

Contribution à l'étude des propriétés de transport électronique de métaux et d'alliages métalliques à l'état liquide et solide au voisinage du point de fusion

Naïma Benazzi

▶ **To cite this version:**

Naïma Benazzi. Contribution à l'étude des propriétés de transport électronique de métaux et d'alliages métalliques à l'état liquide et solide au voisinage du point de fusion. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1991. Français. NNT : 1991METZ019S . tel-01775943

HAL Id: tel-01775943
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775943

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

VB 74034

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES LIQUIDES ET DES INTERFACES

THESE

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ
N° inv. 19910405
Cote SIMz 91/19
Loc Magasin

présentée et soutenue publiquement à
L'UNIVERSITÉ DE METZ

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ
SPECIALITE : GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE

par
Naïma BENAZZI

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE DE METAUX ET D'ALLIAGES METALLIQUES A L'ETAT LIQUIDE ET SOLIDE AU VOISINAGE DU POINT DE FUSION

Soutenue le 29 novembre 1991, devant la commission d'examen

Président :

M. R. KLEIM	Professeur (rapporteur)	Université de METZ

Examinateurs :

M.A. BRUSON	Maître de conférences (rapporteur)	Université de NANCY 1
M.M. CERTIER	Professeur	Université de METZ
M.M. COMERA	Ingénieur	CEA . GRENOBLE
M.J.G. GASSER	Professeur (directeur de thèse)	Université de METZ
M.C.REGNAUT	Professeur	Université de CRETEIL

JE DEDIE CETTE THESE.....

A la mémoire de mon père :

Nulle dédicace ne saurait refléter mon admiration et ma profonde reconnaissance

Que Dieu lui accorde paix et clémence

A ma mère et ma providence :

Par tes tendres encouragements et tes innombrables sacrifices, tu as su créer le climat affectueux propice à la poursuite de mes études.

Je te dédie ce travail expression de ma profonde affection. Que Dieu te garde

A mes frères et sœurs :

Vous avez tout fait pour moi, vous m'avez comblé d'affection, vous m'avez entouré de votre aide matérielle et morale pendant les moments les plus difficiles de ma vie.

Vos sacrifices pour moi sont innombrables et je ne saurais les oublier.

Vous trouverez ici l'expression de mon affection et ma grande reconnaissance.

A mes adorables neveux Hicham, Hind, M.Khalil et Sanae :

Les moments passés auprès de vous m'ont comblé de bonheur. Que Dieu vous préserve.

A tous mes amis et en particulier Siham, Zoulikha, Yamina, Rajaa, Haifa et Nabila :

En souvenir des années passées ensemble. Je voudrais que vous trouviez ici l'expression sincère de mon amitié.

A tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS .....

A Monsieur R. Kleim, Professeur à l'Université de Metz et Premier Directeur du Laboratoire de physique des liquides métalliques

Permettez-moi, à l'occasion de cette soutenance de vous manifester toute mon admiration pour vos qualités humaines et professionnelles, votre dynamisme et votre gentillesse.
Je vous remercie profondément de l'honneur que vous m'avez fait en m'accueillant dans ce laboratoire et en acceptant de siéger à mon jury de thèse.

A Monsieur J.G. Gasser, Professeur à l'Université de Metz et Directeur du Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces

Vous m'avez accueilli avec sympathie et bienveillance, vous avez bien voulu me conseiller et m'aider dans la réalisation de ce travail.
Qu'il me soit permis de vous exprimer ma gratitude et ma profonde reconnaissance.
Soyez assuré de mon profond respect. Que votre droiture et votre compétence me servent d'exemple pour continuer mon chemin dans la recherche, qui ne fait que commencer.

A Monsieur M. Certier, Professeur à l'Université de Metz et Directeur du Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique du Solide

Avec beaucoup de bienveillance et malgré vos nombreuses obligations professionnelles, vous avez accepté de juger ce travail. Veuillez trouver ici l'expression de ma vive admiration et ma profonde reconnaissance.

A Monsieur A. Bruson, Maître de conférences à l'Université Nancy I

Avec beaucoup de gentillesse et de sympathie, vous avez accepté de juger ce travail. Je vous exprime à cette occasion ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements.

A Monsieur C. Regnaut, Professeur à l'Université de Créteil

Qu'il me soit permis de vous exprimer toute ma gratitude d'avoir accepté , malgré vos multiples tâches , d'honorer de votre présence ce jury de thèse.

A Monsieur M. Comera, Ingénieur au CEA de Grenoble

Vous m'avez fait le grand honneur en participant à la commission d'examen de cette thèse, je vous prie de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde gratitude .

A Monsieur P. Contamin, Ingénieur au CEA de Grenoble

Il m'est très agréable de vous témoigner mon admiration et ma profonde gratitude. En vous remerciant pour l'intérêt que vous apportez à ce travail.

A Monsieur H. Halim Docteur de l'Université de Metz

Je ne saurais oublier ton aide précieuse et ton soutien moral qui ne m'ont jamais fait défaut. Je voudrais que tu trouves ici l'expression sincère de mon amitié.

A Monsieur P. Terzieff, Maître de Conférences à l'Université de Vienne

Je tiens à vous exprimer mes sincères remerciements pour les nombreuses discussions que nous avons eues et l'ambiance sympathique que vous avez créée au laboratoire lors de vos séjours de collaboration.

A Monsieur J.L. Bretonnet, Professeur à l'Université de Metz et Monsieur J. Auchet, Maître de Conférences

Je voudrais vous témoigner ma reconnaissance et ma gratitude pour vos conseils précieux que je ne saurais oublier.

A Monsieur J.J. Schaal, Directeur de l'Institut Universitaire de Technologie

Veuillez accepter mes remerciements et ma profonde reconnaissance pour la confiance que vous m'avez fait en m'accordant d'enseigner dans votre établissement.

A Monsieur et Madame Muller

Vous étiez toujours présents aux moments difficiles, vous m'avez écouté et conseillé sans peine, ni relâche. Je ne saurais oublier votre aide et votre soutien moral qui ne m'ont jamais fait défaut.

A Monsieur T. Sauder ainsi qu'à tout le personnel du département de Mesures Physiques de l'I.U.T.

Il m'est agréable de vous témoigner toute ma gratitude pour votre gentillesse et votre sympathie.

A Monsieur J.C. Humbert, Technicien du Laboratoire

Je vous remercie sincèrement pour l'aide précieuse que vous m'avez toujours apporté et l'ambiance sympathique que vous créez au laboratoire. Je voudrais que vous trouviez ici l'expression de ma grande reconnaissance.

A Mademoiselle N. Nocera

Tu as bien voulu assurer la frappe de ce mémoire. Sa forme finale te dois beaucoup. Je t'en remercie et je voudrais que tu trouves ici l'expression sincère de mon amitié.

A Tous mes collègues en particulier Benabdellah, Beyouni, Chaïb, Elbakkali, ElGuemmaz, Jakse, Lutz, Saadeddine, Vinckel, Wax et Zahir

Je vous remercie tous pour l'aide précieuse que vous m'avez toujours apporté et je vous souhaite une grande réussite.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : ASPECTS THEORIQUES

1. Introduction 4
2. Régime de faible diffusion et de forte diffusion 4
3. Résistivité et pouvoir thermoélectrique dans le régime de faible diffusion 5
4. Calcul du temps de relaxation 8
5. Méthode des pseudopotentiels 10
6. Factorisation des éléments de matrice 13
7. Matrice t 16
8. Structure 17

CHAPITRE II :
TECHNIQUES DE MESURE DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE

1. Introduction 22
2. Méthodes de mesure 23
3. Principe de la mesure électrique 23
4. Cellules de mesure 26
5. Détermination de la constante de cellule 28
6. Dispositif de vide 28
7. Description du four 30
8. Mesures des températures 32
9. Préparation de l'échantillon 32
10. Déroulement de l'expérience 33

CHAPITRE III :
RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE

1. Introduction 35
2. Rappel théorique 35
3. Anomalie de la dépendance en concentration de la résistivité des alliages liquides nickel-antimoine 37
4. Résistivité des alliages germanium-nickel à l'état liquide 42
5. Conclusion 46

CHAPITRE IV :

ETUDE EXPERIMENTALE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU

	Introduction	50
A.	Les phénomènes thermoélectriques	51
B.	Méthode d'étalonnage des thermocouples	61
C.	Le pouvoir thermoélectrique absolu	64
D.	Dispositifs expérimentaux	71

CHAPITRE V :

RESULTATS EXPERIMENTAUX DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE

1.	Introduction	84
2.	Résultats du pouvoir thermoélectrique absolu du germanium pur	84
2.	Résultats du germanium dopé au gallium	85
4.	Résultats expérimentaux du germanium au voisinage du point de fusion	89
5.	Conclusion	91

CHAPITRE VI :

CONDUCTIBILITE THERMIQUE DES METAUX ET ALLIAGES METALLIQUES

1.	Historique	93
2.	Détermination expérimentale du nombre de Lorenz	94
3.	Détermination expérimentale de la conductivité thermique	95
4.	Interprétation	100
5.	Calcul de la conductivité thermique	103

CONCLUSION GENERALE 127

INTRODUCTION GENERALE

Depuis les travaux de ***Sommerfeld*** en 1920, l'image la plus répandue d'un métal liquide est celle d'un ensemble d'ions immergés dans un nuage d'électrons libres. La distribution et le mouvement des ions et des électrons déterminent l'ensemble des propriétés du métal.

La compréhension de l'état liquide est restée pendant longtemps en retard par rapport à celle de l'état solide et de l'état gazeux. La raison de ce retard réside dans le fait que les liquides n'ont ni la structure géométrique périodique des solides ni le désordre parfait du gaz. De ce fait, ils ne peuvent être traités ni par les méthodes géométriques de la cristallographie ni par les méthodes purement statistiques utilisées pour les gaz. Cependant pendant les trois dernières décades, de grands progrès ont été faits dans le domaine théorique (1) (2) et des techniques expérimentales ont été développées pour permettre de mieux appréhender l'état liquide.

Les mesures des propriétés de transport électronique des métaux et alliages métalliques à l'état liquide ont été stimulées par les travaux de ***Ziman*** (1961) (3) et de ***Faber*** et ***Ziman*** (1965) (4) qui ont élaboré une théorie de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique résultant de la conjugaison de la théorie électronique des métaux et de la structure atomique des liquides.

Les travaux du Laboratoire de physique des Liquides métalliques de l'Université de Metz ont débuté en 1971 sous la direction de Monsieur le Professeur ***Kleim***.

Ces recherches ont été orientées, en particulier, vers les propriétés de transport électronique : résistivité, pouvoir thermoélectrique absolu et propriétés optiques en relation avec le désordre structural.

Le travail présenté dans cette thèse a pour but de contribuer à l'étude des propriétés de transport électronique de métaux et d'alliages métalliques liquides :

Dans le premier chapitre, nous rappelons la théorie de ***Ziman*** qui permet de déterminer les propriétés de transport électronique.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons le dispositif expérimental de mesure de la résistivité électrique.

Les résultats expérimentaux, concernant la résistivité électrique des alliages antimoine -nickel et germanium-nickel, et leur interprétation, dans le cadre du formalisme de ***Faber -Ziman***, sont présentés au troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est réservé à la description des techniques et des dispositifs expérimentaux de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu.

Les résultats de mesure de pouvoir thermoélectrique absolu, du germanium au voisinage du point de fusion ainsi que ceux des alliages germanium-gallium dilués à l'état liquide, sont présentés au cinquième chapitre

Au sixième chapitre, nous présentons une étude bibliographique de quelques méthodes expérimentales de mesures de la conductivité thermique et nous discutons quelques résultats significatifs. Nous indiquerons les précisions expérimentales que l'on s'attend à avoir. Nous discuterons de la validité de la loi de ***Wiedemann-Franz***. Des termes correctifs seront introduits et évalués. Nous présenterons des résultats de conductivité thermique (en fonction de la température et de la concentration) obtenus soit à partir des coefficients de transport mesurés, soit à partir de ceux calculés dans le cadre de la théorie de ***Faber -Ziman*** avec un formalisme de type "ab initio" ou "first principles".

REFERENCES

(1) ***R.D Barnard.*** Thermoelectricity in metals and alloys (Taylor & Francis LTD, London, 1972)

(2) ***T.E Faber***, An Introduction to the theory of Liquid Metals (Cambridge University Press, London, 1972)

(3) ***J.M Ziman***, Phil. Mag. 6, (1965) 1013

(4) ***T.E Faber, J.M Ziman***, Phil. Mag. 11, (1965) 153

CHAPITRE 1

PROPRIETES
DE TRANSPORT ELECTRONIQUE
DANS LE DOMAINE METALLIQUE

ASPECTS THEORIQUES

1 - INTRODUCTION

Les porteurs de charge 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 électronique".

Les propriétés de transport électronique des métaux liquides ne sont pas très différentes de celles des solides aux températures comparables. Elles sont néanmoins plus difficiles à calculer car le désordre topologique des ions impose d'abandonner le concept des zones de ***Brillouin*** et de ce fait la représentation dans l'espace réciproque n'est en principe plus possible. Néanmoins, si l'on peut imaginer qu'un reste d'invariance translationelle peut encore être observé, les vecteurs de l'espace réciproque seront encore utilisés comme nombres quantiques avec un certain degré d'approximation. La puissance de cette analogie dépendra évidemment du degré de ressemblance qui pourra exister entre le système désordonné et le cristal ordonné. De ce point de vue, l'environnement immédiat de chaque atome dans la phase métallique liquide n'est après tout pas très différent de celui d'un cristal régulier de même densité moyenne.

2 - REGIME DE FAIBLE DIFFUSION ET DE FORTE DIFFUSION

Les matériaux liquides sont classés selon leurs propriétés électriques. La limite entre les deux régimes de faible et de forte diffusion est plus ou moins bien définie [1.1]. Dans cette présentation, nous nous référons au classement donné par ***Mott*** et ***Davis*** [1.2].

2 . a) Régime de faible diffusion ou régime métallique

Le libre parcours moyen est nettement supérieur à la distance moyenne entre deux atomes voisins. Le modèle des électrons presque libres de ***Ziman*** est applicable : on sépare les électrons de cœur, des électrons de conduction qui sont faiblement liés et sont seuls responsables des propriétés caractéristiques de l'état métallique. Les fonctions d'onde des électrons de conduction ont un comportement proche de celui d'ondes planes et la densité d'états est du type électrons libres ($N(E) \alpha E^{1/2}$).

La diffusion électron-ion est décrite dans le cadre de l'approximation de ***Born*** à l'aide du concept de pseudopotentiel. La théorie de ***Faber*** et ***Ziman*** est bien adaptée pour des conducteurs liquides dont la résistivité électrique reste inférieure à 100 μΩ . cm environ. Cette valeur limite peut être étendue à 300 μΩ . cm dans le cas de semi-métaux et des métaux de transition avec un degré supplémentaire d'approximation. Le potentiel est plus profond mais la diffusion reste faible. On utilise dans ce cas la formule de ***Faber-Ziman*** étendue avec une matrice t exprimée en fonction des déphasages.

2 . b) Régime de forte diffusion

L'interaction électron-ion est plus forte et ne peut plus être traitée en perturbation. Le libre parcours moyen des électrons, déduit de la théorie des électrons libres, est inférieur ou à peu prés égal à la distance interatomique moyenne. Dès qu'on s'éloigne du régime métallique, nous ne disposons plus de théorie de portée aussi générale qui permette une interprétation quantitative.

3 - RESISTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE DANS LE REGIME DE FAIBLE DIFFUSION

Nous allons relier les grandeurs expérimentales σ, S et K (respectivement conductibilité électrique, pouvoir thermoélectrique absolu, conductibilité thermique) à la théorie microscopique du transport électronique dans les métaux et les alliages métalliques.

3 - 1 - Fonction de distribution des électrons en présence d'un champ électrique et d'un gradient de température : équation de Boltzmann

Les coefficients de transport s'expriment à l'aide de la fonction de distribution f qu'il "suffit" en principe de connaître. Elle obéit à l'équation de transport de ***Boltzmann***, discutée dans de nombreux ouvrages [1-3], [1-4], [1-5], et qui s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{r} \cdot \overrightarrow{\nabla}_{\vec{r}} f + \vec{k} \cdot \overrightarrow{\nabla}_{\vec{k}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} \qquad (1 - 1)$$

f représente la probabilité d'occupation des états électroniques. L'équation (1 - 1) traduit la conservation de la matière dans l'espace des phases.

L'équation de ***Boltzmann*** peut être linéarisée moyennant les hypothèses suivantes :

1 - Le champ extérieur doit être faible

2 - Le potentiel dû au champ extérieur doit varier en fonction des coordonnées d'espace uniquement.

3 - On peut écrire :

$$f = f^0 + g \qquad (1 - 2)$$

où g est petit devant la distribution à l'équilibre f^0 :

$$f^0 = \left[\exp\left(\frac{E - \mu(\vec{r}, t)}{k_B T} \right) + 1 \right]^{-1} \qquad (1 - 3)$$

μ est le potentiel électrochimique en présence d'un champ extérieur, k_B est la constante de ***Boltzmann***, T est la température absolue.

- Lorsqu'on perturbe le système, les collisions le ramènent à l'équilibre avec une constante de temps τ appelée temps de relaxation :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{f - f^0}{\tau} = -\frac{g}{\tau} \qquad (1 - 4)$$

L'équation de ***Boltzmann*** linéarisée s'écrit :

$$\left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \vec{v}_{\vec{k}} \left[-\frac{(E - \mu_e)}{T} \overrightarrow{\nabla_r T} + e \left(\vec{\varepsilon} - \frac{\overrightarrow{\nabla_{\vec{r}} \mu_e}}{e} \right) \right] = -\frac{g}{\tau} \qquad (1 - 5)$$

μ_e est le potentiel chimique à l'équilibre et on a :

$$\mu = \mu_e + e\,\phi_{ext} \qquad (1 - 6)$$

ϕ_{ext} est le potentiel extérieur appliqué.

3 - 2 - Coefficient de transport

La densité du courant s'écrit :

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v}_k \cdot f(\vec{k}, \vec{r}, t)\, d^3k \qquad (1 - 7)$$

En utilisant la relation (1 - 2), on obtient :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v_k} f^0 \, d^3k + \frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v_k} g \, d^3k \qquad (1 - 8)$$

f^0 est une fonction paire de $\vec{k}$ et $\vec{v_k}$ est une fonction impaire de $\vec{k}$, ce qui annule la première intégrale de la densité de courant. On arrive à :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v_k} g \, d^3k \qquad (1 - 9)$$

Si la température et le potentiel électrochimique sont uniformes, l'équation de ***Boltzmann*** s'écrit :

$$\left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \vec{v_k} \, e \, \vec{\varepsilon} = -\frac{g}{\tau} \qquad (1 - 10)$$

La densité de courant devient :

$$\vec{J} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau \, . \, \vec{v_k} \, (\vec{v_k} \; \vec{\varepsilon}) \; (-\frac{\partial f^0}{\partial E}) \, d^3k \qquad (1 - 11)$$

Dans la relation précédente, l'intégration dans l'espace des $\vec{k}$ peut-être changée en une intégration sur l'énergie. Sur une surface d'énergie constante (la surface de Fermi), on obtient :

$$\vec{J} = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int_0^{\infty} \int_{SDF} \tau \, \vec{v_k} \, (\vec{v_k} \; \vec{\varepsilon}) \; (-\frac{\partial f^0}{\partial E}) \; dS \; \frac{dE}{v_k} \qquad (1 - 12)$$

Dans la statistique de ***Fermi-Dirac*** on approxime $\left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right)$ à une distribution de ***Dirac***

$$(-\frac{\partial f^0}{\partial E}) \cong \delta (E - \mu_e) \qquad (1 - 13)$$

La relation (1 - 12) se transforme en :

$$\vec{J} = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{SDF} \tau \, \frac{\vec{v_k} \, . \, (\vec{v_k} \, . \, \vec{\varepsilon})}{v_k} \, dS \qquad (1 - 14)$$

Plaçons nous dans un système de coordonnées cartésiennes. Dans le cas d'un liquide isotrope, les trois directions de l'espace sont équivalentes pour la vitesse. Cependant, si on suppose que le champ électrique est dirigé suivant 0x, on a :

$$(\vec{v_k}\ (\vec{v_k}\ .\ \vec{\varepsilon}\,))_{sur\ 0x} = v_{kx}^2\ \varepsilon = \frac{1}{3}\ v_k^2\ \varepsilon \qquad (1\text{-}15)$$

Finalement on arrive à la conductivité électrique qui est définie par :

$$\vec{J} = \sigma\,\vec{\varepsilon} \qquad (1\text{-}16)$$

d'où :

$$\sigma = \frac{e^2}{12\pi^3\,\hbar} \int_{SDF} \tau\ v_k\ dS \qquad (1\text{-}17)$$

L'intégrale étant étendue à toute la surface de ***Fermi.*** Le tenseur σ est réduit à un scalaire.

Le pouvoir thermoélectrique est relié à la conductivité électrique σ (E) par la relation suivante :

$$S = \frac{\pi^2\ k_B^2\ T}{3e}\left\{\frac{\partial\ \ln \sigma\ (E)}{\partial E}\right\}_E \qquad (1\text{-}18)$$

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

$$K = \frac{\pi^2\ k_B^2 T}{3e^2}\ \sigma \qquad (1\text{-}19)$$

Cette loi ne s'applique que si un temps de relaxation ***unique*** peut être défini. Cette relation est intéressante parce qu'elle permet de calculer la conductivité thermique (très difficile à mesurer directement) à partir de la conductivité électrique [voir chapitre VI].

4 - CALCUL DU TEMPS DE RELAXATION

On exprime le terme de collision : $(\partial f / \partial t)_{coll}$ en fonction de la densité de probabilité P $(\vec{k}, \vec{k'})$ par unité de temps pour qu'un électron dans l'état $\vec{k}$ soit diffusé dans l'état $\vec{k'}$ initialement vide.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \frac{\Omega}{8\pi^3}\int [P(\vec{k'}, \vec{k})(f(\vec{k'})(1 - f(\vec{k})) - P(\vec{k}, \vec{k'}) f(\vec{k})(1 - f(\vec{k'}))]\, \overrightarrow{dk'} \qquad (1 - 20)$$

(Ω est le volume de l'échantillon).

$$\text{or,} \quad P(\vec{k}, \vec{k'}) = P(\vec{k'}, \vec{k}) \qquad (1 - 21)$$

puisqu'on ne considère que les collisions élastiques.

La relation (1 - 20) devient :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \frac{\Omega}{8\pi^3}\int P(\vec{k}, \vec{k'})\,[f(\vec{k'}) - f(\vec{k})]\, d^3k' \qquad (1 - 22)$$

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***, d'où l'égalité suivante :

$$k = k' = k_F \qquad (k = |\vec{k}| = \text{norme du vecteur } \vec{k}) \qquad (1 - 23)$$

A l'aide de (1 - 2), le terme de collision s'écrit :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \frac{\Omega}{8\pi^3}\int P(\vec{k}, \vec{k'})\,[g(\vec{k'}) - g(\vec{k})]\, d^3k' \qquad (1 - 24)$$

$$\text{or,} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{g_k}{\tau}$$

$$\text{d'où} \quad \frac{1}{\tau} = \frac{\Omega}{8\pi^3}\int P(\vec{k}, \vec{k'})\,\left(1 - \frac{g(\vec{k'})}{g(\vec{k})}\right) d^3k' \qquad (1 - 25)$$

qui s'écrit finalement compte tenu de (1 - 10) et (1 - 15) :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega}{8\pi^3}\int P(\vec{k}, \vec{k'})\,\left(1 - \frac{k'_x}{k_x}\right) d^3k' \qquad (1 - 26)$$

k'_x et k_x sont les projections des vecteurs $\vec{k'}$ et $\vec{k}$ sur l'axe 0x.

Comme les collisions sont parfaitement élastiques, la probabilité de transition ne dépend que de l'angle de diffusion θ. En utilisant les coordonnées sphériques l'expression (1 - 26) se simplifie :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega}{4\pi^2} \iint P(\theta)\ (1 - \cos\theta)\ \sin\theta\ d\theta\ k'^2\ dk' \qquad (1 - 27)$$

La densité de probabilité de transition par unité de temps peut être donnée par la théorie des perturbations dépendantes du temps. Le temps de relaxation devient alors :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F\, m\, \Omega}{2\pi\, \hbar^3} \int_{\theta=0}^{\pi} |\langle \vec{k'} | W | \vec{k} \rangle|^2 (1 - \cos\theta) \sin\theta\, d\theta \qquad (1 - 28)$$

(m étant la masse de l'électron).

Pour l'intégration sur k', on pose $k = k' = k_F$

Puisque les transitions ne se font qu'entre états k et k' situés sur la sphère de Fermi $\langle \vec{k'} | W | \vec{k} \rangle$ représente l'élément de matrice du potentiel perturbateur W.

L'expression (1 - 28) peut s'écrire en fonction du vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k'} - \vec{k}$:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F\, m\, \Omega}{2\pi^3 \hbar} \int_0^1 8\, |\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle|^2 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \qquad (1 - 29)$$

5 - METHODE DES PSEUDOPOTENTIELS

L'interaction électron-ion est caractérisée par un potentiel coulombien infini au voisinage immédiat de l'ion, ce qui exclut un traitement du problème en perturbation. Pourtant, en déterminant, pour différents métaux liquides, le rapport entre la valeur expérimentale et la valeur calculée du coefficient de ***Hall***, il a été constaté que ce rapport est relativement constant et voisin de 1. Il paraît donc raisonnable d'assimiler les électrons d'un métal liquide à un gaz d'électrons "presque libres".

Cette contradiction apparente entre le comportement réel et le comportement "théorique" d'un électron de conduction au voisinage d'un ion, est levée grâce à l'introduction des pseudopotentiels par ***Phillips*** et ***Kleinmann*** [1 - 4]

On considère l'équation de ***Schrödinger*** à un électron (nous ne rappellerons pas les étapes et les approximations usuelles qui conduisent de l'Hamiltonien total à celui d'un électron, un exposé clair en est donné dans [1 - 5] et [1 -7]).

$$H \mid \psi_k > = E_k \mid \psi_k > \qquad (1 - 30)$$

L'hamiltonien H est la somme des opérateurs énergie cinétique T et énergie potentielle V de l'électron de conduction, dans le champ combiné des ions et des électrons d'écran. La fonction d'onde ψ_k est inconnue, mais on sait qu'elle sera proche d'une onde plane entre les cœurs ioniques et oscillante à l'intérieur des cœurs. Un développement d'une telle fonction d'onde sur la base des ondes planes convient mal à sa représentation. C'est pourquoi, on a recourt à la méthode des ondes planes orthogonalisées. 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 du coeur, ainsi on obtient l'onde plane orthogonalisée. De ce fait, on ajoute au potentiel réel un potentiel répulsif rendant le potentiel total W plus faible. Le "pseudo-potentiel" qui en résulte convient à l'emploi de la théorie de perturbations. Ce qui aboutit à une nouvelle équation de ***Schrödinger*** qui a les mêmes valeurs propres que l'équation (1 - 30) :

$$(T + W) \mid \chi_k > = E_k \mid \chi_k > \qquad (1 - 31)$$

Cette méthode présente l'avantage de permettre une interprétation physique, si l'on introduit le concept des pseudo-atomes (***Ziman*** [1-6]). Le pseudo-atome neutre est constitué d'un ion, comportant le noyau et les électrons du coeur qui y sont fortement liés, entourés d'un écran d'électrons libres, l'ensemble étant contenu dans une sphère excluant tout autre ion.

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

1 - Le potentiel coulombien attractif produit par l'ion, $- Z\ e^2 / r$,

2 - Le potentiel répulsif exercé par les électrons de coeur, conséquence essentielle du principe de ***Pauli***.

3 - Le potentiel additionnel qui est dû à la redistribution des autres électrons de conduction dans le champ des noyaux et de tous les électrons; c'est un potentiel autocohérent.

Généralement, pour clarifier la situation, on traite ensemble les deux premières contributions caractérisant l'interaction électron-ion. Elles forment ce qu'on appelle le "modèle de

potentiel nu" par opposition au "modèle de potentiel écranté" qui contient les trois contributions.

Nous rappelons que dans la théorie de pseudopotentiels comme dans celles des modèles de potentiel, l'idée fondamentale est de remplacer le potentiel ionique du cœur qui très profond par un potentiel faible qui a le même spectre d'états électroniques.

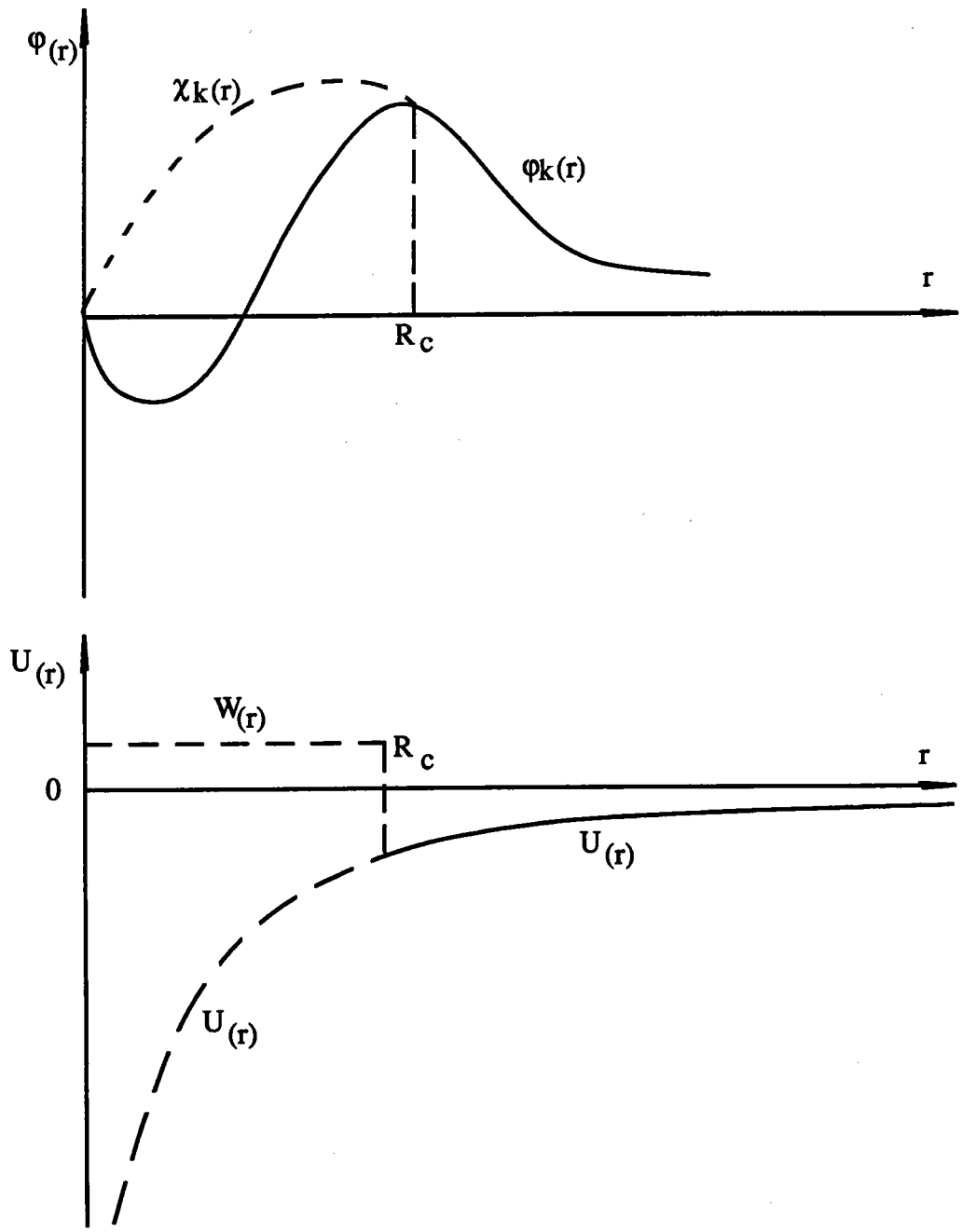


***Figure 1.1** : Représentation de la fonction d'onde et de la pseudofonction d'onde radiale, du potentiel réel et du pseudopotentiel*

6 - FACTORISATION DES ELEMENTS DE MATRICE

Il s'agit de relier le pseudopotentiel aux éléments de matrice nécessaires au calcul de E_k et de χ_k par la théorie des perturbations. Les ions étant localisés au point R_α dans une configuration donnée de l'échantillon de volume Ω_k et contenant N ions, il est admis que le potentiel total $W(\vec{r})$ est la somme sur les pseudo-atomes, des potentiels élémentaires $w(\vec{r})$.

$$W(\vec{r}) = \sum_\alpha w(\vec{r} - \vec{R}_\alpha) \tag{1 - 32}$$

Il est alors possible de factoriser les éléments de matrice définis par :

$$\langle \vec{k}+\vec{q} | W | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{q}).\vec{r}} \sum_\alpha w(\vec{r} - \vec{R}_\alpha)\, e^{i\vec{k}.\vec{r}}\, d^3r \tag{1 - 33}$$

$$= \frac{1}{\Omega} \sum_\alpha e^{-i\vec{q}.\vec{R}_\alpha} \int e^{-i\vec{q}.(\vec{r}-\vec{R}_\alpha)}\, w(\vec{r} - \vec{R}_\alpha)\, d^3r$$

$$= \left[\frac{1}{N} \sum_\alpha e^{-i\vec{q}.\vec{R}\alpha}\right] \left[\frac{N}{\Omega} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{q}).\vec{r}}\, w(\vec{r})\, e^{i\vec{k}.\vec{r}}\, d^3r\right] \tag{1 - 34}$$

Dans l'expression (1 - 34) l'élément de matrice s'écrit sous la forme d'un produit de deux termes :

- Le premier, appelé facteur de structure $S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_\alpha e^{-i\vec{q}.\vec{R}_\alpha}$ ne dépend que de la position des ions.
- Le second $w(\vec{q}) = \frac{N}{\Omega} \int e^{-i\vec{q}.\vec{r}}\, w(\vec{r})\, d^3r$ appelé facteur de forme, est indépendant de la position individuelle des ions. C'est la transformée de ***Fourier*** du potentiel dû à un ion.

Dans la théorie des métaux liquides, on a souvent recours aux carrés des éléments de matrice :

$$\left|\langle \vec{k}+\vec{q} \mid W \mid \vec{k} \rangle\right|^2 = \left|S(\vec{q})\right|^2 \left|w(\vec{q})\right|^2 \tag{1 - 35}$$

$$= \frac{1}{N}\, a(\vec{q})\, \left|w(\vec{q})\right|^2$$

$$\text{où } a(q) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha\beta} e^{i\vec{q}(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)} = N \left|S(\vec{q})\right|^2 \tag{1 - 36}$$

est appelé "fonction d'interférence" dans le cas des corps purs.

* *Résistivité électrique*

Pour un métal liquide la surface de Fermi est sphérique, la relation (1 - 17) s'écrit :

$$\sigma = \frac{e^2}{3\pi^2 m} k_F^3 \tau(k_F) \qquad (1 - 37)$$

où k_F est donné par : $k_F = \left(\frac{3\pi^2 N Z}{\Omega}\right)^{1/3}$ (1 - 38)

D'après les relations (1 - 29) et (1- 35) la résistivité électrique s'écrit :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{12\pi m^2}{e^2 \hbar^3 k_F^2} \frac{\Omega}{N} \int_0^1 a(q) \left(w(\vec{q})\right)^2 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \qquad (1 - 39)$$

(ρ est donnée dans le système international d'unités)

* *Pouvoir thermoélectrique absolu*

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

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{\partial \operatorname{Log} \sigma(E)}{\partial E}\right)_{E=E_F} \qquad (1 - 40)$$

qui s'écrit aussi :

$$S = \frac{\pi^2 k_B T}{3 e E_F} \frac{k_F}{2} \left(-\frac{\partial \log \rho}{\partial k}\right)_{k=k_F} \qquad (1 - 41)$$

en posant :

$$X = -\frac{k_F}{2} \left(\frac{\partial \operatorname{Log} \rho}{\partial k}\right)_{k=k_F} = -\frac{k_F}{2\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial k}\right)_{k=k_F} \qquad (1 - 42)$$

on a :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e E_F} X \qquad (1 - 43)$$

X étant le paramètre thermoélectrique. L'expression de X s'obtient alors en dérivant ρ par rapport à k :

$$\rho (k) = \frac{3\pi m^2}{4 e^2 \hbar^3 k^6} \frac{\Omega}{N} \int_0^{2k} a(q)\ w(q)\ q^3\, dq \qquad (1 - 44)$$

$$\left(\frac{\partial \operatorname{Log} \rho (k)}{\partial k}\right)_{k = k_F} = -\frac{6}{k_F} + \frac{16 k_F^3\ a(2k_F) (w_{2k_F} (k_F))^2 + 2 \int_0^{2k_F} q^3\, dq\, a(q)\, w\, q (k_F) \left(\frac{\partial}{\partial k} w(q)\right)_{k = k_F}}{\int_0^{2k_F} a(q)\ (w(q))^2 q^3\, dq} \qquad (1 - 45)$$

Le paramètre thermoélectrique peut se mettre sous la forme suivante :

$$X = 3 - 2q - \frac{r}{2} \qquad (1 - 46)$$

$$\text{où} \quad q = \frac{4 k_F^4 a(2k_F) (w(2k_F))^2}{\int_0^{2k_F} a(q)\ (w(q))^2 q^3\, d^3q} \qquad (1 - 47)$$

$$\text{et} \quad r = \frac{2 k_F \int_0^{2k_F} q^3\, dq\, a(q)\, w(q)\ \left(\frac{\partial}{\partial k} w(q)\right)_{k = k_F}}{\int_0^{2k_F} a(q)\ (w(q))^2 q^3\, d^3q} \qquad (1 - 48)$$

- le terme 3 dans le paramètre thermoélectrique correspond à des électrons libres.
- 2q résulte de la borne supérieure d'intégration
- r / 2 est relatif à la dépendance en énergie et à la non localité du pseudopotentiel, il s'annule pour les pseudopotentiels locaux et indépendants de l'énergie.

7 - MATRICE t

La théorie citée précédemment s'est révélée inadéquate pour certains métaux, tels que les métaux de transition, les métaux de terres rares et les métaux nobles. En effet, pour ces derniers, dont les ions sont des diffuseurs forts, il faut tenir compte de l'influence des électrons d lorsque leurs niveaux d'énergie sont voisins de l'énergie de ***Fermi.***

Dans ce cas l'approximation de ***Born*** qui justifie l'application de la théorie des perturbations à la méthode de pseudo-potentiels, n'est plus valable, d'où la nécessité d'une autre méthode qui permet de traiter les potentiels forts à portée limitée.

Cette méthode consiste à remplacer le facteur de forme, dans l'expression du temps de relaxation, par la matrice t qui est obtenue à partir des déphasages η_l caractérisant le comportement des ondes partielles diffusées par rapport aux ondes incidentes. Les déphasages, qui peuvent être calculés par intégration numérique de l'équation de ***Schrödinger***, sont liés au vrai potentiel électron-ion. Nous admettons que dans le cas général, la matrice t, qui remplace le facteur de forme se présente sous la forme [1.15] :

$$t(\vec{q}) = -\frac{2\pi\hbar^3}{m^*(2m^*E)^{1/2}}\frac{N}{\Omega}\sum_l (2l+1)\sin\eta_l(E)\; e^{i\eta_l(E)} P_l(\cos\theta) \qquad (1-49)$$

Les η_l sont les déphasages calculés à l'énergie E, P_l est le polynôme de ***Legendre*** de degré l.

L'expression générale de la matrice t est identique à celle du facteur de forme, en posant m* = m,

$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ et en prenant $\eta_l << \pi$.

Pour les métaux normaux, cette équivalence des formalismes est particulièrement intéressante, puisqu'elle permet d'obtenir les déphasages $\eta_l(k_F)$ à partir du facteur de forme :

$$\eta_l(k_F) \equiv -\frac{m k_F}{4\pi\hbar^2}\frac{\Omega}{N}\int_0^{\pi} w(q)\; P_l(\cos\theta)\; \sin\theta\, d\theta \qquad (1-50)$$

8 - STRUCTURE

8 - 1 - Fonction d'interférence

La fonction d'interférence a(q) d'un métal liquide ne dépend que de la position des atomes. Elle décrit la structure du métal et peut-être obtenue expérimentalement par diffraction des rayons X ou de neutrons [1.16]. La fonction d'interférence est proportionnelle à l'intensité moyenne diffusée par le liquide :

$$a(q) = I / N f^2 \qquad (1 - 51)$$

où N est le nombre total d'atomes et f le facteur de diffusion.

a(q) peut s'écrire aussi à l'aide de la fonction de distribution radiale (ou fonction de corrélation de paire) g(r) qu'on verra plus loin :

$$a(q) = 1 + \rho_0 \int_0^{\infty} (g(r) - 1)\, 4\pi r^2 \, \frac{\sin q r}{q r} \, dr \qquad (1 - 52)$$

ρ_0 est la densité atomique moyenne ($\rho_0 = \frac{N}{\Omega_0}$)

ou encore :

$$a(q) = \frac{1}{1 - \rho_0 C(q)} \qquad (1 - 53)$$

C(q) étant la transformée de Fourier de la fonction de corrélation directe C(r). Le calcul de la fonction d'interférence est aussi possible en théorie si la fonction C(r) est connue. Différentes théories s'affrontent en proposant des expressions diverses pour C(r).

8 - 2 - Facteur de corrélation de paire et facteur de structure

La structure d'un cristal idéal est décrite par la cristallographie. L'unité fondamentale de structure, appelée maille élémentaire, est composée de quelques atomes disposés selon une configuration géométrique parfaitement définie. Le réseau cristallin est construit par répétition périodique de cette maille élémentaire dans l'espace à trois dimensions.

A la fusion, l'ordre à longue portée est détruit, mais un résidu d'ordre persiste, devenant 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 la fonction de corrélation de paire) g(r). Celle-ci est définie comme étant le rapport de la densité atomique $\rho(r)$, à la distance r d'un atome arbitraire considéré comme origine, par la densité atomique moyenne ρ_0 du liquide

$$g(r) = \rho(r) / \rho_0$$

Quand g(r) est partout égale à l'unité, le fluide est complètement désordonné. C'est la caractéristique des gaz dilués. L'écart de g(r) par rapport à l'unité mesure l'ordre local autour d'un atome. Pour un liquide monoatomique, g(r) oscille autour de la valeur unité avec une amplitude rapidement amortie. La position du premier pic correspond à peu près à la distance entre les plus proches voisins. La fonction de distribution radiale g(r) est déterminée expérimentalement par diffraction d'ondes cohérentes en différents points du liquide. Puisque g(r) ne diffère de l'unité que pour les petites valeurs de r, la cohérence ne peut être obtenue qu'avec des longueurs d'ondes inférieures aux distances inter-atomiques comme celles des rayons X ou des neutrons thermiques, dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 0,5 Å et 3 Å. Le rapport de l'intensité du rayonnement diffracté $I(\vec{q})$ sur le rayonnement incident est le facteur de structure $a(\vec{q})$. a(q) - 1 est la transformée de ***Fourier*** de g (r) - 1. Son allure est représentée sur la figure (1 - 2) et son expression est :

$$a(q) = \frac{I(0)}{N f^2} = 1 + \int \rho_0 [\, g(r) - 1 \,] e^{i\vec{q}.\vec{R}} \, d^3r \qquad (1 - 54)$$

où N est le nombre d'atomes et f est le facteur de diffusion des atomes constituant le liquide.

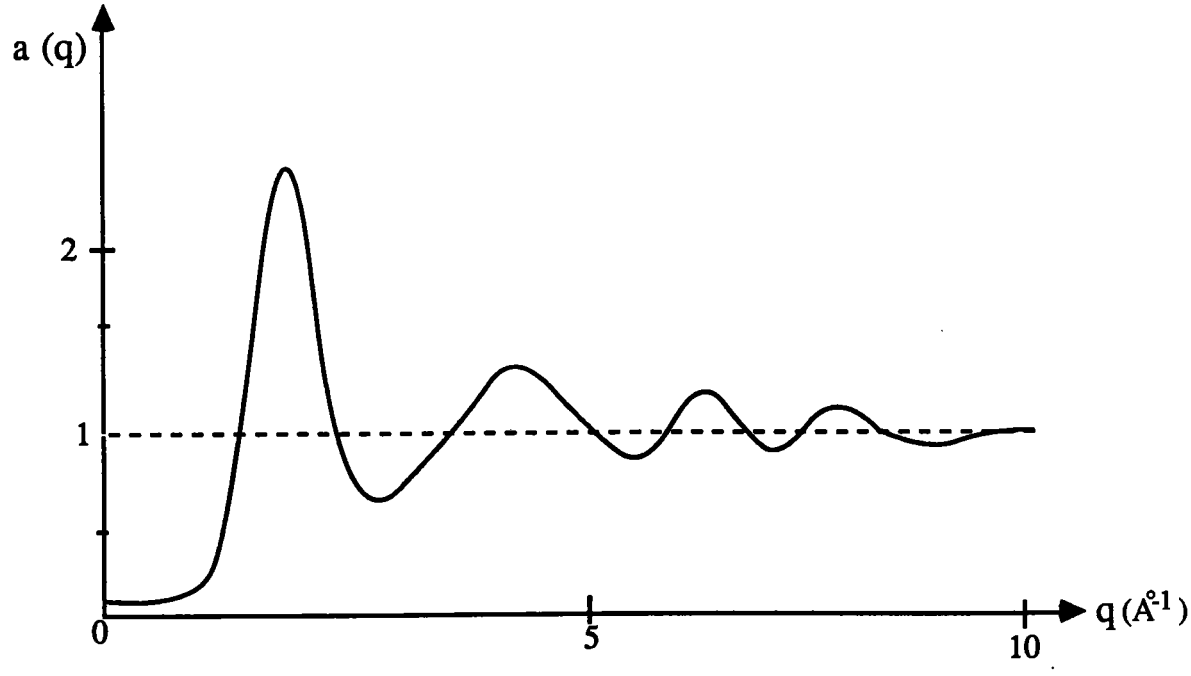


Figure 1 . 2 : Fonction d'interférences

Quand q tend vers 0 donc pour les grandes longueurs d'ondes ($q = 4 \pi \sin \theta / r$) ; a (q) tend vers une limite non nulle donnée par la relation :

$$a(0) = k_B T \rho_0 \chi_T \qquad (1 - 55)$$

χ_T est la compressibilité isotherme à la température absolue T.

Malheureusement, les expériences de diffraction pour accéder à a(q) étant peu nombreuses, en particulier pour les alliages, une approche beaucoup plus prometteuse de la théorie des liquides consiste à calculer directement g(r) à partir du potentiel de paire u(r) sans faire appel à un modèle particulier. Mais la principale difficulté réside dans la recherche d'une relation liant g(r) à u(r). Du fait que deux atomes interagissent par l'intermédiaire de tous les autres, toute équation rigoureuse pour g(r) dépend des fonctions de corrélation d'ordre supérieur à deux. A cause de leur complexité, aucune solution analytique de ces équations n'est connue, et, si on désire calculer g(r), une intégration numérique s'impose. La seule exception cependant concerne l'équation de ***Percus-Yevick*** [1.16] appliquée au modèle de sphères dures par ***Ashcroft*** et ***Lekner*** [1.17]. A ce jour, ce modèle est encore généralement utilisé, comme point de départ de l'étude des systèmes métalliques à l'état liquide.

8 - 3 - Facteur de structure du système de sphères dures

Le modèle des sphères dures rend bien compte de la structure des métaux liquides. A la distance $R = \sigma$ d'un atome arbitrairement choisi comme origine, on observe une accumulation de sphères au niveau où g(R) passe par un maximum très net (figure (1. 3)). L'occupation de l'espace à des distances de plus en plus grandes conduit à une série de maxima et de minima successifs oscillants autour de la valeur 1. Cette valeur est atteinte à grande distance où la densité moyenne des atomes est égale à ρ_0.

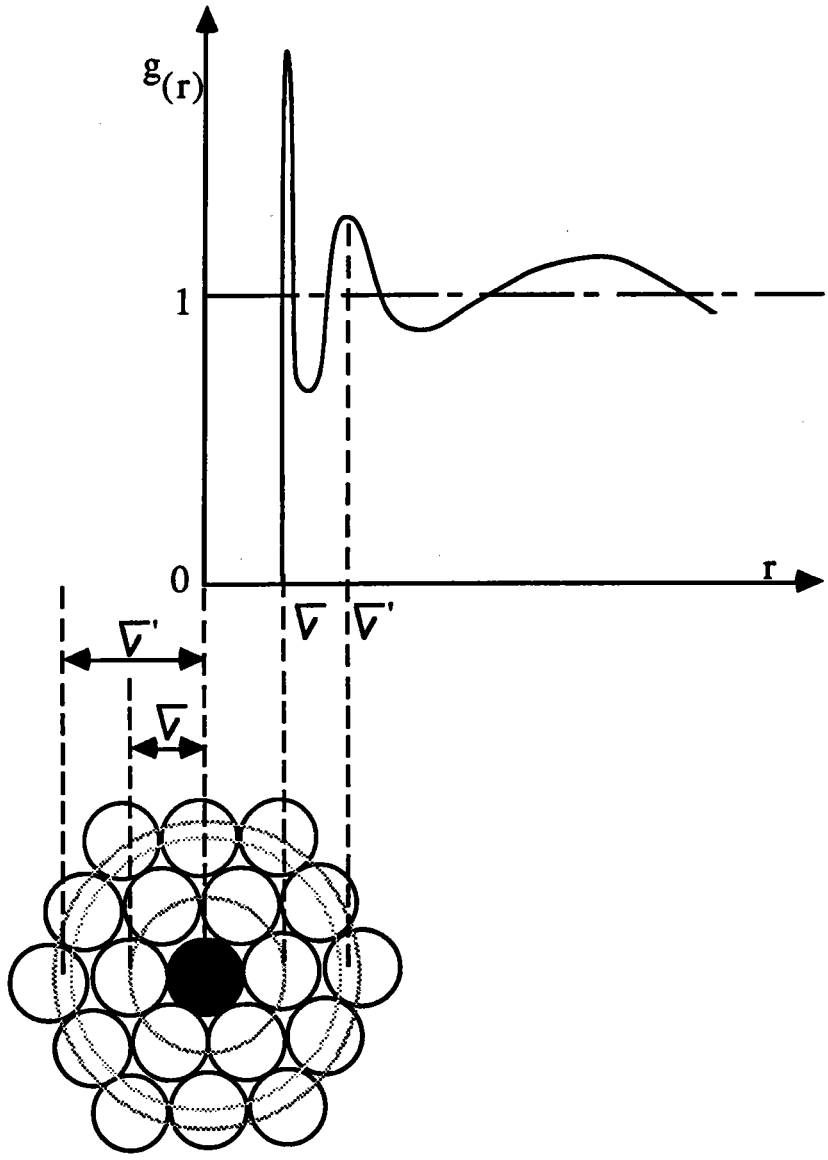


Figure 1.3 : Fonction de distribution radiale pour un système de sphères dures. Assimilation d'un métal liquide à un système de sphères dures.

REFERENCES

[1 - 1] ***Cutler M.*** , Liquid semiconductors (Academic Press, New York, 1977).

[1 - 2] ***Mott N.F.*** , ***Davis E.A.***, Electronic Processes in Non-crystalline Materials (Clarendon Press, Oxford, 1971).

[1 - 3] ***Barnard R.D.*** , Thermoelectricity in Metals and Alloys (Taylor Francis L.T.D., London, 1972).

[1 - 4] ***Phillips J.C.***, ***Kleinman L.***, Phys. Rev. 116, (1959) 287.

[1 - 5] ***Smith A.C.***, ***Janak J.F.***, ***Adler R.B.***, Electronic conduction in solid (Mc Graw-Hill, New-York 1967).

[1 - 6] ***Ziman J.M.***, Phil. Mag. 6, (1961) 1013.

[1 - 7] ***Harrison W.A.***, Pseudopotentials in the theory of Metals (Benjamin, New-York 1966).

[1 - 8] ***Abarenkov I.V.*** and ***Heine V.***; Phil. Mag. 12 (1965) 529.

[1 - 9] ***Heine V.*** and ***Abarenkov V.***; Phil. Mag 9 (1964) 451.

[1 - 10] ***Ham F.S.*** ; Solid state physics 1 (1955) 127. Editeur : Seitz et Turnbull.

[1 - 11] ***Shaw R.W.*** ; Ph. D. Thesis : Reformulation of the model potential theory of simple metals. (1968) Standford University.

[1 - 12] ***Ashcroft N.W.*** ; Phys. Lett. 23 (1966) 48.

[1 - 13] ***Shaw R.W.*** ; Phys. Rev. 174 (1968) 769.

[1 - 14] ***Messiah A.*** ; Mécanique quantique (1964). Editeur : Dunod, Paris.

[1 - 15] ***Waseda Y.*** ; (1980) "The structure of non-crystalline Materials, Liquids and Amorphous Solids" Mc Graw Hill, New-York.

[1 - 16] ***Percus J.K.*** and ***Yevick G.J.***; Phys. Rev. 110 (1958) 1.

[1 - 17] ***Ashcroft N.W.*** and ***J. Lekner*** ; Phys. Rev. 145 (1966) 83.

[1 - 18] ***Wertheim M.S.*** ; Phys. Letters 10 (1963) 321.

[1 - 19] ***Thiele E.*** ; J. Chem. Phys. 39 (1963) 474.

[1 - 20] ***Evans R.***, ***Grennwood D.A.*** and ***Lloyd P.*** ; Phys. Lett. a35 (1971) 57.

[1 - 21] ***Faber T.E.***; (1972) "An Introduction to the theory of liquid Metals" Cambridge University Press.

[1 - 22] ***Ashcroft N.W.*** and ***Langreth D.C.*** ; Phys. Rev. B156 (1967) 685.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURE DE LA RESISTIVITE DES METAUX ET ALLIAGES METALLIQUES LIQUIDES

1 - INTRODUCTION

La détermination expérimentale de la résistivité d'un métal ou d'alliages métalliques liquides ne peut être réalisée que si l'on parvient à résoudre un certain nombre de problèmes expérimentaux qu'il est utile de rappeler :

1 - Un liquide n'a pas de forme géométrique bien définie, il est indispensable de lui en donner une en le mettant dans une "cellule" appropriée.

2 - Les métaux liquides interagissent fortement avec un grand nombre de matériaux compte tenu également des températures atteintes.

3 - Les métaux liquides sont de bons conducteurs électriques. Il convient donc d'employer une méthode de mesure électrique appropriée aux faibles résistances.

4 - Des problèmes liés au caractère réfractaire, à la résistance au choc thermique et à la tension de vapeur se posent aux hautes températures .

5 - Les matériaux constitutifs des cellules, peuvent devenir conducteurs électriques aux hautes températures. Ils sont alors "en parallèle" avec l'alliage que l'on désire étudier.

6 - A haute température, les métaux étudiés et les électrodes sont très oxydables. Il est par conséquent nécessaire de travailler sous atmosphère contrôlée ou sous vide.

Pour parvenir à remédier à ces nombreux problèmes techniques le choix des matériaux devient critique. Différentes cellules ont été mises au point, selon le domaine de température de l'échantillon. Les cellules en pyrex sont utilisables jusqu'à 530°C. Au delà, la silice a été employée, sa limite d'utilisation est de l'ordre de 1200°C. L'alumine pure résiste jusqu'à 1800°C, mais la réalisation de pièces de forme pose des problèmes. Le tungstène a été employé comme électrode de mesure compte tenu de son point de fusion très élevé et son absence de réaction avec les métaux étudiés. Une pression d'argon de 2 à 5 bars est utilisée pour minimiser la vitesse de distillation.

2 - METHODE DE MESURE

Parmi les nombreux dispositifs expérimentaux utilisés, on distingue deux méthodes :

2 - 1 - Méthode sans électrodes

Le principe général de cette technique est le suivant : Un échantillon conducteur, soumis à un champ électromagnétique variable est le siège des courants induits tendant à s'opposer à la variation du flux. Cet effet est lié directement à la résistivité de l'échantillon et il peut être mesuré de différentes façons. ***Mayoufi*** [2 - 1] a, dans sa thèse, fait une étude bibliographique des différentes méthodes et dispositifs de mesure de la résistivité.

2 - 2 - Méthode avec électrodes

Cette technique a été retenue dans ce travail, elle est généralement plus précise. Elle consiste à monter en série l'échantillon métallique liquide de résistance R_M, et une résistance étalon R_E à travers lesquels circule un courant constant I_M. De la comparaison des différences de potentiels U_M et U_E aux bornes R_M et R_E , on déduit la résistivité du métal ρ_M en appliquant la loi d'Ohm :

$U = RI$ avec $\rho_M = R_M/C$ soit $\rho_M = 1/C \; U_M/I_M$

La quantité C est une constante caractéristique de la forme géométrique de l'échantillon liquide, elle est appelée "constante de cellule" (C = L/S, avec L la longueur de l'échantillon liquide et S sa section moyenne). L et S ne sont pas connues avec précision. On est amené à déterminer C à l'aide d'un métal liquide dont la résistivité est bien connue : le mercure (Hg).

3 - PRINCIPE DE LA MESURE ELECTRIQUE

Le principe de la mesure repose sur une méthode volt-ampèremétrique classique à quatre fils (figure 2 - 1). Le courant électrique est amené dans une zone où la section du conducteur est grande, tandis que les prises de potentiel se font le plus près possible du capillaire dont la section est beaucoup plus petite que celle des extrémités.

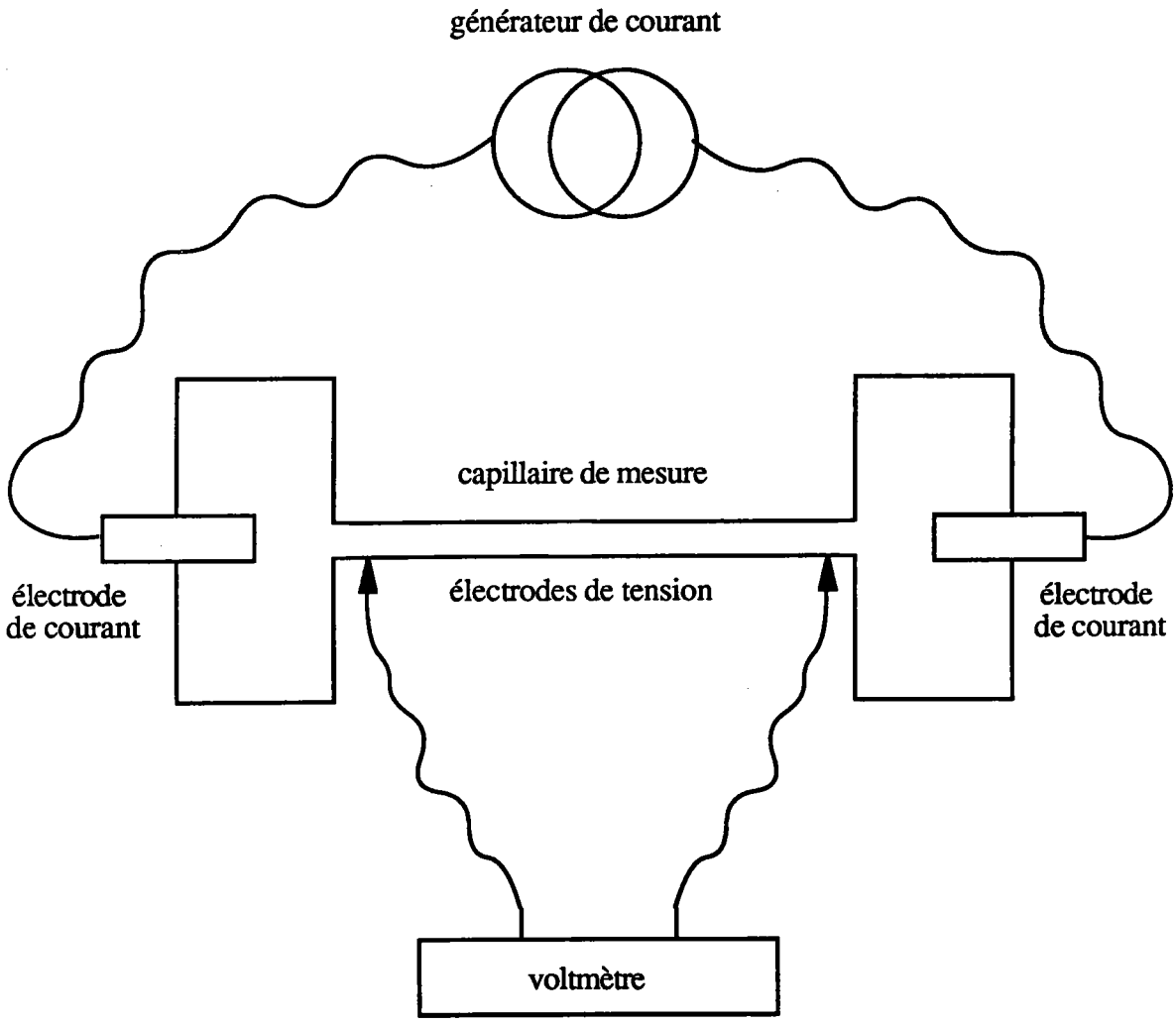


Figure 2.1 : Principe de la mesure volt-ampèremétrique à quatre fils

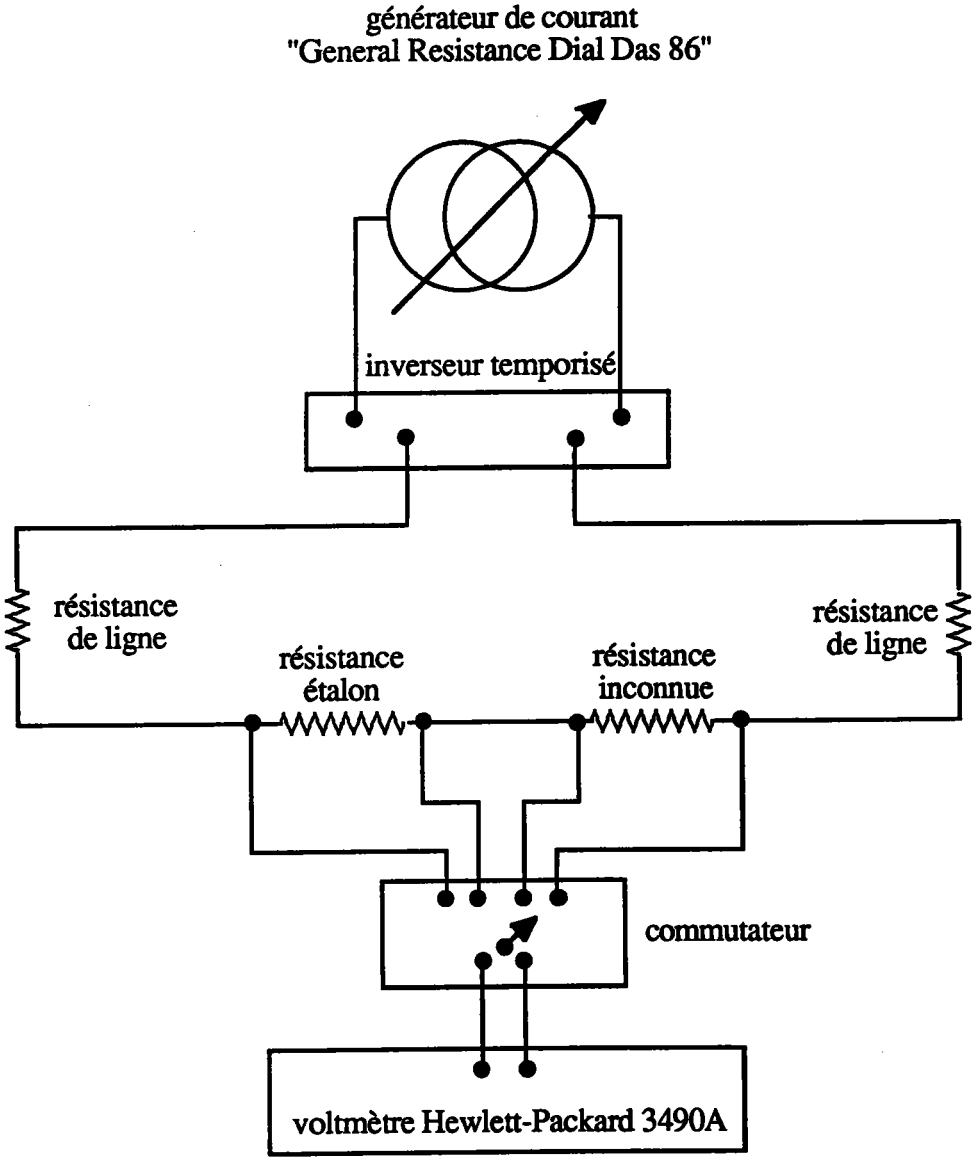


Figure 2.2 : Circuit électrique de mesure de la résistivité

La différence de potentiel est mesurée par un voltmètre 120 000 points HEWLETT PACKARD 3490 A dont la précision relative est de l'ordre de 0,01 % pour les mesures faites. L'impédance d'entrée de ce voltmètre est très grande et ne perturbe donc pas les lignes de courant.

Le générateur de courant " Général Résistance Dial Das 86" permet de régler le courant avec une résolution de 10^{-6}. Sa précision est de 0,008% . Sa stabilité en temps et en température est excellente. La résolution est de 1 μA pour un courant maximum de 1A.

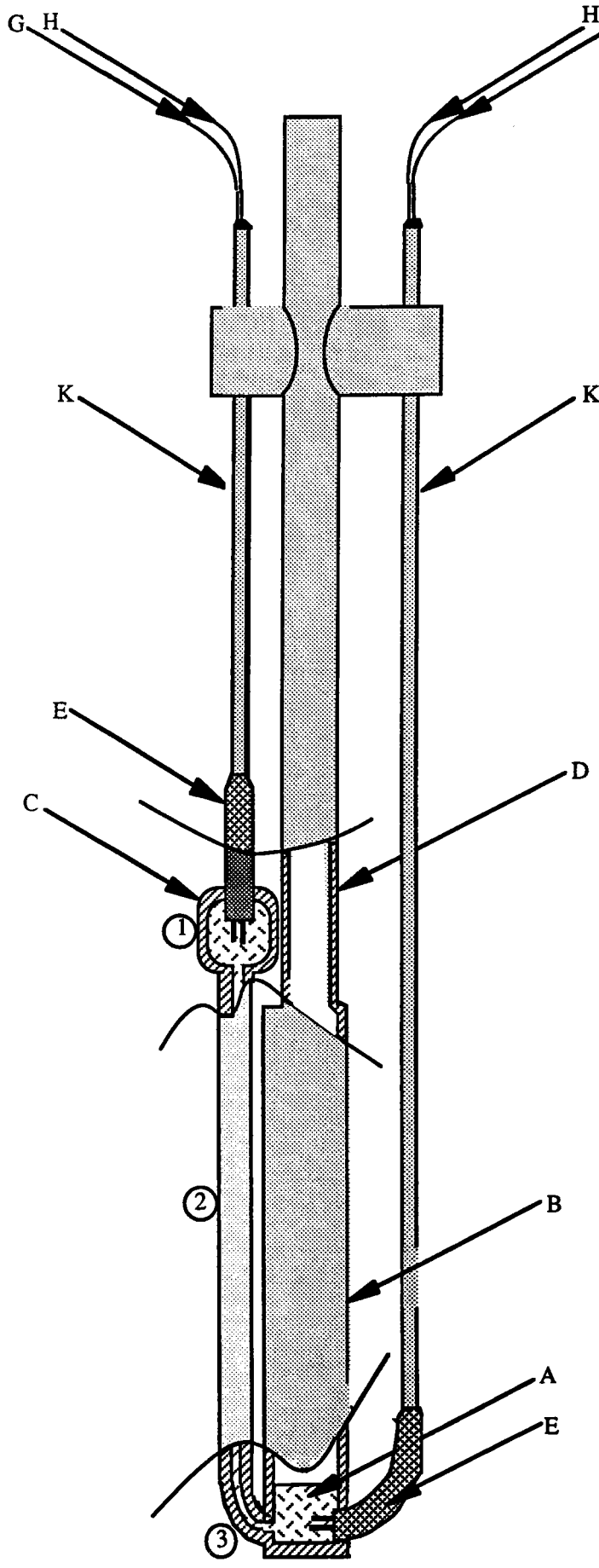
Une résistance étalon A.O.I.P de 1Ω à 20°C est placée en série avec la résistance à mesurer et permet de vérifier au moyen du voltmètre l'étalonnage de la source de courant.

Enfin un dispositif nous sert à inverser le sens du courant dans les deux résistances (résistance étalon et résistance à mesurer). Cela élimine les forces électromotrices parasites constantes pendant la durée de la mesure, résultant d'un effet thermoélectrique parasite entre le métal liquide et les électrodes et entre les électrodes et la résistance étalon. L'ensemble des éléments du circuit électrique est représenté sur la figure (2 - 2).

4 - LES CELLULES DE MESURE

La cellule que nous avons retenue pour nos mesures de résistivité a été décrite par *Gasser* [2 - 3], elle est réalisée en silice fondue assemblée et soudée grâce à un micro-chalumeau oxygène - acétylène.

La géométrie de la cellule est représentée sur la figure (2 - 3). Elle comporte un réservoir principal (B) (tube en silice de diamètre externe 15 mm et de hauteur 70 mm), il est surmonté d'un tube en silice (D) (de diamètre 10 mm) sortant du four et permettant de mettre l'alliage liquide sous vide ou d'y appliquer une pression de gaz neutre. Ce tube sert également à modifier la composition de l'alliage en cours de manipulation. Le réservoir principal est relié au réservoir secondaire (C) plus petit (de diamètre de 8 mm et de hauteur 20 mm) par l'intermédiaire d'un tube capillaire de diamètre interne 1 mm qui constitue l'éprouvette de mesure.



A) Métal liquide

B) Réservoir principal

C) Réservoir secondaire

D) Tube de silice permettant d'ajouter du métal, de faire le vide ou d'appliquer la pression.

E) Scellement du tube en silice

G) Electrodes de courant

H) Electrodes de potentiel

K) Tube bifilaire

1.2.3) Positions des thermocouples fixés sur la cellule

Figure 2.3 : Cellule en quartz pour la mesure de la résistivité

Les électrodes en tungstène (G) et (H) sont contenues dans deux tubes bifilaires (K) et pénètrent dans les réservoirs. Un scellement (E) est effectué au niveau des deux réservoirs, en chauffant la silice, la cellule étant sous vide. Les extrémités des tubes bifilaires en silice (situées à l'extérieur du four) sont, de plus, rendues étanches au moyen d'une résine époxy (araldite) conservant ses qualités jusqu'à 200°C. Le métal est introduit par le tube (D). Les dimensions du tube capillaire ne sont pas connues avec précision. Il est toujours nécessaire de l'étalonner .

5 - *DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE CELLULE*

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

- Le mercure est le seul métal liquide à température ambiante.
- La résistivité du mercure est connue avec précision. Elle est reportée dans "Pascal" [2 -4] et suit la loi :

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

avec $\rho_0 = 94{,}0733\ \mu\Omega$ cm étant la résistivité du mercure à 0°C et T la température exprimée en Celsius.

- Le mercure a une température d'ébullition de 357°C et une tension de vapeur élevée. Il peut être éliminé facilement de la cellule par distillation sous vide, en plaçant la cellule dans une étuve à 200°C pendant 24 heures.

6 - *DISPOSITIF DE VIDE*

Il est nécessaire de placer la cellule sous vide pendant la chauffe afin de s'assurer qu'elle est parfaitement étanche et que la vapeur d'eau ainsi que les gaz dissous dans les métaux ont été éliminés. De plus il est indispensable d'obtenir un bon vide pour éviter l'oxydation des métaux et des fils des thermocouples

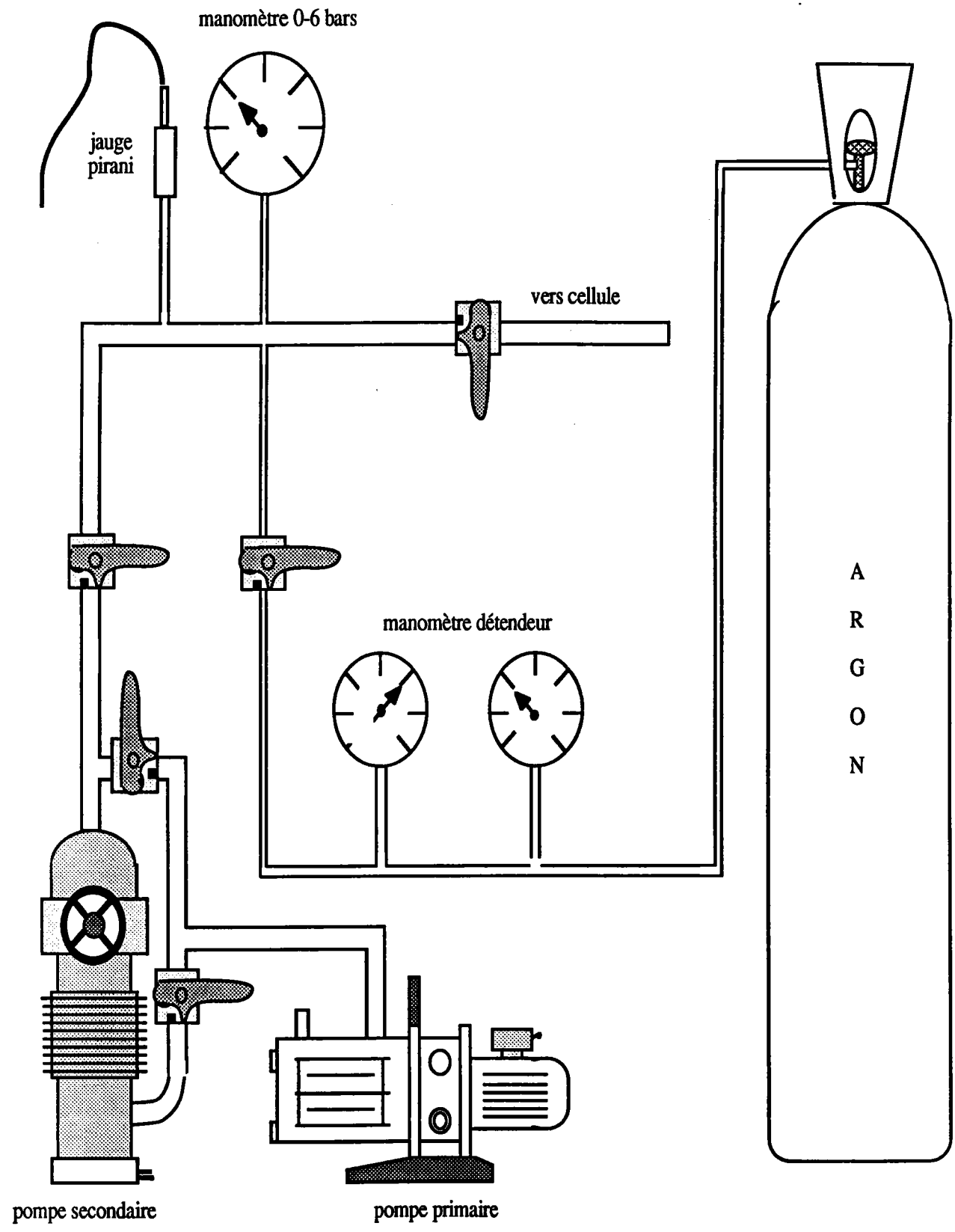


Figure 2.4 : Dispositif vide- pression

6 - 1 - Conditions d'obtention d'un bon vide

La pression limite dans un circuit résulte d'un compromis entre le débit de la pompe et les fuites (ou dégazages), ainsi que du volume à vider. Pour une installation donnée, elle est d'autant plus basse qu'on sera parvenu à réduire les dégazages, à avoir une enceinte étanche et à augmenter la vitesse d'extraction de la pompe en diminuant les pertes de charge du circuit.

Avec une pompe de débit donné, il est possible de réduire la différence de pression en augmentant la conductance, c'est-à-dire en employant des tuyaux et des vannes de gros diamètres, et en ramenant au minimum la longueur des canalisations qui séparent la pompe de l'enceinte à vider.

En pratique, le diamètre de la conduite doit être au moins égal au diamètre de l'orifice de la pompe et les parois internes de l'enceinte doivent être propres.

6 - 2 - Description du dispositif de vide - pression

Nous avons utilisé un groupe primaire-secondaire constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile.

Le principe de l'ensemble du dispositif vide-pression est représenté sur la figure (2 - 4). Une bouteille d'argon (pureté 99,99%) permet d'appliquer sur la cellule une pression de 0 à 5 bars.

7- DESCRIPTION DU FOUR

Le four que nous avons utilisé pour les mesures de résistivité est un four vertical de hauteur 80 cm et de diamètre 30 cm. Son schéma est représenté sur la figure (2 - 5) : sur toute la longueur d'un tube central en sillimanite est bobiné un élément chauffant en "Kanthal A_1" sous forme d'un ruban de 5 mm de large et de 0,3 mm d'épaisseur. 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 haute et basse. Il permet de compenser les pertes thermiques plus importantes aux extrémités du tube laboratoire afin d'obtenir un faible gradient de température vertical.

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).

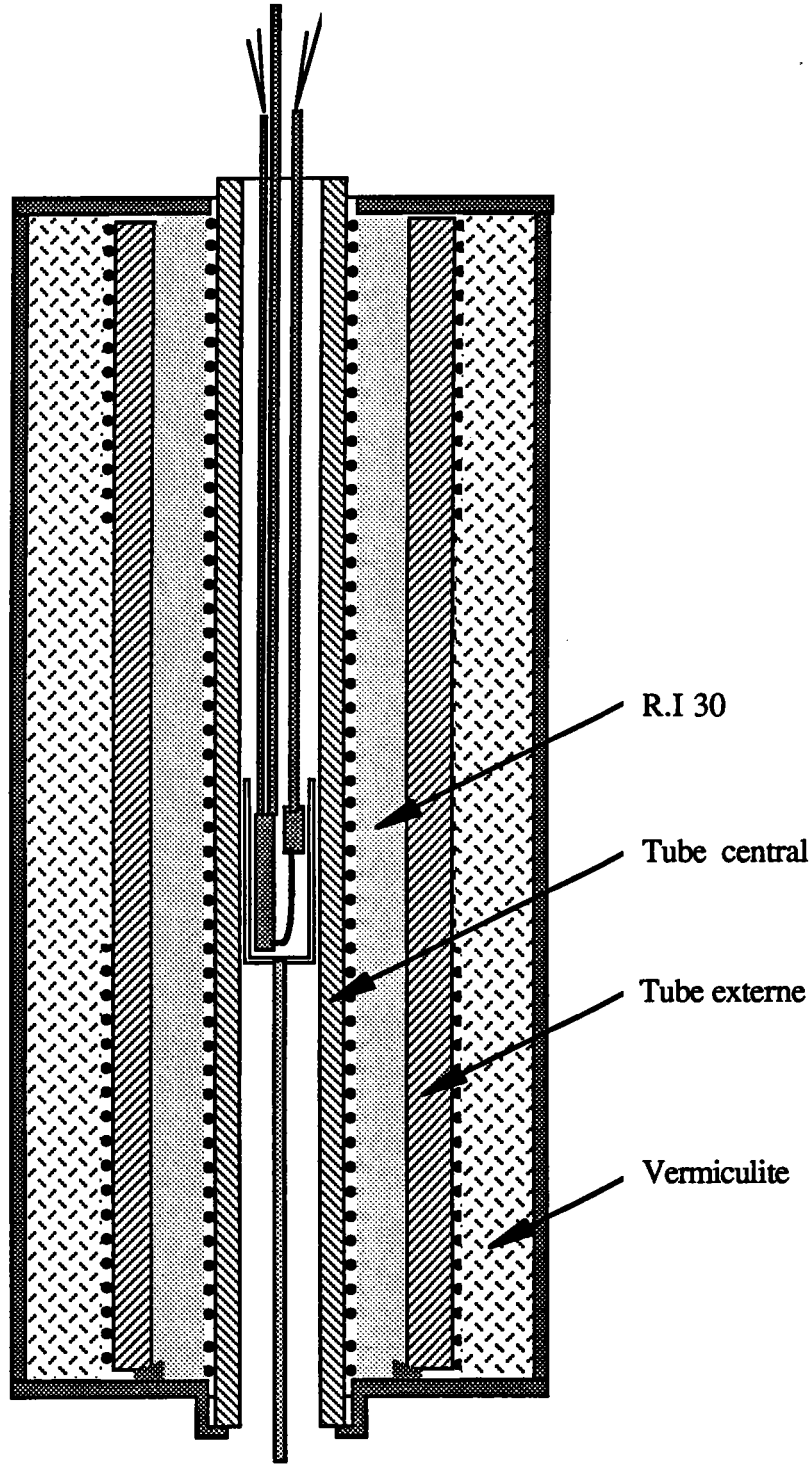


Figure 2.5 : Schéma du four

La température du four est commandée par un régulateur P.I.D programmable. 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 on peut obtenir un écart inférieur à 2°C sur une dizaine de centimètres à 1000°C. Il est toutefois nécessaire de modifier la répartition des puissances lorsqu'on change 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.

8 - MESURES DES TEMPERATURES

Les températures sont mesurées au moyen de quatre thermocouples nickel-chrome/nickel allié qui sont répartis le long du capillaire. La mesure est réalisée au moyen d'un appareil numérique. Il est régulièrement vérifié au moyen du générateur de tension étalon "Général résistance Dial Das 86". La conformité de l'appareil par rapport aux tables de f.é.m est de l'ordre du degré Celsius. Les fils de thermocouples ont pu être achetés, sélectionnés par le constructeur, de manière à ce que la f.é.m délivrée soit conforme aux tables avec un écart inférieur au degré Celsius. Si l'on ne tient compte que de ces deux causes d'erreur, on obtient une précision de l'ordre de 2°C. Parmi les autres sources d'erreur possibles, on peut estimer que la conductivité thermique du fil de thermocouple refroidit la soudure. L'erreur ainsi commise est difficile à estimer, mais ne devrait pas être très importante étant donné la dimension du four. En tout état de cause, il nous semble improbable que l'erreur totale dépasse 5°C.

9 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les alliages sont préparés à partir des métaux purs sous forme de grains ou de barres qui sont de grande pureté (99,999% d'après les fabricants). Lorsqu'on réalise des mélanges, les métaux introduits dans la cellule sont pesés avec un grand soin de façon à avoir la composition exacte de l'alliage désiré. En fonction de la reproductibilité des mesures de résistivité, nous estimons de 0,1% à 0,3% la précision sur la composition dans le capillaire. Cette erreur est source d'incertitude importante sur la résistivité d'un alliage.

Lorsqu'une distillation a eu lieu, constatée par un dépôt sur la paroi du tube à la sortie du four, on contrôle la quantité distillée et on élimine les mesures pour lesquelles l'erreur sur la concentration est supérieure à 0, 2%. Les compositions d'alliages qui figurent dans ce travail sont exprimées en concentrations atomiques.

10 - DEROULEMENT DE L'EXPERIENCE :

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

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

REFERENCES

[2 - 1] ***Mayoufi M.*** ; (1985), Thèse 3ème cycle de l'Université de Metz.

[2 - 2] ***Gasser J.G.*** ; (1973), Thèse 3ème cycle de l'Université de Metz.

[2 - 3] ***Gasser J.G.*** ; (1982), Thèse d'Etat de l'Université de Metz.

[2 - 4] ***Pascal P.*** nouveau traité de chimie minérale, tome 5.p 499 (Masson et Cie, Paris (1962))

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE

1 - INTRODUCTION

Les alliages entre métaux de transition et métaux polyvalents ont été relativement peu étudiés à l'état liquide. La quasi totalité des travaux existants dans ce domaine ont été réalisés par ***Busch*** et ***Güntherodt*** (en Suisse). Par ailleurs ***Tamaki*** (au Japon) s'est intéressé aux alliages dilués de métaux polyvalents tels que Sn-MT (MT =Fe, Ni, Mn) et Sb-MT (MT =Ni, Cr, Co).

Les difficultés expérimentales liées essentiellement aux températures élevées et à la réactivité chimique sont probablement la cause de cette absence de résultats expérimentaux.

A Metz, ***Gasser*** s'est intéressé à l'étude des alliages concentrés à base de manganèse et de métaux polyvalents de valence 2, 3, 4 et 5 afin d'examiner la variation continue des propriétés de transport électronique en fonction du nombre d'électrons de conduction. Pour poursuivre cette étude, nous avons déterminé la résistivité électrique des alliages à base d'un métal de transition : le nickel et de métaux polyvalents : l'antimoine et le germanium.

A l'état solide le germanium et l'antimoine sont rangés dans la catégorie des semi-conducteurs ou semi-métaux. Lorsqu'ils sont fondus, leurs propriétés ont plutôt un caractère métallique.

Le système nickel-antimoine n'a, à notre connaissance, jamais été étudié auparavant. Quelques mesures existent sur l'alliage nickel-germanium [3 - 1].

2 - RAPPEL THEORIQUE

Il est largement admis que, du point de vue théorique, le transport électrique dans les métaux liquides simples est assez bien résolu. Les propriétés de transport électronique sont bien décrites par la théorie des électrons presque libres et le formalisme de ***Ziman*** [3 - 2] pour les métaux purs et par celui de ***Faber-Ziman*** [3 - 3] pour les alliages. Cependant, la situation reste moins claire pour les semi-métaux et leurs alliages. Nous avons montré au chapitre I que la résistivité électrique d'un métal pur peut être calculée en utilisant l'expression de ***Ziman*** [3 - 3] :

$$\rho = \frac{3\pi m^2 \Omega_0}{4 e^2 \hbar^3 k_F^6} \int_0^{2k_F} a(q)\, v^2(q)\, q^3\, dq \qquad (3 - 1)$$

où a(q) est le facteur de structure, v(q) facteur de forme, Ω_0 volume atomique et k_F le vecteur d'onde de ***Fermi***.

Cette formule peut être étendue aux alliages binaires [3 - 3] en remplaçant le produit $a(q)\, v^2(q)$ par:

$$[v_1(q)]^2 [c\,(1 - c) + c^2\, a_{11}(q)] + [v_2(q)]^2 [c\,(1 - c) + (1 - c)^2\, a_{22}(q)] + 2\, v_1(q) \,.\, v_2(q) \,.\, c\,(1 - c) \,.\, [a_{12}(q) - 1] \qquad (3 - 2)$$

c étant la fraction atomique du constituant 1, $a_{ij}(q)$ les facteurs de structure partiels de ***Faber-Ziman*** [3 - 4] décrivant un mélange de sphères dures de différents diamètres aléatoirement distribuées, $v_i(q)$ étant le facteur de forme du pseudopotentiel de l'élément i dans l'alliage.

Pour les métaux nobles, les métaux de transition et les terres rares, on utilise l'approche de la théorie de diffusion. On remplace le facteur de forme du modèle de potentiel $[v_i(q)]^2$ par la matrice t. $[t_i(q)]^2$ exprimée en terme de déphasages [3 - 5], les différentes contributions sont groupées en quatre termes :

$$[t_1(q)]^2 [c\,(1 - c) + c^2\, a_{11}(q)] + [t_2(q)]^2 [c\,(1 - c) + (1 - c)^2\, a_{22}(q)] + t_1(q)\, t_2^*(q) \,.\, c\,(1 - c) \,.\, [a_{12}(q) - 0{,}5] + t_1^*(q)\, t_2(q) \,.\, c\,(1 - c) \,.\, [a_{12}(q) - 0{,}5] \qquad (3 - 3)$$

Nous avons calculé le facteur de structure de ***Faber-Ziman*** $a_{ij}(q)$ en utilisant l'expression analytique d'***Ashcroft-Langreth*** [3 - 6].

Nous avons choisi comme paramètres les diamètres de sphères dures des constituants purs. Nous les avons maintenu constants en fonction de la concentration. Ces diamètres de sphères dures sont obtenus à partir des densités expérimentales des métaux purs déterminées par ***Crawley*** [3 - 7] et à partir de la compacité donnée par la loi empirique de ***Waseda*** [3 - 8a] . Les paramètres A_i et B_i sont donnée dans le livre de ***Waseda*** [3 - 8b]. Les compacités et les diamètres de sphères dures sont reliés à ces paramètres par les expressions :

$$\eta_i(T) = A_i \exp(- B_i T) \qquad (3 - 4)$$

$$\sigma_i^3(T) = [6\, \eta_i(T)\, \Omega_0(T) / \pi\,] \qquad (3 - 5)$$

Pour l'alliage, nous tenons compte de la modification du volume atomique moyen $\Omega_0(T,c)$ qui est la normalisation du facteur de forme et permet de calculer le vecteur d'onde de ***Fermi*** k_F :

$$k_F^3 = (3\pi^2 Z(c) / \Omega_0 (T, c)) \qquad (3 - 6)$$

où Z(c) et $\Omega_0(T, c)$ sont respectivement la valence moyenne et le volume atomique moyen de l'alliage, obtenus par interpolation linéaire des valeurs du métal pur. Cependant, il n'est pas possible de tenir compte de la dépendance en énergie des déphasages.

3 - ANOMALIE DE LA DEPENDANCE, EN CONCENTRATION, DE LA RESISTIVITE DES ALLIAGES LIQUIDES NICKEL-ANTIMOINE

3 - 1- Introduction

La résistivité électrique du système liquide $Ni_x Sb_{(1-x)}$ a été mesurée en faisant varier la concentration de 10 en 10 %, à partir de l'antimoine pur jusqu'à la concentration de 50 % atomique de nickel. La dépendance en concentration de la résistivité montre un minimum à une concentration d'environ 30 at % de nickel ; suivi d'un maximum pour des alliages riches en nickel. La résistivité a été interprétée et discutée dans le cadre du formalisme de la matrice t utilisant le facteur de structure des sphères dures.

3 - 2 - Résultats expérimentaux

La résistivité électrique des alliages nickel-antimoine n'a, à notre connaissance, jamais été mesurée. Nos résultats ont été présentés à la 7ème conférence internationale sur les métaux liquides de ***Kyoto***, et, ont été publiés dans " Journal of Non-Crystalline Solids" [3 - 9].

Les mesures ont été faites dans des cellules en quartz décrites au chapitre II, à partir du liquidus jusqu'à 1200°C.

Nos valeurs expérimentales sont reportées en fonction de la température sur la figure (3.1) et en fonction de la concentration, à une température de 1100°C, sur la figure (3 - 2). Le coefficient de température (dρ/dT) est reporté sur la figure (3 - 3).

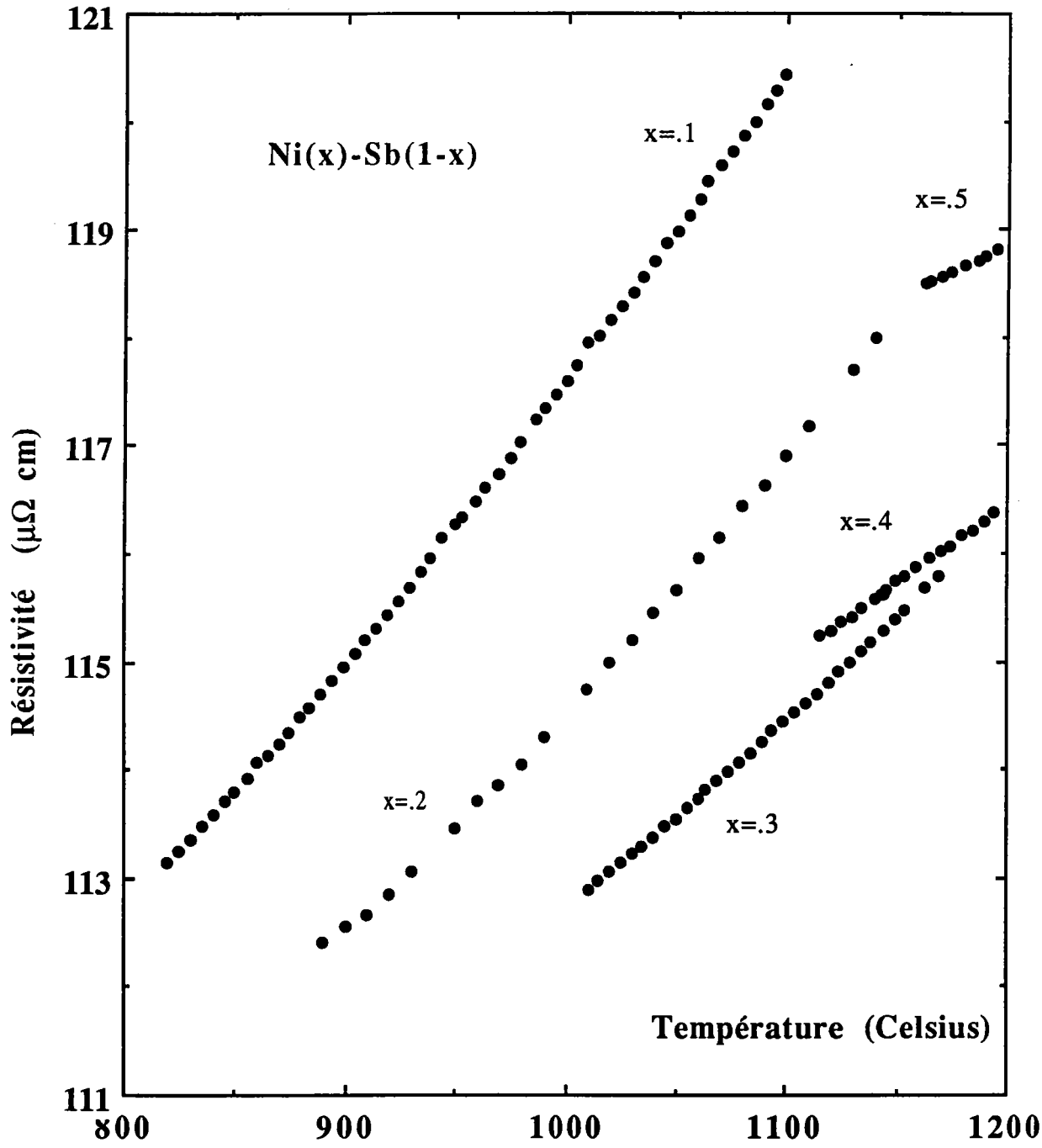


Figure 3.1 : Résistivité des alliages liquides nickel-antimoine en fonction de la température

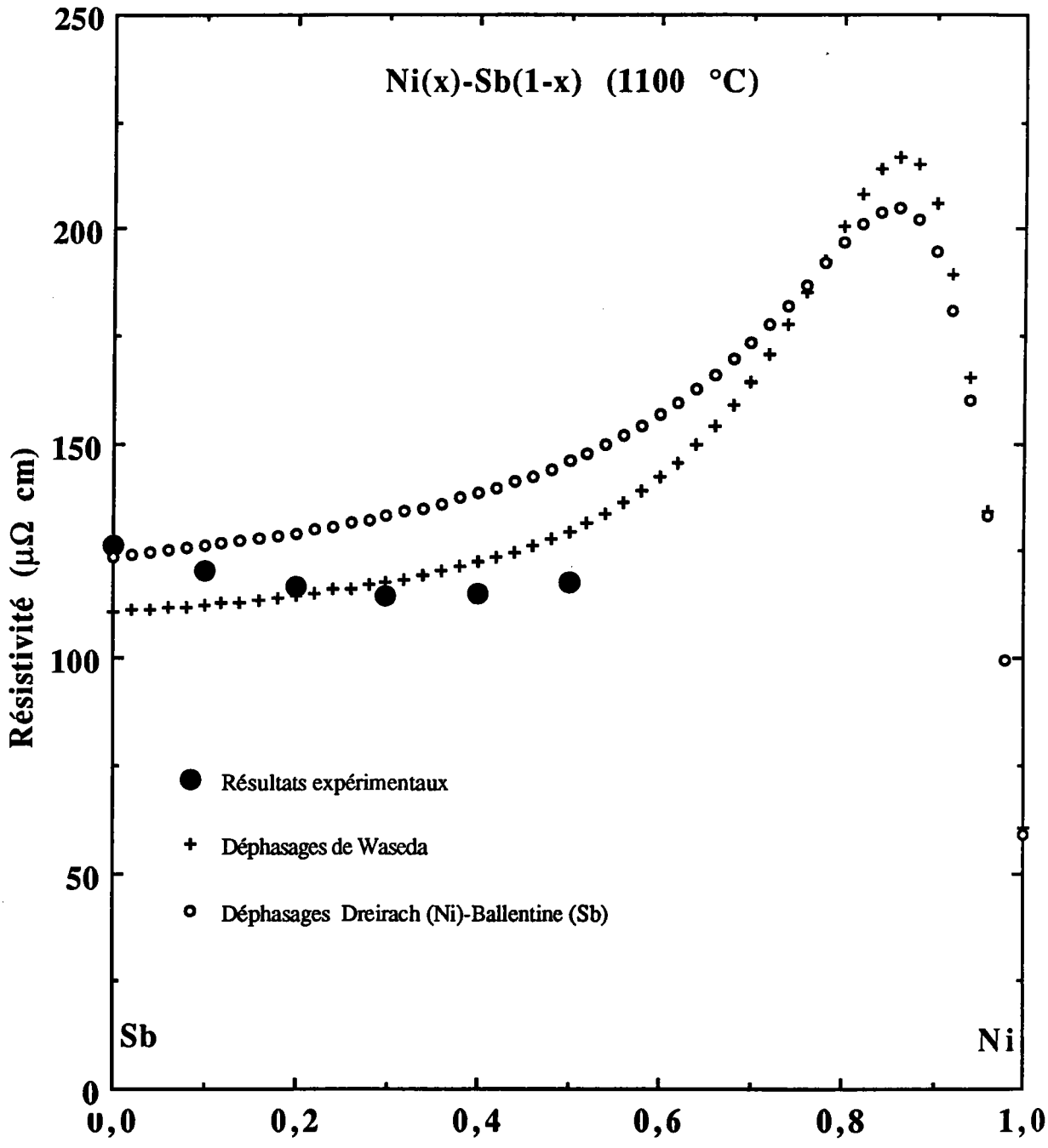


Figure 3.2 : Résistivité électrique des alliages liquides nickel-antimoine en fonction de la concentration en nickel

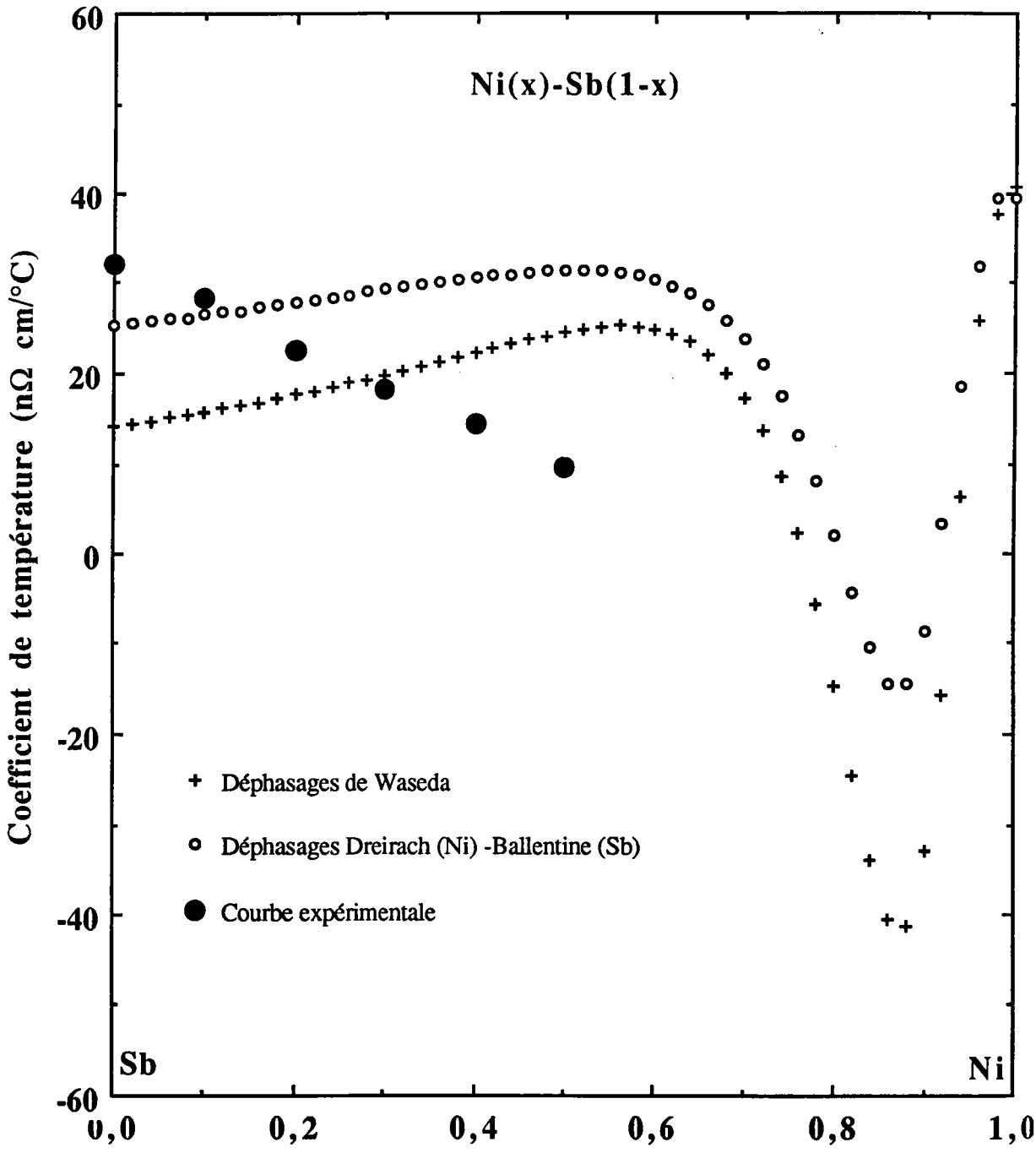


Figure 3.3 : Coefficient de température de la résistivité des alliages liquides Ni-Sb en fonction de la concentration

Ces mesures ont été très difficiles. Nous avions à travailler aux températures limites de nos cellules en silice avec la tension de vapeur élevée d'antimoine. Elles ont été recommencées plusieurs fois pour confirmer les résultats obtenus.

Nous avons comparé nos valeurs expérimentales à celles obtenues à partir des formules de ***Faber-Ziman*** (***Dreirach*** et al [3 - 5]). Nous avons utilisé les déphasages de ***Waseda*** pour le nickel et l'antimoine, ainsi que ceux de ***Dreirach*** [3 - 5] pour le nickel et ceux de ***Ballentine*** pour l'antimoine. Les résultats de nos calculs sont représentés sur les figures (3 - 2) et (3 - 3).

La dépendance en concentration de la résistivité calculée ne concorde pas avec l'expérience, bien que les valeurs calculées soient très proches de la courbe expérimentale. Théoriquement, la résistivité croît avec la concentration en nickel. Expérimentalement, nous constatons une décroissance et une concavité inhabituelle de la courbe de résistivité en fonction de la concentration. Au voisinage de 50 % de nickel, la résistivité se met à croître de nouveau. Ceci est prédit par la formule de ***Faber-Ziman.*** La résistivité du nickel pur étant moins élevée, un maximum doit certainement exister à une concentration proche de celle prédite par nos calculs.

Le coefficient de température a aussi un comportement encore plus inattendu puisqu'il décroît avec la concentration alors que la théorie prévoit d'abord une croissance suivi d'un minimum.

3 - 3 - Interprétation

L' effet décrit ci-dessus peut être expliqué de deux manières différentes:

- les facteurs de structure partiels de sphères dures sont inadéquats pour décrire la structure de cet alliage. Cette explication est justifié par le fait que la structure de l'antimoine est très différente de celle des sphères dures et qu'elle présente un épaulement à droite du premier pic. Des mesures de structure récentes sur l'alliage aluminium-germanium [3 - 11] ont montré qu'une telle explication serait crédible pour Al-Ge.

- Les déphasages déterminés pour les métaux purs ne peuvent pas être utilisés pour les alliages. L'énergie de ***Fermi*** du nickel est très différente de celle de l'antimoine. En plus, l'importante dépendance en énergie des déphasages (notamment du déphasage η_2 du nickel), n'est pas prise en compte dans le calcul.

Une discution satisfaisante de nos résultats expérimentaux ne pourra pas intervenir avant que d'importants progrès théoriques puissent être réalisés concernant les points signalés ci-dessus.

4 - LA RESISTIVITE ELECTRIQUE DES ALLIAGES GERMANIUM-NICKEL A L'ETAT LIQUIDE

4 - 1 - Introduction

La résistivité électrique de l'alliage liquide germanium-nickel a été déterminée à partir du germanium pur jusqu'à 77 at. % de nickel. Un maximum de résistivité ainsi qu'un minimum du coefficient de température ont été observés pour les alliages riches en nickel.

L'interprétation des résultats est effectuée, comme pour les alliages nickel-antimoine, dans le cadre du formalisme de la matrice t utilisant le facteur de structure des sphères dures.

4 - 2 - Résultats expérimentaux

La résistivité électrique des alliages Ni_x-Ge_{1-x} a été déterminée expérimentalement, uniquement par ***Güntherodt et Künzi***, 1973 [3 - 1]. L'étude expérimentale de ces alliages est très difficile à cause des températures de fusion élevées.

Nos mesures ont été effectuées entre le liquidus et 1200°C. Nous avons reporté sur la figure (3.4), les courbes correspondant à la résistivité en fonction de la température. Il apparaît clairement que la résistivité de ces alliages varie d'une manière presque linéaire avec la température. Nous constatons une augmentation de la résistivité avec l'enrichissement en nickel jusqu'à 50 atomique % de nickel suivi d'une diminution.

Dans la figure (3.5), nous avons reporté l'isotherme de la résistivité à 1000°C. La résistivité passe par un maximum à une concentration comprise entre 50 et 77 % de nickel.

Le coefficient de température est reporté sur la figure (3.6). Dans un premier temps, le coefficient de température décroît en fonction de la concentration en nickel. Il prend des valeurs négatives au delà de 20 atomique % de nickel. Il passe par un minimum entre 50 et 77 at. % Ni. Enfin, il croît et reprend des valeurs positives. Le maximum de résistivité et le minimum du coefficient de température correspondent, pratiquement, à la même concentration en nickel.

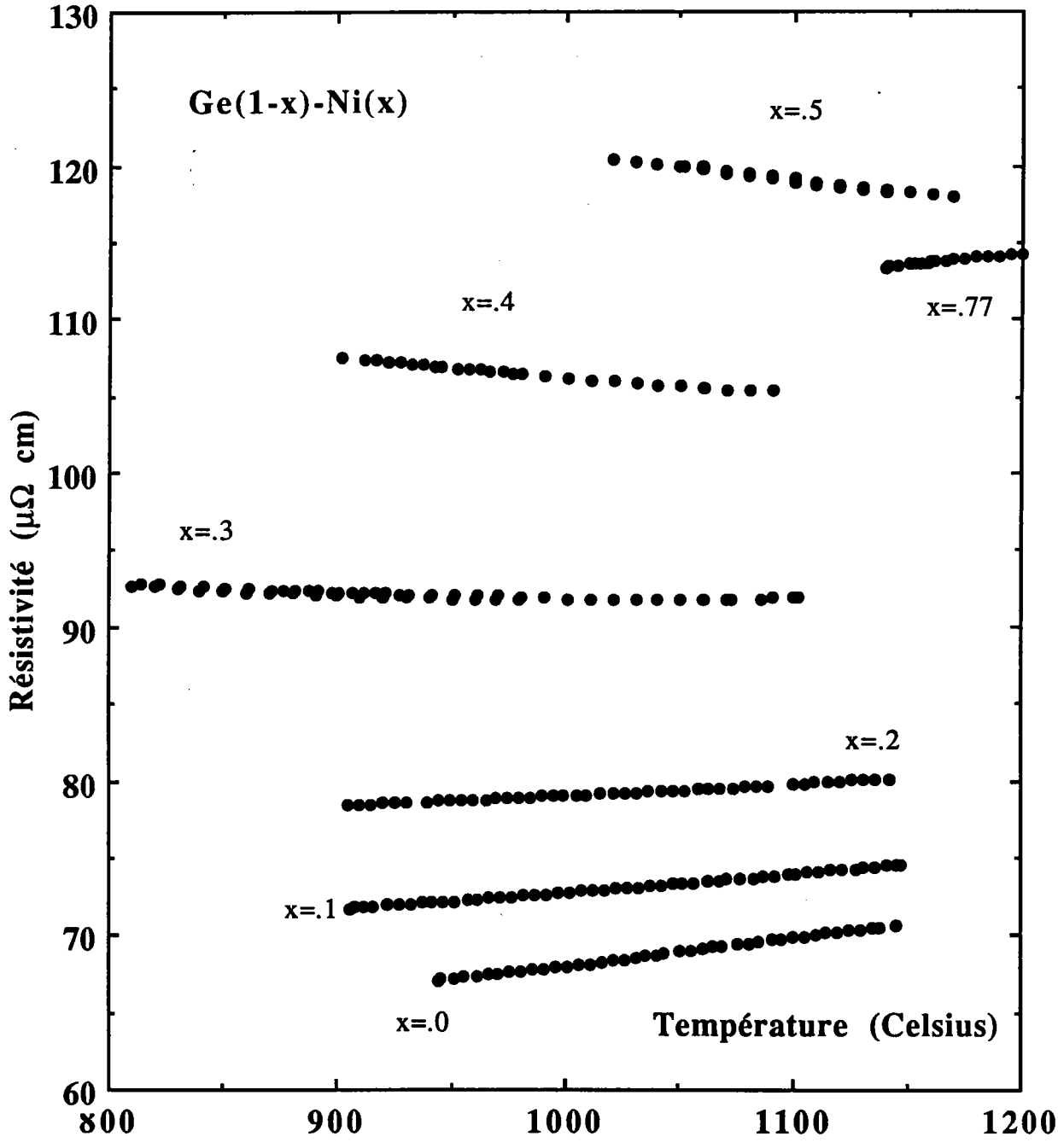


Figure 3.4 : Résistivité électrique des alliages liquides nickel-germanium en fonction de la température

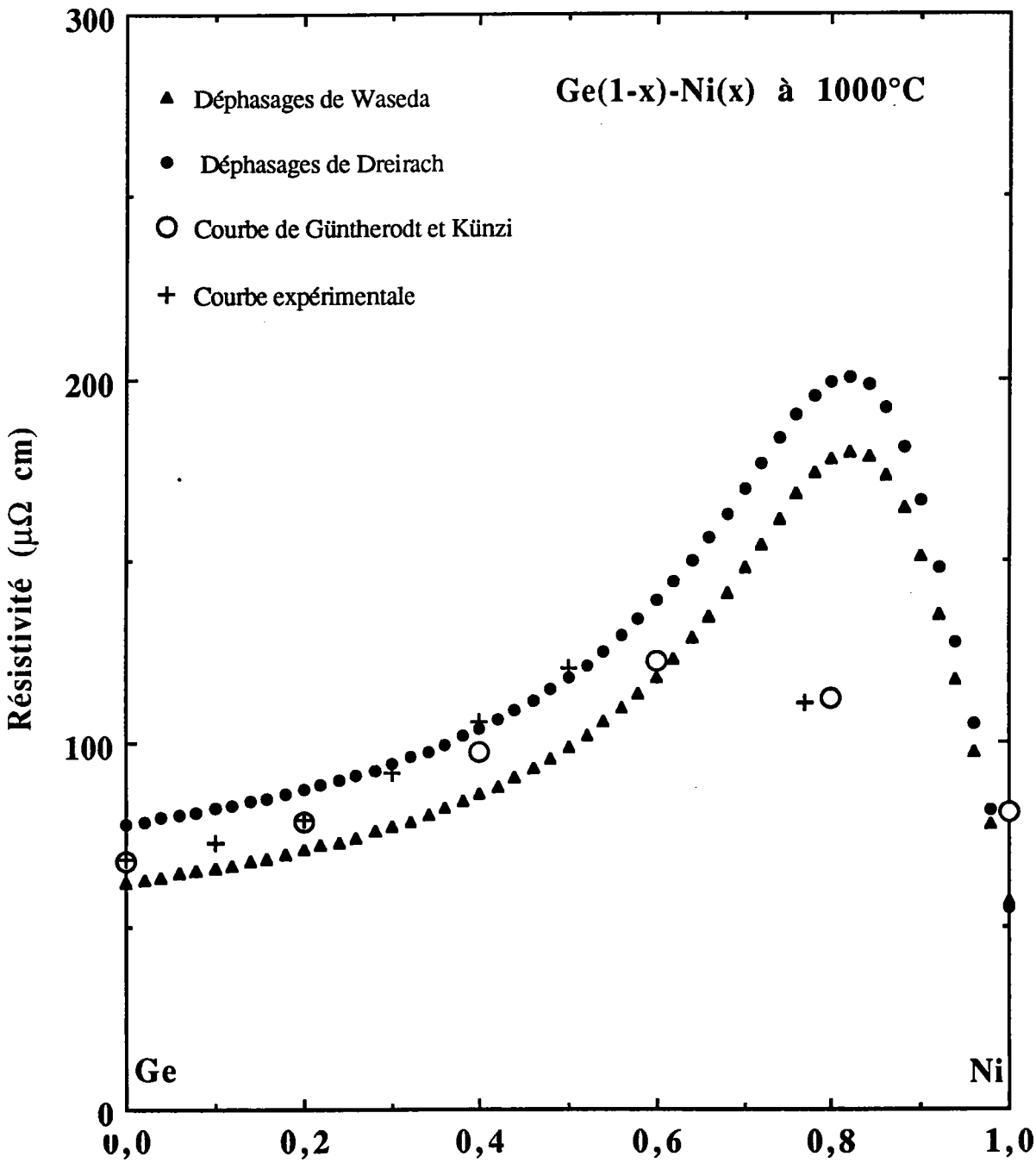


Figure3.5 : Résistivité électrique des alliages nickel-germanium liquides en fonction de la concentration en nickel

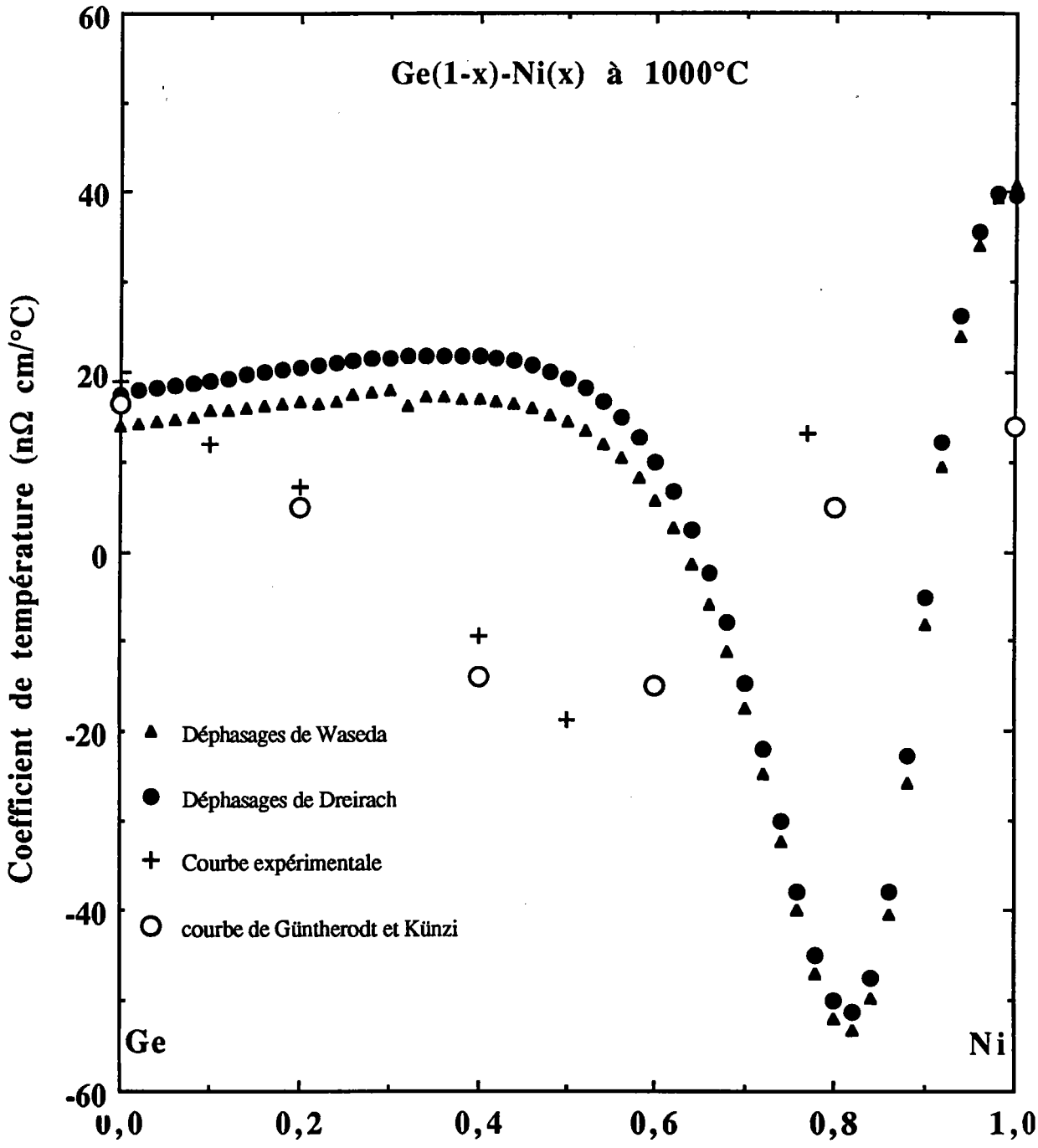


Figure 3.6 : Coefficient de température de la résistivité des alliages liquides Ge-Ni

4 - 3 - Interprétation des résultats

Sur les figures (3 - 5) et (3 - 6) sont représentés les résultats du ***Güntherodt*** et ***Künzi*** [3 - 1]. Il sont en assez bon accord avec les nôtres pour les concentrations riches en germanium. Par contre l'écart s'accroît vers le milieu du diagramme de phase où il est de l'ordre de 10%.

Le système nickel-germanium présente une forte similitude avec le système manganèse-étain qui ne présente pas de maximum bien défini. Néanmoins, il convient de rappeler que la résistivité du manganèse pur est environ trois fois plus élevée [3-12]. Le minimum du coefficient de température est une particularité de ces systèmes.

Du point de vue quantitatif, la courbe de résistivité est assez bien représentée par nos calculs jusqu'à 50% atomique de nickel (voir figure (3.5) et (3.6)), néanmoins la position du maximum est plutôt voisine de 60% atomique de nickel que de 80% comme l'indique le calcul. Ceci provient probablement du fait que la dépendance en énergie du paramètre η_2 du nickel n'a pas été prise en compte.

5 - CONCLUSION

Nous constatons que pour le système nickel-antimoine, la théorie ne reproduit pas les résultats expérimentaux. Pour le système nickel-germanium, l'accord n'est que qualitatif. Comme nous l'avons dit plus haut des explications peuvent être trouvées dans le cadre de la théorie de ***Faber-Ziman***, néanmoins nous sommes en droit de nous poser des questions sur les hypothèses de ce formalisme :

*** Isotropie du milieu liquide :**

Celle-ci est justifiée par l'expérience. Expérimentalement, aucune anisotropie n'a été constaté à ce jour. On peut donc en déduire que la surface de ***Fermi***, et, par extension, les couches à énergie constante sont sphériques.

***Le temps de relaxation τ dépend uniquement du module de k :**

Si le milieu est effectivement isotrope, propriété qui a permis d'affirmer que les différentes grandeurs physiques le sont également (l'effet a au moins la symétrie de ses causes), il n'en est pas de même du déséquilibre occasionné par le champ électrique. Ainsi, l'hypothèse selon laquelle τ

n'est fonction que de k demanderait à être vérifiée.

*** Perturbation faible :**

Cette hypothèse est justifiée par l'emploi de modèles de potentiels qui est, du moins pour les potentiels classiques, subordonné à plusieurs hypothèses essentielles:

- L'approximation de Born-Oppenheimer :

Dans le liquide, par opposition aux solides, les ions sont mobiles. On peut donc se demander si une telle approximation est toujours légitime. Pour cela, remontons à sa source. Du fait de la grande différence de masse entre les électrons et les ions, la vitesse des électrons est très supérieure à celle des ions. Ainsi, à l'échelle des électrons, les noyaux sont immobiles. Cette affirmation est obtenue sans aucune hypothèse quand à la nature du mouvement des ions, oscillatoire pour les solides, "diffusif" pour les liquides.

- L'approximation à un électron dite du champ auto-cohérent :

L'effet des autres électrons est représenté par un champ moyen.

- L'approximation des petits cœurs :

Les ions ont des dimensions petites par rapport à la place disponible : il n'y a pas de recouvrement des orbitales des couches internes. Cette hypothèse, nécessaire à l'introduction des pseudo-potentiels classiques, peut être mise en défaut dans le cas des corps présentant des orbitales d ou f dont l'extension spatiale est importante.

**** Facteur g***

La formule de ***Ziman*** a été corrigé par ***Mott*** [3 - 13] qui a introduit un facteur g^2 dans le préfacteur de la résistivité. Ce facteur est égal au rapport de la densité d'état au niveau de ***Fermi*** sur celle des électrons libres. Ce facteur permet de tenir compte du fait que la densité d'état réelle n'est pas celle d'un gaz d'électrons libres. En toute rigueur cela a également une influence sur la valeur du vecteur d'onde de ***Fermi*** et sur le nombre d'électrons participant à la conduction. Une tentative de correction de la formule de ***Ziman*** en prenant en compte la densité d'Etat expérimentale a été faite récemment par ***J.F.Wax*** [3 - 14].

Malgré toutes ses imperfections, la formule de ***Ziman*** s'est avérée capable de prévoir généralement, la variation de la résistivité électrique avec la température. Finalement, malgré son fondement un peu simpliste, la formule de ***Ziman*** constitue un point de départ susceptible d'améliorations.

REFERENCES

[3 - 1] ***H.J. Güntherodt*** and ***H.U. Künzi***, Phys. Kondens. Materie 16 (1973), 117 - 146.

[3 - 2] ***Ziman J.M.***, Phil. Mag. 6 (1961) 1013.

[3 - 3] ***Faber T.E.*** and ***Ziman J.M.***, Phil. Mag. 11 (1965) 153.

[3 - 4] ***Faber T.E.*** ; Introduction to the theory of liquid metals ; (1972) Cambridge at the University press.

[3 - 5] ***Dreirach O., Evans R.,Güntherodt H.J.*** and ***Künzi H.U.*** ; J. Phys. F 2 (1972) 709.

[3 - 6] ***Ashcroft N.W.*** and ***Langreth D.C.*** ; Phys. Rev. 156 (1967) 685.

[3 - 7] ***Crawley A.F.*** ; Int. Met. Rev. 19 (1974) 32.

[3 - 8] ***Waseda.*** ; The structure of non - crystalline materials (1980) Mac Graw Hill. Int. Book company ; a) p 59 b) table 3.1 p 54 c) table 8.6 p 207.

[3 - 9] ***N. Benazzi, J.G. Gasser*** and ***P. Terzieff.***, Journal of Non-cristalline Solids 117/118 (1990) 391 - 394.

[3 - 10] ***Ballentine L.E.*** and ***Hubermann M.J.*** ; Phys. C10 (1977) 4991.

[3 - 11] ***Gasser J.G., Mayoufi M.*** and ***Bellissent-Funel M.C.*** ; J. Phys. Condens. Matter 1 (1989) 2409.

[3 - 12] ***Gasser J.G.***, (1982) Thèse d'Etat Université de Metz.

[3 - 13] ***Mott F.***, Phil. Mag. (1966) p. 989.

[3 - 14] ***Wax J.F.***, (1991), Rapport de D.E.A. ; Université de Metz.

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU

Dans ce chapitre, réservé à l'étude expérimentale du pouvoir thermoélectrique, nous avons jugé utile de rappeler les lois phénoménologiques de la thermoélectricité. La con--naissance de celles-ci est nécessaire à la réalisation des dispositifs expérimentaux et à l'explication d'anomalies éventuelles qui peuvent apparaître lors d'un essai.

Nous rappellerons dans la partie B les méthodes d'étalonnage et les précautions à prendre.

Dans la partie C, nous définirons le pouvoir thermoélectrique et nous présenterons les principes de mesure.

Enfin, dans la partie D, nous décrirons les dispositifs de mesure existants ainsi que ceux développés dans le cadre de ce travail.

A - LES PHENOMENES THERMOELECTRIQUES

1 - INTRODUCTION

La chaleur et l'électricité sont deux formes d'énergie susceptibles de donner lieu à diverses manifestations dans les conducteurs. Parmi ces manifestations, citons la conversion directe de chaleur en électricité par l'effet thermoélectrique ou effet ***Seebeck***..

2 - L'EFFET SEEBECK (1821)

Considérons deux conducteurs soudés entre eux aux extrémités S_0 et S_1. Chaque conducteur est constitué d'un métal homogène mais différent de l'autre.

Soit T_0 la température de S_0, T_1 la température de S_1.

Si $T_0 = T_1$, aucun courant ne circule dans la boucle.

Si $T_0 > T_1$, un courant circule dans un certain sens.

Si $T_1 > T_0$, le sens est inversé.

Pour une différence de température donnée (T_1-T_0) la force électromotrice dépend de la nature des métaux A et B.

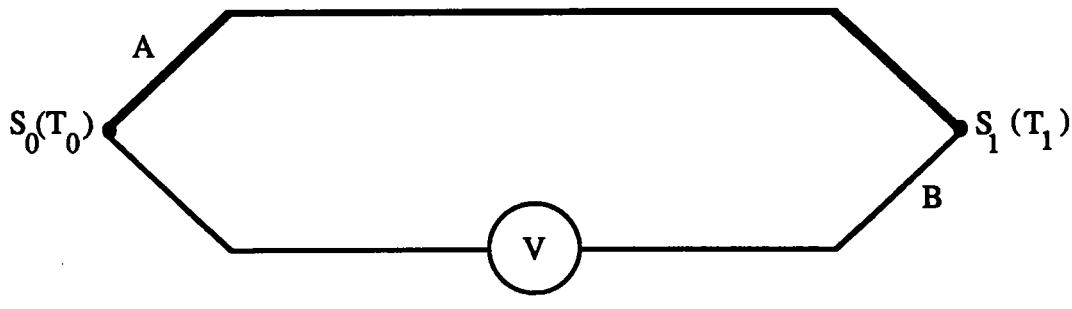


Figure 4.1 : Illustration de l'effet Seebeck

Etudié plus à fond depuis cette époque, l'effet thermoélectrique obéit à des lois résumées ci-dessous :

a) *Loi des métaux intermédiaires*

Si on intercale dans un des conducteurs (A par exemple) un troisième conducteur, celui-ci ne perturbera pas le fonctionnement de l'ensemble, pourvu que ses deux raccordements soient à la même température. Cette loi qui se déduit immédiatement des remarques précédentes est essentielle. Elle nous permet de placer un appareil de mesure, un voltmètre par exemple, dans l'un des conducteur pour mesurer la force électromotrice à la seule condition que les deux bornes du voltmètre soient à la même température.

b) *Loi des métaux homogènes*

Si les conducteurs sont homogènes, ils peuvent traverser une zone à température quelconque sans modifier le résultat final (dans la limite, bien entendu, où cette température ne détériore pas ou ne modifie pas la structure cristallographique des dits conducteurs).

3 - PHENOMENES DE BASE

L'effet thermoélectrique est dû à la superposition de deux phénomènes primaires d'importance inégale.

a) Effet VOLTA

Lorsque deux conducteurs métalliques sont en contact et en équilibre thermique, il existe entre eux une différence de potentiel qui dépend de la nature des métaux et de la température de la jonction. Cette différence de potentiel peut être de l'ordre du volt.

La mesure directe de la différence de potentiel de contact $\pi_{A/B}$ est très difficile en raison de la loi des chaînes métalliques énoncée par ***Volta*** : "Un circuit métallique hétérogène à température uniforme n'est traversé par aucun courant".

La somme algébrique des d.d.p de contact est donc nulle. Ainsi, pour un circuit fermé formé de trois conducteurs A, B et C (figure 4 . 2) on obtient :

$$\pi_{A/B}(T) + \pi_{B/C}(T) + \pi_{C/A}(T) = 0 \qquad (4 - 1)$$

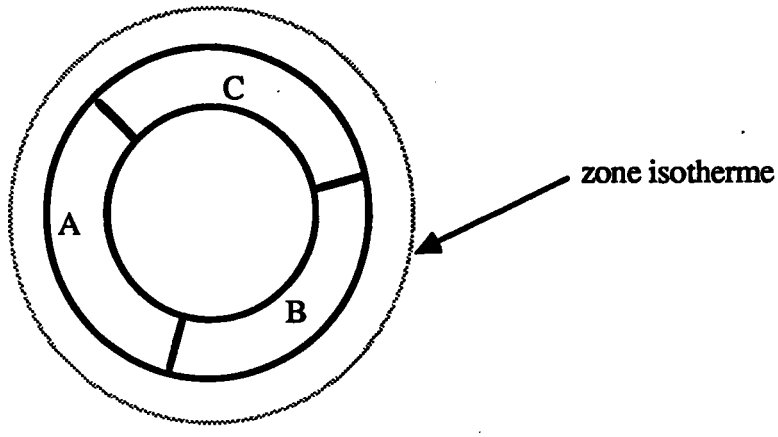


Figure 4.2 : Illustration de la loi de Volta

Cette loi permet de comprendre comment les différences de potentiel de contact entre les diverses portions de conducteurs métalliques d'un circuit fermé passent inaperçues dans les développements classiques de l'électrocinétique et n'apparaissent pas, en particulier, dans les applications des lois de ***Kirchoff.***

b) Effet PELTIER (1834)

Si on fait circuler un courant d'intensité i dans le circuit de la figure (4.1), les conducteurs A et B étant maintenus à la même température, on constate aux soudures une absorption ou un dégagement de chaleur dQ autre que l'effet ***Joule*** (figure 4. 3) pendant le temps dt .

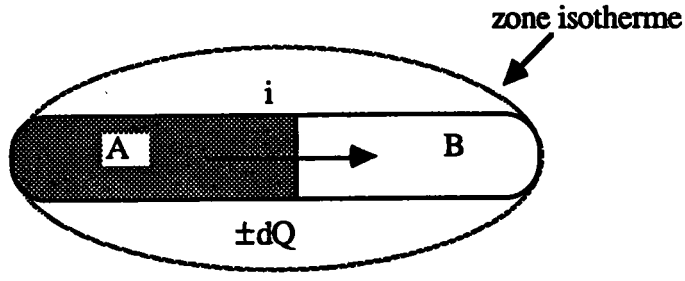


Figure 4.3 : Jonction A/B

On a la relation :

$$dQ = \pi_{A/B}\, i\, dt \qquad (4 - 2)$$

La quantité $\pi_{A/B}$ est appelée coefficient de ***Peltier.*** Le coefficient de ***Peltier*** dépend du sens du courant : $\pi_{A/B}(T) = -\pi_{B/A}(T)$ (4 - 3)

c) Effet THOMSON

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

$$\int_{T_0}^{T_1=T_0+dT} dV = V_{T_1} - V_{T_0} = \int_{T_0}^{T_1} h_A(T)\,dT \qquad (4 - 4)$$

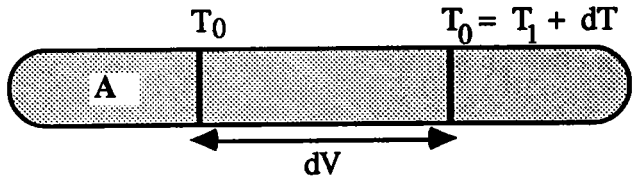


Figure 4.4 : Illustration de l'effet Thomson

4 - EXPRESSION DE L'EFFET SEEBECK

Soit le circuit A/B d'origine, dont les jonctions S_0 et S_1 sont aux températures T_0 et T_1 différentes. Partant d'un point arbitraire du circuit, et décrivant celui-ci dans un sens choisi, on remonte successivement les d.d.p. correspondantes aux phénomènes de transport électronique dûs aux gradients de température (**effet *Thomson***) et aux différences de nature des conducteurs aux soudures (**effet *Peltier***). On obtient la somme algébrique suivante :

$$E_{T_0}^{T_1} A/B = \pi_{A/B}(T_1) - \pi_{A/B}(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} [h_B(T) - h_A(T)]\,dT \qquad (4 - 5)$$

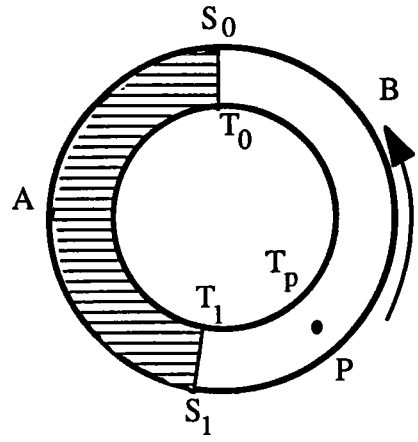


Figure 4. 5 : Définition de la f.é.m d'un couple A/B

Cette expression appelle les remarques suivantes :

1) Elle est nulle lorsque $T_0=T_1$, elle diffère de zéro (sauf coïncidence accidentelle) dès que T_0 n'est plus égale à T_1.

2) Elle ne dépend que des températures T_0 et T_1 des deux contacts et se présente finalement sous la forme : $f(T_1) - f(T_0)$. Elle est donc indépendante du choix de l'origine du parcours et, par suite, de la température T qui règne en ce point.

3) On constate que l'effet ***Thomson*** et l'effet ***Volta*** (ou du moins, sa variation entre les températures T_0 et T_1), apportent tous deux leurs contributions à cette somme.

4) Si l'on ouvre le circuit fermé de la figure (4.5) en un point arbitraire P, et si l'on prend soin de maintenir égales les températures des bords P_1 et P'_1 de la coupure, la différence de potentiel entre P_1 et P'_1 est encore égale à E. La coupure P peut en particulier, coïncider avec l'une des soudures.

5) Le circuit du couple étant ouvert dans les conditions qui viennent d'être précisées, si l'on connecte en P_1 et P'_1 deux fils de même nature, on retrouve la même f.é.m. E entre les extrémités libres R_1 et R'_1 (Figure 4 - 6) des deux fils, pourvu que les températures en R_1 et R'_1 soient égales. Ces deux derniers énoncés trouvent une application immédiate dans la mesure des forces électromotrices des couples.

6) Enfin une propriété qui justifie l'emploi des câbles de compensation :

Si, dans le circuit du couple, on remplace un tronçon du conducteur A par un conducteur de nature différente A', et, de même un tronçon de B par un autre conducteur B', la force électromotrice développée par le nouveau circuit thermoélectrique dont les soudures chaudes et froides sont inchangées (figure 4.7) est encore égale à E, si les conditions suivantes sont respectées :

a) les températures des deux contacts A/A' et B/B' les plus proches d'une même soudure sont égales.

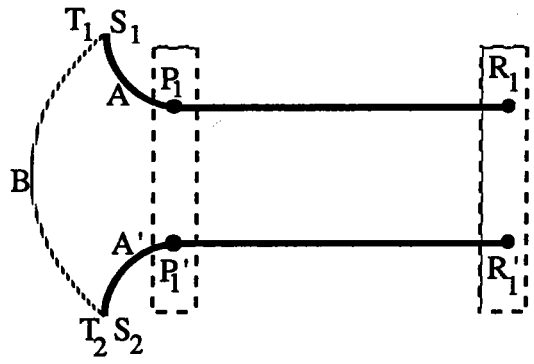


Figure 4.6

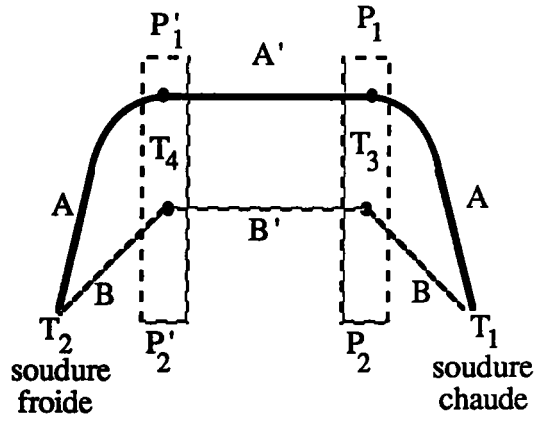


Figure 4.7

b) T_3 et T_4 désignant les températures respectives de ces deux paires de contact, les deux couples que l'on pourrait réaliser en associant les conducteurs A et B d'une part, et A' et B' d'autre part, doivent développer la même force électromotrice, lorsque leurs soudures sont respectivement portées aux températures T_3 et T_4 (figure 4.8).

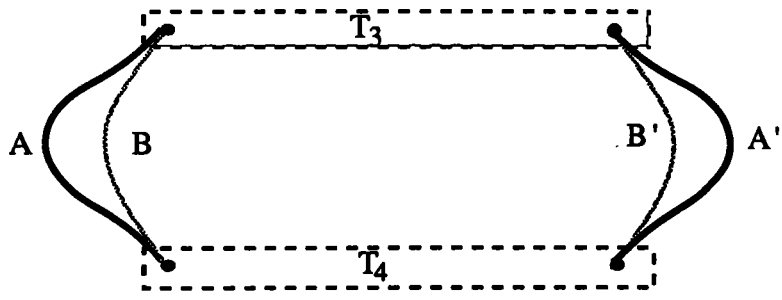


Figure 4.8

La différence de force électromotrice ΔE, introduite par l'incorporation des conducteurs A' et B' dans le circuit de la figure (4 - 7), est :

$$\Delta E = V_{B'/B}\,(T_4) + \int_{T_4}^{T_3} (h'_2 - h_2)\,dT + V_{B/B'}\,(T_3) + V_{A'/A}\,(T_3) + \int_{T_3}^{T_4} (h'_1 - h_1)\,dT + V_{A/A'}\,(T_4) \quad (4 - 6)$$

D'autre part la différence des forces électromotrices des deux couples de la figure (4.8) est nulle :

$$V_{A'/B'}\,(T_3) + V_{B'/A'}\,(T_4) + \int_{T_4}^{T_3} (h'_2 - h'_1)\,dT = V_{A/B}\,(T_3) + V_{B/A}\,(T_4) + \int_{T_4}^{T_3} (h_2 - h_1)\,dT \quad (4 - 7)$$

L'égalité (4-7) entraîne bien $\Delta E = 0$, car en appliquant successivement la loi des chaînes métalliques (aux deux températures T_3 et T_4) à la chaîne A, B, B', A' on vérifie que :

$$V_{A'/B'}\,(T_3) - V_{A/B}\,(T_3) = V_{B/B'}\,(T_3) + V_{A'/A}\,(T_3) \quad (4 - 8)$$

$$V_{B'/A'}\,(T_4) - V_{B/A}\,(T_4) = V_{B'/B}\,(T_4) + V_{A/A'}\,(T_4) \quad (4 - 9)$$

**** Application à la mesure des forces électromotrices des couples :***

Les bornes du couple peuvent, sans inconvénient, être reliées aux bornes de l'appareil de mesure par l'intermédiaire de fils de cuivre, moyennant les précautions spécifiées en 5). Le constructeur de l'appareil prend soin de ramasser le circuit dans un étroit volume, thermiquement bien protégé, dont la température reste uniforme : "aucune" force électromotrice parasite n'est ainsi engendrée au sein de l'appareil de mesure.

**** Loi des températures successives***

Si l'un des deux contacts est successivement porté aux températures T' et T", tandis que l'autre est maintenu à la température de référence T_0, nous observons tour à tour les forces électromotrices :

$$E' = V(T') - V(T_0) + \int_{T_0}^{T'} [h_B(T) - h_A(T)]\,dT \quad (4 - 10)$$

$$E'' = V(T'') - V(T_0) + \int_{T_0}^{T} [h_B(T) - h_A(T)]\, dT \qquad (4 - 11)$$

La différence entre ces deux expressions s'écrit :

$$E'' - E' = V(T'') - V(T') + \int_{T'}^{T''} [h_B(T) - h_A(T)]\, dT \qquad (4 - 12)$$

Elle est égale à la force électromotrice que développe le couple lorsque l'un des contacts est porté à la température T'' et l'autre à la température T'.

Cette loi permet ainsi de calculer immédiatement la force électromotrice du couple dans tous les cas, dès que l'on a tracé la seule courbe donnant sa force électromotrice en fonction de la température T de l'un des contacts, lorsque l'autre contact est maintenu à une température de référence fixe à T_0. On retrouve ici un résultat d'une grande portée pratique.

5 - CIRCUITS THERMOELECTRIQUES

Les circuits classiques sont schématisés sur la figure (4.9). La température T_a représente un isotherme quelconque, en fait c'est la température ambiante. En général, on maintient la température T_0 constante et égale à 0°C. La température T_1 de la soudure chaude est obtenue en mesurant la différence de potentiel U qui existe entre les soudures.

$$U = E_{T_0}^{T_1} A/B \qquad (4 - 13)$$

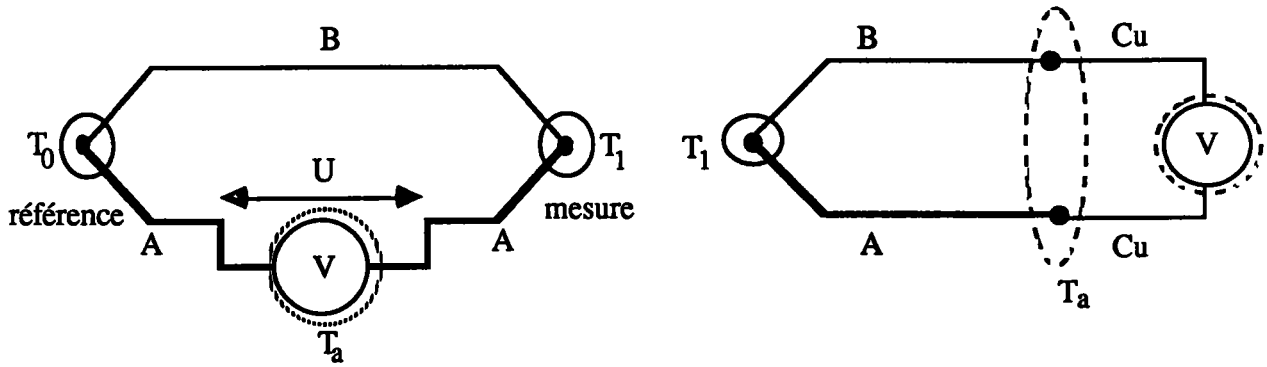


Figure 4.9 : Circuits thermoélectriques classiques

6 - PROBLEME DE LA SOUDURE FROIDE

Nous avons vu que la f.é.m. d'un couple est fonction de la différence des températures T_0 et T_1 des jonction S_0 et S_1. Nous désirons connaître la température absolue T_1 (jonction S_1). La jonction S_0 sera appelée alors "soudure froide" (expression impropre due au fait que les couples sont surtout utilisés pour la mesure des températures élevées) ou "soudure ou jonction de référence". La jonction S_1 sera la "soudure chaude" ou "jonction de mesure".

En pratique pour mesurer T_1 en valeur absolue on peut :

1) Maintenir T_0 à une valeur fixe bien connue. Couramment, au laboratoire, on utilise le montage suivant : chacun des conducteurs constituant le thermocouple est raccordé à un conducteur de cuivre classique. Les deux raccords ainsi réalisés sont placés dans une enceinte thermostatée, ou dans une enceinte plongée dans un vase de Dewar rempli d'eau et de glace fondante (solution économique mais demandant une intervention permanente). Les deux fils de cuivre sont reliés à l'appareil de mesure. Théoriquement, pour que la mesure soit correcte, il ne faut pas que le branchement de l'appareil de mesure introduise de f.é.m. parasite d'origine thermoélectrique.

2) Laisser flotter T_0, et utiliser un circuit dit "de compensation de soudure froide". on ajoutera (ou retranchera) à la force électromotrice du thermocouple une f.é.m. fonction de T_0 identique à celle que fournirait le couple si l'une des jonctions est à T_0 et l'autre à 0°C. Un tel montage est schématisé à la figure (4.10). La f.é.m. du thermocouple est ajoutée algébriquement à la f.é.m. de sortie d'un pont de Wheatstone réalisé par trois résistances fixes, (ou plus exactement trois résistances indépendantes de la température, mais dont une est réglable initialement, de façon que le pont soit équilibré à 0°C) et une résistance thermométrique. Si les valeurs et le sens sont bien choisis, on arrive à corriger, à peu près, les variations de T_0. Ceci suppose évidemment :

a) que la température de la résistance thermométrique est bien la même que celle de la soudure froide,

b) que la valeur T_0 ne varie pas dans de trop larges limites,

c) que la tension d'alimentation du pont est stabilisée.

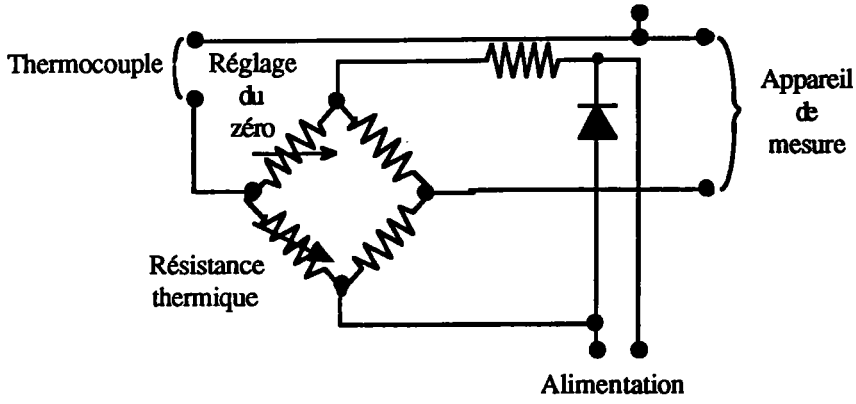


Figure 4.10 : Boite de compensation pour soudure froide

La correction est loin d'être parfaite mais elle est souvent suffisante dans la pratique pour les mesures de température.

B - METHODES D'ETALONNAGE DES THERMOCOUPLES

1- INTRODUCTION

On peut constituer un couple thermoélectrique avec deux fils métalliques quelconques mais différents. A moins de disposer de moyens d'étalonnage, on ne saura pas relier la f.é.m. mesurée à la température. C'est pourquoi, sauf cas spéciaux, les couples utilisés sont fabriqués par des spécialistes. D'autre part, il est bien évident que le thermocouple doit résister à l'environnement, être aisément reproductible, disposer de caractéristiques thermoélectriques stables dans le temps, quelque soit le cycle thermique imposé au couple. etc....Des organismes officiels ont, en raison de ceci, défini six types de thermocouples dont on se contente de citer ceux qui sont utilisés fréquemment dans notre laboratoire.

** Couple Chromel/Alumel. Type K.*

Le chromel (conducteur positif) correspondant à un alliage de onze constituants avec essentiellement dix fois plus de nickel que de chrome. L'alumel contient douze composants avec surtout du nickel, et en faible proportion de l'aluminium, du manganèse et du silicium.

C'est un thermocouple"stable "qui délivre une force électromotrice presque proportionnelle à la température et qui résiste bien aux atmosphères oxydantes. La norme prévoit l'utilisation de -200°C à + 1370°C mais en pratique on ne l'utilise pas au delà de 1100°C.

** Couple Platine Rhodié 10% /Platine. Type S.*

C'est le thermocouple qui sert de référence de température entre 630°C et 1063°C. Il est très stable et ses constituants doivent être très purs. Il est utilisé industriellement jusque vers 1600°C, mais il a un faible pouvoir thermoélectrique.

Nous avons été amené à utiliser un couple non standard : le couple tungstène / tungstène rhénium à 26% de rhénium en raison de l'absence de réactivité chimique dans nos conditions expérimentales.

Les thermocouples de même nature ne sont pas identiques en raison d'une certaine modification des compositions des fils ou des structures liée aux traitements thermiques antérieurs. En outre un séjour prolongé à haute température, la présence de certains agents chimiques dans l'atmosphère où se trouve partiellement plongé un couple thermoélectrique ont, en général, pour résultat la modification de la force électromotrice, soit par altération des constituants, soit par modification locale de l'état cristallin. On constate donc un certain "vieillissement" et une dispersion des caractéristiques des couples, d'où l'importance de vérifier périodiquement leur étalonnage. Deux méthodes peuvent être utilisées pour ces vérifications. Ce sont :

- la méthode des points fixes, repères,
- la méthode par comparaison avec un couple étalonné.

2 - METHODE DES POINTS FIXES

La méthode des points fixes consiste à utiliser comme températures repères les températures de changement d'état de corps choisis pour leur reproductibilité (points de solidification de l'étain, du zinc, de l'antimoine, de l'or, etc ...). La soudure chaude du couple à étalonner est plongée dans un bain constitué par ce corps repère, et la soudure froide étant à température connue, on mesure la force électromotrice fournie par le couple pendant le palier de changement d'état.

Bien que séduisante en principe, cette méthode est délicate, en particulier parce que les produits utilisés doivent être très purs et conserver leur pureté dans le temps. Enfin, elle exige la mise en œuvre d'une quantité assez appréciable de corps repères, ce qui peut être particulièrement onéreux dans le cas où ces corps sont des métaux précieux.

3 - METHODE PAR COMPARAISON

Moyennant quelques précautions, cette méthode permet d'obtenir une précision suffisante pour les besoins de la pratique. La méthode de comparaison avec un couple étalonné est de grand usage au laboratoire pour la vérification et pour l'étalonnage des thermocouples. Il est utile d'indiquer quelques précautions particulièrement importantes

- si les couples à comparer sont de nature différente, ou si les diamètres de ces couples le sont aussi, le four utilisé devra présenter une zone à température uniforme suffisamment longue afin que, par suite des conductibilités thermiques différentes, l'une des soudures chaudes ne soit

pas refroidie plus que l'autre.

- on aura intérêt à ramener les soudures froides dans une enceinte à température uniforme et bien connue, par exemple un vase Dewar rempli de glace fondante. Les connexions entre les soudures froides et l'appareil de mesure seront effectuées en fils de cuivre, et on mesurera donc les forces électromotrices des différents couples.

Il est souvent utile de compléter l'étalonnage ainsi effectué par un essai d'homogénéité des fils des couples, ce dernier essai permettant de mettre en évidence une altération localisée en un point éloigné de la soudure chaude.

Une façon relativement simple d'effectuer cet essai consiste à connecter l'appareil de mesure entre la soudure chaude et l'extrémité de chaque fil du couple. On promène ensuite une source de chaleur le long du fil en essai. Si le fil est homogène, aucune force électromotrice ne doit apparaître lors de cet essai. Dans le cas contraire le fil présente un défaut d'homogénéité. Si ce défaut est important, le couple est à rejeter.

Le laboratoire d'étalonnage est équipé de :

- un étalon primaire servant une ou deux fois par an à vérifier les étalons secondaires indiqués ci-après ;
- des étalons secondaires qui pourront servir à l'étalonnage des couples de travail.

C - LE POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU (P.T.A.)

1 - DEFINITION

Le pouvoir thermoélectrique S_{BA} d'un circuit constitué par deux conducteurs A et B, est la dérivée par rapport à la température, de la force électromotrice $E_{A/B}$ délivrée par le couple A/B :

$$S_{BA} = \frac{dE_{A/B}}{dT} \qquad (4 - 14)$$

Lorsque cette dérivée est positive, on dit que le pouvoir thermoélectrique absolu de A est supérieur à celui de B et on écrit :

$$S_{BA} = S_A - S_B > 0 \qquad \text{si} \quad \frac{dE_{A/B}}{dT} > 0 \qquad (4 - 15)$$

S_A et S_B sont les pouvoirs thermoélectriques absolus des conducteurs A et B respectivement.

2 - MESURE DU P.T.A. DES CORPS DE REFERENCE

Pour déterminer le P.T.A. du corps A par exemple, il faut connaître celui de B et celui du couple. Il est donc nécessaire de disposer d'un corps de référence à partir duquel on obtiendra le P.T.A. des autres corps. Dans sa thèse d'Etat, ***Bretonnet*** [4-1] explique comment est mesuré le P.T.A. du corps de référence. Un supraconducteur a un pouvoir thermoélectrique absolu nul. Si l'on maintient le corps B supraconducteur, en dessous de sa température de transition, et si l'on crée un couple thermoélectrique A/B, on peut accéder directement au P.T.A. du second (corps A) en mesurant la f.é.m. en fonction de la température T, soit :

$$S_A = \frac{dE_{A/B}}{dT} \qquad (4 - 16)$$

Le corps de référence à basse température est le plomb. Le fil de Nb_3-Pb est supraconducteur jusqu'à 18 K. Le plomb l'étant lui même jusqu'à 7 K, ainsi on peut mesurer le P.T.A. du plomb directement entre 7 K et 18 K.

Au dessus de 18 K, le P.T.A. du plomb est déterminé à partir de la mesure du coefficient de

Thomson.

En effet, les coefficients de ***Thomson*** et de ***Peltier*** sont reliés au pouvoir thermoélectrique par les relations de ***Kelvin*** :

$$\begin{cases} \pi = T \cdot S \\ h = T \cdot \dfrac{dS}{dT} \end{cases} \qquad (4 - 17)$$

La deuxième relation permet de définir le P.T.A. d'un métal en fonction de son coefficient de ***Thomson***. La première équation permet ainsi de définir le coefficient de ***Peltier*** d'un corps.

$$S(T) = \int_0^T \frac{h(T)}{T}\, dT \qquad (4 - 18)$$

Les mesures du coefficient de ***Thomson*** comme toute mesure calorimétrique sont très délicates. Cependant, ***Roberts*** [4-2] a déterminé le coefficient de ***Thomson*** du plomb entre 18 K et 350 K avec une précision de 3 %. On dispose ainsi du P.T.A. du plomb comme métal de référence jusqu'à 350 K :

$$S_{Pb}(T) = S_{Pb}(18) + \int_{18}^T \frac{h_{Pb}(T)}{T}\, dT \qquad (4 - 19)$$

Au delà de 350 K, le métal de référence est le platine pour lequel ***Laubitz*** [4-4] fournit une relation valable entre 300 K et 1200 K avec une précision de l'ordre de 2 % :

$$S_{Pt}(T) = -18{,}63\ 10^{-3}\, T\,(1 - 0{,}057\ 10^{-6}\, T^2)\ \mu V K^{-1} \qquad (4 - 20)$$

Le cuivre est fréquemment utilisé comme métal de référence avec la relation linéaire de ***Cusack*** [4-5] :

$$S_{Cu}(T) = (5{,}45\ 10^{-3} T + 0{,}05) \pm 0{,}15\ \mu V K^{-1} \qquad (4 - 21)$$

L'échelle des P.T.A. utilisée antérieurement au laboratoire est celle de ***Cusack*** et ***Kendall*** [4-6]. Elle a été établie pour les corps de référence cités plus haut. Une nouvelle échelle s'est mis en place grâce aux travaux récents de ***Roberts*** [4-3]. Ces nouvelles mesures remettent sensiblement en cause les résultats précédents. Pour le platine, les déviations par rapport à la

relation (4.21) de ***Cusack*** varient de 0,6 μVK^{-1} à 427°C à 0,30 μVK^{-1} à 1027°C.

Cette modification de l'échelle du pouvoir thermoélectrique n'a d'importance que si l'on mesure des pouvoirs thermoélectriques très faibles, ce qui est le cas des métaux.

3 - METHODE GENERALE DE MESURE DU P.T. D'UN METAL LIQUIDE

La détermination expérimentale du P.T.A. des métaux et des alliages métalliques liquides est réalisée à partir du montage classique du thermocouple. L'un des conducteurs étant le métal liquide à étudier, l'autre est le corps de référence de P.T.A. connu.

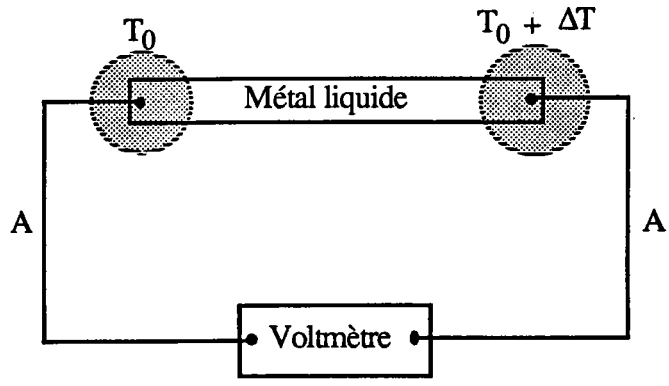


Figure 4. 11 : Définition du pouvoir thermoélectrique du métal liquide par rapport au métal de référence A

Le conducteur A constitue le métal de référence dont le P.T.A. S_A est connu. La force électromotrice du couple est mesurée quand la température de l'une des jonctions est modifiée par rapport à l'autre. Le pouvoir thermoélectrique (P.T.) du couple métal liquide / métal de référence est donné par :

$$S_{MA} = S_A - S_M = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta E_{A/M}}{\Delta T} \qquad (4 - 22)$$

On distinguera deux méthodes de détermination de P.T. selon l'importance de la différence de température entre les jonctions :

**Méthode des "grands ΔT"*

On crée un gradient thermique entre les soudures en fixant la température d'une soudure et en augmentant progressivement celle de l'autre. Le P.T. est donné par la pente de la courbe de f.é.m. de ***Seebeck*** en fonction de la température. Cette méthode est couramment employée pour étalonner les couples thermoélectriques.

** Méthode des "petits ΔT"*

Cette méthode est d'un grand intérêt surtout pour les alliages métalliques liquides, car un gradient thermique trop important peut provoquer une diffusion des atomes de natures différentes et modifier localement la composition de l'alliage.

4 - PRINCIPE DE LA METHODE EMPLOYEE

Pour déterminer le pouvoir thermoélectrique absolu, on doit mesurer la variation de la différence de température ΔT à la température considérée avec une grande précision. On est donc amené à rajouter dans le montage (4.11) un deuxième fil de nature différente B pour constituer un couple afin de mesurer ΔT (T_m).

Le principe du montage utilisé est représenté schématiquement sur la figure (4.12).

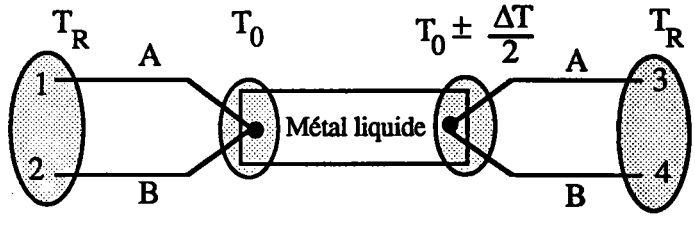


Figure 4 .12 : Dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique au moyen de deux métaux de référence A et B

Deux thermocouples formés des conducteurs A et B sont en contact électrique avec le métal liquide (M), l'un des métaux (par exemple A) doit servir de métal de référence. Les températures de deux jonctions sont obtenues à l'aide de ces couples. La mesure de la f.é.m. $V_{(13)} = V_{(3)} - V_{(1)}$ entre les fils A et A' donne accès au P.T.A. du métal M selon la relation (4.23).

$$S_{MA} = S(A) - S(M) = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta E_{MA}}{\Delta T} \qquad (4 - 23)$$

A titre d'exemple, on maintient la jonction gauche à une température constante T_0. On mesure la variation de la f.é.m. entre les fils de même nature $\Delta V_{(13)}$ et $\Delta V_{(24)}$. Si l'on admet que les P.T.A. des matériaux en présence sont des fonctions linéaires de la température dans le domaine étudié, le tracé $V_{(24)} = V_{(4)} - V_{(2)}$ en fonction de $V_{(13)} = V_{(3)} - V_{(1)}$ est une droite dont la pente $P = \Delta V_{(24)} / \Delta V_{(13)}$ indépendante des tensions parasites constantes, est reliée simplement à S_M (le pouvoir thermoélectrique de l'alliage étudié).

Pour examiner plus précisément ce point [4-10], on introduit les pouvoirs thermoélectriques absolus S_A et S_B des conducteurs du côté droit. $S_{A'}$ et $S_{B'}$ sont les valeurs correspondantes au côté gauche. Il existe toujours une légère différence entre les deux côtés car les fils des couples ne sont jamais parfaitement identiques.

Pour une configuration donnée des températures, la différence de potentiel entre les fils A et A' est :

$$V_{13}(T) = \int_{T_R}^{T_i} S_A \, dT + \int_{T_i}^{T_0} S_M \, dT + \int_{T_0}^{T_R} S_{A'} \, dT + V_A \qquad (4 - 24)$$

où T_R est une température extérieure de référence (généralement 0°C) et V_A correspond à une f.é.m. parasite d'origine indéterminée, dans le circuit de mesure. Une expression similaire est obtenue en remplaçant les indices A par B. Avec deux valeurs différentes de la température T_i (i = 1,2) on calcule le rapport :

$$P = \frac{V_{24}(T_2) - V_{24}(T_1)}{V_{13}(T_2) - V_{13}(T_1)} = \frac{\Delta V_{24}}{\Delta V_{13}} \qquad (4 - 25)$$

et si les termes V_A et V_B ne varient pas de façon appréciable avec T_i, ils n'apparaissent pas dans l'expression de P. Avec la notation $S_{MA} = S_A - S_M$, l'équation (4-25) s'écrit :

$$P = \frac{\Delta V_{24}}{\Delta V_{13}} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} S_{MB}\, dT}{\int_{T_1}^{T_2} S_{MA}\, dT} \qquad (4 - 26)$$

Dans le cas particulier où V_{13} (ou V_{24}) reste constant entre T_1 et T_2, on déduit directement de la relation (4-23) $S_M = S_A$ (ou $S_M = S_B$). Sinon, à l'aide d'un développement de Taylor autour de la température moyenne $T_M = (T_1 + T_2) / 2$, nous obtenons :

$$\int_{T_1}^{T_2} S_{MA}(T)\, dT = \left[S_{MA}(T_m) + \frac{1}{24} \left(\frac{\partial^2 S_{MA}}{\partial T^2} \right)_{T_m} (\Delta T)^2 \right] \Delta T \qquad (4 - 27)$$

où $\Delta T = T_2 - T_1$ est la variation de la température de la jonction droite qui reste inférieure à 10 K. Dans cet intervalle, les pouvoirs thermoélectriques des conducteurs utilisés sont pratiquement linéaires en fonction de la température, de même pour les métaux et alliages liquides étudiés.

Le second terme du membre de droite de l'expression (4.27) est alors négligeable, et (4.26) devient simplement :

$$P = \frac{S_{MB}(T_m)}{S_{MA}(T_m)} \qquad (4 - 28)$$

qui montre bien que la mesure de V_{24} en fonction de V_{13} donne une droite dont la pente est P. De (4.29) on déduit le pouvoir thermoélectrique absolu du métal liquide :

$$S_M(T_m) = \frac{1}{P - 1} S_{BA}(T_m) + S_A(T_m) \qquad (4 - 29)$$

Une variante de la méthode des petits ΔT a aussi été employée.

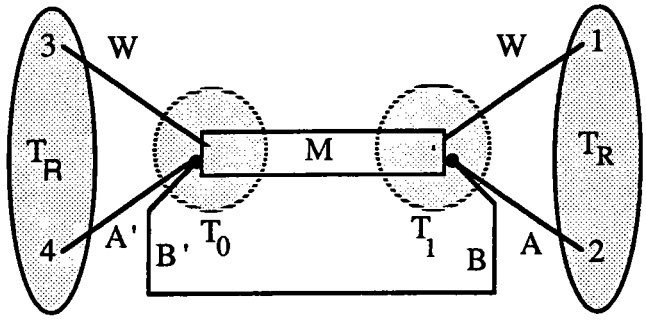


Figure 4. 13 : Variante de la méthode des petits ΔT

Dans cette configuration, les fils de référence en tungstène (W) sont en contact direct avec le métal liquide, mais les couples A/B sont isolés et montés en opposition. La mesure de V_{24} en fonction de V_{13}, pour différentes températures T_i, se traduit graphiquement à nouveau par une droite dont la pente P est reliée au pouvoir thermoélectrique S_M du métal liquide :

$$S_M(T_m) = \frac{1}{P} S_{BA}(T_m) + S_W(T_m) \qquad (4 - 30)$$

D - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Quatre types de cellules ont été utilisées : la cellule de ***Chaïb*** [4-7], la cellule symétrique de ***Gasser*** [4-8] à laquelle nous avons apporté des modifications pour l'adapter à la mesure du P.T.A. et deux autres cellules que nous avons développées dans le cadre de ce travail.

1 - CELLULE DE CHAIB

Chaïb a développé une technique expérimentale qui ne met qu'une seule électrode (de tungstène) en contact avec le métal liquide; deux autres électrodes isolées électriquement du métal liquide sont placées dans deux doigts de gant en silice, sont montées en thermocouples différentiels et permettent de mesurer un gradient variable de température. La résistivité peut être mesurée simultanément. La cellule mis au point par ***Chaïb*** est dérivée des cellules de mesure de résistivité réalisées précédemment par ***Gasser*** [4 - 8] et [4 - 9] et décrite au chapitre II.

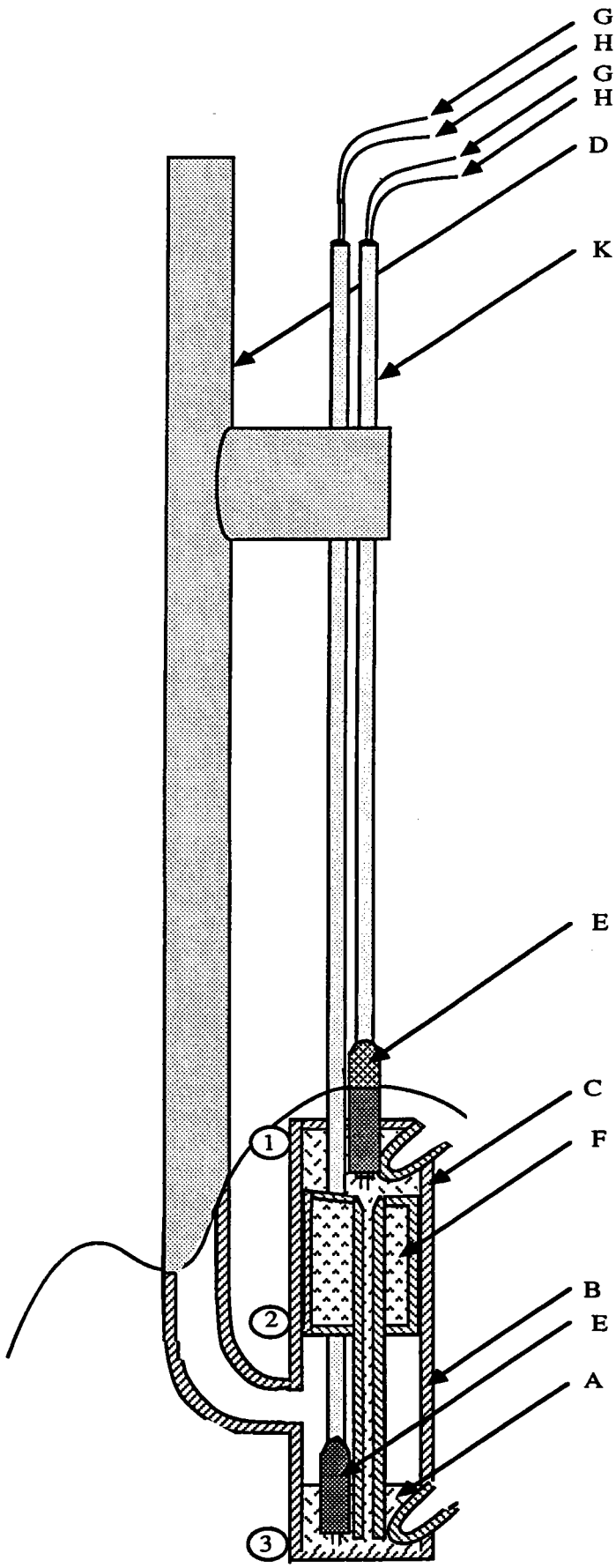
Certaines modifications ont été nécessaires pour adapter la structure classique de mesure de la résistivité à la mesure simultanée du P.T.A. Nous présentons aux figures (4.14) et (4.15) deux types de cellules où apparaissent les détails suivants :

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

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

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

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



A) Métal liquide

B) Réservoir principal

C) Réservoir secondaire

D) Tube de silice permettant d'ajouter du métal, de faire le vide ou appliquer la pression.

E) Scellement du tube en silice

F) Laine de kerlane qui isole le petit réservoir du grand réservoir

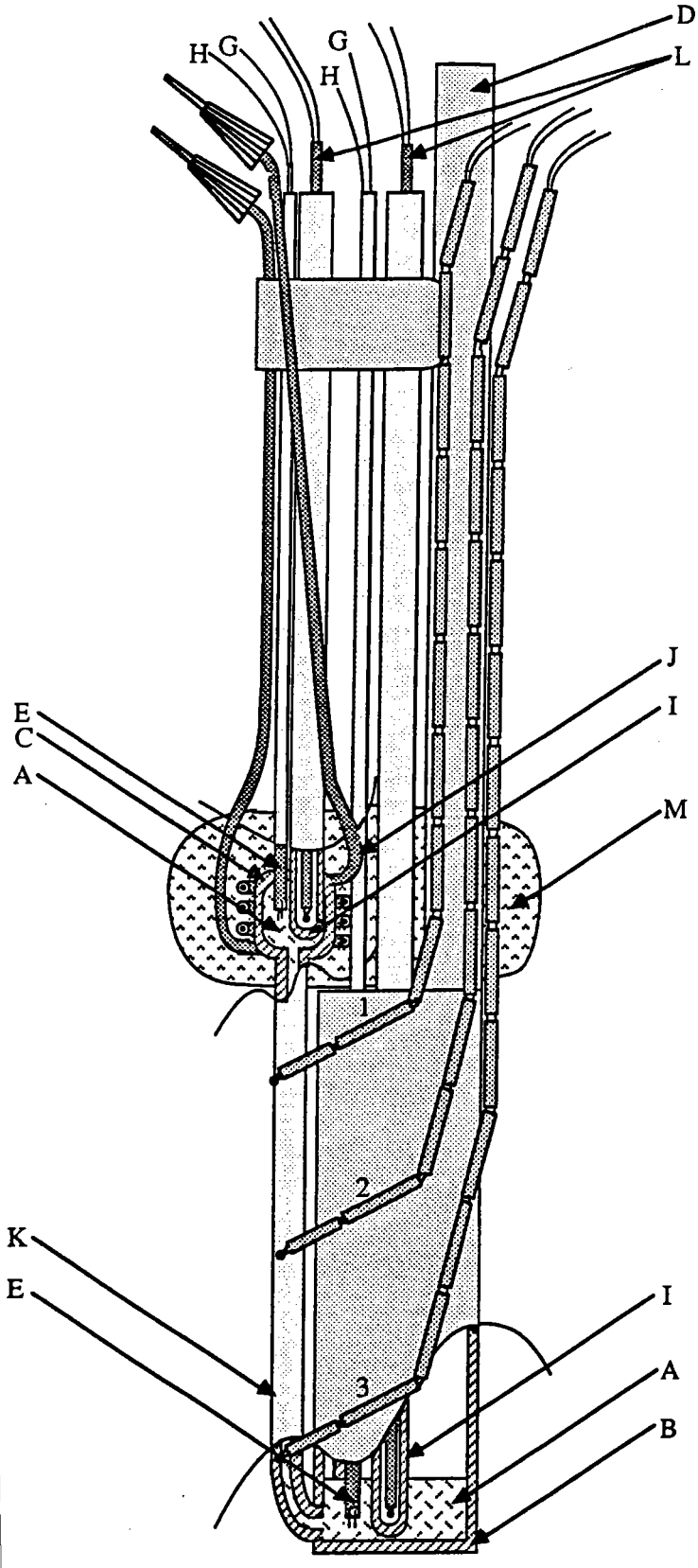
G) Electrodes de courant

H) Electrodes de potentiel

K) Tube bifilaire

1.2.3) Positions des thermocouples fixés à la cellule

Figure 4. 14 : Cellule de Chaïb



A) Métal liquide

B) Réservoir principal

C) Réservoir secondaire

D) Tube de silice permettant d'ajouter du métal,de faire le vide ou appliquer la pression.

E) Scellement du tube en silice

G) Electrodes de courant

H) Electrodes de potentiel

I) Doigts de gant

J) Elément chauffant

K) Tube Capillaire

L) Thermocouples de Mesure

M) Laine de kerlane

1.2.3) Positions des thermocouples fixés à la cellule

Figure 4 .15 : Cellule de Chaïb

2 - CELLULE SYMETRIQUE

La cellule symétrique que nous avons employée dans le cadre de ce travail dérive de celle mise au point par ***Gasser*** [4 - 8] pour mesurer la résistivité. Elle est approprié à l'étude d'alliages liquides dont l'un des constituants fond à très haute température tandis que l'autre a une tension de vapeur élevée. Cette cellule est représentée sur la figure (4.16).

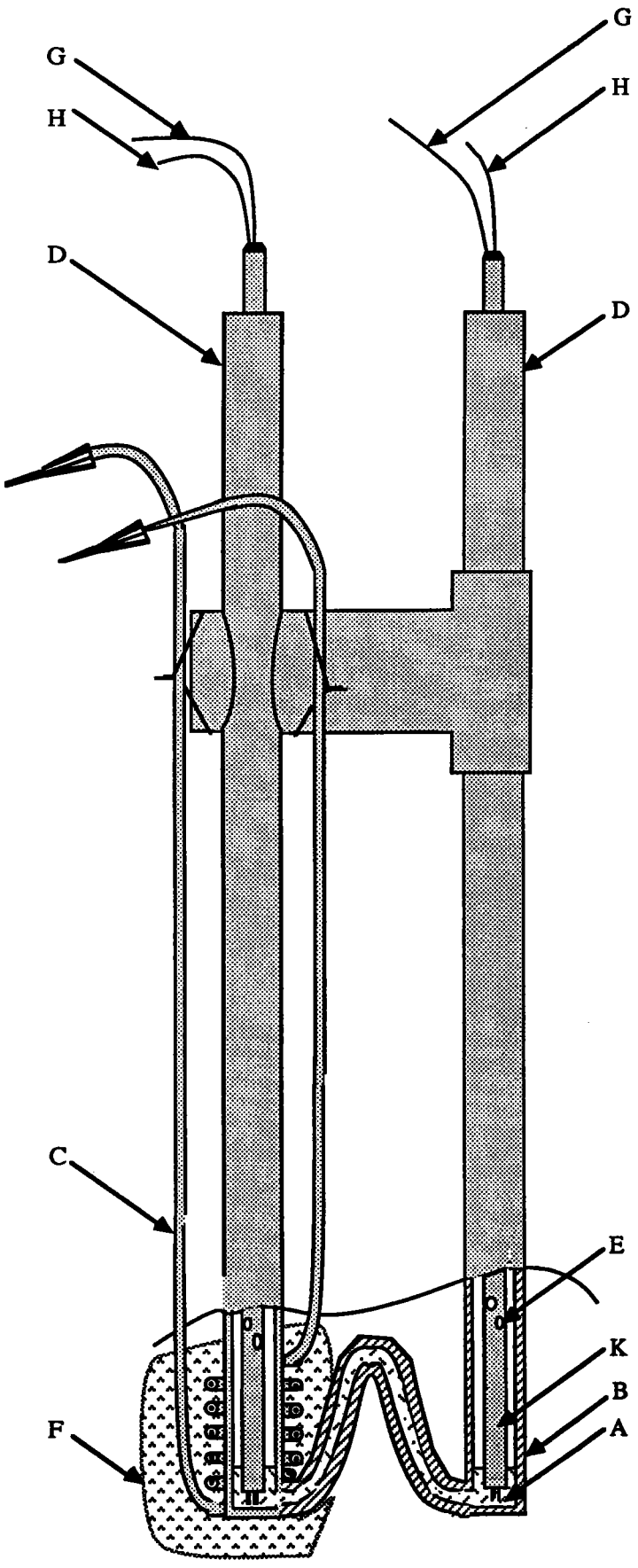
Elle est symétrique, le deuxième réservoir étant identique au principal de la cellule de ***Chaïb*** . L'avantage est que l'on peut remplir et vider le tube sans avoir à faire le vide. En effet, le capillaire (qui forme siphon) a la forme d'un V renversé. Il suffit d'appliquer une légère surpression sur l'un des réservoirs (inférieure à 0,1 bar) pour faire passer le métal liquide d'un côté à l'autre. Lorsqu'on modifie la composition, plusieurs manipulations consistant à "basculer" le liquide d'un réservoir à l'autre permettent d'effectuer le mélange. Les niveaux du métal liquide sont repérés et visualisés à l'extérieur de la cellule par un manomètre en U. Celui-ci est rempli d'huile à faible tension de vapeur. Il est placé en parallèle sur les deux réservoirs il reproduit les niveaux existants dans la cellule avec une amplification dans le rapport des densités de l'alliage liquide et de l'huile.

L'adaptation de la structure classique à la mesure du pouvoir thermoélectrique a nécessité les modifications suivantes :

- Le remplacement des électrodes en tungstène par des fils de thermocouples en tungstène et tungstène - rhénium à 26 % de rhénium. Ces derniers ont été retenus en raison de leur résistance à la corrosion et leur grande stabilité dans le temps. Ces électrodes sont plongées directement dans le bain liquide compte tenu de leur insolubilité dans l'alliage métallique étudié aux températures considérées.

- Chaque thermocouple est introduit dans un tube bifilaire en silice. Celui-ci pénètre dans le réservoir à travers le tube rajout. Chaque tube en silice guidant les thermocouples est percé de deux petits trous de manière à empêcher la remontée du liquide lorsque la pression est appliquée. L'extrémité du tube située hors du four est rendue étanche au moyen d'une résine époxy (Araldite). Le scellement des tubes guides aux réservoirs a été supprimé parce qu'il apporte plus de fragilité mécanique à la cellule symétrique qui l'est déjà assez. Cette nouvelle technique nous permet de changer les électrodes et de mieux les contrôler.

- L'élément chauffant auxiliaire du type "thermocoax" est fixé autour de l'un des deux réservoirs principaux. La laine de Kerlane disposée autour du réservoir chauffé fait office d'écran thermique entre les deux jonctions. Le gradient thermique à travers l'échantillon est ici obtenu par le seul chauffage de l'une des jonctions, celles-ci étant quasiment à la même température au début du cycle de mesure.



A) Métal liquide

B) Réservoir principal

C) Elément chauffant auxilliaire en Thermocoax

D) Tube de silice permettant d'ajouter du métal,de faire le vide ou appliquer la pression.

E) Trou pour empêcher la remontée du métal

F) Laine de kerlane qui isole le réservoir

G) Electrodes de courant

H) Electrodes de potentiel

K) Tube bifilaire

Figure 4.16 : Cellule symétrique

3 - CELLULE EN U

La cellule en U dérive de la cellule symétrique. Les caractéristiques de cette nouvelle cellule est que le "siphon" en V renversé qui présente un point de fragilité mécanique important est remplacé par un capillaire plus épais situé au même niveau que les deux réservoirs. La laine de kerlane est disposée autour du capillaire. Elle assure l'isolation thermique des deux jonctions. L'ensemble du capillaire, réservoirs, laine de kerlane est contenu dans un tube de diamètre 20 mm (voir figure 4.17) cette cellule présente les même avantages que la cellule symétrique. Cependant l'élimination des bulles risque d'être rendue plus délicate et la précision des mesures de résistivité moindre.

4 - CELLULE EN VUE DE L'ETUDE DE LA SOLIDIFICATION

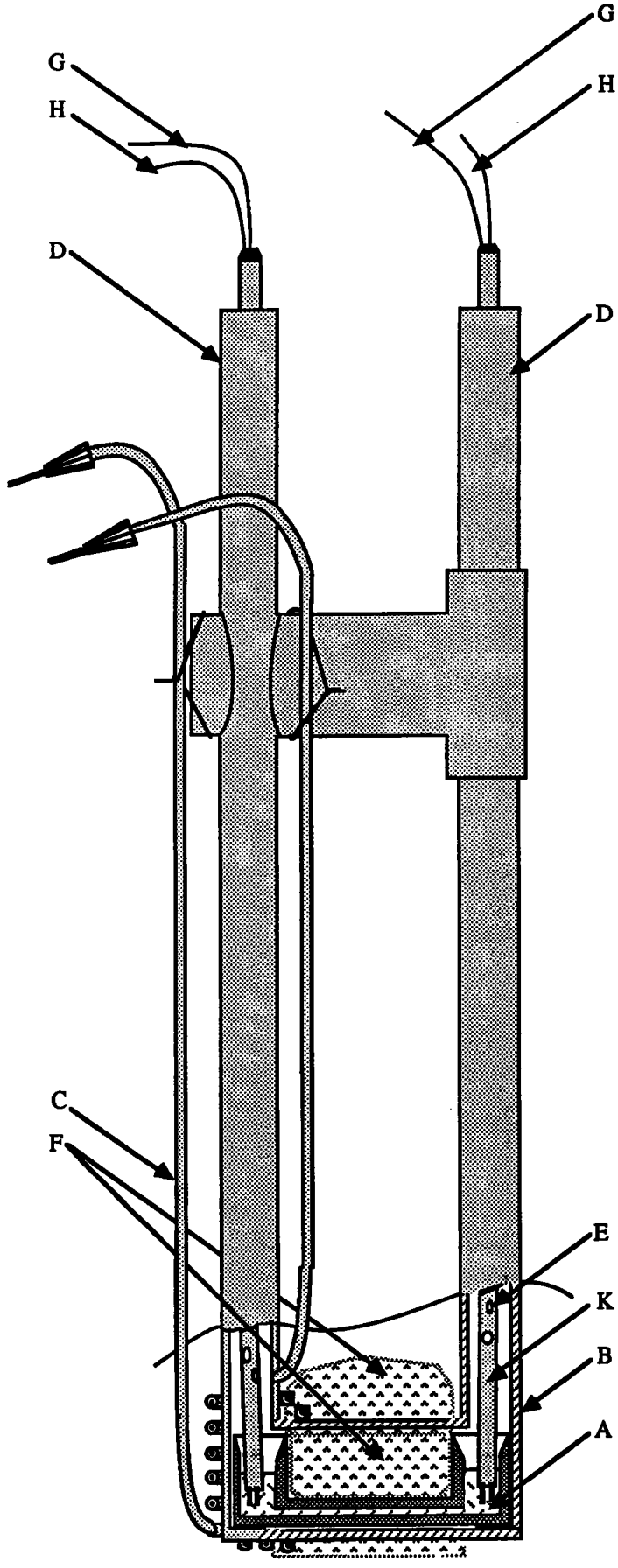
Cette dernière cellule a été mise au point afin d'étudier le P.T.A. du germanium au voisinage du point de fusion à l'état liquide et solide. La dilatation du germanium à la solidification nous a posé un problème technique important. La détermination du P.T.A. du germanium à l'état solide n'a pas été possible en utilisant les différentes cellules mises au point antérieurement au laboratoire. Ceci nous a amené, après de nombreux essais, à mettre au point une nouvelle cellule. Cette dernière nous a permis d'étudier le composé à la transition liquide-solide sans casser la cellule. A titre d'exemple la cellule en question a résisté un mois environ aux hautes températures, elle a subi plusieurs liquéfactions et solidifications du métal. Cette cellule nous permet ainsi de garder le principe de la mesure dit des "petits ΔT".

La géométrie de la cellule est représentée sur la figure (4.18). Elle est constituée de trois tubes en silice de diamètres différents :

- Un capillaire épais de diamètre interne 2,5 mm, de diamètre externe 8 mm, et de longueur 90 mm. Cette dernière dimension varie selon le profil thermique du four.

- Un tube intermédiaire de diamètre interne 6 mm et externe 10 mm surmonte le capillaire.

- Un tube de rajout de diamètre interne 8 mm et externe 10 mm est soudé au tube intermédiaire. Sortant du four, ce dernier tube permet de mettre le métal sous vide ou d'y appliquer une pression de gaz neutre. Il pourra servir également à modifier la composition d'un alliage en cours de manipulation.



A) Métal liquide

B) Réservoir

C) Elément chauffant auxilliaire en Thermocoax

D) Tube de silice permettant d'ajouter du métal,de faire le vide ou appliquer la pression.

E) Trou pour empécher la remontée du métal

F) Laine de kerlane qui isole le réservoir

G) Electrodes de courant

H) Electrodes de potentiel

K) Tube bifilaire

Figure 4.17 : Cellule en U

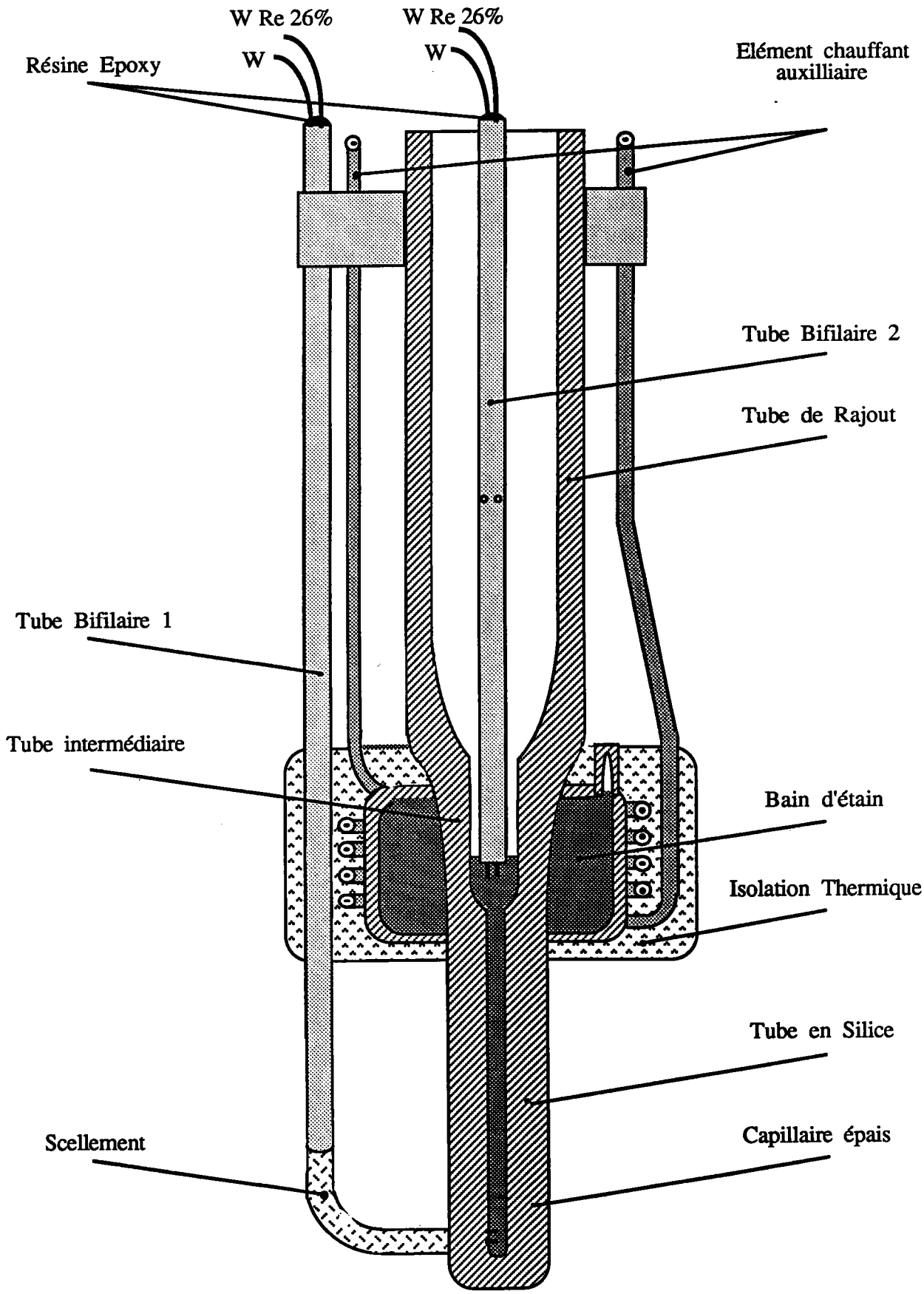


Figure 4. 18 : Cellule de mesure du pouvoir thermoélectrique (au voisinage du point de fusion)

L'éprouvette de mesure est constituée du tube épais et d'une partie du tube intermédiaire. Les thermocouples en tungstène et en tungstène - rhénium à 26 % de rhénium sont contenus dans des tubes bifilaires en silice et pénètrent dans l'éprouvette de mesure à différents niveaux. Un des tubes bifilaires est scellé au niveau de l'extrémité inférieure de l'éprouvette. L'autre tube bifilaire pénètre dans le réservoir à travers le tube de rajout.

Les extrémités des deux tubes guides hors du four sont rendues étanches au moyen d'une résine époxy (araldite) conservant ses qualités jusqu'à 200°C.

Un élément chauffant auxiliaire de type "Thermocoax" enroulé autour de l'extrémité supérieure de l'éprouvette de mesure, permet de créer un gradient thermique ΔT entre les deux jonctions.

Un réservoir situé entre le tube intermédiaire et un tube de silice (de diamètre 20 mm) qui l'entoure, contient du métal liquide. Celui-ci sert à homogénéiser la température au niveau de la jonction chauffée.

La laine de kerlane disposée autour de l'élément chauffant fait office d'écran thermique entre les deux jonctions.

5 - DISPOSITIF EXTERIEUR

C'est le même que celui décrit chapitre II. Il comprend le dispositif de vide -pression, le four et le dispositif de puissance. L'alimentation de l'élément chauffant auxiliaire enroulant la jonction chauffée est réalisée par le circuit électrique représenté sur la figure (4.19).

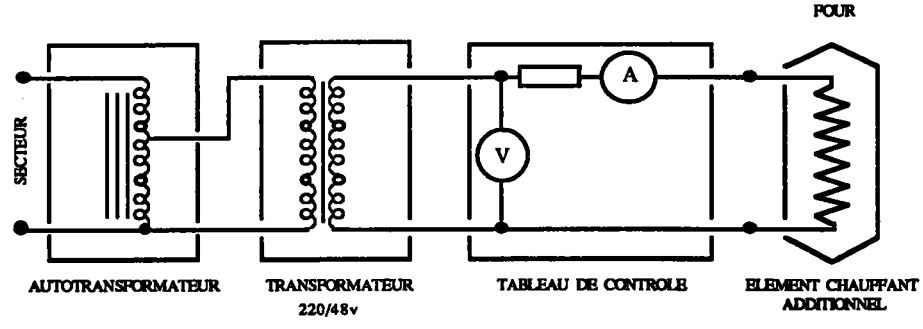


Figure 4.19 : Schéma du circuit de puissance auxiliaire produisant le gradient thermique ΔT

6 - MODE OPERATOIRE

Les forces électromotrices nécessaires à la détermination du P.T.A. varient de quelques centaines de nanovolts à quelques millivolts. Celles-ci sont mesurées grâce à un nanovoltmètre 200 000 points KEITHLEY modèle 181 ayant une prise spéciale, à grande inertie thermique. L'emploi de celle-ci pour les gammes les plus faibles est justifié par le fait qu'elle réduit les f.é.m. d'origine thermique. Le nanovoltmètre est connecté à un scrutateur modèle 705 muni d'une carte de scrutation à dix canaux ce qui nous permet donc par commutation de lire les différentes f.é.m..

Les extrémités froides des thermocouples sont maintenues à 0°C dans un mélange de glace et d'eau contenu dans un vase Dewar. De là, elles sont reliées par des conducteurs homogènes de cuivre au scrutateur et par suite au nanovoltmètre.

On régule le système à une température déterminée et la puissance de chauffe des fours auxiliaire est choisie de façon à avoir un minimum de gradient axial de température. Une fois la température stable dans les deux jonctions, on relève les f.é.m. ainsi que V_{13},V_{24}, V_{12} et V_{34} (voir figure 4.20).

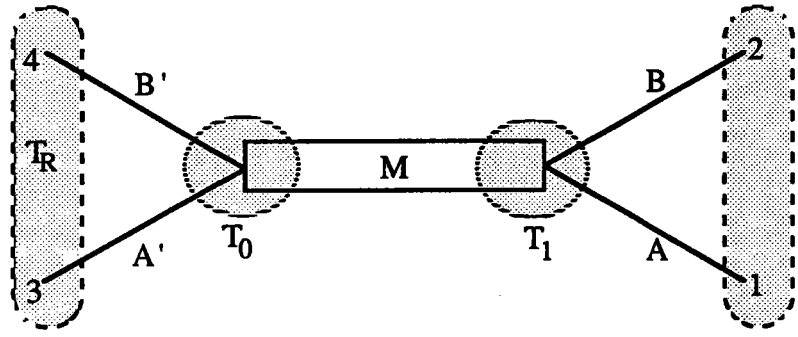


Figure 4.20 : Disposition de l'échantillon liquide

A l'aide de l'élément chauffant auxiliaire, on applique une faible différence de température autour de l'un des réservoirs. Lorsque le quasi-équilibre est rétabli, on relève à nouveau les f.é.m. V'_{13} et V'_{24}.

En utilisant les tables d'étalonnages du P.T.A. des thermocouples de référence, on calcule le P.T.A. S(M) du métal à la température moyenne des jonctions grâce à l'expression :

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

P étant la pente : $\frac{\Delta V_{24}}{\Delta V_{13}}$

En coupant la chauffe de l'élément auxiliaire et en attendant le retour à l'équilibre d'origine une autre mesure S(M) est obtenue.

7 - SOURCES D'ERREURS SUR LA MESURE DE FAIBLES TENSIONS

Dans pratiquement tous les circuits électriques, apparaissent des bruits parasites de niveau faibles. L'appareil de mesure ne peut distinguer entre la tension à mesurer et les tensions parasites puisqu'il mesure la tension nette. Il faut donc essayer d'éliminer ces phénomènes électriques de bas niveau tels que thermocouples (effet thermoélectrique) parasites, torsion de câbles coaxiaux (effet triboélectrique), charges résiduelles apparentes sur les condensateurs.

a) Forces électromotrices thermiques

Pour réduire la dérive due aux forces électromotrices thermiques on utilise les conducteurs en cuivre pour raccorder le circuit à l'appareil de mesure. Les caractéristiques du circuit peuvent aussi être améliorées par une diminution du gradient de température dans le circuit lui-même. Ceci peut être obtenu en plaçant les jonctions qui subsistent, proches l'une de l'autre et en assurant un bon contact thermique avec une enceinte commune.

b) Champs magnétiques

Le déplacement d'un conducteur dans un champs magnétique même s'il est aussi faible que le champs magnétique terrestre, peut provoquer des signaux parasites significatifs lors de mesures de nanovolts. Le moyen principal d'éviter cette source d'erreur est de réduire le volume circonscrit par le circuit. Diminuer le mouvement des différentes parties du circuit est également utile. Un blindage magnétique pourrait être envisager. Des champs magnétiques perturbateurs peuvent être engendrés dans le circuit par des conducteurs véhiculant des courants importants. Des précautions peuvent être prises pour diminuer leurs effets. En utilisant des conducteurs torsadés pour la distribution de ces courants intenses, on peut largement éliminer les champs magnétiques correspondants.

c) Boucles de terre

Assez souvent, un schéma complet de mesure comporte plusieurs points mis à la terre. La source d'énergie, le circuit expérimenté, enfin l'instrument, peuvent se trouver mis à la terre. Si une petite différence de potentiel existe entre ces points, un courant de terre important peut circuler et provoquer des chutes de tension indésirables. Quand on effectue des mesures de tensions continues de faible niveau il est souhaitable de n'avoir qu'un seul point mis à la terre.

REFERENCES

[4-1] ***Bretonnet J.L*** ; Thèse d'Etat Metz (1982)

[4-2] ***Roberts R.B.*** ; Phil. Mag., 36 (1977); Phil. Mag. B, 43 (1981) 1125

[4-3] ***Roberts R.B***, ***Righini I.*** and ***Compton R.C.***, Phil. Mag.B, 52, N° 6, (1985) 1147-1163

[4-4] ***Laubitz M.J.***, can. J. Phys. 47, 2633 (1969)

[4-5] ***Cusack N.E.***, 1963 Rep. Prog. Phys. 26, 361

[4-6] ***Cusack N.E.*** , ***Kendall P.W.*** ; Proc.Phys. Soc. 72 (1958), 898

[4-7] ***Chaïb C.***, Nouvelle Thèse, Metz (1987)

[4-8] ***Gasser J.G.***, Thèse d'Etat, Metz (1982)

[4-9] ***Gasser J.G.***, Thèse de 3ème cycle, Metz (1973)

[4-10] ***Bath. A*** ., Thèse d'Etat, Metz (1983)

CHAPITRE V

RESULTATS EXPERIMENTAUX DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU

1 - INTRODUCTION

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de nos mesures du pouvoir thermoélectrique absolu. Nous avons déterminé le pouvoir thermoélectrique absolu du germanium pur en employant différentes cellules à savoir celle de ***Chaïb*** et celles mises au point dans le cadre dé ce travail. Nous avons effectué des mesures du P.T.A. des alliages dilués germanium-gallium à partir de 0,01% atomique de gallium jusqu'à 1 %. Nous nous sommes intéressés à l'adaptabilité du dispositif expérimental existant à la mesure du P.T.A. du germanium solide au voisinage du point de fusion. Le problème expérimental a été résolu et nous avons effectué des mesures de P.T.A. du germanium entre 830°C et 990 °C, des deux cotés du point de solidification .

Ce travail a été effectué dans le cadre du contrat de collaboration de recherche GR 705190 avec le Commissariat à l'Energie Atomique dans le cadre de l'accord Gramme entre le CEA et le CNES, en vue de permettre l'interprétation d'expériences spatiales du projet MEPHISTO.

L'interprétation théorique des résultats des mesures sur les alliages liquides germanium-gallium a été effectuée en utilisant le formalisme de ***Faber-Ziman*** [5-1].

2 - RESULTATS DU P.T.A. DU GERMANIUM PUR

Pour éliminer les erreurs de type aléatoire, nous avons effectué des expériences avec quatre cellules de géométries différentes. Les résultats obtenus concordent bien entre eux.

Nous représentons sur la figure (5.1) :

- Nos mesures du P.T.A. du germanium pur déterminées à partir du dispositif expérimental de ***Chaïb*** [5-2] en utilisant des électrodes en tungstène et des thermocouples nickel-chrome / nickel allié (notée "cellule de ***Chaïb*** ").

- Celles obtenues en utilisant la cellule symétrique (notée "cellule symétrique").

- Celles déterminées à partir de la cellule en U

- Celles déduites des mesures effectuées dans la cellule mise au point en pour l'étude de P.T.A. du germanium à la solidification.

Sur le même graphe sont reportés les résultats antérieurs notamment ceux de***Bath***, que nous avons corrigés, pour tenir compte de la nouvelle échelle de P.T.A. de ***Roberts*** (1985) ainsi que ceux de ***Glazov***.

Les erreurs accidentelles sont caractérisées par la dispersion des points expérimentaux. Les erreurs systématiques, telles les dérives dans le temps ou les variations résultant des modifications cristallographiques dues à des recuits prolongés des fils de référence, proviennent des dispositifs expérimentaux et des mesures. Celles-ci peuvent être mise en évidence en comparant des résultats obtenus dans des conditions tout à fait différentes (auteurs différents, cellules différentes, électrodes différentes ...).

* Les autres travaux expérimentaux qui ont été réalisés au laboratoire de physique des liquides métalliques à Metz :

- par ***Bianchin, Bath*** et ***Gasser*** dans la cellule en quartz de ***Bath***, [5-3]
- par ***Bath*** dans la cellule en alumine,[5-4]
- par ***Mayoufi*** et ***Gasser***, [5–5]

donnent un P.T.A. au point de fusion compris entre - 0,4 et - 1,5 μVK^{-1}. La précision de leurs mesures est de l'ordre de 0,5 μVK^{-1}. Les résultats de ces auteurs sont référencés aux valeurs de ***Cusack***. Une correction peut être effectuée de manière à tenir compte des derniers résultats de ***Roberts***.

* ***Zimmerman*** [5-6] a étudié le P.T.A. d'alliages à base de germanium. Elle indique pour le germanium pur un P.T.A. de $0,0 \pm 0,5$ $\mu V/K$ à 1000°C.

* D'après ***Domenicali*** [5-7], le P.T.A. du germanium liquide est voisin de zéro.

En conclusion, nos résultats sont en bon accord avec ceux donnés par les auteurs cités ci-dessus. On peut admettre que le P.T.A. du germanium liquide est compris entre -0,2 μVK^{-1}au point de fusion et -0,4 μVK^{-1}vers 1050°C avec un segment d'incertitude voisin de 0,2 μVK^{-1}. Ces résultats sont parmi les meilleurs que l'on puisse obtenir à l'état liquide.

3 - RESULTATS DU P.T.A. DU GERMANIUM DOPE AU GALLIUM

Le P.T.A du germanium dopé au gallium à l'état liquide n'a à notre connaissance jamais été étudié. Nous reportons sur la figure (5.2) le P.T.A. du germanium dopé au gallium, en fonction de la température, pour toutes les concentrations étudiées (0,01% at, 0,1 %, 0,3 %, 1 % de gallium). Sur la figure (5.3), nous représentons en fonction de la concentration en gallium, le P.T.A. de l'alliage à une température moyenne de 960° Celsius.

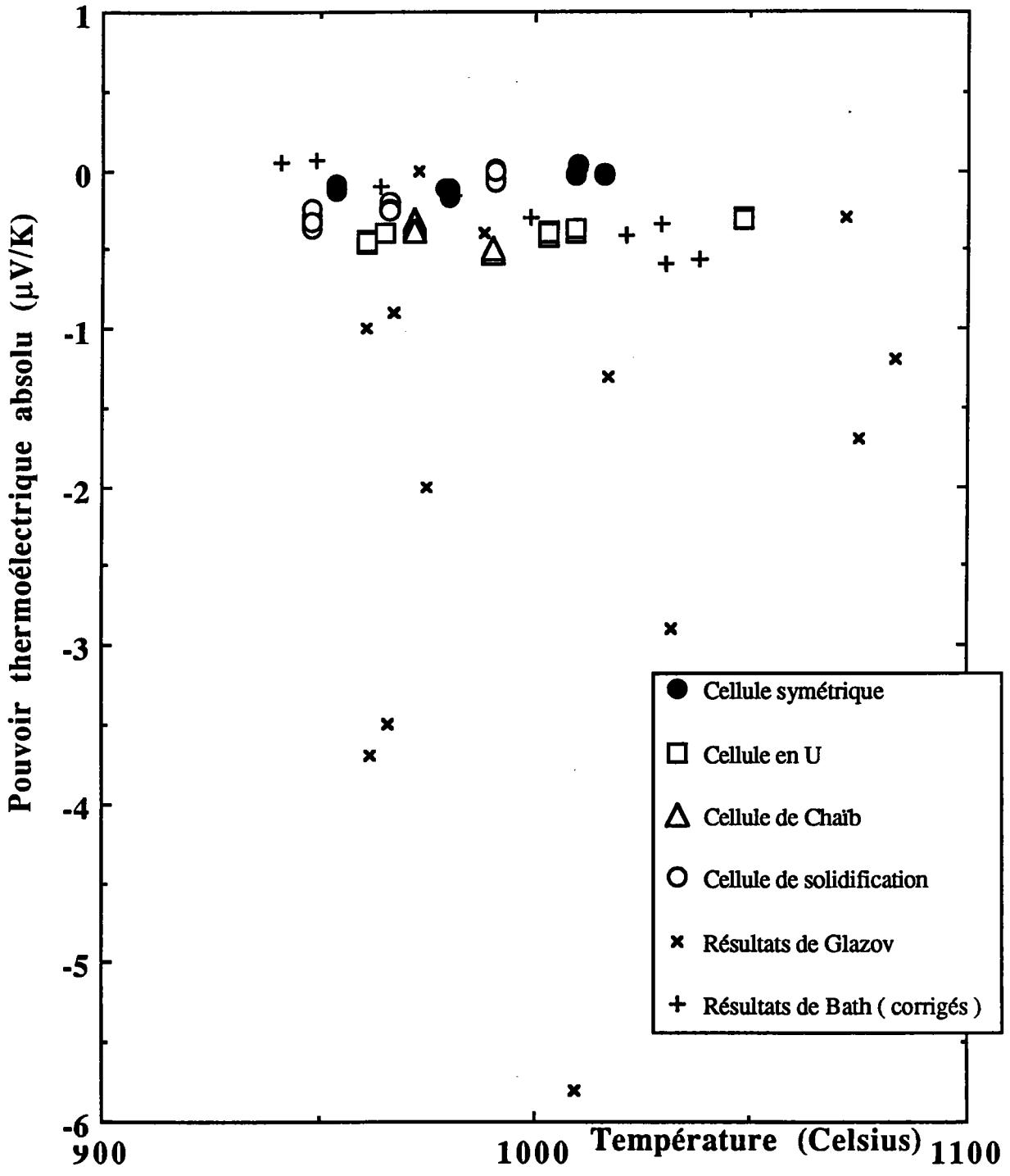


Figure 5.1 : Dépendance en température du pouvoir thermo-électrique absolu du germanium liquide

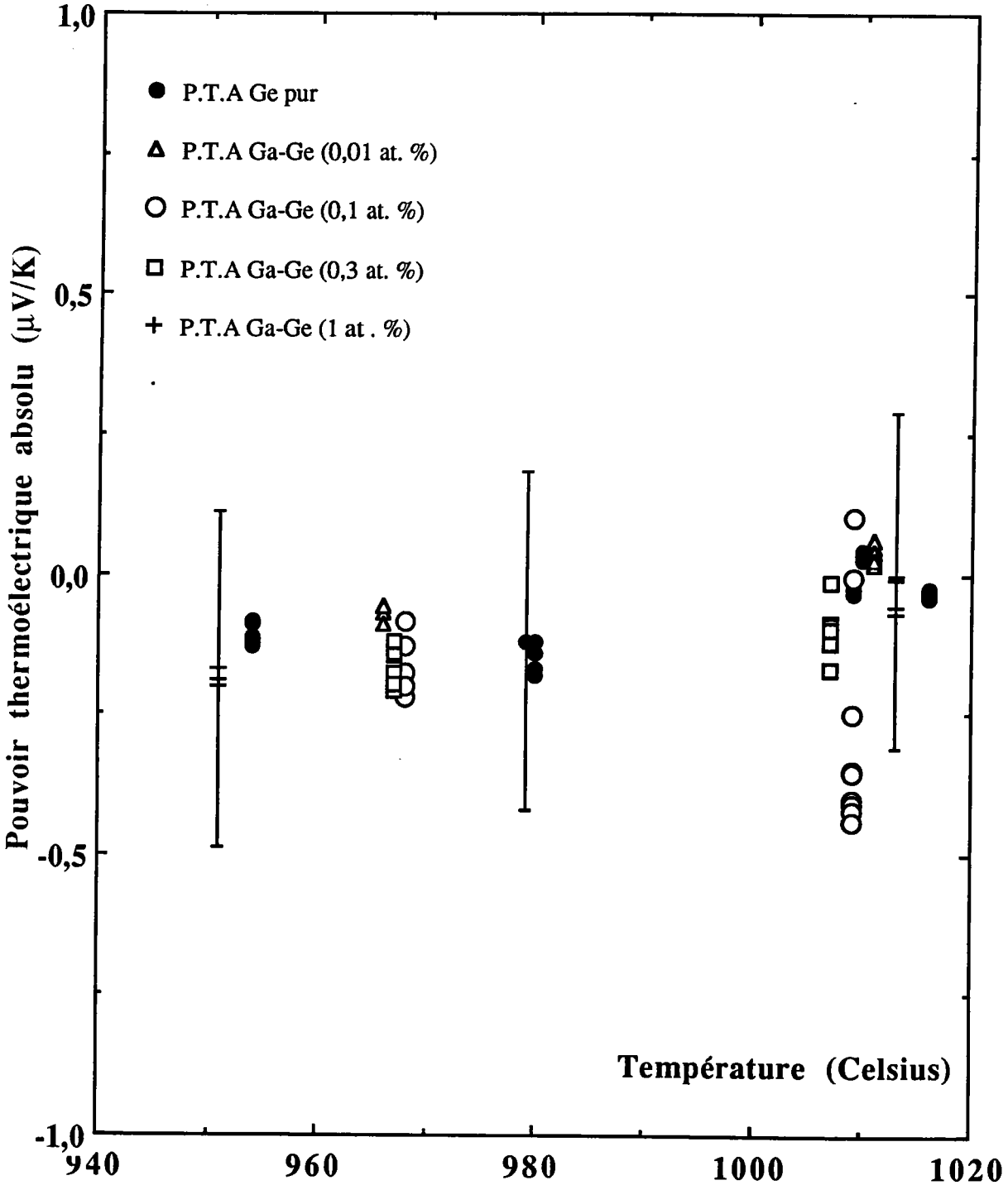


Figure 5.2 : Pouvoir thermoélectrique absolu du germanium dopé au gallium

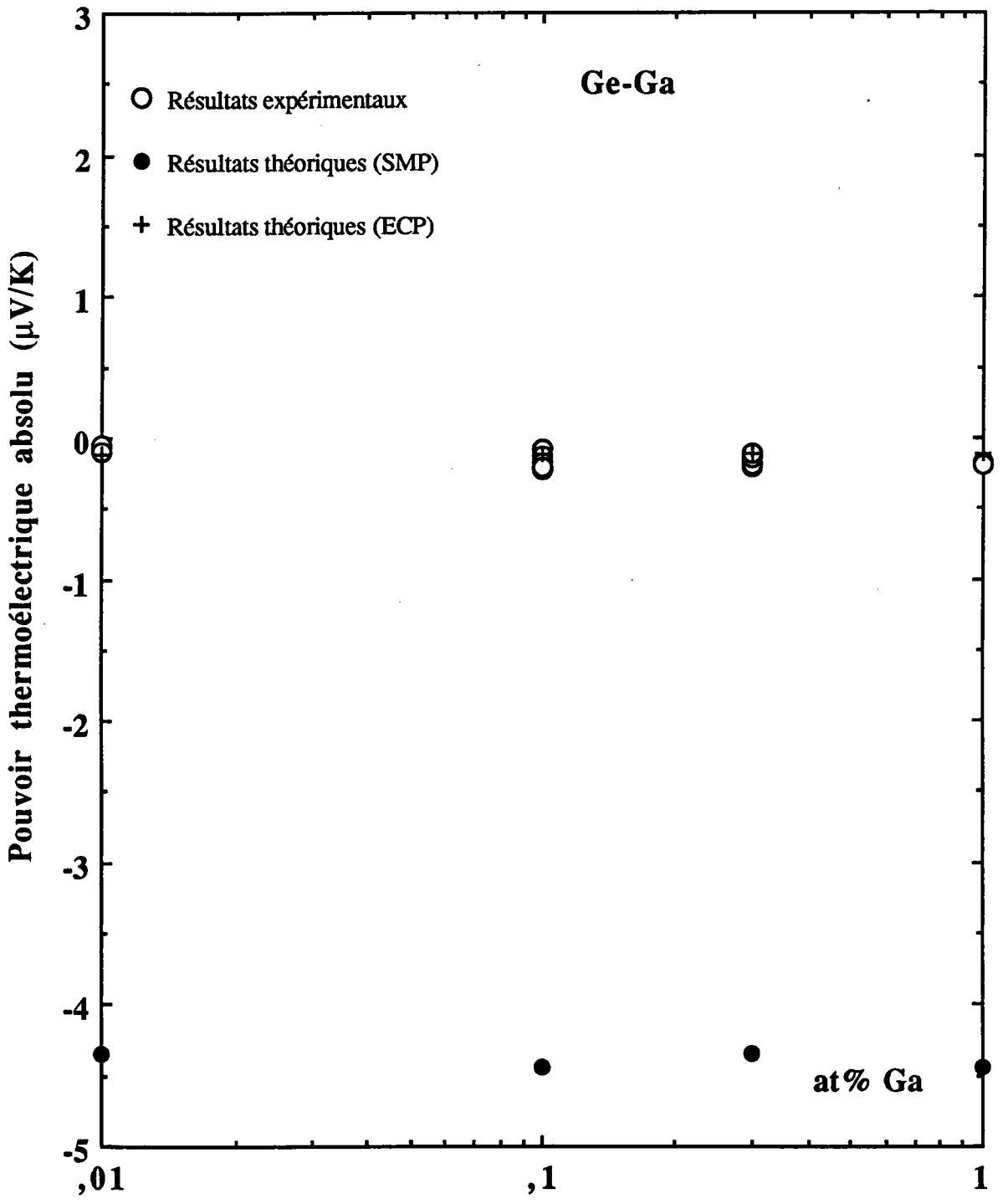


Figure 5.3 : Pouvoir thermoélectrique absolu du germanium, dopé au gallium en fonction de la concentration (à 960°C)

Compte tenu des erreurs de mesures (± 0,3 μV/K) et de la dispersion des résultats expérimentaux, on ne peut pas conclure que les impuretés (gallium) ont un effet marqué sur le pouvoir thermoélectrique de l'alliage dilué en gallium à l'état liquide jusqu'à 1 % atomique.

Sur la figure (5-3) nous reportons, également, nos résultats calculés à partir des potentiels S.M.P (Simple model potential) d'***Animalu*** (potentiel "premier principe") [5-8] et E.C.P (Empty core potential) d'***Ashcroft*** (potentiel phénoménologique avec Rc et Γ ajustés sur la résistivité et le P.T.A du germanium pur) [5-9]. Nous constatons que les valeurs obtenues avec le potentiel E.C.P sont en bon accord avec l'expérience. Celles obtenues à partir du potentiel S.M.P sont systématiquement plus petites en valeurs algébriques mais ont été obtenues à partir d'un modèle de potentiel sans "ajustement de paramètres" et sont de ce fait plus significatives de l'état de la théorie concernant les liquides. Il convient de noter que le terme de dépendance en énergie a été négligé pour ce potentiel. Cependant les résultats théoriques confirment que le dopage du germanium au gallium n'a pas d'effet sensible sur le pouvoir thermoélectrique absolu.

4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX DU GERMANIUM AU VOISINAGE DU POINT DE FUSION

Les travaux portant sur les liquides sont de manière générale bien connus du laboratoire, par contre les études à l'état solide n'avait pas retenu l'attention. En général le domaine de la thermoélectricité de semi-conducteurs au voisinage du point de fusion semble être un domaine assez vierge d'un point de vue fondamental et appliqué. Les travaux sur le P.T.A. du germanium à haute température sont rarissimes. Seuls ***Domenicali*** [5-7] et ***Glasov*** [5-10],[4-11] ont publié des résultats au voisinage du point de fusion. D'après leurs graphes, nous estimons à environ 15 μV/K la dispersion des mesures de ***Domenicali***. Les résultats de ***Glasov*** recouvrent bien ceux de ***Domenicali***. La dispersion peut être estimée à 30 μV/K. A notre connaissance, aucune autre étude n'a été publiée sur le P.T.A. du germanium au voisinage du point fusion.

Nous reportons sur la figure (5.4) nos résultats du P.T.A. du Germanium à l'état solide et liquide. les chiffres 1, 2, 3 correspondent à des mesures effectuées dans trois cellules différentes ayant la même géométrie. La dispersion de ces résultats est typiquement de l'ordre de 2μV/K et au maximum de 5 μV/K . Elle est nettement meilleure que celle observée chez les autres auteurs. Il faut cependant signaler que la dernière mesure faite (à l'état solide), avant le passage à l'état liquide, a été effectuée dans des conditions très difficiles compte tenu d'importantes fluctuations thermiques perturbant la mesure. Cela se manifeste par une dispersion des points dépassant largement celle des autres mesures.

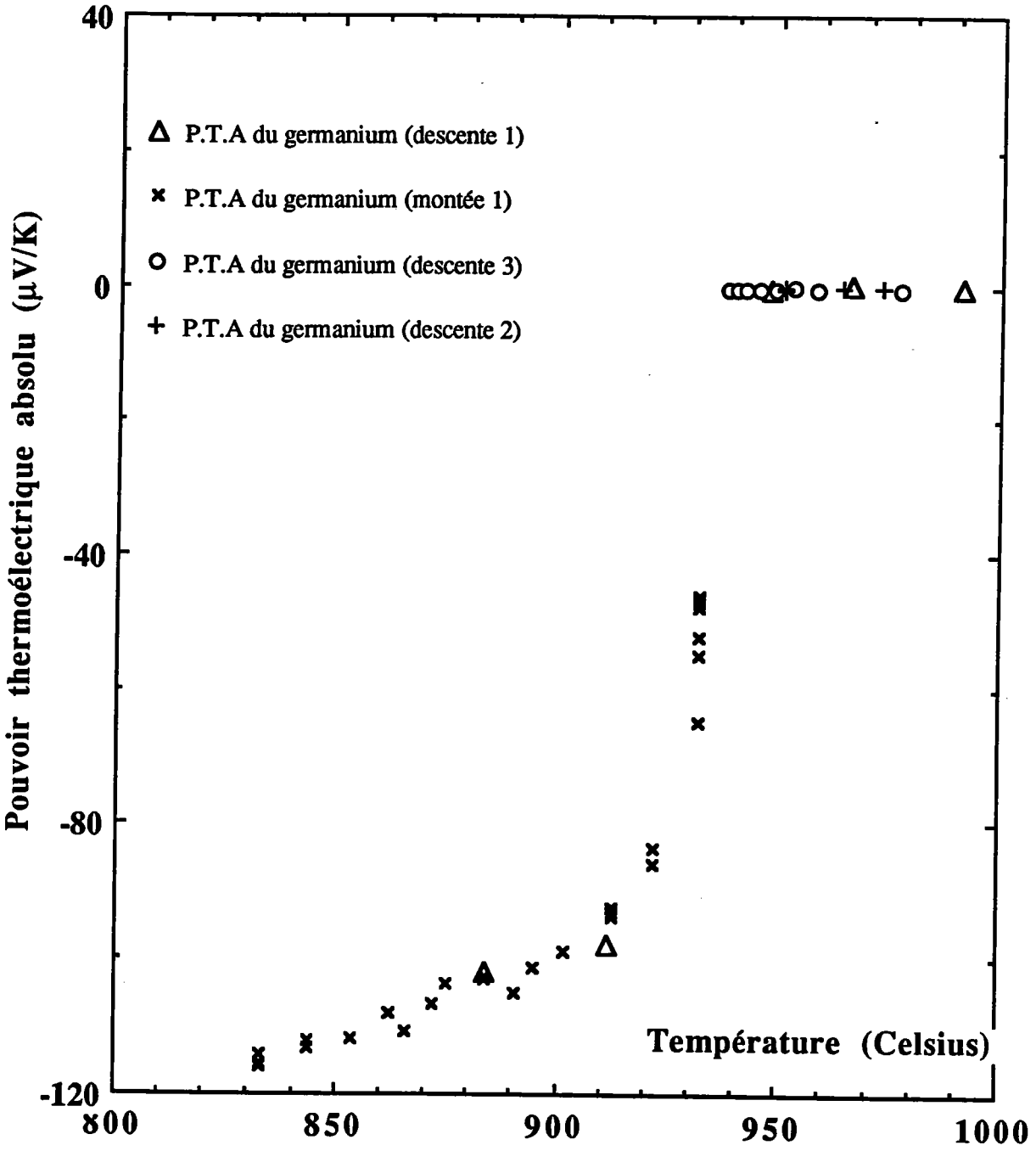


Figure 5.4 : Pouvoir thermoélectrique absolu du germanium au voisinage du point de fusion

Au point de fusion le P.T.A. du germanium décroît rapidement (en valeur absolue) jusqu'à zéro. Au delà du point de fusion le P.T.A reste pratiquement inchangé. Le changement observé sur le P.T.A au point de fusion peut être confirmé par le changement d'autres propriétés telle que la conductivité électrique. Ceci confirme des conclusions antérieures [5-12], [5-13] précisant que le germanium présente un caractère métallique à l'état liquide et semiconducteurs à l'état solide.

Le calcul du nombre moyen de porteurs par atome mesuré à partir de l'effet ***Hall*** [5-16] indique un nombre voisin de 4,25 tandis que les mesures optiques de ***Hodgson*** indiquent 4,3 électrons par atome. La structure sp_3 du germanium avec coordinance de 4 à l'état solide passe à une structure désordonnée à 6,8 voisins [5.18] qui n'est pas tout à fait celle des bons métaux (10 à 12 voisins) et qui se traduit par un épaulement à droite du premier pic de la fonction d'interférence

5 - CONCLUSION

L'étude expérimentale du germanium est difficile à réaliser à cause de son point de fusion élevé et de sa dilatation au passage liquide-solide. Cette dernière caractéristique nous a posé un important problème technique. Néanmoins ceci nous a amené à mettre au point la cellule décrite au paragraphe (VI.D.4) et à adapter une technique permettant de mieux contrôler le sens de la solidification. Nous avons pu confirmer et préciser les données de la bibliographie. Nous avons montré que l'ajout de gallium ne modifie pas sensiblement le P.T.A. de l'alliage liquide. Enfin nous avons déterminé le P.T.A. du germanium solide au voisinage du point de fusion avec un gain de précision important, notamment à l'état solide.

REFERENCES

[5-1] ***Faber T.E*** and ***Ziman J.M.***, Phil. Mag. 11 (1965) , 153

[5-2] ***Chaïb C.***; Nouvelle Thèse, Metz (1980)

[5-3] ***Bianchin R.***; Mémoire C.N.A.M., Metz (1980)

[5-4] ***Bath A.***; Thèse d'Etat Metz (1983)

[5-5] ***Mayoufi M.***; Nouvelle Thèse , Metz (1985)

[5-6] ***Zimmermann A.***; J. Phys. C4 35 (1974) C4 343

[5-7] ***Domenicali C.A.***; J. Phys.; 28 (1957) 749

[5-8] ***Animalu A.O.E*** et ***Heine V.***; Phil. Mag 12 (1965) 1249

[5-9] ***Ashcroft N.W.*** J. Phys. 1 (1968), 232

[5-10] ***Glasov V.M.***, ***Aivasov A. A***; and ***Evseev V. A.***; Soviet Physics Semiconductors 3 8 (1970) 952

[5-11] ***Glasov V.M.***; ***Chizheyskaya S. N.*** and ***Glagoleva N. N.*** "Liquid Semiconductors" Plenum press NEW YORK (1969)

[5-12] ***Regel A.R.***, Abstract of Thesis [in Russian] , L G U, Leningrad (1956)

[5-13] ***Glasov V.M.***, ***Krestovnilov A.N.***, and ***Regel A.R.***, Fiz i Khim. Obrab. Mater.,3, (1967) 118

[5-14] ***Glasov V.M.***, and ***Chizheyskaya S. N.***, Izd. Akad. Nauk SSSR. Neorgan. Mat;,1 (1965) ,307

[5-15] ***Busch G.*** and ***Tieche Y.***, Helv. Phys. Acta, 35 (1962) , 273

[5-16] ***Busch G.*** and ***Tieche Y.***, Phys. Kond. Mat.; **1** (1963),78

[5-17] ***Hodgson J.N.***, Phil. Mag., 6 (1961), 509

[5-18] ***Lequien S.*** Rapport D.E.A Sciences des matériaux.Université P et M Curie Paris (1984)

CHAPITRE VI

CONDUCTIBILITE THERMIQUE DES METAUX ET ALLIAGES METALLIQUES LIQUIDES

1 - HISTORIQUE

•

Les métaux déjà connu pour leur bonne transmission calorifique sont également de bons conducteurs électriques d'où l'idée que le même mécanisme physique explique le transport de la chaleur et de l'électricité dans les conducteurs.

Wiedemann et ***Franz*** montrèrent expérimentalement en 1859 que le rapport $K/\sigma T$ était sensiblement constant pour les températures ordinaires.

K : conductivité thermique

σ : conductivité électrique

T : température absolue.

L'expression $K=L\sigma T$ (6.2) est appelée loi de ***Wiedemann-Franz***. Le coefficient de proportionnalité L est appelé nombre de ***Lorenz***. Il est voisin de $2,45\ 10^{-8}$ dans le système international d'unités.

Après la découverte empirique de la loi de ***Wiedemann-Franz***, la conduction électronique dans les métaux a été abordée par des voies différentes. ***Drude*** supposa vers 1900, que dans un métal, le transport de chaleur aussi bien que celui de l'électricité se fait par un ensemble des corpuscules chargés négativement (électrons) cheminant à l'intérieur du matériau. Leur déplacement étant comparable à celui des molécules de gaz, il appliqua aussi bien au transport de chaleur qu'au transport de l'électricité la théorie cinétique des gaz. D'après la théorie de ***Drude***, le nombre de ***Lorenz*** L serait égal à $3\ (k_B/e)^2$ soit $2,228\ 10^{-8}\ W\Omega C^{-2}$. En raison de désaccord entre cette valeur et celle trouvée expérimentalement, ***Lorenz*** entreprit une nouvelle étude basée sur la théorie statistique de ***Maxwell - Boltzmann*** qui le conduisit en 1905 à une nouvelle valeur théorique : $L = 2\ (k_B/e)^2 = 1,485\ 10^{-8}\ W\Omega C^{-2}$. Ce résultat est moins bon que le précédent. En 1920, ***Sommerfeld*** appliqua les statistiques de ***Fermi-Dirac*** au gaz électronique et parvint à une nouvelle valeur théorique :

$L_0 = (\pi^2 / 3)\ (k_B / e)^2$ soit $2,443\ 10^{-8}\ W\ \Omega\ C^{-2}$ qui est en assez bon accord avec l' expérience.

L_0 est la " valeur de ***Sommerfeld*** du nombre de ***Lorenz***"

Le bon ou excellent accord entre les prédictions de la loi de ***W.F.*** et les valeurs expérimentales du produit Kρ à moyennes et hautes températures, devient parfois franchement médiocre à basses températures. A titre d'exemple, dans le cuivre à 80 K, la valeur mesurée pour L est environ 10 fois inférieure à la valeur théorique. Ces désaccords sont attribués d'après ***Quéré*** [6-1] à des différences des temps de relaxation τ_{th} et τ_{el} relatifs à la mesures de K et de ρ.

Pour certains semi-métaux tel le bismuth la relation de ***W-F*** n'est pas vérifiée. Moins d'électrons participent au transport de chaleur et d'électricité. La contribution du réseau à la conductivité thermique n'est plus négligeable.

A l'exception des restrictions citées ci-dessus, ***Mott*** et ***Jones*** [6-2] présument que la loi de ***W-F*** reste valable pour tous les métaux quelque soit la forme de leurs surfaces d'énergie et quelque soit l'origine de la résistance thermique (impuretés, désordre pour les alliages, ou agitation thermique des atomes).

Faber [6-3] et ***Shimoji*** [6-4] attribuent le désaccord observé sur certains métaux liquides à la grande incertitude sur la mesure de la conductivité thermique, très difficile à mesurer notamment pour les métaux liquides qui sont en plus sujets à la convection.

Avant de présenter nos calculs de la conductivité thermique de métaux et d'alliages liquides à partir des résultats expérimentaux de résistivité électrique obtenus antérieurement au laboratoire, nous discuterons quelques méthodes expérimentales de mesure de la conductivité thermique et nous examinerons différentes contributions qui pourraient apporter des corrections à la loi de ***W-F***.

2 - DETERMINATION EXPERIMENTALE DU NOMBRE DE LORENZ

Jusqu'en 1972, l'étude expérimentale du nombre de ***Lorenz*** $L = K/\sigma T$, obtenu, à partir des mesures séparées de la conductivité électrique et de la conductivité thermique, donnait de très grande variations par rapport à la valeur déduite de la théorie des électrons presque libres. Les déviations typiques étaient de 30 % au point de fusion et allaient jusqu'à 100 % à des températures plus élevées. De plus les résultats des différents auteurs n'étaient pas concordants entre eux.

Compte tenu de cette situation, ***Busch*** [6-5] et ses collaborateurs ont pensé qu'il était nécessaire de procéder à des nouvelles expériences permettant de déterminer le nombre de ***Lorenz,*** si possible, par une mesure unique et beaucoup plus précise. Une telle mesure était réalisable à l'aide de la méthode de ***Kohlrausch*** [6-6]. Celle-ci avait été mise en oeuvre pour des mesures sur les solides. Elle a l'avantage de déterminer le rapport $K/\sigma T$ directement au lieu de nécessiter les

mesures séparées de la conductivité électrique et de la conductivité thermique extrêmement difficile à mesurer à l'état liquide. La méthode de ***Kohlrausch*** est valable pour un conducteur de forme arbitraire d'où l'intérêt de son utilisation pour les métaux liquides. La prise en compte de la géométrie qui est nécessaire pour la plupart des autres mesures des conductivités est remplacée par la mesure de la différence de températures entre deux points. Il suffit de connaître uniquement la différence de potentiel $U_m - U_0$ et la différence de température entre certains points compris entre l'isotherme T_m et l'isotherme T_0 . La convection est supposée avoir disparu si (T_m-T_0) tend vers 0.

Cette méthode a été appliquée aux métaux: mercure, gallium et aux alliages mercure-indium pour des températures qui ne dépassent pas 80°C (***Busch*** et al [6-5]). En 1977, elle a été appliquée à l'étain pour des températures allant jusqu'à 500K (***Haller, Güntherodt et Busch*** [6-7]).

Pour tous ces corps, métaux purs et alliages, les résultats de ***Busch*** et al se confondent pratiquement avec la valeur de ***Sommerfeld*** du nombre de ***Lorenz*** calculé (écart inférieur à 1%) tandis que les mesures indirectes sont très différentes à la fois du point de vue de leur valeur absolue et de leur dépendance en température.

La méthode de ***Kohlrausch*** donna pour la première fois des résultats expérimentaux du nombre de ***Lorenz*** avec une erreur très petite en comparaison à celles des mesures réalisées auparavant.

De ce fait la conductivité thermique a pu être déterminée indirectement à partir du nombre de ***Lorenz*** et de mesures précises de la conductivité électrique. Il est intéressant de noter que c'est bien la conductivité thermique totale qui intervient dans la relation de ***Kohlrausch***. Par contre, seule la partie électronique se retrouve dans la loi de ***Wiedemann-Franz*** . L'accord avec cette loi montre que la contribution du "réseau" est négligeable dans l'erreur expérimentale et que la conductivité thermique calculée est bien la conductivité thermique totale.

3 DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

3 - 1 - Quelques définitions : Propagation de la chaleur

3 - 1 - 1 - Loi de Fourier

Dans le cas d'une propagation de chaleur unidirectionnelle et à l'équilibre thermique, on peut écrire :

$q = - K . A . dT/dx$ (loi de Fourier) (6-2)

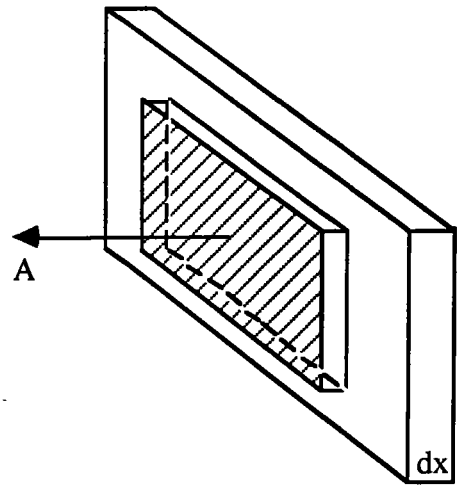


Figure 6.1: Propagation de la chaleur

q est la quantité de chaleur passant à travers le matériau de surface A, d'épaisseur infinitésimale dx subissant une différence de température dT.

Notons qu'un certain nombre de dispositifs expérimentaux utilise un montage où l'on mesure le gradient de température radial d'un cylindre.

3 - 1 - 2 - Diffusivité :

Lorsque le système n'est pas à l'équilibre et dans le cas d'une propagation unidirectionnelle, on a :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a . \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \qquad \text{avec} \quad a = K / \rho . C \tag{6.3}$$

a est la diffusivité thermique, ρ la masse volumique, C la chaleur spécifique et K la conductivité thermique.

3 - 1 - 3 Détermination expérimentale de la conductivité thermique

La conductivité thermique peut être obtenue en utilisant l'une ou l'autre des lois ci-dessus.

* Dans le premier cas, il conviendra de mesurer un flux de chaleur et une différence de

température. Le flux de chaleur peut être déterminé par la mesure de la différence de température dans un élément de forme comparable (étalon) dont on connaît de manière précise la conductivité thermique.

* Dans le deuxième cas, on applique sur l'une des faces de l'élément à mesurer un signal dépendant du temps (par exemple une impulsion thermique). Notons qu'il est nécessaire de connaître la masse volumique et la chaleur spécifique pour déterminer la conductivité thermique.

Plusieurs méthodes adaptées à la détermination de la conductivité thermique des liquides aux hautes températures (qui sont en plus sujets à des mouvements convectifs perturbant la mesure), ont été mises au point. Nous en décrirons trois ci dessous :

3 - 2 Méthode expérimentale de Goldratt et Greenfield

Goldratt et Greenfield en 1978 [6-8] utilisèrent une nouvelle méthode pour mesurer la conductivité thermique qu'ils appliquèrent dans un premier temps aux solides puis à l'indium à l'état liquide et solide en vue de tester la validité de la loi de ***Wiedemann-Franz.***

Les difficultés rencontrées pour déterminer avec précision le flux de chaleur injecté dans l'échantillon et pour éviter les échanges de chaleur indésirables avec l'échantillon ont été les deux sources majeures d'erreurs dans la plupart des expériences faites auparavant. Dans cette méthode, on ne tente pas de réduire l'échange de chaleur avec l'échantillon, bien au contraire, l'emmissivité est augmentée de façon à accroître son rayonnement. Celui-ci est utilisé pour fournir les informations additionnelles nécessaires à la détermination de K(T) le long de l'échantillon sans avoir besoin de mesurer le flux de chaleur Q. La méthode de ***Goldratt*** et ***Greenfield*** permet de mesurer directement la conductivité thermique en fonction de la température, grâce à la détermination du profil thermique d'un échantillon placé dans le vide. Les auteurs estiment que cette méthode est précise à 1 % environ. En plus, il est possible d'avoir une vérification interne indépendante des valeurs de K(T) qui permet d'estimer l'erreur systématique. La simplicité d'analyse facilite considérablement l'identification et l'élimination des sources d'erreurs systématiques. De la température du profil, on obtient la conductivité thermique K(T) en fonction de la température dans tout l'intervalle des températures mesurées. Ceci est fait en prenant la dérivée du profil à tout point T et en utilisant le reste du profil pour calculer l'intégrale donnant la chaleur rayonnée par le reste de l'échantillon. Cette procédure peut être réalisée en tout point fournissant ainsi K en fonction de la température. Il est à noter que K est une mesure ponctuelle et n'est pas déterminée en faisant la moyenne sur des portions de l'échantillon. Pour rechercher les erreurs systématiques, il suffit de modifier la puissance de chauffe afin d'obtenir un nouveau profil de température et de s'arranger pour qu'il puisse y avoir recouvrement avec la gamme de

température précédente. Pour toute valeur de T dans cette zone de recouvrement, K(T) est mesurée deux fois. Chacune de ces deux mesures est déterminée à différentes hauteurs de l'échantillon avec des gradients de températures très différents. Ces deux mesures constituent deux déterminations indépendantes de K(T) qui, si elles conduisent au même résultat, permettent de penser qu'il n'y a pas d'erreur systématique.

Goldratt et Greenfield en 1979 [6-9], pour l'Indium solide et liquide, obtiennent des résultats qui montrent que le nombre de ***Lorenz*** L est indépendant de la température pour les deux phases liquide et solide. De plus, L n'est pas discontinu au passage solide-liquide bien que la conductivité thermique le soit (variation d'un facteur de trois à la transition). Cependant, la valeur de L est de 9% supérieure à la valeur théorique de ***Sommerfeld.***

3 - 3 - *Méthode de Cook*

Cook [6-10] constate que les déterminations antérieures de la conductivité thermique des métaux alcalins ont souvent été indirectes. Elles ont été déduites soit à partir de la diffusivité thermique soit à partir de la résistivité électrique et du nombre de ***Lorenz*** calculé. La conductivité thermique a aussi pu être mesurée directement par la détermination comparative du flux de chaleur longitudinal (ou radial) dans un échantillon et dans un étalon. De telles méthodes comparatives ou indirectes n'ont pas donné de mesures très précises pour les métaux alcalins à l'état liquide.

Cook a mis au point un dispositif de mesure classique, très soigné pour minimiser les erreurs expérimentales. Il a proposé un dispositif vertical dont la colonne centrale de l'échantillon répond aux critères qui suivent :

- la colonne du liquide est remplie par le bas pour éviter les échanges de chaleur avec l'environnement.

- Il est possible de dégazer les surfaces avec lesquelles l'échantillon liquide est en contact de façon à mieux les mouiller.

- La convection n'affecte pas la mesure.

- Il est possible de corriger de la conductance parallèle du tube contenant le liquide.

Au cours de l'étude expérimentale des propriétés de transport des métaux alcalins à l'état solide aussi bien qu'à l'état liquide, ***Cook*** [6-11],[6-12],[6-13] observe que leurs nombres de ***Lorenz*** sont inférieurs de l'ordre de 6% au point de fusion à la valeur idéale de ***Sommerfeld*** L_0

3-4 Méthode Flash

La technique du flash-laser décrite par ***Parker*** [6-14] est aujourd'hui largement utilisée pour mesurer la diffusivité thermique de matériaux solides, particulièrement, à haute température, avec une précision de 5 à 10%. La rapidité de cette méthode et sa simplicité de mise en œuvre en ont, sans doute, assuré son succès et elle s'est imposée comme la principale technique de mesure de la diffusivité thermique des solides.

Dans la méthode flash, l'échantillon dont on mesure la diffusivité thermique est irradié sur la face avant par une brève impulsion thermique produite par un tube à éclats ou un laser (figure 6.2).

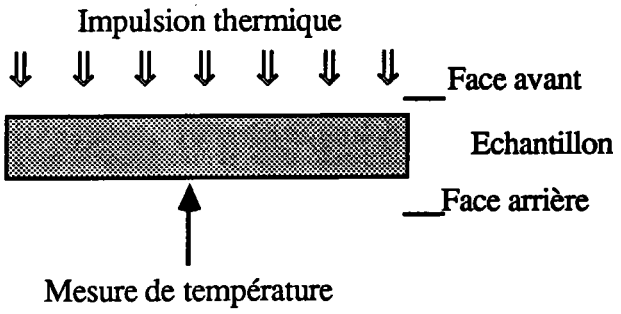


Figure 6.2 : Principe de la méthode Flash

Les variations de la température de la face arrière, ou de la face avant sont enregistrées en fonction du temps donnant un thermogramme. L'analyse théorique de celui-ci permet d'en déduire la valeur expérimentale de la diffusivité thermique. La mesure de la quantité d'énergie absorbée permet également la détermination de la capacité thermique volumique et par suite celle de la conductivité. La possibilité d'adapter cette technique aux matériaux à l'état liquide est très intéressante car il existe peu de données de diffusivité thermique au delà de 800°C.

Otter et ***Arles*** [6-15] appliquèrent la méthode flash-laser pour mesurer la diffusivité thermique de l'étain liquide entre 1000°C et 1900°C. Ils montrent que l'étain liquide suit la loi de ***W-F*** avec un nombre de ***Lorenz*** très voisin de la valeur théorique soit $2{,}443.10^{-8}$ W Ω C^{-2} (à 1200°C). Il varie de 2,49 à 2,41 entre 1000° et 1900°C.

Récemment, ***Batsale*** et ***Degiovanni*** [6-16] ont proposé une méthode flash utilisant deux cylindres co-axiaux entre lesquels est emprisonné le liquide à étudier. L'impulsion thermique est fournie par une lampe située dans l'axe du système et la variation de température est mesurée sur la face externe du cylindre extérieur.

4- INTERPRETATION

4-1 Mécanisme de conduction

Généralement la chaleur est transportée concurremment par les électrons libres (transport qualifié: "conduction par les électrons") et par le réseau (conduction par phonons et par ions pour le liquide) (transport qualifié:" par phonon-gaz"). La conductivité thermique totale est la somme de ces deux conductivités élémentaires :

$K = K_{el} + K_{rés}$ où K_{el} est la conductivité par voie électrique et $K_{rés}$ est celle par le "réseau".

Mais ces deux conductivités sont interdépendantes, en raison des interactions entre les électrons et les phonons. L'étude théorique de ces interactions n'a pu être abordée qu'au prix de simplifications extrêmes et les conclusions sont d'une portée limitée [6-17]. Toutefois, dans certaines conditions de températures, (en particulier à moyennes et hautes températures) la conduction par les électrons des métaux a pu être étudiée théoriquement parce que la conduction par le "réseau" est une faible fraction de la conduction totale [6-17]. Elle est chiffrée à 1% [6-18].

Les résultats expérimentaux tels que ceux de ***Goldratt*** et ***Greenfield*** montrent que le nombre de ***Lorenz*** est indépendant de la phase du métal. Ceci amène à penser que la contribution du "réseau" reste négligeable.

Dans ce cas la densité de courant et le flux de chaleur s'écrivent respectivement [6-19]

$$\vec{I} = \frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v} \cdot f(\vec{r}, \vec{k}, t)\, d^3k \qquad (6.4)$$

$$\vec{J_q} = \frac{1}{4\pi^3} \int \vec{v}\ (E - \mu_e)\ f(\vec{r}, \vec{k}, t)\, d^3k \qquad (6.5)$$

à l'équilibre $f = f_0$, la densité de courant et le flux de chaleur sont nuls. En fixant la direction du champs électrique et du gradient de température suivant l'axe 0x, en injectant la fonction de distribution dans les équations (6.4) et (6.5), l'intégration dans l'espace des k, changée en une intégration sur l'énergie, sur une surface d'énergie constante, conduit aux expressions :

$$I_x = eK_0\left(-\frac{\partial\mu}{\partial x}\right) + e\frac{K_1}{T}\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right) \tag{6.6}$$

$$J_{Qx} = K_1\left(-\frac{\partial\mu}{\partial x}\right) + \frac{K_2}{T}\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right) \tag{6.7}$$

où les coefficients K_n s'écrivent sous la forme :

$$K_n = \int \Phi_n(E)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) dE \tag{6.8}$$

avec

$$\Phi_n = \frac{(E-\mu_e)^n}{4\pi^3\hbar^2} \iiint \left(\frac{\partial E}{\partial k_x}\right)^2 \frac{\tau_k}{|\vec{\nabla}_k E|}\, dA \tag{6.9}$$

Les K_n sont des tenseurs qui sont traités comme des scalaires compte tenu de l'isotropie d'un métal liquide. D'après les définitions des coefficients de transport [6-19] on a :

$$\begin{cases} \sigma_x = e^2 K_0 \\ S_x = -\dfrac{1}{|e|}\dfrac{K_1 - K_0}{K_0 T} \\ K_{ex} = \dfrac{K_2}{T} - \dfrac{K_1}{K_0 T} \end{cases} \tag{6.10}$$

Le deuxième terme de la conductivité thermique est souvent négligé devant le premier, d'où la loi de ***W.F*** sous sa forme classique $K_e/\sigma T = L_0$. Si on en tient compte la loi de ***W.F*** s'écrira :

$$\frac{K_e}{\sigma T} = L_0 - S^2 \tag{6.11}$$

L'expression (6.11) permettrait de calculer la conductivité thermique K à partir des mesures de résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique absolu. Il n'est important que si le P.T.A l'est.

Pour le potassium [6-10], par exemple, ce terme additionnel est égal à 0,008 L_0 à T_m, 0,02 L_0 à 600 K et à peu près 0,04L_0 à 1000 K. Le terme S^2 a été souvent ignoré dans l'étude de transport des métaux liquides.

4-2 Autres contributions à la conduction thermique

Pour le gaz d'électrons, on peut inventorier les effets suivants [6-17]:

1) interaction électrons - électrons,

2) diffusion inélastique: interaction entre les électrons et les vibrations du "réseau". Celles-ci perturbent la conduction par les électrons et cette perturbation augmente avec la température.

3) interaction avec les impuretés. Elle dépend évidemment de la densité des impuretés. Elle est indépendante de la température. Pour les métaux de grande pureté commerciale, la résistance provoquée par les impuretés semble négligeable [6-17].

4-2-1 Diffusion inélastique

La loi de ***Wiedemann Franz*** ne peut être valable que si la diffusion des électrons par les atomes est purement élastique.

Rice [6-20] dans une première approximation a estimé cet effet à environ 10%. En utilisant un pseudopotentiel plus réaliste, pour le potassium, ***Shulka*** et ***Taylor*** [6-21] réduisent l'effet de la diffusion inélastique à 1 %. Elle est encore moins importante aux températures élevées et a souvent été négligée. Ce calcul est développé dans l'article de ***Cook*** [6-22]

4-2-2 Interaction électron-électron :

Pour les métaux alcalins, la valeur du nombre de ***Lorenz*** est inférieure à la valeur de ***Sommerfeld. Cook*** attribue cette déviation à la diffusion électron-électron. Il introduit un terme additionnel W_{ee}, dû à la diffusion électron-électron. La résistivité thermique W = 1 / K s'exprime :

$$W = W_{ee} + W_{ep}$$

W_{ee} : interaction électron-électron.

W_{ep} : diffusion élastique des électrons par les phonons dans la phase solide et par les fluctuations de densité ionique dans la phase liquide.

$W_{ed} = \rho / L_0 T$

W_{ee} est donnée par $W_{ee} = BT$

La théorie de ***Mac Donald*** et ***Geldart*** [6-23] indique que la valeur de B ne dépend pas de la position des atomes et par conséquent du fait que l'on soit à l'état liquide ou solide. En se basant sur cette théorie et sur le fait que le volume ne change pas énormément entre l'état solide et liquide, ***Cook*** effectue ses calculs de conductivité thermique K des alcalins à l'état liquide en se servant de B déterminé à l'état solide.

5 - CALCUL DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

Les expériences de mesures précises de conductivité thermique sont très difficiles. ***Cook*** montre que pour les métaux alcalins, le nombre de ***Lorenz*** est compris entre 0,89 et 0,94 fois la valeur de ***Sommerfeld***. ***Goldratt*** et ***Greenfield*** obtiennent, pour l'indium, un nombre de ***Lorenz*** constant et supérieur de 9% à la valeur de ***Sommerfeld***. ***Busch*** et ses collaborateurs, utilisant la méthode de ***Kohlrausch***, trouvent pour le mercure, l'étain, le gallium et les alliages de mercure et d'indium que L est très proche de la valeur théorique (écart inférieur à 1%) de la valeur ***Sommerfeld***. Trois méthodes différentes que les auteurs considèrent comme très précises, donnent des résultats qui diffèrent de ± 10 % (il est vrai pour des métaux différents) de la valeur de ***Sommerfeld***.

Dans l'état actuel, il nous apparaît justifié de calculer la conductivité thermique à partir de la résistivité électrique car elle donne un résultat pour lequel l'erreur est du même ordre de grandeur que les incertitudes expérimentales dans la détermination de la conductivité thermique. Disposant de résultats précis et nombreux de résistivité et de PTA, nous avons calculé la conductivité thermique de certains métaux et alliages métalliques à l'état liquide en utilisant la formule de ***Cook***, quand les données expérimentales le permettent.

$$K_T = \left[BT + \frac{\rho}{(L_0 - S^2)\ T} \right]^{-1} \qquad (6.12)$$

5-1 cas des métaux liquide purs

Nous nous sommes intéressés à la conductivité thermique de quelques métaux purs à l'état liquide. Nous avons effectué nos calculs en utilisant la loi de ***W.F*** classique et en prenant pour nombre de ***Lorenz*** la valeur de ***Sommerfeld***.

Nous avons aussi évalué à la correction due au terme S^2 souvent négligé et à la correction due à l'interaction électron-électron. Nous avons chiffré ces contributions et avons constaté que ces deux corrections n'ont pas d'influence considérable sur les métaux simples tel l'aluminium, le bismuth, l'étain, le gallium, l'indium, le plomb, comme on peut l'observer respectivement sur les figures. (6.3), (6.4), (6.5),(6.6), (6.7) et (6.8).

Pour le cuivre, figure (6.9), l'effet des termes S^2 et W_{ee} est appréciable. Il est de l'ordre de 7% pour les deux contributions cumulées.

Nous avons également comparé nos conductivités thermiques calculées à des données expérimentales dans le cas du bismuth [6-24], d'étain [6-15], [6-24] et [6-25], du cuivre [6–26] et du plomb [6-27]. Nos résultats sont unanimement confondus avec les valeurs expérimentales dans le cas du plomb, dans une moindre mesure de l'étain et sont différents pour le bismuth. En ce qui concerne le cuivre les valeurs expérimentales sont dispersées et encadrent les nôtres. On peut par conséquent conclure à l'intérêt de tels calculs.

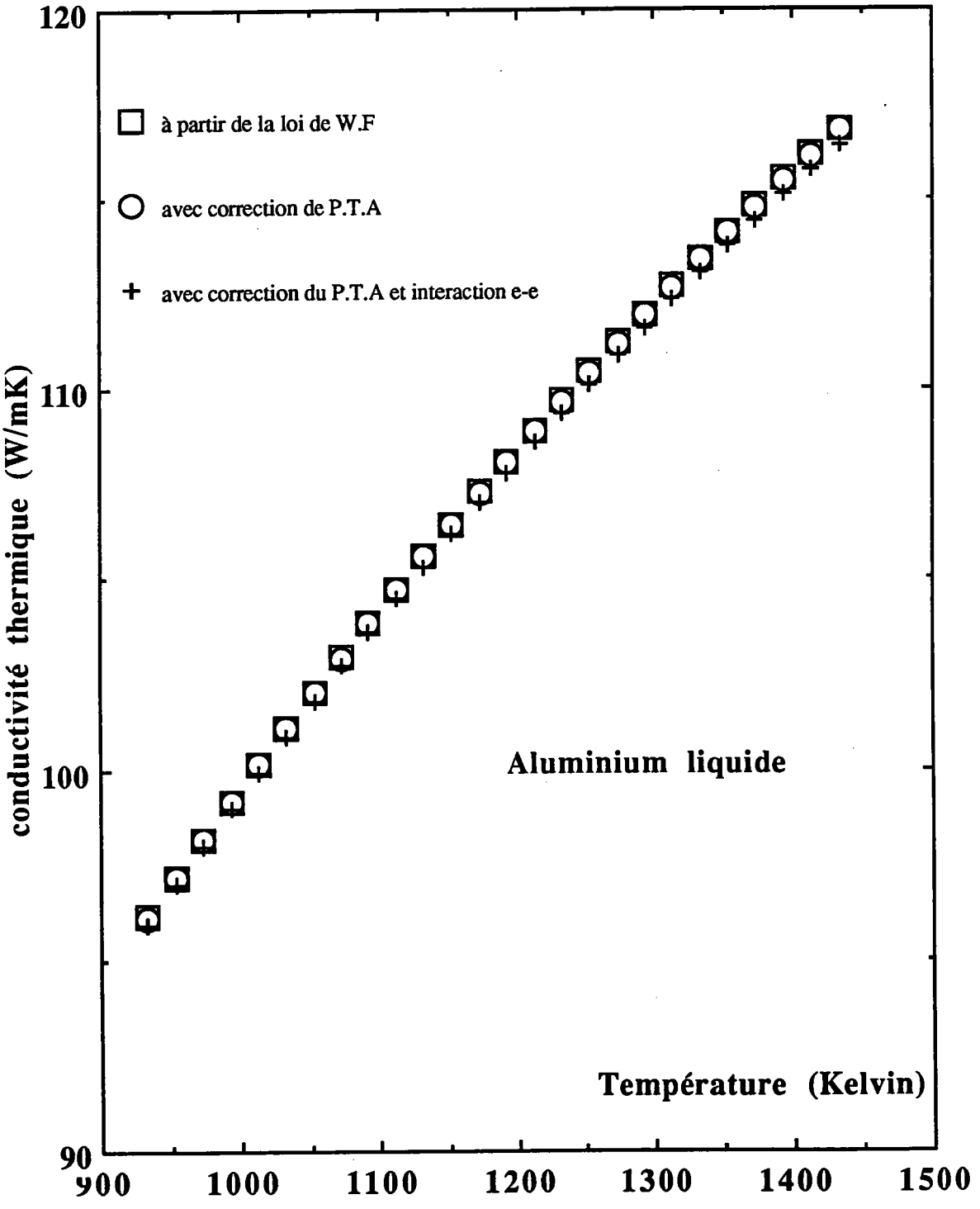


Figure 6.3: Dépendance en température de la conductivité thermique de l'aluminium liquide

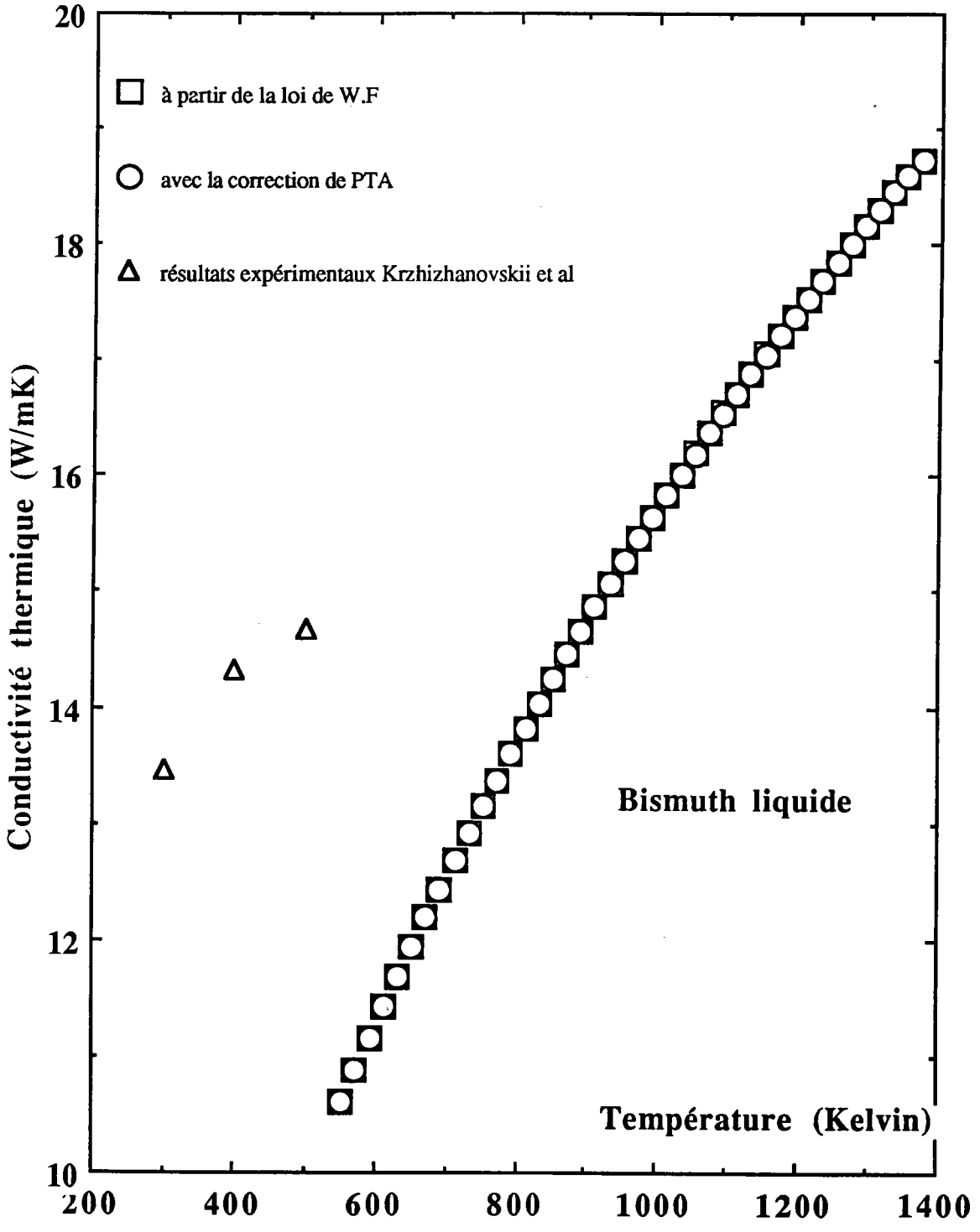


Figure 6.4 : Dépendance en température de la conductivité thermique du bismuth liquide

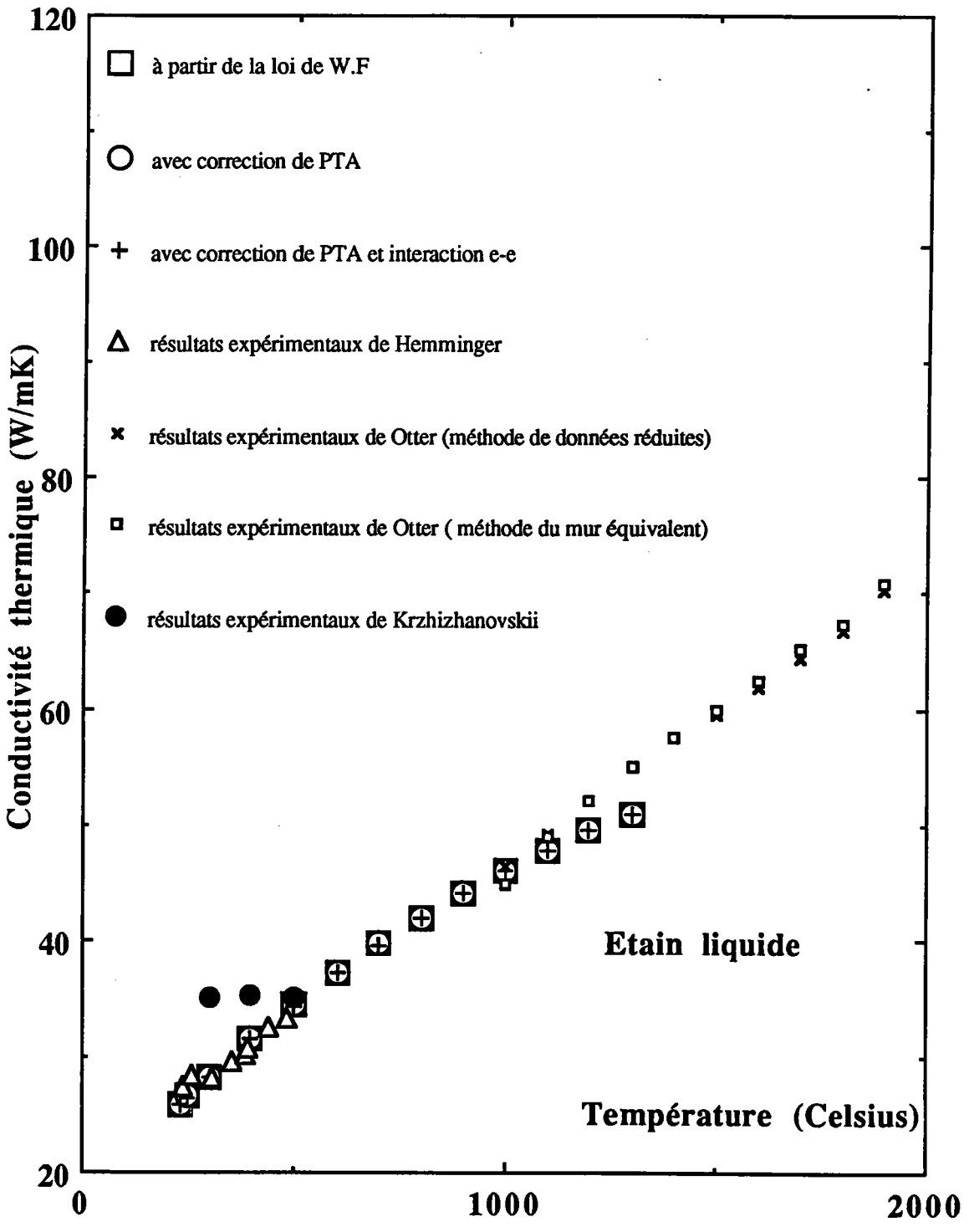


Figure 6.5 : Dépendance en température de la conductivité thermique de l'étain liquide

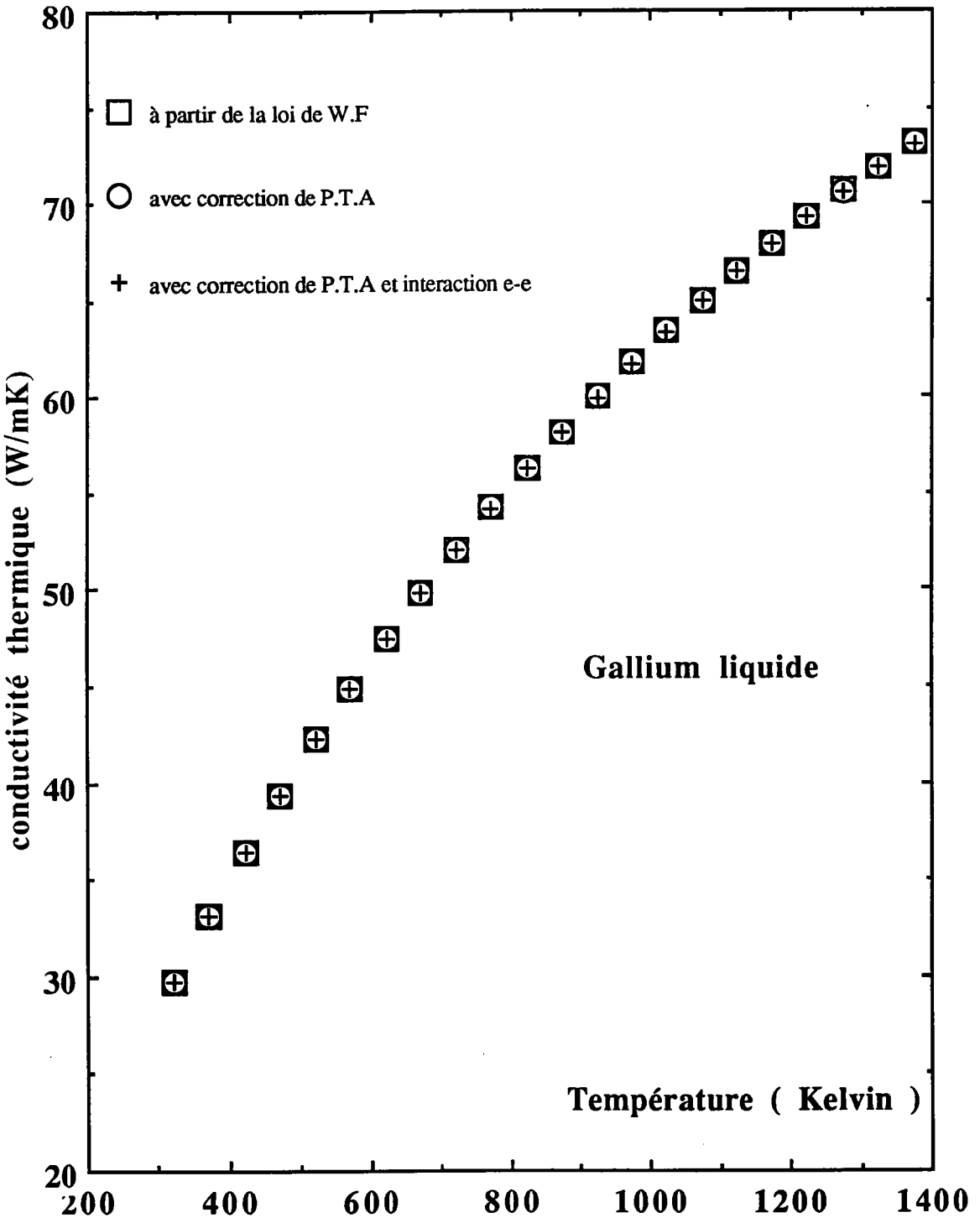


Figure 6.6 : Dépendance en température de la conductivité thermique du gallium liquide

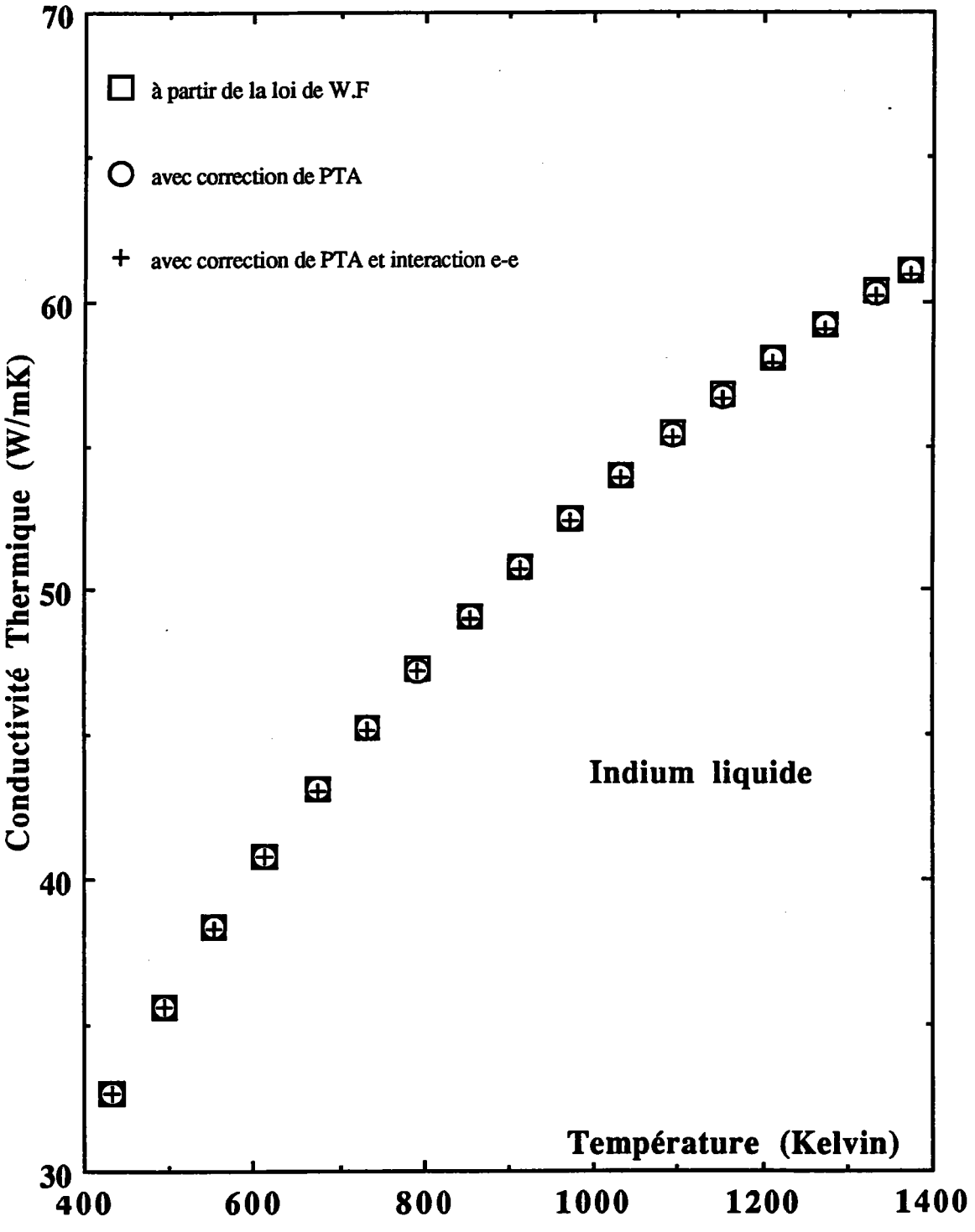


Figure 6.7 : Dépendance en température de la conductivité thermique de l'indium liquide

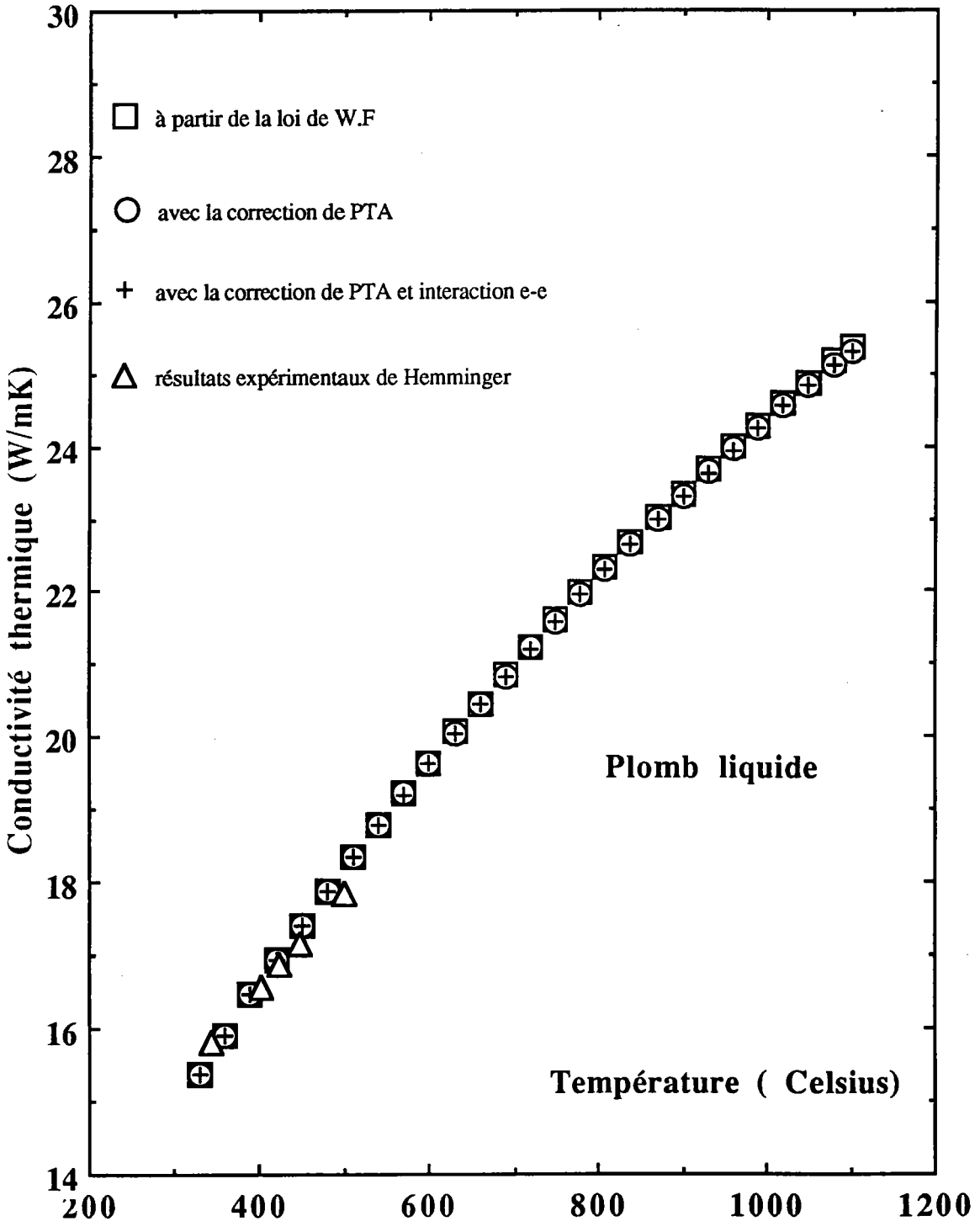


Figure 6.8 : Dépendance en température de la conductivité thermique du plomb liquide

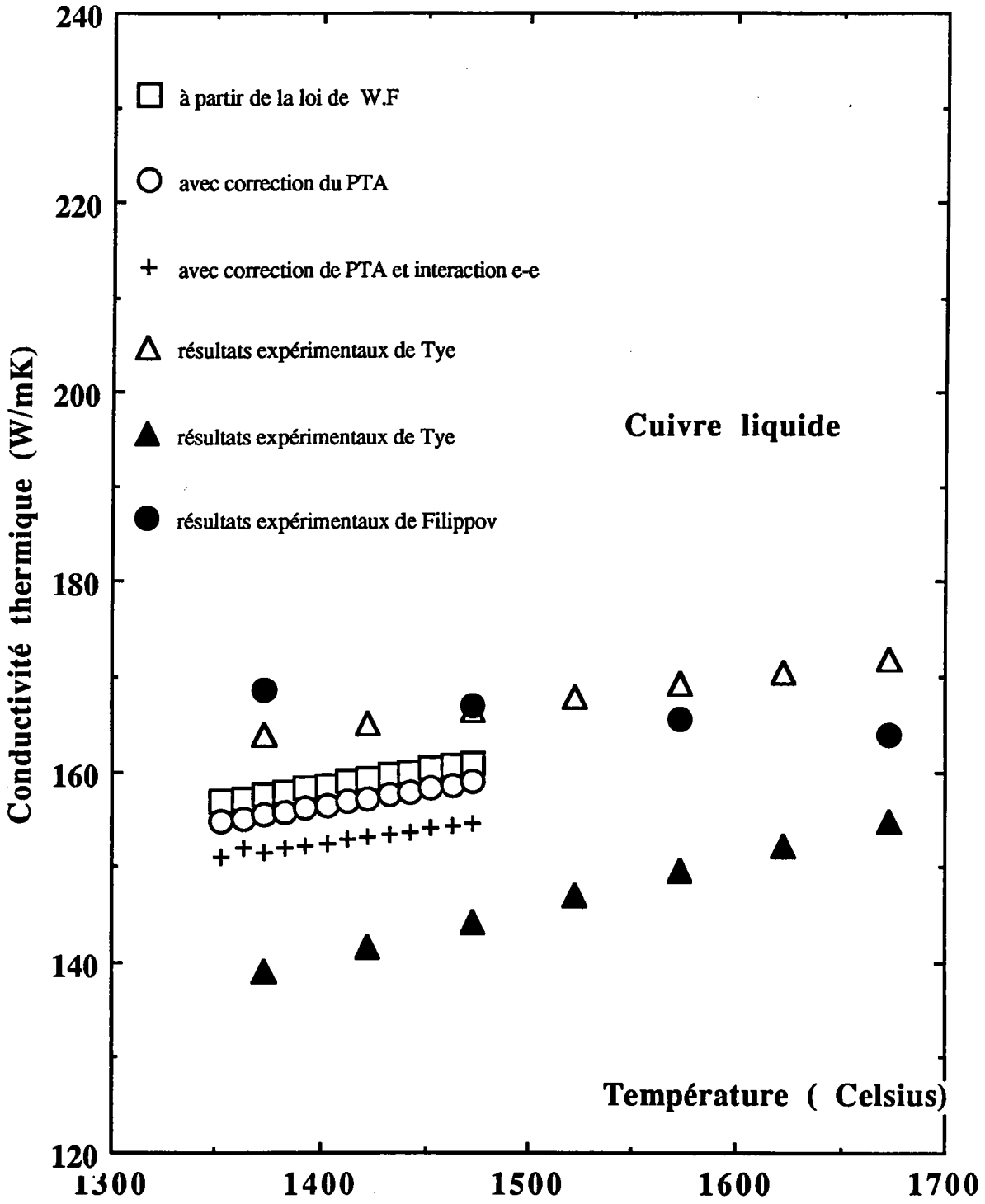


Figure 6.9 : Dépendance en température de la conductivité thermique du cuivre liquide

5-2 Alliages métalliques liquides

D'après ***Mott*** et ***Jones*** [6.2], la loi de ***W-F*** est valable pour les alliages métalliques. L'étude expérimentale très précise du système mercure-indium par la méthode de ***Kohlrausch***, a donné un nombre de ***Lorenz*** très voisin de la valeur de ***Sommerfeld*** (à 1%). Partant de ces conclusions, nous avons calculé la conductivité thermique de quelques alliages métalliques liquides. Ces calculs sont effectués soit à partir des résultats expérimentaux de la résistivité déterminés antérieurement au laboratoire [6-28], [6-29], [6-30], [6-31], soit à partir de la résistivité calculée dans le cadre de la théorie de ***Faber-Ziman*** [6-3].

Sur la figure (6.10), nous représentons la conductivité thermique de différentes compositions d'alliages d'aluminium et de cuivre en fonction de la température. Sur la figure (6.11) est reportée la conductivité thermique en fonction de la concentration à 1373 K. Nous avons regroupé sur la figure (6.19) le coefficient de température de la conductivité thermique de l'alliage Al - Cu en fonction de la concentration conjointement avec ceux d'autres alliages. Il apparaît clairement sur la figure (6.11) que la conductivité thermique passe par un minimum pour une composition de 80 % atomique de cuivre. Cette concentration correspond à un maximum de résistivité, très bien expliqué théoriquement par le formalisme de ***Faber - Ziman***. Les deux calculs de ***Takuchev*** et al [6-33] donnent des résultats extrêmement différents et nous semble devoir être infirmés. ***Takuchev*** et al ont utilisé la formule empirique de ***Abas - Zade*** et al [6-34] qui s'exprime en fonction de la densité d et de la vitesse du son a : $K = A(d.a)^{1/3}$, A étant une constante déterminée expérimentalement. Ils ont également utilisé la loi de ***W - F*** mais ne précisent pas quelle est la résistivité électrique utilisée. Dans leurs calculs, la conductivité thermique varie de façon monotone entre les conductivités des corps purs. La conductivité thermique calculée par ***Takuchev*** et al est presque 2,5 fois plus grande que la nôtre au voisinage de 80% de cuivre. Une confirmation expérimentale nous semble indispensable.

En ce qui concerne le coefficient de température de la conductivité thermique, le comportement est tout à fait "anormal" dans la mesure où il présente un minimum très prononcé pour la composition indiquée ci-dessus. Le coefficient de température de la résistivité présente un maximum (correspondant au minimum du coefficient de température de la conductivité thermique) suivi d'un minimum qui atteint d'ailleurs des valeurs négatives. La conductivité thermique est reliée à la résistivité par la loi de ***W-F*** : $K = LT/\rho$ Sa dérivée par rapport à la température s'exprime :

$$\frac{dK}{dT} \approx L \left[\frac{\rho(T) - T\frac{d\rho(T)}{dT}}{\rho^2(T)} \right] \qquad (6.13)$$

Le coefficient de température de la conductivité thermique est fonction de ρ et de $\frac{d\rho}{dT}$ comme indiqué plus haut. L'interprétation est donc relativement complexe.

Sur la figure (6.12) nous avons représenté la conductivité thermique des différentes compositions de l'alliage Bi - Sn entre 573 et 1173 K. Ces résultats ont été calculés à partir des résistivités mesurées récemment au laboratoire par ***Halim*** [6-31]. Sur la figure (6.13) nous avons tracé l'isotherme à 573 K de la conductivité thermique en fonction de la composition. Nous avons également représenté les valeurs expérimentales de ***Krzhizhanovskii*** et al pour l'étain pur, le bismuth pur et l'eutectique $Bi_{59,2}$- $Sn_{40,8}$. Il convient de remarquer que ces auteurs étaient en désaccord avec d'autres pour la conductivité de l'étain pur (cf. figure (6.5)). L'écart entre nos valeurs et celles de ***Krzhizhanovskii*** et al est de l'ordre de 50 % au milieu du diagramme de phase et de 20 % pour le bismuth pur et l'étain pur. Il est utile de rappeler que nos valeurs concordent bien avec les résultats de ***Otter*** et al [6-15] et de ***Hemminger*** [6-27] pour l'étain pur.

Dans le cas de l'alliage Bi - Sn, nous avons également calculé la conductivité thermique à partir de la résistivité électrique obtenue par la formule de ***Faber-Ziman*** [6-32] en utilisant les fonctions d'interférences partielles de sphères dures d'***Aschcroft-Langreth*** [6-37] et les déphasages de ***Bath*** [6-35] pour l'étain et de ***Ballentine*** [6-36] pour le bismuth. Les résultats sont en accord remarquable avec ceux obtenus à partir des résultats expérimentaux. Il est donc possible de calculer directement des conductivités thermiques à partir des calculs "ab initio". Il convient néanmoins de s'assurer que ces calculs donnent de bons résultats pour la résistivité des corps purs. En effet, la théorie de ***Faber - Ziman*** est en général bien vérifiée pour les alliages, lorsque les résultats des corps purs sont satisfaisants.

Sur la figure (6.14), nous avons reporté la conductivité thermique des différentes compositions de l'alliage gallium - germanium entre 1253 et 1473 K. Sur le graphe (6.15) nous avons tracé l'isotherme à 1373 K de la conductivité thermique en fonction de la composition. Elle varie de façon monotone entre les valeurs des corps purs.

Sur la figure (6.16) sont reportés nos résultats de la conductivité thermique du système indium-manganèse en fonction de la température. Sur la figure (6.17), nous avons représenté la conductivité thermique de ces alliages en fonction de la concentration. Ces résultats sont déterminés à partir de la résistivité expérimentale et à partir de celle calculée par la formule de ***Faber-Ziman*** utilisant le modèle de potentiel T.M.M.P. L'accord est très satisfaisant.

Sur la figure (6.18) nous avons regroupé les isothermes des conductivités de différents alliages à savoir In-Mn, Al-Cu, Ag-Ge, Cu-Pb, Ga-Ge et Bi-Sn. On remarque que les alliages

entre un monovalent et un polyvalent s'écartent fortement de l'interpolation linéaire des conductivités thermiques des corps purs. En ce qui concerne les alliages entre polyvalents, une interpolation représente assez bien la réalité physique.

Sur la figure (6.19) nous avons rassemblé les coefficients de température, en fonction de la concentration, des systèmes In-Mn, Al-Cu, Cu-Pb, Ga-Ge et Bi-Sn. Le coefficient de température est en général sujet à une plus forte incertitude et certains écarts ne sont pas forcément significatifs. Les coefficients de température des alliages cités ci-dessus varient de façon monotone à l'exception de l'alliage Al-Cu qui a déjà été discuté plus haut.

En conclusion, on peut signaler au thermicien, le comportement anormal de la conductivité thermique des alliages monovalents - polyvalents. Le physicien explique cela très bien dans le cadre du formalisme de ***Faber-Ziman*** dont la discussion peut être étendue au cas de la conductivité thermique. Il en est de même pour le coefficient de température.

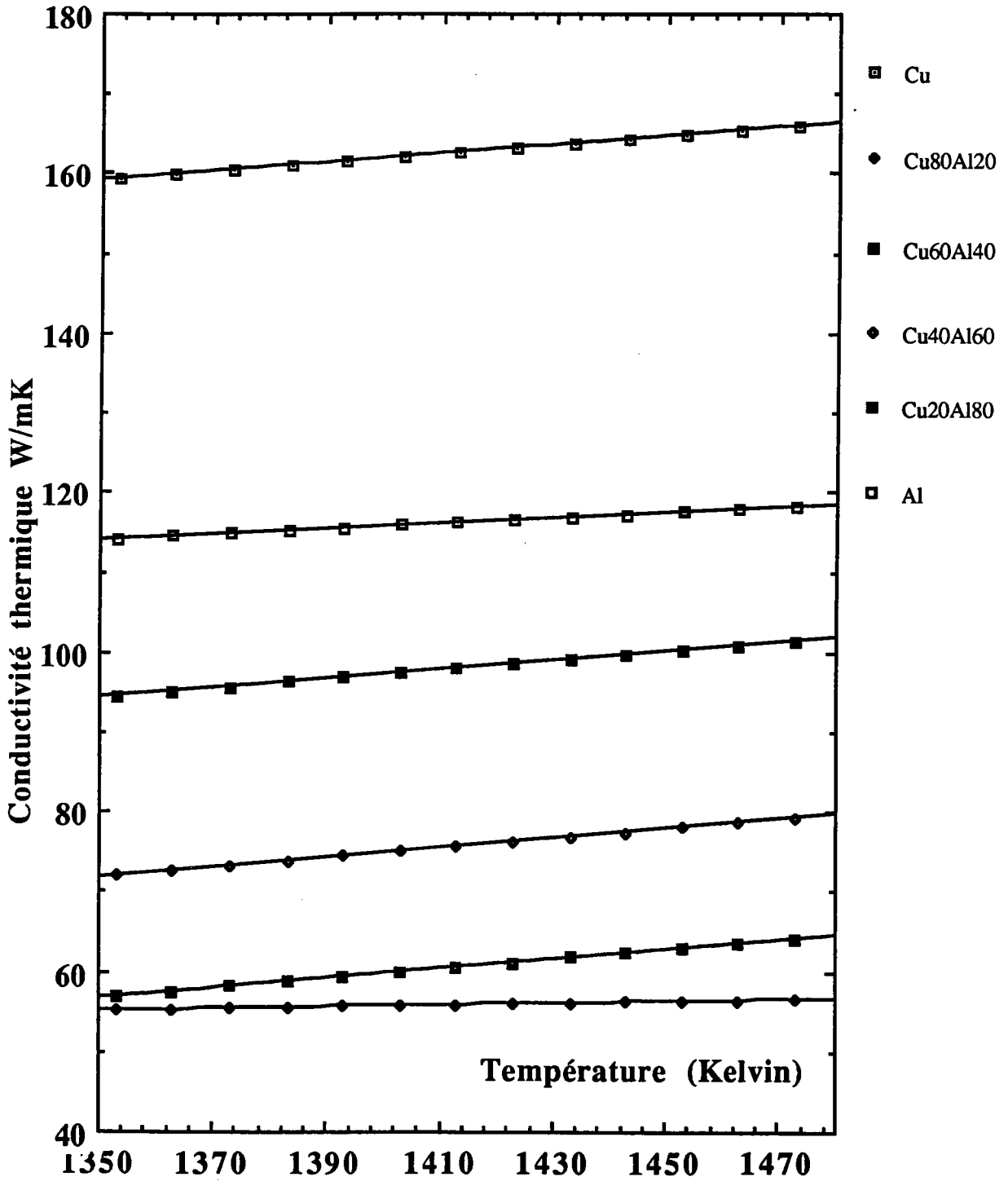


Figure 6.10 : Conductivité thermique du système aluminium-cuivre en fonction de la température

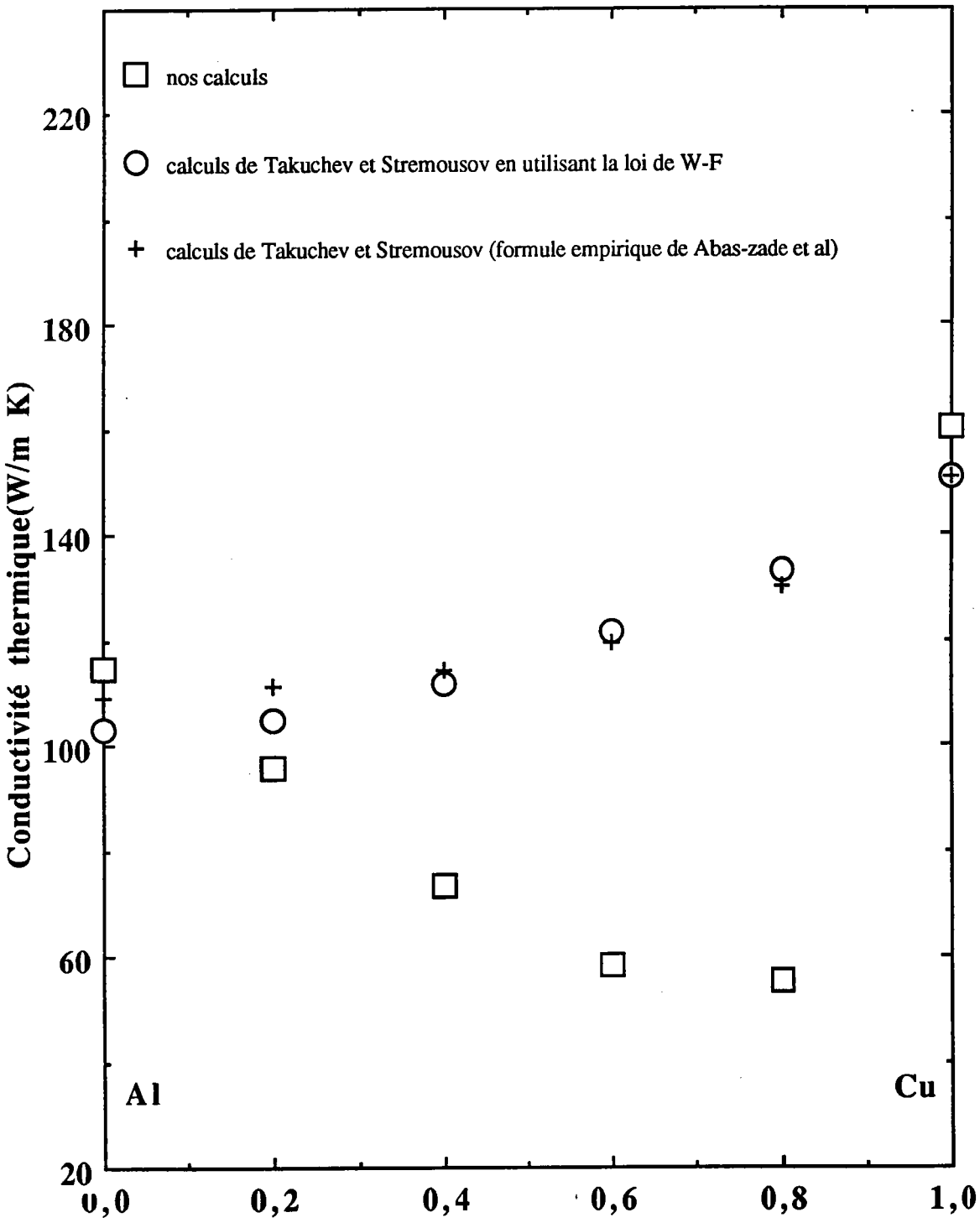


Figure 6.11 : Conductivité thermique du systéme aluminium-cuivre en fonction de la concentration en cuivre (à 1373 K)

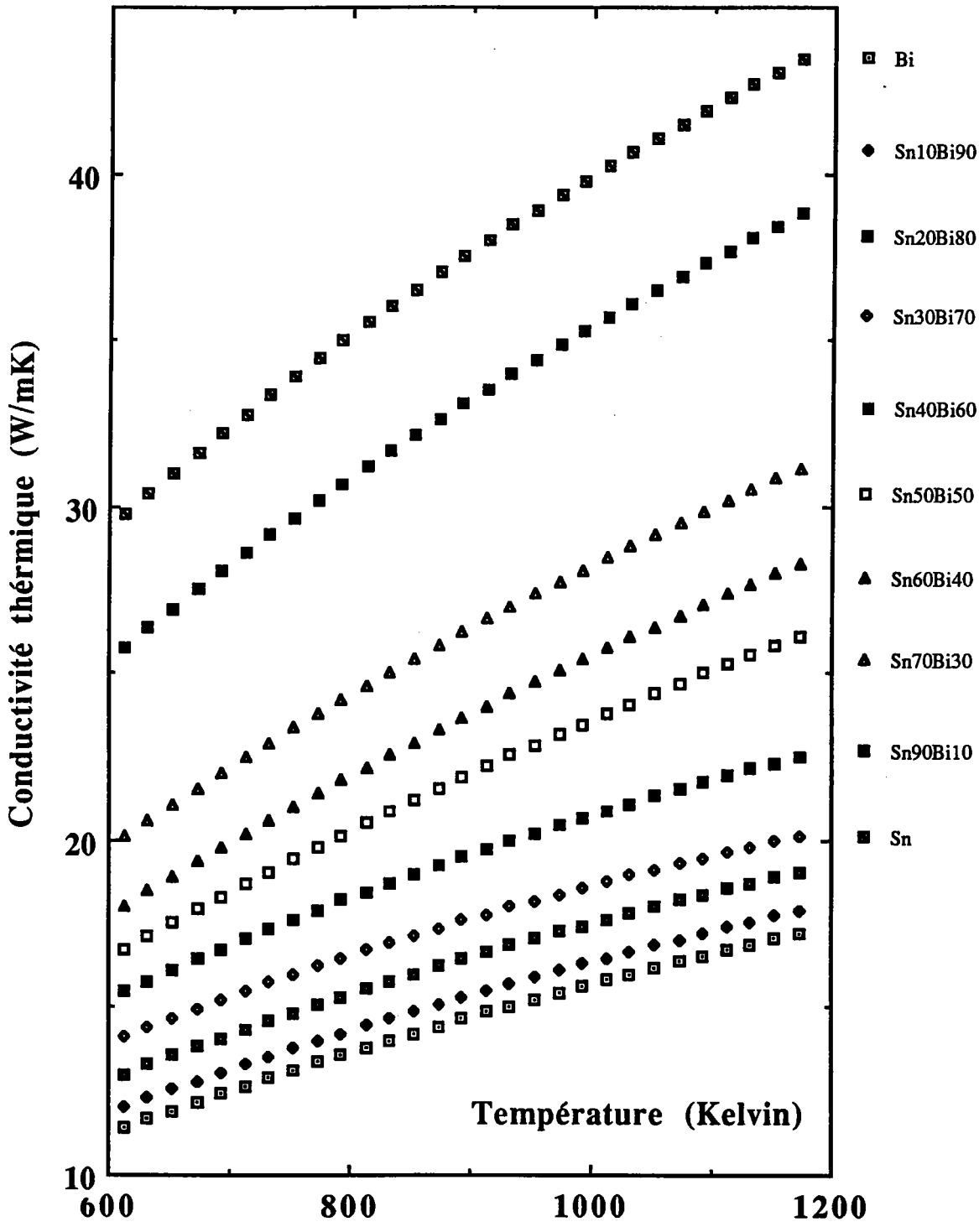


Figure 6.12: Conductivité thermique du système bismuth-étain, en fonction de la température

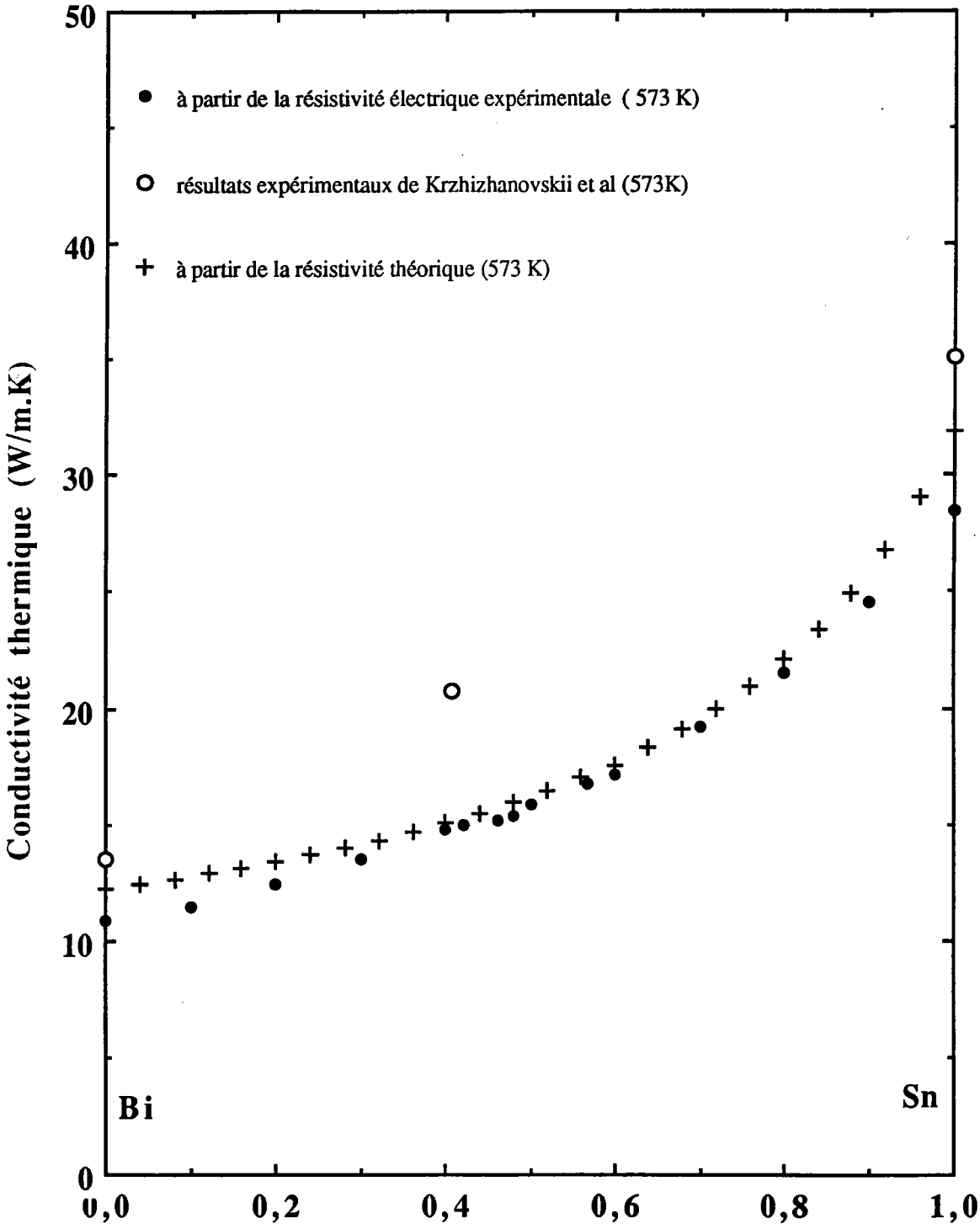


Figure 6.13 : conductivité thermique des alliages bismuth-étain en fonction de la concentration d'étain

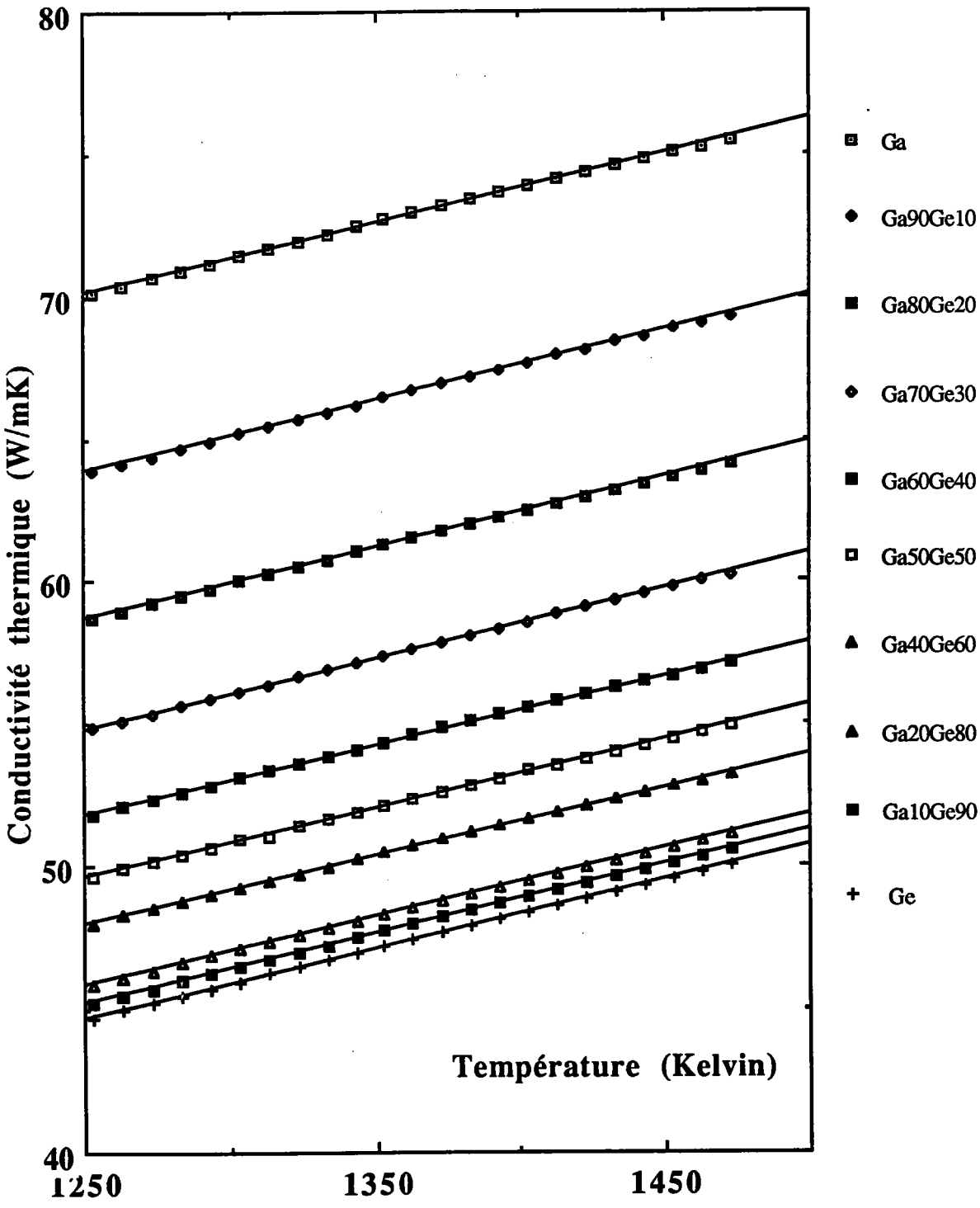


Figure 6.14 : Conductivité thermique du système gallium-germanium, en fonction de la température

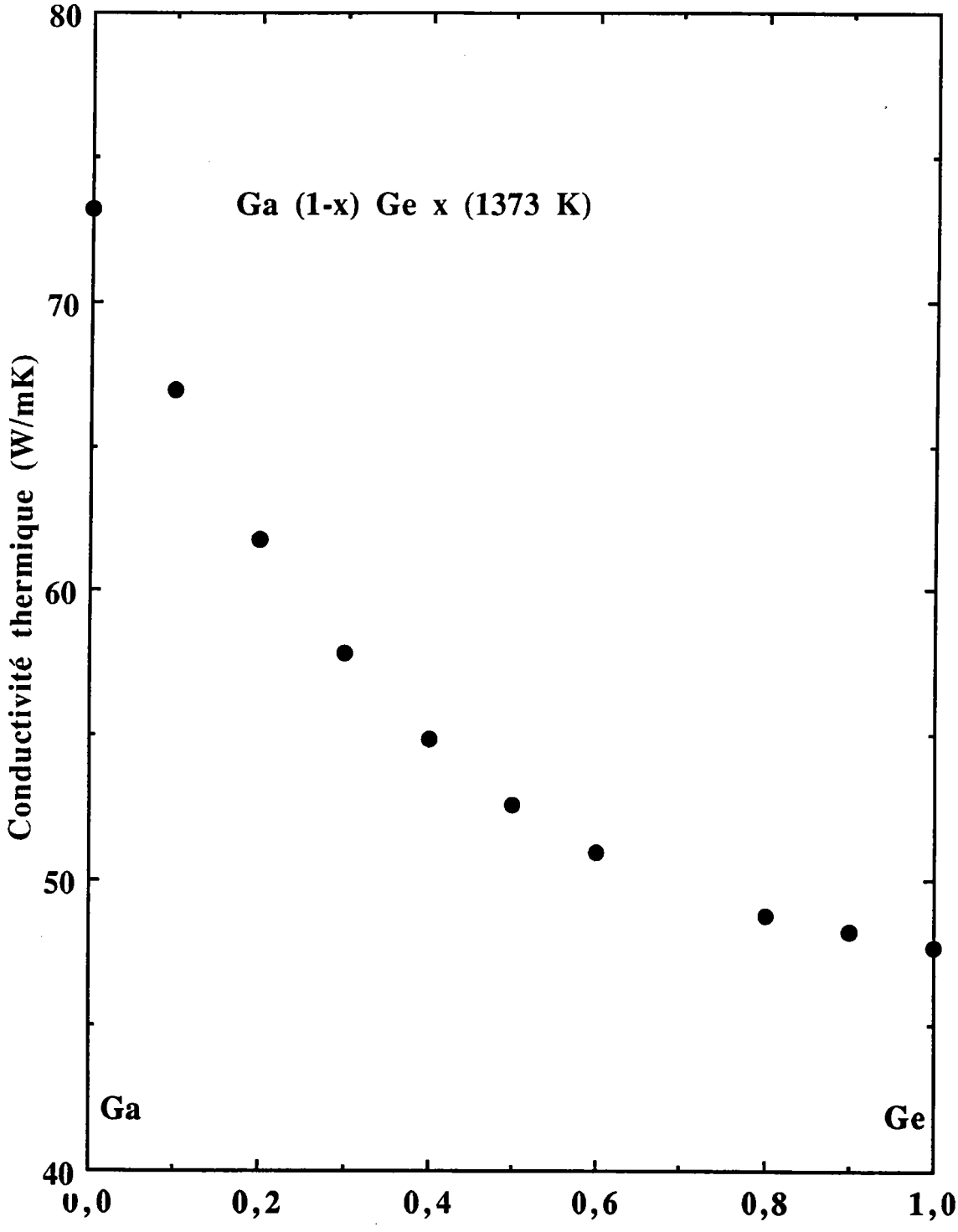


Figure 6.15 : Conductivité thermique des alliages gallium-germanium en fonction de la concentration

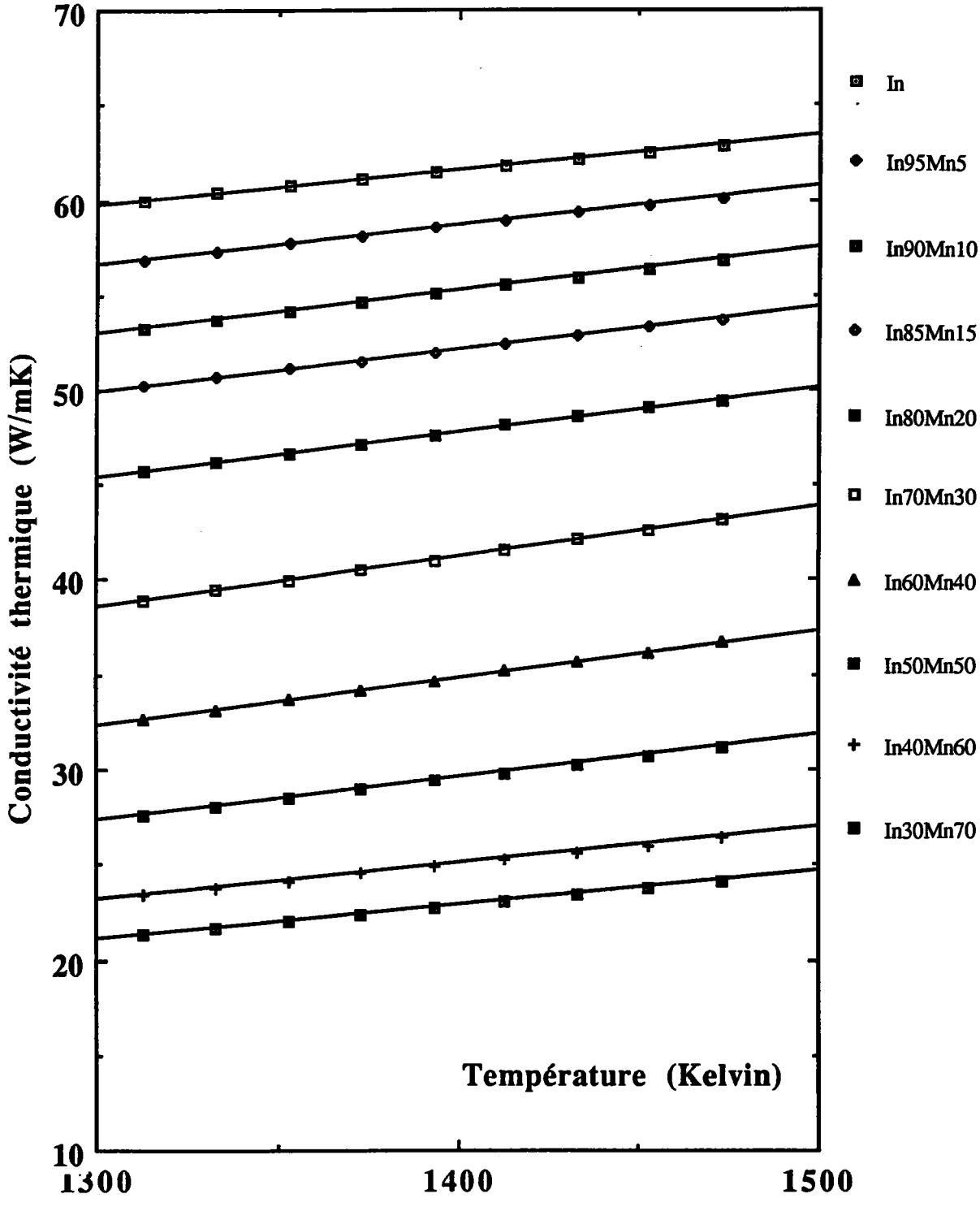


Figure 6.16 : Conductivité thermique du système indium-manganèse, en fonction de la température

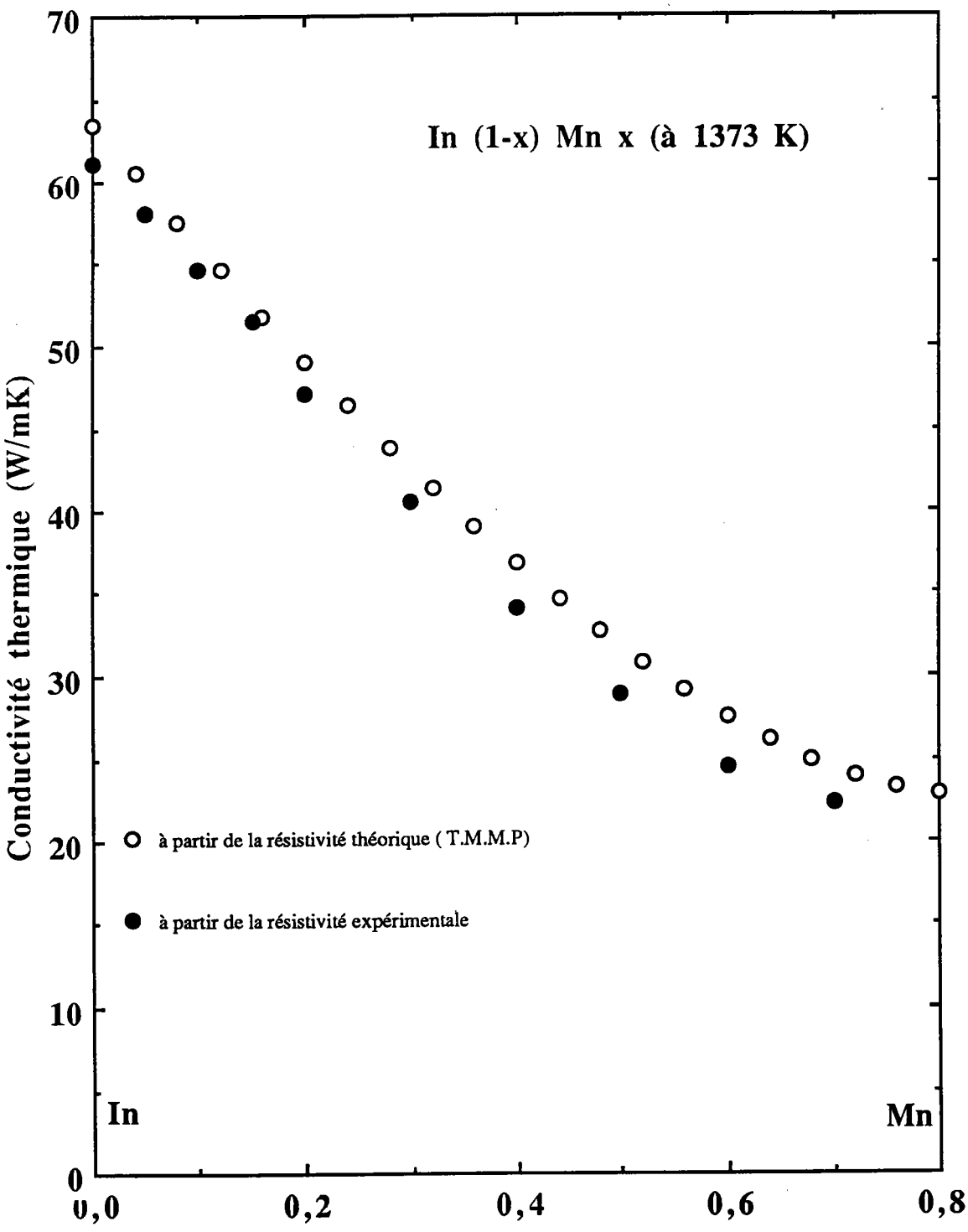


Figure 6.17 : Conductivité thermique des alliages indium-manganèse en fonction de la concentration

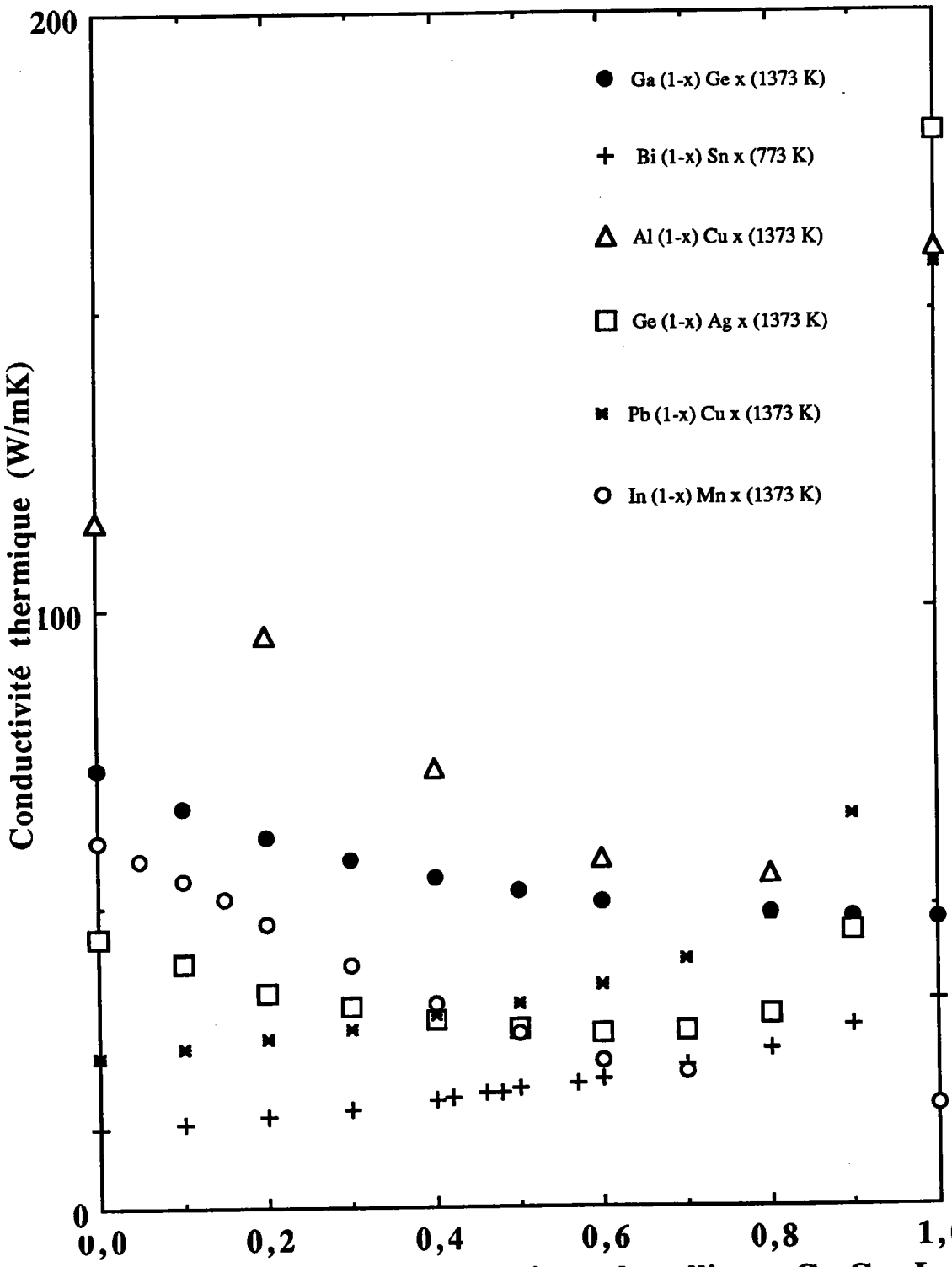


Figure 6.18 : Conductivité thermique des alliages Ga-Ge, In-Mn, Cu-Pb, Ag-Ge, Cu-Al et Bi-Sn en fonction de la concentration

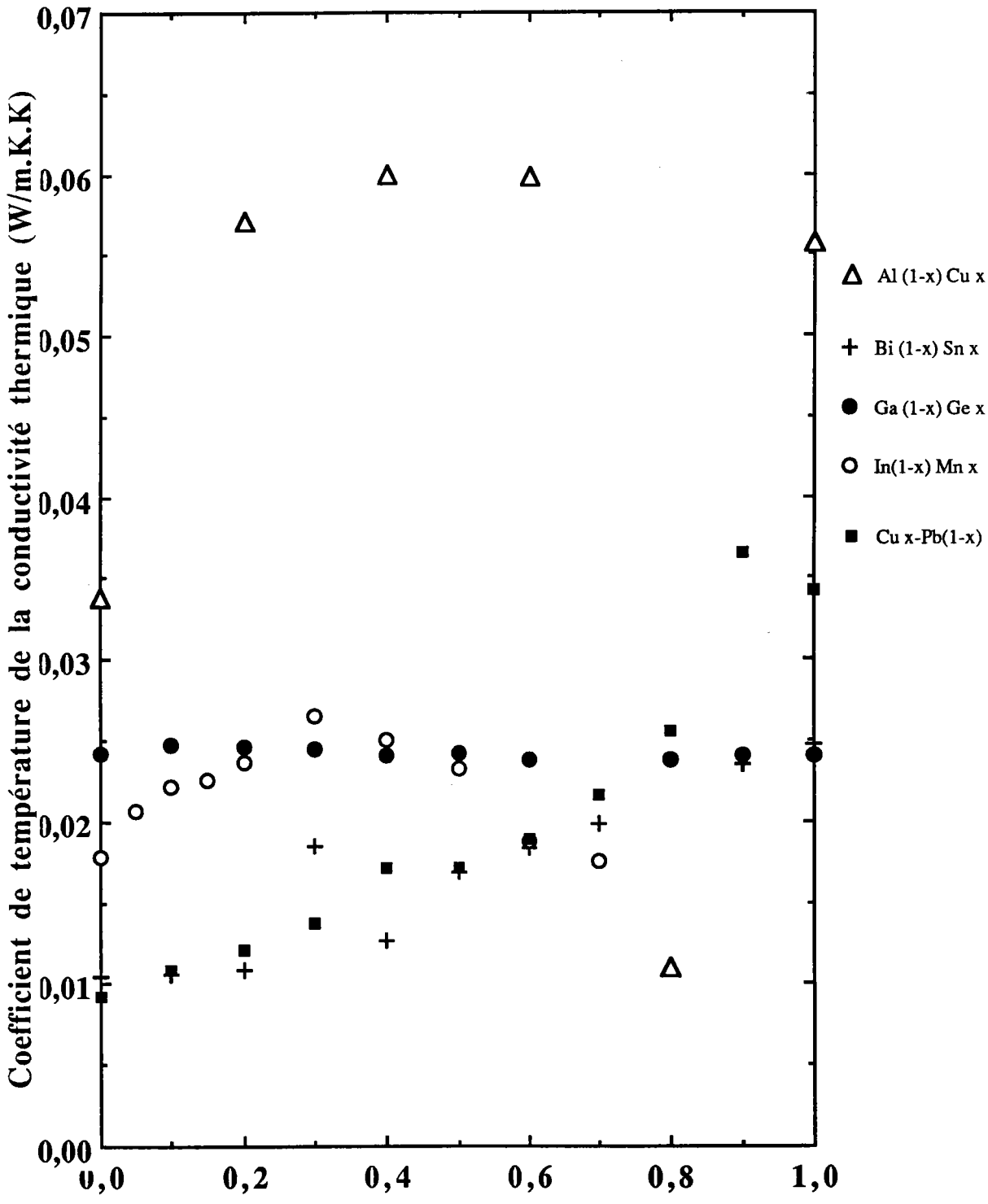


Figure 6.19 : Coefficient de température de la conductivité thermique en fonction de la température

REFERENCES

[6- 1] ***Quéré Y.*** Physique des matériaux

[6- 2] ***Mott N.F, Jones H*** , The theory of the properties of metals and alloys. Dover Publications, Inc., New york (1958)

[6- 3] ***Faber T.E.***, An Introduction to the theory of Liquid Metals (Cambridge University Press, London, 1972)

[6- 4] ***Shimoji M.***; Liquid metals (Academic Press, London, 1977)

[6- 5] ***Busch G., Güntherodt H.J. and Wyssmann P.***; Phy.Lett. A41 (1972) 29

[6- 6] ***Kohlrausch.***; Ann.Phys.1 (1900)132

[6- 7] ***Haller W., Güntherodt H.J and Busch G.***; Inst . Phys 30(c) (1977) chapter 1; Part 2

[6- 8] ***Goldratt E and Greenfield;*** Rev.Sci.Instrum.49(1978)

[6- 9] ***Goldratt E and Greenfield***; J.Metal phys.; 10(1980) L95-L99

[6-10] ***Cook J. G.***, Can. J. Phy.,59 (1981) 25

[6-11] ***Cook J. G.***, Can. J. Phy., 57 (1979) 1216

[6-12] ***Cook J. G., Van Der Meer M.P; and Brown D.J.***; Can. J. Phy.,60 (1982) 1311

[6-13] ***Cook J. G.***, Can. J. Phy.,60 (1982) 1759

[6-14] ***Parker W.J.; Jenkins, R.J.; Butler, C.P.; Abbott; G.L.***(1961) Applied Physics, n°9,1679-1684.

[6-15] ***Otter C. et Arles, L.,*** Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.; Fr.,15 (1978) 209-219.

[6-16] ***Batsale J.C.; Degiovanni*** A. (1988)-Rencontre SFT.Limoges.

[6-17] ***Missenard A.***, conductivité thermique des solides, liquides, gaz et leurs mélanges. Editions Eyrolles, Paris (1965).

[6-18] ***Ziman*** (1969).

[6-19] ***Janot C.; Gerl M.; Grilhé J. et Caisso J.***; Propriétés électroniques des métaux et alliages (Masson et Cie Paris 1973).

[6-20] ***Rice M. J.*** Phys. Rev. B 2 (1970) 4800.

[6-21] ***Shukla R. C. and Taylor R.***; J. Phys. F, 6 (1976) 531.

[6-22] ***Cook J. G. and Fritsch G. H.***; Handbook of Thermodynamic and Transport Proprieties of Alkali Metals. (Edition Roland W. Ohse)

[6-23] ***Mac Donald A. H. and Geldrat J. W.*** J.Phys. F. 10 (1980) 677.

[6-24] ***Krzhizhanovskii R. E.; Sidorova N. P. and Bogdanova*** I.A.; Inzhenerno -Fizicheskii Zhurna, 26 n°1 (1974), 46-50

[6-25] ***Hemminger W.***, High Temperatures, High Pressures, 17 (1985) 465-468.

[6-26] ***Ronald P. Tye and Robert W. Hayden.***, High Temperatures-High Pressures, 11 (1979) pages 597-605.

[6-27] ***Hemminger W.*** International Journal of Thermophysics Vol. 10, N°4 (1989)

[6-28] ***Anno L***, Mémoire C.N.A.M, Metz (1985)

[6-29] ***Auchet J*** , (1988) Thèse de l'Université de Metz

[6-30] ***Chaïb C***, (1987) Thèse de l'Université de Metz

[6-31] ***Halim H*** , (1991) Thèse de l'Université de Metz

[6-32] ***Mayoufi M*** , (1985) Thèse de 3ème cycle de l'Université de Metz

[6-33] ***Takuchev V.V*** and ***Stremousov. V.I***, Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 54 (1980) 3038-3041

[6-34] ***Abas-Zade A.K.***, ***Mamedov I.A.***, ***Abbasov K*** and ***Pulatov D.K***, Symposium"Teplofizicheskie Svoistva Zhidkostei"(Thermophysical Properties of Liquids), Izd.Nauka,(1970),196

[6-35] ***Bath A*** ,(1983)Thèse d'Etat de l'Université de Metz

[6-36] ***Ballentine L.E*** et ***Huberman M***, J.Phys.C 10 (1977) 4991

[6-37] ***Ashcroft N.W*** and ***Langreth D.C*** , Phys.Rev. 156 (1967) 685

CONCLUSION GENERALE

Par ce travail, nous avons contribué à l'étude des propriétés de transport électronique des métaux et alliages métalliques liquides à l'état liquide et solide au voisinage du point de fusion.

Nous avons mesuré les résistivités électriques des systèmes nickel-antimoine et nickel-germanium, par la méthode dite "des quatre fils", en employant des cellules en silice. Les expériences ont été rendues délicates à cause des points de fusion élevés du nickel et du germanium ainsi que la tension de vapeur de l'antimoine. L'interprétation des résultats expérimentaux est effectuée dans le cadre du formalisme de la matrice t utilisant le facteur de structure de sphères dures.

Dans le cas du système nickel -antimoine, nous avons pu montré que la résistivité était une fonction décroissante de la concentration en nickel, alors que les calculs avec différents types de déphasages, indiquaient la tendance inverse. Il en est de même pour le coefficient de température.

Dans le cas des alliages nickel-germanium, l'accord est qualitativement satisfaisant. Néanmoins, on observe un maximum de résistivité et un minimum du coefficient de température à une concentration de l'ordre de 50 % atomique de nickel. Les calculs indiquent une forme générale identique mais avec un maximum (respectivement un minimum) à 80 % atomique de nickel.

Les alliages de ce type sont probablement plus difficiles à interpréter que par un simple calcul de type ***Faber-Ziman*** étendu. Deux types de correction sont susceptibles d'expliquer cette différence :

- la valeur des déphasages des alliages n'est pas celle de métaux purs.
- dans le cas d'un alliage avec un métal de transition, il est possible que le nombre d'électrons d varie avec la concentration.

Seules des mesures de densité d'états seraient susceptibles de lever cette indétermination.

Nous avons déterminé le pouvoir thermoélectrique absolu du germanium liquide en utilisant différents types de cellules à savoir celle de ***Chaïb*** et trois autres, qui ont été mises au point dans le cadre de ce travail : cellule symétrique, cellule en U et une dernière pour l'étude du P. T. A. à la solidification. Les mesures effectuées par ces différents dispositifs concordent bien entre elles. Nous avons mesuré le pouvoir thermoélectrique des alliages liquides à base de germanium, dilués en gallium en employant la cellule symétrique. Nous avons constaté que le

dopage du germanium au gallium n'a pas d'effet sensible sur le PTA. Les résultats sont confirmés par les calculs utilisant le potentiel E.C.P d' ***Ashcroft***. Les valeurs déterminées à partir du potentiel S.M.P d'***Animalu*** sont systématiquement plus petites en valeurs algébriques.

L'un des résultats marquant du travail expérimental a été là mise au point d'une cellule et d'une méthode de mesure simultanée du P.T.A. à l'état liquide et solide. Ce type de mesure est particulièrement délicat à cause de la dilatation lors de la solidification. Grâce à notre dispositif nous avons pu déterminé le P.T.A. du germanium solide avec une précision entre 5 et 10 fois meilleure que celle de la littérature.

Enfin, nous nous sommes intéressés, pour la première fois dans notre laboratoire, à la conductivité thermique. Nous avons fait une étude bibliographique qui nous a permis de faire le point sur un sujet très mal débroussaillé jusqu'à présent .

Nous avons calculé la conductivité thermique de quelques métaux et alliages métalliques liquides, à partir des données expérimentales et théoriques de la résistivité électrique, en utilisant la loi de ***Wiedemann-Franz***. Nous avons examiné les corrections dues au P.T.A et à l'interaction électron-électron dans le cas des corps purs. Nous avons pu constaté que ces deux corrections n'ont pas d'effet marquant pour les métaux polyvalents. Par contre pour les métaux nobles (qui ont un P.T. A. élevé), le terme correctif dû au P.T.A. n'est plus négligeable. Il en est de même de la correction due à l'interaction électron-électron qui est entre 5 et 10 fois plus importante pour les métaux nobles que pour les polyvalents. Enfin la résistivité des métaux nobles étant plus faible, l'importance relative de cette correction sera plus grande.

Nous avons montré que dans le cas de certains alliages liquides, la conductivité thermique passe par un minimum très profond (cas de Al-Cu) ainsi que le coefficient de température. Ce phénomène n'a à notre connaissance pas encore été mis en évidence expérimentalement. Une justification de la formulation de ***Wiedemann-Franz*** serait apportée par des mesures de conductivité thermique sur le système aluminium-cuivre.

RESUME

Ce travail présente une contribution à l'étude des propriétés de transport électronique des métaux et alliages métalliques à l'état liquide. Nous avons mesuré les résistivités électriques des systèmes nickel-antimoine et nickel-germanium en fonction de la température et de la concentration. L'interprétation des résultats expérimentaux est effectuée dans le cadre du formalisme de la matrice t et en utilisant les facteurs de structure partiels des sphères dures. Nous avons déterminé le pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A) du germanium liquide en utilisant quatre types de cellules dont trois ont été mises au point dans le cadre de ce travail. Nous avons aussi mesuré le P.T.A. des alliages liquides à base de germanium, dilués en gallium. Les résultats expérimentaux sont confirmés par les calculs lorsqu'on utilise le potentiel E.C.P. d'Ashcroft avec des paramètres convenablement ajustés. Les valeurs déterminées à partir du potentiel "premiers principes" S.M.P. d'Animalu sont systématiquement plus petites en valeur algébrique. Le P.T.A. du germanium solide au voisinage du point de fusion a pu être déterminé avec une précision entre 5 et 10 fois meilleure que celle de la littérature grâce à un dispositif et une technique permettant de contrôler le sens de la solidification. Nous avons discuté la validité de la loi de Wiedemann-Franz (W-F) reliant la conductivité électrique et la conductivité thermique. Nous avons calculé la conductivité thermique de quelques métaux et alliages métalliques liquides, à partir des résistivités électriques expérimentales et calculées. Nous avons montré que les corrections à la loi de W-F apporte une contribution négligeable à l'exception peut être des métaux nobles. Nous avons constaté que la dépendance en concentration ainsi que le coefficient de température de la conductivité thermique du système aluminium-cuivre devaient présenter un comportement anormal. Ce phénomène doit être confirmé par des mesures de la conductivité thermique.

ABSTRACT

This work presents a contribution to the study of the electronic transport properties of metals and metallic alloys in the liquid state. We have measured the electrical resistivities of the systems nickel-antimony and nickel-germanium as a function of temperature and concentration. The interpretation of the experimental results was performed within the framework of the t-matrix formalism and by using the partial hard sphere structure factors. We have determined the absolute thermoelectric power (A. T. P.) of liquid germanium by applying four different kinds of cells, three of them having been deviced in the course of the this work. Furthermore, we have measured the A.T. P of liquid germanium based alloys diluted by gallium. The experimental results are confirmed by the calculations based on the Ashcroft E.C.P. potential combined with suitably adjusted parameters. The values deduced from the "first principle"potential of Animalu (S.M.P.) are systematically smaller in magnitude. The A. T. P. of solid germanium in the range of the melting point could be determined with an accuracy of 5-10 times better than that quoted in the literature, owing to a special experimental set-up and a technique which permitted to control the progression of the solidification. We have discussed the validity of the Wiedemann-Franz law (W-F) linking the electrical and the thermal conductivities. We have derived the thermal conductivity of several liquid metals and metallic alloys from both the experimental and the calculated electrical resistivities. We have shown that, excepting may be the noble metals, the corrections of the W-F law give a negligible contribution. We have noted that the concentration dependence as well as the temperature coefficient of the thermal conductivity of aluminium-copper alloys show an anomalous behaviour. This phenomena must be confirmed by measuring the thermal conductivity.