Contribution à l'étude des propriétés de transport électronique de métaux, alliages métalliques et composés semiconducteurs à l'état liquide

Hamid Halim

▶ **To cite this version:**

Hamid Halim. Contribution à l'étude des propriétés de transport électronique de métaux, alliages métalliques et composés semiconducteurs à l'état liquide. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1991. Français. NNT : 1991METZ009S . tel-01775932

HAL Id: tel-01775932
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775932

Submitted on 24 Apr 2018

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

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

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

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

V 369089

THESE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITE DE METZ
EN GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ
N° inv. 19910185
Cote S/Mz 91/9
Loc Magasin

par
M. Hamid HALIM

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE DE METAUX, ALLIAGES METALLIQUES ET COMPOSES SEMICONDUCTEURS A L'ETAT LIQUIDE

Soutenue le 19 Juin 1991 devant la commission d'examen :

Président :

M. R. KLEIM	*Professeur (rapporteur)*	*(Université de Metz)*

Examinateurs :

M. J. AUCHET	*Maître de Conférences*	*(Université de Metz)*
M. P. CONTAMIN	*Docteur ès Sciences*	*(CEA Grenoble)*
M. J.G. GASSER	*Professeur (directeur de Thèse)*	*(Université de Metz)*
M. J.C. PERRON	*Directeur de recherche*	*(ESE CNRS Orsay)*
M. C. REGNAUT	*Professeur (rapporteur)*	*(Université de Créteil)*
M. P. TERZIEFF	*Maître de Conférences (membre invité)*	*(Université de Vienne)*

UNIVERSITE DE METZ - FACULTE DES SCIENCES
LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES LIQUIDES ET DES INTERFACES

A la mémoire de ma grand-mère

A mon père et ma mère

A mon oncle et mes soeurs

A tous ceux qui me sont chers

UNIVERSITE DE METZ

Président : M. Durand Dominique

U F R Sciences (Sci. F.A. et M.I.M)

Directeurs : M. Remy-Vincent Joël et M. Crochard Claude

Professeurs

PHYSIQUE - ELECTRONIQUE

M. Baro	Raymond
M. Bretonnet	Jean-Louis
M. Carabatos	Constantin
M. Certier	Michel
M. Charlier	Alphonse
M. Dal Cappello	Claude
M. Durand	Dominique
M. Esling	Claude
M. Fontana	Marc
M. Gasser	Jean-Georges
M. Heizmann	Jean-Julien
M. Hugel	Joseph
M. Kleim	Roland
M. Kugel	Godefroy
M. Laurent	Claude
M. Lepley	Bernard
M. Loulergue	Jean-Claude
Mme Philippe	Marie-Jeanne
M. Stebe	Bernard
M. Tavard	Claude
M. Uzan	Edmond

MECANIQUE

M. Buisson	Manuel
M. Ferron	Gérard
M. Fressengeas	Claude
M. Molinari	Alain
M. Pluvinage	Guy
M. Potier-Ferry	Michel
M. Weber	Jean-Daniel

MATHEMATIQUES

M. Arnal	Didier
M. Chipot	Michel
M. Dax	Jean-Pierre
M. Rhin	Georges
M. Roux	André

Mme Saint Jean Paulin Jeanine

M. Sallet	Gauthier
M. Schmitt	Bruno

INFORMATIQUE

M. Gardan	Yvon
M. Govaert	Gérard

CHIMIE

Mme Cagniant	Denise
M. Faller	Pierre
M. Lecuire	Jean-Marie
M. Muller	Jean-François
M. Paquer	Daniel
M. Wendling	Edgar

SCIENCES PHARMACOLOGIQUES

M. Block	Jean-Claude
M. Pelt	Jean-Marie
Mme Vasseur	Paule

BIOLOGIE

M. Nourrisson	Michel
M. Pihan	

Remerciements

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Liquides et Interfaces à l'Université de Metz sous la direction de Monsieur J.G. Gasser, Professeur à l'Université de Metz. Je le remercie sincèrement pour les encouragements, la confiance et l'aide qu'il n'a cessé de m'accorder tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur R. Kleim de m'avoir aimablement accueilli dans ce laboratoire, de bien avoir accepté d'assumer la présidence de cette thèse et d'en être le rapporteur. Je le prie de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde gratitude.

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

- *Monsieur C. Regnaut, Professeur à l'Université de Créteil,*
- *Monsieur J.C. Perron, Directeur de recherche au CNRS à Gif / Yvette,*
- *Monsieur P. Contamin, Docteur és Sciences au CEA de Grenoble,*
- *Monsieur J. Auchet, Maître de Conférences à l'Université de Metz,*
- *Monsieur P. Terzieff, Maître de Conférences à l'Université de Vienne.*

Il m'est agréable de leur témoigner toute ma reconnaissance et plus particulièrement à Monsieur Regnaut qui a, de surcroît, accepté d'être rapporteur.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma gratitude à Monsieur J.J. Favier, Directeur du laboratoire d'Etudes de la Solidification au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, et à Monsieur P.Contamin pour avoir suivi la progression de nos travaux qu'ils ont en partie financés dans le cadre d'un contrat de recherche.

Je tiens également à remercier Monsieur J.L. Bretonnet, Professeur à l'Université de Metz, pour les nombreuses discussions que nous avons eues.

Que Monsieur J. Auchet soit de plus assuré de ma reconnaissance pour les conseils qu'il m'a prodigué dans le cadre de la rédaction de ce mémoire.

Je souhaite très vivement apporter l'assurance de ma reconnaissance à mes collèges doctorants du L.P.L.I et plus particulièrement :

- Mademoiselle N. Benazzi et Messieurs El Bakkali, Beyouni, Saadeddine, et Benabdellah pour le soutien moral qu'il m'ont apporté.

- Monsieur M. El Ghemmaz, pour l'atmosphère de sympathie et de soutien cordial dont il m'a entouré. Qu'il trouve ici l'expression de mon amitié.

Le travail expérimental a pu être réalisé grâce au concours de Monsieur J.C. Humbert, technicien. Je le remercie pour son aide précieuse, son habilité et sa patience, lors de la mise au point des dispositifs expérimentaux.

Je ne saurais oublier Madame M.Petit, Principale du Collège S. Allende à Auboué et Madame Lysiane Staudt, Principale du Collège P. et M. Curie à Bouligny. Je les remercie vivement pour la confiance et le soutien moral qu'elles m'ont apportés durant mon travail dans leur établissement en tant qu'enseignant.

Mes derniers remerciements, mais non les moindres, vont à Mademoiselle N. Nocera, qui s'est chargée de la réalisation pratique de ce mémoire, et à Monsieur C. Harter pour les encouragements et la confiance qui m'ont été d'un précieux secours.Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et de mon amitié.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

PARTIE A - ASPECTS THEORIQUES

Chapitre I - Aspects théoriques des métaux et alliages liquides

Phénomènes de transport électronique

I - 1 - Introduction

I - 2 - Equation de transport de Boltzmann

I - 3 - Solution approchée de l'équation de Boltzmann

I - 4 - Propriétés de transport électronique

I - 5 - Elément de matrice du potentiel diffusant entre un état k et un état k'

I - 6 - Equation de Schrödinger et modèle de potentiel dans un métal

I - 7 - Facteur de forme écranté du modèle d'Ashcroft

I - 8 - Résistivité et pouvoir thermoélectrique d'un métal liquide : Formalisme de Ziman

I - 9 - Détermination du facteur de structure par le modèle d'Ashcroft et Leckner dans l'approximation de Percus Yevick d'un potentiel de sphère dures

I -10 - Métaux de transition : Matrice "t"

I - 11 - Variation de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température

I - 12 - Cas des alliages liquides - Résistivité et Pouvoir Thermoélectrique

PARTIE B - PRINCIPE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURE DE LA RESISTIVITE ET DU P.T.A

Chapitre II - Principe et techniques expérimentales de mesure de la résistivité

II - Résistivité

II - 1 - Méthode expérimentale de mesure de la résistivité

II - 2 - Cellules de mesure

II - 3 - Pureté des métaux

II - 4 - Le dispositif vide-pression

II - 5 - Le four

II - 6 - Mesure de température

II - 7 - Principe de la mesure électrique

CHAPITRE III- Principe et techniques expérimentales de mesure du Pouvoir thermoélectrique absolu

III - Pouvoir thermoélectrique absolu

III - 1 - Phénomènes thermoélectriques

III - 2 - Pouvoir thermoélectrique (P.T.E.) - Pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A.)

III - 3 - Dispositifs expérimentaux

PARTIE C - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Chapitre IV- Système Bi - Sn

RESISTIVITE ELECTRIQUE

IV - 1 - Résistivité de l'étain liquide

IV - 2 - Interprétation et discussion des résultats

IV - 3 - Résistivité électrique du Bismuth liquide

IV - 4 - Résistivité d'alliages Sn-Bi

POUVOIR THERMOELECTRIQUE

IV - 5 - Pouvoir thermoélectrique de l'étain liquide

IV - 6 - Pouvoir thermoélectrique de l'étain solide

IV - 7 - Pouvoir thermoélectrique du bismuth liquide

IV - 8 - Pouvoir thermoélectrique d'alliage Sn-Bi

Chapitre V - Système Si-Te

RESISTIVITE ELECTRIQUE

V - 1 - Résistivité du Tellure liquide

V - 2 - Résistivité d'alliages Si-Te

POUVOIR THERMOELECTRIQUE

V - 3 - Pouvoir thermoélectrique du Tellure

V - 4 - Pouvoir thermoélectrique d'alliages Si-Te

Chapitre VI - Système Mn-In

RESISTIVITE ELECTRIQUE

VI - 1 - Résistivité de l'Indium liquide

VI - 2 - Résistivité d'alliages Mn-In

POUVOIR THERMOELECTRIQUE

VI - 3 - Pouvoir thermoélectrique de l'Indium liquide

VI - 4 - Pouvoir thermoélectrique d'alliages Mn-In

CONCLUSION GENERALE

INTRODUCTION

Les métaux et les alliages métalliques à l'état liquide ont été l'objet de nombreuses études, avec un intérêt accru durant les deux dernières décades. Pour connaître leur structure et leurs propriétés physiques, les travaux de Ziman et ses collaborateurs ont donné un nouvel élan à l'étude des propriétés de transport électronique. Ces auteurs ont élaboré une théorie de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique résultant de la conjugaison de la théorie électronique des métaux et de la théorie des fluides classiques. La première fait appel aux éléments de mécanique quantique nécessaires à la description des états électroniques. La seconde, qui est fondée sur la mécanique statistique, permet de calculer les propriétés thermodynamiques et structurales si on connaît les interactions entre paires d'atomes. De ce fait, et dans le but de comprendre ce problème, il est donc nécessaire de considérer à la fois le fond continu électronique et la configuration ionique du métal.

Nous traitons, dans le chapitre I, les propriétés de transport électronique dans un métal du point de vue microscopique à partir de l'équation de Boltzmann. Nous exprimons ensuite la résistivité et le pouvoir thermoélectrique dans le formalisme développé par Ziman pour les métaux liquides et généralisé aux alliages binaires par Faber et Ziman. Nous définissons les différents termes (pseudopotentiels et facteurs de structure) intervenant dans ce modèle d'électrons presque libres.

Les chapitres II et III sont réservés à la description des techniques expérimentales de mesure de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique.

Dans les chapitres IV, V et VI, nous présentons nos résultats expérimentaux de résistivité et de pouvoir thermoélectrique concernant respectivement les systèmes Sn-Bi,Si-Te et Mn-In.

Nous comparons nos résultats à ceux obtenus au cours des travaux antérieurs. L'interprétation théorique de ces alliages est effectuée dans le cadre du formalisme de Faber-Ziman, soit au moyen d'un potentiel local dépendant de l'énergie, soit grâce au potentiel non local de Heine-Abarenkov-Animalu écranté localement.

PARTIE A

ASPECTS THEORIQUES

CHAPITRE I

ASPECTS THEORIQUES DES METAUX ET ALLIAGES LIQUIDES

I - ASPECTS THEORIQUES DES METAUX LIQUIDES
PHENOMENES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE

I - 1 - INTRODUCTION

Les porteurs de charges dans un métal ou un semiconducteur sont affectés par l'application de champs extérieurs tels que le champ électrique, le champ magnétique ou un gradient de température. Il en résulte des flux de charges et d'énergie. Ces processus irréversibles puisqu'ils concernent des systèmes hors d'équilibre, sont désignés sous le vocable général de "phénomènes de transport".

Le mouvement d'un électron dans un champ extérieur suffisament faible peut être décrit comme celui d'une particule quasi-classique. Au bout d'un certain temps les électrons sont diffusés lors de "collisions". Ces électrons sont caractérisés à l'aide d'une fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ *où* $\vec{r}$ *et* $\hbar\vec{k}$ *sont respectivement la position et la quantité de mouvement des électrons.*
Dans l'espace des phases à six dimensions $(\vec{r}, \vec{k})$ *la fonction de distribution est telle que*

$$\frac{\Omega}{4\pi^3} f(\vec{r}, \vec{k}, t)\, d^3r\, d^3k \qquad (I - 1)$$

représente le nombre d'électrons dans l'élément de volume $d^3r\, d^3k$ *à l'instant t (*Ω *: volume du matériau).*

Dans les processus d'interaction qui nous concernent, il y a généralement conservation du spin : nous caractérisons l'état d'un électron par le vecteur d'onde $\vec{k}$ *sans préciser son état de spin. La fonction de distribution* $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$*, joue un rôle analogue pour le système avec champ extérieur, à la fonction de distribution de Fermi à l'équilibre, c'est-à-dire sans champ extérieur. Il "suffit" en principe de connaître cette fonction de distribution, l'équation qui permet de la trouver est connue sous le nom d'équation de Boltzmann.*

La fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ *va dépendre :*

1- *des champs extérieurs qui ont pour effet d'imposer un mouvement directionnel à l'électron et par suite provoquent son changement par rapport à sa valeur à l'équilibre.*

2- *de l'interaction de ces électrons par exemple avec les atomes vibrant du matériau et les impuretés au sens large. Ce sont les collisions qui tendent à ramener le système à l'équilibre. Dans un cristal parfait, seule subsiste l'interaction électron-phonon, par l'interaction électron-phonon il y a échange d'énergie et de quantité de mouvement entre les électrons et les ions du réseau.*

L'équation de Boltzmann des électrons est alors difficile à résoudre, toutefois on simplifiera le problème en décrivant globalement l'interaction électron-phonon et les autres termes de collisions, par l'approximation d'un temps de relaxation. A coté de la perturbation du système d'électrons, il faut aussi prendre en considération la perturbation du système de phonons sous l'influence de forces extérieures (gradient de température) et son interaction avec le gaz d'électrons. Une équation de Boltzmann relative aux phonons est à considérer, mais pour simplifier le calcul de la fonction de distribution des électrons, nous ferons l'approximation que le système des phonons peut être considéré comme étant à l'équilibre.

I - 2 - EQUATION DE TRANSPORT DE BOLTZMANN

I - 2 - 1 - EQUATION DE BOLTZMANN

La fonction de distribution des électrons obéit à l'équation de Boltzmann discutée dans de nombreux ouvrages [1] et nous n'indiquerons ici que les étapes essentielles.

L'équation de Boltzmann s'écrit alors :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) + \vec{r}\,\overrightarrow{\nabla_r f} + \vec{k}\,\overrightarrow{\nabla_k f} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} \qquad (I - 2)$$

Le membre de droite traduit la variation de la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ due aux collisions. Lorsqu'on supprime les perturbations extérieures, ces collisions ramènent le système à l'équilibre et f devient simplement la fonction de distribution (à l'équilibre) de Fermi-Dirac f^0.

Pour un métal à 0 K, tous les niveaux d'énergie sont remplis jusqu'à l'énergie de Fermi et la fonction de distribution (fig. 1) se réduit à une fonction "échelon" :

$$f^0(E_k) = \frac{1}{\exp\dfrac{(E_k - \mu_e)}{k_B T} + 1}$$

où μ_e est le potentiel chimique à la température absolue T et k_B la constante de Boltzmann.

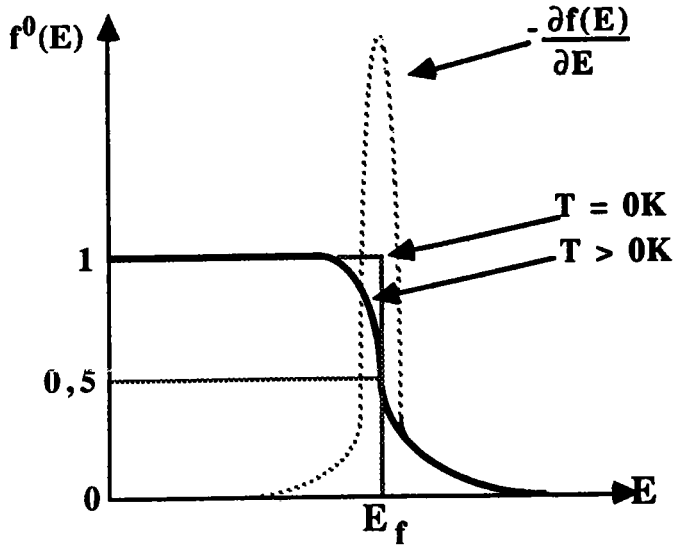


Figure 1 : Fonction de Fermi-Dirac

L'équation de Boltzmann (I - 2) fait intervenir à gauche des dérivées de la fonction inconnue f et à droite des intégrales de f appelées intégrales de collision.

I - 2 - 2 - INTEGRALE DE COLLISION

On exprime la variation de f due aux collisions en terme de probabilité, par unité de temps, pour qu'un électron de vecteur d'onde $\vec{k}$ (en fait un paquet d'ondes centré sur $\vec{k}$) passe dans un état $\vec{k'}$; pendant la collision cette probabilité de transition peut être considérée comme indépendante des coordonnées spatiales de l'électron.
Soit P ($\vec{k}$, $\vec{k'}$) la probabilité pour qu'une transition se produise de l'état $\vec{k}$ vers un état $\vec{k'}$ dans $d^3\vec{k'}$, sachant que l'état $\vec{k}$ est occupé et l'état $\vec{k'}$ vide. Alors la probabilité d'une transition entre l'état $\vec{k}$ et un état $\vec{k'}$ dans le volume $d^3\vec{k'}$ pendant le temps dt s'exprime :

$$dt\ P(\vec{k}, \vec{k'})\ f(\vec{r}, \vec{k}, t)\ [\ 1 - f(\vec{r}, \vec{k'}, t)\ ]\ d^3\vec{k'}$$

$f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ probabilité pour que l'état $\vec{k}$ contienne un électron,
$[\ 1 - f(\vec{r}, \vec{k'}, t)\ ]$ probabilité pour que l'état $\vec{k'}$ soit libre.

Si on considère deux volumes élémentaires d^3k, d^3k' entourant les points k et k', les collisions provoquent le passage d'électrons de d^3k dans d^3k' et inversement. Le nombre de ces transitions doit dépendre non seulement de la probabilité de transition par unité de temps P ($\vec{k}$, $\vec{k'}$) mais aussi :
- du nombre d'électrons $f(\vec{r}, \vec{k}, t) \cdot 2\,\Omega\ d^3k\ /8\pi^3$ dans les états occupés de d^3k permettant la diffusion,
- de nombre d'états libres $[\ 1 - f(\vec{r}, \vec{k'}, t)\ ] \cdot \Omega\ d^3k'/\ 8\pi^3$ de d^3k' pouvant recevoir deux électrons.

Par conséquent la probabilité pour qu'un électron passe de l'état $\vec{k}$ à tout autre état $\vec{k'}$ pendant le temps dt est (et on note dorénavant $f_k = f(\vec{r}, \vec{k}, t)$) :

$$[\, P(\vec{k}, \vec{k'})\, f_k \,.\, 2\,\Omega \,.\, \frac{d^3k}{8\pi^3}\, (1 - f_{k'}) \,.\, \Omega \,.\, \frac{d^3k'}{8\pi^3}\,]\, dt$$

Un raisonnement analogue donne la probabilité d'une transition d'un état $\vec{k'}$ vers l'état $\vec{k}$:

$$[\, P(\vec{k'}, \vec{k})\, f_{k'}\, \Omega\, \frac{d^3k'}{8\pi^3} (1 - f_k) \,.\, 2\,\Omega\, \frac{d^3k}{8\pi^3}\,]\, dt$$

Sous l'effet des collisions, la variation de f_k est l'intégrale de la différence entre les deux équations précédentes étendues à tout le volume Ω (domaine de variation de k).

$$\frac{\partial f}{\partial t})_{coll} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{V_{k'}} [\, P(\vec{k'}, \vec{k})\, f_{k'}(1-f_k) - P(\vec{k}, \vec{k'})\, f_k(1-f_{k'})\,]\, d^3k' \qquad (I-3)$$

Si on se limite au cas des collisions élastiques, la probabilité de transition sera symétrique, cela nous conduit alors à :

$$P(\vec{k}, \vec{k'}) = P(\vec{k'}, \vec{k})$$

et l'intégrale des collisions devient :

$$\frac{\partial f}{\partial t})_{coll} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{V_k} P(\vec{k}, \vec{k'})\, (f_{k'} - f_k)\, d^3k' \qquad (I-4)$$

En reportant la relation (I - 4) dans (I - 2), la variation de la fonction de distribution s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t}) = -\vec{r}\, \vec{\nabla}_r f \; - \vec{k}\, \vec{\nabla}_k f + \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{V_k} P(\vec{k}, \vec{k'})\, [\, f_{k'} - f_k]\, d^3k' \qquad (I-5)$$

L'équation de Boltzmann pour les électrons (I - 5) reste encore compliquée (c'est toujours une équation intégro-différentielle). On en cherche une forme plus simple, pour trouver une solution approchée de la fonction f_k.

I - 3 - SOLUTION APPROCHEE DE L'EQUATION DE BOLTZMANN

I - 3 - 1 - APPROXIMATION SUR f_k

On traite le mouvement de l'électron dans le matériau, soumis à un champ extérieur, comme étant le mouvement d'une particule de masse effective m placée uniquement dans le champ extérieur. On doit satisfaire aux conditions suivantes :*

- Le champ électrique doit être faible, il doit varier lentement en fonction de $\vec{r}$ et du temps, car un champ électrique élevé et (ou) de fréquence élevée peut induire une transition optique interbandes. La fonction de distribution peut alors être décrite à tout instant par une perturbation au premier ordre $f^1(\vec{r}, \vec{k}, t)$ telle que :

$$f(\vec{r},\vec{k}) \cong f^0(\vec{r},\vec{k}) + f^1(\vec{r},\vec{k}) \qquad (I - 6)$$

I - 3 - 2 - APPROXIMATION DU TEMPS DE RELAXATION

Dans de nombreux problèmes, on peut introduire un temps de relaxation τ_k défini par :

$$\frac{\partial f}{\partial t})_{coll} = - \frac{f_k - f_k^0}{\tau_k} \qquad (I - 7)$$

Ceci permet d'éviter le calcul d'équations intégrales. La relation (I - 7) vérifie deux conditions :

- à l'équilibre, en l'absence de champ, on a :

$$\frac{\partial f}{\partial t})_{coll} = 0$$

Ceci est vrai car alors $f_k = f_k^0$

- quand on perturbe le système, les collisions doivent le ramener à l'équilibre, (I - 7) s'écrit aussi :

$$\frac{\partial}{\partial t}(f_k - f_k^0)_{coll} = - \frac{f_k - f_k^0}{\tau_k} \quad \text{car en fait} \quad \frac{\partial f_k^0}{\partial t} = 0$$

d'où :

$$f_k(t) = f_k^0 + [f_k - f_k^0]_{t=0} \exp(-\frac{t}{\tau_k}) \qquad (I - 8)$$

$[f_k - f_k^0]_{t=0}$ est l'écart de la fonction de distribution par rapport à la fonction de distribution à

l'équilibre, au temps t = 0. Les perturbations dans la fonction de distribution décroissent exponentiellement avec le temps, avec une constante de temps τ_k. Le temps τ_k dépend généralement de $\vec{k}$. Il est aussi différent suivant les types de collisions envisagées. Si plusieurs mécanismes de diffusion interviennent, il faut s'assurer de l'existence d'un temps de relaxation unique. L'approximation du temps de relaxation simplifie considérablement le traitement mathématique de l'équation de Boltzmann. Le nombre positif τ caractérise, en fait, la vitesse à laquelle se rétablit l'équilibre, aussi l'appelle-t-on temps de relaxation. En identifiant les relations (I - 4) et (I - 7), on peut l'exprimer en fonction de la probabilité de transition :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{V_k} P(\vec{k},\vec{k'}) \left(\frac{f(\vec{r},\vec{k},t) - f(\vec{r},\vec{k'},t)}{f(\vec{r},\vec{k},t) - f^0(\vec{r},\vec{k})}\right) d^3k' \qquad (I - 9)$$

I - 3 - 3 - EQUATION DE BOLTZMANN LINEARISEE

En reprenant l'équation (I - 2) puis en remplaçant f_k par $f_k^0 + f_k^1$, les termes du membre de gauche étant petits, on ne conserve que les termes non nuls d'ordre le plus bas. Après calcul, l'équation de Boltzmann devient finalement :

$$f_k^1 = -\tau_k \left(\vec{v}.\left(e\vec{\varepsilon} - \overrightarrow{\nabla_r \mu_e} - (E_k - \mu_e)\frac{\overrightarrow{\nabla_r T}}{T}\right)\right)\frac{\partial f_k^0}{\partial E_k} \qquad (I - 10)$$

L'équation (I - 10) montre que la variation de la fonction de distribution des électrons d'un métal, peut être provoquée en l'absence de champ magnétique soit par l'application d'un champ électrique $\vec{\varepsilon}$, soit par un gradient de potentiel chimique $\overrightarrow{\nabla_r \mu_e}$, ou soit par un gradient de température $\overrightarrow{\nabla_r T}$.

La perturbation provoque un mouvement des électrons que l'on peut caractériser, par exemple, par le vecteur densité de courant.

I - 4 - PROPRIETES DE TRANSPORT

I - 4 - 1 - DENSITE DU COURANT ELECTRIQUE

La contribution au courant électrique d'un électron animé de la vitesse $\vec{v}$ sera donnée par $e.\vec{v}$ Dans le volume élémentaire d^3k, le nombre dn d'électrons par unité de volume de l'échantillon à l'instant t est égal à : $f(\vec{r},\vec{k})\, 2\,\frac{d^3k}{8\pi^3}$

Nous aurons donc pour l'expression de la contribution au courant électrique :

$$e \cdot \vec{v} \cdot f(\vec{r},\vec{k}) \frac{d^3k}{4\pi^3}$$

L'effet global est obtenu en intégrant sur tout le volume v_k :

$$\vec{j} = \frac{e}{4\pi^3} \int_{V_k} \vec{v} \cdot f(\vec{r},\vec{k})\, d^3k$$

or, $f(\vec{r},\vec{k}) \equiv f^0(\vec{r},\vec{k}) + f^1(\vec{r},\vec{k})$ *par conséquent :*

$$\vec{j} = \frac{e}{4\pi^3} \int_{V_k} \vec{v}.\, f^0(\vec{r},\vec{k})\, d^3k + \frac{e}{4\pi^3} \int_{V_k} \vec{v}.\, f^1(\vec{r},\vec{k})\, d^3k$$

La première intégrale est nulle. En effet, l'intégrant est une fonction impaire de $\vec{k}$, et $f^0(\vec{r},\vec{k})$ est paire. Dans un conducteur à l'état d'équilibre thermodymanique, il ne peut circuler aucun courant électrique, d'où :

$$\vec{j} = \frac{e}{4\pi^3} \int_{V_k} \vec{v} \cdot f^1(\vec{r},\vec{k})\, d^3k \qquad (I - 11)$$

En injectant la fonction de distribution (I - 10) dans l'expression (I - 11), on obtient :

$$\vec{j} = \frac{e}{4\pi^3} \int_{V_k} \vec{v} \cdot \left[-\tau_k \left(\vec{v} \cdot \left(e\vec{\varepsilon} - \overrightarrow{\nabla_r \mu_e} - (E_k - \mu_e) \frac{\overrightarrow{\nabla_r T}}{T} \right) \right) \right] \frac{\partial f_k^0}{\partial E_k} d^3k$$

Supposons que la température et le potentiel chimique soient uniformes. L'équation de Boltzmann linéarisée se réduit à :

$$\left(-\frac{\partial f_k^0}{\partial E_k} \right) e\vec{v} \cdot \vec{\varepsilon} = \frac{f_k^1}{\tau_k}$$

donc, il vient :

$$\vec{j} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int_{V_k} \vec{v} \cdot \tau_k (\vec{v} \cdot \vec{\varepsilon}) \left(-\frac{\partial f_k^0}{\partial E_k} \right) d^3k$$

qui peut se ramener à une intégrale sur l'énergie en établissant la relation existante entre le volume élémentaire d^3k et l'élément d'énergie dE :

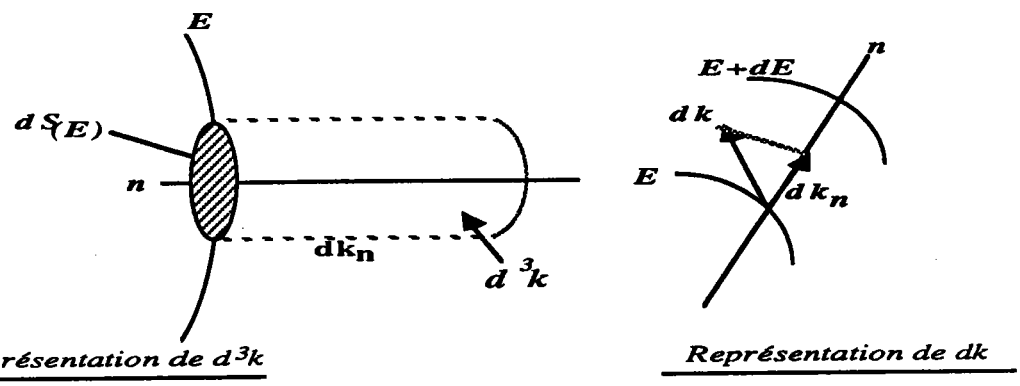
$$dE = |\overrightarrow{\nabla_k E}|\, dk_n = |\frac{\hbar^2 k}{m}|\, dk_n = \hbar\, |v|\, dk_n$$

$$dk_n = \frac{dE}{\hbar\, |v|}$$

où dk_n est la projection du vecteur dk sur la normale à une surface d'égale énergie (figure 2) :

$$d^3k = dS_{(E)} \frac{dE}{\hbar\, |v|} \quad \textit{sur la sphère d'énergie de Fermi.}$$

Figure 2 :



Représentation de d^3k *Représentation de dk*

d'où

$$\vec{j} = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar} \int_{E=0}^{\infty} \int_{S(E)} \tau_k \,.\, \vec{v} \,.\, (\vec{v} \,.\, \vec{\varepsilon})\, (-\frac{\partial f_k^0}{\partial E_k}) \frac{dS_{(E)}}{|(\vec{v})|}\, dE$$

$(-\frac{\partial f_k^0}{\partial E_k})$ *peut être approximée par une distribution de Dirac :*

$$(-\frac{\partial f_k^0}{\partial E_k}) \equiv \delta\,(E - \mu_e)$$

Il vient :

$$\vec{j} = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar} \int_{S(E)} \tau_k \vec{v} \,.\, (\frac{\vec{v} \,.\, \vec{\varepsilon}}{|\vec{v}|})\, dS \qquad (1 - 12)$$

Par la suite, nous ne considérerons que les métaux isotropes. Si nous prenons un gradient de température parallèle à ox, l'équation (I - 12) devriendra :

$$\vec{j} = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \int_{S(E)} \tau_k \vec{v} \,.\, \vec{\varepsilon}\, dS_{(E)}$$

avec $\vec{v} \,.\, (\vec{v} \,.\, \vec{\varepsilon})\,\big|_x = v_x^2\, \varepsilon = \frac{1}{3} v^2 \varepsilon$

I - 4 - 2 - CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE

A un conducteur homogène maintenu à température constante, on applique un champ extérieur $\vec{\varepsilon}$, les électrons libres du métal, soumis à la force électrique $e\vec{\varepsilon}$, sont animés d'un mouvement directionnel. La densité du courant ainsi créée est proportionnelle à l'intensité du champ électrique. Le coefficient de proportionnalité est appelé coefficient de conductibilité électrique σ, aussi appelé conductivité électrique :

$$\vec{j} = \sigma\vec{\varepsilon}$$

Il vient
$$\sigma = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \int_{S(E)} \tau_k \,.\, v \,.\, dS\,(E) \qquad (1 - 13)$$

Dans l'hypothèse des électrons libres, on a :

$$\sigma = \frac{e^2 v_f \tau_{(k_f)}}{12\pi^3\hbar} A_f \quad d'où \quad \sigma(E_f) = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \,.\, \lambda \,.\, A_f \qquad (1 - 13')$$

où $\lambda = v_f\, \tau(k_f)$ est le libre parcours moyen des électrons au niveau de Fermi, et A_f est l'aire de la surface de Fermi. Il vient :

$$\sigma = \frac{e^2 \hbar\, k_f\, \tau\, 4\pi\, k_f^2}{m^*\, 12\pi^3\hbar} = \frac{e^2\, k_f^3}{3\pi^2\, m^*}\tau_k \qquad (|v| = \hbar\, k_f / m^*)$$

Le pouvoir thermoélectrique S peut être exprimé après avoir introduit les coefficients de transport généralisés et l'on peut écrire après avoir défini $\sigma(E)$ comme étant la valeur de (I - 13') sur une surface d'énergie E et non plus au niveau de Fermi :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2\, T}{3e} \left\{ \frac{1}{A}\frac{\partial A}{\partial E} + \frac{1}{\lambda}\frac{\partial \lambda}{\partial E} \right\}_{E=E_f} \qquad (I - 14)$$

sachant que
$$S = \frac{\pi^2 k_B^2\, T}{3e} \left\{ \frac{\partial}{\partial E} Ln\, \sigma(E) \right\}_{E=E_f} \qquad (1 - 14')$$

Cette expression (I - 14) fait intervenir explicitement la forme de la surface de Fermi et la variation du libre parcours moyen avec l'énergie. Dans le cas d'une surface de Fermi sphérique, l'aire des surfaces d'énergie constante est une fonction croissante de l'énergie : le terme $\partial A / \partial E$ est positif et apportera une contribution négative à S (puisque e est négatif). Il reste à examiner la dépendance en énergie du libre parcours moyen. En général, $\partial \lambda / \partial E$ est positif car on s'attend à ce que les électrons d'énergie élevée soient moins diffusés (donc λ est plus grand que les électrons d'énergie plus basse, rendant S encore plus négatif). En fait, une étude plus approfondie du terme $\partial\lambda / \partial E$ est indispensable car des pouvoir thermoélectriques positifs parmi les métaux normaux ne sont pas des exceptions.

Notons encore que la conductivité thermique K pour les métaux peut être reliée à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann - Franz :

$$K = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e^2}\sigma \qquad \text{(I - 15)}$$

Cette loi ne s'applique que si un temps de relaxation unique peut être défini. Cette relation est intéressante car elle permet de calculer la conductivité thermique (très difficile à mesurer directement) à partir de la conductivité électrique.

I - 4 - 3 - CALCUL DU TEMPS DE RELAXATION

Pour calculer la conductivité (I - 13), il faut évaluer le temps de relaxation au niveau de Fermi. L'introduction d'un temps de relaxation unique (I - 9) est justifiée lorsque les collisions sont essentiellement élastiques.

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{\Omega}{8\pi^3}\int_{V_k} P(\vec{k}, \vec{k'})\ \left(1 - \frac{f_{k'} - f^0_{k'}}{f_k - f^0_k}\right)\ d^3k'$$

$$= \frac{\Omega}{8\pi^3}\int_{V_k} P(\vec{k}, \vec{k'})\ \left(1 - \frac{f^1_{k'}}{f^1_k}\right) d^3k'$$

Rappelons que $f^1_k = -\tau_k \left(\vec{v}.\left(e\vec{\varepsilon} - \overrightarrow{\nabla_r \mu_e} - (E_k - \mu_e)\ \frac{\overrightarrow{\nabla_r T}}{T}\right)\right) \frac{\partial f^0_k}{\partial E_k}$

Pour un conducteur homogène ($\overrightarrow{\nabla_r \mu_e} = 0$) *parcouru par un courant électrique de densité* $\vec{j}$ *maintenu à température constante* ($\overrightarrow{\nabla_r T} = 0$), *le temps de relaxation prendra la forme :*

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{\Omega}{8\pi^3}\int_{V_k} P(\vec{k}, \vec{k'})\ \left(1 - \frac{\tau_{k'}\left(-\frac{\partial f^0_k}{\partial E_k}\right) v_x^{(k')}\, e\,\varepsilon_x}{\tau_k\left(-\frac{\partial f^0_k}{\partial E_k}\right) v_x^{(k)}\, e\,\varepsilon_x}\right) d^3k'$$

$$= \frac{\Omega}{8\pi^3}\int_{V_k} P(\vec{k}, \vec{k'})\ \left(1 - \frac{\tau_{k'}\, v_x(k')}{\tau_k\, v_x(k)}\right) d^3k' \qquad \text{(I - 16)}$$

Par suite dans un métal liquide, les surfaces d'égale énergie sont sphériques et les transitions n'affectent que les électrons situés au voisinage du niveau de Fermi.

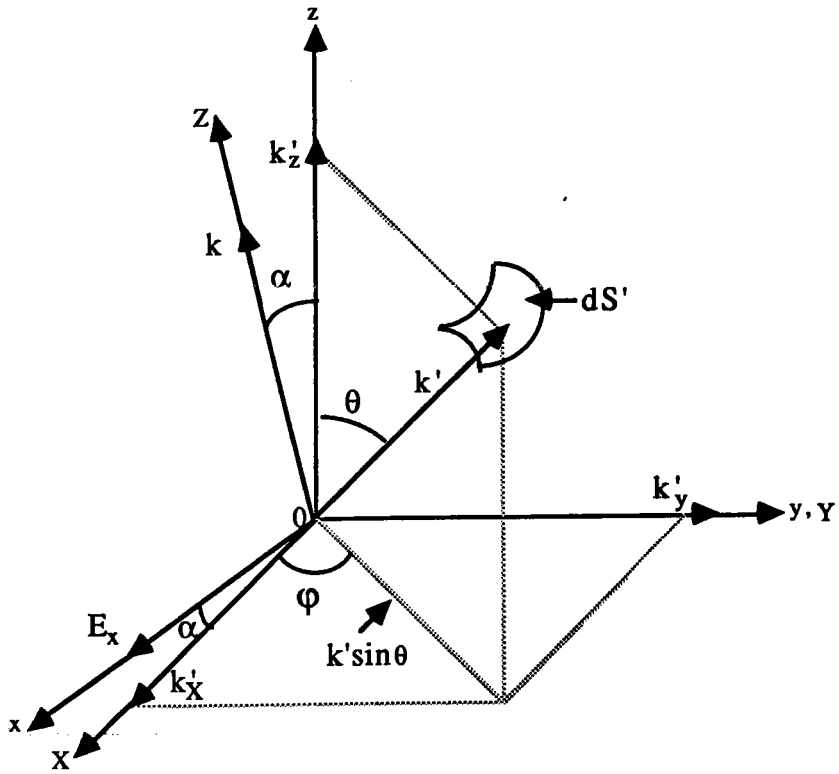


Figure 3 : Représentation de dS'

On a alors :

$$|\vec{k}| = |\vec{k'}| = |\vec{k}_f| \text{ et } \frac{v_x(k')}{v_x(k)} = \frac{\hbar\, k'_x/m^*}{\hbar\, k_x/m^*} = k'_x/k_x$$

d'où :

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{V_k} P(\vec{k}, \vec{k'}) \left(1 - \frac{k'_x}{k_x}\right) d^3k' \qquad \text{(I - 17)}$$

A travers un changement de variables, par l'intégration sur la sphère de Fermi :

$$\int_{V_k} d^3k = \int_S dS \int dk'$$

Le temps de relaxation prend alors la forme :

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_S P(\vec{k}, \vec{k'}) \left(1 - \cos\theta - \frac{\sin\theta \sin\varphi \cos\alpha}{\sin\alpha}\right) k'^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, dk'$$

Et sous une forme plus transparente, le temps de relaxation est :

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{\Omega}{8\pi^3}\Big[\int_{\varphi=0}^{2\pi}\int_{\theta=0}^{\pi} P(\vec{k},\vec{k'})\,(1-\cos\theta)\,\sin\theta k'^2\,d\theta\,d\varphi\,dk \;-\; \int_{\varphi=0}^{2\pi}\int_{\theta=0}^{\pi} P(\vec{k},\vec{k'})\,k'^2\sin\theta\,\frac{\cos\alpha}{\sin\alpha}\sin\varphi\,d\theta\,d\varphi\,dk\Big]$$

(a) (b)

Le terme (b) est nul car $\int_0^{2\pi}\sin\varphi\,d\varphi = 0$

Il reste alors :

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{\Omega}{4\pi^2}\int\int_{\theta=0}^{\pi} P(\vec{k},\vec{k'})\,(1-\cos\theta)\,\sin\theta\,d\theta\,k'^2\,dk' \qquad (I-18)$$

Or, d'après la règle d'or de Fermi qui découle de la théorie des transitions quantiques

$$\text{et} \qquad P(\vec{k},\vec{k'})\,dS'\,dk' = P(\theta)\,dS'\,dk' = P(E_k,E_{k'})\,dS'\,\frac{dE'}{|\overrightarrow{\nabla_{k'}E_{k'}}|} \qquad (I-19)$$

on a : $$P(E_k,E_{k'}) = \frac{2}{\hbar^2}|<\vec{k}|W|\vec{k'}>|^2\,\frac{\sin\Delta\omega t}{\Delta\omega} \quad ; \quad \Delta\omega = \frac{E_k - E_{k'}}{\hbar} \qquad (I-20)$$

où $<\vec{k}\,/\,W\,/\,\vec{k'}>$ *représente les éléments de matrice du potentiel perturbateur W.*
Les relations (I - 19) et (I - 20) nous donnent alors l'expression du temps de relaxation :

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{\Omega}{8\pi^3}\int\int\frac{2}{\hbar^2}|<\vec{k}|W|\vec{k'}>|^2\,\frac{\sin\Delta\omega t}{\Delta\omega}\,(1-\cos\theta)\,dS'\,\frac{dE'}{|\overrightarrow{\nabla_{k'}E_{k'}}|}$$

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{\Omega}{8\pi^3}\int\int\frac{2}{\hbar^2}|<\vec{k}|W|\vec{k'}>|^2\,\frac{\sin\Delta\omega t}{\Delta\omega}\,(1-\cos\theta)\,dS'\,.\,\frac{\hbar\,d(\Delta\omega)}{|\overrightarrow{\nabla_{k'}E_{k'}}|} \qquad (I-21)$$

$$\textit{quand} \quad t >> \frac{1}{\Delta\omega} \quad , \quad \frac{\sin\Delta\omega t}{\Delta\omega} \equiv \pi\,\delta(\Delta\omega)$$

La probabilité de transition est beaucoup plus importante autour de $\Delta\omega = 0$*, en accord avec nos hypothèses des collisions élastiques.*
En utilisant les propriétés de la distribution delta (δ), l'intégrale devient :

$$\frac{1}{\tau_{k_f}} = \frac{\Omega}{4\pi^2\hbar}\,\frac{1}{|\overrightarrow{\nabla_k E_k}|_{k=k_f}}\int_0^{\pi}|<\vec{k_f}|W(r)|\vec{k'_f}>|^2\,(1-\cos\theta)\,2\pi\,k_f^2\sin\theta\,d\theta \qquad (I-22)$$

(les électrons diffusés sont essentiellement ceux qui sont situés au voisinage de la surface de Fermi).

L'expression du temps de relaxation formulée dans (I - 22) devient :

$$\frac{1}{\tau_{k_f}} = \frac{k_f\, m^*\, \Omega}{2\pi\, \hbar^3} \int_0^{\pi} |<\vec{k}|W|\vec{k'}>|^2 (1 - \cos\theta) \sin\theta\, d\theta \qquad (I - 23)$$

Lorsque les collisions sont parfaitement élastiques, la probabilité de transition dépend uniquement de l'angle de diffusion θ entre $\vec{k}$ et $\vec{k'}$ et il est plus intéressant d'exprimer le temps de relaxation en fonction du vecteur de diffusion $\vec{q} = (\vec{k'} - \vec{k})$ (Figure 4).

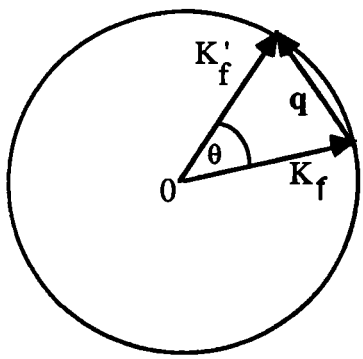


Figure 4

soient $\quad 1 - \cos\theta = 2\sin^2\frac{\theta}{2} = 2\left(\frac{q}{2k_f}\right)^2$

$$(1 - \cos\theta)\sin\theta\, d\theta = 2\left(\frac{q}{2k_f}\right)^2 . \frac{q}{k_f^2} dq$$

$$= 2\left(\frac{q}{2k_f}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_f}\right) 2 \times 2$$

$$(1 - \cos\theta)\sin\theta\, d\theta = 8\left(\frac{q}{2k_f}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_f}\right)$$

La relation (I - 23) devient alors :

$$\frac{1}{\tau_{k_f}} = \frac{k_f\, m^*\, \Omega}{2\pi\, \hbar^3} \int_0^{1} |<\vec{k'}|W|\vec{k}>|^2\, 8\left(\frac{q}{2k_f}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_f}\right)$$

Le temps de relaxation s'écrit finalement :

$$\frac{1}{\tau_{k_f}} = \frac{m^*\, k_f\, \Omega}{\pi\, \hbar^3} \int_0^{1} |<\vec{k'}|W|\vec{k}>|^2\, 4\left(\frac{q}{2k_f}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_f}\right) \qquad (I - 24)$$

I - 5 - ELEMENT DE MATRICE DU POTENTIEL DIFFUSANT ENTRE UN ETAT k ET UN ETAT k' (Facteur de Forme - Facteur de Structure)

Dans l'expression (I - 24) la probabilité de transition par unité de temps pour qu'un électron passe sous l'influence d'un potentiel perturbateur W(r), d'un état $\vec{k}$ à un état $\vec{k'}$ (tous les deux étant sur la surface de Fermi) a été exprimé au premier ordre. C'est l'approximation de Born qui implique que le potentiel W(r) soit faible devant l'Hamiltonien non perturbé (électron libre).

L'élément de matrice du potentiel responsable de la transition s'écrit alors :

$$|<\vec{k'}|W|\vec{k}>| = \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} e^{-i(\vec{k'}-\vec{k})\vec{r}}\, W(r)\, d^3r \qquad (I-25)$$

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

$$W(r) = \sum_j w(\vec{r} - \vec{R_j}) \qquad (I-26)$$

L'élément de matrice devient :

$$<\vec{k'}|W|\vec{k}> = \frac{1}{\Omega}\int e^{i\vec{q}\vec{r}} \sum_j w(\vec{r} - \vec{R_j})\, d^3r$$

avec $\vec{q} = \vec{k'} - \vec{k}$ *on obtient :*

$$<\vec{k}+\vec{q}|W|\vec{k}> = \frac{1}{\Omega}\int e^{-i(\vec{k}+\vec{q})\vec{r}} \sum_j w(|\vec{r} - \vec{R_j}|)\, e^{i\vec{k}\vec{r}}\, d^3r$$

L' élément de matrice peut être explicité en multipliant les deux membres de l'égalité par $e^{i\vec{q}\vec{R_j}}$, *soit :*

$$<\vec{k}+\vec{q}|W|\vec{k}> = \frac{1}{\Omega}\sum_j e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R_j}} \int e^{-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{R_j})}\, w(\vec{r} - \vec{R_j})\, d^3r \qquad (I-27)$$

Dans l'intégrale, $(\vec{r} - \vec{R_j})$ *est devenue une variable "muette" et l'on peut donc remplacer* $(\vec{r} - \vec{R_j})$ *par la variable simple r.*

$$<\vec{k}+\vec{q}|W|\vec{k}> = \frac{1}{\Omega}\sum_j e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R_j}} \int e^{-i\vec{q}\vec{r}}\, w(|\vec{r}|)\, d^3r \qquad (I-28)$$

L'intégrale est prise sur tout le volume de l'échantillon Ω qui contient N ions.

On effectue le regroupement suivant :

$$< \vec{k} + \vec{q} \mid W \mid \vec{k} > = (\frac{1}{N} \sum_j e^{-i\vec{q}\vec{R}_j}) \frac{N}{\Omega} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{q})\vec{r}} w(\vec{r}) e^{+i\vec{k}\vec{r}} \qquad (I - 29)$$

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

$$< \vec{k} + \vec{q} \mid W \mid \vec{k} > = S(q) \, .w(q) \qquad (I - 30)$$

avec :

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_j e^{-i\vec{q}\vec{R}_j} \qquad (I - 31)$$

$$w(q) = \frac{N}{\Omega} \int e^{-i\vec{q}\vec{r}} w(\vec{r}) \, d^3r \qquad (I - 32)$$

w(q) est appelé facteur de forme qui est indépendant de la position individuelle des ions . C'est la transformée de Fourier du potentiel dû à un ion.
S(q) est le facteur de structure qui ne dépend que de la position des ions.
Dans l'expression du temps de relaxation apparaît le carré de l'élément de matrice. La relation (I - 30) devient :

$$\begin{aligned} | < \vec{k} + \vec{q} \mid W \mid \vec{k} > |^2 &= | S(q) |^2 \, | w(q) |^2 \\ &= \frac{1}{N} a(q) \, | w(q) |^2 \end{aligned} \qquad (I - 33)$$

où a(q) est la fonction d'interférence que l'on peut appeler aussi "facteur de structure ionique" :

$$a(q) = | \sum_j e^{-i\vec{q}\vec{R}_j} |^2 \frac{1}{N} = N \, | S(q) |^2 \qquad (I - 33')$$

En injectant la relation (I - 33) dans l'expression du temps de relaxation (I - 24), on obtient :

$$\frac{1}{\tau_\kappa} = \frac{m^* k_f \Omega}{\pi \hbar^3 N} \int_0^1 a(q) \, | w(q) |^2 \, 4 \, (\frac{q}{2k_f})^3 \, d \, (\frac{q}{2k_f}) \qquad (I - 34)$$

I - 6 - MODELISATION DU POTENTIEL DANS LES METAUX

I- 6 - 1- INTRODUCTION

Il est largement admis que le problème concernant les métaux liquides simples a été assez bien résolu d'un point de vue théorique. Dans ces métaux, la diffraction des électrons est faible et les propriétés de transport électronique sont bien décrites par les théories d'électrons presque libres dues à Ziman [2] et explicitées dans le livre de Faber [3]. On classe dans cette catégorie les métaux alcalins et quelques métaux polyvalents.

La situation est moins claire pour les métaux ou semi-métaux pour lesquels l'approximation des électrons presque libres ne convient pas, comme par exemple les métaux de transition, les métaux nobles, les terres rares, les semi-métaux, les semi-conducteurs liquides et les alliages de ces corps purs.

Ziman [4] dans un travail de synthèse introduit la notion de "pseudo-atomes neutres". Dans le métal, chaque ion chargé positivement est immergé dans un gaz d'électrons libres de conduction qui se distribuent de manière à former un nuage qui écrante l'ion. Cette entité élémentaire constitue le "pseudo-atome neutre" pour lequel on souhaite déterminer un "potentiel autocohérent". De plus, bien que le potentiel soit très profond à l'intérieur du cœur de chaque ion, la diffusion des électrons par chaque pseudo-atome est faible et peut être traitée comme une perturbation due à un petit "potentiel effectif" porté par chaque atome.

Pour calculer des propriétés telles que la résistivité électrique, on assimile les électrons de conduction à un gaz de particules libres qui se propagent dans le métal et qui sont diffusées par les " pseudo-atome neutres". Supposons que le potentiel produit par un ion nu (atome ayant perdu ses électrons de conduction) soit $V_b(r)$ et sa transformée de Fourier $V_b(q)$. Un calcul approché de la transformée de Fourier du "potentiel autocohérent" est réalisé en divisant simplement la transformée de Fourier du potentiel nu par la "fonction diélectrique statique" [5], [6]. Ziman indique qu'il convient de remplacer le potentiel autocohérent par le "potentiel effectif" faible introduit précédemment. Sa construction doit être réalisée de façon à ce qu'il diffuse les électrons (au niveau de Fermi de la même manière que le potentiel autocohérent). Ce passage est généralement basé sur le concept de "pseudopotentiel" [7].

I - 6 - 2- NOTION DE PSEUDOPOTENTIEL

L'interaction électron-ion (non écrantée) est caractérisée par un potentiel coulombien en dehors du cœur, qui devient très négatif à l'intérieur, ce qui exclut un traitement du problème en perturbation. Pourtant, le modèle des électrons libres est en assez bon accord avec l'expérience. Cette contradiction apparente est levée grâce à l'introduction du pseudopotentiel [8].

Nous nous limitons ici au développement de quelques arguments qui peuvent servir de guide dans le choix pratique des modèles de pseudopotentiels, en considèrant l'équation de Schrödinger à un électron :

$$\hat{H}\,\psi_k = E_k\,\psi_k \qquad \text{(I - 35)}$$

L'Hamiltonien $\hat{H}$ est la somme des opérateurs énergie cinétique T et énergie potentielle U de l'électron de conduction. La fonction d'onde ψ_k est inconnue, mais on sait qu'entre les ions elle ressemble à une fonction d'électrons libres, tandis qu'au voisinage de l'ion elle ressemble à une fonction d'onde atomique d'électrons du cœur. Un développement d'une telle fonction d'onde sur la base des ondes planes convient mal à sa représentation, la convergence d'un tel développement est lente, on l'accélère en utilisant la méthode des ondes planes orthogonalisées [9], [10]. On utilise alors une "pseudo-fonction d'onde χ_k" constituée d'une onde plane à laquelle on retranche une combinaison linéaire de fonctions d'ondes des états internes, les coefficients étant obtenus par la condition d'orthogonalisation avec les fonctions d'ondes des états de cœur (Figure 5). De ce fait, on ajoute au potentiel réel un potentiel répulsif rendant le potentiel total W plus faible. Le "pseudopotentiel" qui en résulte convient à l'emploi de la théorie des perturbations.

Nous aboutissons alors par un calcul tout à fait rigoureux à une nouvelle équation de Schrödinger où les termes sont groupés de manière différente, qui a les mêmes valeurs propres que l'équation (I - 35) à condition de remplacer la fonction d'onde ψ_k par la pseudo-fonction d'onde χ_k solution de :

$$(T + W)\,\chi_k = E_k\,\chi_k \qquad \text{(I - 36)}$$

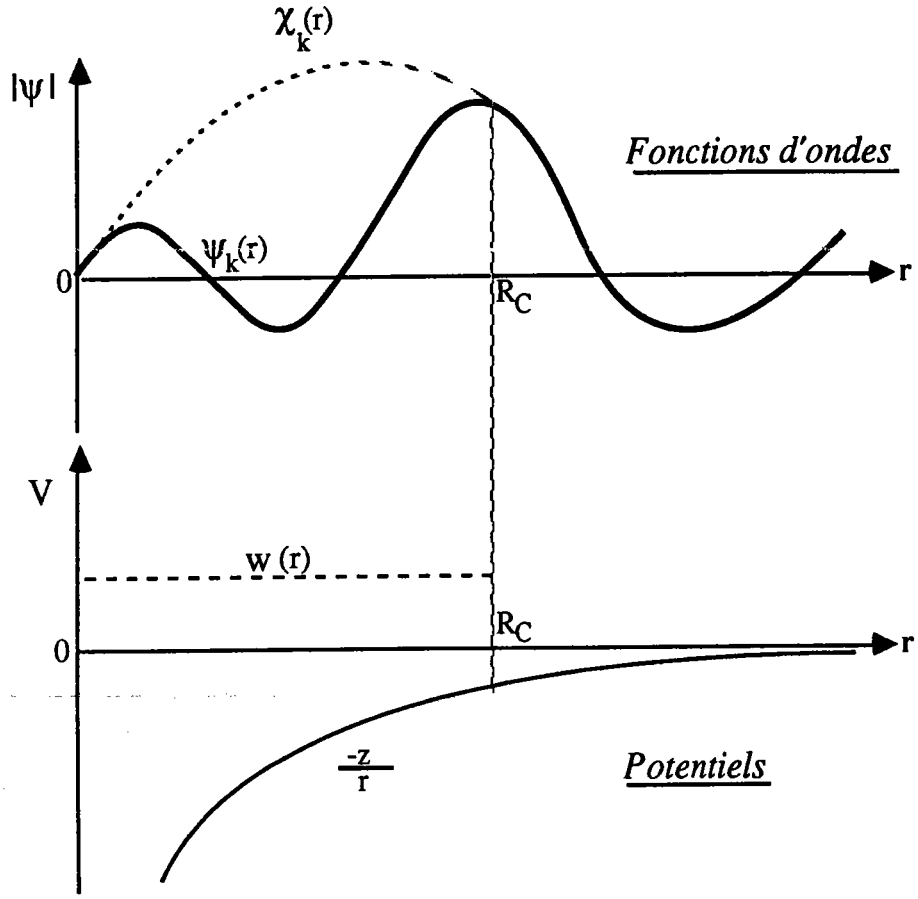


Figure 5 : Représentation de la fonction d'onde ψ et de la pseudofonction d'onde radial χ puis du potentiel réel V et du pseudopotentiel W, de part et d'autre du rayon de cœur Rc.

Un métal est composé d'ions et d'électrons, mélangés de manière à ce que l'ensemble reste électriquement neutre. Certains électrons (électrons de cœur) sont fortement liés aux noyaux et jouent un rôle passif lors de la détermination des propriétés physiques. Les électrons restant (électrons de valence) ont une grande liberté de mouvement et ne doivent pas être négligés car ils sont responsables de la plupart des caractéristiques physiques.

Les électrons de conduction, qui sont répartis autour de chaque ion, forment un écran, de sorte qu'on définit le "pseudo-atome" par l'ion plus sa charge d'écran.

Le potentiel ressenti par un électron de conduction, au voisinage d'un ion supposé ponctuel, provient de trois contributions :

1 - Le potentiel coulombien attractif produit par l'ion de valence Z :

$$- Ze^2 / r$$

2 - Un potentiel répulsif provenant de l'exclusion des électrons de conduction de la région du cœur, conséquence essentielle du principe de Pauli. La forme analytique de ce terme peut varier selon les auteurs ; à titre d'exemple Harrison suppose que ce potentiel est proportionnel à un pic de Dirac :

$$\beta\delta(r)$$

3 - Le potentiel additionnel, autocohérent, qui est dû à la redistribution des autres électrons de conduction repartis autour de l'ion et qui constituent un écran.

Les deux premières contributions fournissent le modèle de "potentiel nu" ou "non écranté" w^0, par rapport au modèle de potentiel "écranté" qui inclut également la troisième contribution.

L'interaction ion-électron est alors caractérisée par le pseudopotentiel "nu" qui s'écrit dans le cas du modèle de Harrison :

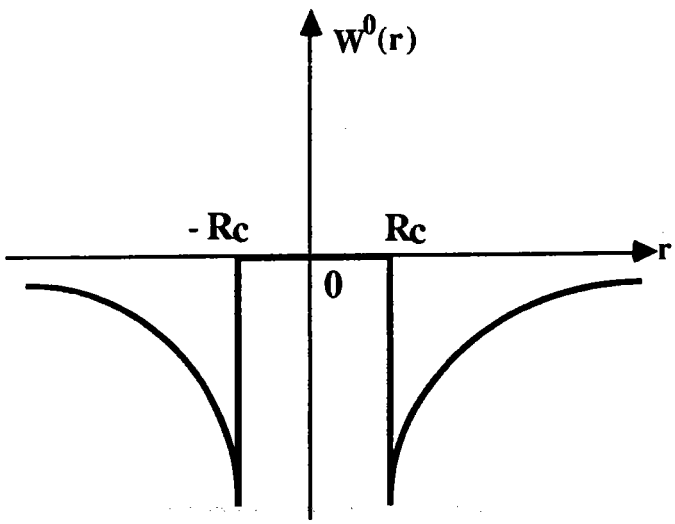
$$w^0(r) = \frac{-Ze^2}{r} + \beta\delta(r) \qquad (I - 37)$$

I - 7 - FACTEUR DE FORME ECRANTE DU MODELE D'ASHCROFT

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que le temps de relaxation peut être exprimé en fonction d'un facteur de forme (I - 34) qui est la transformée de Fourier du potentiel dû à un ion. De la même manière, on peut calculer le facteur de forme correspondant au pseudopotentiel de Harrison.

$$w^0(q) = \frac{-4\pi Ze^2}{q^2}\,\frac{N}{\Omega} + \beta\,\frac{N}{\Omega} \qquad (I - 37')$$

On retrouve bien deux termes qui se compensent partiellement ; l'ensemble doit pouvoir être considéré comme étant assez petit pour être traité comme une perturbation.
Un autre modèle dû à Ashcroft [11] est aussi très utilisé : il correspond au modèle de potentiel nu représenté ci-dessous.



$$W^0(r) = 0 \qquad \text{si} \quad |r| < Rc$$

$$W^0(r) = \frac{-Ze^2}{r} \qquad \text{si} \quad |r| \geq Rc$$

Figure 6 : Modèle de potentiel d'Ashcroft

R_c est un paramètre qui dépend de la nature de l'atome et dont la valeur est différente du rayon de l'ion. Il est souvent ajusté sur une valeur expérimentale telle la résistivité.

Le facteur de forme non écranté du modèle d'Ashcroft est :

$$w^0(q) = \frac{4\pi Z e^2 N}{q^2 \Omega} \cos(qR_c) \qquad (I - 38)$$

Dans cette discussion, l'interaction avec les électrons de conduction n'a pas été prise en compte et l'expression du facteur de forme non écranté doit être modifiée pour inclure cette nouvelle contribution. Dans la théorie de l'écrantage linéaire, on peut montrer que le facteur de forme écranté est obtenu simplement en divisant le facteur de forme non écranté par la fonction diélectrique $\varepsilon(q)$.

$$w(q) = \frac{w^0(q)}{\varepsilon(q)} \qquad (I - 39)$$

Dans la théorie simple de l'écrantage développée par Thomas-Fermi, le potentiel "nu" d'un ion

$$w^0(r) = -\frac{Z e^2}{r}, \qquad \textit{prend la forme écrantée :}$$

$$w(r) = -\frac{Z e^2}{r} \exp(-q_s r) \tag{I - 40}$$

où q_s est la longueur d'écran ($q_s = 4k_f / \pi a_0$), a_0 est le rayon de Bohr.

La transformée de Fourier de w(r) permet alors de définir la fonction diélectrique de Thomas-Fermi :

$$\varepsilon_{T.F}(q) = 1 + \frac{q_s^2}{q^2} \tag{I - 41}$$

Dans une théorie de l'écrantage plus élaborée, négligeant les effets d'échange et de corrélation entre les électrons, la fonction diélectrique est de la forme :

$$\varepsilon_H(q) = 1 + \frac{2\,me^2}{\pi \hbar^2} \frac{k_f}{q^2} \left[1 + \frac{4k_f^2 - q^2}{4k_f q} \ln \left| \frac{2k_f + q}{2k_f - q} \right| \right] \tag{I - 42}$$

On reconnaît dans cette expression les constantes universelles telles la masse de l'électron , sa charge, la constante de Plank $h = 2\pi\hbar$ et le vecteur d'onde de Fermi (Figure 7).

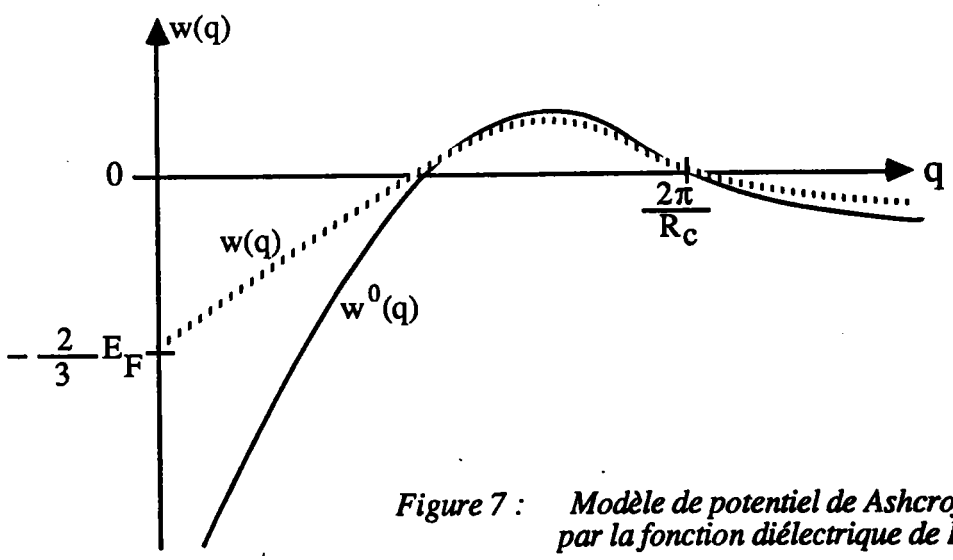


Figure 7 : Modèle de potentiel de Ashcroft, avec écrantage par la fonction diélectrique de Hartree

Lorsque q = 0, le facteur de forme tend vers la limite :

$$w(0) = \langle \vec{k_f} | W | \vec{k_f} \rangle = -\frac{2}{3} E_f \qquad (I - 43)$$

Par ailleurs, k_f est relié aux caractéristiques de l'échantillon par la relation bien connue de la théorie des électrons libres, où Z désigne la valence :

$$\frac{\Omega}{N} = \frac{3\pi^2 Z}{k_f^3} \qquad (I - 44)$$

La différence essentielle entre un modèle de potentiel local comme celui de Harrison ou celui d'Ashcroft et un modèle de potentiel non local comme celui de Heine et Abarenkov [12] [13] ou celui de Shaw [14] réside dans le facteur de forme qui dépend à la fois de q et de k et dans le fait que les paramétres sont dépendants de l'énergie. Le modèle de potentiel devient un opérateur.

I - 8 - RESISTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE D'UN METAL LIQUIDE : FORMALISME DE ZIMAN

Dans ce paragraphe, nous donnons les expressions de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique développées par Ziman et Bradley [15] dans l'approximation des électrons presque libres.

I - 8 - 1 - EXPRESSION DE LA RESISTIVITE EN FONCTION DU TEMPS DE RELAXATION

La séparation des éléments de matrices (I - 29) en facteur de forme et en facteur de structure est l'étape centrale de la théorie.
La résistivité ρ ($\rho = \frac{1}{\sigma}$) devient, à l'aide du rapprochement des relations (I - 13') et (I - 34) :

$$\rho = \frac{3\pi (m^*)^2 \Omega}{\hbar^3 e^2 k_f^2 N} \int_0^1 a(q) [\, w(q) \,]^2 \, 4 \left(\frac{q}{2k_f}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_f}\right) \qquad (I - 45)$$

La connaissance de la résistivité à partir de la théorie de Ziman permet d'accéder à une autre propriété électronique des métaux : le pouvoir thermoélectrique.

I - 8 - 2 - POUVOIR THERMOELECTRIQUE

En effet, le pouvoir thermoélectrique est relié à la dérivée par rapport à l'énergie de la résistivité électrique par la relation :

$$S = \frac{-\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{1}{\rho} \left\{ \frac{\partial \rho_k(E)}{\partial E} \right\}_{E=E_f} \qquad (I - 46)$$

Cette expression peut aussi s'écrire :

$$S = \frac{-\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho(k)}{\partial k}\right)_{k=k_f} \left(\frac{\partial k}{\partial E}\right)_{E=E_f} \qquad (I - 47)$$

Comme l'expression de l'énergie d'un électron est :

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

on en déduit :

$$\left(\frac{\partial k}{\partial E}\right)_{E=E_f} = \frac{2m}{2\hbar^2 k_f} = \frac{k_f}{2} \cdot \frac{1}{E_f} \qquad (I - 48)$$

En injectant la relation (I - 48) dans (I - 47), on obtient :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{1}{E_f} \chi \qquad (I - 49)$$

où χ est le paramètre thermoélectrique :

$$\chi = \frac{-k_f}{2\rho} \left\{ \frac{\partial \rho(k)}{\partial k} \right\}_{k=k_f}$$

$$\chi = \frac{-k_f}{2} \left\{ \frac{\partial \ln \rho}{\partial k} \right\}_{k=k_f} \qquad (I - 50)$$

que l'on peut calculer en reécrivant la relation (I - 45) autrement :

$$\rho(k) = \frac{3\pi (m^*)^2}{\hbar^3 e^2 16} \cdot \frac{\Omega}{k^6} \cdot \frac{1}{N} \int_0^{2k} 4 \left[w(q) \right]^2 a(q) q^3 dq \qquad (I - 51)$$

Puis on calcule les dérivées du type :

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

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

En faisant intervenir le logarithme dans (I - 51), on obtient (en travaillant à volume constant Ω /N) :

$$\ln \rho = C^{ste} - 6 \ln k + \ln \int_0^{2k} a(q)\,[\,w_q(k)\,]^2\, q^3\, dq \qquad (I - 52)$$

On dérive et on prend la valeur en k_f, la relation (I - 52) devient :

$$\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial k}\right)_{k=k_f} = \frac{-6}{k_f} + \frac{2a(2k_f)\,[\,w_{2k_f}(k_f)\,]^2\, 8k_f^3 + 2\int_0^{2k_f} a(q)\, w_q(k_f)\left(\frac{\partial w_q^{(k)}}{\partial k}\right)_{k=k_f} q^3\, dq}{\int_0^{2k_f} a(q)\,(w_q(k_f))^2\, q^3\, dq} \qquad (I - 53)$$

Pour alléger l'écriture, il est d'usage d'introduire la notation suivante :

$$< f(q) > = \int_0^1 f(q)\, 4 \left(\frac{q}{2k_f}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_f}\right) \qquad (I - 54)$$

avec :

$$\chi = \frac{-k_f}{2}\left[\frac{-6}{k_f} + \frac{2a(2k_f)\,[\,w_{2k_f}(k_f)\,]^2\, 8k_f^3 + 2\int_0^{2k_f} a(q)\, w_q(k_f)\left(\frac{\partial w_q^{(k)}}{\partial k}\right)_{k=k_f} q^3\, dq}{\int_0^{2k_f} a(q)\,(w_q(k_f))^2\, q^3\, dq}\right] \qquad (I - 55)$$

on obtient :

$$\chi = 3 - 2\frac{a(2k_f)\,(w_{2k_f}(k_f))^2}{< a(q)\,(w_q(k_f))^2 >} - \frac{1}{2}\frac{2k_f < a(q)\,(w_q(k_f)\,[\frac{\partial}{\partial k} w_q^{(k)}]_{k_f} >}{< a(q)\,(w_q(k_f))^2 >} \qquad (I - 56)$$

le paramètre thermoélectrique s'écrit alors :

$$\chi = 3 - 2\alpha - \frac{1}{2}\beta \qquad \text{(I - 57)}$$

avec :

$$\alpha = \frac{a(2k_f)\,(w_{2k_f}(k_f))^2}{< a(q)\,(w_q(k_f))^2 >} \qquad \text{(I - 57a)}$$

$$\beta = \frac{2k_f < a(q)\, w_q(k_f)\, [\frac{\partial}{\partial k} w_q(k)]_{k_f}}{< a(q)\,(w_q(k_f))^2 >} \qquad \text{(I - 57b)}$$

Dans l'expression (I - 57), le terme "3" correspond à des électrons libres, le terme 2α provient de la variation de la limite supérieure d'intégration et d'une fonction de la valeur du potentiel en $2k_f$ (ou du modèle de potentiel), le terme β est le terme de dépendance en énergie. Le pouvoir thermoélectrique se prête à une discussion qualitative si l'on néglige le terme β dans la relation (I - 57).

Notons encore que le terme α est toujours positif. Le signe du pouvoir thermoélectrique dépend de l'importance relative des termes $2\alpha + \beta/2$ par rapport à 3. Nous avons représenté sur la figure 8, l'allure générale du facteur de forme, de la fonction d'interférence ionique et du produit $w^2(q,2k_F)$ $a(q)$.

La fonction d'interférence $a(q)$ caractérise la position des atomes les uns par rapport aux autres. Elle est accessible à l'expérience par des mesures de diffraction de rayons X ou de neutrons.
En effet, la diffraction des rayons X et des neutrons dépend (comme pour les électrons) d'un facteur de structure (le même) et d'un facteur de diffusion atomique [16]. La fonction d'interférence est commune aux trois types d'expériences (diffraction de rayons X, neutrons ou électrons). Le facteur de diffusion de chaque type de rayonnement incident par un atome est fonction de la nature et de l'énergie de la particule incidente. Les facteurs de diffusion atomiques pour les rayons X et les neutrons sont connus, on peut donc, à partir d'expériences de diffraction de rayons X ou de neutrons, déduire la fonction d'interférence expérimentale et l'injecter dans la formule (I - 45) de la résistivité.

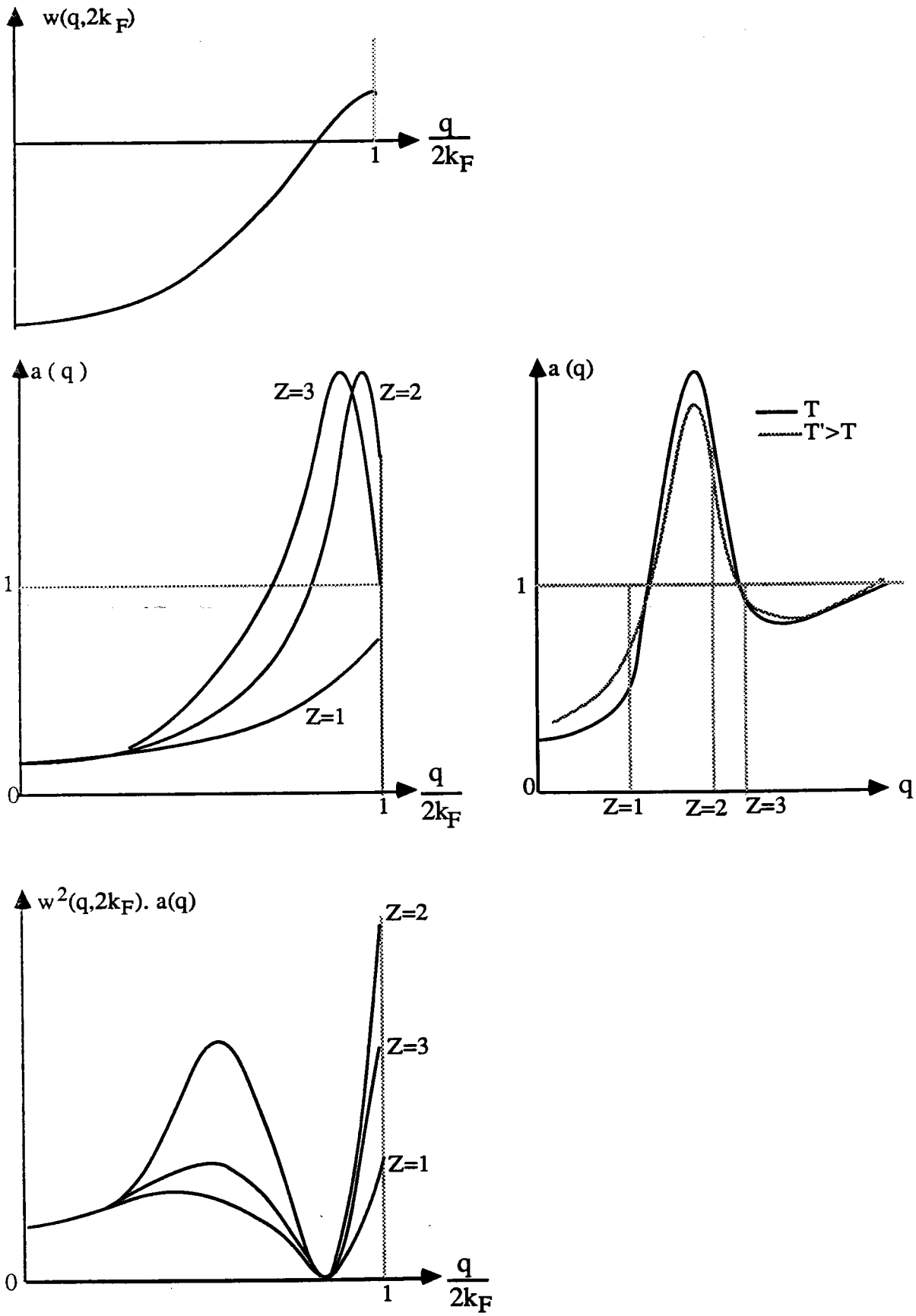


Figure 8 : Allure générale du modèle de potentiel $w(q, 2k_F)$, du facteur de structure a (q) et du produit $w^2(q, 2k_F)$ a(q)

Pour un liquide monoatomique, on peut en effet montrer que :

$$a(q) = \frac{I(\theta)}{Nf^2} = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin qr}{qr} dq \qquad (I - 58)$$

où N est le nombre d'atomes et f le facteur de diffusion des atomes constituants le liquide. A la fusion d'un métal, l'ordre à grande distance est détruit, mais un résidu d'ordre persiste dans l'état liquide qui devient imperceptible au delà de quelques distances interatomiques. L'ordre local caractéristique du liquide est généralement décrit à l'aide de la fonction de distribution radiale, ou fonction de corrélation de paire g(r). Celle-ci est définie comme le quotient de la densité atomique $\rho(r)$ à la distance r d'un atome arbitraire considéré comme origine, par la densité atomique moyenne ρ_0 du liquide.

$$\rho(r) = \rho_0 g(r) \qquad (I - 59)$$

Quand g(r) est partout égale à l'unité, le fluide est complétement désordonné : telle est la caractéristique des gaz dilués. L'écart de g(r) par rapport à l'unité, mesure l'ordre local. Pour un liquide donné, la courbe g(r) oscille autour de la valeur unité avec une amplitude rapidement amortie. Elle est nulle en dessous d'une certaine valeur. La position du premier maximum correspond à la distance entre plus proches voisins.

Le rapport de l'intensité du rayonnement diffracté I(q) sur le rayonnement incident dans (I - 58) est aussi la transformée de Fourier de g(r) - 1 :

$$a(q) = 1 + \int \rho_0 [g(r) - 1] e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r \qquad (I - 60)$$

Il est à noter que lorsque q tend vers zéro, c'est-à-dire pour les grandes longueurs d'ondes ($q = 4\pi \sin\theta / \lambda$), a(q) tend vers une limite non nulle [17] donnée par la relation :

$$a(0) = k_B T \rho_0 \chi_T \qquad (I - 61)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et χ_T la compressibilité isotherme à température absolue T.

La connaissance de la compressibilité isotherme, qui est faible pour les liquides, permet d'extrapoler la forme de a(q) aux petits angles. Il est en effet extrêmement difficile d'obtenir a(q) par la méthode de diffraction dans ce domaine angulaire

Parallèlement aux expériences de diffraction, Ashcroft et Leckner [18] ont mis au point un modèle de calcul de a(q) pour les métaux et alliages liquides en utilisant la théorie de Percus Yevick [19] appliquée au modèle des sphères dures.

I - 9 - DETERMINATION DU FACTEUR DE STRUCTURE PAR LE MODELE D'ASHCROFT ET LECKNER DANS L'APPROXIMATION DE PERCUS YEVICK ET D'UN POTENTIEL DE SPHERES DURES.

Le facteur de structure a(q), calculé avec l'équation de Percus Yevick appliquée aux sphères dures, est une bonne approximation pour la plupart des métaux liquides [20], [21]. Mais pour des métaux comme Ga, Si, Ge, Sn, Sb et Bi qui possèdent un épaulement à droite du premier pic du facteur de structure expérimental, le modèle de sphères dures est inadéquat. Pourtant, si ce modèle est adapté comme système de référence (et cette hypothèse est tout à fait raisonnable), la différence entre le potentiel effectif et celui des sphères dures peut être traitée comme une pertubation. En effet, une façon d'obtenir plus d'informations sur le potentiel effectif est de poser à priori sa forme et d'en déduire le facteur de structure qu'il suffit de comparer avec l'expérience. Dans cette méthode souvent utilisée [22], [23], [24], [25]), une forme analytique du potentiel est fixée. Le facteur de structure est ensuite calculé au moyen d'une approximation à choisir, puis ajusté sur les valeurs expérimentales, pour déterminer les paramètres du modèle. Cette méthode a été utilisée pour la première fois par Wertheim et par Thiele, avec le modèle de potentiel de sphères dures à un paramètre, et avec l'approximation de Percus Yevick. Sur les figures 9 et 10 nous avons représenté le facteur de structure du Bismuth et de l'Etain calculé à partir du modèle des sphères dures.

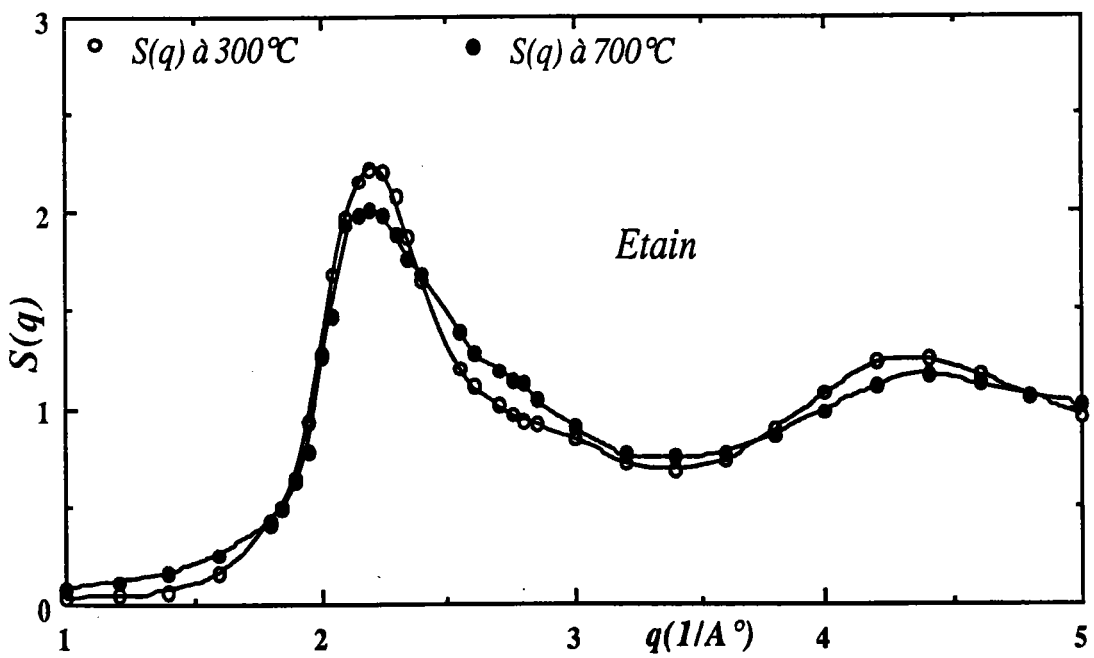


Figure 9 : Facteur de structure de l'étain calculé à partir du modèle de sphères dures.

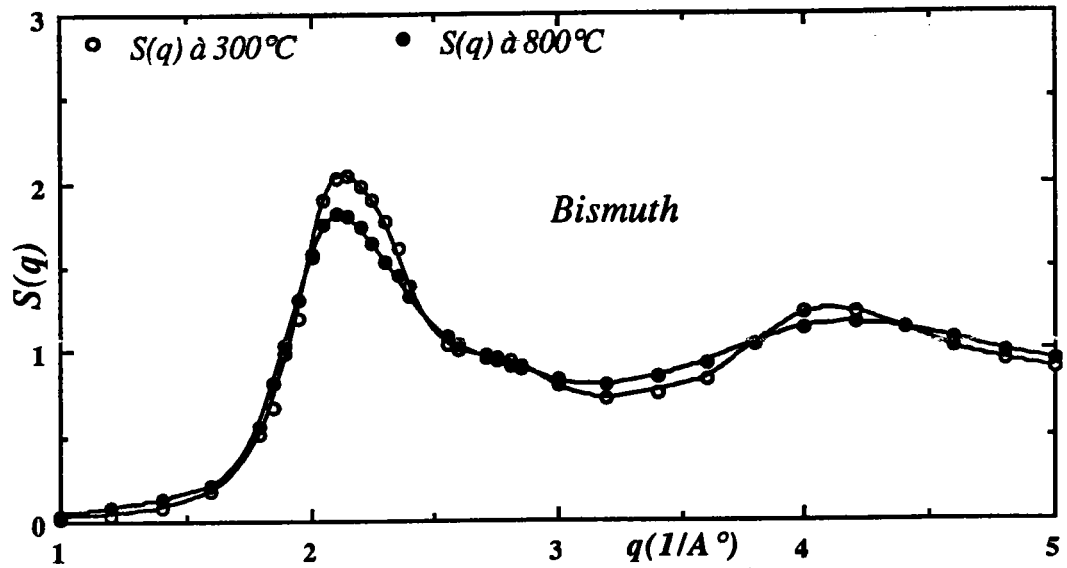


Figure 10 : Facteur de structure du bismuth calculé à partir du modèle de sphères dures.

I - 10 - METAUX DE TRANSITION : Matrice "t"

Les métaux de transition possédent des propriétés particulières assez différentes de celles des métaux simples, en particulier, ils sont assez mauvais conducteurs, leurs chaleurs spécifiques électroniques et leurs susceptibilités paramagnétiques de Pauli sont parfois très élevées. Ces propriétés sont reliées à l'existence d'une dernière couche d qui se remplit progressivement lorsqu'on passe d'un élément au suivant dans la même série. Le potentiel est fortement attractif, c'est la raison pour laquelle la théorie des perturbations adaptée aux pseudopotentiels développée précédemment ne peut être appliquée dans le cas des métaux de transition.

La méthode qui s'est révélée adéquate et qui permet de traiter les potentiels forts à portée limitée, consiste à remplacer le facteur de forme dans l'expression du temps de relaxation, donc dans l'expression de la résistivité par la matrice "t" calculée à partir des déphasages.

L'amplitude de diffusion des déphasages, dans le cadre de la diffusion d'une particule par un potentiel central [26] .

$$t(q) = -\frac{2\pi \hbar^3}{m^*(2m^*E)}\frac{N}{\Omega}\sum_{\iota}(2\iota+1)\sin\eta_\iota \cdot e^{i\eta_\iota} \cdot P_\iota(\cos\theta) \qquad (I-62)$$

où $P_\iota(\cos\theta)$ sont les polynômes de Legendre de degré ι.

θ est l'angle entre les vecteurs $\vec{k}$ et $\vec{k'} = \vec{k} + \vec{q}$

Les déphasages η_l sont calculés (à l'énergie E) par intégration numérique de l'équation de Schrödinger avec un potentiel de "Muffin tin" construit suivant la méthode Hermann Skilman [27].

L'expression (I - 45) de la résistivité formulée par Ziman [3] peut être étendue aux matrices "t" et devient :

$$\rho = \frac{3\pi\, m^* \Omega_0}{\hbar^3 e^2 k_f^2} \int_0^1 a(q)\, |t(q)|^2 . 4 \left(\frac{q}{2k_f}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_f}\right) \qquad (I - 63)$$

I - 11 - VARIATION DE LA RESISTIVITE ET DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Le coefficient de température à pression constante a été mesuré pratiquement pour tous les métaux liquides (Faber 1972). 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 l'expression (I - 45). La dépendance en température de la résistivité est dûe essentiellement à la fonction d'interférence a(q). D'un point de vue théorique, a(q) est fonction du taux d'empilement η qui est fonction du diamètre des sphères dures σ :

$$\eta(\sigma) = \frac{(\pi/6)\,\sigma^3}{\Omega_0}$$

Waseda (1980), se basant sur les mesures de structure, indique que le taux d'empilement est une fonction de la température. Il donne une relation permettant le calcul de η :

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

où A et B sont des paramètres déjà tabulés.

CAS DES ALLIAGES

I - 12 - Résistivité et Pouvoir thermoélectrique

I - 12 - 1 - RESISTIVITE ELECTRIQUE

L'extension aux alliages de la formule de Ziman (donnant la résistivité des métaux purs) a été faite par Faber [28]. Les potentiels utilisés pour les corps purs peuvent être utilisés à condition de tenir compte :

1) du volume atomique de l'alliage pour corriger le facteur de forme,

2) du nombre effectif d'électrons de conduction,

3) de la modification du nombre d'onde de Fermi (limite d'intégration),

4) de la modification de la fonction diélectrique,

5) de la modification des paramètres du modèle de potentiel en fonction de l'énergie de l'électron dans l'alliage.

Les fonctions d'interférence deviennent des fonctions d'interférence partielles, elles ne sont, en général, pas connues expérimentalement. Un calcul à partir d'un empilement aléatoire de sphères dures ou au moyen d'un modèle géométrique pouvant tenir compte des arrangements préférentiels, permet leur calcul [29].

Pour un métal liquide ou alliage, la résistivité peut être toujours décrite en terme de modèle de potentiel total W (r).

$$\rho = \frac{3\pi\,(m^*)^2\,\Omega}{\hbar^3\,e^2\,k_f^2}\int_0^1 |<\vec{k}+\vec{q}\,|\,W\,|\,\vec{k}>|^2\,4\,(\frac{q}{2k_f})^3\,d\,(\frac{q}{2k_f}) \qquad (I - 64)$$

Par analogie avec l'expression (I - 30), l'élément de matrice d'un alliage liquide binaire $|<\vec{k}+\vec{q}\,|\,W\,|\,\vec{k}>|^2$ *peut être exprimé en termes de facteurs de forme et de fonctions d'interférence partielles. Une fois de plus on suppose, comme pour un métal pur, que le potentiel est une somme de* N_1 *et* N_2 *potentiels à symétrie sphérique, sachant que l'alliage binaire est composé de* N_1 *atomes d'espèce 1 et* N_2 *atomes d'espèce 2, avec* $N = N_1 + N_2$

$$W(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_1} w^{(1)}(\vec{r} - \vec{r}_i) + \sum_{j=1}^{N_2} w^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}_j) \qquad (I - 65)$$

Nous définissons :

$$w_q^{(\alpha)}(\vec{k}) = N < \vec{k} + \vec{q} \mid w^{(\alpha)} \mid \vec{k} >$$

le facteur de forme de chaque espèce (indicé par α ; $\alpha = 1$ ou 2) avec :

$$w_q^{\alpha}(k) = \frac{N}{\Omega} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{q}).\vec{r}}\, w^{\alpha}(r)\, e^{i\vec{k}\vec{r}}\, d^3r \qquad (I - 66)$$

$$| < \vec{k} + \vec{q} \mid w \mid \vec{k} > |^2 = \frac{1}{\Omega^2} \left| \int e^{-i(\vec{k}+\vec{q}).\vec{r}} \left(\sum_{i=1}^{N_1} w^{(1)}(\vec{r} - \vec{r}_i) + \sum_{j=1}^{N_2} w^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}_j) \right) e^{i\vec{k}\vec{r}}\, d^3r \right|^2$$

$$= \frac{1}{\Omega^2} \left| \sum_{i=1}^{N_1} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{q}).\vec{r}}\, w^{(1)}(\vec{r} - \vec{r}_i)\, e^{i\vec{k}.\vec{r}}\, d^3r + \sum_{j=1}^{N_2} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{q}).\vec{r}}\, w^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}_j)\, e^{i\vec{k}\vec{r}}\, d^3r \right|^2$$

$$= \frac{1}{\Omega^2} \left| \sum_{i=1}^{N_1} e^{-i\vec{q}\vec{r}_i} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{q}).(\vec{r}-\vec{r}_i)} w^{(1)}(\vec{r} - \vec{r}_i)\, e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}_i)}\, d^3r + \sum_{j=1}^{N_2} e^{-i\vec{q}\vec{r}_j} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{q}).(\vec{r}-\vec{r}_j)} w^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}_j)\, e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}_j)}\, d^3r \right|^2$$

$$= \frac{1}{N^2} \left| \sum_{i=1}^{N_1} e^{-i\vec{q}.\vec{r}_i}\, w_q^{(1)}(k) + \sum_{j=1}^{N_2} e^{-i\vec{q}.\vec{r}_j}\, w_q^{(2)}(k) \right|^2$$

$$= \frac{1}{N^2} \left[\left| \sum_{i=1}^{N_1} e^{-i\vec{q}.\vec{r}_i} \right|^2 (w_q^{(1)}(k))^2 + \left| \sum_{j=1}^{N_2} e^{-i\vec{q}.\vec{r}_j} \right|^2 (w_q^{(2)}(k))^2 + 2 \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} e^{i\vec{q}.(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} w_q^{(1)}(k)\, w_q^{(2)}(k) \right]$$

Les facteurs de forme et la double somme dans le dernier terme sont réels.

Pour un alliage binaire, Ashcroft et Langreth [30] ont définit trois fonctions d'interférence partielles, ainsi :

$$a_{11}^{AL}(\vec{q}) = \frac{1}{N_1} \ll \left| \sum_{i=1}^{N_1} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i} \right|^2 \gg - N_1 \delta_{q,o}$$

$$a_{22}^{AL}(\vec{q}) = \frac{1}{N_2} \ll \left| \sum_{i=1}^{N_2} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i} \right|^2 \gg - N_2 \delta_{q,o}$$

$$a_{12}^{AL}(\vec{q}) = \frac{1}{N_1^{1/2} N_2^{1/2}} \ll \sum_{I=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \gg - N_1^{1/2} N_2^{1/2} \delta_{q,0}$$

où <<.....>> est l'écriture condensée pour alléger la formulation.

Pour un métal liquide $a_{11}^{AL}(\vec{q})$, $a_{22}^{AL}(\vec{q})$, $a_{12}^{AL}(\vec{q})$ sont isotropes.
L'élément de matrice peut donc s'écrire :

$$| < \vec{k} + \vec{q} \mid w \mid \vec{k} > |^2 =$$

$$\frac{1}{N^2} \{ N_1 a_{11}^{AL} (w_q^{(1)}(k))^2 + N_2 a_{22}^{AL} (w_q^{(2)}(k))^2 + 2 N_1^{1/2} N_2^{1/2} a_{12}^{AL} w_q^{(1)}(k) w_q^{(2)}(k) \} =$$

$$\frac{1}{N} \{ C_1 a_{11}^{AL} (w_q^{(1)}(k))^2 + C_2 a_{22}^{AL} (w_q^{(2)}(k))^2 + 2 C_1^{1/2} C_2^{1/2} a_{12}^{AL} w_q^{(1)}(k) w_q^{(2)}(k) \} \qquad (I-68)$$

où C_1 et C_2 sont les concentrations atomiques des constituants définies par :

$$C_1 = N_1 / N \quad ; \quad C_2 = N_2 / N$$

L'expression de la résistivité dans le cas d'un alliage binaire est donnée par :

$$\rho = \frac{3\pi m^{*2} \Omega}{\hbar^3 e^2 k_f^2 N} \int_0^1 \{ C_1 a_{11}^{AL}(q) [w_q^{(1)}(k_f)]^2 + C_2 a_{22}^{AL}(q) [w_q^{(2)}(k_f)]^2 +$$

$$2 C_1^{1/2} C_2^{1/2} a_{12}^{AL}(q) w_q^{(1)}(k_f) w_q^{(2)}(k_f) \} 4 \left(\frac{q}{2k_f}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_f}\right) \qquad (I-69)$$

et qui se réduit à l'équation (I - 45) de la résistivité dans le cas d'un métal liquide pur, pour $C_1 = 1$ et $C_2 = 0$.

Faber et Ziman définissent d'autres fonctions d'interférence partielles et les relient aux fonctions de distribution de paire partielles de la même façon que pour les métaux purs.

$$a_{\alpha\beta}^{FZ} = 1 + \frac{N}{\Omega}\int_{\Omega}(g_{\alpha\beta}(r) - 1)\, e^{i\vec{q}\vec{r}}\, d^3r \qquad (I - 70)$$

α et β peuvent être 1 ou 2.

L'élément de matrice dans l'expression (I - 65) peut être écrit en termes de fonctions d'interférence partielles de Faber Ziman :

$$|<\vec{k}+\vec{q}\,|\,w\,|\,\vec{k}>|^2 =$$

$$\frac{1}{N}\{ C_1 [w_q^{(1)}(k)]^2 + C_2 [w_q^{(2)}(k)]^2 + C_1^2 [w_q^{(1)}(k)]^2 [a_{11}^{FZ} - 1] + C_2^2 [w_q^{(2)}(k)]^2 [a_{22}^{FZ} - 1] +$$

$$2 C_1 C_2 w_q^{(1)}(k)\, w_q^{(2)}(k) [a_{12}^{FZ} - 1] \} \qquad (I - 71)$$

Sous une forme plus transparente :

$$|<\vec{k}+\vec{q}\,|\,w\,|\,\vec{k}>|^2 =$$

$$\frac{1}{N}\{ C_1 [w_q^{(1)}(k)]^{(2)} a_{11}^{FZ} + C_2 [w_q^{(2)}(k)]^2 a_{22}^{FZ} + C_1 C_2 [[w_q^{(1)}(k)]^2 (1 - a_{11}^{FZ}) + [w_q^{(2)}(k)]^2 (1 - a_{22}^{FZ}) -$$

$$(- 2 w_q^{(1)}(k)\, w_q^{(2)}(k) (1 - a_{12}^{FZ})] \} \qquad (I - 72)$$

Dans le cas d'un alliage idéal de substitution, la formulation (I- 72) devient particulièrement simple, et dans ce cas toutes les fonctions d'interférence partielles $a_{\alpha\beta}^{FZ}$ sont identiques.

D'où :

$$\rho = \rho' + \rho'' \qquad (I - 73)$$

avec :

$$\rho' = \frac{3\pi m^{*2}\Omega}{\hbar^3 e^2 k_f^2 N} < (C_1 [w_q^{(1)}(k)]^2 + C_2 [w_q^{(2)}(k)]^2 a^{FZ} >$$

$$\rho'' = \frac{3\pi m^{*2}\Omega}{\hbar^3 e^2 k_f^2 N} < C_1 C_2 [w_q^{(2)}(k) - w_q^{(1)}(k)]^2 (1 - a^{FZ}) >$$

Si, de plus les deux constituants ont la même valence, les facteurs de forme $w_q^1(k)$ et $w_q^2(k)$ sont indépendants de la composition.

Il existe un troisième ensemble de fonctions d'interférence introduit par Bhatia et Thorton [31] dont les valeurs sont reliées aux propriétés thermodynamiques. Ces fonctions sont obtenues à partir des transformées de Fourier de la densité locale (de particules) et de la concentration locale.

I - 12 - 2 - POUVOIR THERMOELECTRIQUE

Le pouvoir thermoélectrique est toujours donné par l'équation (I - 49) en fonction du paramètre thermoélectrique. Il convient simplement de prendre l'énergie de Fermi de l'alliage. Le paramètre thermoélectrique est exprimé en fonction des facteurs de forme et des fonctions d'interférence partielles.

Si nous définissons la fonction :

$$F(q, k_f) = C_1\, a_{11}(q)\, [\, w_q^{(1)}(k_f)\,]^2 + C_2\, a_{22}(q)\, [\, w_q^{(2)}(k_f)\,]^2 + 2\, c_1^{1/2}\, C_2^{1/2}\, a_{12}(q)\, w_q^{(1)}(k_f)\, w_q^{(2)}(k_f) \qquad \text{(I - 74)}$$

et nous utilisons l'écriture condensée introduite dans (I - 54), il vient :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_f} \left[\, 3 - 2\frac{F(2k_f, k_f)}{< F(q, k_f) >} - \frac{1}{2}\frac{< k_f \left[\frac{\partial}{\partial k} F(q, k)\right]_{k = k_f}}{< F(q, k_f) >}\,\right] \qquad \text{(I - 75)}$$

et qui peut s'exprimer en fonction du paramètre thermoélectrique :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e\, E_f}\, \chi \qquad \text{(I - 76)}$$

PARTIE B

PRINCIPES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURE DE LA RESISTIVITE ET DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU

CHAPITRE II

PRINCIPE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURE DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE

II - PRINCIPE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURE DE LA RESISTIVITE

II - 1 - METHODE EXPERIMENTALE DE MESURE DE LA RESISTIVITE

Pour étayer la théorie, de nombreux résultats expérimentaux sont encore nécessaires. En ce qui concerne les métaux et alliages liquides, la résistivité est une grandeur particulièrement intéressante à mesurer. Parmis les dispositifs expérimentaux utilisés, il faut distinguer deux méthodes largement employées.

II - 1 - 1 - METHODE SANS ELECTRODES

En 1972, Ehrbürger - Dolle [32], dans un article de synthèse donne un résumé assez complet des techniques sans électrodes. La mesure est indirecte, elle nécessite des corrections et un calibrage minutieux. Pour accéder à la résistivité d'un échantillon, il présente :

1 - Des méthodes statiques, par la mesure :

- *soit de la variation de l'impédance d'une bobine entourant l'échantillon,*
- *soit de l'amortissement des courants de Foucault dans l'élément étudié après brusque variation du champ magnétique extérieur.*

2 - Des méthodes dynamiques, par la mesure :

- *du mouvement de l'échantillon dans un champ magnétique tournant.*

Mayoufi [33] a, dans sa thèse, détaillé les différentes techniques de mesures de résistivité.

II - 1- 2 - METHODE AVEC ELECTRODES

Elle consiste à déterminer la résistance d'un échantillon liquide par une méthode voltampèremétrique classique. On mesure la différence de potentiel aux bornes de la résistance inconnue R_m et aux bornes d'une résistance étalon R_e, (pour déterminer le courant). La résistivité s'écrit : $\rho = R_m / C$ où C est la "constante de cellule" qui caractérise sa géométrie ($C = \int_a^b \frac{dl}{S(l)}$ où l est la longueur et S la section droite d'un conducteur cylindrique).

Dans la pratique, il est plus précis de déterminer la constante C à partir d'un métal liquide de résistivité bien connue (le mercure) plutôt que de mesurer les dimensions du tube. Nous avons retenu cette méthode qui est en général plus précise que la méthode sans électrodes.

II - 2 - CELLULES DE MESURE

Nous avons utilisé au cours de ce travail deux types de cellules : une cellule en silice fondue et une cellule en alumine. Nous avons adapté la cellule en silice pour mesurer simultanément la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu. La cellule en alumine, a été réservée à la mesure du pouvoir thermoélectrique absolu.

II - 2 - 1 - CELLULE EN SILICE FONDUE

C'est la cellule de mesure la plus couramment utilisée, elle est réalisée en silice fondue assemblée et soudée grâce à un micro chalumeau oxygène-acétylène. Les électrodes sont en tungstène. Elle permet de mesurer la résistivité de tous les métaux ne réagissant ni avec la silice ni avec le tungstène pourvu que leur point de fusion soit inférieur à 1200°C Nous avons représenté sur les figures 1 et 2, le dispositif en silice avant et après la chauffe. La cellule comporte un réservoir principal (tube en silice de diamètre externe 15 mm et de hauteur 70 mm), surmonté d'un tube en silice (d = 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, en laissant tomber dans le bain des grains de métal préalablement pesés. Le réservoir principal est relié à un réservoir secondaire plus petit (d = 5 mm, h = 10 mm) par l'intermédiaire d'un tube capillaire de diamètre interne compris entre 0,5 et 1,5 mm suivant le cas. Les deux amenées de courant et les deux prises de potentiel en tungstène pénètrent dans les deux réservoirs, l'étanchéité étant réalisée grâce à des scellements tungstène-quartz.

Les dimensions du tube capillaire ne sont pas connues avec précision. Nous avons étalonné la "constante de cellule" (C) grâce à du mercure tridistillé.

Les extrémités des tubes bifilaires en silice (qui se trouvent à l'extérieur 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'alimentation (grâce au dispositif d'ajout de métal). Avant et pendant la période de chauffage, le métal (et la cellule) sont soigneusement dégazés par pompage à moins que la tension de vapeur ne soit trop importante (risque de distillation). Lorsqu'on applique une pression d'argon sur le métal liquide, celui-ci remplit le capillaire et le réservoir secondaire. De ce fait, le métal réalise la fermeture du circuit électrique entre les électrodes de courant, et la lecture de la différence de potentiel aux extrémités du capillaire peut s'effectuer. Il arrive qu'au cours de la manipulation des bulles apparaissent dans le capillaire et faussent les mesures. Ce phénomène est détecté par la modification de la différence de potentiel lorsqu'on fait varier la pression d'argon pour que les bulles (s'il y en a) voient leurs dimensions modifiées. Ces bulles sont éliminées par vidanges et remplissages successifs du capillaire. Ce même procédé nous permet de réaliser l'homogénéisation des mélanges. Les manœuvres sont arrêtées lorsque la résistivité ne se modifie plus après une vidange.

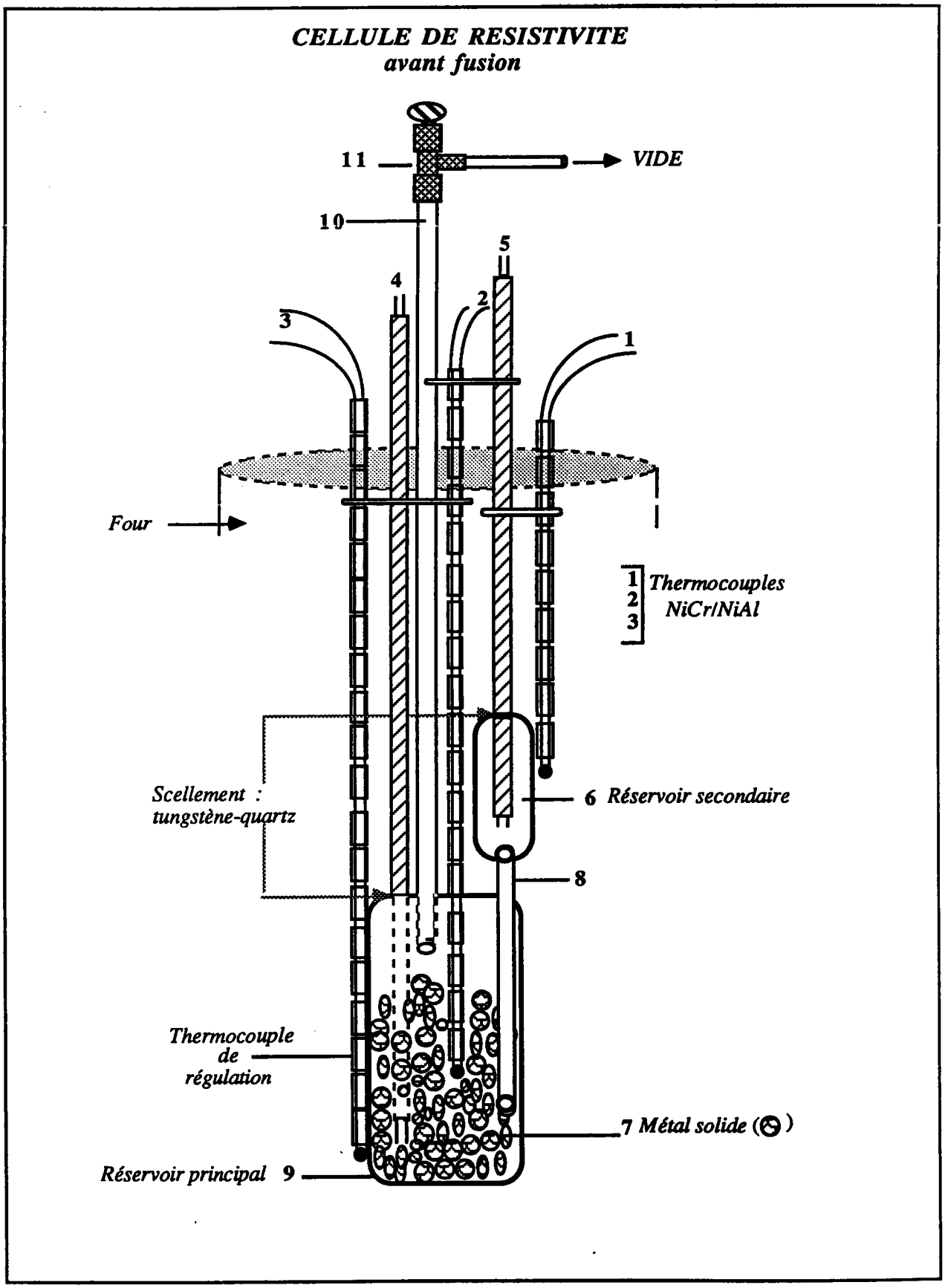

CELLULE DE RESISTIVITE
avant fusion
11
VIDE
10
5
4
2
3
1
Four
1 2 3 Thermocouples NiCr/NiAl
Scellement : tungstène-quartz
6 Réservoir secondaire
8
Thermocouple de régulation
7 Métal solide
Réservoir principal 9

Figure 1

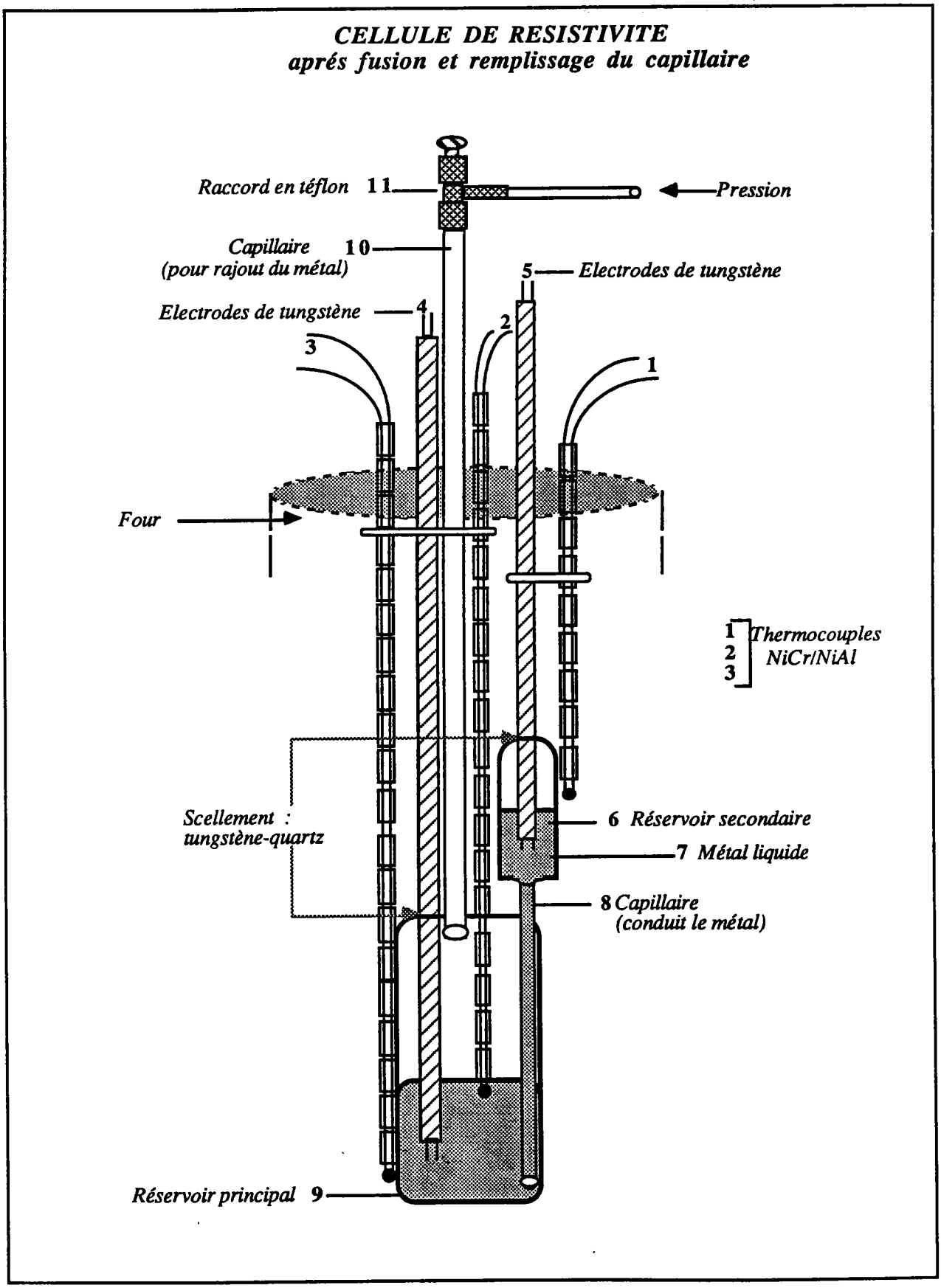

CELLULE DE RESISTIVITE
aprés fusion et remplissage du capillaire
Raccord en téflon 11
Pression
Capillaire 10
(pour rajout du métal)
5 Electrodes de tungstène
Electrodes de tungstène 4
2
3
1
Four
1 Thermocouples
2 NiCr/NiAl
3
Scellement :
tungstène-quartz
6 Réservoir secondaire
7 Métal liquide
8 Capillaire
(conduit le métal)
Réservoir principal 9

Figure 2

II - 2 - 2 - DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE CELLULE

L'incertitude sur le diamètre intérieur du capillaire et sur la position des électrodes dans les réservoirs ne permet pas d'estimer la constante de cellule avec une bonne précision. Aussi l'avons nous déterminé en mesurant la résistance de mercure trois fois distillé. Nous pouvons citer deux références qui donnent avec précision la résistivité du mercure au voisinage de la température ambiante :

- Kreichgauer et Jaeger [34] la définissent de la manière suivante entre 0 et 30°C :

$$\rho(T_C)_{Hg} = \rho_0 (1 + 0{,}8862 \cdot 10^{-3} T_C + 1{,}107 \cdot 10^{-6} T_C^2) \qquad \text{(II - 1)}$$

(T_C en Celsius) avec $\rho_0 = 94{,}0733\ \mu\Omega.cm$ à 0°C

- Le National Bureau of Standards qui définit :

$\rho_{20°C} = 95.783\ \mu\Omega.cm$ et un coefficient de température de $0.89.10^{-3}\ \mu\Omega.cm$ /°C à 20°C

Les étalonnages de cellule ont lieu entre 20 et 25°C. On considère que la précision de la résistivité du mercure est de 0,015 % (écart maximum entre les deux références citées précédemment).
Sur la figure 3, nous avons représenté le schéma illustrant l'étalonnage de la cellule de mesure de résistivité. L'extrémité inférieure de la cellule est placée dans un récipient isotherme d'eau dont la température est mesurée à 0,1°C près avec un thermomètre au mercure. Le mercure introduit, on effectue un pompage puis on applique une pression d'argon jusqu'à obtention du contact électrique entre les électrodes de mesure. A des pressions croissantes (0 à 3 bar), on détermine C jusqu'à obtention d'une valeur constante. Une variation de C en fonction de la pression est caractéristique de la présence de bulles dans le mercure. Dans ce cas, on dégaze le mercure, puis on reprend les mesures. La constante de cellule ainsi déterminée, varie en fonction de la température. Elle peut se calculer en tenant compte du coefficient de dilatation de la silice, qui est de l'ordre de $1{,}6.10^{-7}$ /°C. Après 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 minimum.

II - 3 - PURETE DES METAUX

Les produits de départ sont constitués par des métaux purs sous forme de granules, de barres, ou de plaques (pour le manganèse). La pureté est de 99,999 %.

La masse de soluté nécessaire à l'obtention d'une composition donnée de l'alliage est donnée par la relation :

$$m_A = \frac{\%\ \text{at. A}}{\%\ \text{at. B}} \frac{M_A}{M_B} m_B \qquad \text{(II - 2)}$$

Dans laquelle m_A et m_B représentent respectivement les masses de A et de B, M_A et M_B leurs masses atomiques.

ETALONNAGE DE LA CELLULE DE RESISTIVITE

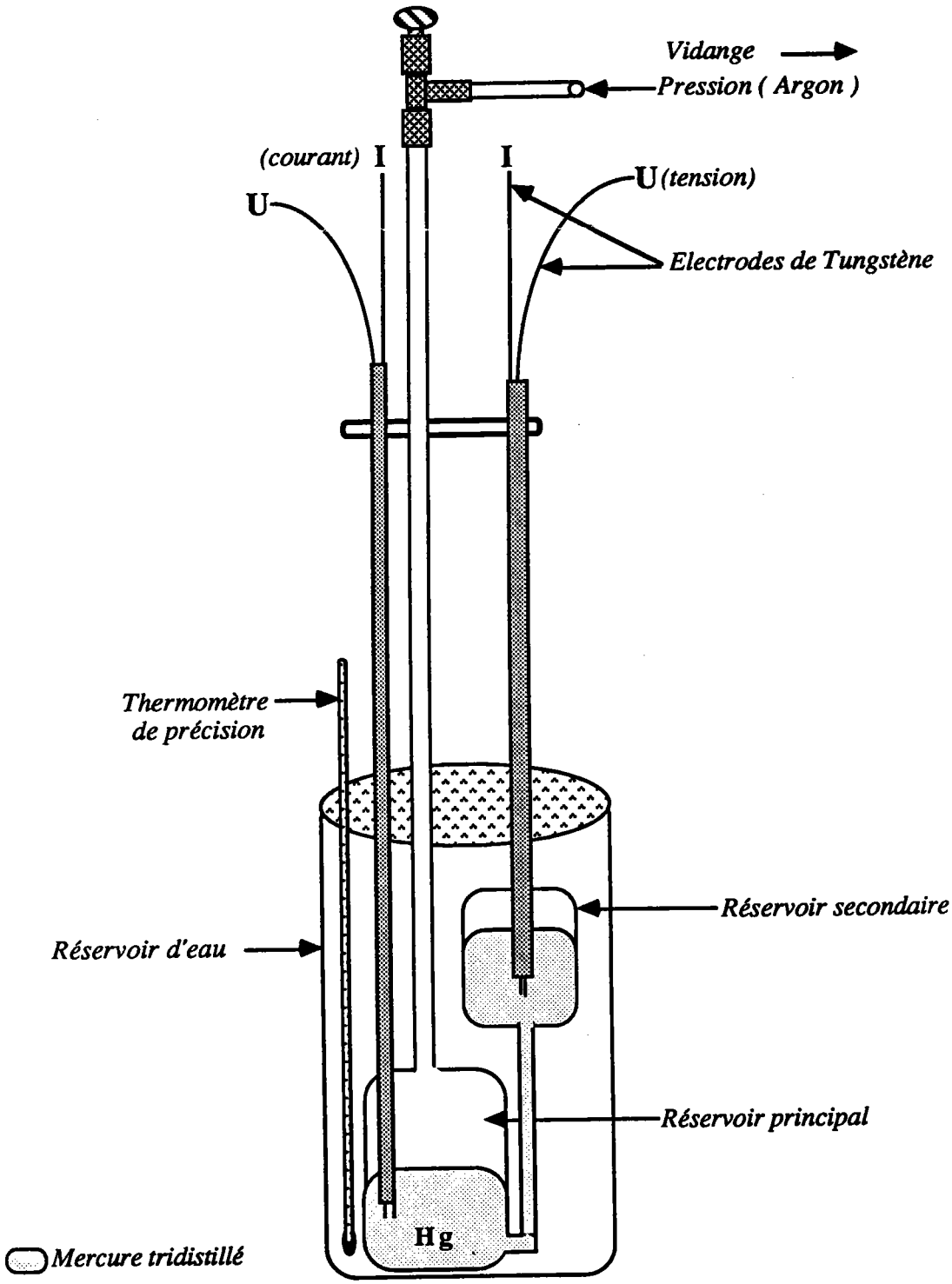


Figure 3

II - 4 - LE DISPOSITIF VIDE - PRESSION

Le schéma d'ensemble du dispositif est représenté sur la figure 4. Une pompe primaire permet d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-2} torr. Une bouteille d'argon permet d'appliquer une pression de plusieurs bars sur la cellule. Le montage de ce dispositif a été réalisé sur un rack mobile qui comporte, en outre, la partie puissance.

L'unité ainsi réalisée comporte pour la partie vide :

- *une pompe à vide,*
- *une pompe à diffusion et son système de refroidissement d'eau (non utilisée),*
- *un ensemble de manomètres, jauges, filtres, vannes et des canalisations en acier inox,*
- *deux arrivées d'argon,*
- *le tube en U (huile) de contrôle de niveaux,*
- *les sorties vers la cellule,*
- *un tableau de commandes électriques ainsi que des dispositifs de sécurité (disjoncteurs, électrovanne, sécurité de refroidissement de la pompe, mises à la terre...).*

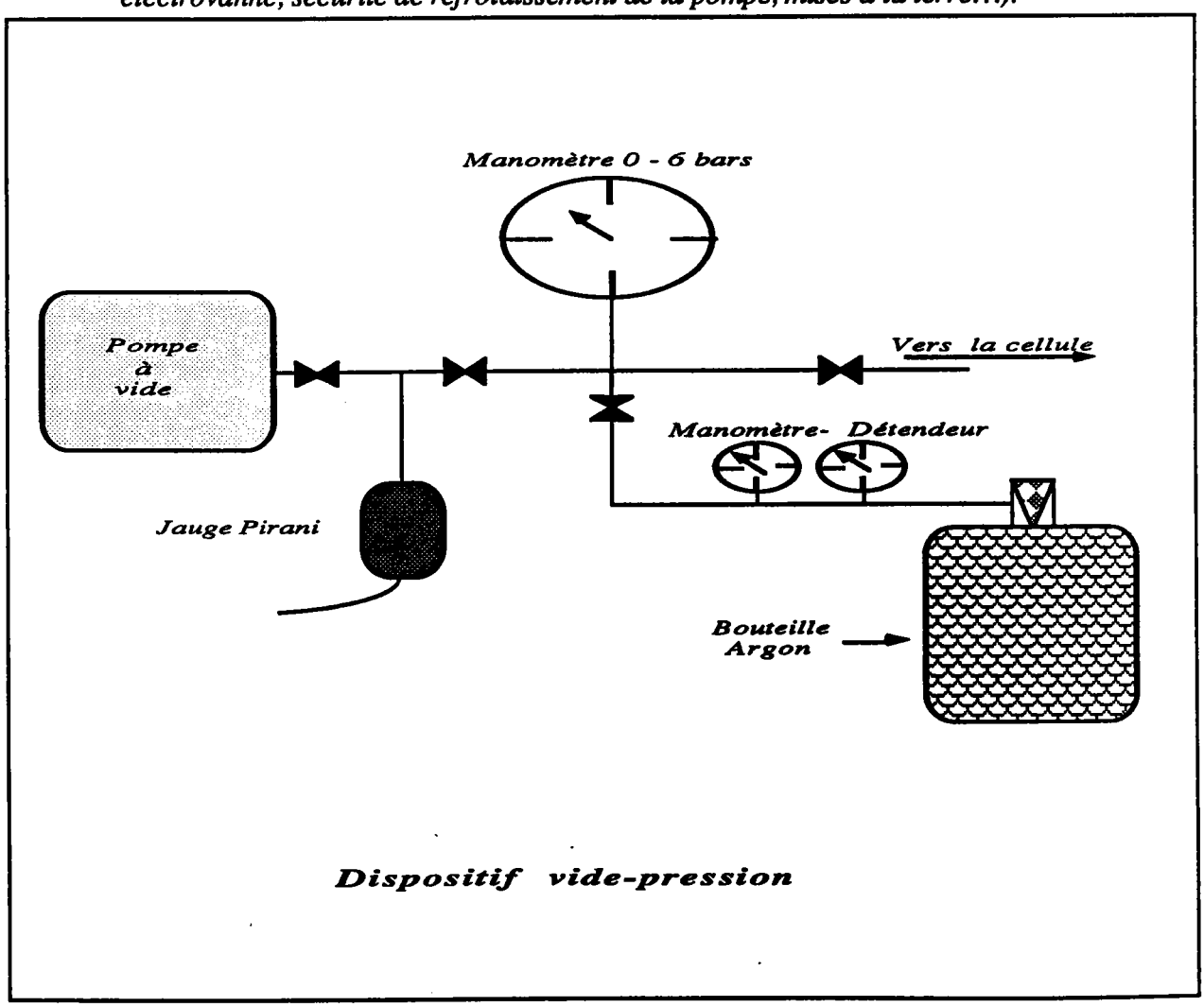


Figure 4

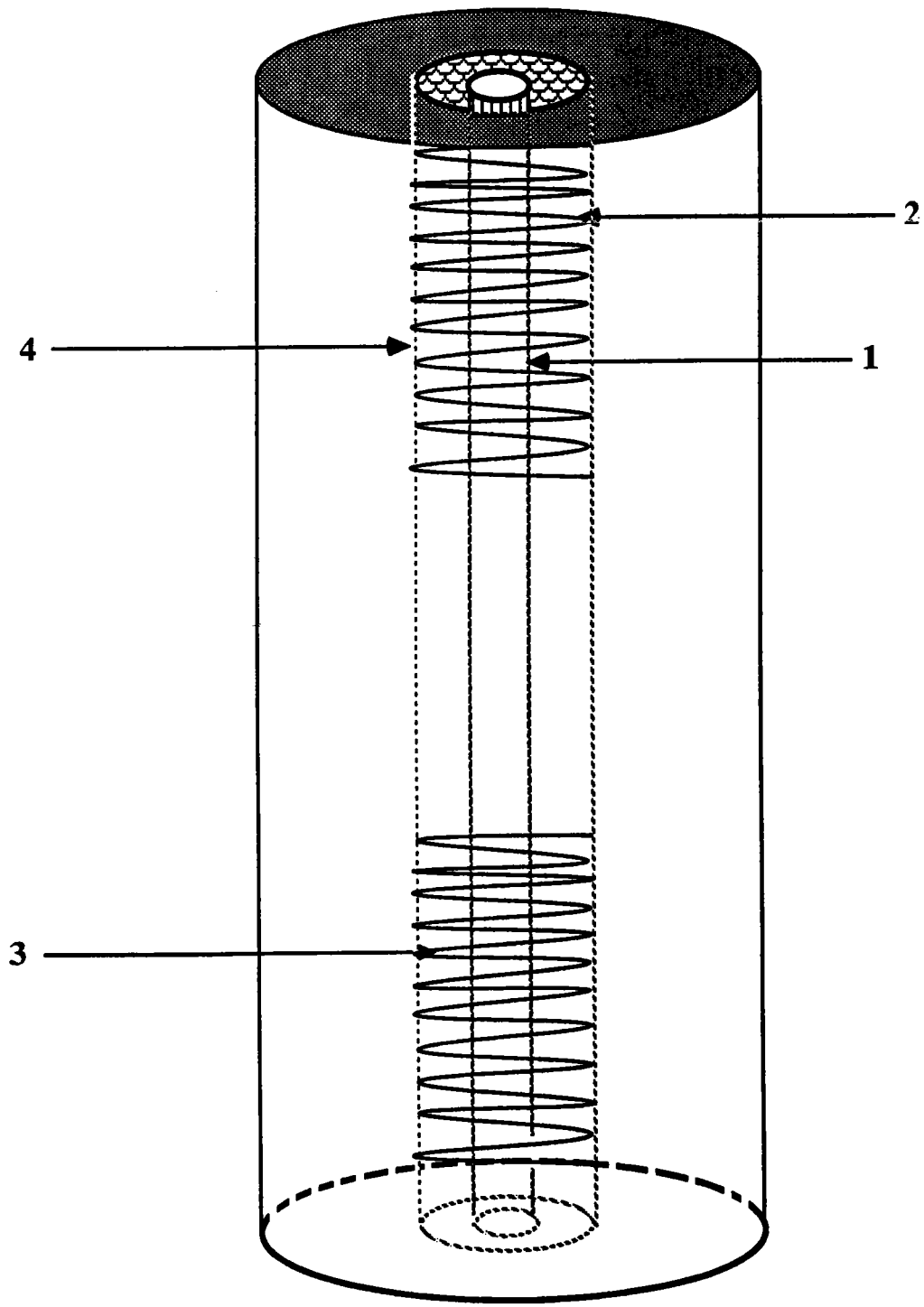
II - 5 - LE FOUR

Le four, que nous avons schématisé sur la figure 5, est vertical et haut de 80 cm. Sur un tube central en sillimanite, on a bobiné sur toute la longueur un élément chauffant en "Kanthal A_1" sous forme de bande de 5 mm de large. Un matériau (poudre de béton RI 30) très réfractaire mais relativement peu isolant abaisse la température radiale. Un deuxième tube en sillimanite est bobiné uniquement sur 25 cm aux deux extrémités hautes et basses. Il permet de compenser les pertes thermiques plus importantes sur les extrémités du tube laboratoire afin d'obtenir un faible gradient de température vertical dans la zone de travail. A l'extérieur de ce deuxième tube, l'isolation est réalisée au moyen de vermiculite, bon isolant thermique mais peu réfractaire (elle ne doit pas dépasser 900 °C). 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 ajustée de manière à ce que le gradient de température le long du capillaire soit minimum. Avec un bon réglage de puissance, on peut obtenir un écart inférieur à 2 °C sur une dizaine de cm à 1000 °C. Il est toutefois nécessaire de modifier la répartition des puissances en fonction de la température. 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. Une autre solution consiste à effectuer les mesures par paliers.

II - 6 - MESURE DE TEMPERATURE

La température de l'échantillon liquide est mesurée à l'aide des thermocouples nickel chrome/nickel allié (Ni Cr / Ni Al) disposés le long du capillaire. Le réglage du zéro et du gain de l'appareil de mesure est effectué. La conformité de l'appareil ainsi réglé par rapport aux tables de f.e.m. est meilleure que le degré Celsius. Les fils des thermocouples utilisés sont, d'après l'étalonnage du 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. L'erreur ainsi commise est difficile à estimer, mais ne devrait pas être très importante.

FOUR : Dispositif de chauffe



1-Tube central en sillimanite
2-Elément chauffant auxiliaire haut
3-Elément chauffant auxiliaire bas
4-Tube extérieur en sillimanite

Kanthal A1
Poudre de béton RI 30
Vermiculite

Figure 5

II - 7 - PRINCIPE DE LA MESURE ELECTRIQUE

Le principe de la mesure repose sur une méthode volt-ampèremétrique classique à quatre fils. 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. Les tensions V_M et V_E (cf. II - 1 - 2) sont mesurées avec un voltmètre Keithley 180. Grâce à l'impédance d'entrée élevée du voltmètre, les résistances de contact parasites et les résistances des prises de potentiel ne perturbent pas les résultats. Un générateur de courant stabilisé "General Resistance modèle DAS 86" alimente le circuit. Sa stabilité en courant est meilleure que 0,01 %, et de ce fait la résistance étalon R_E (1Ω à 0,002 %) ne sert plus qu'à des opérations de contrôle. Par inversion du courant dans le circuit, on élimine l'influence des tensions parasites d'origine thermoélectrique. Un dispositif nous sert à inverser le sens du courant dans les deux résistances (résistance étalon et résistance à mesurer). L'ensemble des éléments du circuit électrique est représenté sur la figure 6.

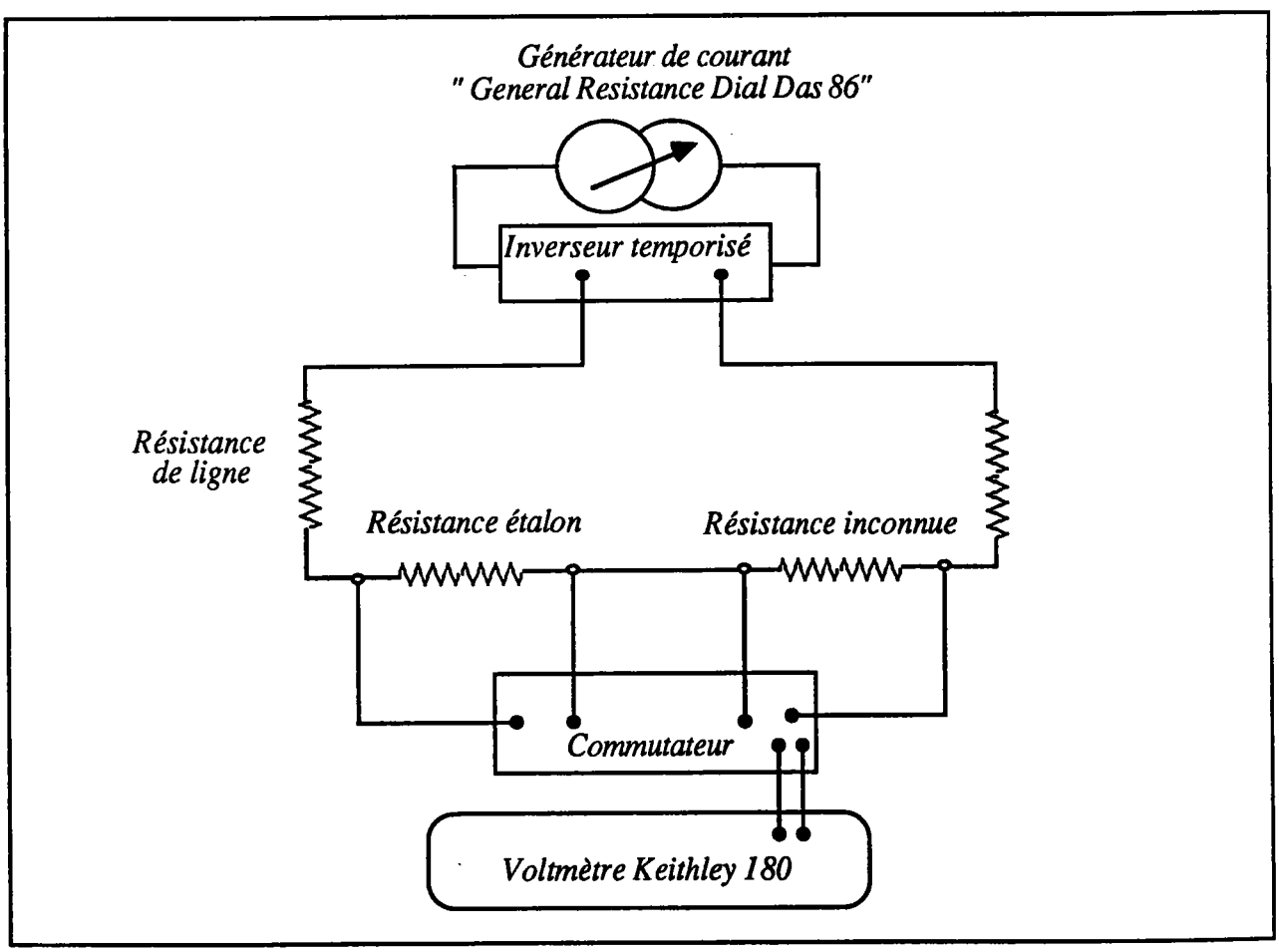


Figure 6 : Ensemble du circuit électrique de mesure de résistance

CHAPITRE III

PRINCIPE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU

III - PRINCIPE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE

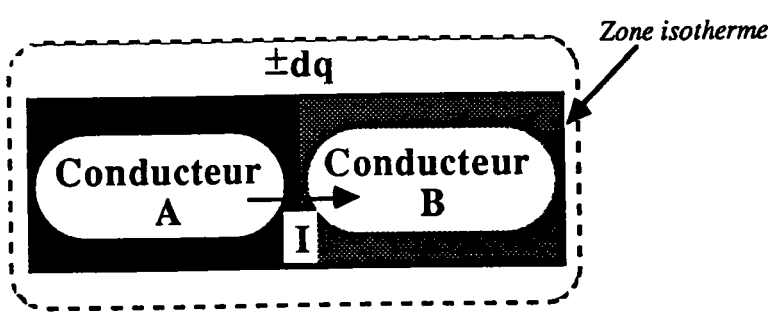
III - 1- PHENOMENES THERMOELECTRIQUES

Les effets thermoélectriques sont des phénomènes associés à l'existence de gradients thermiques et de gradients de potentiels électriques qui provoquent l'apparition simultanée d'un courant électrique et d'un flux de chaleur dans le système.
Chaleur et électricité sont deux formes d'énergie susceptibles de donner lieu à diverses manifestations dans les conducteurs. En soudant deux conducteurs de nature différente pour former un circuit fermé, Seebeck en 1821 constate le passage d'un courant, si les soudures sont à des températures différentes ; c'est l'effet Seebeck qui résulte de la superposition de deux autres effets : l'effet Peltier et l'effet Thomson.

III - 1 - 1 - EFFET PELTIER

Lorsqu'on fait circuler un courant continu dans deux conducteurs soudés, on constate une absorption ou un dégagement de chaleur au niveau de la soudure, selon le sens de passage du courant alors que l'effet Joule correspond toujours à un dégagement de chaleur. Le coefficient de proportionnalité π qui relie le courant et la puissance calorifique mise en jeu est appelé coefficient de Peltier. Cet effet calorifique est proportionnel à l'intensité I, ce qui permet de le distinguer de l'effet Joule, proportionnel à I^2. Le débit de chaleur pendant le temps dt est proportionnel à l'intensité traversant la soudure :

$$\frac{dq}{dt} = I\,\pi_{AB(T)} \qquad \text{(III - 1)}$$



EFFET PELTIER

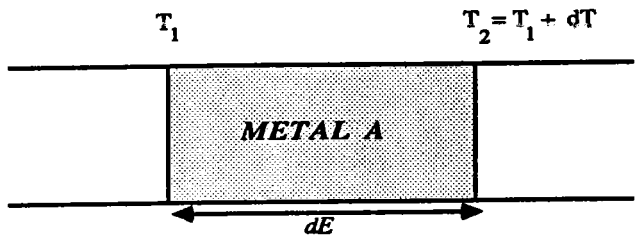
π_{AB} a les dimensions d'une différence de potentiel, ne dépend que de la température et possède la propriété :

$$\pi_{AB(T)} = -\,\pi_{BA(T)} \qquad \text{(III - 2)}$$

III - 1 - 2 - EFFET THOMSON

Dans un conducteur A isolé soumis à un gradient thermique, les électrons se déplacent et créent un courant électrique : c'est l'effet Thomson. Il apparaît ainsi, pour un écart de température infinitésimal, une force électromotrice proportionnelle à l'écart de température d T :

$$dE = h_A(T)\, dt \qquad \text{(III - 3)}$$



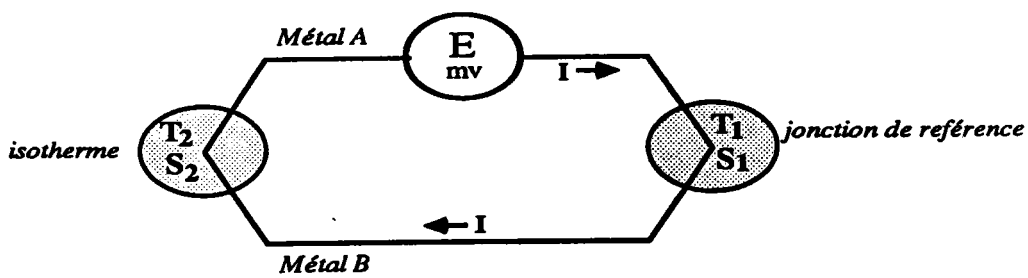
EFFET THOMSON

où $h_A(T)$ est le coefficient de Thomson du conducteur A en V/K, il ne dépend que de la nature du conducteur et de la température. D'un point de vue macroscopique, on peut intégrer cette expression:

$$E_{T_2} - E_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} h_A(T)\, dT \qquad \text{(III - 4)}$$

III - 1 - 3 - EFFET SEEBECK

Si l'on constitue un couple thermoélectrique avec deux conducteurs de nature différente, constituant un circuit fermé, une force électromotrice qui a pour origine la superposition des effets Peltier et Thomson apparaît dans le circuit : c'est l'effet Seebeck. Elle peut être mesurée en insérant un voltmétre en un point quelconque du circuit.



EFFET SEEBECK

Convention :

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

$$E_{AB} = \pi_{AB}(T_2) - \pi_{AB}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (h_A - h_B)\, dT \qquad \text{(III - 5)}$$

III - 1 - 4 - LOIS DE LA THERMOELECTRICITE

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

a) Loi des circuits homogènes

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

Conséquences :

- *Dans un circuit formé d'un seul conducteur A, la somme algébrique des forces électromotrices produites dans diverses sections est nulle.*

- *Dans un circuit formé de deux conducteurs A et B dont les jonctions sont à des températures différentes, la force électromotrice développée est indépendante du gradient de température le long des fils homogènes, elle ne dépend que des températures T_1 et T_2.*

b) Loi des conducteurs intermédiaires

La somme algébrique des forces électromotrices développées dans un circuit composé d'un nombre quelconque de métaux différents est nulle si l'ensemble du circuit est à la même température.

Conséquences des deux premières lois :

- *Dans tout circuit comportant plusieurs conducteurs homogènes dont les jonctions sont toutes à la même température, la somme algébrique des forces thermoélectriques est nulle, quelles que soient les températures intermédiaires.*

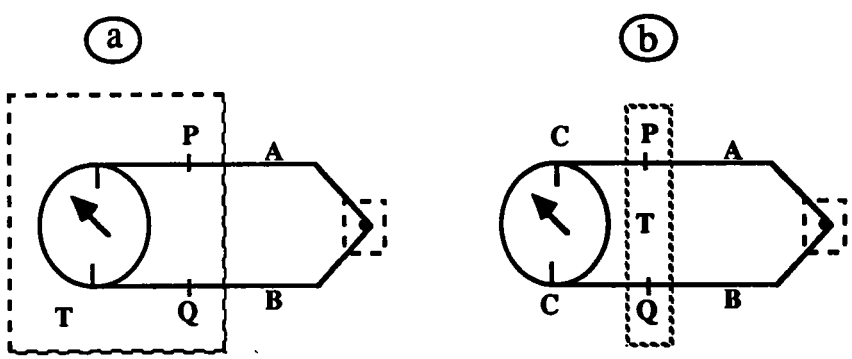
- *Dans tout circuit composé de plusieurs conducteurs, si la température est uniforme entre un point P et un point Q, la somme algébrique des forces thermoélectriques dans le circuit est totalement indépendante de la matière située entre P et Q. Elle est la même que si P et Q étaient confondus.*

***Ainsi, l'introduction d'un appareil de mesure entre les points P et Q n'introduit pas de force thermoélectrique parasite si l'appareil et les points P et Q sont à la même température T** (fig.a).*

***La jonction entre les fils A et B et l'appareil de mesure peut être réalisée à l'aide d'un métal intermédiaire C si les jonctions A / C et B / C sont à la même température T** (fig.b).*

En pratique, cette température est souvent prise égale à 0°C, soit par l'utilisation d'un zéro de température électronique, soit par un point fixe réalisé avec un mélange eau-glace. Les connexions internes des appareils de mesure étant souvent réalisée en cuivre, il est avantageux d'utiliser comme métal intermédiaire C du cuivre.

Ces régles seront mises à profit pour réaliser les circuits de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu décrit plus loin.



a) introduction d'un appareil de mesure entre P et Q
b) jonction de P et Q avec un métal intermédiaire

- la force thermoélectrique $E_{T_1}^{T_2}$ (A/B), d'un couple de deux conducteurs A, B dont les jonctions sont aux températures T_1 et T_2 est la somme algébrique des forces thermoélectriques des couples composés de A et d'un conducteur intermédiaire C, $E_{T_1}^{T_2}$ (A/C), de C et d'un autre conducteur intermédiaire D, $E_{T_1}^{T_2}$ (C/D), etc... et enfin du dernier métal intermédiaire I et du conducteur B, $E_{T_1}^{T_2}$ (I/B), (les jonctions étant à T_1 et T_2).

$$E_{T_1}^{T_2}(A/B) = E_{T_1}^{T_2}(A/C) + E_{T_1}^{T_2}(C/D) + \ldots + E_{T_1}^{T_2}(I/B) \qquad \text{(III - 6)}$$

Cette propriété permet de dresser des tables des forces thermoélectriques des conducteurs par rapport à un conducteur de référence, le platine par exemple, et d'en déduire la force thermoélectrique d'un couple quelconque de deux de ces conducteurs entre eux.

c) Lois des températures intermédiaires

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

$$E_{T_1}^{T_n} = E_{T_1}^{T_2} + E_{T_2}^{T_3} + \ldots + E_{T_{n-1}}^{T_n} \qquad \text{(III - 7)}$$

Conséquence des trois lois :

la somme algébrique des forces thermoélectriques qui prennent naissance dans un circuit quelconque composé d'un nombre quelconque de conducteurs différents n'est fonction que des températures des jonctions.

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

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

III - 2 - POUVOIR THERMOELECTRIQUE D'UN COUPLE POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU D'UN MATERIAU

III - 2 - 1 - DEFINITIONS

Le pouvoir thermoélectrique S_{BA} (effet Seebeck) d'un couple constitué par deux conducteurs homogènes A et B est la dérivée par rapport à la température de la f.e.m E_{AB} fournie par ce couple.

$$S_{BA}(T) = \frac{dE_{AB}(T)}{dT} = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta E_{AB}(T)}{\Delta T} \qquad \text{(III - 8)}$$

La f.e.m E_{AB} est mesurée. Le pouvoir thermoélectrique est une grandeur algébrique qui ne dépend que de la température et de la nature des conducteurs A et B.
A une température donnée, le pouvoir thermoélectrique s'écrit alors :

$$S_{BA}(T) = S_A(T) - S_B(T) \qquad \text{(III - 9)}$$

S_A et S_B sont les pouvoirs thermoélectriques absolus (P.T.A.) des corps A et B. La mesure du P.T.A. d'un des conducteurs est possible si le P.T.A. de l'autre conducteur est connu. Il est indispensable de disposer d'un corps de référence. La mesure de l'effet Seebeck ou de l'effet Peltier ne permet pas d'accéder au pouvoir thermoélectrique absolu d'un corps.

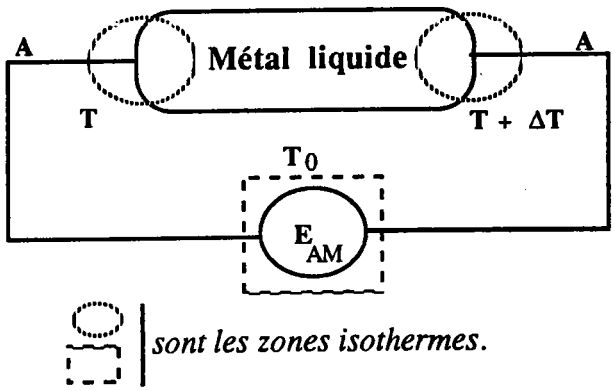
Pour cela, on a recours aux relations de Kelvin qui relient le coefficient de Seebeck aux coefficients de Peltier et de Thomson [35] . La détermination du P.T.A. d'un corps pur peut être déduit , grâce à ces relations, d'une mesure du coefficient de Thomson :

$$S_M(T) = \int_0^T \frac{h_M(T)}{T}\, dT \qquad \text{(III - 10)}$$

Cependant, les mesures du coefficient de Thomson sont très délicates (mesures calorimétriques) et il est généralement plus avantageux d'effectuer la mesure du coefficient de Seebeck (P.T.A), si l'on dispose d'un corps de référence.

III - 2 - 2 - METHODE GENERALE DE MESURE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE D'UN METAL LIQUIDE

Les relations (III-8) et (III-9), nous indiquent comment procéder pour déterminer expérimentalement le P.T.A. des métaux et alliages liquides. La mesure est réalisée à partir du montage classique du thermocouple.



Principe de mesure du P.T.A. d'un métal liquide M par rapport au métal de référence A

L'un des conducteurs est constitué par le métal liquide M à étudier, auquel est appliqué un gradient thermique et l'autre conducteur est le corps de référence de P.T.A. connu.

Connaissant le pouvoir thermoélectrique du conducteur de référence A, on en déduit celui du métal à mesurer :

$$\int_{T}^{T+\Delta T} S_M \, dT = \int_{T}^{T+\Delta T} S_A \, dT - E_{AM} \qquad \text{(III - 11)}$$

$$\text{avec} \qquad S_{MA} = S_A - S_M = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta E_{A/M}}{\Delta T} \qquad \text{(III - 12)}$$

$$\text{où} \qquad \Delta E_{A/M} = [E_{A/M}]_T^{T+\Delta T}$$

Suivant l'importance du gradient thermique appliqué aux extrémités de l'échantillon, on distingue deux méthodes de mesure :

1) Méthode des grandes différences de température ("grands ΔT") :

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

2) Méthode des petites différences de température ("petit ΔT") :

Elle consiste à établir une faible différence de température, (ΔT ~ 5 °C) entre les deux jonctions. Cette méthode est mieux adaptée à la mesure du P.T.A. des métaux liquides, car un gradient thermique trop important, peut provoquer une diffusion sélective des atomes de nature différente et modifier localement la composition du mélange.

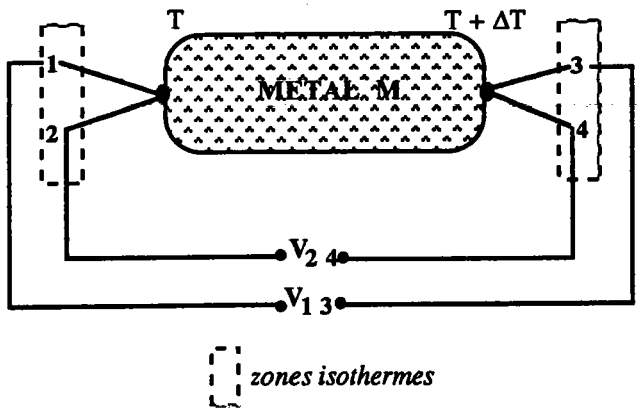
III - 2 - 2 - 1 - Principe de la méthode employée

Le dispositif utilisé est représenté sur la figure a. Les conducteurs métalliques A et B constituent deux thermocouples qui mesurent la température et le gradient thermique dans l'échantillon. En outre, les circuits A - M - A et B - M - B donnent simultanément deux f.é.m que nous désignons par $V_{13}(T, \Delta T)$ et $V_{24}(T, \Delta T)$.

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 de V_{24} fonction de V_{13} est une droite de pente P, indépendante des forces électromotrices parasites, supposées constantes en fonction du temps et de la température.

$$P = \frac{V_{24}(t_2) - V_{24}(t_1)}{V_{13}(t_2) - V_{13}(t_1)} = \frac{\Delta V_{24}}{\Delta V_{13}} \qquad \text{(III - 13)}$$

où $V_{ij}(t_1)$ et $V_{ij}(t_2)$ sont les f.é.m obtenues respectivement à l'instant t_1 et t_2 ($i = 1$ ou 2 ; $j = 3$ ou 4).



Schèma de principe de la mesure du P.T.A.

Figure a

Comme V_{12} et V_{34} sont les f.é.m des thermocouples, la différence de température est donnée par :

$$\Delta T = \frac{V_{12} - V_{34}}{S_{BA}} \qquad \text{(III - 14)}$$

Le pouvoir thermoélectrique par rapport au conducteur de référence A s'écrit alors :

$$S_{MA} = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{V_{13}}{V_{12} - V_{34}} S_{BA} \qquad \text{(III - 15)}$$

Comme $V_{12} - V_{34} = V_{13} - V_{24}$ *, on obtient :*

$$S_{MA} = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{V_{13}}{V_{12} - V_{24}} S_{BA} \qquad \text{(III - 16)}$$

A l'aide des relations (III - 12) et (III - 13), le P.T.A. du métal liquide à la température (T_m) :

$$S_M(T_m) = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{1}{p - 1} S_{BA}(T_m) + S_A(T_m) \qquad \text{(III - 17)}$$

Une autre variante de la méthode du "petit ΔT" a été utilisée au cours de ce travail, elle est illustrée sur la figure b.

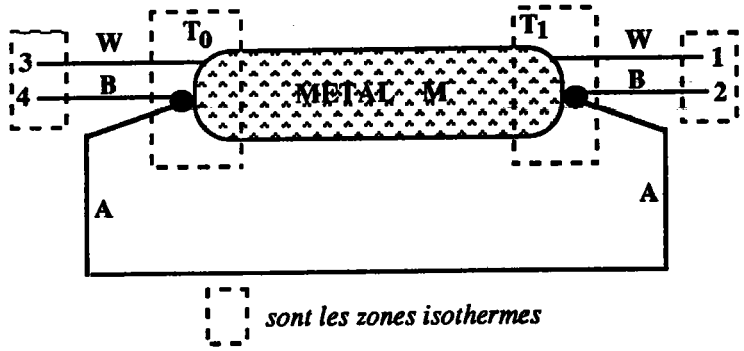


Figure b

Dans cette configuration, les fils de référence (tungstène W) 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.
La mesure de V_{24} en fonction de V_{13} pour différents gradients de température se traduit graphiquement par une droite dont la pente p est reliée au P.T.A. S_M du métal par :

$$S_M(T_m) = \frac{1}{p} S_{BA}(T_m) + S_W(T_m) \qquad \text{(III - 18)}$$

III - 3 - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

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 binaire, aussi est-il souvent nécessaire de protéger ces électrodes contre la corrosion due aux métaux étudiés tout en assurant un contact électrique isotherme.

Nous avons utilisés au cours de ce travail, deux types de cellules, à savoir la cellule en silice fondue qualifiée "d'étanche et non conductrice" et qui permet la mesure simultanée du P.T.A. et de la résistivité. La deuxième cellule est une nacelle en alumine qualifiée de "non étanche et non conductrice" adaptée à l'étude des matériaux à faible tension de vapeur. Nous avons aussi employé ce deuxième type de cellule pour la détermination du P.T.A. en particulier pour l'alliage (Sn -Bi).

III - 3 - 1 - MANIPULATION AVEC UNE CELLULE EN QUARTZ

La cellule mise au point est dérivée des cellules de mesure de résistivité réalisées précédemment par Gasser [36] et décrite au paragraphe (II - 2 - 1).

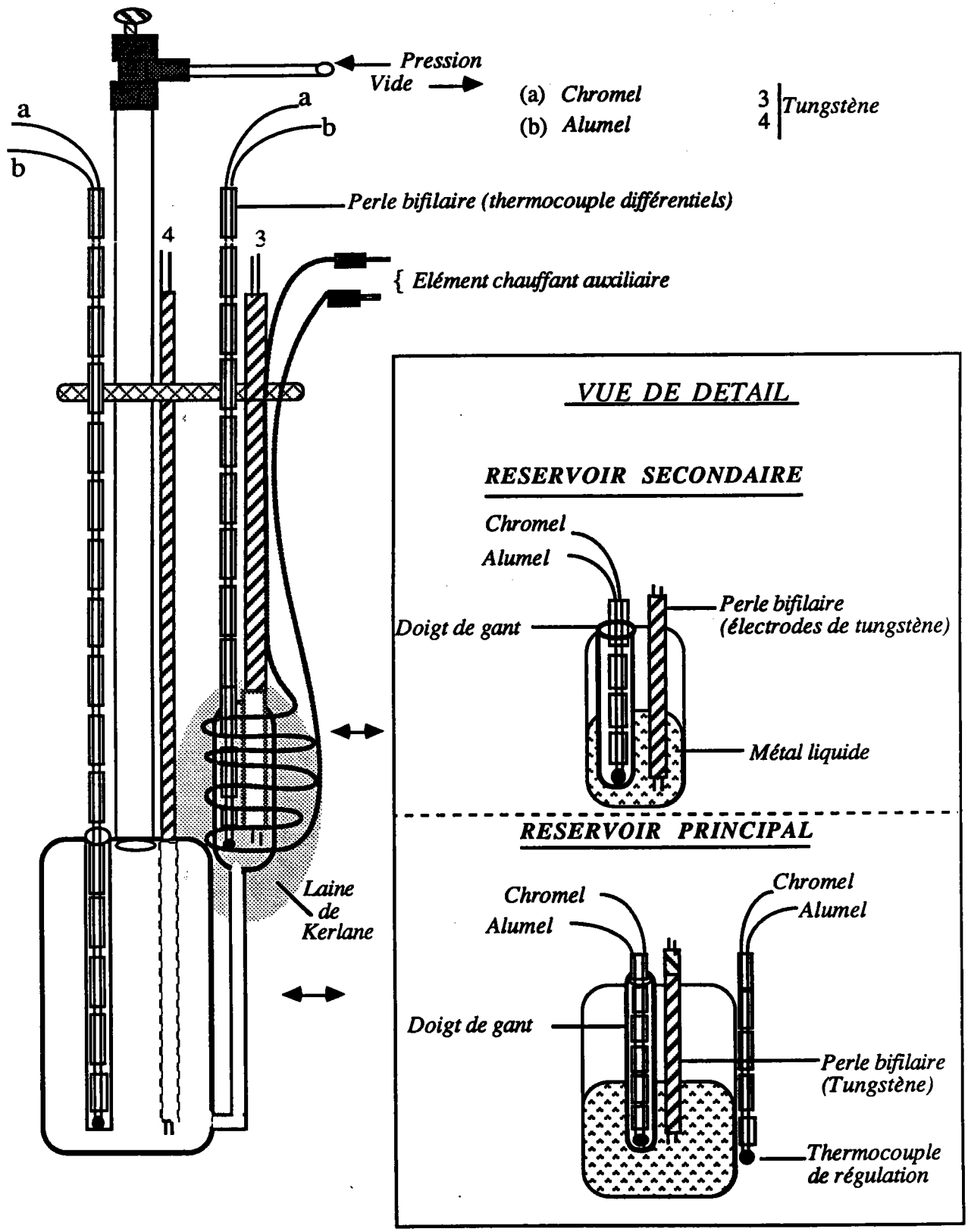
Certaines modifications sont nécessaires pour adapter la structure classique de mesure de la résistivité à la mesure simultanée du P.T.A.. La cellule est présentée à la figure 8 où apparaissent les détails suivants :

- *Les électrodes de courant et de tension (pour la mesure de la résistivité) sont insérées dans deux tubes bifilaires en quartz débouchant respectivement dans les réservoirs principal et secondaire. Ces électrodes servent également à la prise de la f.é.m. thermoélectrique qui est nécessaire pour la mesure du coefficient de Seebeck.*

- *Un élément chauffant auxiliaire de type "thermocoax" enroulé autour du réservoir secondaire, permet de créer un gradient thermique (ΔT) entre les deux jonctions (petit et grand réservoir).*

- *Deux thermocouples différentiels sont introduits 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 doigts de gant et les électrodes en tungstène doivent être aussi proches que possible et être entourées du métal liquide pour être homogène en température.*

- *De la laine de Kerlane, disposée entre les deux réservoir, fait office d'écran thermique entre les deux jonctions.*

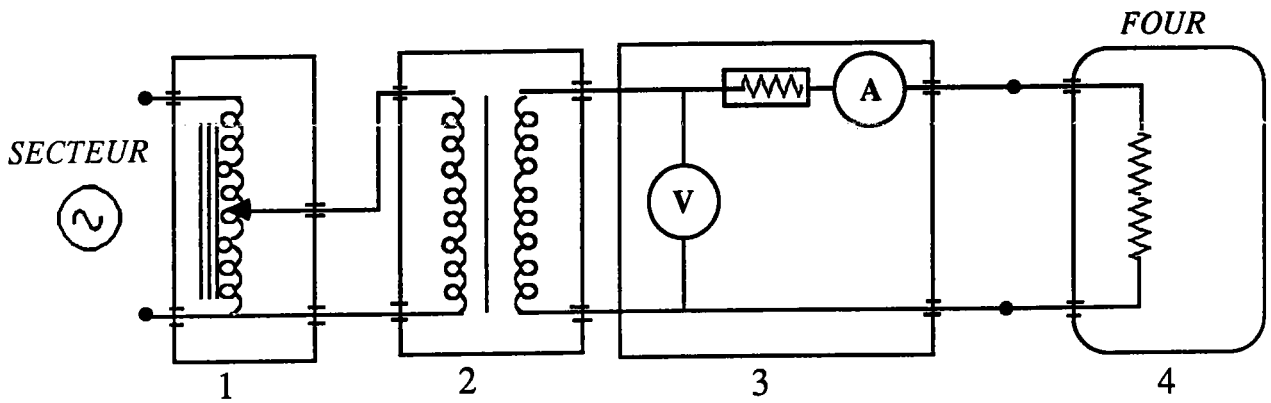


CELLULE DE MESURE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE

Figure 7

III - 3 - 1 - 1 - Chaine de mesure - Mode opératoire

Le dispositif extérieur est le même que celui utilisé pour la détermination de la résistivité à savoir le dispositif vide pression, four et dispositif de puissance. L'alimentation de l'élément chauffant auxiliaire enroulant le petit réservoir est réalisé par le circuit électrique représenté sur la figure 8.



1 - AUTOTRANSFORMATEUR

2 - TRANSFORMATEUR 220/48V

3 - TABLEAU DE CONTROLE

4 - ELEMENT CHAUFFANT ADDITIONNEL

Figure 8 : ***Schèma du circuit de puissance auxiliaire produisant le gradient thermique***

Les jonctions de références des thermocouples sont maintenues à 0°C dans un vase Dewar contenant un mélange de glace et d'eau déminéralisée. Elles sont ensuite reliées par des conducteurs en cuivre à un système de commutateurs. Il permet de sélectionner alternativement les tensions V_{12} et V_{34} qui donneront le gradient thermique ΔT, et les tensions V_{13} et V_{24}. Les f.é.m sont mesurées avec deux nano voltmètres "Keithley, modèle 180" qui possèdent de bonnes qualités de stabilité et de précision. Les sorties analogiques amplifiant les tensions V_{12} et V_{24} sont envoyées sur les entrées X et Y d'une table traçante "Servogor type 551". L'étude détaillée des courbes obtenues, et en particulier des anomalies constatées, nous informe sur la qualité de la mesure effectuée. Une bonne courbe doit passer près de l'origine et il ne doit pas y avoir de décrochement sur cette courbe, dans le cas de la nacelle en alumine comme dans le cas de la cellule en silice fondue. La chaîne de mesure du pouvoir thermoélectrique est schématisée à la figure 9.

A l'intérieur du four, la cellule est placée dans un tube en acier réfractaire (haut de 20 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 courant de fuite de l'élément chauffant.

Les mesures du P.T.A. ont été effectuées tous les 10°C et la procédure de mesure est la suivante :

* *On branche les thermocouples en différentiels.*

* *On régule 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.é.m.* V_{13} *et* V_{24}. *Dans les conditions d'équilibre thermique et de gradient thermique pratiquement nul, les f.é.m.* V_{12} *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 (III - 18).

* *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.*

Le montage permettant de rajouter le métal est analogue à celui de la résistivité, de même on peut faire le vide ou appliquer une pression d'argon pour faire pénétrer le métal dans les capillaires. Notons cependant que pour le P.T.A. la présence de bulles n'est pas génante, si le contact électrique n'est pas rompu.

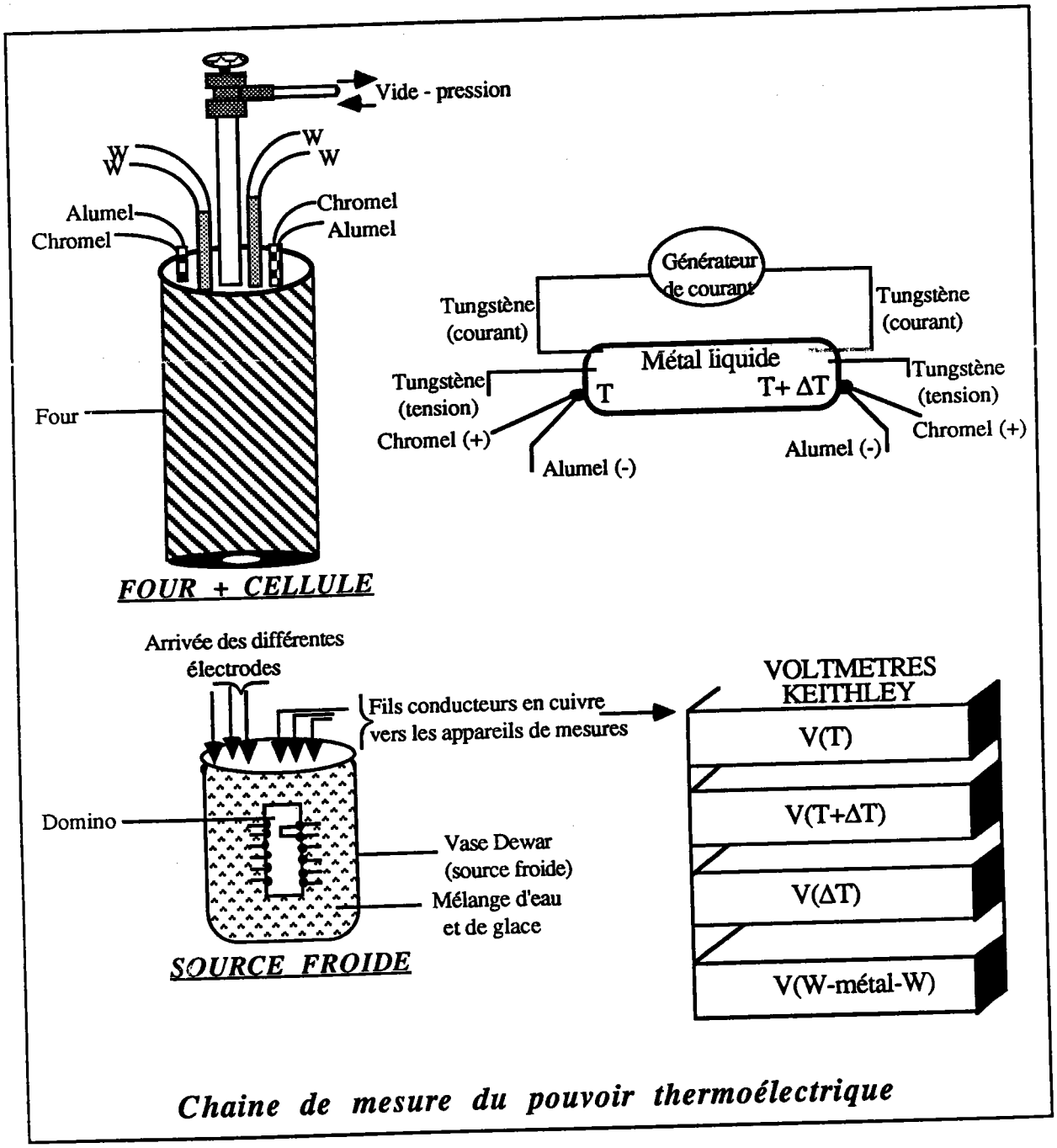


Figure 9

III - 3 - 1 - 2 - Problèmes liés à la chaine de mesure du P.T.A.

Le rôle de la chaîne de mesure est de prélever une information en l'occurence le signal électrique analogique délivré par un thermocouple et de le véhiculer jusqu'à l'enregistreur en évitant de le perturber. Les techniques de mesure de température par thermocouple, bien que relativement simples nécessitent une étude systématique des facteurs qui risquent de dégrader les qualités de la chaine. La difficulté ici est accrue par le fait que le signal est extrêmement faible (quelques dizaines de μV) et que les mesures sont effectuées à haute température avec une résolution du centième de microvolt.

Pour qu'elles soient reproductibles, les fils de thermocouple sont prélevés d'un même lot étalonné auparavant. De plus, la longueur des fils conducteurs en cuivre doit être aussi petite que possible pour réduire les potentiels parasites. Pour éviter l'influence d'éventuelles f.é.m parasites, un blindage soigneux est effectué sur l'ensemble du circuit (garde) permettant d'isoler électrostatiquement les cables de mesure. De plus, il est impératif de disposer d'un point de référence de potentiel fixe (masse mesure).

III - 3 - 2 - MANIPULATION AVEC UNE CELLULE EN ALUMINE

III - 3 - 2 - 1 - Dispositif expérimental

Le schéma général de cette cellule, qualifiée "d'isolante et non étanche" est représentée sur la figure 10. La technologie de cette cellule est plus simple que celle en quartz décrite précédemment. Elle est longue d'une dizaine de centimètres, supporte bien les refroidissements successifs et les solidifications. Pour cette raison, on peut réaliser les changements de composition de l'alliage et éventuellement le remplacement des électrodes.

Les jonctions des thermocouples, selon leur nature, peuvent être plongées directement dans le bain métallique protégées par de petites perles bifilaires en alumine. Ces jonctions sont distantes de 8 à 10 cm afin que le gradient thermique dans le métal soit suffisant. Les petites perles doivent être fixes dans le bain métallique sinon elles ont tendance à flotter à la surface et une erreur importante vient altérer le résultat.

Un support métallique en inox réfractaire permet de rigidifier l'ensemble des éléments en alumine qui composent la cellule. L'enceinte laboratoire est une boîte à gants sous atmosphère controlée. Le four horizontal est constitué par un tube en sillimantin 60 (Cera labo) de 500 mm de long et de 60 mm de diamètre sur lequel est bobinée une résistance de Kanthal. Le sillimantin 60, dont la température maximale d'utilisation est de 1650°C n'est pas étanche aux gaz, mais il résiste bien aux chocs thermiques. La température d'utilisation du four est limitée essentiellement par son degré d'isolement et par la puissance de l'élément chauffant (1050°C).

DISPOSITIF DE MESURE DU P.T.A DANS LA BOITE à GANTS

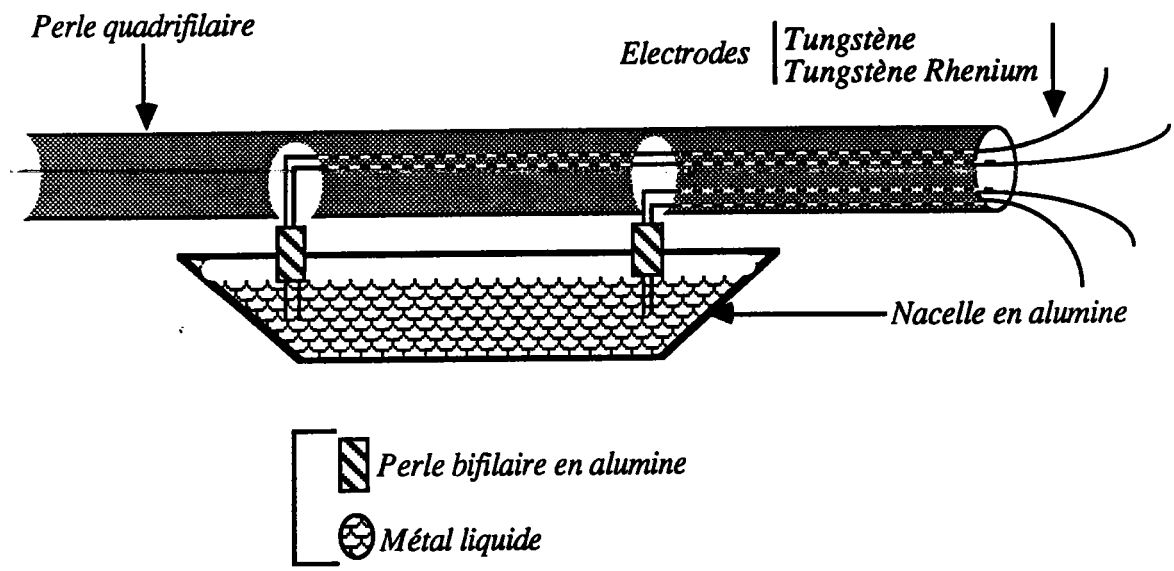


Figure 10

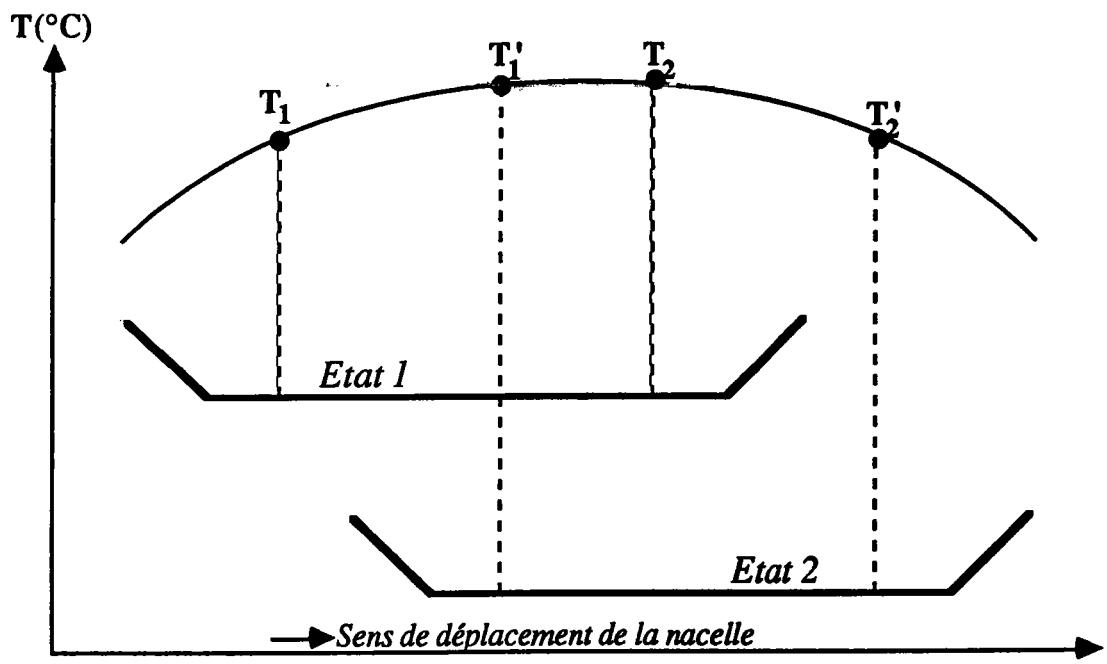
Pour effectuer nos mesures du P.T.A. de l'alliage Sn-Bi, nous avons opté pour des thermocouples tungstène - tungstène rhénium (26% et 5%).

Le thermocouple à base de W - Re est rarement utilisé industriellement car il ne supporte pas une atmosphère oxydante, mais pour nos expériences de laboratoire, il jouit des propriétés requises : bonne stabilité, bonne reproductibilité, assez bonne sensibilité (~ 20 µV /K), point fondamental, il peut être plongé directement dans l'alliage liquide.

Dans cette nouvelle technique de mesure du P.T.A., le mode opératoire diffère de celui de la cellule en silice fondue par la façon d'obtenir la différence de température entre les jonctions. Dans le cas d'une cellule en quartz, une jonction reste à température constante tandis que l'autre évolue de 5 °C. Avec la nacelle en alumine, on utilise le profil thermique du four. L'ensemble (four, nacelle, ...) est placé dans une boite à gants où règne une atmosphère inerte bien contrôlée. Un creuset en alumine de 12,5 cm environ, contient le métal à étudier, lequel est introduit à température ambiante. Le creuset est suspendu et fixé à une perle en alumine à quatres trous contenant les quatres électrodes (W Re - W). Les couples sont placés sur le fond de la nacelle à environ 8 cm l'un de l'autre, chacune des électrodes à la sortie de la grande perle est protégée par une petite perle en alumine pour éviter qu'elles se touchent. Il n'était pas nécessaire de fermer les extrémités du four, vu que la manipulation se déroulait dans une boîte à gants.

III - 3 - 2 - 2 - Mode opératoire

Pour faire varier la différence de température, on déplace dans le four tout le support métallique avec la cellule de mesure. La procédure expérimentale est illustrée sur la figure 11.



Méthode d'inversion du gradient thermique (manipulation dans la boite à gants)

Figure 11

Les jonctions thermocouples / métal sont initialement aux températures T_1 et T_2 (état 1). A l'état 2, les températures dans le métal évoluent pour atteindre respectivement les températures T'_1 et T'_2.

La méthode expérimentale que nous avons choisie, requiert la présence d'un gradient thermique entre les jonctions des thermocouples ; nous n'avons donc pas intérêt à avoir un profil trop plat si nous voulons profiter de celui qui existe. En effet, lorsque la distribution des températures est stabilisée dans le four, nous inversons le gradient thermique dans l'échantillon, en lui faisant franchir la position du maximum du profil thermique. L'isolation calorifique du four est réalisée aux extrémités de ce dernier avec une épaisseur de laine de Kerlane.

Nous avons schématisé sur les figures 12, 13 et 14 l'ensemble boîte à gants - banc de purification utilisé au cours de ce travail.

Vue de face de la boite à gants et du banc de purification

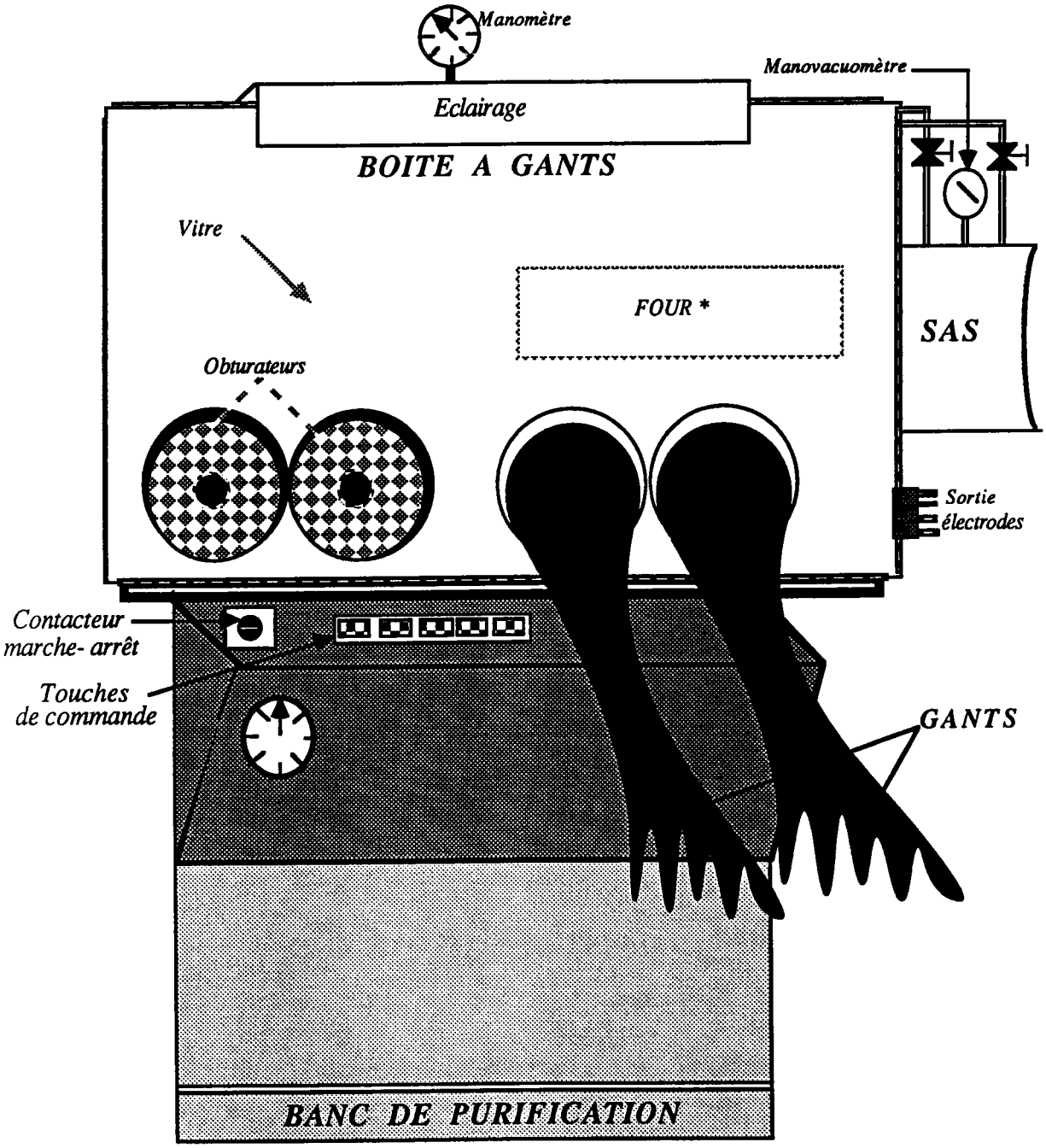
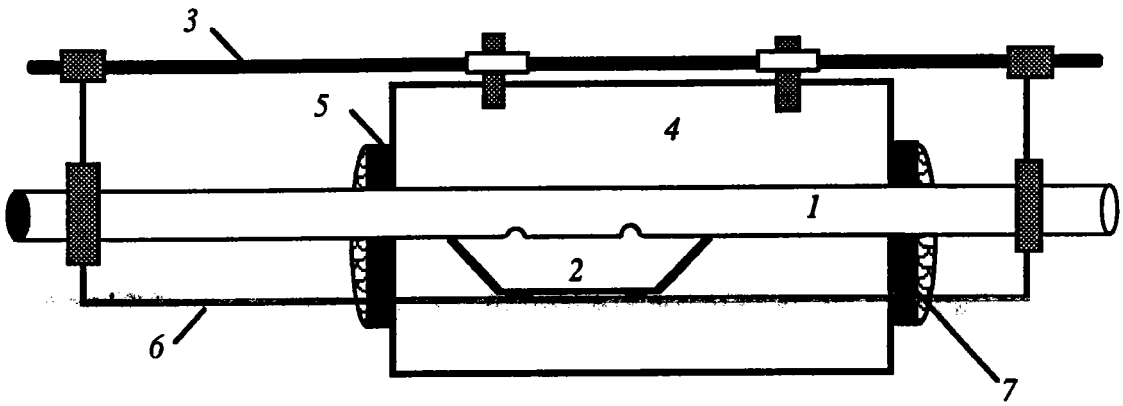


Figure 12



1) Perle quadrifilaire
2) Porte nacelle
3) Guide
4) Four
5) Tube en sillimantin
6) Support métallique en inox réfractaire
7) Laine de Kerlane

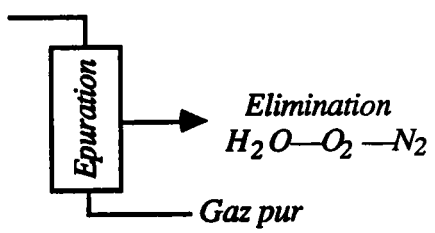
**** SCHEMA DU FOUR POUR LA MESURE DU P.T.A DANS LA BOITE A GANTS***

Figure 13

Figure 14 : Fonctions principales assurées par l'ensemble Boîte à gants- Purification

1) PURIFICATION du gaz sur circuits ouverts

Gaz à purifier : *Air*
Argon
Azote
Hélium



2) CIRCULATION et purification sur circuits fermés

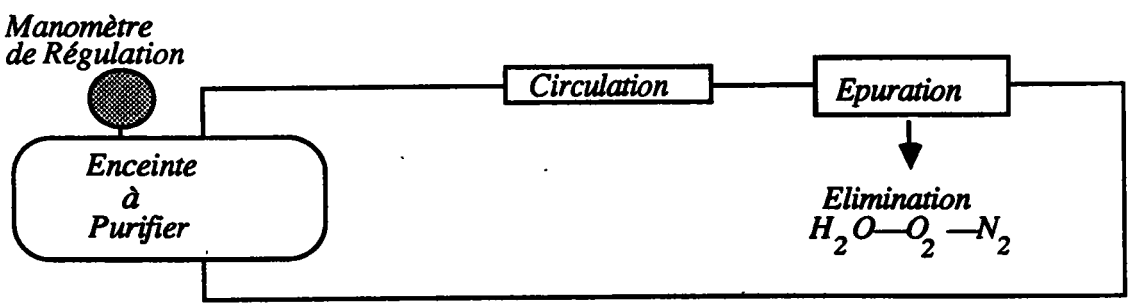
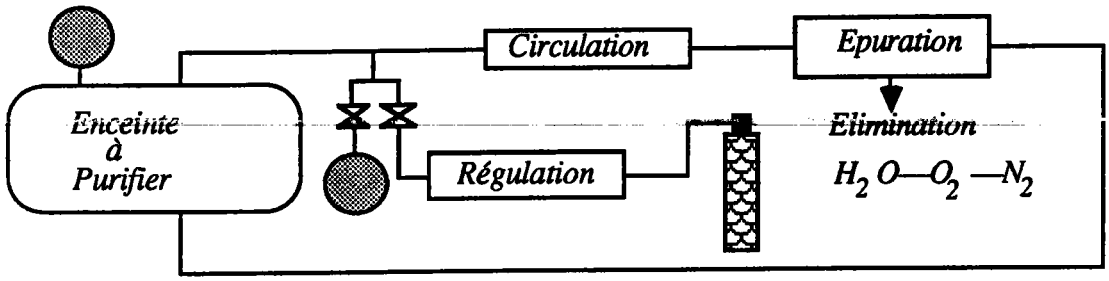


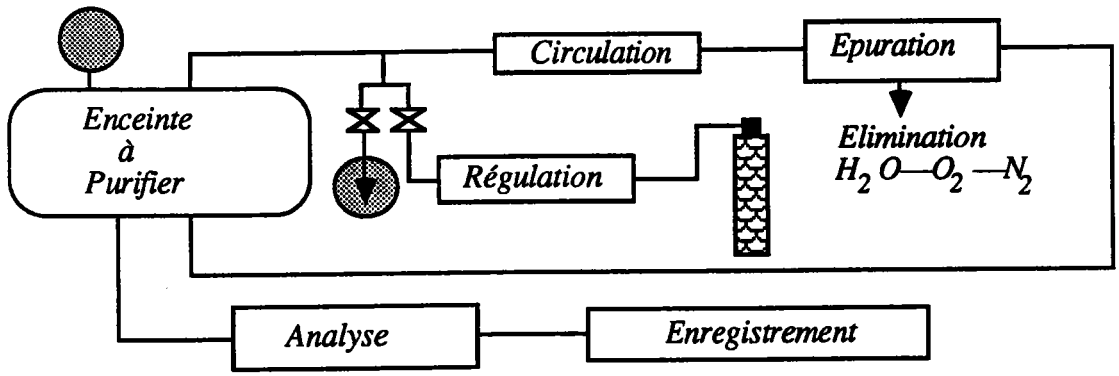
Figure 14 (suite)

3) REGULATION DE PRESSION

Circulation et Purification sur enceinte de confinement à maintenir en pression constante



4) ANALYSE des teneurs en impuretés par spectromètre de masse.



Le dispositif de mesure pour cette nouvelle manipulation est identique à celui décrit au paragraphe (II - 3 - 1 - 1). La f.é.m. V_{13} s'écrit alors approximativement comme une fonction linéaire de V_{24}, dont la pente $p = V_{24} / V_{13}$ permet de déterminer le P.T.A. S(M) du métal liquide :

$$S(M) = \frac{1}{p-1} S(T)_{BA} \pm S(T)_{A} \qquad \text{(III - 19)}$$

Le principe de cette méthode exige que soit connu au préalable le P.T.A. du métal de référence A et le P.T.E. du couple AB en fonction de la température. Les mesures proprement dites sont celles de la température et de la pente p par l'intermédiaire des f.é.m. V_{13} et V_{24}.

III - 3 - 3 - ETALONNAGE DES THERMOCOUPLES ET PRECISION

Pour calculer S(M) d'après les relations (III - 18) et (III - 19), il faut connaître en plus de la pente p = V_{24} / V_{13}, le pouvoir thermoélectrique du thermocouple S_{BA} et le P.T.A. de l'un des conducteurs S_A.

Le pouvoir thermoélectrique des fils de référence Ni-Cr, Ni-Al, W/, WRe 5 %,WRe 26 % a été mesuré par la méthode des grands ΔT.

On réalise des couples platine étalon-fil de référence, dont on mesure la f.é.m en fonction de la température, celle-ci est déterminée par un thermocouple étalon platine-platine rhodié 10%.

Pour obtenir le pouvoir thermoélectrique de ces fils, nous avons cherché, pour des intervalles de températures de 20°C environ, la meilleure parabole, au sens des moindres carrés, passant par les points expérimentaux, et ensuite, nous avons effectué la dérivation. Les résultats ont été condensés sous forme de tableaux numériques, de degré en degré. Remarquons que les fils de thermocouple ont toujours été prélevés sur un même lot et que les étalonnages ne sont valables que pour ces fils. Ceci est particulièrement vrai pour les fils de Nickel Chrome et Nickel allié dont les pouvoirs thermoélectriques absolus peuvent varier de plusieurs dizièmes de microvolt par degré d'un fabriquant à l'autre.

Un calcul d'erreur classique sur les relations (III- 18) et (III- 19) conduit aux incertitudes absolues sur le pouvoir thermoélectrique du métal S(M) données respectivement par :

$$\Delta S(M) = \left|\frac{S_{BA}}{p^2}\right| \Delta p + \left|\frac{1}{p}\right| \Delta S_{BA} + \Delta S_W \qquad \text{(III - 20)}$$

$$\Delta S(M) = \left|\frac{S_{BA}}{(p-1)^2}\right| \Delta p + \left|\frac{1}{p-1}\right| \Delta S_{BA} + \Delta S_W \qquad \text{(III - 21)}$$

L'incertitude sur la pente p provient de l'erreur sur les mesures de tension. Pour avoir la meilleure précision sur les mesures électriques, il faut que les températures moyennes fournies par les thermocouples placés à différents endroits de la cellule soient identiques, ce qui, dans le cas où T_0 est pratiquement constant, revient à faire varier $T\alpha$ (α = 1 ou 2) symétriquement autour de T_0.

Une autre partie de l'erreur commise sur la mesure de la pente p est introduite par la constitution même du montage expérimental et provient de deux effets :

1 - *La température T_0 ne reste pas constante pendant la mesure, elle varie légèrement et n'excède jamais un degré.*
2 - *Le voisinage des jonctions n'est pas réellement isotherme ; il existe ainsi une légère différence de température entre les thermocouples et le métal (ou alliage) liquide le plus proche.*

Dans les conditions d'utilisation des cellules en quartz, la température T_0 de la jonction constante varie très peu et la température T_i ($i = 1$ ou 2) varie symétriquement autour de T_0.

Dans le cas des cellules en alumine, il est impossible de faire varier T_i sans modifier dans le même sens T_0. Les termes ΔT prennent alors de l'importance dans l'évaluation de l'incertitude.

De manière globale, l'incertitude peut être considérée comme étant inférieure à 0,3 $\mu V/K$, la dispersion des résultats étant de l'ordre de 0,05 $\mu V/K$.

PARTIE C

RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE IV

SYSTEME Sn-Bi

RESISTIVITE

IV - 1 - RESISTIVITE ELECTRIQUE DE L'ETAIN LIQUIDE

La résistivité de l'étain liquide a été déterminée depuis sa température de fusion (231,9°C) jusqu'à 800°C environ. Sur la figure 1, nous avons représenté la dépendance en température de la résistivité conjointement à celles de Mera, Kita et Adachi [37], Pokorny et Aström [38], Gasser [39], Roll et Motz [40], Takeuchi et Endo [41]. Nos résultats sont représentés par une loi linéaire donnée par l'équation :

$$\rho (Tc) = 40,85 + 2,79\ 10^{-2}\ Tc$$

avec ρ en μΩ.cm, T_C est la température absolue en Celsius.

A titre comparatif, nous avons groupé sur le tableau 1 les résultats obtenus par les auteurs cités ci-dessus et sur le tableau (2) les différents écarts de résistivité par rapport aux nôtres.

Les déterminations expérimentales de résistivité effectuées avec des méthodes sans électrodes s'écartent d'avantage de nos résultats. En particulier pour Takeuchi et Endo où l'écart est de 2,5 % au point de fusion et s'accroît jusqu'à 5,6 % à 700°C.

Les valeurs de Roll et Motz (1957) sont supérieures aux nôtres d'environ 1 % jusqu'à 400°C, où l'écart est nul, et sont situées légèrement en dessous des nôtres au delà de 400°C.

Le tableau 2 montre à l'évidence une convergence d'un grand nombre de résultats expérimentaux. En particulier pour les mesures des colonnes 1, 2 et 3 où l'écart est inférieur à 0.6% jusqu'à 500°C et moins de 1 % entre 600 et 700°C. Les différents résultats obtenus à partir de la méthode avec électrodes sont en général trés voisins.

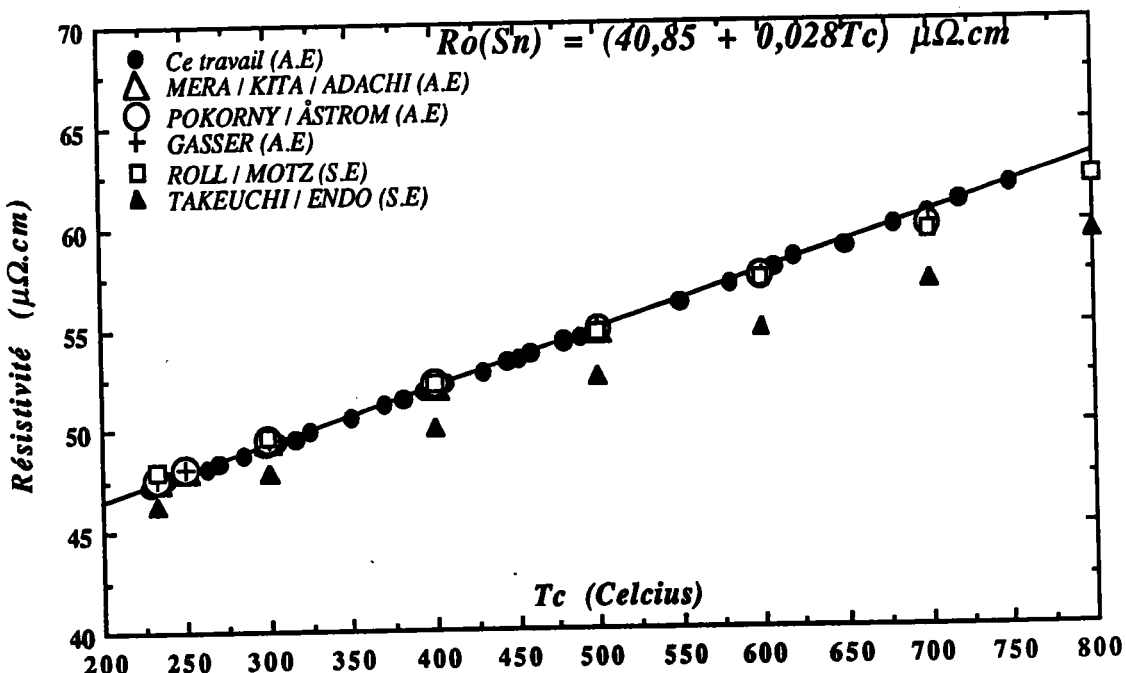


Figure 1 : Résistivité électrique de l'étain liquide comparée à celle d'autres auteurs. (A.E: avec électrodes, S.E: sans électrodes)

Lorsque les substances étudiées sont fortement réactives d'un point de vue chimique, en particulier lorsqu'elles réagissent avec les électrodes, la méthode sans électrodes est avantageuse. Ce n'est pas le cas pour l'étain liquide, en conséquence il est plus avantageux d'utiliser la méthode avec électrodes.

T(°C)	*Ce travail*	1 *Mera Kita Adachi*	2 *Pokorny Astrôm*	3 *Gasser*	4 *Roll Motz*	5 *Takeuchi Endo*
232	47.5	47.6	47.60	47.6	48.0	46.3
250	47.8	48.1	48.11	48.1		
300	49.2	49.5	49.49	49.5	49.7	47.8
400	52.2	52.1	52.18	52.2	52.2	50.1
500	54.8	54.8	54.80	54.9	54.7	52.5
600	57.5		57.35	57.4	57.2	54.8
700	60.4		59.86	59.9	59.6	57.1

Tableau 1 : Résistivité électrique de l'étain (en μΩ.cm) comparée à celle d'autres auteurs.

T(°C) ↓	*Ecarts(%)*				
	1	2	3	4	5
232	-0,21	-0,21	-0,21	-1,05	2,53
250	-0,63	-0,65	-0,63		
300	-0,61	-1,42	-0,61	-1,01	2,84
400	0,19	0,04	0,00	0,00	4,02
500	0,00	0,00	-0,18	0,18	4,19
600		0,26	0,17	0,52	4,71
700		0,89	0,83	1,32	5,46

Tableau 2 : Résistivité de l'étain : Ecarts en pourcentage , entre nos mesures et celles d'autres auteurs.

1) Mera, Kita et Adachi
2) Pokorny et Astrôm
3) Gasser
4) Roll et Motz
5) Takeuchi et Endo

IV - 2 - INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

La résistivité électrique de l'étain liquide a été calculée à différentes températures, dans le cadre de la théorie de Ziman, d'une part avec le modèle de potentiel non local d'Animalu à écrantage local (S.M.P), les paramètres utilisés sont ceux tabulés par Animalu - Heine [42], d'autre par à l'aide de la matrice "t" calculée à partir des déphasages de Waseda (1980), Dreirach [43], Bath et al [44]. Les fonctions d'interférences utilisées sont celles calculées à partir des sphères dures. Le taux d'empilement η dépend de la température. Il est tiré du livre de Waseda.

La résistivité de l'étain est bien connue. Sa mesure a permis de tester la précision de notre dispositif expérimental. Nous avons reporté sur la figure 2 les résistivités calculées et mesurées.

Lorsqu'on examine les courbes obtenues, on constate que globalement avec les différents déphasages, les pentes (1, 2, 3) des résistivités sont voisines.

Les meilleures valeurs de résistivités sont celles obtenues à partir des déphasages de Waseda. L'écart avec nos mesures diminue au fur et à mesure que la température augmente. Ainsi à 750 °C, la résistivité calculée est identique à la valeur expérimentale.

Cependant, l'écart est important et la valeur calculée grâce aux données de Dreirach se trouve à 18 % environ au dessus de celle mesurée à 300°C, et tend vers 25 % à 800°C.

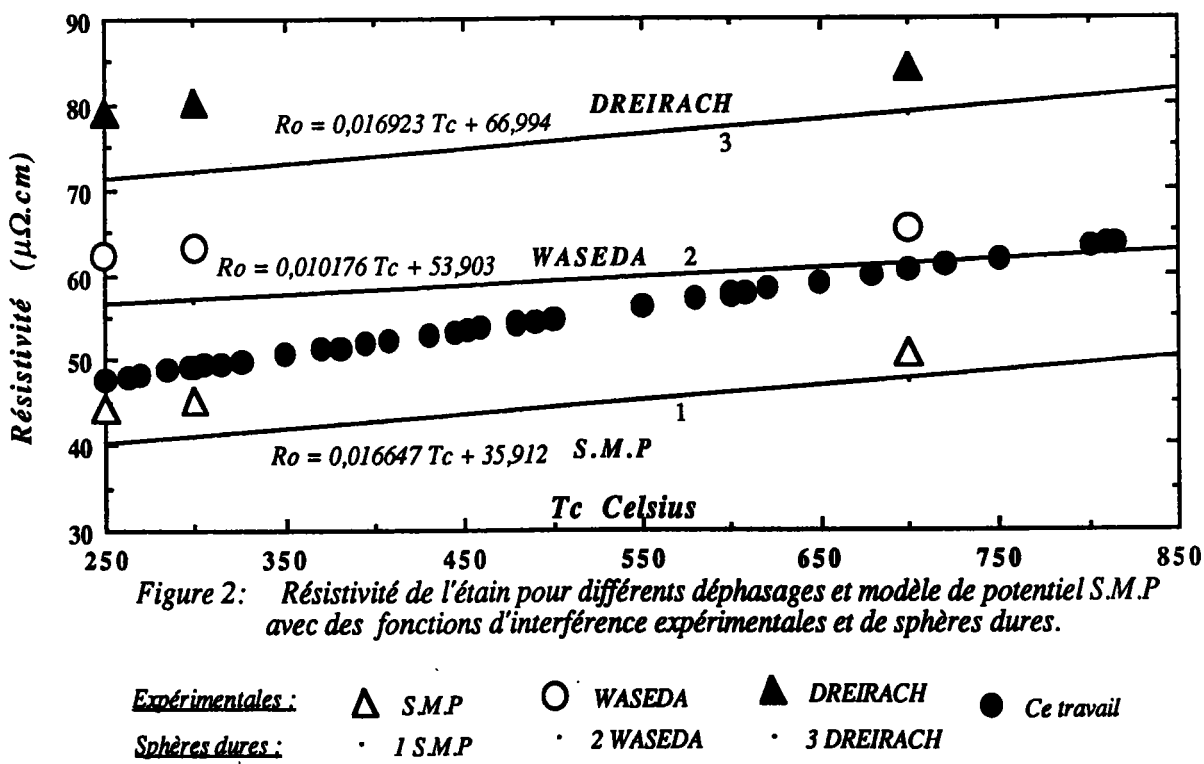


Figure 2: Résistivité de l'étain pour différents déphasages et modèle de potentiel S.M.P avec des fonctions d'interférence expérimentales et de sphères dures.

Expérimentales :	△ S.M.P	○ WASEDA	▲ DREIRACH	● Ce travail
Sphères dures :	· 1 S.M.P	· 2 WASEDA	· 3 DREIRACH	

Les résistivités mesurées et calculées en utilisant les fonctions d'interférence de sphères dures sont groupés sur le tableau 3; sur le tableau 4, celles déterminées à partir des fonctions d'interférence expérimentales.

	Résistivité (μΩ.cm) ***(fonctions d'interférence de sphères dures)***				
T(°C)	*Ce travail*	*η Waseda*	*η Bath*	*η Dreirach*	*S.M.P*
300	49,20	56,95	43,91	72,10	40,90
500	54,81	58,95	45,85	75,41	44,16
650	58,80	60,49	47,33	77,97	46,58
700	60,16	61,00	47,83	78,81	47,39
750	61,52	61,51	48,32	79,65	48,20

Tableau 3 : Résistivité de l'étain liquide ,valeurs expérimentaleset calculées à partir du modèle de potentiel (S.M.P) et des différents déphasages

	Résistivité (μΩ.cm) ***(fonctions d'interférence expérimentales)***			
T(°C)	*Ce travail*	*η Waseda*	*η Dreirach*	*S.M.P*
250	47,85	62,42	78,98	44,23
300	49,20	63,29	80,24	45,21
700	60,16	65,35	84,20	50,66
900	66,05	64,49	83,60	51,86

Tableau 4 : Résistivité de l'étain , valeurs expérimentales et calculées à partir du modèle de potentiel (S.M.P) et des différents déphasages

IV - 3 - RESISTIVITE ELECTRIQUE DU BISMUTH LIQUIDE

IV- 3 - 1 - Résultats expérimentaux

La résistivité du bismuth liquide a été mesurée du point de fusion (272°C) à 700°C. Elle est représentée par une loi linéaire :

$$\rho(Tc) = 0{,}063\ Tc + 109{,}71 \qquad \text{avec } Tc \text{ la température en Celsius.}$$

Nos résultats expérimentaux conjointement à ceux d'autres auteurs, sont reportés sur la figure 3. Nos mesures sont en bon accord avec celles de Mayoufi, Ohno et Tamaki [45], jusqu'à 500°C. L'écart est inférieur à 1 %. Notre courbe croise celle de Mayoufi, de Takeuchi et Endo entre 300 et 500 °C. Au dessus de 500°C, leurs résultats, sont inférieurs aux nôtres à l'exception des mesures de Roll et Motz . Les coefficients de température sont relativement voisins.

En ce qui concerne les mesures effectuées par Roll et Motz, l'écart obtenu est dû à la méthode utilisée (méthode sans électrode). L'écart voit sa valeur diminuer de+2,5 % (à 300°C) à +0,58 % (à 800°C).

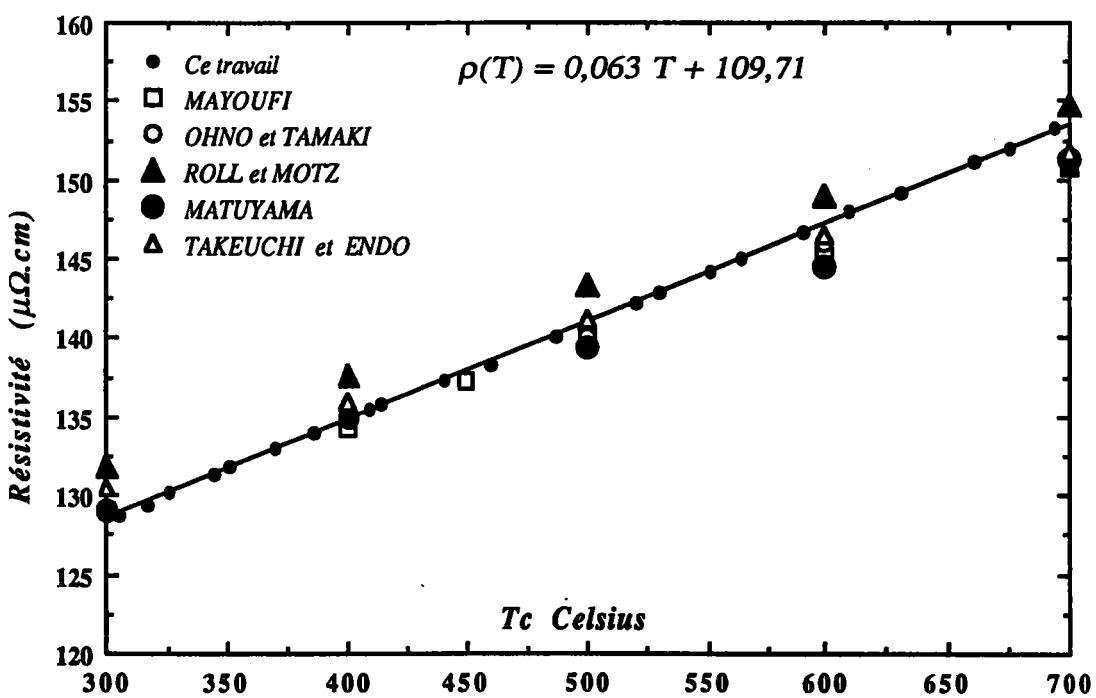


Figure 3 : Résistivité électrique du bismuth liquide

A titre comparatif, nous avons reportés, sur le tableau 5, le résultat du présent travail comparé aux travaux antérieurs et sur le tableau 6, les écarts en pourcentages entre nos mesures et celles d'autres auteurs.

	Résistivité ($\mu\Omega.cm$)					
T(°C)	Ce travail	Mayoufi	Ohno et Tamaki	Roll et Motz	Matuyama	Takeuchi et Endo
300	128,6	129,1	129	131,9	129,0	130,6
400	134,9	134,3	135	137,6	135,0	135,9
500	141,02	140,0	140	143,3	139,5	141,2
600	147,5	145,2	146	149,0	144,6	146,5
700	153,8	150,7	151	154,7	151,3	151,8

Tableau 5 : Résistivité électrique du bismuth liquide comparée aux travaux antérieurs

$$\frac{\rho_{auteur} - \rho_{ce\ travail}}{\rho\ ce\ travail} \quad (\%)$$

T(°C)	Mayoufi	Ohno et Tamaki	Roll et Motz	Matuyama	Takeuchi et Endo
300	-0,39	-0,31	-2,57	-0,31	-1,55
400	0,44	-0,07	-2,00	-0,07	-0,74
500	0,72	0,72	-1,61	1,07	-0,12
600	1,55	1,01	-1,01	1,96	0,67
700	2,01	1,82	-0,58	1,62	1,30

Tableau 6 : Ecarts en pourcentage, entre nos mesures et celles d'autres auteurs concernant la résistivité électrique du bismuth liquide

IV- 3 - 2 - Interprétation et discussion des résultats

Nous avons calculé la résistivité du bismuth liquide avec les fonctions d'interférence de sphères dures, en utilisant le modèle de potentiel non local d'Animalu à écrantage local (S.M.P), et à partir de la matrice "t" avec les déphasage de Waseda et de Ballentine [46].

Nous avons constaté d'une manière générale que tous les facteurs de forme conduisent à des résistivités sensiblement inférieures à la courbe expérimentale.

Nous avons reporté la résistivité mesurée ainsi que celles calculées sur la figure 4. Les résulats obtenus à partir des déphasages sont inférieurs de 10% à 20%, aux mesures, ceux obtenus à partir du modèle de potentiel S.M.P de 36 à 46%. Les modèles de potentiels ne sont pas adéquats pour décrire les propriétés électroniques des semi-métaux. Les pentes obtenues sont toutes inférieures à la pente expérimentale.

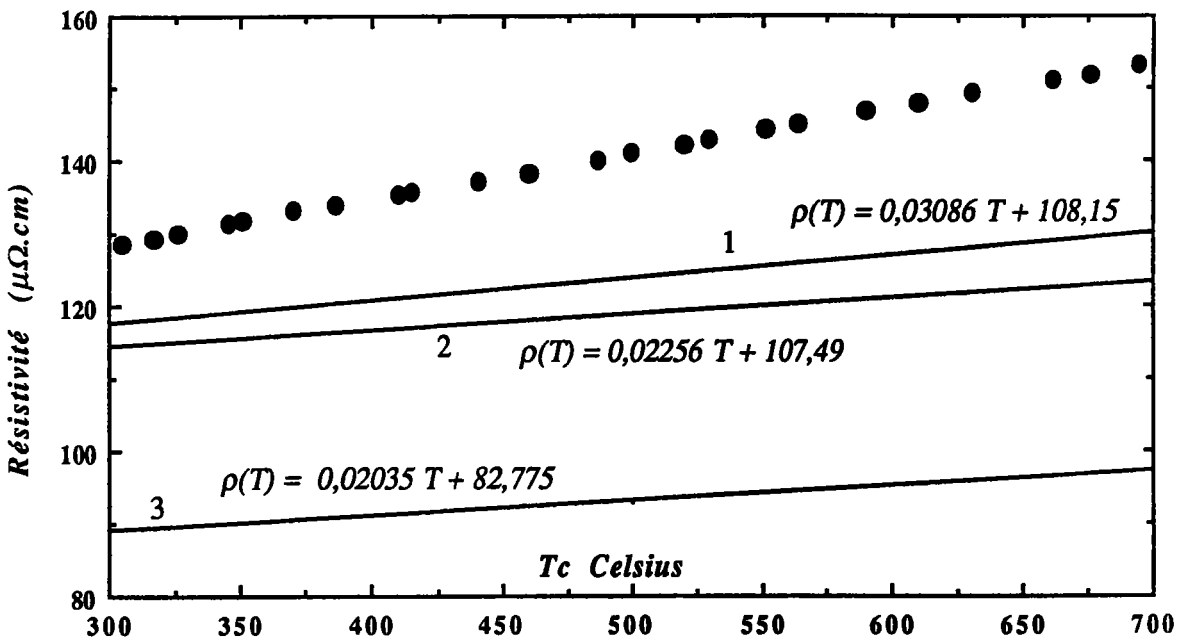


Figure4 : Résistivité du bismuth liquide, valeur expérimentale ( ) et calculée à partir des déphasages de Waseda (1) , Ballentine (2) et du potentiel S.M.P (3).

La résistivité du bismuth calculée à partir des fonctions d'interférence expérimentales et de sphères dures est résumée sur le tableau 7.

Les résistivités calculées à partir des structures expérimentales mesurées par rayons X sont plus proches de nos mesures avec les déphasages de Waseda. Avec les déphasages de Ballentine, la conclusion est inverse. Dans le cas de structures déterminées par neutrons les résistivités calculées sont systématiquement inférieures à celles obtenues à partir des sphères dures.

Nous avons reporté, sur le tableau 8, tous les paramètres qui ont été nécessaires pour le calcul de la résistivité au moyen de la matrice "t" en fonction des déphasages.

Résistivité ($\mu\Omega$.cm)		*T(°C)*		
		300°C	500°C	800°C
Ce travail		128,2	141,02	159,8
S.M.P	*f.i. sphères dures*	88,88	92,95	99,56
	f.i.expérimentales	81,25	81,41	85,47
η·*Waseda*	*f.i. sphères dures*	117,41	123,58	132,84
	f.i.expérimentales	124,82	127,84	136,15
η· *Ballentine*	*f.i. sphères dures*	114,26	118,77	125,54
	f.i.expérimentales	119,45	120,48	126,55

Tableau 7 : Résistivité du bismuth liquide mesurée et calculée à partir du modèle de potentiel (S.M.P) et des différents déphasages en utilisant les fonctions d'interférence expérimentales et de sphères dures

Waseda ↓	η_0	η_1	η_2	E_B	m*
Bismuth ▼	-2,712	1,364	-0,0007	-0,005	1
Etain	-2,320	0,646	-0,022	-0,205	1
Indium	0,674	0,371	-0,005	-0,247	1
Manganèse	-0,449	-0,053	2,654	0,0015	1
Dreirach et al ↓					
Etain	-2,242	0,76	0,018	-0,28	1
Ballentine et al ↓				E_F	1
Bismuth ▼	1,066	1,094	0,023	0,398 ryd	1

Tableau 8 : Paramétres nécessaires pour calculer la résistivité de métaux liquides au moyen de la matrice"t" en fonction des déphasages η_l

IV- 4 - RESISTIVITE D'ALLIAGES Sn-Bi

La résistivité d'alliages Sn-Bi a été étudiée sur tout l'intervalle de composition avec une attention particulière aux alentours de la composition de l'eutectique.

IV - 4 - 1 - Résultats expérimentaux.

La résistivité de l'alliage Bi-Sn a été déterminée entre le liquidus et 900°C pour des concentrations variant de 10 en 10 at % Bi. Les mesures effectuées en montée de température coïncident avec celles en descente pour toutes les compositions étudiées. Les courbes sont espacées de manière régulière et sont pratiquement parallèles jusqu'à 50% at. de Bi. A partir de 50 % at. Bi, un changement de pente a été observé, ce qui nous a poussé à effectuer une étude détaillée entre 50 et 70 % at. Bi. A 70% Bi les pentes des courbes redeviennent parallèles.

La dépendance en température de la résistivité d'alliages Sn-Bi, représentée sur la figures 5 est décrite par les équations :

$$Sn_{90}\text{-}Bi_{10} \Leftrightarrow \rho\,(Tc) = 2{,}82\ 10\text{-}2\ Tc + 48{,}46$$

$$Sn_{80}\text{-}Bi_{20} \Leftrightarrow \rho\,(Tc) = 3{,}18\ 10\text{-}2\ Tc + 55{,}60$$

$$Sn_{70}\text{-}Bi_{30} \Leftrightarrow \rho\,(Tc) = 3{,}15\ 10\text{-}2\ Tc + 63{,}60$$

$$Sn_{60}\text{-}Bi_{40} \Leftrightarrow \rho\,(Tc) = 3{,}28\ 10\text{-}2\ Tc + 71{,}79$$

$$Sn_{57}\text{-}Bi_{43} \Leftrightarrow \rho\,(Tc) = 3{,}62\ 10^{-2}\ Tc + 72{,}67$$

$$Sn_{50}\text{-}Bi_{50} \Leftrightarrow \rho\,(Tc) = 3{,}6010^{-2}\ Tc + 77{,}33$$

$$Sn_{40}\text{-}Bi_{60} \Leftrightarrow \rho\,(Tc) = 5{,}45\ 10^{-2}\ Tc + 78{,}14$$

$$Sn_{30}\text{-}Bi_{70} \Leftrightarrow \rho\,(Tc) = 6{,}52\ 10^{-2}\ Tc + 83{,}68$$

$$Sn_{20}\text{-}Bi_{80} \Leftrightarrow \rho\,(Tc) = 6{,}33\ 10^{-2}\ Tc + 93{,}45$$

$$Sn_{10}\text{-}Bi_{90} \Leftrightarrow \rho\,(Tc) = 6{,}38\ 10^{-2}\ Tc + 102{,}8$$

$$Bi \Leftrightarrow \rho\,(Tc) = 6{,}26\ 10^{-2}\ Tc + 109{,}7$$

Les mesures effectuées dans la région du changement de pente sont caractérisées par des lois linéaires suivantes et représentées sur la figure 6.

$$Sn_{57}\text{-}Bi_{43} \Leftrightarrow \rho\,(Tc) = 3{,}62\ 10^{-2}\ Tc + 72{,}67$$

$$Sn_{48}\text{-}Bi_{52} \Leftrightarrow \rho\,(Tc) = 3{,}54\ 10^{-2}\ Tc + 80{,}27$$

$$Sn_{46}\text{-}Bi_{54} \Leftrightarrow \rho\,(Tc) = 3{,}61\ 10^{-2}\ Tc + 81{,}31$$

$$Sn_{44}\text{-}Bi_{56} \Leftrightarrow \rho\,(Tc) = 4{,}08\ 10^{-2}\ \mathbf{Tc} + 80{,}73$$

$$Sn_{42}\text{-}Bi_{58} \Leftrightarrow \rho\,(Tc) = 4{,}65\ 10^{-2}\ \mathbf{Tc} + 79{,}75$$

$$Sn_{40}\text{-}Bi_{60} \Leftrightarrow \rho\,(Tc) = 5{,}45\ 10^{-2}\ \mathbf{Tc} + 78{,}14$$

$$Sn_{36}\text{-}Bi_{64} \Leftrightarrow \rho\,(Tc) = 6{,}22\ 10^{-2}\ \mathbf{Tc} + 77{,}66$$

Le coefficient de température augmente avec la concentration en Bi (tableau 9). En effet, il passe de 28 pour l'étain pur à 62,6 nanoΩ.cm /°C pour le bismuth pur. Pour ce qui est de l'isotherme, elle croît de 49,2 à 128,2 μΩ.cm. Un changement de pente important apparait entre 56 % et 64 % at. de bismuth.

at.%	$\frac{\Delta\rho}{\Delta T}$ (nanoΩ.cm/°C)	Résistivité (μΩ.cm) à 300°C
Sn	28,1	49,2
Sn90-Bi10	28,0	57,00
Sn80-Bi20	31,4	65,12
Sn70-Bi30	31,6	73,06
Sn60-Bi40	33,0	81,60
Sn57-Bi43	36,0	83,60
Sn50-Bi50	34,6	88,49
Sn40-Bi60	54,6	94,38
Sn30-Bi70	64,2	103,31
Sn20-Bi80	64,0	112,4
Sn10-Bi90	63,2	121,95
Bi	64.1	128.2

Tableau 9 : Isotherme et coefficient de température de la résistivité d'alliages Sn-Bi.

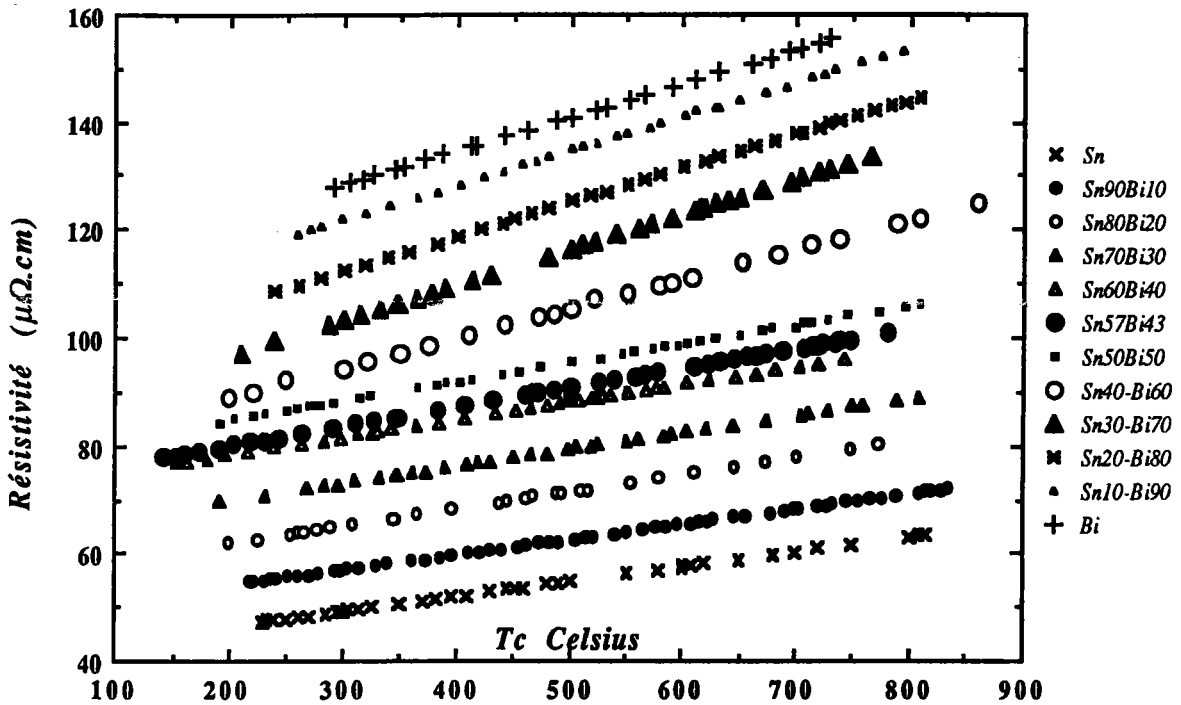


Figure 5 : Dépendance en température de la résistivité des alliages liquides Sn-Bi pour différentes concentrations (de 10 en 10% at. Bi)

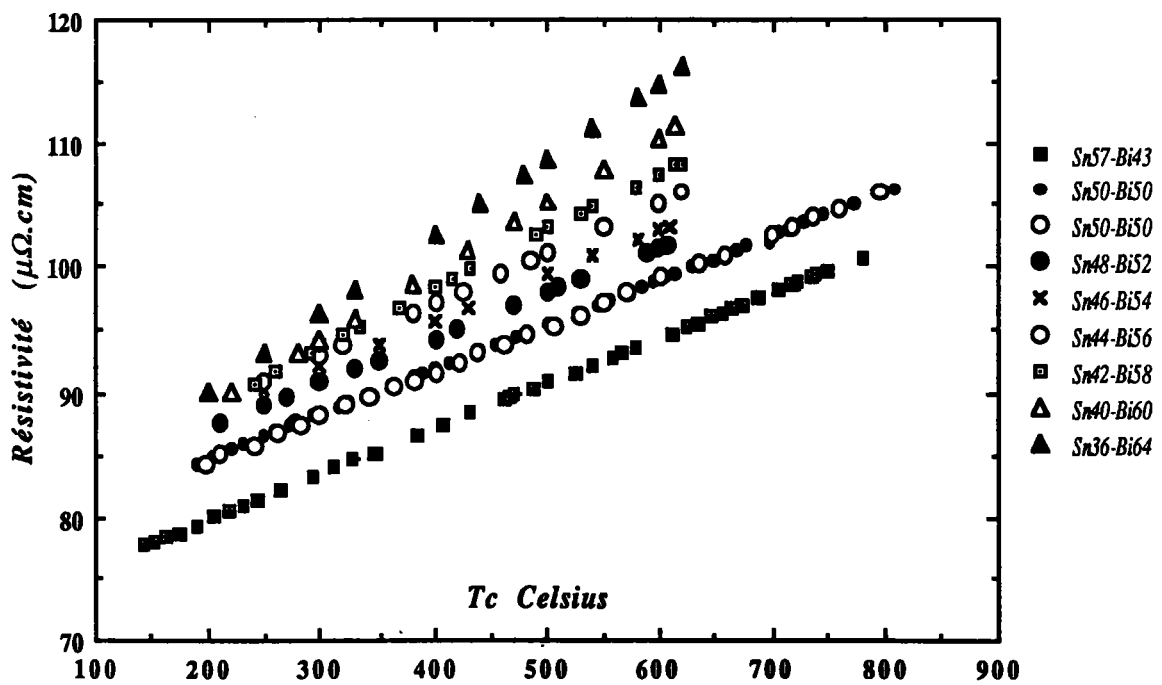


Figure 6 : Dépendance en température de la résistivité des alliages liquides Sn-Bi pour des concentrations comprises entre 43% et 64% at.Bi .

IV - 4 - 2- Comparaison avec la théorie.

On compare, sur la figure 7, les résistivités expérimentales et calculées des alliages Sn-Bi en fonction de la concentration à 300°C. Les résistivités calculées avec les différents déphasages sont relativement proches de la courbe expérimentale. Ainsi à titre d'exemple, la courbe calculée avec les déphasages de Bath pour l'étain et de Ballentine pour le bismuth est en très bon accord jusqu'à une teneur de 70 % en Bi. A partir de 80 % en Bi, la résistivité expérimentale est légèrement supérieure.

La résistivité calculée avec le modèle de potentiel S.M.P (simple Model Potentiel) de Heine-Abarenkov-Animalu (1964 et 1965) est située en très dessous des valeurs de la résistivité mesurée en particulier pour les alliages riches en bismuth, l'écart du côté de l'étain pur est de 8,3 μΩ.cm, tandis que du côté du bismuth pur, il est de 39,32 μΩ.cm.

Les courbes théoriques sont très régulières, par contre la courbe expérimentale présente une inflexion marquée au voisinage de 60% at. en bismuth. Ce phénomène n'est pas expliqué par les calculs.

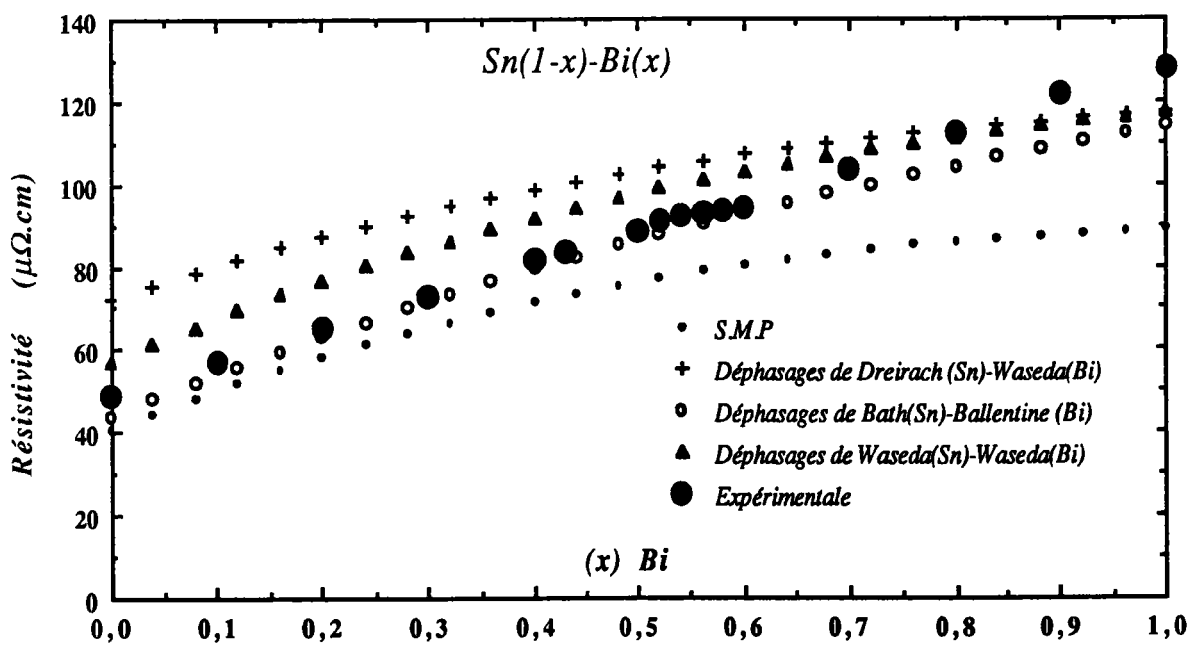


Figure 7: Isotherme de la résistivité mesurée d'alliages Sn-Bi et calculée à partir : du modèle S.M.P , des déphasages de Waseda- Waseda des déphasages de Bath-Ballentine et des déphasages de Dreirach-Waseda.

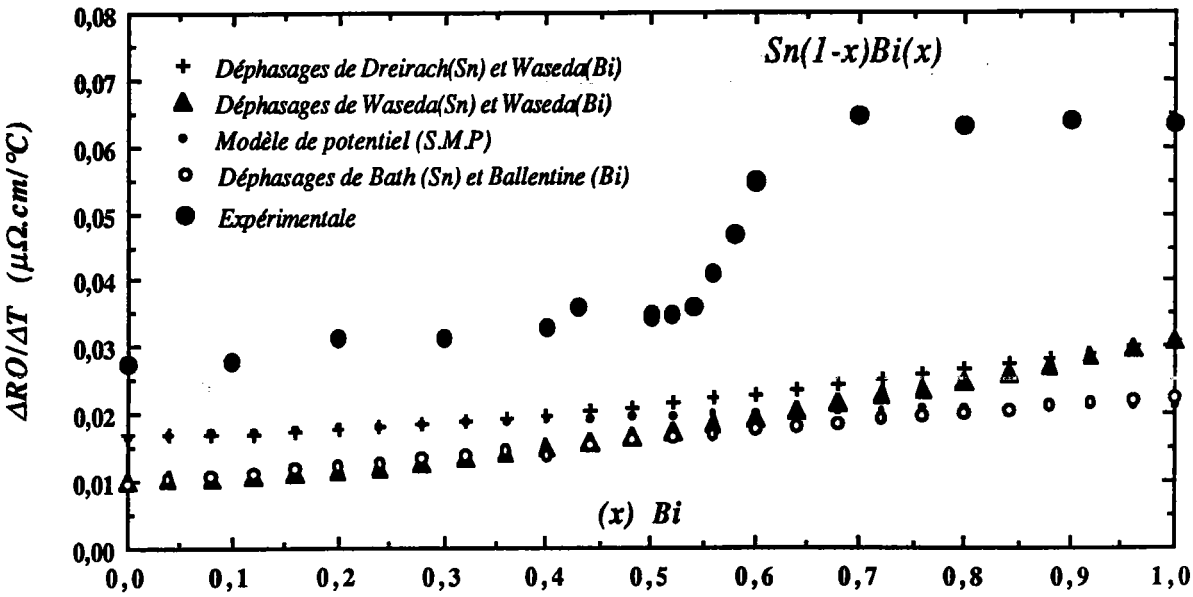


Figure 8 : Coefficient de température de la résistivité d'alliages Sn-Bi mesurée et calculée à partir :
- des différents déphasages
- du modèle de potentiel S.M.P

Sur la figure 8, nous avons représenté les coefficients de température calculés et expérimentaux des résistivités des alliages Sn-Bi.

On observe une différence considérable entre les valeurs des mesures et des calculs. L'allure des courbes est très différente. Une variation brutale du coefficient de température a lieu entre 56 et 64% atomique de bismuth. Ce phénomène est inexpliqué dans le cadre des calculs effectués en utilisant le formalisme de Faber Ziman avec les fonctions d'interférences partielles de sphères dures d'Aschcroft - Leckner.

POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU

INTRODUCTION

Le pouvoir thermoélectrique absolu de l'étain ainsi que celui de l'alliage Sn-Bi a été mesuré par deux techniques tout à fait différentes, à savoir :
- la technique basée sur les cellules en quartz étanche (silice fondue) avec comme métal de référence le tungstène (W) et des couples Chromel - Alumel pour la prise de températures,
- la technique des nacelles en alumine avec le tungstène rhénium 5 % et le tungstène rhénium 26 % comme métaux de référence dans la boîte à gants.

Les cellules en silice sont fragiles et se prètent moins bien à l'étude de la phase solide, c'est pourquoi nous avons préféré le dispositif ouvert sous boîte à gants. Il faut prendre différentes précautions comme le contrôle permanent de l'étanchéité de la boite à gants ainsi que de l'atmosphère qui y régnait au cours du déroulement de l'expérience. Plusieurs essais préliminaires étaient nécessaires pour s'assurer du bon fonctionnement des dispositifs (four, nacelle, régulation et pression) en particulier à des températures élevées.

Dans un premier essai, nous avons déterminé le pouvoir thermoélectrique du cuivre. Les résultats obtenus concordent avec ceux de Bath (1975). Nous avons constatés que les incertitudes sur la mesure n'excédaient jamais 0,5% et cette faible incertitude a justifié pleinement le choix de notre méthode de mesure.

IV - 5 - POUVOIR THERMOELECTRIQUE DE L'ETAIN LIQUIDE

Notre technique de mesures directes avec électrodes dans nos cellules en alumine, permet d'obtenir une précision meilleure que celles effectuées à l'aide des cellules en quartz. Le pouvoir thermoélectrique de l'étain liquide varie en fonction de la température. Il est, en première approximation, assez bien représenté par une loi linéaire.

Plusieurs travaux ont porté sur l'étain comme ceux de Marwaha [47], Tougas [48] à 357°C et 557°C, puis Bianchin [49] et Bath [50]. Favier [51] a déterminé le pouvoir thermoélectrique absolu de l'étain dans un intervalle de température plus restreint mais incluant la phase solide. Les résultats expérimentaux sont reportés sur la figure 9 ainsi que ceux des auteurs cités précédemment.

Nos résultats obtenus en utilisant la cellule en silice fondue sont donnés par rapport aux échelles de Roberts 1981 complétées en 1985. Les mesures effectuées dans la boîte à gants ont été obtenues en étalonnant nos fils de tungstène à partir d'un fil de platine dont nous disposions au laboratoire. Nous allons faire l'aquisition d'un fil de "platine 67" qui correspond à celui étalonné par Roberts. Nous pensons obtenir ainsi l'écart de notre platine par rapport à celui de Roberts.

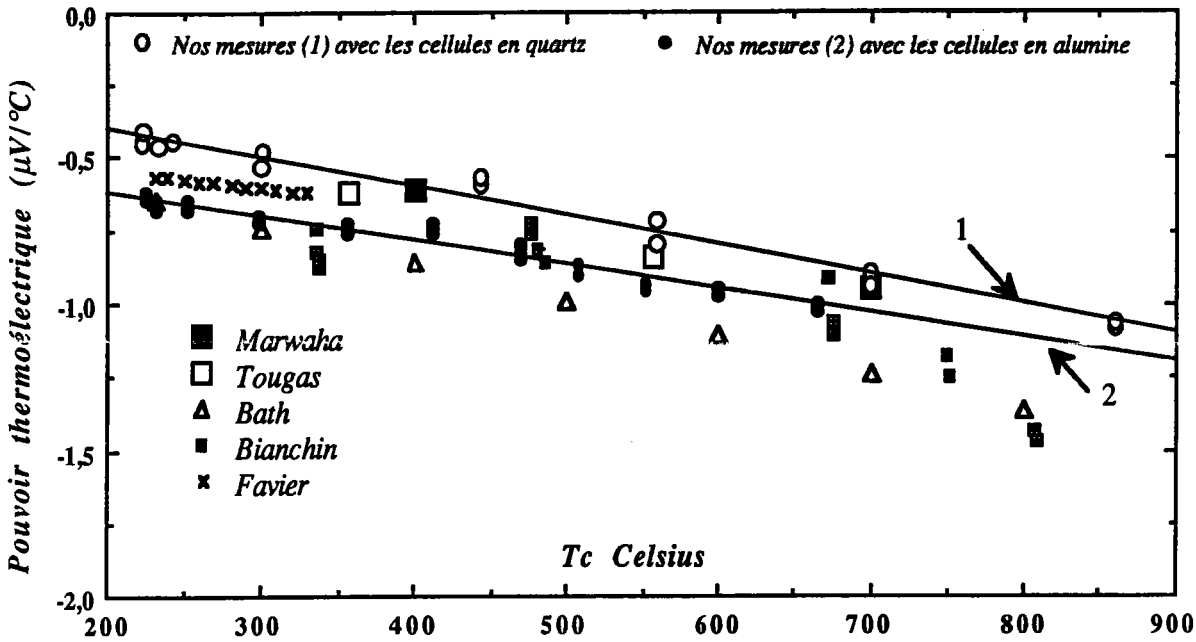


Figure 9 : Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique de l'étain liquide comparé à d'autres auteurs: (Marwaha, Tougas, Bath, Bianchin et Favier.)

L'ensemble des valeurs connues du pouvoir thermoélectrique absolu de l'étain liquide est représenté sur la figure 9. Pour que la comparaison soit possible, il faudrait tenir compte de la référence utilisée. Ainsi les valeurs de Bianchin, Marwaha, Tougas, Favier et Bath devraient être décalées de 0,36 µV/°C vers le haut de la figure aux environs du point de fusion et de 0,52 µV/°C aux environs de 800°C. Un tel décalage amènerait l'ensemble des mesures dans un domaine trés étroit de pouvoir thermoélectrique. Toutes les mesures seraient ramenées à une valeur qui ne différerait pas de plus de 0,2 µV/°C environ, à toute température.

Nous avons calculé le pouvoir thermoélectrique de l'étain à l'aide d'une part de la matrice "t" avec les déphasages de Waseda et Dreirach, d'autre part du modèle de potentiel d'Animalu (S.M.P). Les résultats (figure10) ne sont pas satisfaisants, le S.M.P sous estime nos valeurs mesurées et présente une pente beaucoup plus élevée. Quant aux déphasages, le calcul a donné des pentes positives avec une très grande variation du P.T.A en fonction de la température, ce qui est en désaccord avec l'expérience. Il faut cependant noter que ce calcul néglige le terme de dépendance en énergie.

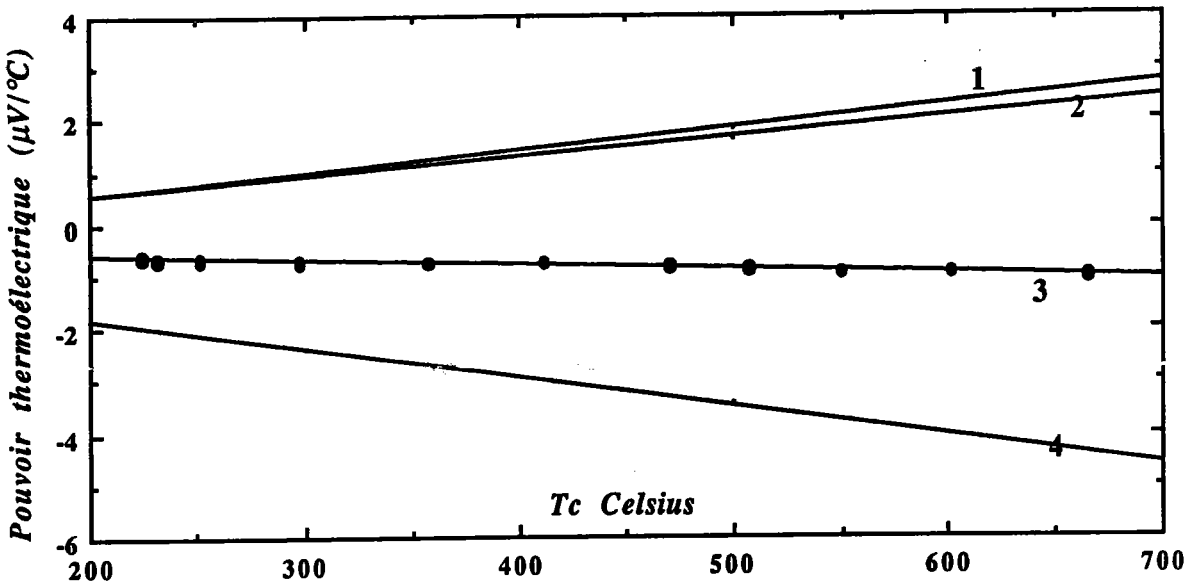


Figure 10 : Pouvoir thermoélectrique de l'étain liquide mesuré (3) et calculé à partir:
**/ des déphasages de Waseda (1) et de Dreirach (2)*
***/ du modèle de potentiel S.M.P (4)*

IV - 6 - POUVOIR THERMOELECTRIQUE DE L'ETAIN SOLIDE

Pour la détermination du pouvoir thermoélectrique de l'étain, nous avons couvert le domaine de température 57 - 861 °C soit (T_f - 175 °C) - (T_f + 629 °C) (figure 11).

Nos mesures à l'aide de la cellule en silice fondue indiquent à 234 °C, près du point du solidification de l'étain, un pouvoir thermoélectrique de - 0,45 µV/°C. A l'état surfondu, le pouvoir thermoélectrique de l'étain est de - 0,43 µV/°C à 222 °C. Aprés solidification puis fusion, nous obtenons - 0,435 µV/°C à 232 °C.

Aucune déviation par rapport à la droite des moindres carrés n'est observée à l'état liquide au voisinage du point de solidification (mesure par la méthode des petits gradients de température).

A l'état solide, la mesure (1) donne -1,55 µV/°C à 230 °C. La différence entre l'état liquide et solide est donc de 1,115 µV/°C.

Notre deuxième type d'expérience (mesure 2) nous donne - 0,66 µV/°C à 232 °C et -0,635 µV/°C à 225 °C à l'état surfondu. A l'état solide, nous obtenons - 1,94 µV/°C à 230 °C. La différence est donc de 1,28 µV/°C.

Ces résultats sont à comparer aux données de Favier au point de fusion soit : - 1,69 µV/°C à l'état solide et - 0,563 µV/°C à l'état liquide (valeurs obtenues à partir des droites des moindres carrés). Le résultat est trés proche de nos mesures (1) (1,115 µV/°C)

Cependant, l'étude fine de Favier au voisinage du point de fusion indiquait une différence plus importante (1;45 µV/°C à la fusion et 1,66 µV/°C à la solidification). Nous n'avons pas, en ce qui nous concerne, observé d'écart à la linéarité au voisinage du point de fusion et de solidification.

Nos mesures (1) sont très voisines de celles obtenues par Favier par extrapolation de ses courbes au point de fusion .

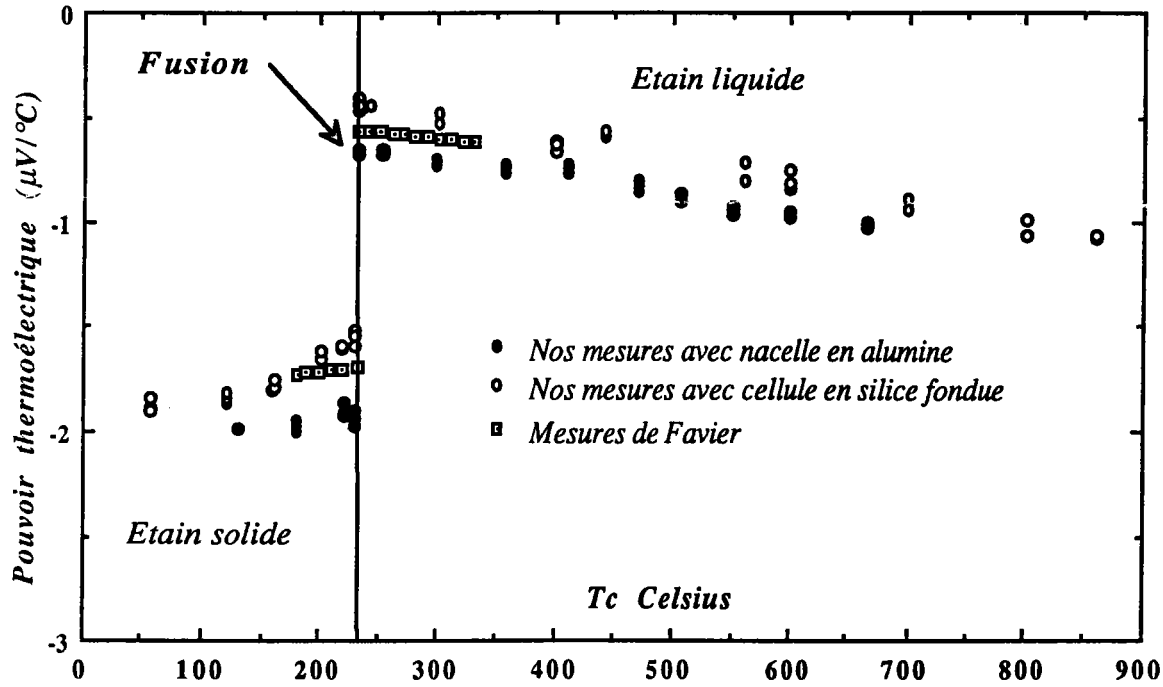


Figure 11 : Pouvoir thermoélectrique de l'étain en phases liquide-solide comparé aux travaux de Favier.

Sur le tableau 10, nous avons groupé nos résultats en phase solide comparés à ceux de Favier.

	Pouvoir thermoélectrique de l'étain solide (µV/°c)			S_{Favier} - $S_{ce\ travail}$	
T(°C)	Favier	Nos mesures 1	Nos mesures 2	FAVIER - M_1	FAVIER - M_2
57	-1,825	-1,84	-2,05	0,015	0,225
131	-1,768	-1,837	-1,99	0,069	0,222
180	-1,73	-1,702	-1,95	0,028	0,220
220	-1,699	-1,591	-1,87	0,108	0,171
230	-1,692	-1,54	-1,90	0,152	0,208

Tableau 10 : Pouvoir thermoélectrique de l'étain en phase solide comparé aux travaux de Favier.

IV - 7 - POUVOIR THERMOELECTRIQUE DU BISMUTH LIQUIDE

Le pouvoir thermoélectrique absolu de bismuth liquide a été mesuré depuis son point de fusion jusqu'à 950°C environ. La variation du pouvoir thermoélectrique S en fonction de la température est bien représentée par une loi linéaire $S(T_C) = aT_C + b$, *où* T_C *est la température absolu en Celsius.*

Les valeurs des coefficients a et b, estimées par la méthode des moindres carrés sont :

$a = -1{,}81 \cdot 10^{-3}$ µV/°C^{-2}
$b = -0{,}132$ µV/°C *avec un coefficient de corrélation de 0,996.*

Nous avons représentés, sur la figure 12, la dépendance en température du pouvoir thermoélectrique du bismuth en phase liquide conjointement à celui mesuré par Tougas. Comparé aux deux seules valeurs de Tougas déterminées à 357°C et 557°C, nous n'avons pas constaté de différences. A 357°C, l'écart est de 0,048 µV/°C en valeur absolu, et à 557°C il est de 0,04 µV/°C, donc pratiquement inchangé sur cet intervalle de température.

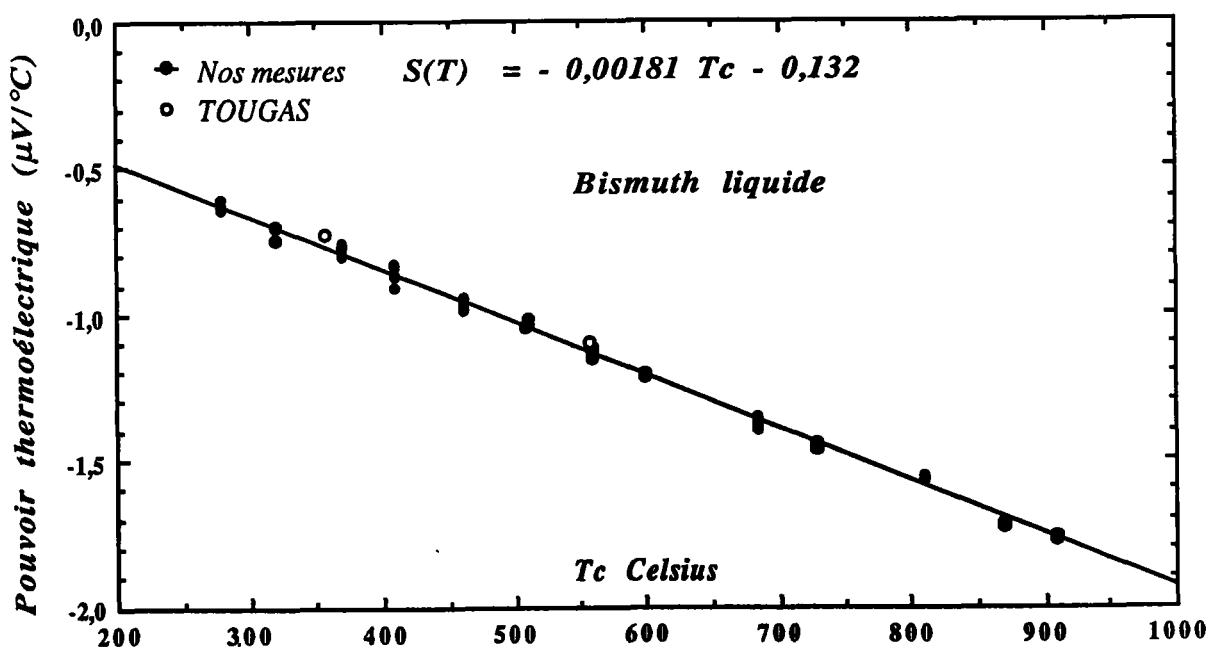


Figure 12 : Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique du bismuth en phase liquide comparé aux mesures de Tougas

Nous avons ensuite calculé le pouvoir thermoélectrique du bismuth à l'aide, d'une part de la matrice "t" à partir des déphasages de Waseda et de Ballentine, d'autre part, avec le modèle de potentiel d'Animalu (S.M.P).

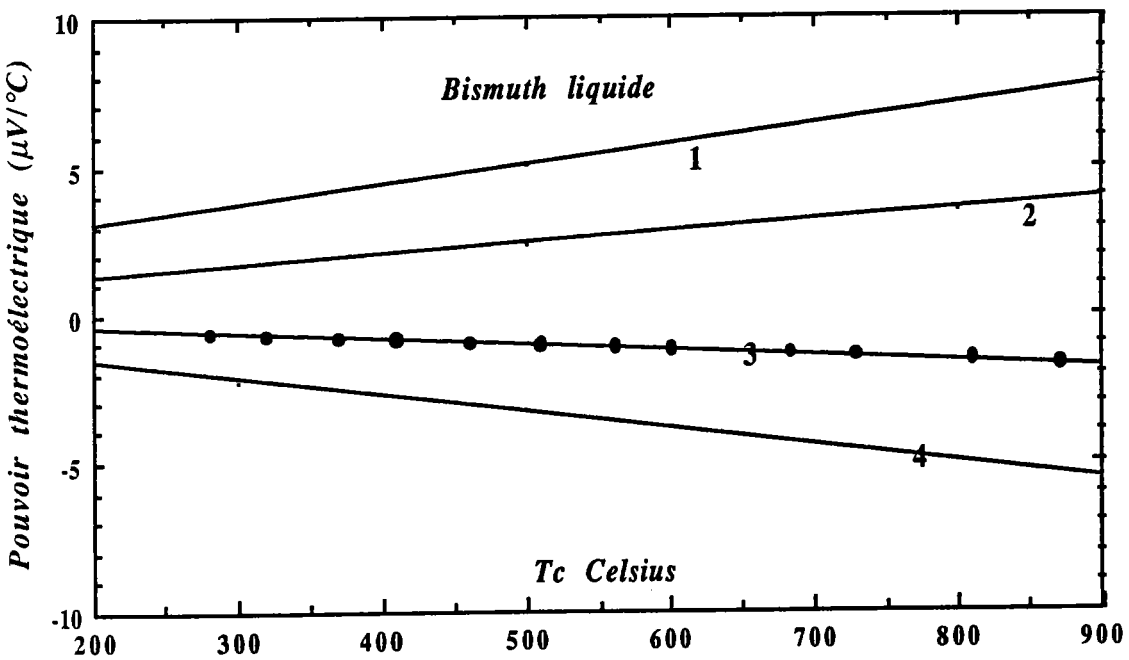


Figure 13 : Pouvoir thermoélectrique du bismuth liquide mesuré (3) et calculé à partir :
- des déphasages de Waseda (1) et de Ballentine (2)
- du potentiel S.M.P (4)

Comme nous l'avons déjà constaté dans le cas de l'étain, aucun des calculs ne représente bien l'expérience. La méthode de la matrice "t" surestime le pouvoir thermoélectrique absolu du Bismuth et donne des pentes positives. Par contre, le S.M.P sous estime nos mesures et donne une pente négative qui varie dans le même sens que la nôtre.(figure13).

Il est a noter comme précédemment que ces calculs ont été effectués en ignorant le terme de dépendance en énergie car nous ne disposions pas des dépendances en énergie des paramètres (déphasages $\eta_l(E)$ ou paramètre d'Animalu $A_l(E)$).

IV - 8 - POUVOIR THERMOELECTRIQUE D'ALLIAGES Sn-Bi

Au cours de la mesure du pouvoir thermoélectrique d'alliages Sn-Bi, nous avons orienté notre travail avec une attention très particulière aux très faibles concentrations en Bi à savoir (0.01 - 0,03 - 0,1 - 0,3 - 1 et 3 % atomique Bi). Les résultats du pouvoir thermoélectrique que nous avons obtenus pour ces alliages, à l'état liquide sont représentés sur les figures 14 et 15 et fournis par les équations.

$$Sn_{99,97} - Bi_{0,03} \quad \Leftrightarrow \quad S(T_C) = -8{,}99\ 10^{-4}\,T_C - 0{,}498$$

$$Sn_{99,9} - Bi_{0,1} \quad \Leftrightarrow \quad S(T_C) = -8{,}502\ 10^{-4}\,T_C - 0{,}563$$

$$Sn_{99,7} - Bi_{0,3} \quad \Leftrightarrow \quad S(T_C) = -7{,}824\ 10^{-4}\,T_C - 0{,}6076$$

$$Sn_{99,0} - Bi_{1} \quad \Leftrightarrow \quad S(T_C) = -9{,}37\ 10^{-4}\,T_C - 0{,}6074$$

$$Sn_{97,0} - Bi_{3} \quad \Leftrightarrow \quad S(T_C) = -9{,}141\ 10^{-4}\,T_C - 0{,}657$$

T_C est la température en Celsius.

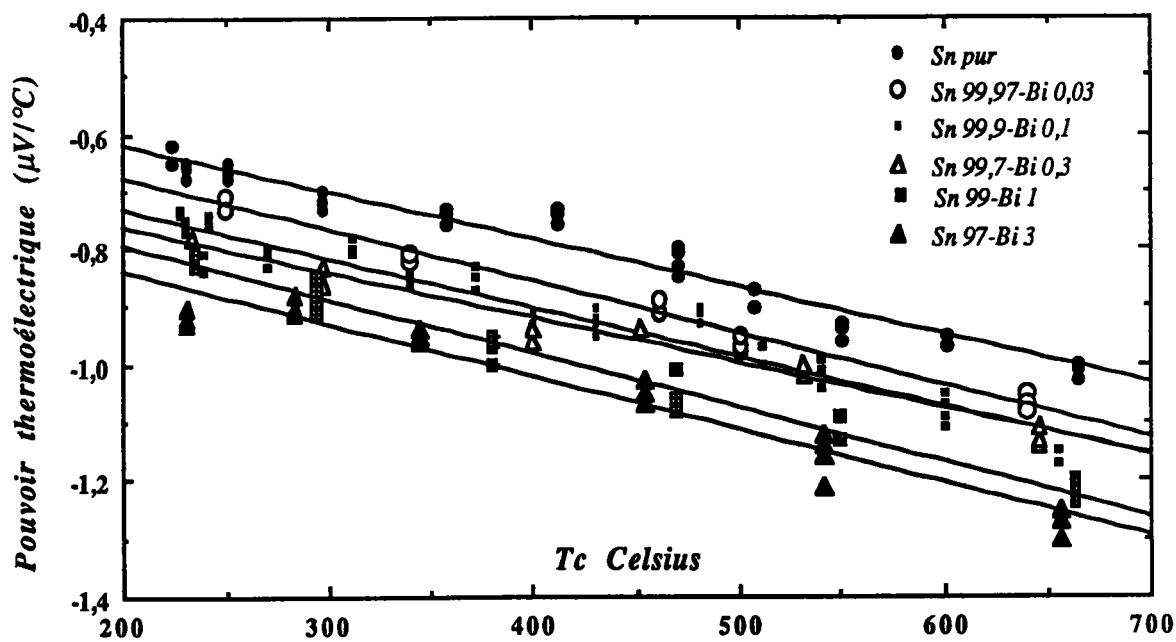


Figure 14 : Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique des alliages Sn-Bi pour des faibles concentrations en bismuth.

Comme on peut le constater sur la figure 14, ajouté en très faible quantité (inférieure à 3 %) à l'étain, le bismuth en diminue le pouvoir thermoélectrique, en conservant toujours les pentes des droites de régression négatives et quasiment parallèles.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude des alliages concentrés allant de 10 en 10 % at. Bi jusqu'à l'eutectique où nous n'avons d'ailleurs pas observé d'anomalies.

Les résultats de pouvoir thermoélectrique que nous avons obtenus pour les alliages 10 / 20 / 30 / 40 et 43 % sont reportés sur la figure 15 et fournis par les équations :

$$Sn_{90} - Bi_{10} \Leftrightarrow S(T_C) = -0.917\ 10^{-3}\ T_C - 0.798$$

$$Sn_{80} - Bi_{20} \Leftrightarrow S(T_C) = -1.087\ 10^{-3}\ T_C - 0.824$$

$$Sn_{70} - Bi_{30} \Leftrightarrow S(T_C) = -1.095\ 10^{-3}\ T_C - 0.889$$

$$Sn_{60} - Bi_{40} \Leftrightarrow S(T_C) = -1.028\ 10^{-3}\ T_C - 0.960$$

$$Sn_{57} - Bi_{43} \Leftrightarrow S(T_C) = -1.056\ 10^{-3}\ T_C - 1.028$$

T_C est la température en Celsius.

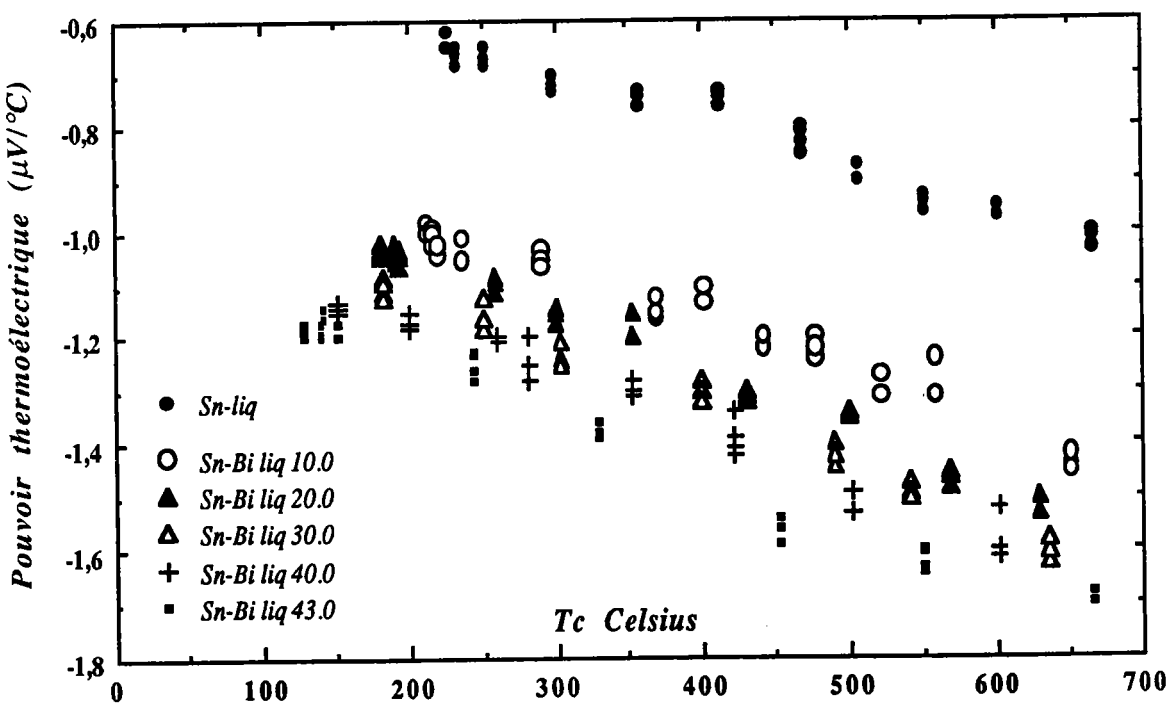


Figure 15 : Dépendance en température du P.T.A des alliages Sn-Bi liquides concentrés.

Le pouvoir thermoélectrique ainsi déterminé est négatif avec une pente négative et bien représenté par une loi linéaire.

Le pouvoir thermoélectrique d'alliages dilués n'a jamais été mesuré auparavant du moins à notre connaissance. Par contre, et en ce qui concerne les alliages concentrés, Tougas à déterminé le pouvoir thermoélectrique à deux températures seulement. Sur la figure 16, nous avons reporté l'isotherme du pouvoir thermoélectrique d'alliages Sn-Bi à différentes concentrations. Sur la figure 17, nous avons représenté le coefficient de température du pouvoir thermoélectrique. Nous avons comparé nos résultats à ceux de Tougas. Les deux figures mettent en évidence une faible dépendance en concentration du pouvoir thermoélectrique absolu et de son coefficient de température. Compte tenu de la précision de ce type de mesure, on peut considérer que nous sommes en bon accord avec les valeurs de Tougas. Nos mesures sont inférieures de 0,2 µV/K pour l'étain pur, de 0,6 µV/K pour l'alliage à 40 % de bismuth.

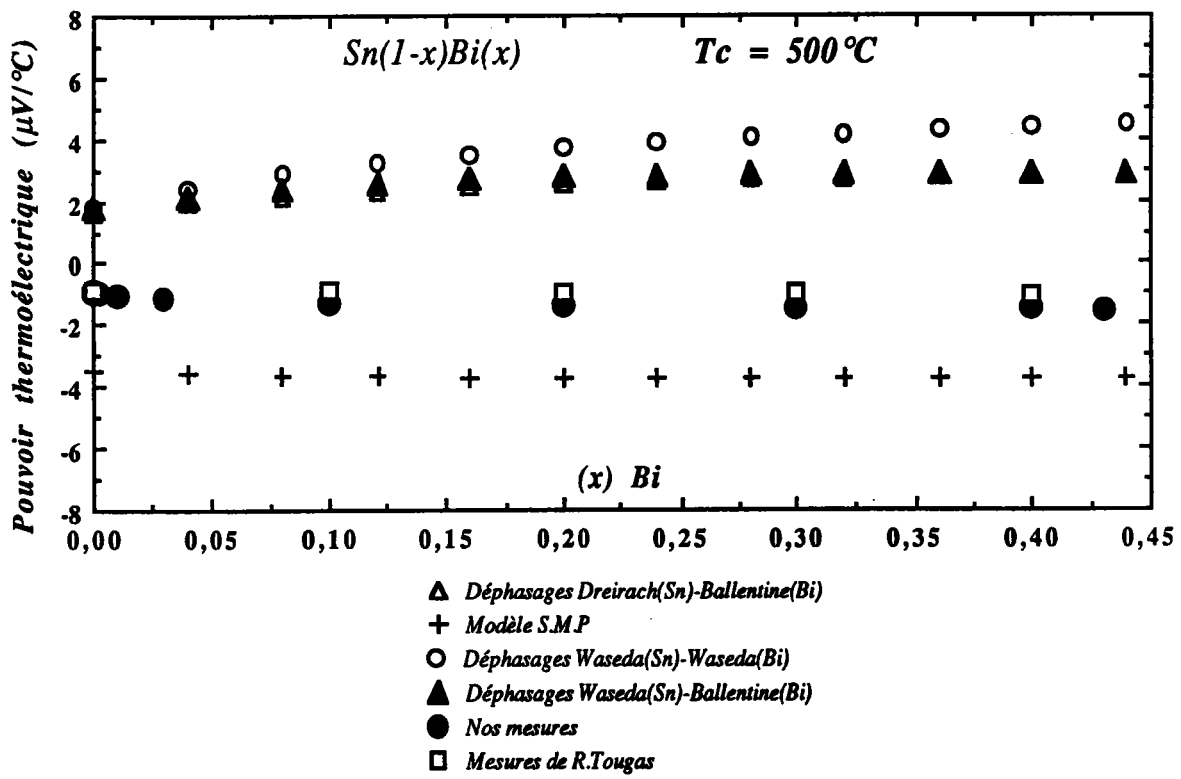


Figure 16: Isotherme du pouvoir thermoélectrique des alliages liquides Sn-Bi mesuré et calculé.

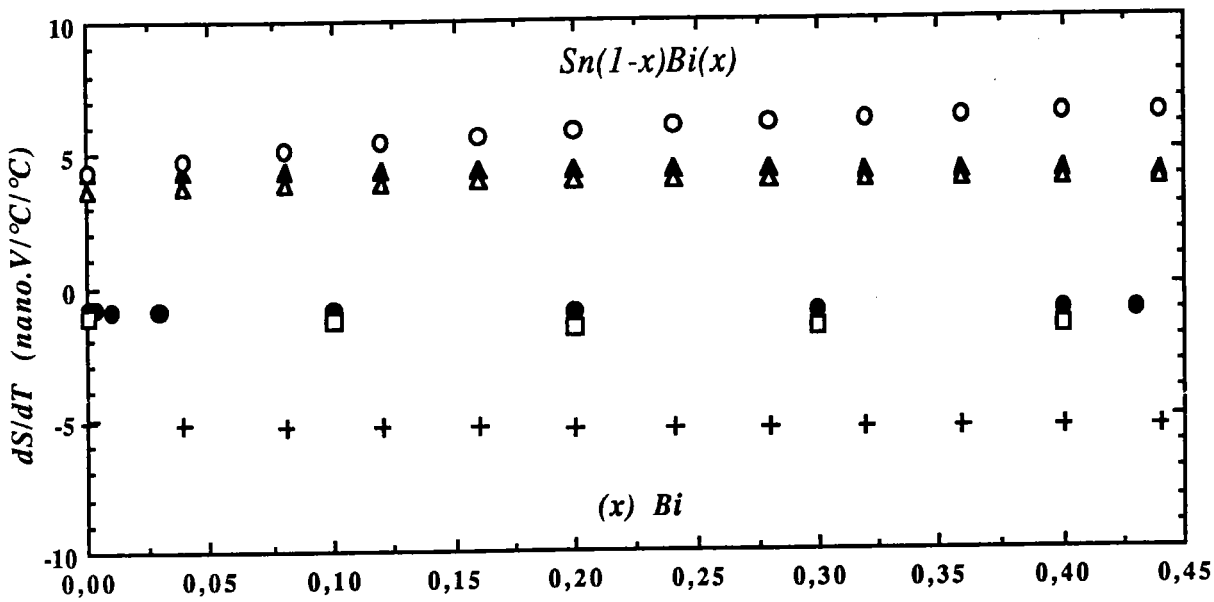


Figure 17 : Coefficient de température du pouvoir thermoélectrique des alliages Sn-Bi calculé et mesuré.

Sur les mêmes figures (16 et 17) le pouvoir thermoélectrique absolu des alliages Sn-Bi est comparé aux calculs effectué soit avec le modèle de potentiel à écrantage local d'Animalu, soit avec les déphasages calculés par différents auteurs. Comme pour les corps purs, le pouvoir thermoélectrique absolu calculé avec le modèle de potentiel d'Animalu est négatif ainsi que son coefficient de température. Le pouvoir thermoélectrique absolu obtenu avec les déphasages est positif dans tous les cas.

Malheureusement, comme cela a été précisé auparavant, le terme non local est ignoré car la dépendance en énergie des paramètres n'est pas donnée par les auteurs des calculs de déphasages.

Lorsque la dépendance en énergie des déphasages est connue, on a pu montrer dans le cas du plomb [52] que le pouvoir thermoélectrique absolu est abaissé de 7 μV/K et est de ce fait considérablement rapproché de la valeur expérimentale. Il serait par conséquent très utile que l'on puisse disposer des dépendances en énergie des paramètres avant de tirer des conclusions définitives.

Par la suite, nous avons mesuré le pouvoir thermoélectrique de quelques alliages à l'état solide. Les résultats obtenus dans les deux phases sont reportés sur la figure 18. Le pouvoir thermoélectrique des alliages solides augmente avec la température.

Il est à noter que le seul résultat vraiment significatif est celui correspondant à l'étain pur dans la mesure où on contrôle parfaitement la composition de la phase solide. Néanmoins, les mesures pour les alliages solides se sont révélées reproductibles lorsque l'expérience a été recommancée.

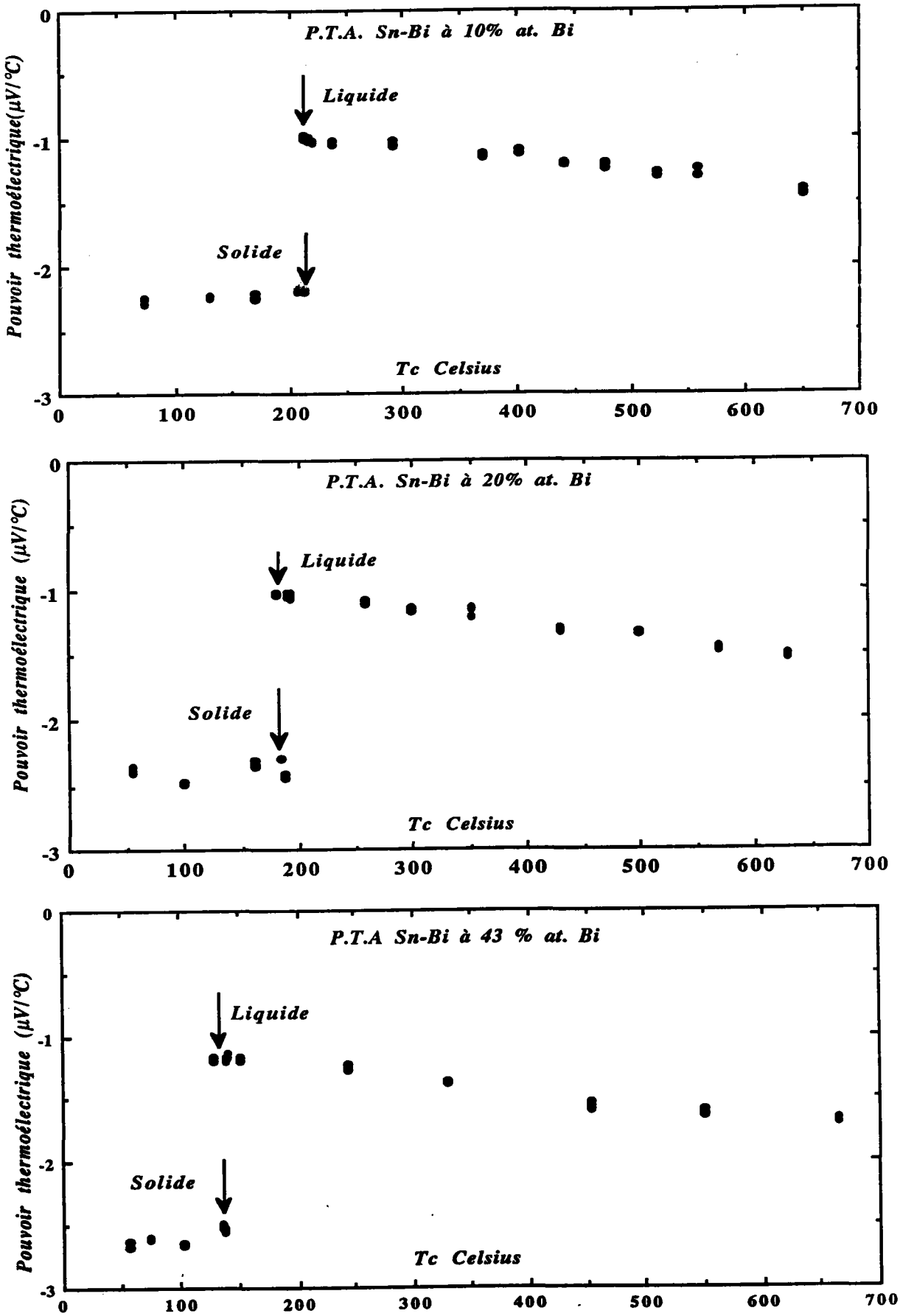


Figure 18 : Pouvoir thermoélectrique des alliages Sn-Bi en phases liquide-solide pour les compositions 10 , 20 et 43 % at. Bi

CHAPITRE V

SYSTEME Si-Te

INTRODUCTION

Lors de la fusion, un certain nombre de semiconducteurs conservent en partie leurs liaisons covalentes. C'est le cas du tellure dont la structure en chaîne hélicoïdale est partiellement conservée après la fusion. Le tellure liquide présente des propriétés électroniques intermédiaires entre celles des semiconducteurs et celles des semi-métaux. Le silicium possède les propriétés d'un semiconducteur à large bande à l'état solide et d'un métal à l'état liquide.

L'étude de ce système n'est pas facile à cause des propriétés physico-chimiques du silicium et du tellure liquide. En effet, la pression de vapeur du tellure est relativement élevée (la vapeur du tellure contient essentiellement des molécules diatomiques Te_2) et le silicium est très agressif chimiquement en phase liquide.

Le tellure est relativement peu oxydable dans l'air sec. L'oxyde le plus stable au delà de 600°C est TeO_2, dont le point de fusion est 733°C. Il a été montré que Te et TeO_2 sont mutuellement insolubles en phase solide et en phase liquide jusqu'à 800°C. Compte tenu des densités respectives du tellure et de TeO_2, la présence de tellure oxydé n'affecterait pas les mesures.

V - 1- RESISTIVITE DU TELLURE LIQUIDE

La résistivité du tellure liquide a été déterminée depuis son point de fusion jusqu'à 800 °C. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 1 sur laquelle nous avons reporté les valeurs obtenues par Gasser [36], Perron [53], Dong Nyung Lee et Li [54].

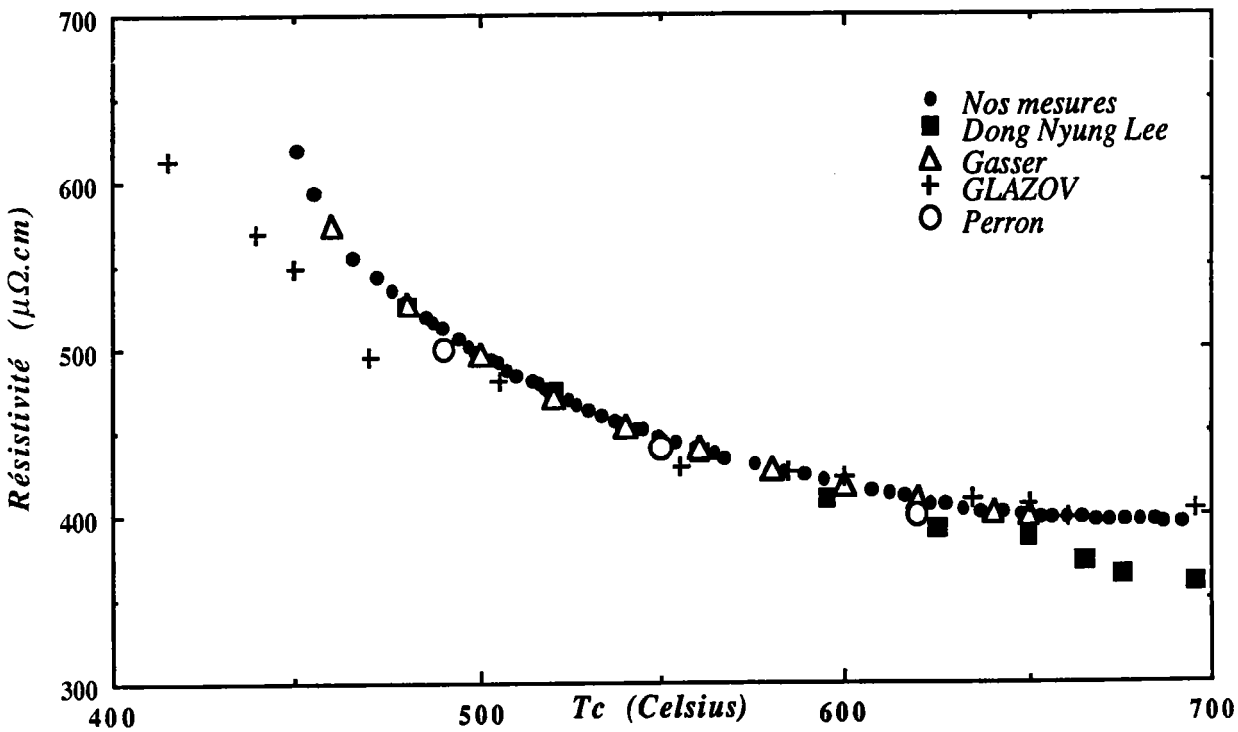


Figure1 : Résistivité expérimentale du Tellure liquide comparée à celle d'autres auteurs

Nos résultats concordent avec ceux obtenus par Gasser sur tout l'intervalle de température étudié ; et coïncident avec ceux obtenus par Perron à 2 % près. Nos mesures comparées à celles de Dong Nyung Lee et Lichter sont en bon accord pour des températures inférieures à 600 °C. Au delà de cette température, l'écart augmente de 15 à 30 μΩ.cm pour une résistivité de l'ordre de 400 μΩ.cm. Il faut néanmoins noter que les valeurs des autres auteurs sont tirées de graphes et sont de ce fait moins précises que les mesures elles-même. A titre comparatif, nous avons groupé les résultats sous forme de tableau (tableau 1).

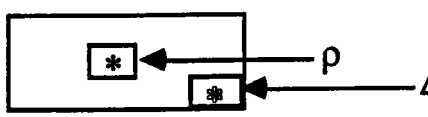
Le tellure liquide présente deux caractéristiques essentielles :

- l'ordre de grandeur de la résistivité (400 à 600 μΩcm) est intermédiaire entre celles des métaux et celles des semiconducteurs liquides.

- la résistivité du tellure décroît fortement avec la température pour tendre vers une asymptote aux environs de 400 μΩcm. En général celle de métaux croît.

	Résistivité électrique du tellure liquide ($\mu\Omega.cm$)			
T(°C)	Ce travail	GASSER	PERRON	DONG N.L
451	620,0			
480	528,5	528 0,5		525 4
490	513,1		500 13	491 22
500	496,1	497 -1		
520	472,5			475 -3
550	445,1		440 5	
560	440,0	440		437 3
650	397,5	400 -3	400 -3	387 11

Tableau 1 : Résistivité du tellure liquide comparée à celle d'autres auteurs



Ecart (en valeur algébrique) entre nos mesures et celles d'autres auteurs.

S'il est possible de comparer nos résultats expérimentaux à ceux d'autres auteurs, la comparaison à un calcul théorique apparaît plus difficile car, ni les théories des métaux, ni celles des semiconducteurs ne conviennent parfaitement pour interpréter quantitativement nos mesures.

Dans un calcul de résistivité utilisant la formule de Ziman (valable pour les métaux) avec le modèle de potentiel S.M.P, et la fonction d'interférence expérimentale de Waseda à 470°C et 570°C, avec 6 électrons de valence, on obtient respectivement des résistivités de 97,7 et 102,2μΩ.cm. L'écart avec les valeurs expérimentales est considérable (545 et 433 μΩ.cm). La résistivité ne peut pas être décrite au moyen du formalisme de Ziman si l'on admet 6 électrons de valence.

Cabane et Friedel [55] ont discuté les propriétés électroniques du tellure liquide en se basant sur des données expérimentales (déplacement de Knight et effet Hall). Ils montrent qu'une description "métallique" de la densité d'état est peu appropriée. La mesure du déplacement de Knight indique un nombre d'électrons de conduction voisin de 1 tandis que l'interprétation classique de l'effet Hall en donne 2,6. Néanmoins, l'effet Hall est encore mal compris à l'état liquide. Nous avons répété nos calculs de résistivité avec l'hypothèse de 4 électrons de conduction, justifiée par la forme de la densité d'état indiquée par Cabane et Friedel.

Le résultat 525 μΩ.cm (obtenu à partir de la fonction d'interférence expérimentale de Waseda) est en bon accord avec l'expérience (546 μΩ.cm) à 470°C compte tenu des hypothèses faites. Une valeur de 2,6 électrons de conduction donnerait 1934 μΩ.cm, valeur très éloignée de celle mesurée. Il convient cependant de se souvenir que nous sommes à la limite de l'applicabilité de la formule de Ziman, même corrigée de cette manière, compte tenu du libre parcours moyen (voisin de la distance interatomique).

V- 2 - RESISTIVITE DES ALLIAGES Si-Te

Les résultats obtenus lors des mesures de la résistivité électrique des alliages Si-Te liquides sont montrés en fonction de la température sur la figure 2 pour les alliages dont la teneur en silicium est de 5 - 10 et 12% atomique, sur la figure 3 pour les autres alliages allant de l'eutectique jusqu'à 30 % at. Si.

La résistivité électrique décroît avec la température, sa valeur est d'autant plus élevée que le taux de silicium augmente.

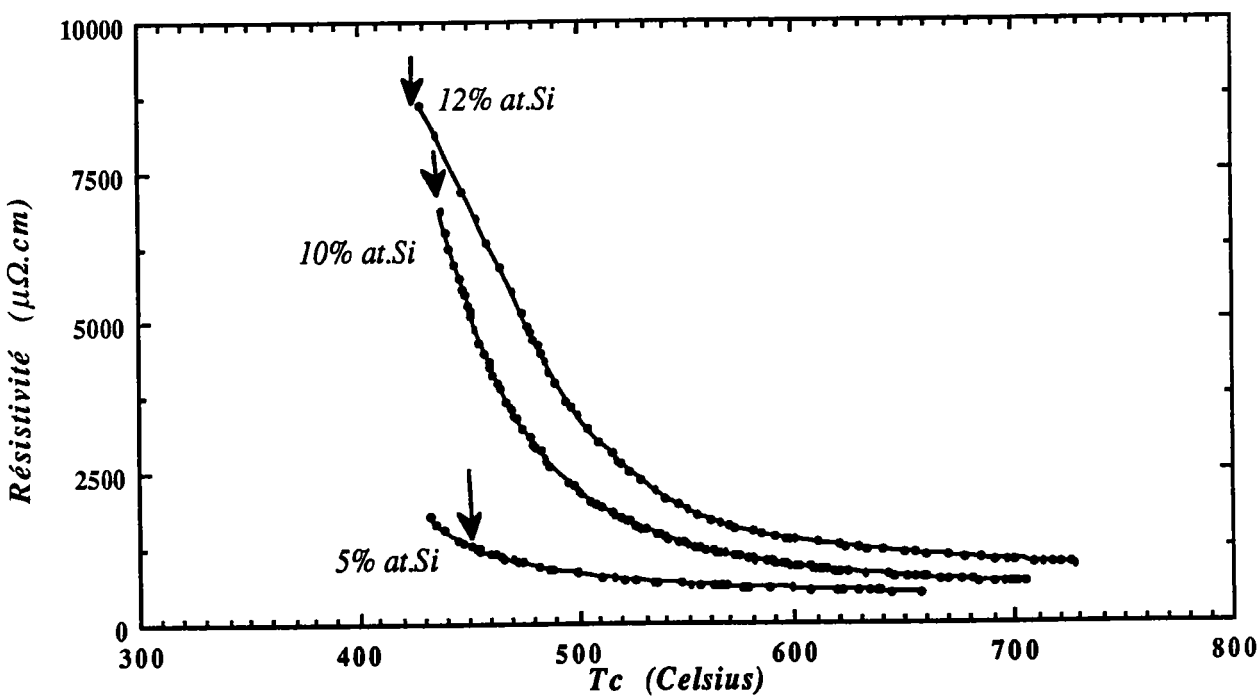


Figure 2 : Résistivité d'alliages Si-Te de 5 à 12% at.Si
Les flèches indiquent le liquidus.

On distingue deux régions ; à basse température, la variation de la résistivité est importante, à plus haute température, la pente est plus faible et montre une tendance à s'annuler d'autant plus rapidement que la composition est plus riche en tellure. On observe également la continuité de la résistivité en dessous du liquidus indiqué sur les figures par des flèches.

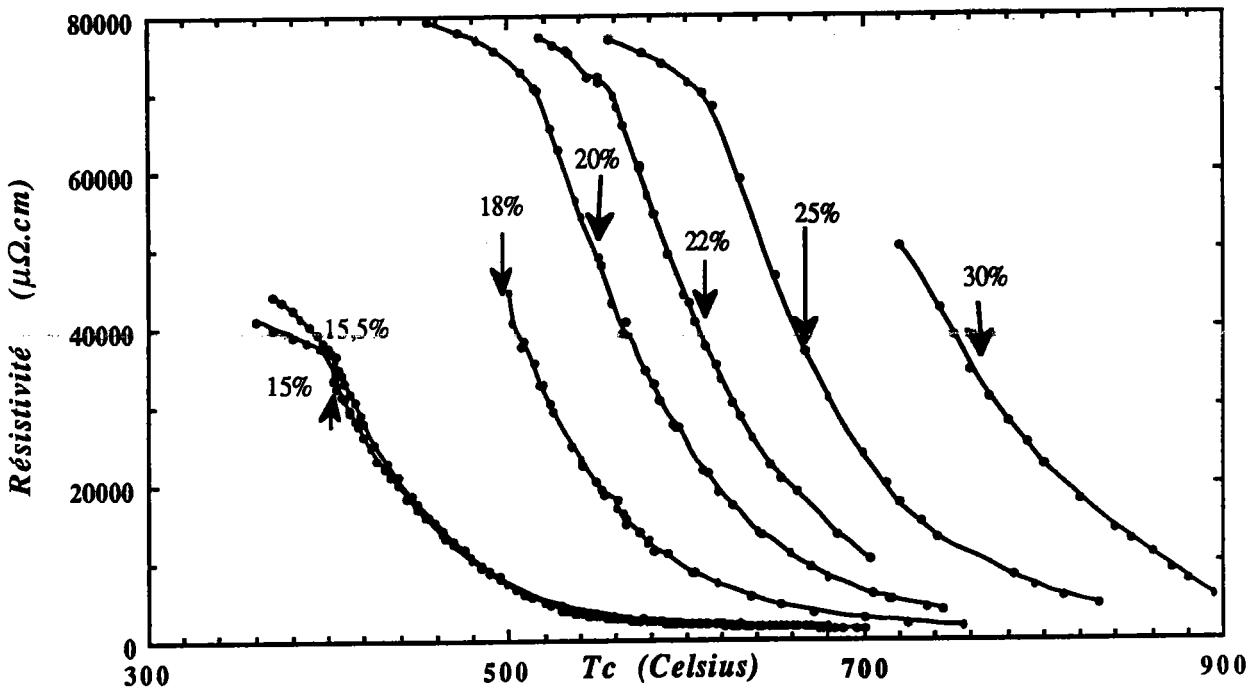


Figure 3 : Résistivité d'alliages Si-Te depuis l'eutectique jusqu'à 30% at.Si les flèches indiquent le liquidus.

Pour les alliages à plus forte teneur en silicium (> 18 %) à basse température, on remarque une troisième région où le coefficient de température de la résistivité électrique est plus faible. Perron observe le même phénomène dans le cas du système Se-Te (au dessus et en dessous du point de fusion), il envisage que les niveaux d'énergie dus au désordre et situés dans la bande interdite jouent un rôle. Néanmoins, il subsiste une certaine incertitude car il n'est pas possible de savoir à quel moment la solidification intervient, ni quelle est l'ampleur de la surfusion.

Dans le cas des alliages (Si-Te) liquides aucun des paramètres expérimentaux mesurés ne nous indique un comportement du type métallique et le modèle de Ziman ne peut être appliqué.

Pour des composés à caractère semi-conducteur, il est usuel de représenter le logarithme de la conductivité électrique en fonction de 1000 / T (T est exprimé en Kelvin). Ces graphes présentent souvent des zones où cette fonction varie de manière linéaire, la pente étant reliée à la différence E_F - E_V du semi-conducteur.

Les courbes ont été représentées sur la figure 4 pour les 11 concentrations mesurées. A l'exception des concentrations très riches en tellure (tellure pur et Te_{95} Si_5) tous les composés présentent une région pour laquelle la loi linéaire est à peu près respectée. Pour les concentrations plus riches en silicium, on observe une modification de pente à basse température indiquant un mécanisme de conduction de nature différente.

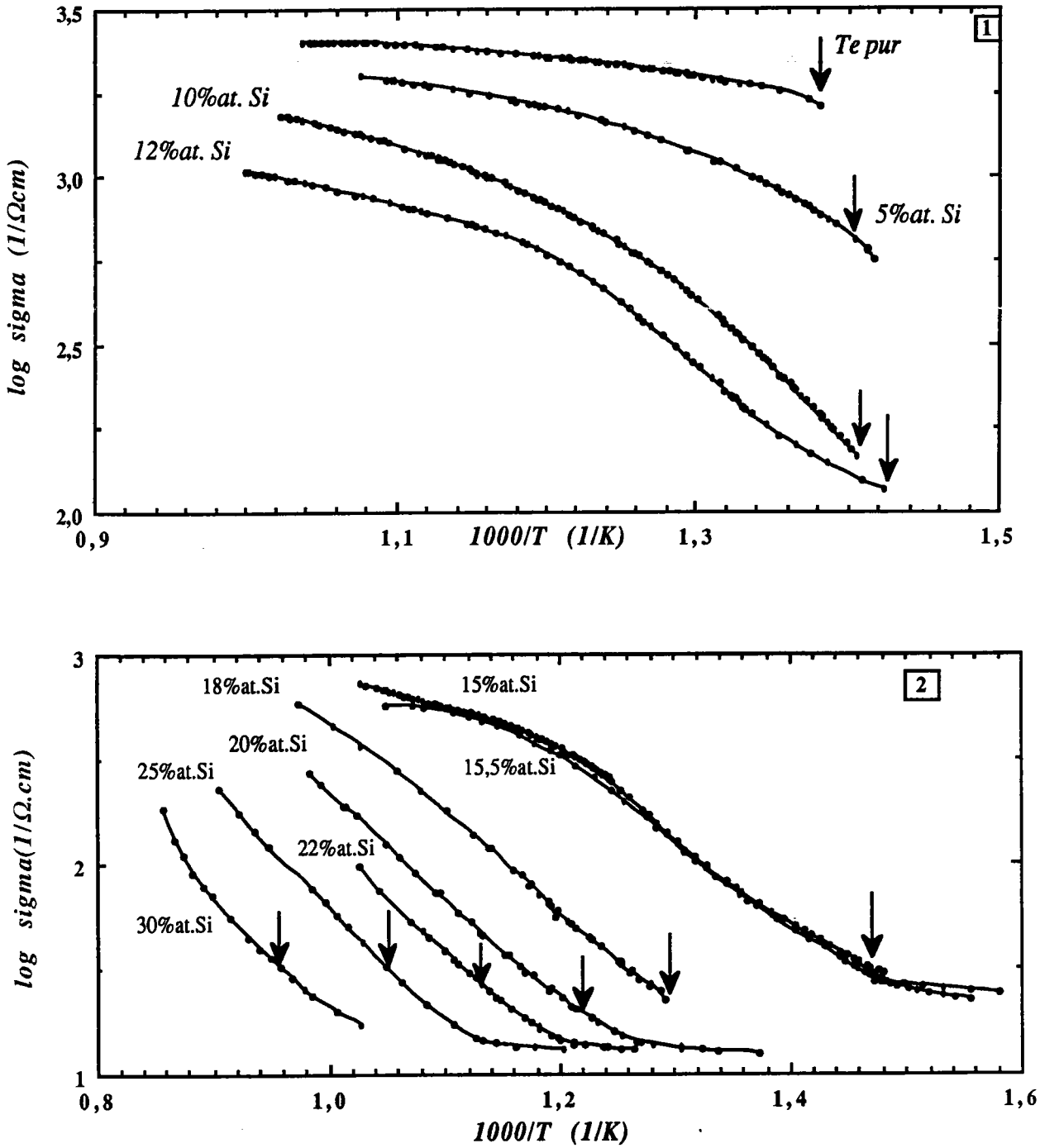


Figure 4 : Logarithme de la conductivité électrique des alliages Si-Te
1/ de 0 à 12%at.Si
2/ de l'eutectique à 30%at.Si
les flèches indiquent le liquidus.

Mott [56] a suggéré un modèle pour les amorphes où les énergies E_V et E_C séparent les états localisés de la bande de valence des états de la bande de conduction. La conductivité électrique s'exprime alors de la manière suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{(E_F - E_V)}{kT}\right]$$

On postule que la différence d'énergie varie linéairement avec la température : $E_F - E_V = E(0) - \gamma T$ *il vient :*

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{\gamma}{k} \exp\left(-\frac{E(0)}{kT}\right) \quad \textit{que l'on met sous la forme} \quad \sigma = A \exp\left(-\frac{E(0)}{kT}\right)$$

En théorie, la pente de log σ en fonction de 1/T devrait permettre d'obtenir directement $E(0)$ ($E_F - E_V$ *extrapolé à 0 Kelvin).*

En réalité, comme on peut l'observer sur la figure 4, la zone linéaire est restreinte et la théorie ci-dessus est approximative. Pour discuter quantitativement nos résultats expérimentaux, nous avons ajusté au mieux les paramètres A et $E(0)$ *à partir d'un programme de minimalisation de fonctions numériques non linéaires utilisant l'algorithme du simplex.*

Ces paramètres ont été déterminés en utilisant des points expérimentaux sur un intervalle de température de l'ordre de 50 Kelvin. L'opération a été répétée en décalant les points utilisés. De ce fait, on obtient les coefficients A et $E(0)$ *en fonction de la température. Les résultats sont reportés sur les figures 5 et 6.*

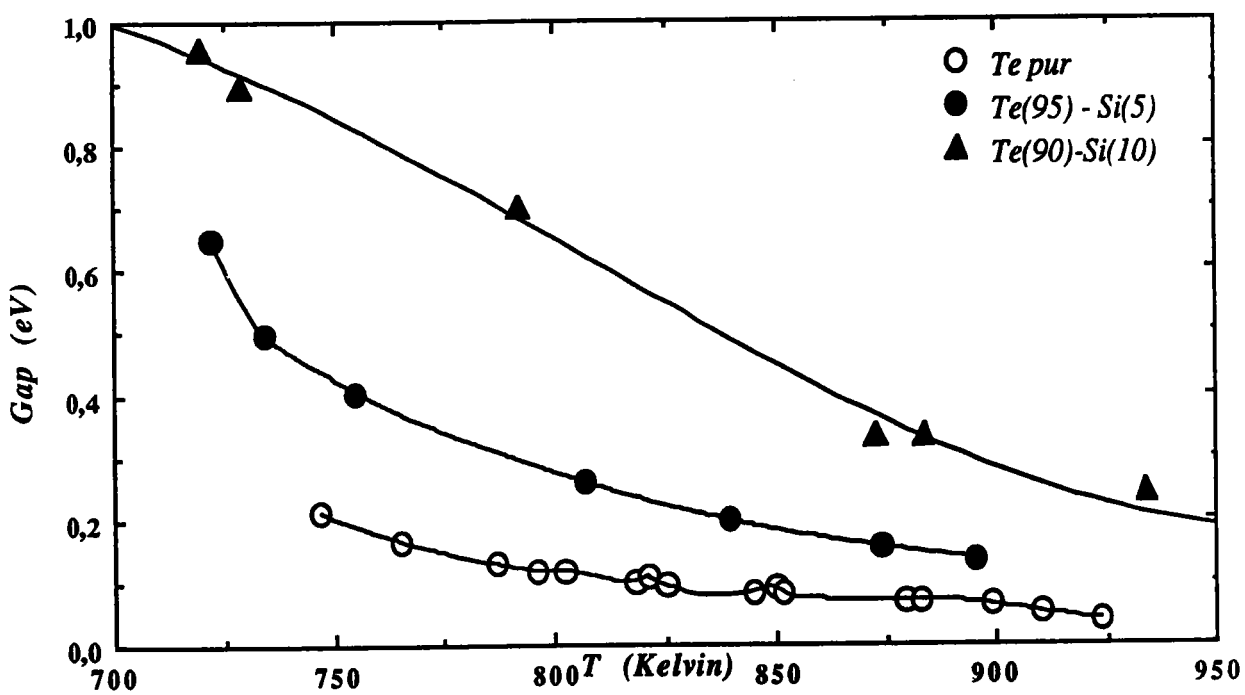


Figure 5 : Dépendance en température du gap d'énergie déduit de la résistivité pour des compositions allant du tellure pur jusqu'à 10% at. Si

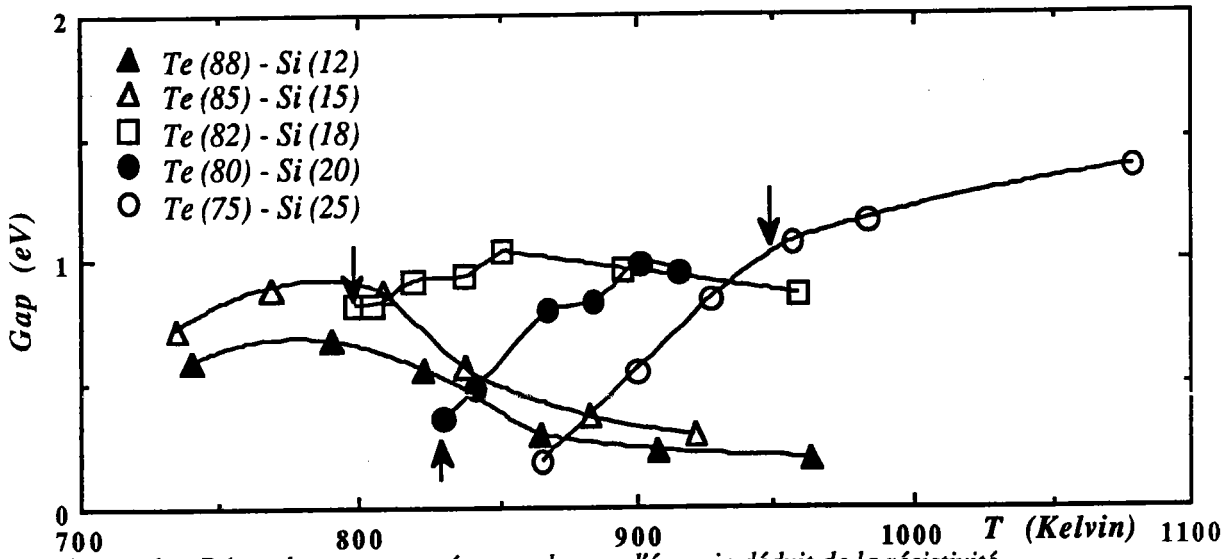


Figure 6 : Dépendance en température du gap d'énergie déduit de la résistivité pour des compositions allant de 12 à 25 % at. Si (les flèches indiquent le liquidus)

Pour les composés riches en tellure, la valeur E(0) décroît en fonction de la température d'une valeur maximale de l'ordre de 1 eV jusqu'à des valeurs proches de 0 à haute température. Les fluctuations observées proviennent des incertitudes de mesure de la résistivité. Un phénomène plus surprenant est observé pour les composés plus riche en silicium (x > 10 %) près du liquidus, on observe d'abord une augmentation de E(0), puis une décroissance pour les composés à 12, 15, 18 et 20 % at. de silicium. Cette décroissance n'a pas été observée avec le composé à 25 % de silicium. Elle existe probablement à plus haute température, mais la tension de vapeur élevée du tellure ne nous a pas permis d'effectuer des mesures à température plus élevée. Les valeurs numériques des coefficients A et E(0) sont reportées sur les tableaux 2 et 3. On constate une variation importante du coefficient A . Il faut encore constater que certains des points reportés sur le graphique sont situés en dessous du liquidus et ne peuvent pas donner lieu à une interprétation.

Te pur		
Tm (K)	E (eV)	$A.10^6$
765	0,166	2,424
796	0,118	1,187
825	0,094	0,837
852	0,081	0,703
880	0,070	0,609
899	0,063	0,557
787	0,128	1,383
802	0,117	1,175
818	0,099	0,909
845	0,082	0,711
883	0,070	0,605
910	0,051	0,474
924	0,037	0,395
850	0,092	0,806
821	0,107	0,992
747	0,210	4,785

Te 95- Si 5		
Tm (K)	E (eV)	$A.10^6$
722	0,650	2536,735
734	0,498	228,439
755	0,404	52,152
807	0,258	5,923
839	0,197	2,486
874	0,155	1,404
895	0,136	1,095

Te 90- Si 10		
Tm (K)	E (eV)	$A.10^6$
761	0,757	3944,741
782	0,649	772,857
800	0,543	163,673
817	0,503	92,539
837	0,417	27,487
884	0,333	8,787
909	0,164	1,00002
934	0,243	2,775
955	0,159	1,00004

Tableau 2 : Valeurs du coefficient A et E(0) pour les composés 0 , 5 et 10 % atomique Si

Te 88- Si 12		
Tm (K)	E (eV)	A.10 6
963	0,200	1,066
908	0,233	1,598
865	0,298	3,787
823	0,560	141,196
790	0,676	747,326
740	0,588	189,624

Te 85- Si 15		
Tm (K)	E (eV)	A. 10 6
921	0,295	2,439
883	0,370	6,435
838	0,565	91,572
808	0,876	7635,106
768	0,890	9187,051
735	0,725	694,837

Te 80- Si 20		
Tm (K)	E (eV)	A. 10 6
901	0,985	1112,117
868	0,800	98,211
841	0,479	1,259
830	0,359	0,227
884	0,828	143,334
915	0,954	762,844

Te 82- Si 18		
Tm (K)	E (eV)	A. 10 6
851	1,036	10886,014
819	0,917	2061,974
798	0,816	485,916
838	0,937	2718,025
895	0,967	4125,171
959	0,863	1092,155
805	0,819	493,795

Te 75- Si 25		
Tm (K)	E (eV)	A. 10 6
1079	1,379	46348,223
983	1,161	4492,193
957	1,075	1587,857
900	0,55	2,112
866	0,190	0,0179

Tableau 3 : Valeurs du coefficient A et E(0) pour les composés 12, 15, 18, 20 et 25 % atomique Si

POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU

V - 3 - POUVOIR THERMOELECTRIQUE DU TELLURE

Nous avons mesuré le pouvoir thermoélectrique absolu du tellure dans ses deux états ; solide et liquide. Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, plusieurs essais ont été effectués depuis le point de fusion, 450°C, jusqu'à 750°C en montée puis en descente. En poursuivant la descente en température, nous avons observé des points en surfusion.

Le pouvoir thermoélectrique du tellure en phase solide a été déterminé du point de fusion à 350°C.

Le pouvoir thermoélectrique absolu à l'état liquide est représenté par une courbe décroissante. A des températures élevées, la variation du P.T.A est lente et presque linéaire. A basse température et en particulier dans la zone de surfusion, le P.T.A. varie rapidement.

Le pouvoir thermoélectrique du tellure a été mesuré par Perron. Nous avons donc, et à titre comparatif, représenté sur les figures 1 et 2 , et sur les tableaux 1 et 2 nos valeurs ainsi que celles de Perron.

A l'état liquide, nos mesures sont en excellent accord avec l'auteur cité ci-dessus. L'écart est de 0,22 µV/K au point de fusion pour un pouvoir thermoélectrique de l'ordre de + 24 µV/K et de 0,55 µV/K à 973 K.

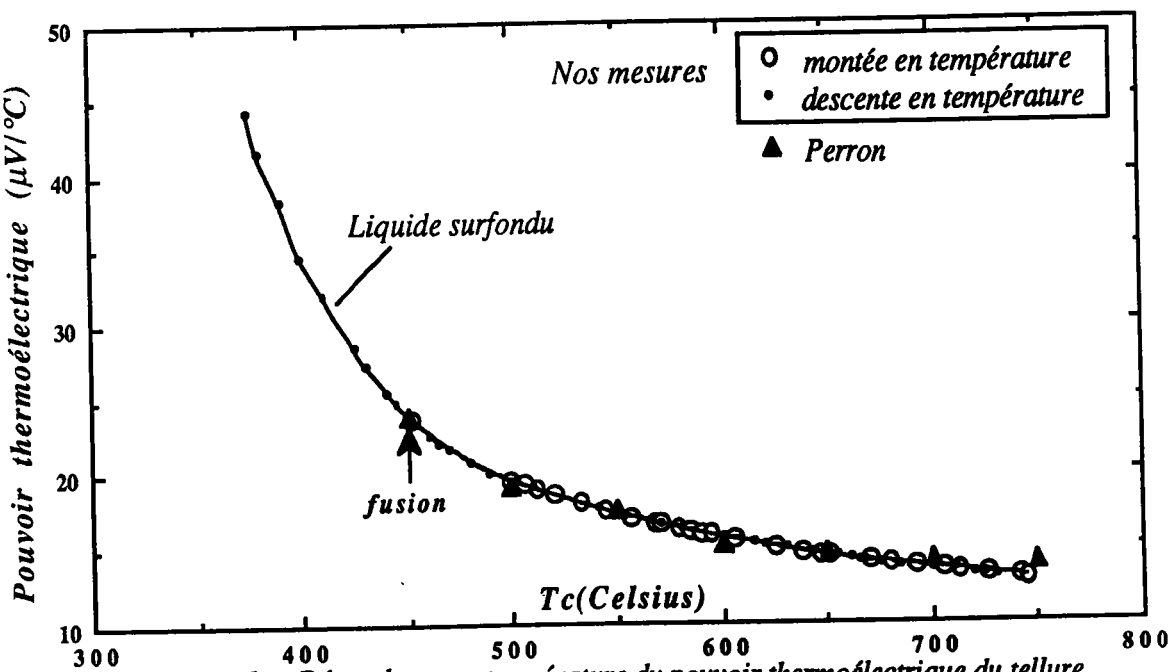


Figure 1 : Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique du tellure en phase liquide comparé aux mesures de Perron.

	POUVOIR THERMOELECTRIQUE en phase liquide (μV/K)		
T(K)	Perron L_1	Ce travail L_2	$L_2 - L_1$
723	23,8	24,0	0,2
773	19,2	19,6	0,4
823	17,6	17,4	-0,2
873	15,3	15,7	0,4
923	14,6	14,4	-0,2
973	14,2	13,6	-0,6

Tableau 1 : Pouvoir thermoélectrique du Tellure liquide comparé à celui de Perron.

	POUVOIR THERMOELECTRIQUE en phase solide (μV/K)		
T(K)	PERRON S_1	Ce travail S_2	$S_2 - S_1$
623	229	215,1	-13,9
643	232	223,0	-9
673	239	231,0	-8
683	238	231,1	-6,9

Tableau 2 : Pouvoir thermoélectrique du Tellure solide comparé à celui de Perron.

A l'état solide, l'écart est plus important. Il diminue au fur et à mesure que l'on s'approche de la fusion. Il est de 14 µV/K à 623 K pour un P.T.A de 229 µV/K et de 7 µV/K à 683 K pour un P.T.A de 242 µV/K. (A noter que les valeurs en question sont tirées des graphes et sont de ce fait moins précises que les mesures elles-mêmes).

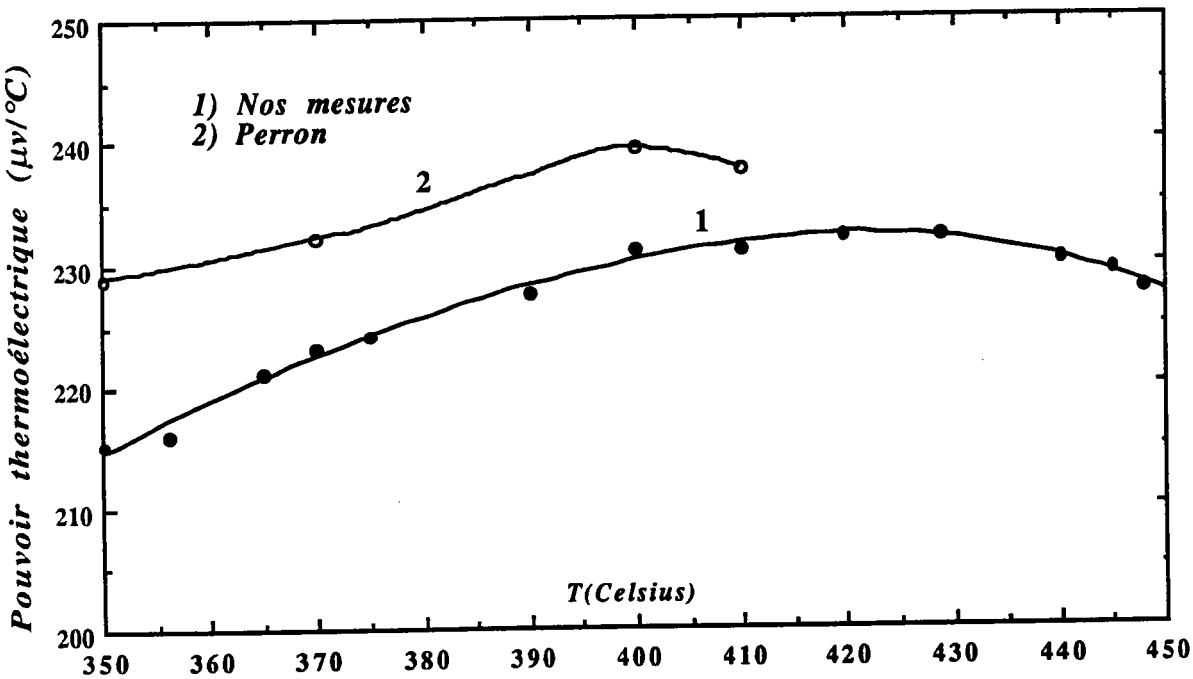


Figure 2 : Pouvoir thermoélectrique du Tellure en phase solide comparé aux travaux de Perron.

V - 4 - POUVOIR THERMOELECTRIQUE D'ALLIAGES Si-Te

Les résultats obtenus lors de la mesure du pouvoir thermoélectrique d'alliages Si-Te sont représentés sur la figure 3 en fonction de T et sur la figure 4 en fonction de 1000/T (T est la température absolue en Kelvin). La température du liquidus est indiquée par une flèche.

Le pouvoir thermoélectrique de tous les alliages est positif et diminue lorsque la température augmente. A une température donnée, le pouvoir thermoélectrique croît avec la concentration en silicium. A basse température, il peut atteindre des valeurs relativement importantes pour les alliages riches en silicium.

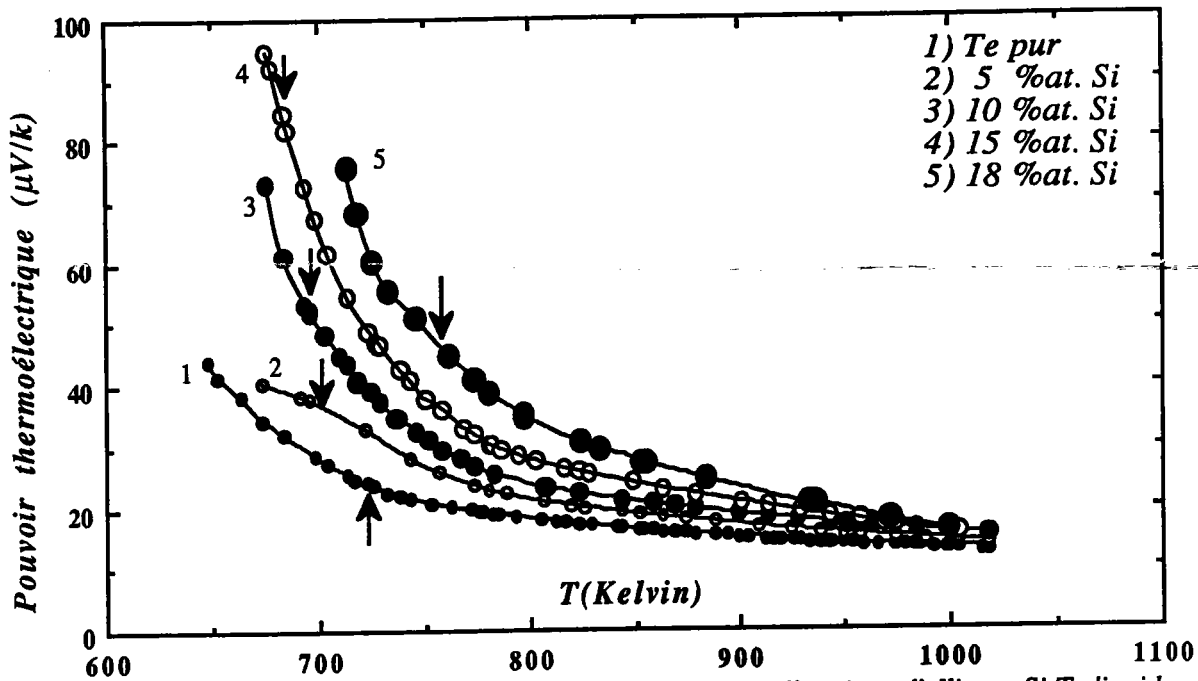


Figure 3 : Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique d'alliages Si-Te liquides. (les flèches indiquent le point de fusion)

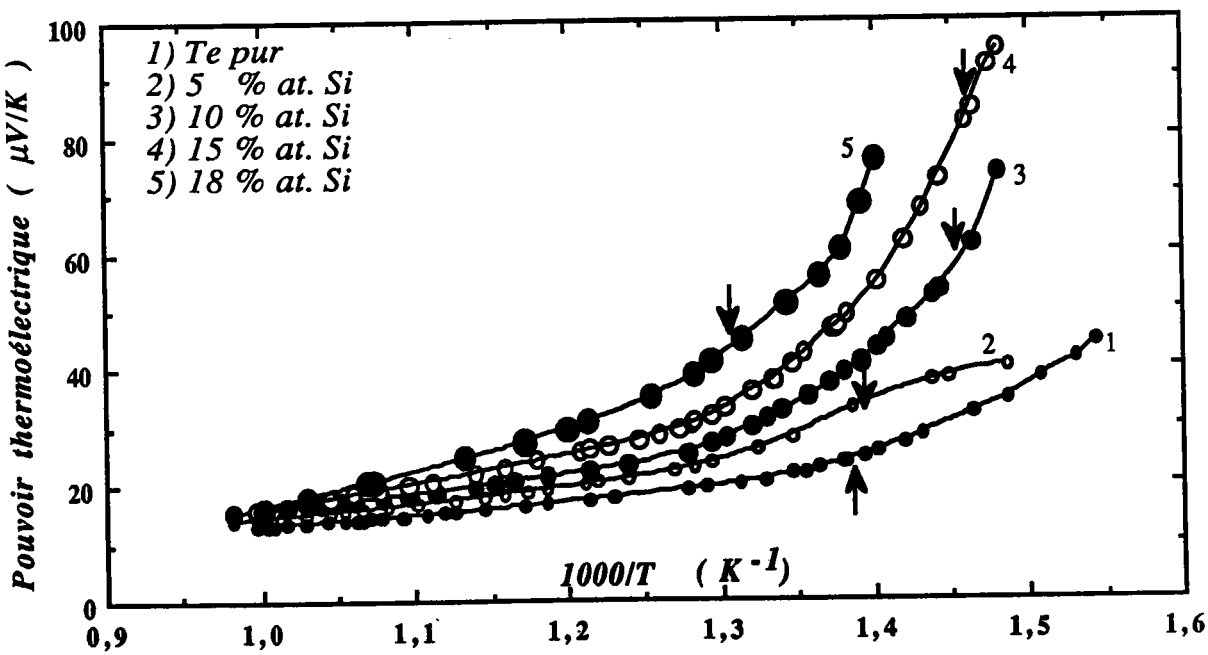


Figure 4 : Pouvoir thermoélectrique d'alliages Si-Te liquides en fonction de la température (1000/T) pour différentes compositions en Si.(les flèches indiquent le point de fusion)

A proximité du point de fusion, le pouvoir thermoélectrique de tous les alliages est relativement grand (100 µV/K environ) et positif, ceci implique que le transport par les trous est prépondérant.

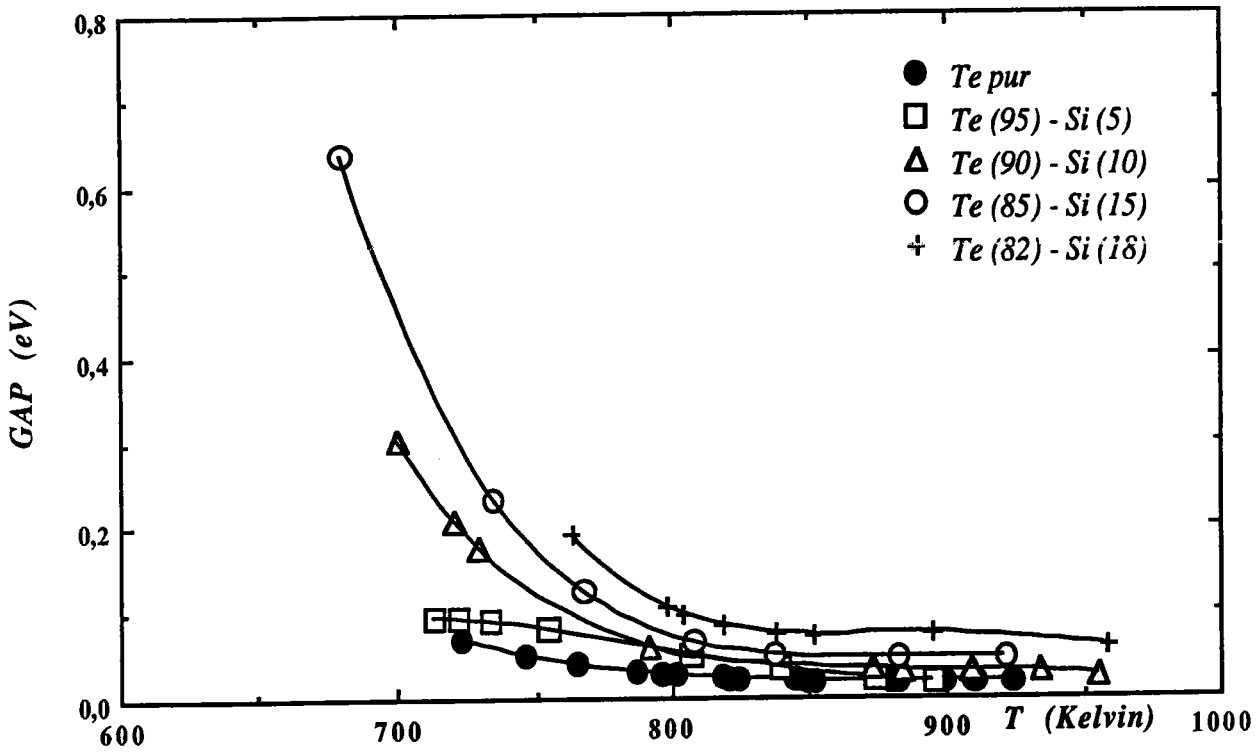


Figure 5 : Dépendance en température du gap d'énergie déduit du pouvoir thermoélectrique des alliages Si-Te

Pour un semiconducteur liquide, le pouvoir thermoélectrique absolu est donné approximativement par :

$$S = \frac{k}{e} \left[\frac{E_0}{kT} - \frac{\gamma}{k} + 1 \right]$$

Si E_0 et γ sont constants, ceci implique que le pouvoir thermoélectrique varie linéairement en fonction de 1/T. Ceci n'est pas réalisé ; le gap (extrapolé à 0 Kelvin) et le coefficient γ dépendent en conséquence de la température.

Nous avons déterminé pour chaque compositions les coefficients de polynômes de degré quatre passant au plus près des points expérimentaux de la figure 4. En les dérivant, nous obtenons le gap en fonction de la température représenté sur la figure 5.

Cette courbe montre comme pour la résistivité, que le gap se ferme progressivement avec la température. Néanmoins, les valeurs numériques sont inférieures à celles déduites de la résistivité. Ce phénomène à été expliqué par Hurst et Davies [57] qui avaient déjà constaté que l'énergie d'activation déduite d'un tracé log σ en fonction de 1/T donnait des valeurs supérieures à celles observées dans le solide.

Ceci ne signifie pas que le gap est plus important à l'état liquide, au contraire il est plus faible, et la grande valeur de E_0 implique simplement qu'il se ferme plus rapidement à l'état liquide comme représenté sur la figure ci-dessous.

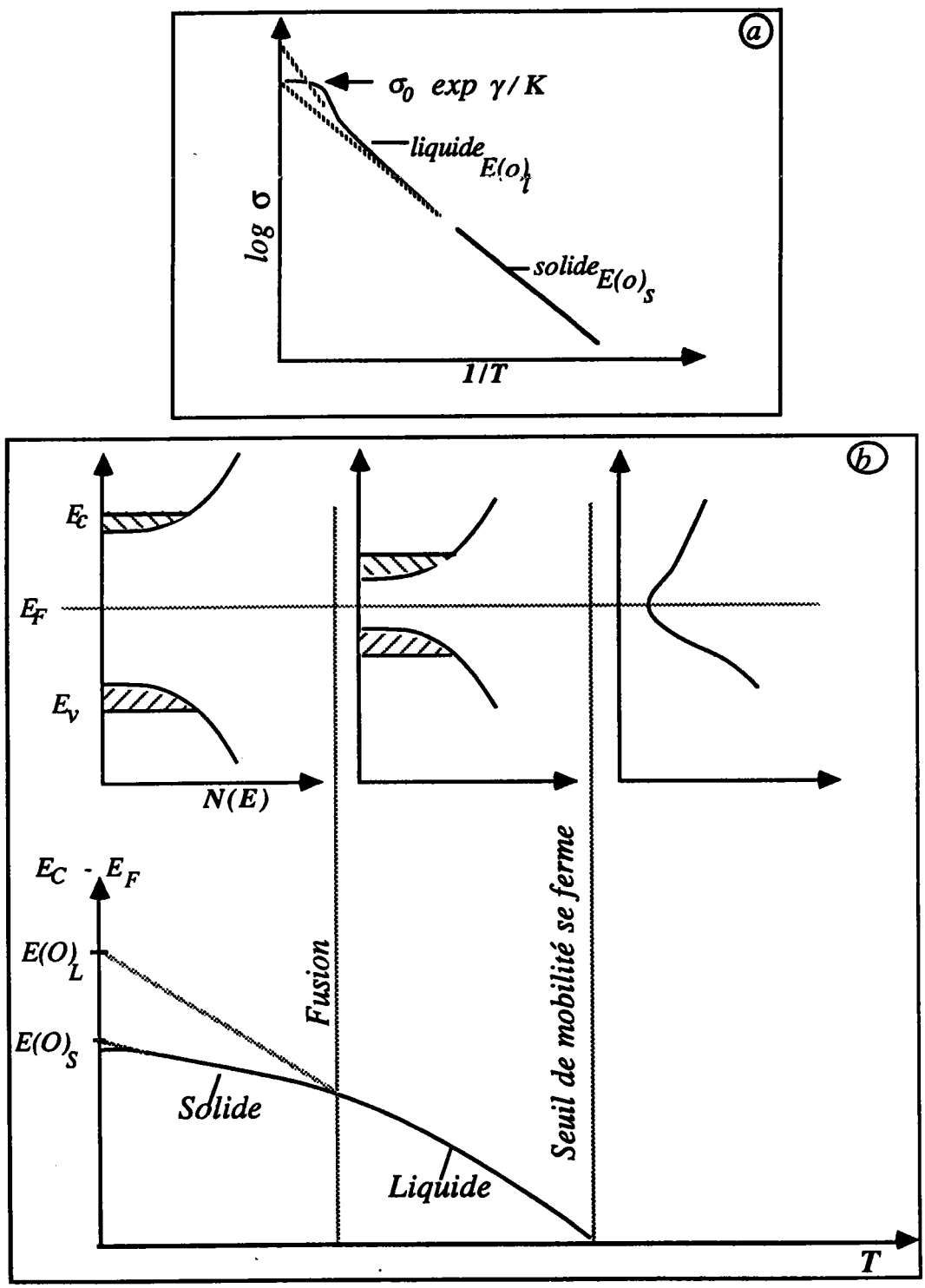


Figure a : Variation de la température de la conductivité des matériaux amorphes se comportant comme semiconducteur dans les états liquides et solides.

Figure b : Variation de la température de (Ec ,Ev), correspondant au changement de la densité d'état (d'après Hurst et Davies).

CHAPITRE VI

SYSTEME Mn-In

RESISTIVITE

VI - 1- RESISTIVITE DE L'INDIUM LIQUIDE

La résistivité de l'indium liquide, a été mesurée depuis son point de fusion (156°C) jusqu'à 1100°C.

Nos mesures comparées à celles de Takeuchi et Ikeda [58], Gasser [36] et Davies [59] sont en excellent accord (figure1). Les valeurs obtenues par la méthode sans électrodes utilisée par Roll et Motz [61], sont supérieures aux nôtres de 2,5 % à 300°C et de 4 % à 1000°C.

La résistivité de l'indium croît linéairement avec la température et l'ajustement par un polynôme du premier degré nous donne l'équation :

$$\rho(T_C) = aT_C + b$$

avec $a = 2{,}4002\ 10^{-2}\ \mu\Omega.cm/°C$

$b = 28{,}508\ \mu\Omega.cm$

$r = 1{,}000$

r est le coefficient de correlation et T_C la température en °C.

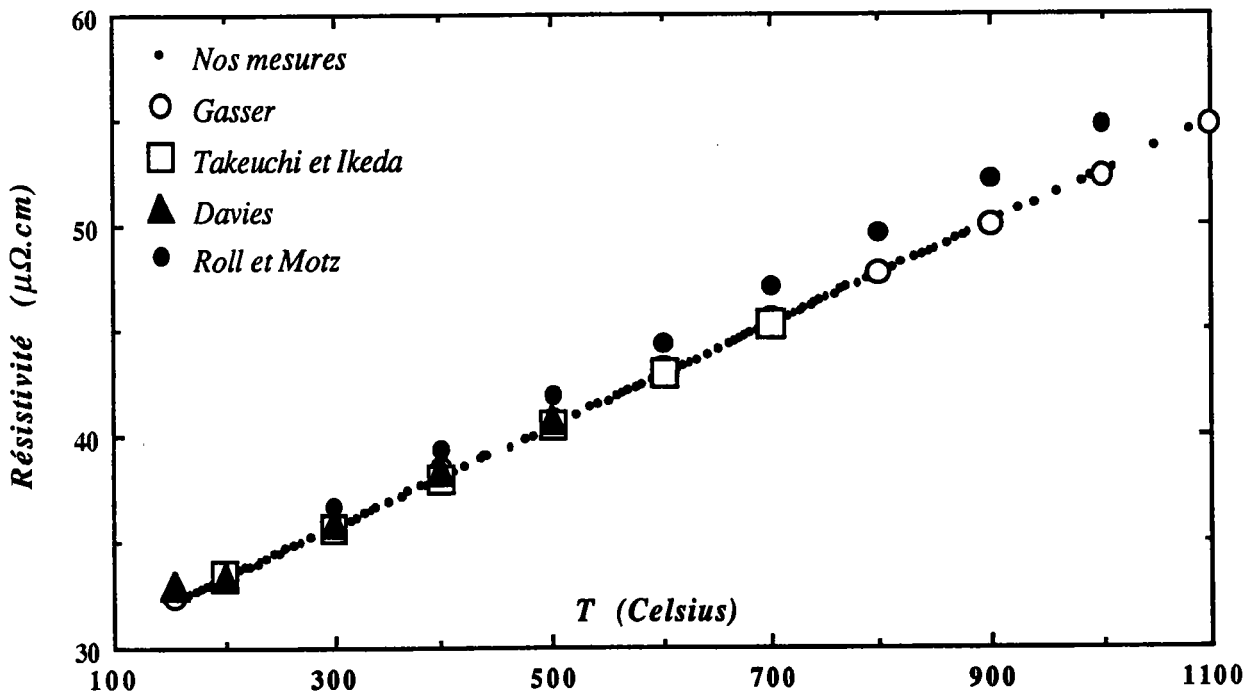


Figure 1 : Dépendance en température de la résistivité de l'indium liquide comparée à d'autres auteurs

Le calcul de la résistivité de l'indium grâce à différentes fonctions d'interférence et modèles de potentiel (O.M.P, E.C.P, P.I.P, S.M.P) a été fait par Gasser.

Dans le présent travail, nous avons calculé la résistivité de l'indium à partir du modèle non local d'Animalu à écrantage local T.M.M.P aussi utilisable dans le cas des métaux de transition.

Un autre calcul de la résistivité a été réalisé en utilisant la formule de Ziman étendue avec les déphasages de Waseda pour le manganèse et pour l'indium.

Sur la figure 2, nous avons reporté nos résultats expérimentaux et calculés. Ces résultats sont voisins des données expérimentales, néanmoins le coefficient de température est mieux représenté avec le potentiel T.M.M.P . Pour ce potentiel, l'écart obtenu à 300°C est de l'ordre de 1,36 μΩ.cm pour une résistivité de 35,45 μΩ.cm. Il s'annule pour une température voisine de 600°C. A cette température les résistivités obtenues à partir des déphasages de Waseda, du modèle T.M.M.P ou de l'expérience sont trés voisines.

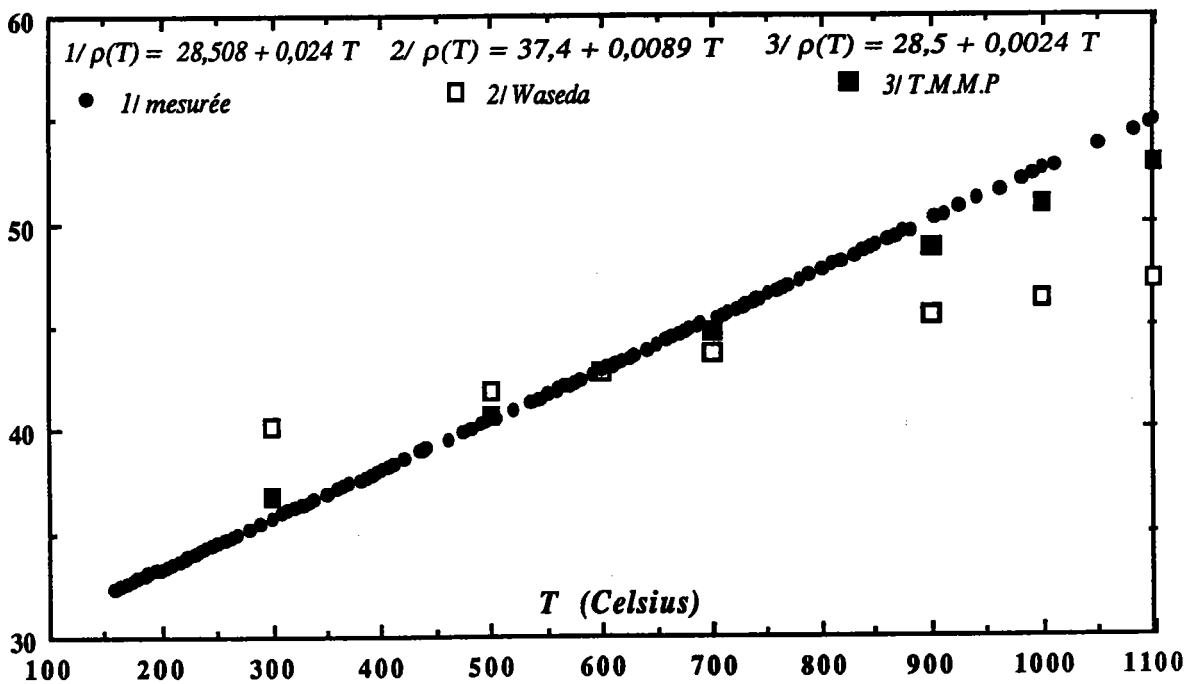


Figure 2 : Dépendance en température de la résistivité de l'indium liquide, mesurée(1) et calculée à partir des déphasages de Waseda (2) et du potentiel T.M.M.P(3)

VI - 2 - RESISTIVITE DE L'ALLIAGE Mn-In

Les mesures ont été réalisées dans les cellules en quartz décrites dans le chapitre II. Les résultats obtenus sur les alliages Mn-In en phase liquide sont donnés en fonction de la température. Sur la figure 3 pour x = 0 - 5 - 10 - 15 et 20 % at Mn et sur la figure 4 pour x =30 - 40 - 50 - 60 et 70 % at. Mn.

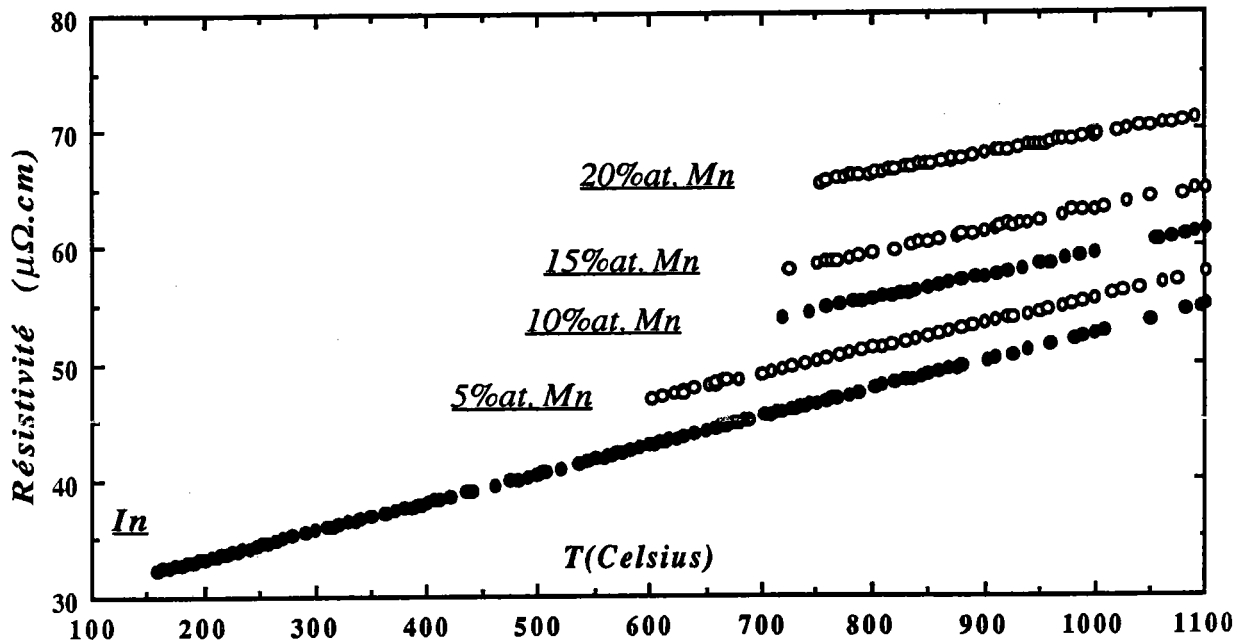


Figure 3 : Dépendance en température de la résistivité d'alliages Mn-In liquides pour des compositions en Mn de 0 à 20at.%

La zone de température s'étend depuis le point de fusion jusqu'à 1200°C environ. Nous remarquons que la pente des résistivités est positive et devient nulle à 40 % Mn, puis change de signe et devient négative au delà de 40 % Mn.

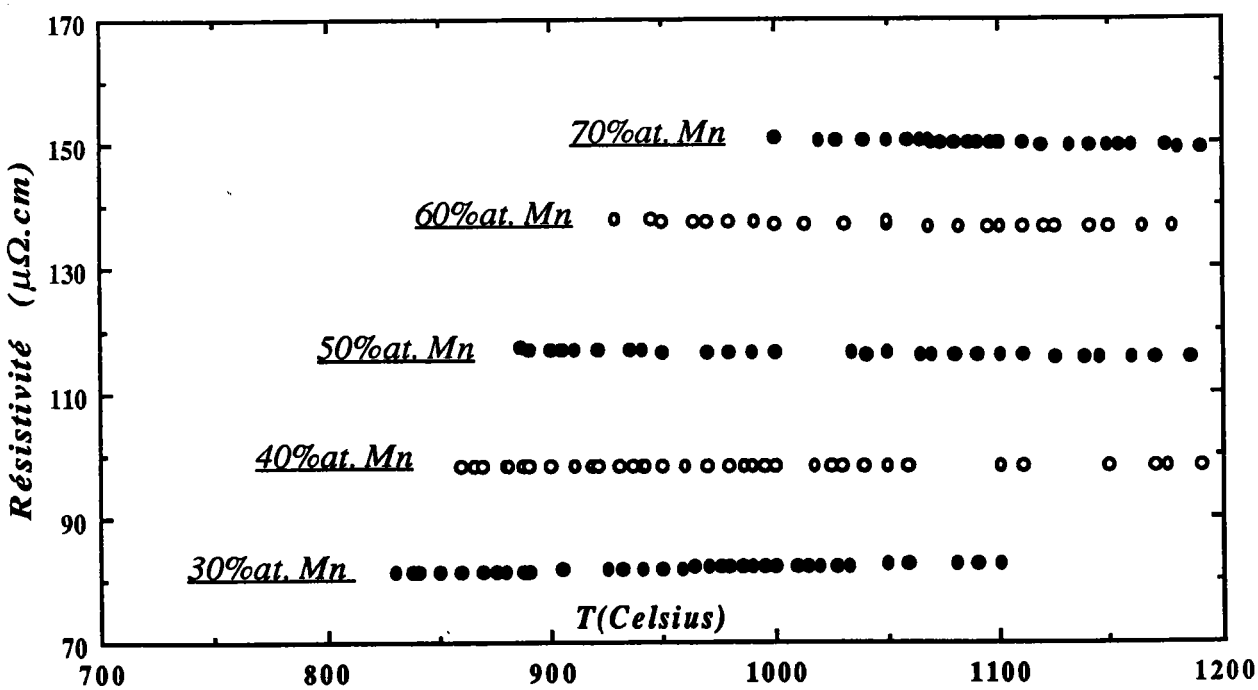


Figure 4 : Dépendance en température de la résistivité d'alliages Mn-In liquides pour des compositions de 30 à 70 at.% Mn

La dépendance en température de la résistivité d'alliages Mn-In est fournie par les équations :

$$In \Leftrightarrow \rho(T_C) = 2{,}40\ 10^{-2}\ T_C + 28{,}51$$

$$In_{95} - Mn_5 \Leftrightarrow \rho(T_C) = 2{,}16\ 10^{-2}\ T_C + 33{,}94$$

$$In_{90} - Mn_{10} \Leftrightarrow \rho(T_C) = 1{,}98\ 10^{-2}\ T_C + 39{,}60$$

$$In_{85} - Mn_{15} \Leftrightarrow \rho(T_C) = 1{,}90\ 10^{-2}\ T_C + 44{,}15$$

$$In_{80} - Mn_{20} \Leftrightarrow \rho(T_C) = 1{,}61\ 10^{-2}\ T_C + 53{,}41$$

$$In_{70} - Mn_{30} \Leftrightarrow \rho(T_C) = 6{,}07\ 10^{-3}\ T_C + 76{,}11$$

$$In_{60} - Mn_{40} \Leftrightarrow \rho(T_C) = -3{,}03\ 10^{-6}\ T_C + 98{,}19$$

$$In_{50} - Mn_{50} \Leftrightarrow \rho(T_C) = -5{,}19\ 10^{-3}\ T_C + 121{,}68$$

$$In_{40} - Mn_{60} \Leftrightarrow \rho(T_C) = -5{,}01\ 10^{-3}\ T_C + 142{,}34$$

$$In_{30} - Mn_{70} \Leftrightarrow \rho(T_C) = -8{,}43\ 10^{-3}\ T_C + 159{,}24$$

Nous avons représenté, sur la figure 5, l'isotherme à 1100°C de la résistivité d'alliages liquides Mn-In conjointement à celles calculées par le modèle de potentiel T.M.M.P et à partir des déphasages de Waseda. Le modèle T.M.M.P représente mieux l'expérience, en particulier pour les alliages riches en indium.

Dans le cas des alliages riches en manganèse, la résistivité calculée à partir des déphasages de Waseda, croît rapidement et les valeurs obtenues sont situées au dessus des nôtres.

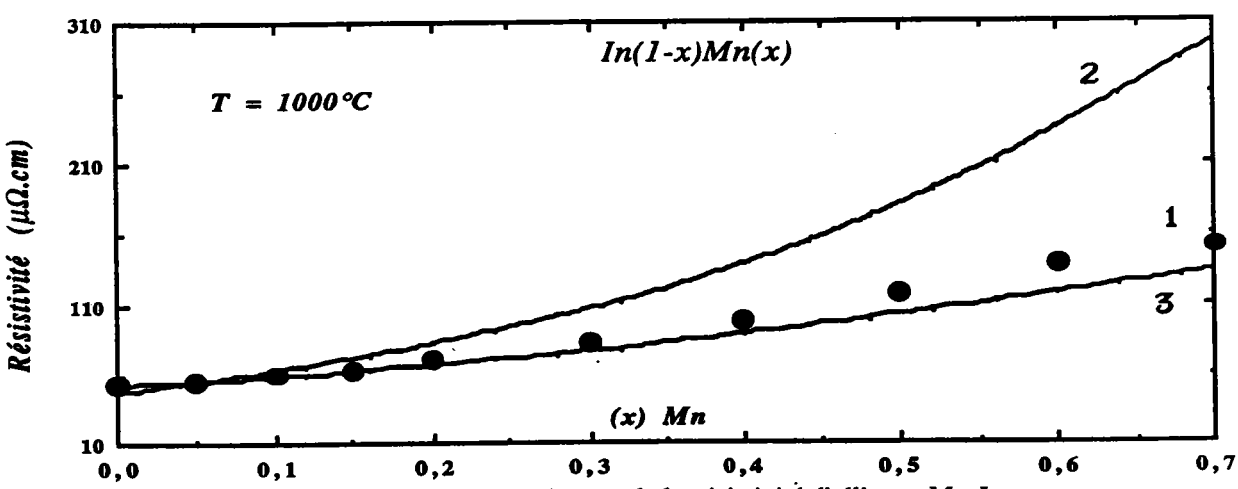


Figure 5 : Isotherme de la résistivité d'alliages Mn-In
1/ mesurée
et calculée à partir:
2/ des déphasages de Waseda
3/ du potentiel T.M.M.P

Sur la figure 6, nous avons représenté le coefficient de température de la résistivité d'alliages liquides (Mn-In). Le modèle de potentiel T.M.M.P est en bon accord.
La différence est importante et est aisément expliquée. En effet, les déphasages sont fonction de l'énergie et de ce fait varient avec la concentration.

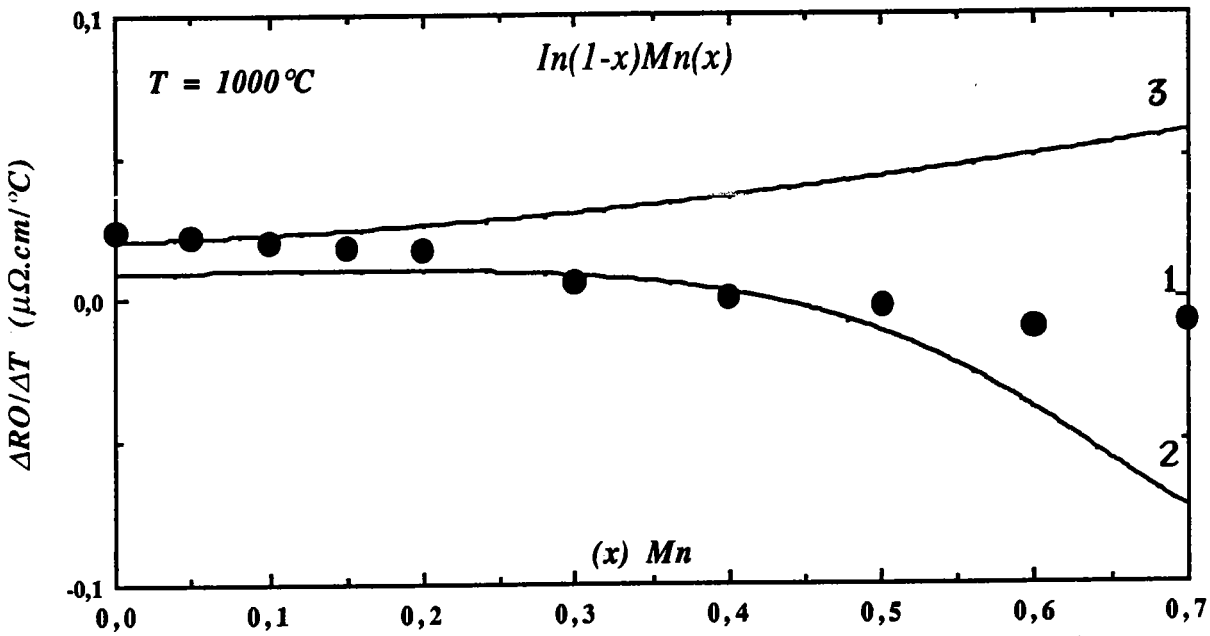


Figure 6 : Coefficient de température de la résistivité d'alliages Mn-In
1/ mesurée
et calculée à partir:
2/ des déphasages de Waseda
3/ du potentiel T.M.M.P

Les métaux de transition présentent un déphasage η_2 qui varie trés rapidement avec l'énergie [60]. La même explication vaut pour le potentiel d'Animalu, mais joue dans le sens inverse. Ce phénomène n'est pas pris en compte dans nos calculs.

POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU

VI - 3 - POUVOIR THERMOELECTRIQUE DE L'INDIUM LIQUIDE

Le pouvoir thermoélectrique de l'indium a été mesuré dans des cellules en verre de silice fondue depuis son point de fusion jusqu'à 1100 °C.

Pour la mesure, le métal de référence est le tungstène, les températures sont obtenues à partir de thermocouples en Ni-Cr / Ni-Al. Les pouvoirs thermoélectriques absolus du tungstène, du nickel chrome et du nickel allié ont été étalonnés à partir du P.T.A du platine indiqué par Roberts.

L'indium utilisé a une pureté de 99,999 %. Une analyse fournie par le fabriquant indique la présence de quelques impuretés métalliques de concentrations inférieures ou égales à 1 p.p.m. La variation du pouvoir thermoélectrique S en fonction de la température est bien représentée par une loi linéaire :

$$S(T_C) = aT_C + b$$

où T_C *est la température en °C,* $a = -2{,}82\ 10^{-3}\ \mu V\ °C^{-2}$; $b = -0{,}394\ \mu V\ °C^{-1}$.

La comparaison de nos résultats avec d'autres auteurs est possible. Sur la figure 1 nous avons représenté la dépendance en température du P.T.A de l'indium conjointement à ceux de Bath (1982) et Cusack [61].

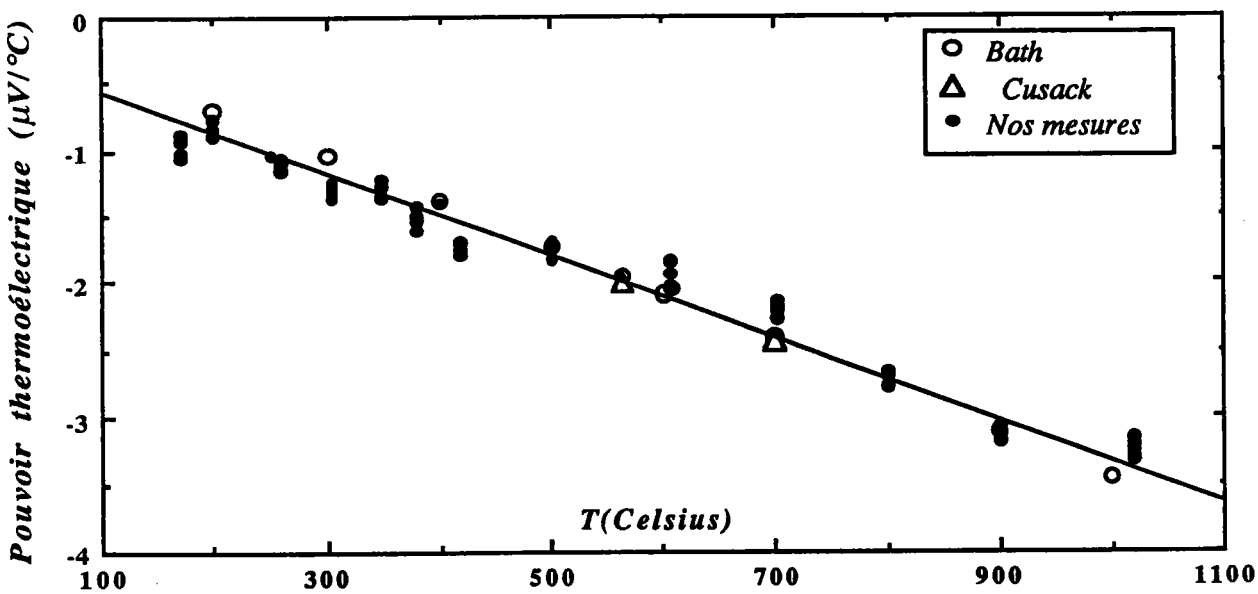


Figure 1 : Pouvoir thermoélectrique absolu de l'Indium comparé à celui d'autres auteurs

Nos résultats sont en excellent accord avec les auteurs cités ci-dessus sur tout le domaine de température étudié. Signalons que les mesures de Cusack ont été effectuées par la méthode des grandes différences de température avec le cuivre comme métal de référence.

Nous avons calculé le pouvoir thermoélectrique de l'indium avec le modèle de potentiel non local d'Animalu T.M.M.P et à partir des déphasages de Waseda, les résultats sont reportés sur la figure 2.

Il est bien connu que l'interprétation du pouvoir thermoélectrique absolu est délicate dans la mesure où il est difficile de prendre en compte le terme de dépendance en énergie. Ce terme a été négligé. L'accord peut néanmoins être considéré comme relativement satisfaisant.

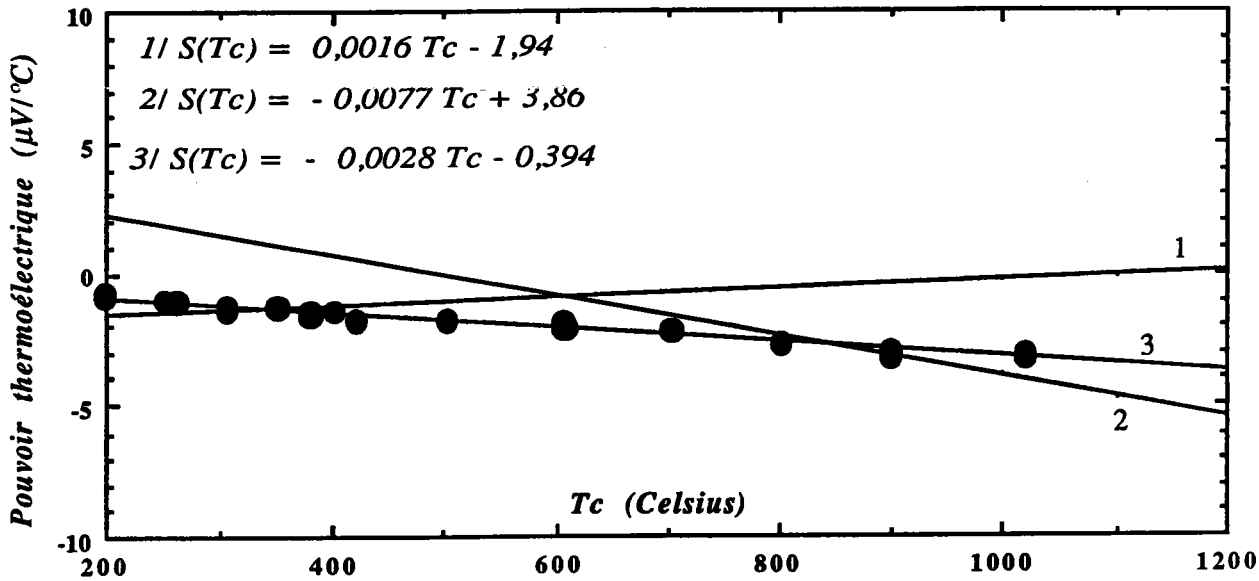


Figure 2 : Pouvoir thermoélectrique de l'Indium liquide , mesuré (3) et calculé à partir des déphasages de Waseda (1) et du modèle de potentiel T.M.M.P(2)

Les résultats obtenus à partir des déphasages sont proches de la valeur expérimentale, mais le coefficient de température est de signe inverse.

Le pouvoir thermoélectrique absolu calculé à partir du potentiel T.M.M.P. est plus éloigné (au point de fusion) de l'expérience, mais le coefficient de température est de même signe. Les P.T.A. expérimentaux et théoriques se croisent vers 900°C.

Une amélioration des calculs pourraît être obtenue à condition de prendre en compte la structure expérimentale et le terme de dépendance en énergie.

VI - 4 - POUVOIR THERMOELECTRIQUE D'ALLIAGES LIQUIDES Mn-In

Il n'existe que très peu de données expérimentales sur le P.T.A d'alliages entre métaux de transition et polyvalents en particulier pour le système Mn-In qui a été étudié par Gasser jusqu'à une concentration de 40 % en manganèse. D'autres résultats concernant les alliages dilués ont été déterminés par Tamaki et Cusack [62] pour les systèmes Sn-Fe, Sn-Ni et Sn-Co jusqu'à 6 % atomique du métal de transition ; par Enderby et Howe [63] pour Al-Ni (jusqu'à 4 % atomique Ni); Sn-Ni (jusqu'à 4 % atomique Sn). Des alliages concentrés à base d'étain ont été étudiés par Zimmerman [64] : Sn-Fe (jusqu'à 45 % atomique Fe) ; Sn-Ni (jusqu'à 50 % atomique Ni) ; Sn-Co (jusqu'à 35% atomique Co).

Nous avons déterminé le pouvoir thermoélectrique absolu d'alliages Mn-In jusqu'à une teneur de 70 % at. Mn à 1100°C. Les résultats obtenus pour les alliages allant de 0 à 30 % at. du métal de transition, sont représentés sur la figure 3 et de 40 à 70 % at. Mn sur la figure 4.

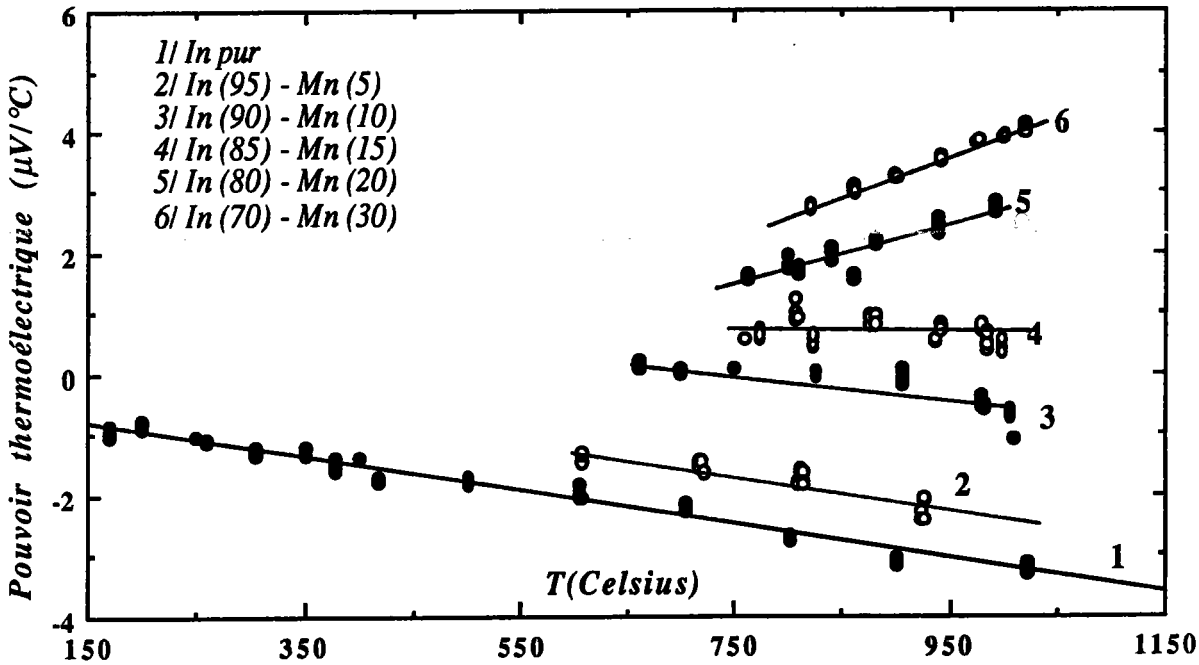


Figure 3 : Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique d'alliages Mn-In de 0 à 30 % at. Mn

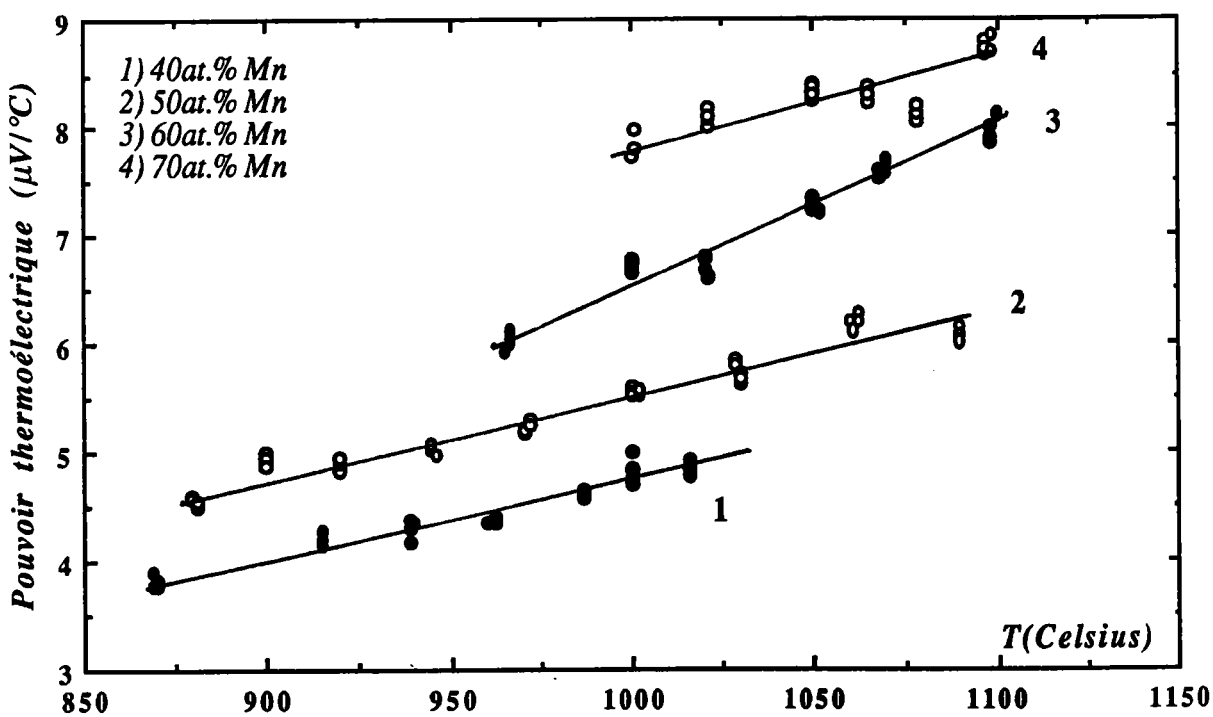


Figure 4 : Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique d'alliages Mn-In de 40 à 70 % at. Mn

Les mesures sont représentées par des lois linéaires et fournies par les équations :

$$In\ pur \quad \Leftrightarrow S(T_C) = -2{,}82\ 10^{-3} T_C - 0.39$$

$$In_{95} - Mn_5 \quad \Leftrightarrow S(T_C) = -2{,}51\ 10^{-3} T_C + 0.25$$

$$In_{90} - Mn_{10} \Leftrightarrow S(T_C) = -2{,}06\ 10^{-3} T_C + 1.57$$

$$In_{85} - Mn_{15} \Leftrightarrow S(T_C) = -0{,}55\ 10^{-3} T_C + 1.17$$

$$In_{80} - Mn_{20} \Leftrightarrow S(T_C) = 5{,}07\ 10^{-3} T_C - 2.34$$

$$In_{70} - Mn_{30} \Leftrightarrow S(T_C) = 6{,}47\ 10^{-3} T_C - 2.53$$

$$In_{60} - Mn_{40} \Leftrightarrow S(T_C) = 7{,}10\ 10^{-3} T_C - 2.35$$

$$In_{50} - Mn_{50} \Leftrightarrow S(T_C) = 7{,}54\ 10^{-3} T_C - 2.01$$

$$In_{40} - Mn_{60} \Leftrightarrow S(T_C) = 14{,}4\ 10^{-3} T_C - 7{,}84$$

$$In_{30} - Mn_{70} \Leftrightarrow S(T_C) = 7{,}15\ 10^{-3} T_C + 0.74$$

Nous avons calculé le pouvoir thermoélectrique de Mn-In à partir du potentiel T.M.M.P et des déphasages de Waseda. Les résultats obtenus pour l'isotherme à 1100°C ainsi que pour le coefficient de température sont reportés respectivement sur les figures 5 et 6.

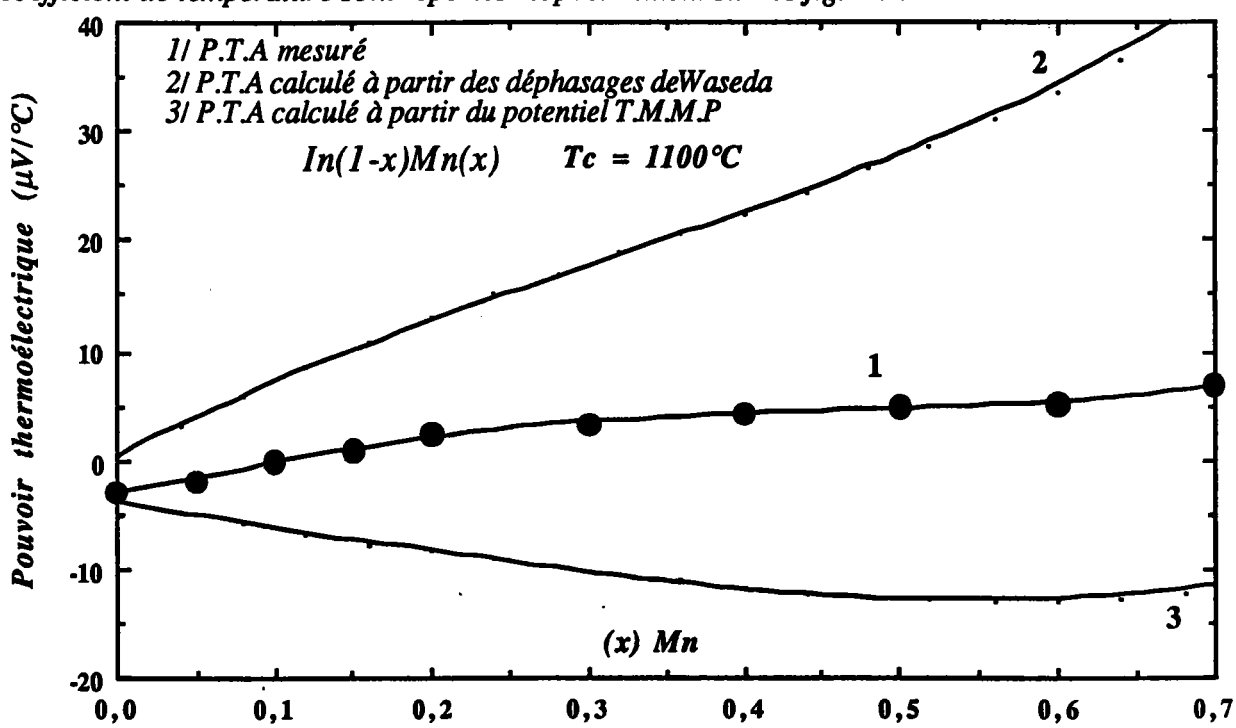


Figure 5 : Isotherme du pouvoir thermoélectrique des alliages Mn-In, mesuré et calculé.

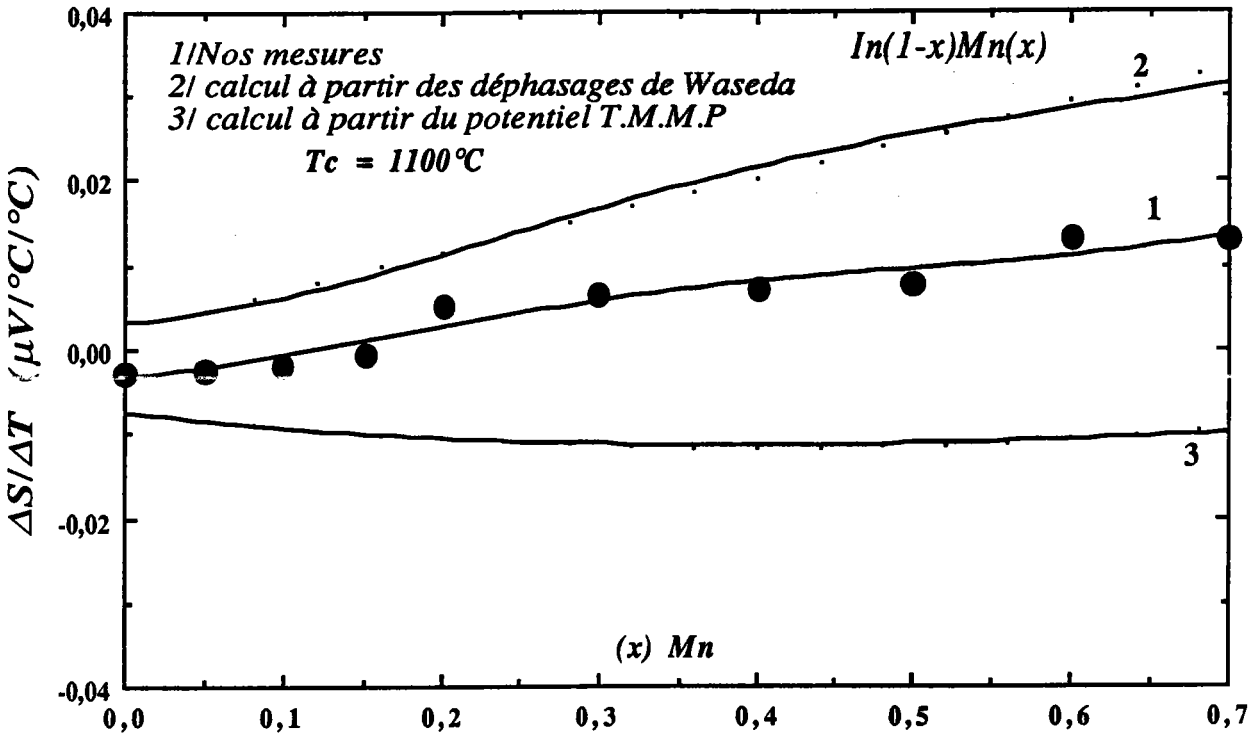


Figure 6 : Coefficient de température du pouvoir thermoélectrique des alliages Mn-In, mesuré et calculé.

Le pouvoir thermoélectrique mesuré croît avec la concentration en Mn contrairement à celui calculé par le T.M.M.P où les valeurs obtenues sont plus faibles et diminuent au fur et à mesure que l'alliage s'enrichit en manganèse. L'accord entre expérience et théorie est très médiocre. Il n'existe pas à ce jour (à notre connaissance) de calcul de pouvoir thermoélectrique absolu d'alliages où la dépendance en énergie en fonction de la concentration a été prise en compte, à part le calcul effectué auparavant au laboratoire pour le système cuivre-plomb. Nous ne disposions pas des données nécessaires pour effectuer ce calcul dans le cas du système étudié.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à l'étude expérimentale et à l'interprétation d'alliages métalliques et de composées semi-conducteurs à l'état liquide.

L'étude expérimentale a été effectuée au moyen de deux dispositifs expérimentaux : la cellule étanche en silice, et la cellule ouverte en alumine sous boîte à gants.

L'originalité du travail a consisté à étendre les mesures, essentiellement de pouvoir thermoélectrique absolu, à l'état solide de façon à déterminer de manière précise la différence de pouvoir thermoélectrique absolu entre l'état solide et liquide au point de fusion. Ceci a été réalisé pour le système Sn-Bi. Nous avons mis en évidence un comportement anormal du coefficient de température de la résistivité qui passe dans un domaine restreint de concentration, d'une valeur voisine de celle du bismuth pur, à une valeur voisine de celle de l'étain pur. Cette transition n'est pas expliquée dans le cadre de la théorie de Faber-Ziman en utilisant des fonctions d'interférence partielles de sphères dures. Des expériences de diffraction de neutrons seraient susceptibles de montrer (comme cela a été le cas pour le système Al-Ge [65]) que ce comportement est dû au déplacement de la limite d'intégration $2k_F$ de l'expression de Faber-Ziman dans l'épaulement des fonctions d'interférence du bismuth et de l'étain.

La résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu d'un alliage métal de transition - polyvalent ont été déterminés. Les expériences ont été rendues délicates du fait du point de fusion élevé du manganèse. Les résultats sont confirmés qualitativement par le calcul en utilisant la formule de Faber-Ziman et les déphasages de Waseda. De manière générale, nous avons pu montrer que la formule de Faber-Ziman étendue (avec les déphasages) donne de meilleurs résultats que l'expression de Faber-Ziman avec le modèle de pseudopotentiel pour métaux de transition d'Animalu.

Nous nous sommes également intéressé à un composé présentant des caractéristiques semiconductrices à l'état liquide, le système Si-Te. Un problème difficile de ce type de composés est d'obtenir l'énergie d'activation. Nous l'avons déterminée par deux méthodes : à partir de la variation de température de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu. Les résultats ne sont pas concordants, ce qui montre à l'évidence que les modèles utilisés jusqu'ici ne sont pas encore satisfaisants.

Dans le cas des alliages métalliques, nous avons toutes les raisons de penser que le formalisme de Faber-Ziman s'applique, pourvu que les "ingrédients" (facteurs de structures partiels et facteurs de forme partiels) soient connus avec suffisamment de précision.

En ce qui concerne les semiconducteurs liquides, l'accord n'est pour le moment que qualitatif.

REFERENCES

[1] ***Tavernier J. et Calecki D.*** *; Introduction aux phénomènes de transport linéaires dans les semiconducteurs ; Editeur : Masson et Cie.*

[2] ***Ziman J.M.*** *; Phil. Mag. 6 (1961) 1013.*

[3] ***Faber T.E.*** *; Theory of liquid metals (1972) Cambridge at the university press.*

[4] ***Ziman J.M.*** *; Adv. Phys. 13 (1964) 89.*

[5] ***Pines D.*** *; The many Body Problem (1961) Editeur : Benjamin, New-York.*

[6] ***Nozières P.*** *; Le Problème à N corps (1963) Editeur Dunod Paris.*

[7] ***Harrison W.A.*** *; Pseudopotentials in the Theory of metal (1966) Editeur : Benjamin inc. New-York.*

[8] ***Philips J.C. et Kleinman L.*** *; Phys. Rev. 116 (1959) 287.*

[9] ***Heine V. et Weaire D.*** *; Solid State Physics Vol. 24 (1970) (Academic press, New-York et London).*

[10] ***Hafner J.*** *; Phys. Rev. B 15 (1977) 617.*

[11] ***Ashcroft N.W.*** *; Phys. Lett. 23 (1966) 48.*

[12] ***Abarenkov I.V. et Heine V.*** *; Phil. Mag. 12 (1965) 529.*

[13] ***Heine V. et Abarenkov I.V.*** *; Phil. Mag. 9 (1964) 451.*

[14] ***Shaw R.W.*** *; Phys. Rev. B5 (1972) 4742.*

[15] ***Bradley C.C., Faber T.E., Wilson E.G., Ziman J.M.*** *; Phil. Mag. 7 (1962) 865.*

[16] ***Waseda Y.*** *; The Structure of non-crystalline Materials (1980) Editeur : Mc Graw Hill int. Book company.*

[17] ***March N.H.*** *; Liquid Metals. Inst. Ser. Monogr. in National Philosophy. Vol. 15 (1968) Editeur : Ter Haar D. Pergamon Press.*

[18] ***Ashcroft N.W. et Lekner J.*** *; Phys. Rev. 145 (1966) 83.*

[19] ***Percus J.D. et Yevick G.W.*** *; Phys. Rev. 110 (1958) 1.*

[20] ***Wertheim M.S.*** *; Phys. Letters 10 (1963) 321.*

[21] ***Thiele E.*** *; J. Chem. Phys. 39 (1963) 474.*

[22] ***Gopala, Rao R.V. et Murthy A.K.*** *; Phys. Letters 51 A (1975) 3.*

[23] ***Silbert M. et Young W.H.*** *; Phys. Letters 58 A (1976) 469.*

[24] ***Cummings P.T.*** *; J. Phys. F : Metal Phys. 9 (1979) 1477.*

[25] ***Bretonnet J.L.*** *; Thèse d'Etat (1982) Metz.*

[26] ***Messiah A.*** *; Mécanique Quantique (1964) Editeur : Dunod, Paris.*

[27] ***Herman F.C. et Skilmann*** *; Atomic Structure Calculations Editeur Prentice Hall New-Jersey (1963).*

[28] ***Faber T.E. et Ziman J.M.*** *; Phil. Mag. 11 (1965) 153.*

[29] ***Bletry J.*** *; Thèse d'Etat (1979), Grenoble.*

[30] **Ashcroft N.W. et Langreth D.C.** ; *Phys. Rev.* 156 *(1967) 685.*
[31] **Bhatia A.B. et Thorton D.E.** ; *Phys. Rev. B* 2 *(1970) 3004.*
[32] **Ehrbürger F. et Dolle** ; *Revue de Physique appliquée* 7 *(1972) 139.*
[33] **Mayoufi M.** ; *Thèse (1985) Université de Metz.*
[34] **Kreichgauer et Jaeger** ; *Ann. Phys.* 47 *(1892) 513.*
[35] **Barnard R.D.** ; *Thermoelectricity in metals and alloys London : Taylor et Francis LTD (1972).*
[36] **Gasser J.G.** ; *Thèse d'Etat (1982) Metz.*
[37] **Mera Y., Kita Y. et Adachi A.** ; *Tech. Rep. Osaka Univ.* 22 *(1972) 445.*
[38] **Pokorny M. et Aström H.V.** ; *J. Phys. F* 6 *(1976) 559.*
[39] **Gasser J.G.** ; *Thèse d'Etat (1982) Metz.*
[40] **Roll A. et Motz H.** ; *Z. metallk.* 48 *(1957) 272.*
[41] **Endo H. et Takeuchi S.** ; *Trans. J. I. M.* 3 *(1962) 30.*
[42] **Animalu A.O.E. et Heine V.** ; *Phil. Mag.* 12 *(1965) 1249.*
[43] **Dreirach O.** ; **Evans R. et Güntherodt H.** ; *J. Phys. F* 2 *(1972) 709.*
[44] **Bath et al** ; *Paramètres de déphasage*
[45] **Ohno S. et Tamaki S.** ; *J. Phys. Soc. Jap.* 38 *(1975) 538.*
[46] **Ballentine I.E. et Huberman M.** ; *J. phys. C* 10 *(1977) 4991.*
[47] **Marwaha A.S., Cusack N.E.** ; *Phys. Lett.* 22 *(1966) 556.*
[48] **Tougas R.** ; *Phys. Chem. Liquids* 2 *(1970) 13.*
[49] **Bianchin R.** ; *Mémoire d'ingénieur C.N.A.M. (1981) Metz.*
[50] **Bath A.** ; *Thèse d'Etat (1983) Metz.*
[51] **Favier J.C.**; *Thèse d'Etat (1977) Grenoble.*
[52] **Chaïb C.**; *Thèse de Doctorat (1987) Metz.*
[53] **Perron J.C.** ; *Thèse d'Etat (1969) Paris.*
[54] **Dong Nyung Lee et Lichter B.** ; *Mat. Sci. Eng.* 51 *(1981) 213.*
[55] **Cabane B. et Friedel J.** ; *J. Physique* 32 *(1971) 73.*
[56] **Mott N.F. et Davis E.A.** ; *Electronic processes in non-crystalline Materials (1971) édité par Clarendon-Press, Oxford.*
[57] **Hurst C.H. et Davis E.A.** ; *Journal of non crystalline Solids* 8-10 *(1972) 316-320.*
[58] **Takeuchi S. et Ikeda S.** ; *Nippon Kinzoku Gakkaishi* 32 *(1968) 607.*
[59] **Davis E.A. et Leach J.S.L.** ; *Phys. Chem. Liq.* 2 *(1970) 1.*
[60] **Waseda Y** ; *The structure of non crystalline materials (1980) Editeur Mc Grax Hill. Int. book company (page 205).*
[61] **Cusack N.E.** ; *Phys. Lett.* 22 *(1966) 556.*
[62] **Tamaki S. et Cusack N.E.** ; *Phys. Lett.* 41A *(1972) 41.*
[63] **Enderby J.E. et Howe R.A.** ; *2ème conf. int. sur les propriétés des métaux liquides, Tokyo (1972) édité par S. Takeuchi, Taylor et Francis Ltd (1973) 283.*
[64] **Zimmerman A.** ; *J. Phys. Colloque* 35 *(1974) C4-343.*
[65] **Gasser J.G. , Mayoufi.M and Belissent-Funel M.C.** ; *J. Phys. Condens. Matter 1 (1989) 2409 - 2425*

I - DEFINITION DES VARIABLES ET DES CONSTANTES UTILISEES

A - les constantes fondamentales :

1 - π :

$\pi = 3.141592654$

2 - ***la masse de l'électron m :***

$m = 9.109389754\ 10^{-31}\ kg$

3 - ***Le quantum de moment cinétique $\hbar$:***

Sa formule est :

$\hbar = h / 2\pi$

h étant la constante de Planck, $\hbar$ est donc également une constante.

$\hbar = 1.0545726663\ 10^{-34}\ J.s$

4 - ***La vitesse de la lumière c :***

$c = 2.99792458\ 10^{8}\ m / s$

5 - ***Le nombre d'Avogadro N :***

$N = 6.0221367\ 10^{23}$

6 - ***La constante de Boltzman k_B :***

$k_B = 1.38065812\ 10^{-23}\ J.K^{-1}$

7 - ***La charge de l'électron e :***

C'est la charge électrique (et négative) que porte un électron.

$e = 1.6021773349\ 10^{-19}$ *Coulomb*

8 - ***La constante de Rydberg R :***

$R = 2.179874113\ 10^{-18}$ *joule*

Cette constante permet de convertir l'énergie en Rydberg en U.S.I.

9 - ***Le premier rayon de l'atome de Bohr a_0 :***

$a_0 = 5.2917724924\ 10^{-11}\ m$

B - Les constantes et variables caractéristiques d'un corps :

1 - La masse atomique M :

C'est la masse d'une mole d'atomes ou d'une mole d'ions. Elle s'exprime en Kg.

2 - La valence Z :

C'est le nombre d'électrons de conduction pouvant être libérés par un atome du métal étudié.

3 - Le diamètre de sphères dures σ :

Pour les calculs, nous assimilerons les atomes à des "sphères dures" dont nous calculerons le diamètre :

$$\sigma = \left(\frac{6 \cdot \eta}{\pi \cdot \Omega_0} \right)^{1/3}$$

où η est le rapport du volume occupé par les sphères dures sur le volume total.

4 - Le volume atomique Ω_0 :

Il correspond au volume occupé par un atome du métal en question.

Il s'exprime donc en m^3 (par atome), et sa formule est :

$$\Omega_0 = \frac{\text{masse atomique}}{\text{nombre d'Avogadro x densité}}$$

5 - Le nombre d'ondes de Fermi k_F :

k_F correspond au rayon de la sphère de Fermi. Son expression est :

$$k_F = \left(\frac{3 \cdot \pi^2 \cdot Z}{\Omega_0} \right)^{1/3}$$

Ce qui a été, c'est ce qui sera,
et ce qui s'est fait, c'est ce qui se fera,
il n'y a rien de nouveau sous le soleil.
S'il est une chose dont on dise ;
vois ceci, c'est nouveau !
Cette chose existait déjà dans les siècles
qui nous ont précédés.
On ne se souvient pas de ce qui est
arrivé ; et ce qui arrivera dans la suite
ne laissera pas de souvenir chez ceux
qui vivront plus tard.