00708	- 4,805
0,5	+0,00576	- 4,369
0,4	+0,00647	- 5,274
0,3	+0,00392	- 3,054
0,2	-0,00085	+ 0,160
0,1	-0,00096	+ 0,117
0	-0,00117	+ 0,084

Table 4.2 : coefficients des droites des moindres carrés des P.T.A. des alliages Mn<sub>x</sub> - Sn(1-x)  
 $S = a T + b$

Le P.T.A. de Mn-Sn augmente lorsqu'on rajoute du Manganèse. Il passe d'une valeur négative avec une pente négative à une valeur positive avec une pente positive de plus en plus importante.

Le système Mn-Sn a été aussi étudié par Gasser mais seulement pour des concentrations allant jusqu'à 40 % at.de Manganèse. Gasser a utilisé l'échelle de référence de P.T.A. de Cusack avec du cuivre. En corrigeant le décalage existant entre l'ancienne référence de P.T.A. de Cusack et la plus récente de Roberts (1985), on peut considérer comme raisonnable la différence qui existe entre nos mesures et de celle de Gasser jusqu'à 20 % at de Manganèse (environ  $- 0,5\mu V/^\circ C$  ).

Pour les concentrations de 30 à 40 % du Manganèse, une différence plus importante apparaît ( $-0,7\mu V/^\circ C$ .) entre les deux résultats. Pour ces concentrations, les résultats de Gasser présentent une plus grande dispersion des points expérimentaux et une pente faiblement négative tandis que nos mesures ont une pente positive. Les écarts entre nos points expérimentaux et les droites des moindres carrés sont de l'ordre de  $0,05\mu V/^\circ C$ . Les valeurs du P.T.A. en fonction de la concentration à  $950^\circ C$  sont représentées sur la figure (4.12). La pente du pouvoir thermoélectrique est représenté sur la figure (4.13).

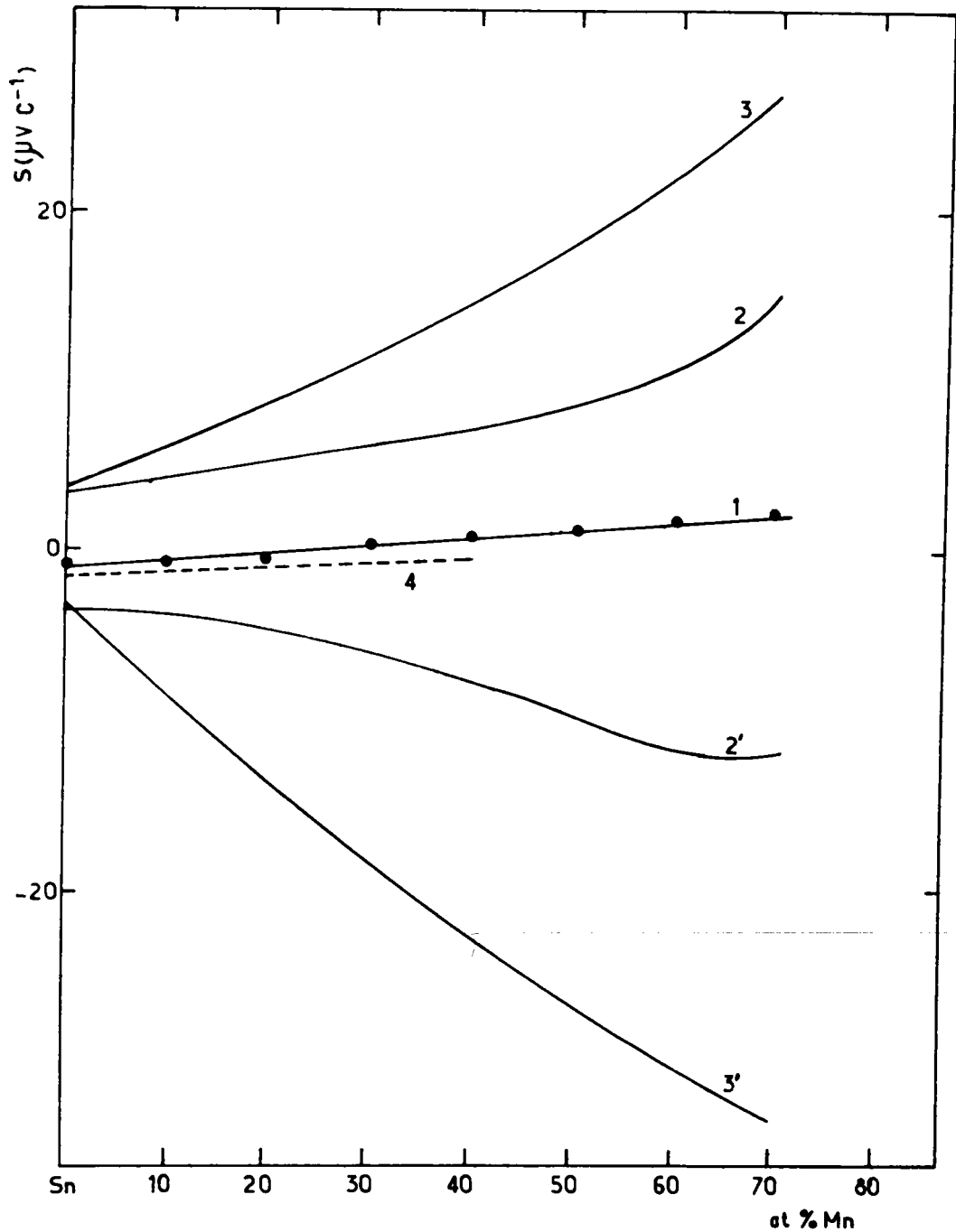


Figure 4.12 : Pouvoir thermoélectrique absolu du système Mn-Sn en fonction de la concentration à 950°C.

(1) ce travail

(4) Gasser

calculé à partir :

(3) déphasages de Waseda pour Mn et Bath pour Sn sans la contribution de la dépendance en énergie ( $r=0$ ) en supposant les paramètres  $\eta_i$  indépendants de la concentration.

(2) déphasages de Waseda pour Mn et Bath pour Sn sans la contribution de la dépendance en énergie ( $r=0$ ) en supposant les paramètres  $\eta_i$  dépendants de la concentration.

(3') déphasages de Waseda pour Mn et Bath pour Sn (avec dépendance en énergie) en supposant les paramètres  $\eta_i$  et  $d\eta_i/dE$  indépendants de la concentration.

(2') déphasages de Waseda pour Mn et Bath pour Sn (avec dépendance en énergie) en supposant les paramètres  $\eta_i$  et  $d\eta_i/dE$  dépendants de la concentration.



#### 4.3.2 INTERPRETATION

-----

Nous avons tenté comme pour les métaux purs d'interpréter ces résultats dans le cadre de l'extension au P.T.A. de la "formule de Ziman étendue".

Nous avons réalisé deux types de calculs. Le premier consiste à supposer que les déphasages sont constants en fonction de la concentration tandis que dans le deuxième nous les faisons varier. Dans les deux cas, nous avons essayé de voir l'influence du terme de la dépendance en énergie.

Dans tous les calculs, on a utilisé pour l'étain les déphasages  $\eta$  et leur dérivée par rapport à l'énergie  $d\eta/dE$  calculés à 250°C par Bath et al [57]. Pour tenir compte de la dépendance en énergie des déphasages, nous avons postulés qu'il variaient de manière linéaire avec l'énergie de Fermi en utilisant :

$$\eta(T) = \eta(250) + (d\eta/dE)dE$$

Pour le Manganèse, on ne possède pas de données tabulées de déphasages en fonction de l'énergie. On procède comme pour le cuivre et le plomb à leur relevé en fonction de l'énergie à partir de la courbe (8.5) de Waseda. Mais en comparant la valeur de  $\eta^2(E_f)$  du Manganèse de la table (8.6) de Waseda et la valeur tirée de la courbe (8.5), on trouve une très grande différence (dans la table  $\eta^2 = 2,6$  et sur la courbe  $\eta^2 = 0,5$ ). Probablement, la courbe (8.5) donnée dans le livre de Waseda est celle d'un amorphe et non celle d'un liquide. Nous nous basons sur la figure 8.8 de Waseda [9] qui compare les déphasages du cobalt amorphe et liquide. On a supposé que  $\eta(E)$  pour le liquide a la même allure que pour un amorphe mais avec un certain décalage d'énergie que l'on a déterminé de façon à ce que l'on obtienne la valeur de la table de Waseda.

Nos calculs dans les 4 cas ne sont pas satisfaisants. Sans la contribution de dépendance en énergie, le P.T.A. calculé est trop élevé. Lorsque l'on introduit cette correction, le P.T.A. change de signe mais est pratiquement aussi éloigné de la valeur expérimentale par valeurs négatives qu'il l'était auparavant par valeurs positives. Remarquons cependant que les courbes qui correspondent à des calculs où l'on prend en compte la dépendance en énergie des déphasages

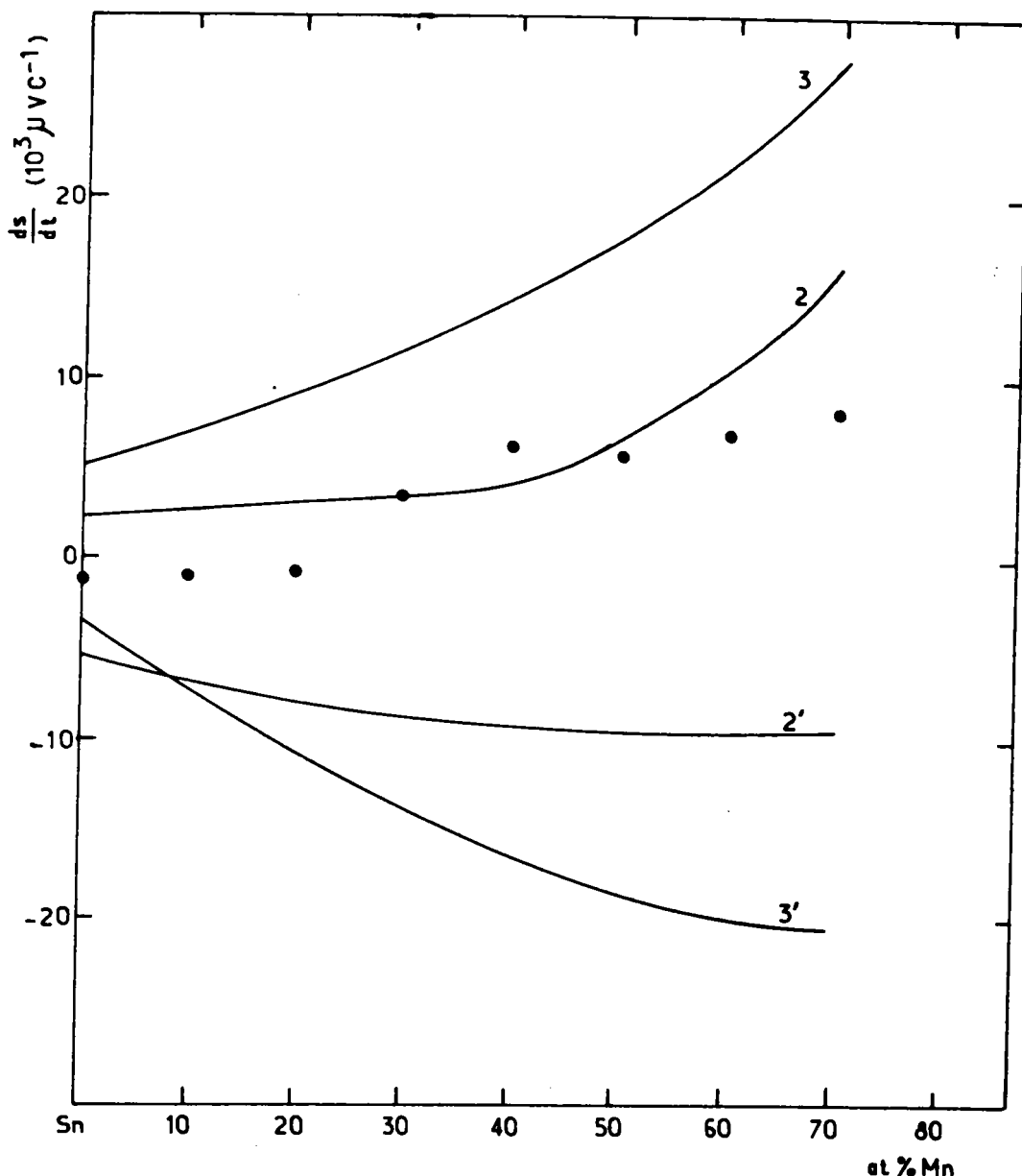


Figure 4.13: Coefficients de température du P.T.A du système Mn-Sn en fonction de la concentration .

● expérience

calculé à partir :

(3) déphasages de Waseda pour Mn et Bath pour Sn sans la contribution de la dépendance en énergie ( $r=0$ ) en supposant les paramètres  $\eta_i$  indépendants de la concentration.

(2) déphasages de Waseda pour Mn et Bath pour Sn sans la contribution de la dépendance en énergie ( $r=0$ ) en supposant les paramètres  $\eta_i$  dépendants de la concentration.

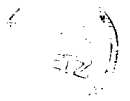
(3') déphasages de Waseda pour Mn et Bath pour Sn (avec dépendance en énergie) en supposant les paramètres  $\eta_i$  et  $d\eta_i/dE$  indépendants de la concentration.

(2') déphasages de Waseda pour Mn et Bath pour Sn (avec dépendance en énergie) en supposant les paramètres  $\eta_i$  et  $d\eta_i/dE$  dépendants de la concentration.

avec la concentration sont beaucoup plus proches des P.T.A. expérimentaux.

Nous avons représenté sur la figure 4.13 la pente du P.T.A. en fonction de la concentration, l'allure générale (concavité) des courbes calculées est identique à celle de la courbe expérimentale. Leur position relative est identique aux courbes correspondantes sur le graphe précédant.

Nos calculs révèlent la très grande sensibilité du P.T.A. aux déphasages. Nos hypothèses et nos tentatives de relevés des déphasages en fonction de l'énergie sur les courbes publiées permettent une interprétation qualitative. Il est indispensable de disposer des valeurs tabulées si l'on veut mener la discussion de manière plus quantitative.



## CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail consacré aux métaux et aux alliages métalliques liquides, nous avons mis au point une nouvelle cellule adaptée à la mesure simultanée de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu. Contrairement aux techniques utilisées auparavant au laboratoire qui nécessitaient, pour le P.T.A., deux électrodes en contact électrique avec le métal liquide, notre dispositif utilise trois électrodes, mais une seule est en contact électrique avec le liquide. Ce montage permet de s'affranchir des problèmes liés à la corrosion de la 2ème électrode par l'un des métaux de l'alliage étudié.

La méthode s'est avérée fidèle et juste. La dispersion des points expérimentaux est de l'ordre de  $0,05\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  et nos résultats, (aux corrections dues aux échelles de référence près) sont à moins de  $0,10\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  près à  $350^\circ\text{C}$  et à moins de  $0,4\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$  des meilleures valeurs de la bibliographie. Pour l'étain et le plomb pur, nous avons effectué des mesures à des températures supérieures respectivement de  $200$  à  $250^\circ\text{C}$  aux mesures antérieures.

Nous avons déterminé la résistivité de l'alliage Cu-Pb qui est un système présentant un seuil de miscibilité. On observe que la pente de la résistivité passe par un minimum dans la région du seuil de miscibilité contrairement à ce qui est prévu par la théorie de Ziman utilisant des fonctions d'interférence partielles de sphères dures, (pour lesquelles les diamètres de sphères dures des 2 espèces sont maintenus constants dans l'alliage). Ceci est parfaitement cohérent avec l'observation expérimentale de Fabre-Bonte sur la structure de cet alliage qui diverge aux petits angles lorsqu'on se rapproche de la courbe de miscibilité.

Le pouvoir thermoélectrique des alliages Cu-Pb et Mn-Sn a été mesuré. il a été interprété dans le cadre de la théorie de Faber-Ziman. Nous avons pu montrer que la prise en compte du terme de dépendance en énergie améliorerait très sensiblement le P.T.A. des corps purs. Pour les alliages, il subsiste une différence. Nous avons cependant pu montrer qualitativement qu'elle était réduite par la prise en compte de la vraie

structure. De ce fait, on peut considérer que le calcul complet permet d'expliquer de manière assez exacte le P.T.A. de l'alliage Cu-Pb.

Dans le cas de l'alliage Mn-Sn, l'interprétation théorique des résultats n'est pas pleinement satisfaisante. La prise en compte de la dépendance en énergie donne une valeur calculée aussi éloignée du P.T.A. expérimental, que la valeur approchée (sans dépendance en énergie) l'était par valeur positive. L'explication réside probablement dans le fait que le déphasage  $\eta_2$  du manganèse se trouve dans une zone où celui-ci varie énormément (résonance). Une imprécision sur la valeur de ce paramètre peut avoir des effets considérables sur les propriétés électroniques. Il serait intéressant de disposer des valeurs précises des courbes  $\eta_i(E)$  pour voir si elles sont susceptibles de mieux expliquer le P.T.A..

ANNEXE

MODELES DE POTENTIELS

La construction d'un modèle de potentiel n'est pas unique, il peut y avoir plusieurs modèles de pseudo potentiels qui doivent donner le même facteur de forme ; cependant, dans tous les cas :

- Le pseudo potentiel doit pouvoir se traiter en perturbation.
- Les pseudo fonctions d'ondes sont des combinaisons linéaires d'ondes planes.

En général, dans un modèle de potentiel, on distinguera deux régions :

- Pour  $r < R_m$  le modèle de potentiel est faible.
- Pour  $r > R_m$  le potentiel est le potentiel réel (coulombien).

Modèle de potentiel de Heine - Abarenkov (H.A)

-----  
 Il comporte deux termes :

- Un terme local, coulombien, à l'extérieur du rayon de coeur R .

$$\begin{aligned} U &= 0 & 0 < R \\ U &= -Z/r & r \gg R \end{aligned}$$

Z : valence de l'élément considéré.

- Un terme non local, à l'intérieur de R .

$$\begin{aligned} U &= -\sum_l A_l \hat{P}_l & r \ll R \\ U &= 0 & r > R \end{aligned}$$

$\hat{P}_l$  est l'opérateur de projection qui sélectionne dans toute fonction d'onde sur lequel il agit, la composante correspondante au nombre quantique  $l$ . Les valeurs de  $A_l$  doivent être ajustées pour obtenir les niveaux d'énergie  $E_{n,l}$  observés par spectroscopie, d'un électron placé dans le champ de l'ion.

On ne dispose pas de valeurs expérimentales permettant de calculer  $A_l(E)$  pour  $l > 2$ . C'est pour cette raison que H.A suggèrent de poser que tous les  $A_l(E)$  pour  $l > 2$  sont égaux à  $A_2$ . Ce qui donne pour  $r < R_m$ :

$$U = - (A_0 - A_1) P_0 - (A_1 - A_2) P_1 - A_2 \quad \text{puisque} \quad \sum_{l=0}^{\infty} \hat{P}_l = 1$$

Modèle de Shaw (optimized modél potentiel:O.M.P)

-----

Shaw (1968) a proposé deux modifications au modèle de H.A. La première consiste à remplacer pour  $l \ll l_0$  le potentiel dans le coeur par  $A_l(E)$ , où  $l_0$  est le nombre quantique maximum des états du coeur présents pour un ion métallique donné. La deuxième modification consiste à remplacer le rayon  $R_m$ , unique quelque soit  $l$ , par des rayons  $R_l(E)$  qui dépendent de  $l$  et de l'énergie. Shaw montre que  $R_l$  et  $A_l$  sont reliés par la condition d'optimisation :

$$A_l(E) = Z / R_l(E)$$

Différents modèles de potentiels locaux ont été introduits à partir du modèle de H.A. On va citer ici la famille de potentiels étudiés par Shaw (1972). Pour cette famille, le facteur de forme qui possède deux paramètres (le rayon  $R$  et la profondeur du puit  $V$ ) s'écrit :

$$W(q) = \frac{-4\pi Z N(q)}{\Omega_0 q^2 \epsilon(q)}$$

Avec  $N(q) = (RV/Z + 1) \cos(qR) - RV \cdot J_0(qR) / Z$   
ou  $J_0(x) = \sin x / x$

- Pour  $RV/Z = 0$  c.à.d  $V=0$  on a le potentiel d'Ashcroft (E.C.P.)

- Pour  $RV/Z = -1$  on a le potentiel de Shaw (O.M.P.) local

$$W(q) = \frac{-4\pi Z \sin(qR)}{\Omega_0 q^2 \epsilon(q) qR}$$

- Pour  $R^3V/Z = \text{constante} = \beta$  on obtient le potentiel de Harrison (Point Ion Model Potentiel : P.I.P)

$$W(q) = \left( \frac{-4\pi Z e^2 + \beta}{q^2} \right) \frac{1}{\Omega_0 \xi(q)}$$

Modèle d'Animalu (1973)

-----

Animalu a proposé pour les métaux nobles et de transition, un facteur de forme écranté d'expression :

$$W(q) = \frac{\beta(q) + F(kf, kf+q)}{\xi(q)}$$

Avec la partie locale :

$$\beta(q) = \frac{-8\pi C}{\Omega_0 q^3} \left( \sin(qR_m) - qR_m \cos(qR_m) \right) - \frac{8\pi Z \cos(qR_m)}{\Omega_0 q^2} \\ + \frac{4\pi |E_c| - 24\pi Z \alpha}{\Omega_0 q^3 \Omega_0 q^2 (qR_c)^2} \left( \sin(qR_c) - (qR_c) \cos(qR_c) \right)$$

et la partie non locale :

$$F(kf, kf+q) = - \frac{4\pi R_m^3}{\Omega_0} (A_0 - C) \left( J_0(x) - \cos(x) J_1(x)/x \right) \cdot \\ \frac{12\pi R_m^3 (A_1 - C)}{\Omega_0} \left( (J_1(x))^2 - J_0(x) J_2(x) \right) P_1(\cos\theta) \\ - 20\pi R_m^3 (A_2 - C) \left( (J_2(x))^2 - J_1(x) J_3(x) \right) P_2(\cos\theta)$$

ou  $x = kf \cdot R_m$        $\cos\theta = 1 - q^2/2(kf)^2$

$P_1(\cos\theta) = \cos\theta$

$P_2(\cos\theta) = [3\cos^2\theta - 1]/2$

$J_0(x) = \sin x/x$  ,  $J_1(x) = \sin x/x^2 - \cos x/x$

$J_2(x) = (3/x^3 - 1/x)\sin x - 3\cos x/x^2$

$J_3(x) = 5J_2(x)/x - J_1(x)$

L'abréviation de ce potentiel est : T.M.M.P. ( Transition Métal Model Potentiel ).



- BIBLIOGRAPHIE -

- [1] Smith A.C., Janak J.F. et Adler R.B., Electronic conduction in solids - Mc Graw - Hill (1967) .
- [2] Mott N.F. et Jones H., The theory of the properties of metals and alloys - Oxford : Clarendon Press (1936) .
- [3] Ziman J. M., Principles of the theory of solids - Cambridge University Press (1969) 3 édition .
- [4] Barnard R.D., Thermoelectricity in metals and alloys - Taylor & Francis LTD (1972) .
- [5] Messiah A.; mécanique quantique (1964). Editeur : Dunod, Paris .
- [6] Cohen-Tannoudji C., Diu B et Laloe F.; (1977): mécanique quantique. Editeur Hermann .
- [7] Ziman J. M. , Phil. Mag. 6, 1013 (1961) .
- [8] Bradley C.C., Faber T.E., Wilson E.G. et Ziman J.M., Phil. Mag. 7, 865 (1962) .
- [9] Waseda Y.; The structure of non crystalline materials (1980), Editeur Mc Graw Hill Int. Book Company.
- [10] Percus J.K. et Yevick G.J.; Phys. Rev. 110 (1958) 1.
- [11] Ashcroft N.W. et Lekner J. ; Phys. Rev. 145 (1966) 83.
- [12] Ashcroft N.W. and Langreth D.C.; Phy. Rev. 156 (1967) 685 .
- [13] Ornstein L.S., Zernicke F.: Amst. Proc. 17, 793 (1914).
- [14] Harrison W.A.; (1966) Pseudopotentials in the theory of metals Editeur: Benjamin Inc. New York.
- [15] Shaw R.W.; Ph.D. Thesis: Reformulation of the metal potential theory of simple metals . Stanford University (1968).
- [16] Shaw R.W ; Phys. Rev. 174 (1968) 769 .
- [17] Shaw R.W. , Phys. Rev. B5, 4742 (1972).
- [18] Ashcroft N.W., Phys. Lett., 23 (1966), 48 .
- [19] Lindhard J ; Kgl. Danske Videnskab. Mat. Fys. Medd. 28 (1954) 8.
- [20] Animalu A.O.E, Heine V. Phil. Mag. 1965 12 1249
- [21] Gasser J.G., 1982, Thèse d'Etat Université de Metz.
- [22] Faber T.E. et Ziman J.M.; Phil. Mag. 11 (1965) 153 .
- [23] Bhatia A.B., Thornton D.E., Phys. Rev. B2, 3004, (1970) .
- [24] Ziman J.M.; Adv. Phys. 13 (1964) 89 .
- [25] Evans R., Greenwood D. A. et Lloyd P.; Phys Lett. 35A (1971) 57

- [26] Herman F.C. et Skillman ; Atomic structure calculations.  
Editeur : Prentice Hall New-Jersey (1963).
- [27] Dreirach O., Evans R. Güntherodt ,H.J. et Künzi  
H.U.;J.Phys.F2 (1972) 709
- [28] Mayoufi M.,1985, doctorat de l'Université de Metz.
- [29] Gasser J.G.,1973,thèse 3 cycle de l'Université de Metz .
- [30] Pascal P.Nouveau traité de chimie minérale,Tome 5,p.499  
(Masson et Cie ,Paris (1962)).
- [31] Cusack N.E.,Cusack S.A.,Phys.Chem.Liq.5,109(1976) .
- [32] Bath.A , Kleim.R ,Rev.Phys.App.14(1979) 595 .
- [33] Roberts R.B,Righini F.and Compton R.C.Phil.mag.B  
52,1147(1985)
- [34] Roberts R.B.,Phil.Mag.B 43,1125 (1981)
- [35] Cusack N.E.,Kendall P.W. ,Proc.Phys.Soc. 72,898 (1958)
- [36] Davies H. A. et Leach J. S. L. ;Phys.Chem.liq.2 (1970)  
1.
- [37] Adams P.D. et Leach.J.S.Ll.;Phys.Rev.156(1967)178.
- [38] Roll et Motz H.,Z.metallk.48(1957)272.
- [39] Takeuchi S. et Endo H.;Trans.J.I.M. 3(1962) 30.
- [40] Tschirner H.U. ;Z.Metallk. 60 (1969) 46 .
- [41] Animalu A.O.E.,Phys. Rev. B8(1973) 3542 .
- [42] Ballentine L.E. et Huberman M.;J. Phys.C 10(1977) 4991
- [43] Dahlborg U., Davidovic M.et Larsson K.E.;  
Phys.Chem.Liq.6(1977)149.
- [44] Ruppertsberg M.et Winterberg K.H.;Phys.Lett. 34A(1971) 11
- [45] Favre-Bonte M., Bletry J., Hicter P. and Desre P.J. ;  
Journal de Physique CB 41 (1980) 156
- [46] Crawley A.F. Int. Met. Rev. 19 (1974) 32
- [47] Vashishta P. and Singwi K.S. ; Phys. Rev. B6 (1972) 875
- [48] Lamparter P. and Steeb S. ; Z. Naturf. 35 a (1980) 1178
- [49] Fabre-Bonte M. Thèse de Docteur-Ingénieur (1980) Grenoble
- [50] Mukhopadhyay G., Jain A. and Ratti V.K. ; Sol. St. Comm.  
13 (1973) 1623 .
- [51] Enderby J.E. and Howe R.A.,Proceedings of the second  
international conference on the properties of liquid  
Metals. Taylor Francis LTD. Japan (1972) .
- [52] Matsuura M. and Susuki K., Phil. Mag.31, 969 (1975).

- [53] Rowdo C. ingénieur C.N.A.M. (1981) Université de Metz
- [54] Bath A. Thèse d'état (1983) Université de Metz.
- [55] Marwaha A.S., Cusack N.E., Phys. Lett.22, 556 (1966).
- [56] Tougas R. phys. Chem. Liquids. 2 (1970) 13 .
- [57] Bath A.,Hugel J.,and Kleim R.,Phys.Stat.Sol.(b)128,761 (1985) .