



HAL
open science

Contribution à l'étude des propriétés de transport électronique d'alliages liquides à base de manganèse et de transport électronique et atomique du système gallium-plomb présentant une lacune de miscibilité

Abdellatif Ben Abdellah

► **To cite this version:**

Abdellatif Ben Abdellah. Contribution à l'étude des propriétés de transport électronique d'alliages liquides à base de manganèse et de transport électronique et atomique du système gallium-plomb présentant une lacune de miscibilité. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1994. Français. NNT: 1994METZ041S . tel-01776744

HAL Id: tel-01776744

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776744>

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>

UNIVERSITE DE METZ
INSTITUT DE PHYSIQUE-ÉLECTRONIQUE ET DE CHIMIE

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité :

Génie Physique et Mécanique

présentée par

Abdellatif BEN ABDELLAH

pour obtenir le grade de

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE -METZ	
N° inv.	1994123 S
Cote	S/M ₃ 94/41
Loc	Magasin

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

**CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES
PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE
D'ALLIAGES LIQUIDES À BASE DE MANGANÈSE
ET DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE ET ATOMIQUE
DU SYSTEME GALLIUM-PLOMB PRÉSENTANT UNE
LACUNE DE MISCIBILITÉ**

Soutenue le mardi 12 juillet 1994

devant le jury composé de :

Pr. J.	HUGEL	président et co-directeur de thèse	Univ. Metz
Dr. A.	BRUSON	rapporteur	Univ. Nancy
Pr. P.	TERZIEFF	rapporteur	Univ. Vienne
Pr. J.G.	GASSER	co-directeur de thèse	Univ. Metz
Pr. M.	CERTIER		Univ. Metz
Pr. C.	REGNAUT		Univ. Paris XII
Pr. J.L.	BRETONNET	membre invité	Univ. Metz
Pr. M.	SCHUBERT		Univ. Norwich (G-B)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 420488 6

À mes parents

À mes frères et sœurs

À mes belles-sœurs Souad et Naïma

À mon neveu Iliasse

À mon meilleur ami Saïd

À mes cousins et cousines

À mes amis Abdelilah, Ahmed, Abdelaziz, Barrada, Chikhi (Rachid, Mohamed et Nouzha), Cherkaoui, Jalil, Khalid, Larbi, Lahbib, Majid, Mounim, Mustafa, Taoufik, Zahir et (Zaki et sa femme Raghda).

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces.

Je tiens en premier lieu à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Jean-Georges Gasser qui a suivi pas à pas l'évolution de ce travail et assuré avec sollicitude la direction de mes recherches expérimentales et les discussions fructueuses que nous avons eues concernant l'interprétation de nos résultats.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Joseph Hugel, qui a co-dirigé ce travail pour ce qui concerne les calculs de déphasages et qui a bien voulu accepter d'assurer la présidence de la Commission d'Examen.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Alain Bruson, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être rapporteur et pour les conseils qu'il m'a prodigués dans le cadre de la rédaction de cette thèse, afin d'en rendre la lecture plus aisée et plus compréhensible.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma gratitude à monsieur le Professeur Peter Terzieff pour avoir accepté d'être rapporteur et pour les nombreux conseils qu'il m'a donnés tout au long de ce travail, d'une façon que j'ai particulièrement appréciée.

Je tiens également à remercier Messieurs les Professeurs C. Regnaut et M. Certier, qui ont accepté, malgré leurs multiples tâches, d'honorer ce jury de leur présence.

Que Messieurs J.L. Bretonnet, Professeur à l'Université de Metz et M. Silbert, Professeur à l'Université de Norwich (G-B) trouvent ici l'expression de mes profonds remerciements pour avoir accepté de participer à ce débat.

Ce travail a aussi bénéficié des compétences techniques de Monsieur J.C. Humbert, technicien du laboratoire, qui a pu réaliser les dispositifs expérimentaux les plus compliqués et les plus originaux. Je le remercie pour son aide précieuse et pour l'ambiance sympathique qu'il a créée au laboratoire.

Si cette thèse s'est terminée agréablement, c'est grâce au soutien moral et matériel

de mon meilleur ami Saïd Saâdeddine. Je ne saurais jamais oublier ses encouragements et ses compétences dont il m'a fait profiter. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères amitiés.

À tous mes collègues doctorants du L.P.L.I., j'adresse ma sympathie et mes remerciements, en particulier à Monsieur El Bakkali, qui m'a fait bénéficier de ses compétences informatiques et de son aide précieuse, et à Messieurs El Ghemmaz, El Messaoudi, Makradi et Yazı pour leur aide et leur soutien dans le groupe.

Il serait injuste de ma part de clore cette page sans avoir une pensée pour J.F. Wax. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance pour l'esprit physique rigoureux dont il m'a fait profiter. J'inclus bien entendu les autres chercheurs du laboratoire, Jakse et Vinckel, en leur souhaitant de poursuivre leurs recherches dans les meilleures conditions.

Enfin, je demande à tous ceux que je n'ai pas mentionnés de me pardonner.

Table des matières

Introduction	1
1 PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE DANS LE DOMAINE METALLIQUE	5
1.1 INTRODUCTION	5
1.2 RÉGIME DE FAIBLE DIFFUSION ET DE FORTE DIFFUSION	6
1.2.1 Régime de faible diffusion ou régime métallique	6
1.2.2 Régime de forte diffusion	6
1.3 PROPRIETE DE TRANSPORT DANS LE REGIME DE FAIBLE DIFFUSION	7
1.3.1 Equation de Boltzmann	7
1.3.2 Conductivité électrique	8
1.3.3 Temps de relaxation	9
1.3.4 Élément de matrice du potentiel diffusant entre un état k et un état k' (facteur de forme et facteur de structure)	11
1.4 MODELISATION DES POTENTIELS DANS LES METAUX	13
1.4.1 Introduction	13
1.4.2 Notion de pseudopotentiel	14
1.5 MODELE DE HEINE-ABARENKOV	16
1.6 MODELE DE POTENTIEL D'ASHCROFT	17
1.7 MODELE DE POTENTIEL DE SHAW	17
1.8 ECRANTAGE	18
1.9 MATRICE T	19
1.10 RESISTIVITE DES ALLIAGES BINAIRES	20
1.11 STRUCTURE	22
1.11.1 Fonction d'interférence	22
1.11.2 Fonction de corrélation de paire et facteur de structure	23
1.11.3 Facteur de structure du système de sphères dures	25
2 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE MESURE DE LA RESISTIVITE DES METAUX LIQUIDES	27
2.1 INTRODUCTION	27
2.2 METHODES EXPÉRIMENTALES DE MESURE DE LA RÉSISTIVITÉ	28
2.2.1 Méthode sans électrodes	28
2.2.2 Méthode avec électrodes	28

2.3	CELLULES DE MESURE	29
2.3.1	Cellule en silice fondue	29
2.4	DETERMINATION DE LA CONSTANTE DES CELLULES	39
2.5	ESTIMATION DE L'INCERTITUDE	40
2.6	DISPOSITIF VIDE-PRESSION	43
2.7	DISPOSITIF DE CHAUFFE	45
2.8	MESURES DES TEMPERATURES	45
2.9	PREPARATION DES ECHANTILLONS	48
2.10	CIRCUIT DE MESURE	48
3	ÉTUDE DE LA RÉSISTIVITÉ D'ALLIAGES BINAIRES MANGANÈSE-POLYVALENTS	51
3.1	INTRODUCTION	51
3.2	RAPPELS THEORIQUES	51
3.2.1	Calcul des déphasages	53
3.3	RESISTIVITE DES CORPS PURS	62
3.3.1	La résistivité du zinc liquide	62
3.3.2	La résistivité du gallium liquide	66
3.3.3	La résistivité de l'aluminium liquide	70
3.3.4	La résistivité du manganèse liquide	74
3.4	L'ALLIAGE MANGANESE-GALLIUM	78
3.4.1	Résultats expérimentaux	78
3.4.2	Comparaison avec la théorie	80
3.5	L'ALLIAGE MANGANESE-ALUMINIUM	91
3.5.1	Résultats expérimentaux	91
3.5.2	Comparaison avec la théorie	94
3.6	L'ALLIAGE MANGANÈSE-ZINC	99
3.6.1	Résultats expérimentaux	99
3.6.2	Comparaison et discussions	102
4	TRANSFORMATION DE PHASE DANS LES SYSTÈMES BINAIRES ET ÉTUDE DE LA DIFFUSION	107
4.1	INTRODUCTION	107
4.2	EQUILIBRE DE PHASE DANS LES SYSTEMES BINAIRES	108
4.2.1	Miscibilité de deux constituants	108
4.2.2	Décomposition spinodale	113
4.3	DIFFUSION ET TRANSPORT	116
4.3.1	Introduction	116
4.3.2	Flux de particules et équation de Fick	117
4.3.3	Milieu désordonné	120
4.3.4	Facteur de structure dynamique	123
5	RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DU SYSTÈME À DÉMIXTION GALLIUM-PLOMB	127
5.1	INTRODUCTION	127
5.2	LA DÉMIXTION DE L'ALLIAGE MÉTALLIQUE GALLIUM-PLOMB	128

5.2.1	Introduction	128
5.2.2	Potentiel en palier	128
5.2.3	Fluctuations de la concentration	129
5.2.4	Détermination des paramètres du modèle	130
5.3	RÉSISTIVITÉ EXPÉRIMENTALE DU SYSTÈME GALLIUM-PLOMB .	133
5.3.1	Résultats expérimentaux	133
5.3.2	Comparaisons et discussions	135
5.4	LA SÉPARATION DE PHASE DANS LE LIQUIDE BINAIRE Ga-Pb ET ÉTUDE DE LA DIFFUSION	140
5.4.1	Résultats expérimentaux	140
5.4.2	Etude de la diffusion	141
5.4.3	Détermination du profil concentration-distance	150
5.4.4	Détermination du coefficient d'interdiffusion	151
	Conclusion	159
	Annexe 1	163
	Annexe 2	165
	Annexe 3	167
	Bibliographie	173

INTRODUCTION

Il est clair que l'étude des alliages métalliques liquides joue un rôle capital en métallurgie. Si nous suivons, par exemple, l'histoire d'un métal depuis son élaboration jusqu'à sa finition, plusieurs alliages solides sont formés initialement par refroidissement d'un alliage liquide. Pour comprendre le formalisme énergétique des alliages solides, il est par conséquent utile d'avoir quelques renseignements sur les liquides correspondants. La compréhension des alliages liquides peut aussi aider à clarifier certaines questions sur les verres métalliques, qui sont des systèmes amorphes métastables préparés à l'aide d'une procédure de trempe rapide à une composition appropriée.

Même en géophysique et en astrophysique, les métaux liquides ont une grande importance puisque le cœur de la terre est formé d'un mélange de fer et de nickel en fusion, alors que les planètes géantes contiennent probablement des mélanges d'hélium et d'hydrogène métalliques liquides.

Pour un système désordonné, liquide, amorphe ou gazeux à forte densité, il n'existe plus de périodicité à grande distance et les densités sont beaucoup trop fortes pour que l'on puisse négliger les interactions à longue distance.

Alors pour décrire un tel système liquide, on emploie un formalisme différent du fait de la structure variable du milieu. La structure est caractérisée par la fonction de distribution de paire. On l'appelle également fonction de corrélation de paire et on la note $g(r)$. Elle est proportionnelle à la probabilité de trouver un atome à une distance r à partir d'un autre pris comme origine.

L'étude des phénomènes de diffusion en phase liquide apporte une contribution appréciable à la connaissance des structures atomiques des milieux liquides [1, 2].

Le travail présenté dans cette thèse a donc pour buts essentiels de contribuer à la connaissance des phénomènes de transport électronique et de diffusion atomique dans les alliages métalliques liquides.

Dans le premier chapitre de ce mémoire nous décrirons, tout d'abord, les éléments principaux de la théorie du transport électronique dans les métaux liquides du point de vue microscopique ainsi que le formalisme de Faber-Ziman qui nous permettra d'exprimer la résistivité des alliages liquides binaires.

La description des dispositifs expérimentaux permettant la mesure de la résistivité électrique des alliages métalliques liquides sera faite dans le deuxième chapitre.

Les résultats expérimentaux concernant les alliages $Mn - Zn$, $Mn - Ga$ et $Mn - Al$ et leur interprétation, seront présentés au troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré à la description des causes principales des transformations de phase dans les systèmes binaires. L'étude de la diffusion sera traitée à la fin de ce chapitre.

Nous réserverons au dernier chapitre, l'étude des propriétés de transport électronique et atomique d'un alliage liquide présentant un seuil de miscibilité tel que le Gallium-Plomb.

Nous montrerons qu'un modèle simple tel que celui qui a été proposé par Silbert-Young peut reproduire la spinodale de ce dernier.

Deux cas de figures seront présentés :

- Les mesures au dessus de la température critique T_c (alliages homogènes), qui seront
-

effectuées dans une cellule classique.

- Les mesures pour l'alliage $Ga_{0,6}Pb_{0,4}$ au dessus et au dessous de T_c à l'aide d'une cellule multi-électrodes.

Enfin nous décrirons un dispositif original permettant de mesurer le coefficient d'interdiffusion. Nous l'utiliserons au cas particulier de la mesure du coefficient d'interdiffusion de l'alliage $Ga-Pb$. Nous donnerons, par la suite, une estimation du coefficient d'interdiffusion dans cet alliage.

PARTIE I

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES
PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT
ÉLECTRONIQUE D'ALLIAGES LIQUIDES À
BASE DE MANGANÈSE

Chapitre 1

PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE DANS LE DOMAINE METALLIQUE : ASPECTS THEORIQUES

1.1 INTRODUCTION

Les porteurs de charge dans un métal ou dans un semiconducteur sont affectés par l'application d'un champ extérieur tel que le champ électrique, le champ magnétique ou un gradient de température. Il en résulte des flux de charge et d'énergie. Ces processus irréversibles, puisqu'ils concernent des systèmes hors 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 translationnelle 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.

1.2 RÉGIME 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]. Dans cette présentation, nous nous référons au classement donné par Mott et Davis [2].

1.2.1 Régime de faible diffusion ou régime métallique

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

1.2.2 Régime de forte diffusion

L'interaction électron-ion est plus forte et ne peut être traitée en perturbation. Le libre parcours moyen des électrons, déduit de la théorie des électrons libres, est inférieur ou à peu près 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.

1.3 PROPRIETE DE TRANSPORT DANS LE REGIME DE FAIBLE DIFFUSION

1.3.1 Equation de Boltzmann

Pour décrire les propriétés de transport électronique, il est indispensable de connaître la fonction de distribution des électrons données par la statistique de Fermi-Dirac:

$$f(\vec{r}, \vec{k}, t) = \frac{1}{1 + \exp\frac{E(k) - E_F}{k_B T}} \quad (1.1)$$

Soit au temps t , $f(\vec{r}, \vec{k}, t) d_3 \vec{r} d_3 \vec{k}$ le nombre d'électrons compris dans l'élément de volume à six dimensions de l'espace des phases, et soit $\vec{\gamma}$, le vecteur accélération de l'électron. Au temps $t + dt$, l'électron qui était au point \vec{r} et avait un vecteur d'onde \vec{k} se trouve au point $\vec{r} + \frac{\hbar \vec{k}}{m} dt$ et avec un vecteur d'onde $\vec{k} + \frac{m \vec{\gamma}}{\hbar} dt$. On peut alors écrire:

$$f\left(\vec{r} + \frac{\hbar \vec{k}}{m} dt, \vec{k} + \frac{m \vec{\gamma}}{\hbar} dt, t + dt\right) = f(\vec{r}, \vec{k}, t) + \left[\frac{df}{dt}\right]_{coll} dt$$

Soit en développant au premier ordre et en écrivant que :

$$\dot{\vec{r}} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} \quad \text{et} \quad \dot{\vec{k}} = \frac{m \vec{\gamma}}{\hbar}$$

On a :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \dot{\vec{k}} \cdot \nabla_{\vec{k}} f = \left(\frac{df}{dt}\right)_{coll} \quad (1.2)$$

Physiquement, cela veut dire que la variation de la fonction de distribution dans le temps est due à deux causes antagonistes:

- i- à l'action du champ électrique et du gradient de température qui tendent à écarter le système de l'équilibre
 - ii- aux collisions qui agissent dans le sens de son rétablissement.
-

Un système placé hors équilibre, laissé à lui même revient généralement d'une façon exponentielle à sa position d'équilibre, est caractérisée par un temps de relaxation τ , on a :

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{coll} = -\frac{f - f_0}{\tau} = -\frac{g}{\tau} \quad (1.3)$$

En utilisant les équations (1.2) et (1.3), on obtient :

$$\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \vec{v} \left[-\frac{E - \mu}{T} \vec{\nabla}_{\vec{r}} T + e \left(\vec{\varepsilon} - \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}} \mu_e}{e} \right) \right] = \frac{g}{\tau} \quad (1.4)$$

μ et μ_e sont respectivement le potentiel chimique et le potentiel électrochimique. L'équation (1.4) est l'équation de Boltzmann linéarisée, pour un système dans un état stationnaire.

1.3.2 Conductivité électrique

Pour calculer la conductivité électrique σ , il faut supposer que la température et le potentiel électrochimique sont uniformes. L'équation de Boltzmann linéarisée devient :

$$-\frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{v} \cdot e \cdot \vec{\varepsilon} = \frac{g}{\tau} \quad (1.5)$$

La densité de courant est :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v} \cdot f \cdot d_3 \vec{k} \quad (1.6)$$

En utilisant l'équation (1.3), on a :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \left[\int \vec{v} \cdot f_0 \cdot d_3 \vec{k} + \int \vec{v} \cdot g \cdot d_3 \vec{k} \right]$$

La première intégrale est nulle car la distribution f_0 ne donne aucune contribution au courant, d'où :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int g \cdot \vec{v} \cdot d_3 \vec{k}$$

Remplaçons g par l'expression déduite de (1 - 5), il vient :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int e \cdot \vec{v} \cdot \tau (\vec{v} \cdot \vec{\varepsilon}) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) d_3 \vec{k}$$

L'intégration sur l'espace des k peut s'effectuer en découpant l'espace par des surfaces d'énergie constante:

$$d_3 \vec{k} = \frac{dS dE}{|\text{grad}_{\vec{k}} E|}$$

où $(-\frac{\partial f_0}{\partial E})$ se comporte approximativement comme une fonction de Dirac:

$$\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \simeq \delta(E - \mu_e)$$

Il vient :

$$\vec{J} = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{S.D.F} \frac{\tau \vec{v} (\vec{v} \cdot \vec{\epsilon}')}{|\vec{v}|} dS$$

L'intégrale étant calculée sur la sphère de Fermi. Si le liquide est isotrope et le champ électrique est dirigé suivant Ox , on a:

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{S.D.F} \tau \cdot v \cdot dS \quad (1.7)$$

Dans l'hypothèse des électrons libres, on peut écrire :

$$\sigma = \frac{k_F^3 e^2 \tau}{3\pi^2 m}$$

Rappelons d'après la théorie des électrons libres que:

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

et par conséquent, la résistivité s'écrit :

$$\rho = \frac{m}{ne^2 \tau} \quad (1.8)$$

1.3.3 Temps de relaxation

En régime stationnaire $\partial f / \partial t = 0$. Si la température T est constante, le gradient de f est nul. l'équation (1.2) devient :

$$\vec{k} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f = \left(\frac{df}{dt}\right)_{coll} \quad (1.9)$$

Dans le cadre de la diffusion élastique, l'énergie reste constante :

$$E(k) = E(k')$$

et seule la direction du vecteur d'onde est modifiée :

$$|\vec{k}| = |\vec{k}'|$$

On définit le vecteur de diffusion: $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$. Le terme (df/dt) est exprimé en fonction de la probabilité de diffusion de l'état $|\vec{k} >$ vers l'état $|\vec{k}' >$: $P(\vec{k}, \vec{k}')$ par unité de temps. La variation de (df/dt) résulte de la différence entre toutes ces transitions de $|\vec{k} >$ vers $|\vec{k}' >$ et de $|\vec{k}' >$ vers $|\vec{k} >$. Ces transitions sont pondérées par la probabilité d'occupation de l'état de départ et la probabilité pour que l'état d'arrivée soit vacant, on peut écrire :

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{coll} = (1 - f_k) \int f_{k'} P_{kk'} dS' - f_k \int (1 - f_{k'}) P_{kk'} dS' \quad (1.10)$$

Le premier terme du second membre représente le nombre d'électrons arrivant à l'état $|\vec{k} >$ par unité de volume de l'espace des phases à la suite d'une collision. Le second terme concerne le nombre d'électrons qui partent de l'état $|\vec{k} >$ à la suite d'une collision.

Il vient :

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{coll} = g_k \int_{S.D.F} \left(\frac{g_{k'}}{g_k} - 1\right) P_{kk'} dS'$$

Où :

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{coll} = -\frac{g_k}{\tau}$$

On a :

$$\frac{1}{\tau} = \int_{S.D.F} \left(1 - \frac{g_{k'}}{g_k}\right) P_{kk'} dS' \quad (1.11)$$

En utilisant le fait que :

$$g_k = \frac{\hbar \tau e \varepsilon}{m} k_x \frac{\partial f}{\partial E}$$

L'expression (1.11) devient :

$$\frac{1}{\tau} = \int_{S.D.F} \left(1 - \frac{k'_x}{k_x}\right) P_{kk'} dS'$$

Où k'_x et k_x sont les vecteurs d'onde projetés sur Ox. On peut écrire en désignant par θ l'angle entre les 2 vecteurs:

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} P(\theta)(1 - \cos\theta)k'^2 \sin\theta d\theta$$

$P_{kk'}$ est donnée par la règle d'or de Fermi dans le cadre de la théorie des perturbations dépendantes du temps:

$$P_{kk'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle|^2 n(E')$$

où $n(E')$ est la densité d'état finale et $\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle$ l'élément de matrice de transition.

$$n(E') = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{dS'}{|\nabla_{\vec{k}'} E'|}$$

Dans le cas d'un liquide, la surface de Fermi est sphérique et on a :

$$n(E') = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{m}{\hbar^2 k_F} dS'$$

et

$$dS' = k_F^2 \sin\theta d\theta d\varphi$$

Par conséquent :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{2\pi \hbar^3} \int_0^1 8 |\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle|^2 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad (1.12)$$

Dans cette relation W est le potentiel perturbateur responsable de la diffusion, le temps de relaxation peut également être défini dans le cadre de la théorie des collisions, on l'exprime également d'une manière analogue grâce au formalisme de la matrice t , celle-ci est calculée à partir des déphasages introduits par le potentiel.

1.3.4 Élément de matrice du potentiel diffusant entre un état k et un état k' (facteur de forme et facteur de structure)

Dans l'expression (1.12), la probabilité de transition par unité de temps pour qu'un électron passe sous l'influence d'un potentiel perturbateur $W(r)$, d'un état k à état k'

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

$$|\langle \vec{k}' | W | \vec{k} \rangle| = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} W(r) d_3 \vec{r} \quad (1.13)$$

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

$$W(r) = \sum_j w(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (1.14)$$

L'élément de matrice devient :

$$\langle \vec{k}' | W | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \int e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} w(r) d_3 \vec{r} \quad (1.15)$$

L'intégrale est prise sur tout le volume de l'échantillon Ω qui contient N ions. On effectue le regroupement suivant :

$$\langle \vec{k}' + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle = \left(\frac{1}{N} \sum_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \right) \frac{N}{\Omega} \int e^{-i(\vec{k}' + \vec{q}) \cdot \vec{r}} w(r) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d_3 \vec{r} \quad (1.16)$$

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

$$\langle \vec{k}' + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle = S(q) w(q) \quad (1.17)$$

avec :

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \quad (1.18)$$

$$w(q) = \frac{N}{\Omega} \int e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} w(r) d_3 \vec{r} \quad (1.19)$$

$w(q)$ est le facteur de forme, il est indépendant de la position individuelle des ions. C'est la transformée de Fourier du potentiel dû à un ion. $S(q)$ est le facteur de structure, il ne dépend que de la position des ions. Dans l'étude des métaux liquides, le facteur de structure ou plus généralement la fonction d'interférence qui peut être décrite en termes de fonction de distribution radiale, a pour expression:

$$a(q) = N |S(q)|^2$$

Dans l'expression du temps de relaxation apparaît le carré de l'élément de matrice. La relation (1.17) devient :

$$\begin{aligned} |\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle|^2 &= |S(q)|^2 |w(q)|^2 \\ &= \frac{1}{N} a(q) |w(q)|^2 \end{aligned} \quad (1.20)$$

En injectant la relation (1.20) dans l'expression du temps de relaxation, on obtient :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{2\pi \hbar^3 N} \int_0^1 a(q) |w(q)|^2 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad (1.21)$$

1.4 MODELISATION DES POTENTIELS DANS LES METAUX

1.4.1 Introduction

Il est largement admis que le problème concernant les métaux liquides simples a été assez bien résolu du point de vue théorique. Dans ces métaux, la diffraction des électrons est faible et les propriétés de transport électronique sont bien décrites par la théorie des électrons presque libres due à Ziman [3] et explicitée dans le livre de Faber [4]. On classe dans cette catégorie les métaux alcalins et quelques métaux polyvalents. Ziman [5] dans un travail de synthèse introduit la notion de "pseudo-atomes neutres". Dans le métal, chaque ion chargé positivement et immergé dans un gaz d'électrons libres de conduction qui se distribuent de manière à former un nuage qui écranterait l'ion. Cette entité élémentaire constitue le "pseudo atome neutre" pour lequel on souhaite déterminer un "potentiel autocohérent". De plus, bien que le potentiel soit très profond à l'intérieur du coeur de chaque ion, la diffusion des électrons par chaque pseudo atome est faible et peut être traitée comme une perturbation due à un petit "potentiel effectif" porté par chaque atome. Pour calculer des propriétés telles que la résistivité électrique, on assimile les électrons de conduction à un gaz de particules libres qui se propagent dans le métal et qui sont diffusées par les "pseudo-atomes neutres". Supposons que le potentiel produit par un ion nu (atome ayant perdu ses électrons de conduction) soit $V(r)$ et

sa transformée de Fourier $V(q)$. Un calcul approché de la transformée de Fourier du "potentiel autocohérent" est réalisé en divisant simplement la transformée de Fourier du potentiel nu par la "fonction diélectrique statique" [6, 7]. Ziman indique qu'il convient de remplacer le potentiel autocohérent par le potentiel effectif faible introduit précédemment. Sa construction doit être réalisée de façon à ce qu'il diffuse les électrons (au niveau de Fermi de la même manière que le potentiel autocohérent). Ce passage est généralement basé sur le concept de "pseudopotentiel" [8].

1.4.2 Notion de pseudopotentiel

L'interaction électron-ion (non écrantée) est caractérisée par un potentiel Coulombien en dehors du coeur, qui devient très négatif à l'intérieur, ce qui exclut un traitement du problème en perturbation. Pourtant, le modèle des électrons libres est en assez bon accord avec l'expérience. Cette contradiction apparente est levée grâce à l'introduction, du pseudopotentiel [9]. On considère l'équation de Schrödinger à un électron :

$$H|\Psi_k \rangle = E|\Psi_k \rangle \quad (1.22)$$

L'hamiltonien H est composé de l'opérateur énergie cinétique T et de l'énergie potentielle de l'électron de conduction U dans le champ combiné des ions et des électrons d'écran. Les fonctions d'onde des électrons de conduction Ψ_k sont orthogonales entre elles et orthogonales aux fonctions d'ondes Ψ_c des couches internes, supposées identiques à celles de l'ion libre (approximation du petit coeur); elles seront du type onde plane entre les coeurs ioniques, et oscillantes à l'intérieur des coeurs. 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 Ψ_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 perturbation. Ce qui aboutit à une nouvelle équation de Schrödinger qui a les mêmes valeurs propres que l'équation (1.22) :

$$(T + W)|\chi_k \rangle = E_k |\chi_k \rangle \quad (1.23)$$

Cette méthode présente l'avantage de permettre une interprétation physique, si l'on introduit le concept des pseudo-atomes. Le pseudo-atome neutre est constitué d'un ion, comportant le noyau et les électrons 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, provient de trois contributions :

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

$$-\frac{Ze^2}{r}$$

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

$$\beta\delta(r)$$

3- Le potentiel additionnel, autocohérent, qui est dû à la redistribution des autres électrons de conduction repartis autour de l'ion et qui constituent un écran. Les deux premières contributions fournissent le modèle de "potentiel-nu" ou non écranté w_0 , par rapport au modèle de potentiel "écranté" qui inclut également la troisième contribution. L'interaction ion-électron est alors caractérisée par le pseudopotentiel "nu" qui s'écrit dans le cas du modèle de Harrison :

$$w_0(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \beta\delta(r) \quad (1.24)$$

1.5 MODELE DE HEINE-ABARENKOV

La procédure de construction d'un modèle de potentiel a été introduite par Heine et Abarenkov [10, 11]. On construit le modèle de potentiel pour l'ion libre (atome auquel on a arraché les électrons de conduction. On place ensuite l'ion dans la matière condensée, en rajoutant le gaz du aux électrons de conduction et on tient compte des interactions entre les électrons de conduction et les électrons du coeur, ce qui donne un décalage de l'énergie (core shift). Les paramètres du modèle seront modifiés. Enfin, on prend en compte les interactions entre les électrons de conduction dans l'écrantage auto cohérent du potentiel. Heine et Abarenkov ont choisi un rayon $R_M > R_c$ (rayon du coeur ionique), au delà duquel le potentiel est purement coulombien. A l'intérieur de la sphère de rayon R_M et pour chaque valeur du moment angulaire l , ils ont supposé que le potentiel est constant. L'expression du modèle de potentiel de H-A pour l'ion libre comprend deux termes :

- Un terme local coulombien :

$$w_L(r) = \begin{cases} 0 & r < R_M \\ -Z/r & r > R_M \end{cases} \quad (1.25)$$

Z est le nombre d'électrons de valence participant à la conduction.

- Un terme non local :

$$w_{NL}(r) = \begin{cases} -\sum_{i=0}^{\infty} A_i(E) & r < R_M \\ 0 & r > R_M \end{cases} \quad (1.26)$$

P_l est l'opérateur de projection qui donne la composante correspondant au nombre quantique l dans l'espace des harmoniques sphériques Y_l^m :

$$P_l = \sum_{m=-1}^{m=+1} |Y_l^m\rangle \langle Y_l^m|$$

Les paramètres A_l doivent être ajustés de façon à permettre au modèle de potentiel d'avoir le même spectre d'énergie que le vrai potentiel de l'ion libre. Ceci est réalisé en appliquant

la méthode du défaut quantique (Ham [12]). Cette méthode consiste à égaler les dérivées logarithmiques des fonctions d'ondes externes et internes au coeur de l'ion en R_M .

1.6 MODELE DE POTENTIEL D'ASHCROFT

Ashcroft [13] a repris le modèle de potentiel de H-A et l'a simplifié. Son modèle, pour lequel l'interaction est purement coulombienne à l'extérieur du coeur et nulle à l'intérieur, possède un seul paramètre, le rayon du coeur R_c .

$$w_0(r) = \begin{cases} 0 & r < R_c \\ -Z/r & r > R_c \end{cases} \quad (1.27)$$

Ashcroft a donc pris une valeur nulle pour toutes les constantes A_l à l'intérieur du coeur ionique. Ce modèle est local et son unique paramètre est déterminé par ajustement d'une propriété macroscopique, comme par exemple la résistivité ou le pouvoir thermoélectrique des métaux liquides.

1.7 MODELE DE POTENTIEL DE SHAW

Le modèle de potentiel de Heine - Abarenkov a été repris et amélioré par plusieurs auteurs. SHAW [14] a introduit une condition d'optimisation. Il a repris le modèle de potentiel de H-A et a proposé deux modifications. Dans la première, il suggère de remplacer le potentiel dans le coeur par $A_l(E)$ uniquement si les valeurs expérimentales le permettent ($l \leq l_0, l_0 = l_{max}$). Pour les valeurs de $l > l_0$, il utilise le vrai potentiel. Dans leur modèle, H-A ont utilisé un seul rayon R_M qui est constant pour toutes les valeurs de l . La deuxième modification de Shaw consiste à prendre un rayon $R_l(E)$ différent pour chaque valeur de l et dépendant de l'énergie. Ceci conduit à la relation d'optimisation :

$$A_l(E) = \frac{Z}{R_l(E)} \quad (1.28)$$

qui réduit les oscillations du facteur de forme en supprimant la discontinuité non physique en R_M . En tenant compte de ces deux modifications, le modèle de potentiel de Shaw pour

l'ion libre s'écrit :

$$w_0(r) = v_b(r) - \sum_{l=0}^{l=l_0} \theta(R_l - r)(A_l(E) + v_b(r))P_l \quad (1.29)$$

θ est la fonction échelon:

$$\theta(r) = \begin{cases} 1 & r > 0 \\ 0 & r < 0 \end{cases}$$

$v_b(r)$ est le potentiel de l'ion nu :

$$v_b(r) = -\frac{Z}{r} \quad r > R_l$$

En prenant un potentiel de coeur :

$$v_{coeur}(r) = v_b(r) + \frac{Z}{r} \quad (1.30)$$

et un rayon de coeur R_c , l'expression du potentiel devient :

$$w_0(r) = -\frac{Z}{r} - \sum_{l=0}^{l=l_0} \theta(R_l - r)(A_l(E) - \frac{Z}{r})P_l + \sum_{l=l_0+1} \theta(R_c - r)v_{coeur}(r)P_l \quad (1.31)$$

Shaw a montré que le dernier terme de W_0 a une contribution négligeable, ce qui rend son modèle plus simple, l'expression du modèle de Shaw optimisée (O. M. P: Optimized Model Potential) pour l'ion non écranté est :

$$w_0(r) = -\frac{Z}{r} - \sum_{l=0}^{l_0} \theta(R_l - r)(A_l(E) - \frac{Z}{r})P_l$$

1.8 ECRANTAGE

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

$$w(q) = \frac{w_0(q)}{\varepsilon(q)} \quad (1.32)$$

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

$$w_0(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

prend la forme écrantée :

$$w(r) = -\frac{Ze^2}{r}e^{-q_s r} \quad (1.33)$$

où q_s est la longueur d'onde d'écran: $q_s^2 = \frac{4k_F}{\pi a_0}$ (a_0 est le rayon de Bohr). La transformée de Fourier de $w(r)$ permet alors de définir la fonction diélectrique de Thomas-Fermi :

$$\varepsilon_{T.F.}(q) = 1 + \frac{q_s^2}{q^2} \quad (1.34)$$

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

$$\varepsilon_H(q) = 1 + \frac{2me^2 k_F}{\pi \hbar^2 q^2} \left(1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \text{Ln} \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right) \quad (1.35)$$

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

$$w(0) = -\frac{2}{3}E_F \quad (1.36)$$

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

1.9 MATRICE T

Pour certains éléments tels que les métaux de transitions, les métaux de terres rares et les métaux noble, la théorie citée auparavant s'est révélée inadéquate. En effet, pour ces derniers, dont les ions sont des diffuseurs forts, il faut tenir compte de l'influence des électrons d lorsque leurs niveaux d'énergie sont voisins de l'énergie de Fermi.

L'utilisation de la méthode des pseudo-potentiels, n'est valable que dans le cas des perturbations faibles du fait de l'approximation de Born qui néglige toutes les transitions indirectes de l'état initial vers l'état final. Lorsque Dreirach [15] présenta une version étendue de la formule originale de Ziman, il y introduisit la matrice de transition associée au potentiel. Cette matrice conduit à une expression des probabilités de transition basée sur la règle d'or de Fermi qui n'est qu'une approximation. D'où la nécessité d'une autre méthode qui permette de traiter les potentiels forts à portée limitée.

Une telle méthode consiste à introduire l'expression exacte de la matrice t calculée à partir des déphasages η_l , dans l'expression du temps de relaxation:

$$t(q) = -\frac{2\pi\hbar^3}{m^*(2m^*E)^{1/2}} \frac{N}{\Omega} \sum_l (2l+1) \sin(\eta_l) e^{im} P_l(\cos\theta) \quad (1.37)$$

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

$$P_3(\cos\theta) = 1/2(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)...$$

Les déphasages η_l sont calculés (à l'énergie E) par intégration numérique de l'équation de Schrödinger avec un potentiel "Muffin tin" construit suivant la méthode de Herman-Skilmann [16].

1.10 RESISTIVITE DES ALLIAGES BINAIRES

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

- 1- du volume atomique de l'alliage pour corriger le facteur de forme,
 - 2- du nombre effectif d'électrons de conduction,
 - 3- de la modification du vecteur d'onde de Fermi (limite d'intégration),
-

- 4- de la modification de la fonction diélectrique,
- 5- de la modification des paramètres du modèle de potentiel en fonction de l'énergie de l'électron dans l'alliage.

Les fonctions d'interférence deviennent des fonctions d'interférence partielles, elles ne sont, en général, pas connues expérimentalement. Un calcul à partir d'un empilement aléatoire de sphères dures ou au moyen d'un modèle géométrique pouvant tenir compte des arrangements préférentiels, permet leur calcul. Pour un métal liquide ou alliage, la résistivité peut être toujours décrite en terme de modèle total $w(r)$:

$$\rho = \frac{3\pi(m^*)^2\Omega}{\hbar^3 e^2 k_F^2} \int_0^1 | \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle |^2 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad (1.38)$$

L'élément de matrice d'un alliage binaire comme pour un métal pur peut être exprimé en fonction de deux facteurs de forme et de quatre fonctions d'interférence partielles. Une fois de plus on suppose, comme pour un métal pur, que le potentiel est une somme de N_1 et N_2 potentiels à symétrie sphérique, sachant que l'alliage binaire est composé de N_1 atomes d'espèce 1 et N_2 atomes d'espèce 2, avec $N = N_1 + N_2$.

$$W(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_1} w^{(1)}(\vec{r} - \vec{r}_i) + \sum_{j=1}^{N_2} w^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (1.39)$$

Nous définissons:

$$w_q^{(\alpha)}(\vec{k}) = N \langle \vec{k} + \vec{q} | w^{(\alpha)}(\vec{r}) | \vec{k} \rangle$$

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

$$w_q^{(\alpha)}(k) = \frac{N}{\Omega} \int e^{-i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} w^{(\alpha)}(r) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d_3 \vec{r} \quad (1.40)$$

En utilisant les deux dernières relations, on obtient:

$$\begin{aligned} N^2 | \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle |^2 &= \left| \sum_{i=1}^{N_1} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \right|^2 (w_q^{(1)}(k))^2 + \left| \sum_{j=1}^{N_2} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \right|^2 (w_q^{(2)}(k))^2 \\ &+ 2 \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} w_q^{(1)}(k) w_q^{(2)}(k) \end{aligned} \quad (1.41)$$

Pour un alliage binaire, Ashcroft et Langreth [17] ont défini trois fonctions d'interférence partielles, ainsi :

$$a_{11}^{AL}(q) = \frac{1}{N_1} \langle\langle | \sum_{i=1}^{N_1} e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}_i} |^2 \rangle\rangle - N_1 \delta_{q,0}$$

$$a_{22}^{AL}(q) = \frac{1}{N_2} \langle\langle | \sum_{j=1}^{N_2} e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}_j} |^2 \rangle\rangle - N_2 \delta_{q,0}$$

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

où $\langle\langle \dots \rangle\rangle$ est l'écriture condensée pour alléger la formulation. Pour un métal liquide $a_{11}^{AL}(q), a_{22}^{AL}(q), a_{12}^{AL}(q)$ sont isotropes. L'élément de matrice peut donc s'écrire :

$$| \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle |^2 = \frac{1}{N^2} \{ N_1 a_{11}^{AL}(q) (w_q^{(1)}(k))^2 + N_2 a_{22}^{AL}(q) (w_q^{(2)}(k))^2 + 2 N_1^{1/2} N_2^{1/2} a_{12}^{AL}(q) w_q^{(1)}(k) w_q^{(2)}(k) \}$$

$$= \frac{1}{N} \{ C_1 a_{11}^{AL}(q) (w_q^{(1)}(k))^2 + C_2 a_{22}^{AL}(q) (w_q^{(2)}(k))^2 + 2 C_1^{1/2} C_2^{1/2} a_{12}^{AL}(q) w_q^{(1)}(k) w_q^{(2)}(k) \} \quad (1.42)$$

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

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

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

$$\rho = \frac{3\pi m^* \Omega}{\hbar^3 e^2 k_F^2 N} \int_0^1 \{ C_1 a_{11}^{AL}(q) [w_q^{(1)}(k_F)]^2 + C_2 a_{22}^{AL}(q) [w_q^{(2)}(k_F)]^2 + 2 C_1^{1/2} C_2^{1/2} a_{12}^{AL}(q) w_q^{(1)}(k_F) w_q^{(2)}(k_F) \} 4 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right) \quad (1.43)$$

1.11 STRUCTURE

1.11.1 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 [18]. La fonction d'interférence est proportionnelle

à l'intensité moyenne diffusée par le liquide :

$$S(q) = I(q)/Nf^2 \quad (1.44)$$

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 :

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

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

$$a(q) = \frac{1}{1 - \rho_0 C(q)} \quad (1.46)$$

$C(q)$ 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 $C(r)$.

1.11.2 Fonction 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 une 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 est obtenue avec des longueurs d'ondes de l'ordre des distances inter-atomiques comme celles des rayons X ou des neutrons thermiques, (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 $S(\vec{q})$. $a(q) - 1$ est la transformée de **Fourier** de $g(r) - 1$. Son allure est représentée sur la figure (1.1) et son expression est:

$$a(q) = 1 + \int \rho_0 [g(r) - 1] e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 r \quad (1.47)$$

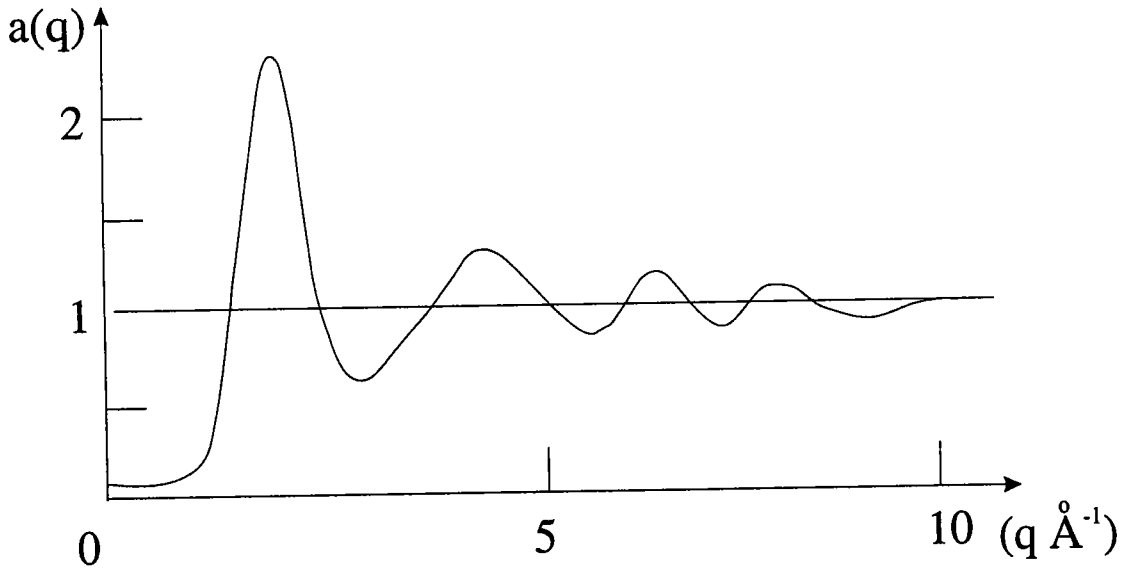


Figure 1.1: Fonction d'interferences.

Quand q tend vers zéro, donc pour les grandes longueurs d'ondes ($q = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda}$); $a(q)$ tend vers une limite non nulle donnée par la relation :

$$S(0) = k_B T \rho_0 \chi_T \quad (1.48)$$

χ_T est la compressibilité isotherme à la température absolue T . Il est également possible d'utiliser une approche théorique consistant 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 [18] appliquée au modèle de sphères dures par Ashcroft et Lekner [19]. A ce jour, ce modèle est encore généralement utilisé, comme point de départ de l'étude des systèmes métalliques à l'état liquide.

1.11.3 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 (1.2)). 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 .

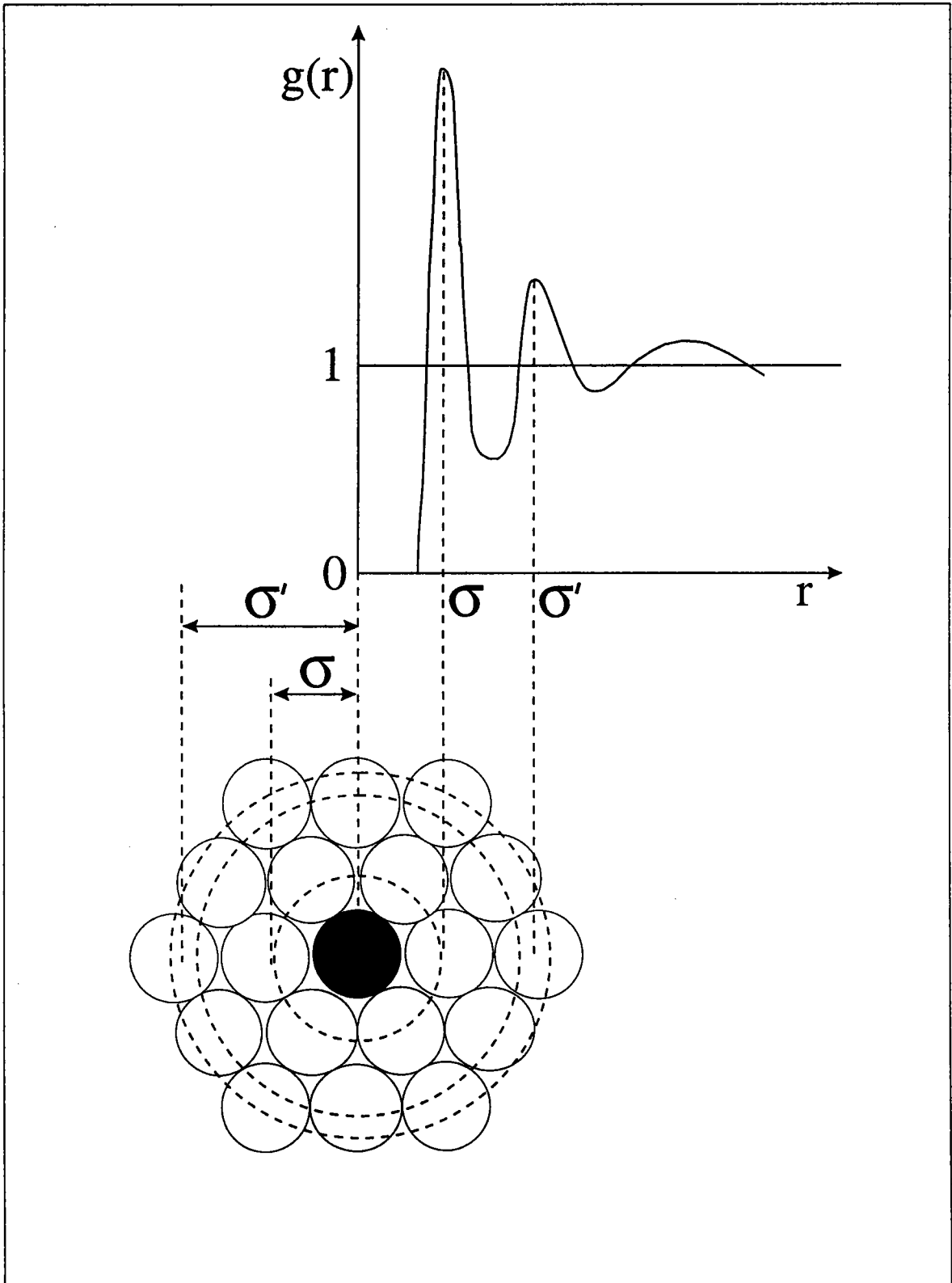


Figure 1.2: Fonction de distribution radiale d'un système liquide de sphères dures.

Chapitre 2

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE MESURE DE LA RESISTIVITE DES METAUX LIQUIDES

2.1 INTRODUCTION

La détermination expérimentale de la résistivité d'un métal ou d'un alliage métallique liquide 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- Compte tenu des hautes températures atteintes il arrive fréquemment que les métaux liquides réagissent avec les matériaux constitutifs de la cellule.
- 3- Les métaux liquides sont de bons conducteurs électriques. Il convient donc d'employer une méthode de mesure appropriée aux mesures de faibles résistances.
- 4- Des problèmes liés au choix de matériaux réfractaires, 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 aux hautes températures. Ils sont alors mis "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.

2.2 METHODES EXPÉRIMENTALES DE MESURE DE LA RÉSISTIVITÉ

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

2.2.1 Méthode sans électrodes

Le principe général de cette technique est le suivant : un échantillon conducteur soumis à un champ électromagnétique variable est le siège de courants induits tendant à s'opposer à la variation de flux. Cet effet est lié directement à la résistivité de l'échantillon et il peut être mesuré de différentes façons. Mayoufi [20] a fait une étude bibliographique des différentes méthodes et dispositifs de mesure de la résistivité.

2.2.2 Méthode avec électrodes

Cette technique consiste à déterminer la résistance d'un échantillon liquide par une méthode volt-ampèremétrique classique à quatre fils. On mesure les différences de potentiels U_m et U_e respectivement aux bornes de la résistance inconnue R_m et aux bornes d'une résistance étalon R_e à travers lesquelles circule un courant constant I_m . On déduit la résistivité du métal ρ_m en appliquant la loi d'Ohm:

$$U = RI \quad \text{avec} \quad \rho_m = R_m/C \quad \text{soit} \quad \rho_m = \frac{1}{C} \frac{U_m}{I_m}$$

où C est la "constante de cellule" qui caractérise sa géométrie ($C = \int_a^b \frac{dl}{S(l)}$ où $(b - a)$ est la longueur et S la section droite d'un conducteur à peu près cylindrique).

Dans la pratique, il est plus précis de déterminer la constante C grâce à un métal liquide très pur et de résistivité bien connue (le mercure) plutôt que de mesurer les dimensions du tube. Nous avons utilisé cette méthode qui est en général plus précise que la méthode sans électrode.

2.3 CELLULES DE MESURE

La cellule que nous avons retenue pour nos mesures de résistivité est dérivée de celle décrite par Gasser [21]. Elle est réalisée en silice fondue assemblée et soudée grâce à un micro-chalumeau oxygène-acétylène.

2.3.1 Cellule en silice fondue

Cellule classique

C'est celle qui est le plus couramment utilisée. Les électrodes sont en tungstène; elle permet de mesurer la résistivité de tous les métaux ne réagissant ni avec la silice ni avec le tungstène, pourvu que leur point de fusion soit inférieur à $1250^{\circ}C$ et que leur tension de vapeur ne soit pas trop importante. Nous avons représenté sur les figures 2.1 et 2.2, le dispositif avant et après la fusion. La cellule comporte un réservoir principal (tube en silice de diamètre externe 15 mm et de hauteur 70 mm). Ce réservoir est surmonté d'un tube en silice ($d = 10\text{ mm}$) sortant du four et permettant de faire le vide dans la cellule ou d'appliquer une pression de gaz inerte. Il sert également à modifier la composition de l'alliage en cours de manipulation, en laissant tomber dans le bain des grains de métal préalablement pesés. Le réservoir principal est relié à un réservoir secondaire plus petit ($d = 5\text{ mm}$, $h = 10\text{ mm}$) par l'intermédiaire d'un tube capillaire de diamètre interne d'environ 1 mm . Les fils d'amenée de courant et de prises de potentiel en tungstène pénètrent dans les deux réservoirs, l'étanchéité étant réalisée grâce à des scellements tungstène-quartz.

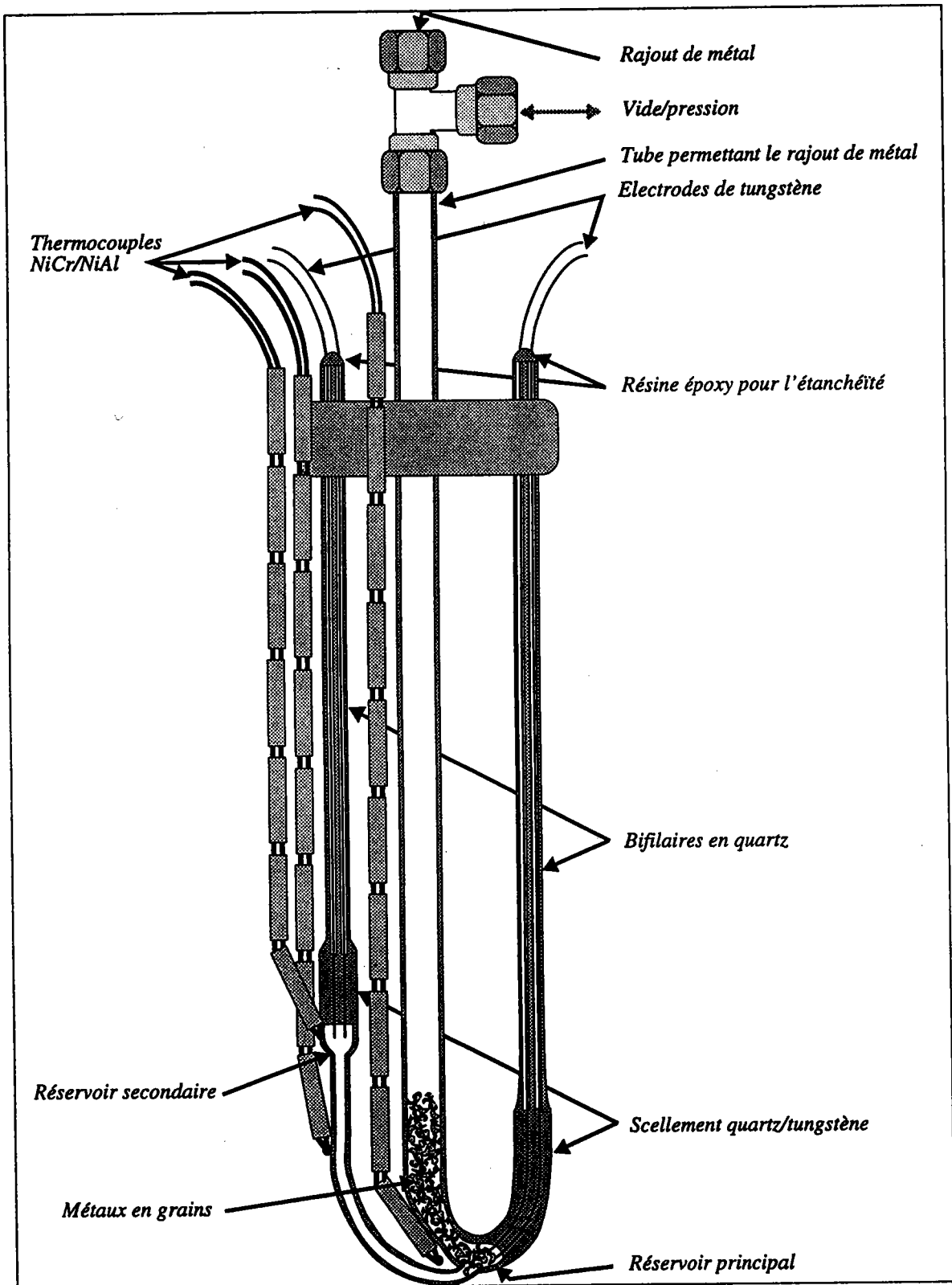


Figure 2.1: Cellule de résistivité avant fusion

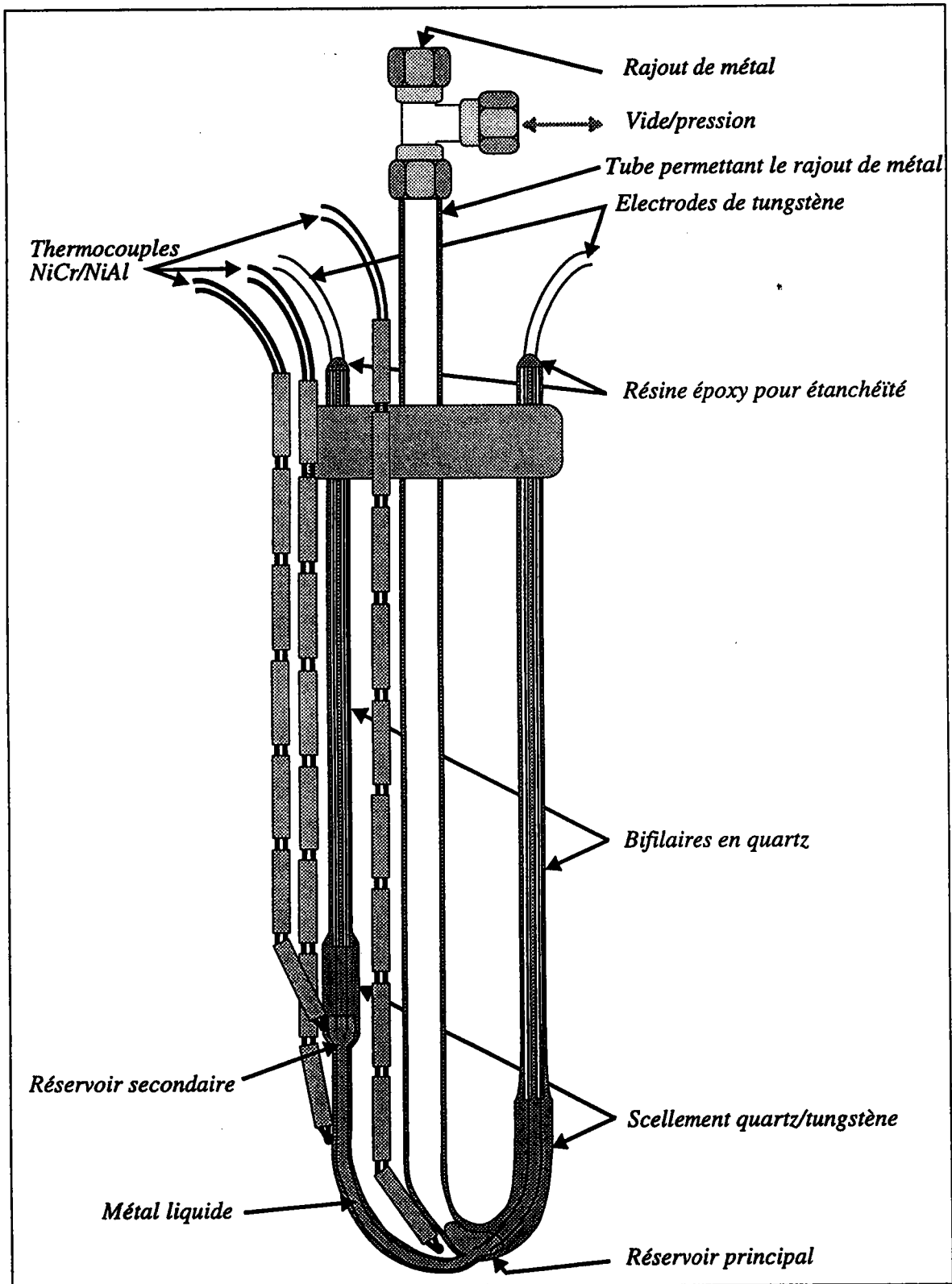


Figure 2.2: Cellule de résistivité après fusion et remplissage du capillaire

Les dimensions du tube capillaire ne sont pas connues avec précision, ce qui nous impose d'étalonner la "constante de cellule" (C) grâce à du mercure tridistillé.

Le métal est introduit par le tube d'alimentation (grâce au dispositif d'ajout de métal). Avant et pendant la période de chauffage, le métal (et la cellule) sont soigneusement dégazés par pompage à moins que la tension de vapeur ne soit trop importante (pour éviter la distillation). Afin de réaliser le contact électrique entre les électrodes et d'effectuer la lecture de la différence de potentiel aux extrémités du capillaire, nous appliquons une pression d'argon qui pousse le métal liquide dans le capillaire. Tant que l'homogénéité de l'alliage n'est pas réalisée, on ne tient pas compte des mesures. Ceci est obtenue en faisant les manoeuvres de vidanges et remplissages successifs du capillaire et en mesurant la résistivité de l'alliage liquide en fonction du temps à une température donnée. Lorsque la résistivité ne se modifie plus lors d'une vidange, l'homogénéité est obtenue. Ces opérations nous permettent en plus d'éliminer les bulles d'air qui peuvent être formées au cours de la manipulation.

Cellule multi-électrodes

C'est la première fois qu'une telle cellule a été utilisée dans notre laboratoire. Nous avons gardé la même technologie (silice fondue) en scellant les différentes électrodes en tungstène sur le capillaire après avoir percé les trous sur ce dernier grâce à une perceuse à l'ultrasons (qui nous permet d'avoir un écart quasi-constant entre les électrodes et de garder la géométrie cylindrique le long du capillaire). Cette cellule a été conçue pour mettre en évidence le phénomène de séparation de phases dans certains alliages liquides qui présentent un seuil de miscibilité. Nous avons représenté sur la figure 2.3, le dispositif avant et après la fusion. Pour cette cellule il n'y a ni petit ni grand réservoir, toutes les électrodes sont identiques y compris celles de courant aux extrémités. Nous avons choisi la configuration de travail indiquée sur la figure 2.3(b) (capillaire vertical), pour pouvoir travailler dans un four horizontal et avoir une bonne **homogénéité de température** tout au long du capillaire, qui est une condition essentielle pour éviter les fluctuations de

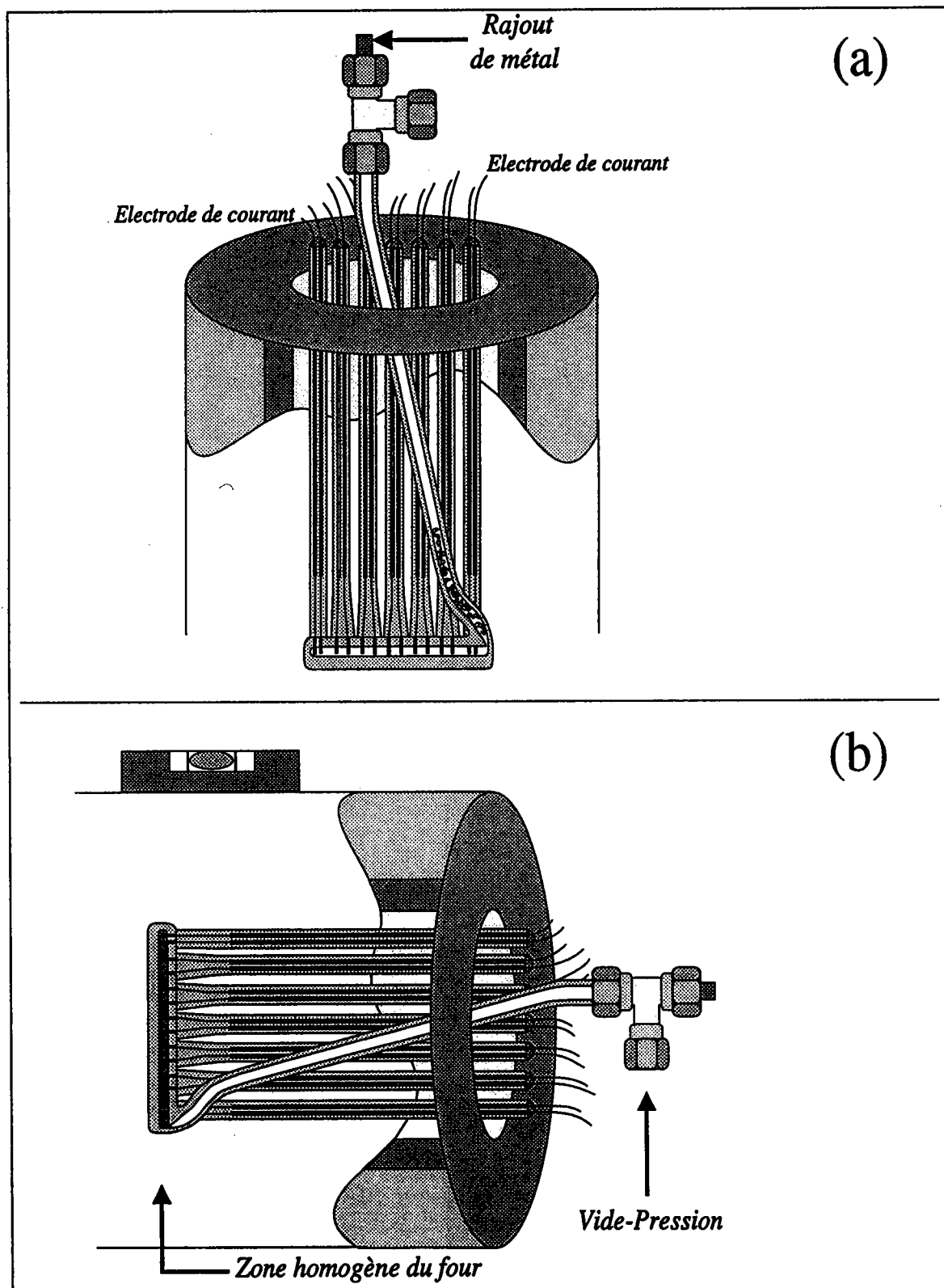


Figure 2.3: Cellule de résistivité multi-électrodes. (a) Position avant fusion. (b) Position après fusion et remplissage du capillaire.

concentration au dessous de la température de séparation.

Cellule en U en alumine

Cette cellule a été utilisée pour la première fois par Mayoufi [20]. Nous avons apporté certaines améliorations telles que le vide poussé et l'étalonnage. L'ensemble du montage est représenté sur la figure 2.4. L'alumine ne pouvant être soudé comme le quartz, il est nécessaire de mettre l'ensemble du dispositif dans une enceinte étanche, elle même placée dans un four. L'ensemble en question doit posséder les propriétés suivantes:

- 1- avoir une bonne résistance à la température
- 2- être étanche au vide
- 3- résister à l'oxydation.

Deux solutions peuvent être envisagées :

- une enceinte en alumine ou en céramique étanche.
- une enceinte métallique.

Les céramiques, bien que très réfractaire, sont fragiles, de plus il est difficile de concevoir un assemblage "tête métallique-tube" résistant à la pression.

Nous avons fait réaliser au laboratoire une enceinte métallique en acier réfractaire NS 30 constituée d'un tube, auquel a été soudé un fond.

Afin de réaliser un bon vide secondaire, on a raccordé sur sa partie supérieure une bride en Té à l'aide d'une griffe, qui s'adapte sur la sortie de la pompe et l'enceinte sans aucune réduction. Une sortie étanche permet d'appliquer la pression d'argon dans le tube laboratoire. Des passages électriques étanches pour les thermocouples et les électrodes sont fixés sur un flasque en aluminium, usiné de telle sorte qu'il s'adapte sur la bride en Té.

Deux tubes coulissants en alumine permettent le rajout du métal et de déplacer le tube en "U". Des écrans en acier inoxydable réalisent l'isolation thermique. Ils sont percés pour faciliter le passage des thermocouples, des électrodes et des tubes de rajout de métal.

Nous avons fait réaliser par la société DESMARQUEST des tubes en "U" en alumine étanche, élément essentiel du dispositif expérimental.

L'ensemble du montage représenté sur la figure 2.5 contient :

- Les creusets, ils sont en alumine (Degussit Al_{23}). Ils contiennent le métal liquide.
- Le tube en "U" qui permet d'assurer la liaison électrique entre les deux creusets avec le métal liquide et sert de capillaire de mesure de la résistivité.
- Le dispositif de fixation du tube en "U" et les tubes de rajout de métal.

Il est nécessaire de pouvoir déplacer le tube en "U" pour y faire le vide. Le tube en "U" est fixé sur l'un des tubes permettant le rajout de métal. Il est important de repérer la profondeur d'immersion du tube afin de réaliser des mesures dans les mêmes conditions que celles d'étalonnage.

Pour modifier la composition, on fait tomber les grains de métal en établissant un contre courant d'argon afin d'empêcher la pénétration de l'air. Il est nécessaire de rajouter la même quantité de métal des deux côtés car le mélange se fait uniquement par diffusion.

Deux thermocouples sont placés au niveau des creusets, un troisième près du tube en "U".

Comme le tungstène réagit avec l'aluminium liquide, nous avons "piqué" les prises de courant et de tension en tungstène dans des bâtonnets en graphite qui sont en contact avec le métal liquide (figure 2.5).

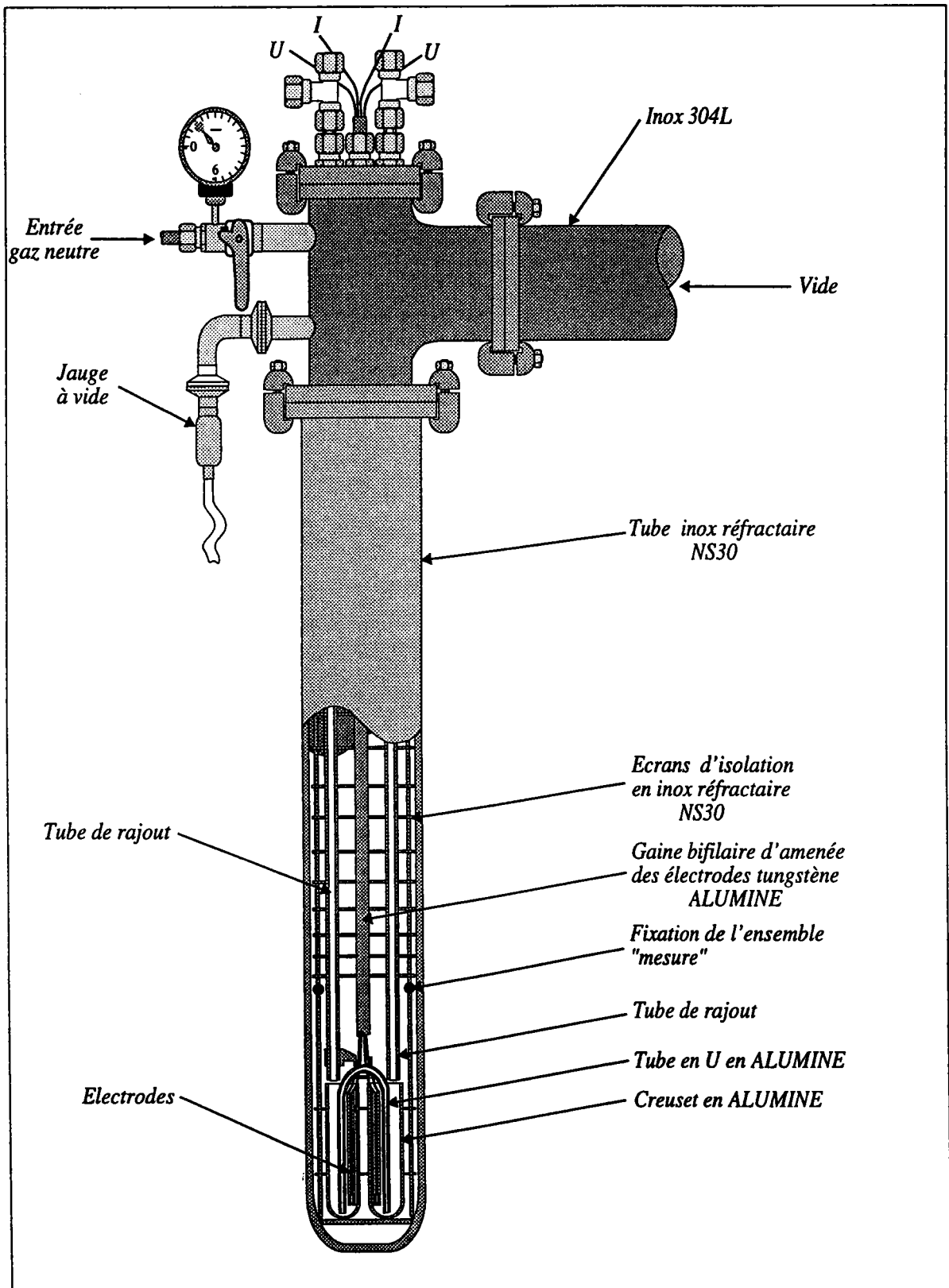


Figure 2.4: Dispositif de mesure de la résistivité électrique avec le tube en U.

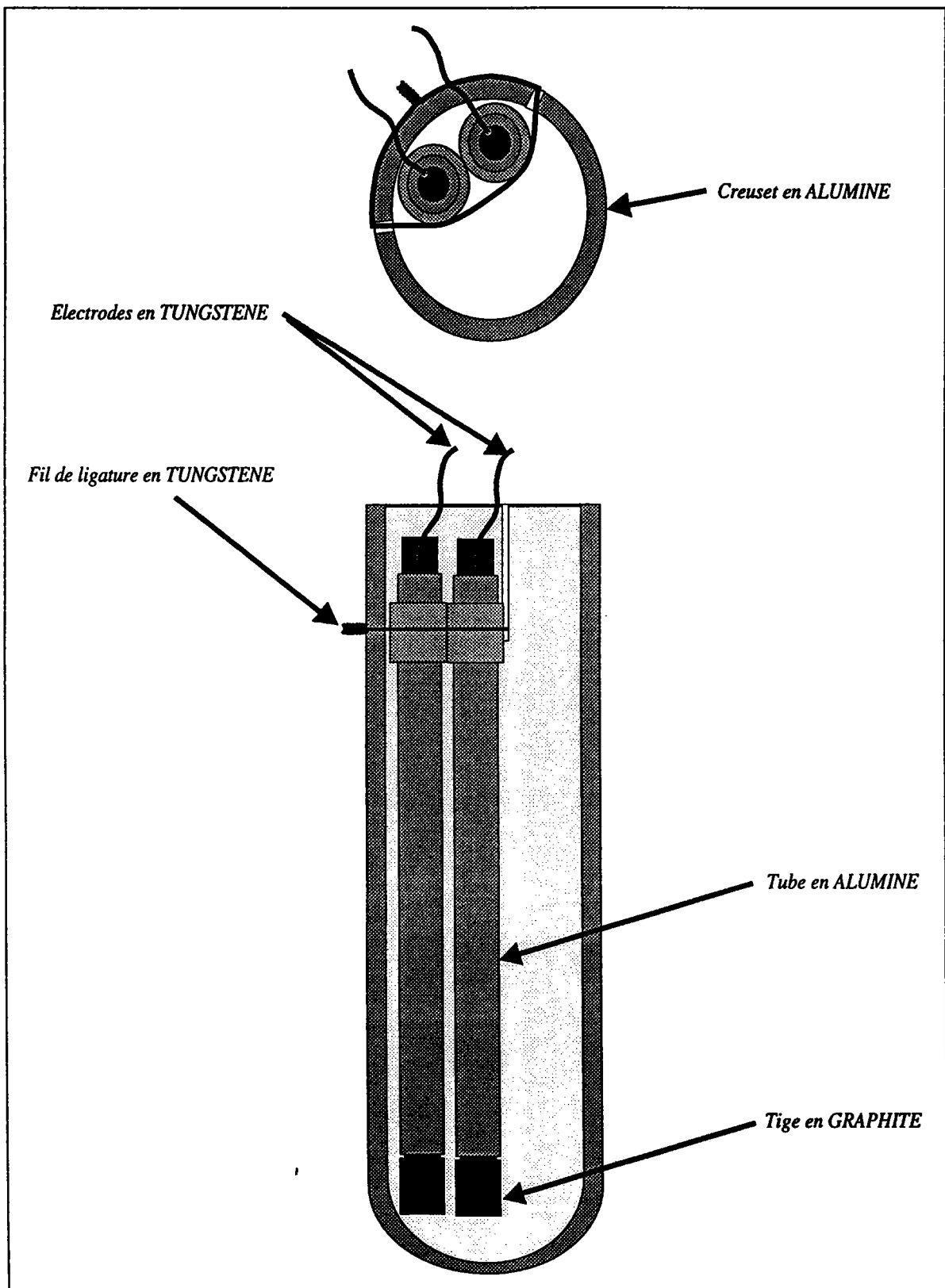


Figure 2.5: Fixation et protection des électrodes de tungstène contre l'attaque de l'aluminium.

La mise en route de la manipulation comporte les étapes suivantes :

- mise en place des thermocouples, électrodes et des dispositifs de rajout de métal
- fixation du tube en "U" et détermination de la constante géométrique (voir §2.4)
- élimination du mercure restant dans la cellule après étalonnage
- introduction de la même quantité de métal dans les deux creusets
- mise en place du tube en "U" dans la position "vide" (dans le cas d'étalonnage)
- mise sous vide de toute la canalisation
- la mise en chauffe du dispositif quand le vide secondaire est amorcé
- une fois la température de fusion dépassée de $50^{\circ}C$, on applique la pression.

Ce dispositif nous a permis d'effectuer des mesures de résistivité pour l'alliage $Al-Mn$ autour de la composition qui donne le quasicristal ($Al_{0,86} - Mn_{0,14}$). Il est toutefois nécessaire d'utiliser des produits très purs car l'existence d'une couche d'oxyde superficielle compliquerait le remplissage du capillaire.

2.4 DETERMINATION DE LA CONSTANTE DES CELLULES

La mesure de la résistivité des métaux liquides ne peut se faire qu'après avoir maîtrisé la géométrie de la cellule avec une bonne précision. L'incertitude sur la géométrie du capillaire ainsi que sur la position des électrodes dans les réservoirs (cellule classique) et dans le capillaire (cellule multi-électrodes) nous conduit à déterminer la constante de cellule C par une procédure d'étalonnage.

L'étalonnage se fait à température ambiante en mesurant la résistance de mercure tri-distillé. Ce métal a été choisi pour les raisons suivantes :

- Le mercure est le seul métal liquide à température ambiante.
- La résistivité du mercure est connue avec précision. Nous citons ici deux références:
 - Kreichgauer et Jaeger [22] la définissent de la manière suivante entre 0 et 30°C:

$$\rho(T_c)_{liq} = \rho_0(1 + 0,8862 \cdot 10^{-3} T_c + 1,107 \cdot 10^{-6} T_c^2)$$

T_c est en Celsius avec $\rho_0 = 94,0733 \mu\Omega.cm$ à 0°C.

- Le National Bureau of Standards qui définit :

$$\rho_{20^\circ C} = 95,783 \mu\Omega.cm$$
 et un coefficient de température de $0,89 \cdot 10^{-3} \mu\Omega.cm/^\circ C$ à 20°C.

Pour bien étalonner la cellule, il faut d'abord mesurer la constante C en fonction de la pression (0 à 3 bar). Une variation de C à des pressions différentes indique la présence de bulles d'air dans le mercure. Afin de les éliminer il suffit de dégazer le mercure jusqu'à ce qu'une telle variation de pression n'affecte plus la constante C .

Pour la cellule multi-électrodes nous déterminons les constantes C_i correspondant à chaque section du capillaire.

Après avoir déterminé C , il est indispensable d'éliminer toutes traces de mercure de la cellule. Grâce à sa tension de vapeur élevée, il peut être facilement éliminé par distillation sous vide, en plaçant la cellule dans une étuve à 200°C pendant 24 heures.

A titre d'illustration, nous avons reportés sur les figures 2.6 et 2.7 notre nouvelle technique d'étalonnage ainsi le système d'évacuation du mercure de la cellule en U.

2.5 ESTIMATION DE L'INCERTITUDE

La résistivité ρ_m du métal liquide est calculée à partir de la relation :

$$\rho_m = \frac{1}{C} \frac{V_m}{I_m}$$

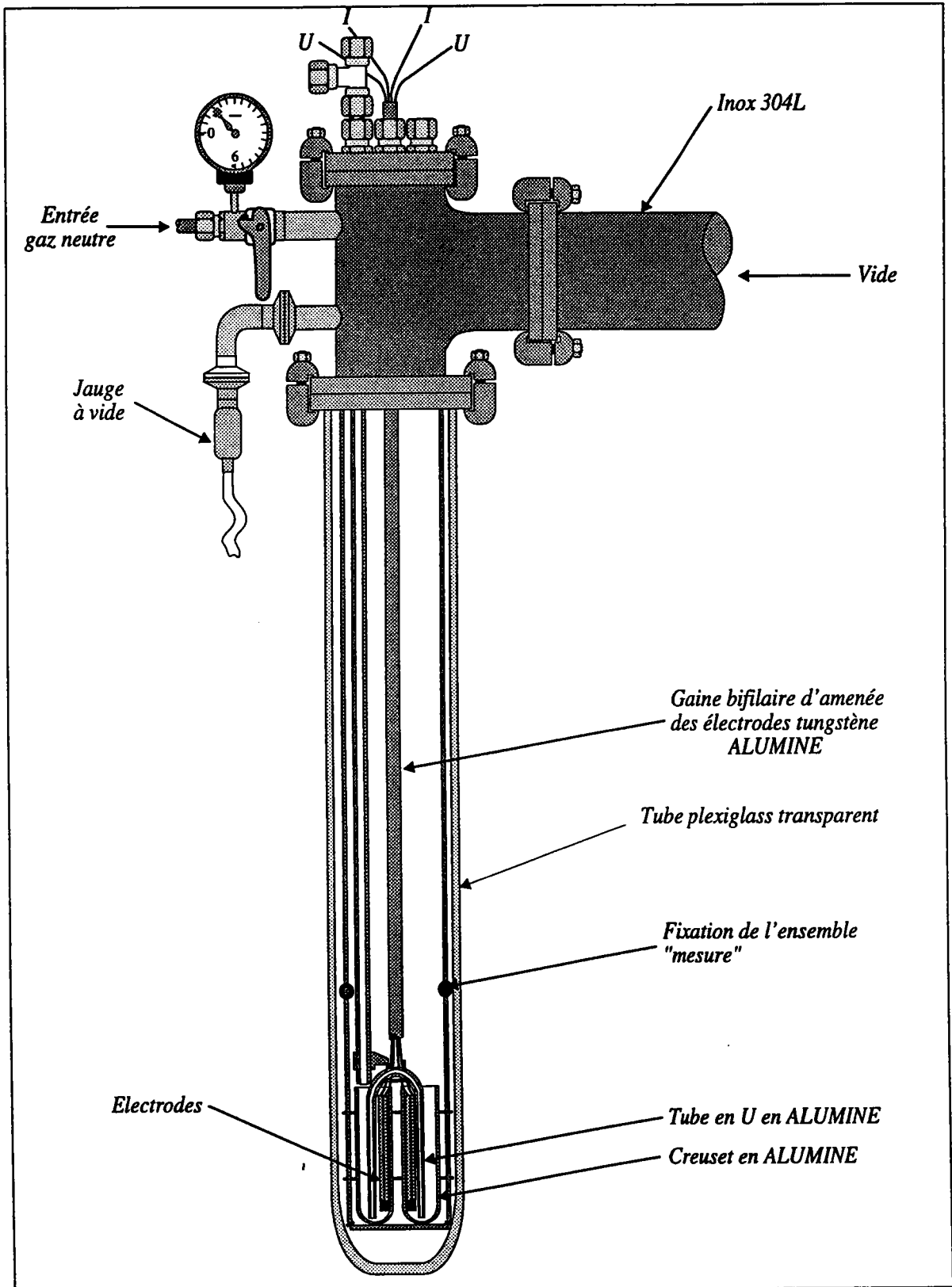


Figure 2.6: Dispositif d'étalonnage du tube en U.

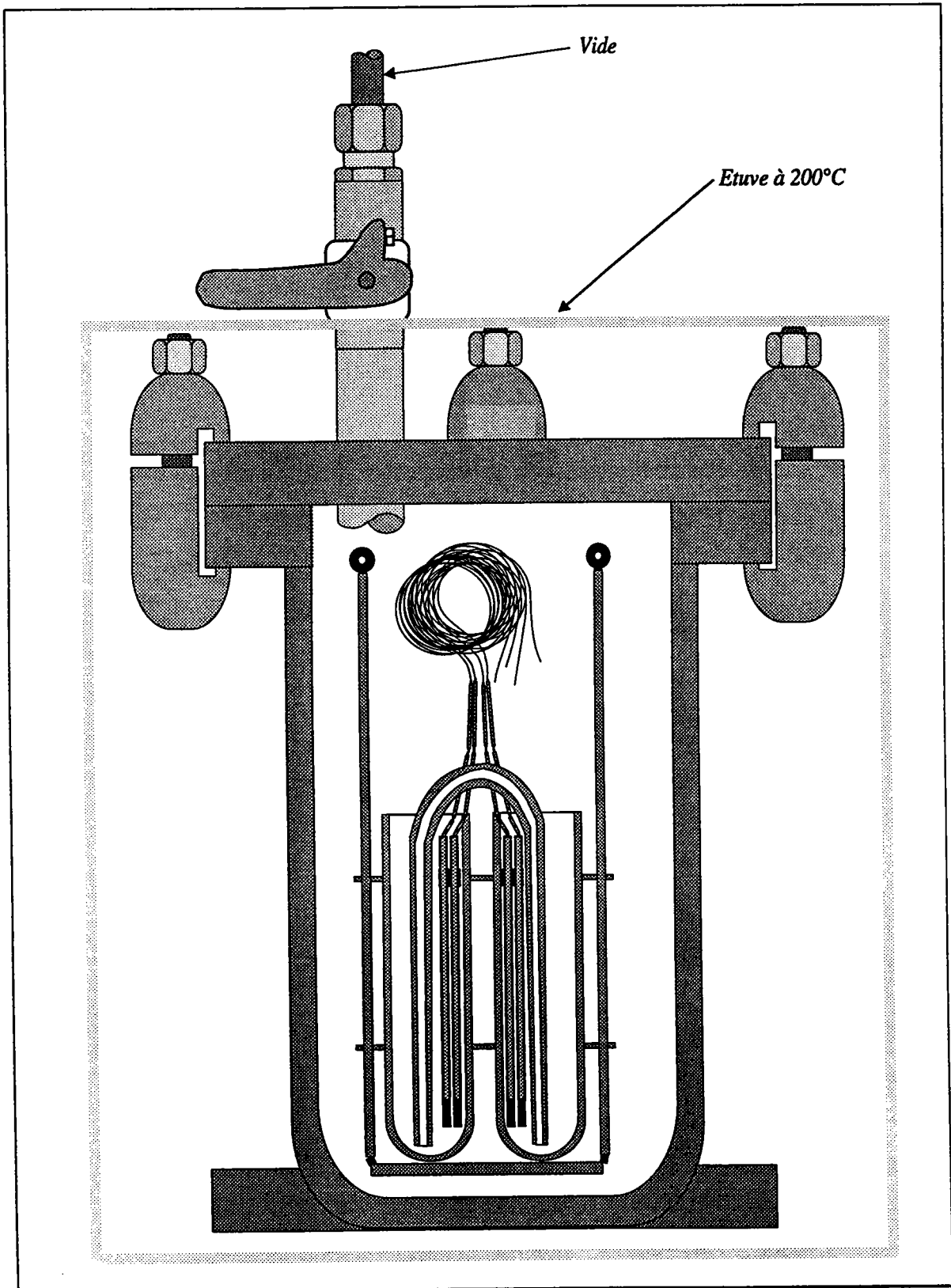


Figure 2.7: Dispositif d'évacuation du mercure de l'ensemble de mesure utilisant le tube en U.

avec :

$$C = \frac{1}{\rho_{Hg}} \frac{V_{Hg}}{I_{Hg}}.$$

Les indices m et Hg correspondent respectivement aux grandeurs mesurées avec le métal liquide à étudier et avec le mercure liquide. Comme les mesures de la résistivité ρ_m et de la constante de cellule à l'aide du mercure se font dans les mêmes conditions expérimentales, on aura :

$$\frac{\Delta\rho_m}{\rho_m} = \frac{\Delta V_m}{V_m} + \frac{\Delta I_m}{I_m} + \frac{\Delta C}{C}$$

$$\frac{\Delta\rho_m}{\rho_m} = 2\frac{\Delta V_m}{V_m} + 2\frac{\Delta I_m}{I_m} + \frac{\Delta\rho_{Hg}}{\rho_{Hg}}$$

Avec $\Delta V_m/V_m = 0,03\%$, $\Delta I_m/I_m = 0,01\%$ et $\Delta\rho_{Hg}/\rho_{Hg} = 0,03\%$ (qui inclut l'écart entre les valeurs de ρ_{Hg} données dans la littérature et l'incertitude sur la température du mercure), on obtient $\Delta\rho_m/\rho_m \simeq 0,1\%$. La précision sur la température du métal liquide, de l'ordre de $\pm 2^\circ C$, entraîne pour la résistivité une erreur supplémentaire d'environ $0,1\%$.

L'incertitude relative totale sur la mesure de résistivité d'un métal liquide est donc de l'ordre de:

$$\frac{\Delta\rho_m}{\rho_m} \simeq 0,3\%$$

Pour un alliage, l'incertitude sur la composition entrainera une erreur supplémentaire qui dépendra de la variation de la résistivité en fonction de la concentration.

2.6 DISPOSITIF VIDE-PRESSION

Les mesures à haute température nécessitent un bon vide dans la cellule, et cela avant et pendant la chauffe afin de s'assurer qu'elle est parfaitement étanche et que les gaz dissous dans les métaux et céramiques ont été éliminés, ainsi pour éviter l'oxydation des métaux et des électrodes. L'ensemble du dispositif vide-pression est représenté sur la figure 2.8. Nous avons utilisé un groupe de pompage constitué d'une pompe primaire à palettes et

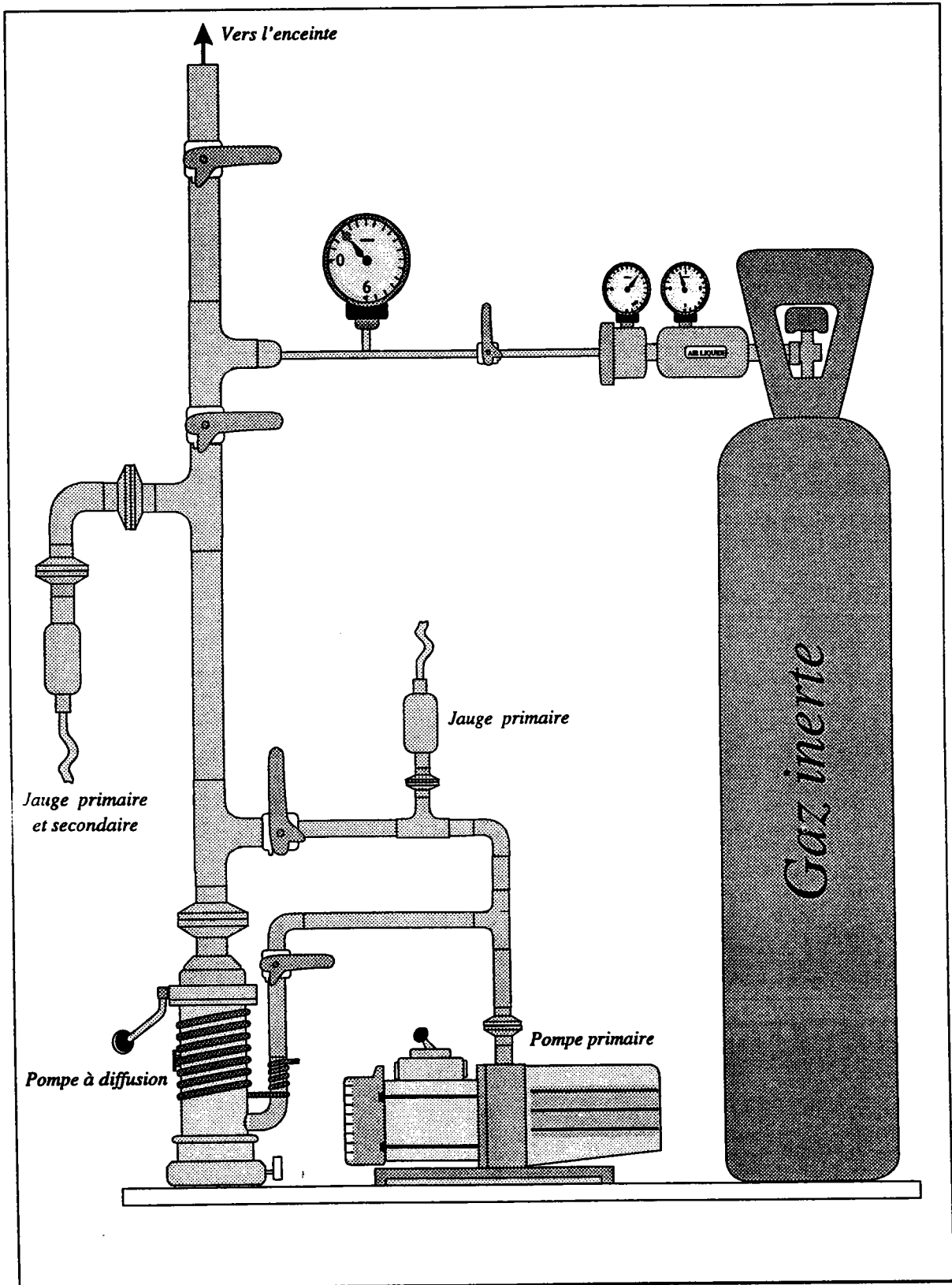


Figure 2.8: Dispositif vide-pression.

d'une pompe secondaire à diffusion d'huile. Une bouteille d'argon (pureté 99.99%) permet d'appliquer sur la cellule une pression de 0 à 5 bars.

2.7 DISPOSITIF DE CHAUFFE

La chauffe des métaux a été réalisée grâce à un four basculable (pour pouvoir l'utiliser dans n'importe quelle configuration, horizontale ou verticale) de hauteur 60 cm et de diamètre 30 cm, il est schématisé sur la figure 2.9 : sur toute la longueur d'un tube central en sillimanite est bobiné un élément chauffant en "Kanthal A₁" sous forme d'un ruban de 5 mm de largeur et de 0,3 mm d'épaisseur. Un matériau (poudre de béton RI30) 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 dans la zone où se trouve le capillaire de mesure.

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).

Avec un bon réglage, on peut obtenir un écart inférieur à 2°C sur une zone d'une dizaine de centimètres à 1000°C. Il est toutefois nécessaire de modifier la répartition des puissances lorsqu'on change de gamme de température. Les mesures sont prises en montée et en descente de température sans que la vitesse ne dépasse 120°C par heure afin de rester dans une situation de quasi-équilibre.

2.8 MESURES DES TEMPERATURES

Les températures sont mesurées à l'aide des trois thermocouples nickel-chrome/nickel allié (Ni Cr/Ni Al) répartis le long du capillaire. Les mesures sont réalisées au moyen d'un mul-

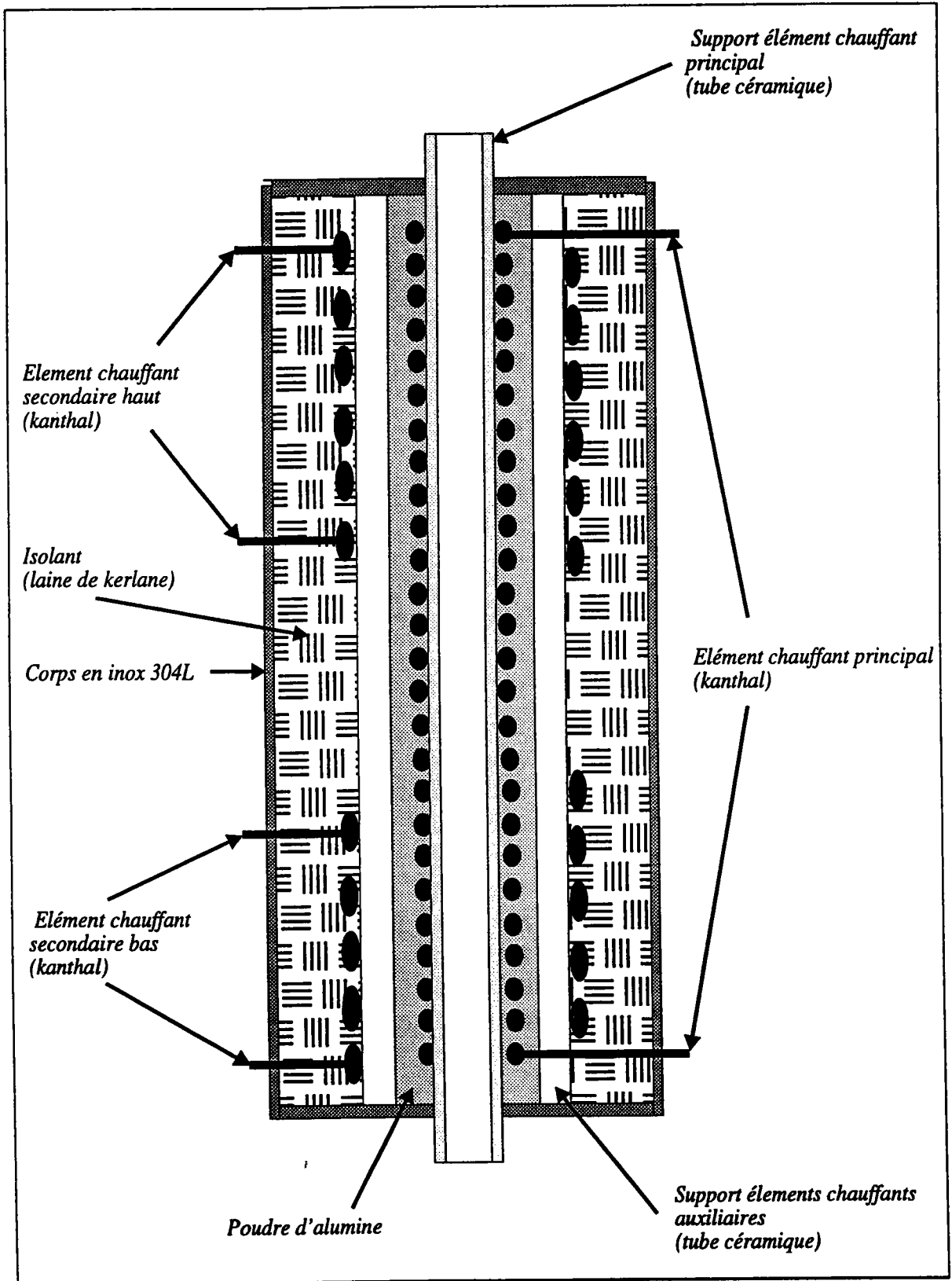


Figure 2.9: Four.

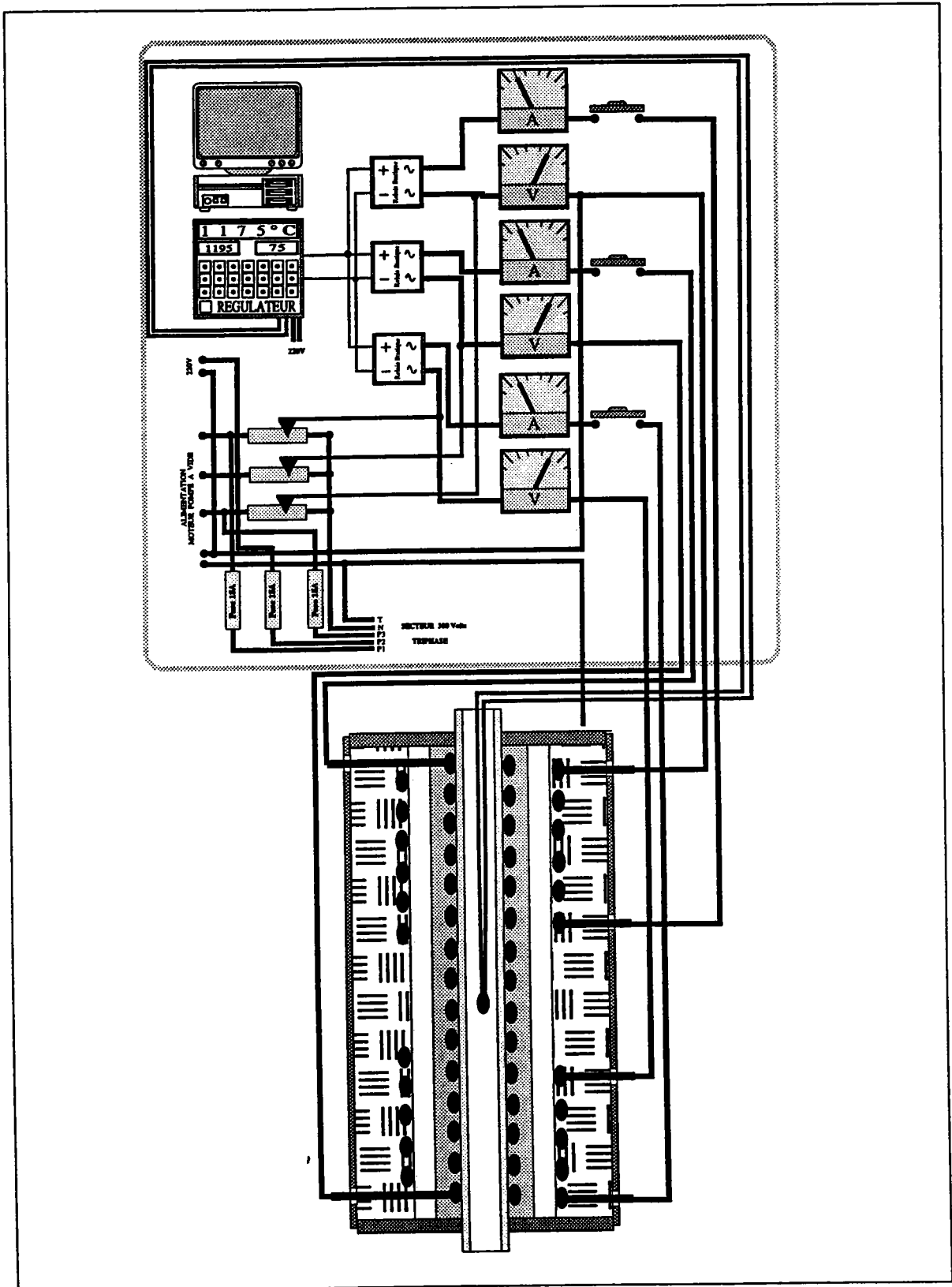


Figure 2.10: Dispositif permettant la chauffe du four.

timètre digital "Keithley 199" à trois fonctions (voltmètre, ampèremètre et ohmmètre), étalonnés soit par le constructeur, soit au laboratoire qui dispose d'un équipement automatisé conçu pour l'étalonnage. L'erreur ainsi commise est difficile à estimer, mais ne devrait pas être très importante étant données les dimensions du four (inférieure à 3°C).

2.9 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les alliages sont préparés à partir des métaux purs sous forme de grains ou de barres qui sont de grande pureté nominale (99.999%). 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. Du fait de la reproductibilité des mesures de résistivité, nous estimons de 0,1% à 0,3% la précision sur la composition de l'alliage dans le capillaire.

Si par mégarde une distillation se produit en cours de manipulation, elle se manifeste par la présence d'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 0.3%. Les compositions d'alliages qui figurent dans ce travail sont exprimées en concentrations atomiques.

2.10 CIRCUIT DE MESURE

Le principe de mesure repose sur une méthode volt-ampèremétrique à quatre fils pour la cellule de résistivité classique et à plusieurs fils pour la cellule multi-électrodes. Pour la cellule classique, le courant électrique est amené dans une zone où la section du conducteur est grande, tandis que les mesures de tension se font le plus près possible du capillaire dont la section est beaucoup plus petite que celle des extrémités. Par contre, pour la cellule multi-électrodes, tout se fait dans le capillaire, sauf deux électrodes de courants qui sont aux extrémités, alors que celles du potentiel se trouvent aux différents endroits

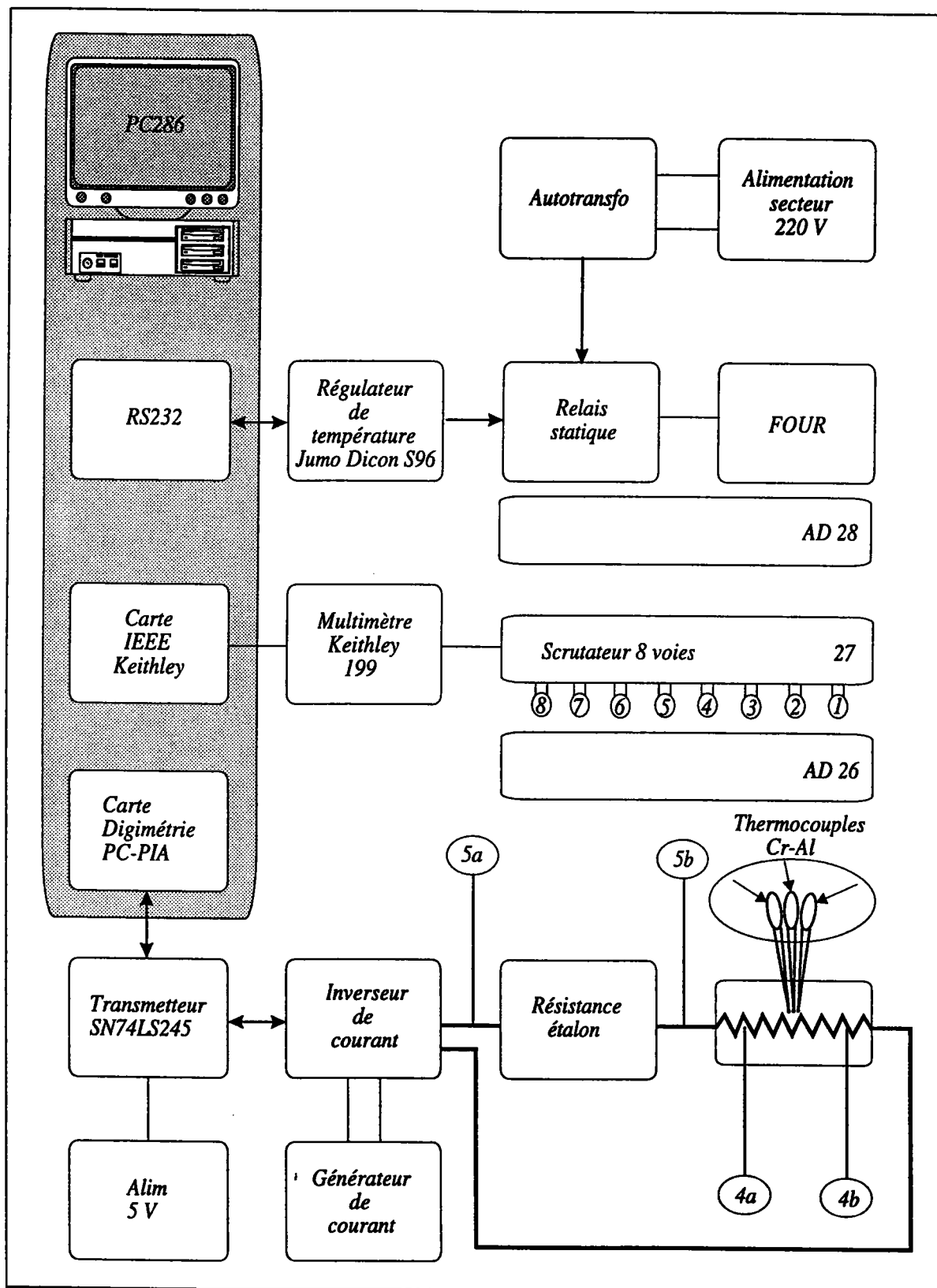


Figure 2.11: Dispositif expérimental : circuit de mesure.

du capillaire, selon leur nombre et la longueur du capillaire.

Grâce à l'impédance d'entrée élevée du voltmètre, les résistances de contact parasites et les résistances des prises de potentiel ne perturbent pas les mesures. Par inversion du courant électrique (dans la résistance étalon et dans le métal liquide) à l'aide d'un dispositif électronique piloté par ordinateur par l'intermédiaire d'une interface PCPIA, on élimine l'influence des tensions parasites d'origine thermoélectrique. Toute la procédure de mesure se fait d'une manière automatique par le biais d'un logiciel d'automatisation élaboré par EL BAKKALI [23]. Ce logiciel est conçu de telle sorte qu'il scrute sur huit voies (la limite du Keithley 199). Il s'agit de prendre plusieurs tensions sur différentes parties du capillaire pour la cellule multi-électrodes (nécessité de 18 canaux pour une cellule à 12 électrodes). Pour cela, nous avons paramétré le programme de telle façon qu'il puisse s'adresser aux différents Keithley 199. Le synoptique du circuit de mesure est indiqué sur la figure 2.11, il comprend:

- Un ordinateur qui gère l'acquisition des données et l'affichage graphique des résultats pendant le déroulement de la manipulation.
- Un générateur de courant continu stabilisé qui délivre un courant constant même si la température varie dans la salle.
- Un multimètre digital Keithley 199 à trois fonctions:
 - voltmètre en courant continu et alternatif
 - ampèremètre en courant continu et alternatif
 - ohmmètre

Ce dernier communique avec l'ordinateur par le biais d'une carte IEEE.

- Un circuit électrique pour l'inversion du courant. Ce circuit est constitué par des relais pilotés par une carte PCPIA en utilisant comme intermédiaire un transmetteur SN74LS245 alimentés en +5V.
 - Une résistance étalon R_e de 1Ω branchée en série avec la résistance à mesurer.
-

Chapitre 3

ÉTUDE DE LA RÉSISTIVITÉ D'ALLIAGES BINAIRES MANGANÈSE-POLYVALENTS (Mn-Ga, Mn-Al et Mn-Zn)

3.1 INTRODUCTION

De nombreux travaux ont été consacrés aux mesures des propriétés de transport électronique des métaux *normaux* ou *simples* à l'état liquide et à leur interprétation dans le cadre de la théorie de Ziman[3]. Cependant peu d'études ont été faites sur les métaux de *transition* à cause de leurs points de fusion élevés, de leur réactivité chimique qui conduisent à des difficultés expérimentales, ainsi que de la présence des électrons d dans la bande de conduction qui bouleverse l'image du métal simple, car ces électrons ne peuvent être considérés ni comme des électrons de cœur, ni comme des électrons de conduction. A priori, ceci rend les modèles de potentiels inadaptés au métaux de *transition*.

3.2 RAPPELS THEORIQUES

Il est assez bien établi que l'on peut calculer de manière satisfaisante la résistivité électrique des métaux purs dans le cadre du formalisme de **Ziman** [3] en utilisant des pseudo-potentiels ou des "modèles de pseudopotentiels"(type **Heine-Abarenkov-Shaw**) et la résistivité des alliages grâce à la formule de **Faber-Ziman** [24]. Les résultats sont moins

bons pour les métalloïdes. La théorie est inadaptée pour les semiconducteurs.

Dans le cas des métaux nobles ou de transition, on utilise l'approche de la théorie de la diffusion en remplaçant le facteur de forme calculé à partir des pseudopotentiels par une matrice t exprimée en fonction des déphasages $\eta_l(E)$ [15]. La résistivité des alliages est obtenue grâce à la formule de "Faber-Ziman étendue". Nous avons utilisé cette approche dans le cas du zinc, du gallium, de l'aluminium et du manganèse. Nous avons montré dans le chapitre 1 (1.38) que la résistivité électrique d'un métal pur peut être calculée en utilisant l'expression de **Ziman** [3]:

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

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

La même expression peut être étendue aux alliages binaires [24] en remplaçant $a(q)v^2(q)$ par:

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

où c est la concentration du constituant 1, $a_{ij}(q)$ sont les facteurs de structure partiels de **Faber Ziman** [24]. Ces facteurs de structure sont normalisés à l'unité (si $q \rightarrow \infty$, $a_{ij}(q) \rightarrow 1$). Il ne faut pas les confondre avec ceux d'Ashcroft-Langreth qui interviennent dans la formule 1.43; $v_i(q)$ est le facteur de forme de l'élément i dans l'alliage. Dans la formule de Faber-Ziman étendue, cette expression s'écrit:

$$t_1^2(q)[c(1-c) + c^2 a_{11}(q)] + t_2^2(q)[c(1-c) + (1-c)^2 a_{22}(q)] \\ + t_1(q).t_2^*(q).c(1-c).[a_{12}(q) - 1/2] + t_1^*(q).t_2(q).c(1-c).[a_{12}(q) - 1/2]$$

Nous avons choisi comme paramètres les diamètres de sphères dures des constituants purs. Nous les avons maintenus constants en fonction de la concentration mais pas en fonction de la température. Ces diamètres sont obtenus à partir des densités expérimentales des métaux purs mesurées par **Crawley** [25] et de la compacité donnée par la loi empirique de

Waseda [26]. Les paramètres A_i et B_i ont été tirés du livre de Waseda [26]. Les compacités des corps purs ont pour expression:

$$\eta_i(T) = A_i e^{-B_i T}$$

ces dernières sont reliées aux diamètres de sphères dures par:

$$\sigma_i^3(T) = \frac{6}{\pi} \eta_i(T) \Omega_i(T)$$

Nous tenons compte de la modification du volume atomique moyen $\Omega_0(T)$ dans l'alliage et du vecteur d'onde de Fermi:

$$k_F^3 = \frac{3\pi^2 Z(c_1, c_2)}{\Omega_0(T, c_1, c_2)}$$

Où $Z(c_1, c_2)$ et $\Omega_0(T, c_1, c_2)$ sont respectivement la valence moyenne et le volume atomique moyen de l'alliage obtenus par interpolation des valeurs correspondant aux métaux purs.

3.2.1 Calcul des déphasages

Nous allons maintenant discuter le potentiel à partir duquel nous calculerons les déphasages et par suite la matrice t .

Potentiel de type "muffin tin"

Le potentiel **muffin tin** est construit à partir des potentiels atomiques suivant la procédure de Löwdin [27]. Il comporte trois contributions:

- 1- L'attraction coulombienne du noyau, qui, dans le cas du solide, est donnée par:

$$V^c(r) = u_a^c(r) + \sum u_a^c(r - R_i)$$

où u_a^c est la partie coulombienne de l'atome neutre, la sommation est étendue sur tous les sites R_i

- 2- L'interaction de Hartree avec la densité de charge totale produite par le cœur et les électrons de valence de l'atome et ceux des atomes voisins.
-

3- Le terme d'énergie d'échange de Slater [28] sous la forme:

$$V_{ex}(r) = \alpha V_{ex}^{Slater} = -3\alpha e^2 \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} [\rho(r)]^{1/3}$$

où $\rho(r)$ est la densité de charge électronique; pour l'échange de Slater $\alpha = 1$ tandis que pour celui de Khon-Sham [29, 30] $\alpha = \frac{2}{3}$.

La densité de charge moyenne dans la sphère de "muffin tin" et l'attraction coulombienne moyenne sont calculées:

- Soit en tenant compte de la distribution atomique décrite par la fonction de corrélation de paire $g(r)$ [31] (approche de Mukhopadhyaya). Dans le liquide, si nous considérons un atome fixé à l'origine, un autre atome peut se trouver à l'intérieur du volume élémentaire d^3R à une distance R avec une probabilité $P(R)d^3R$. $P(R)$ est relié à la fonction $g(r)$ à travers la relation suivante:

$$P(R)d^3R = \frac{4\pi R^2}{\Omega_0} g(R)dR$$

La partie coulombienne devient:

$$V^c(r) = u_a^c(r) + \frac{1}{\Omega_0} \int_0^\infty u_a^c(r-R)g(R)dR$$

Par analogie avec l'équation précédente, la densité de charge totale au point r dans le liquide est:

$$\rho(r) = \rho_a(r) + \frac{1}{\Omega_0} \int_0^\infty \rho_a(r-R)g(R)dR$$

- Soit à partir de la méthode Q.C.A. (Quasi Cristalline Approximation) que Dreirach et al. ont développé pour les liquides et pour laquelle $g(r)$ est proportionnelle à $N_{P,P,V}\delta(r-R_N)$ où $N_{P,P,V}$ est le nombre de plus proches voisins déduit par intégration de $g(r)$ sur le premier pic.

Une fois que le potentiel "muffin tin" approprié a été construit pour le zinc, le gallium, l'aluminium et le manganèse à l'état liquide, nous avons calculé les déphasages par

intégration numérique de l'équation de Schrödinger dans la sphère de "muffin tin".¹ Le rayon R_{MT} de cette sphère est égale à la moitié de la distance entre l'origine et le premier pic de $g(r)$. Au delà de R_{MT} , le potentiel est pris constant et est donné par le potentiel moyen entre R_{MT} et le rayon de la sphère de Wigner Seitz; R_{WS} ($\frac{4\pi}{3}R_{WS}^3 = \Omega_0$). Nous avons représenté sur les figures 3.1, 3.2, 3.3, et 3.4 les déphasages des corps purs (Mn, Zn, Ga et Al) en fonction de l'énergie pour $l = 0$, $l = 1$ et $l = 2$. Dans le cas du manganèse nous avons effectué le calcul pour deux configurations électroniques: la structure $3d^64s^1$ et la structure $3d^54s^2$. Dans tous les cas nous avons utilisé les deux types d'échanges couramment admis.

Energie de Fermi

L'énergie de Fermi joue un rôle très important dans les calculs des propriétés de transport électronique. L'approche que nous avons utilisée est celle d'Esposito et al [32] où :

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad \text{avec} \quad k_F^3 = \frac{3\pi^2 N_c}{\Omega_0}$$

Esposito et al [32] ont proposé une méthode autocohérente pour déterminer E_F sans faire appel à l'énergie de fond de bande E_b et à la masse effective m^* extrapolées du calcul du solide. Cette méthode consiste à disposer de la densité d'état par atome. Nos calculs sont basés sur l'expression de Lloyd [33]:

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

appropriée aux systèmes n'ayant pas de chevauchement des potentiels muffin tin. Ici $N_0(E) \propto E^{3/2}$ est la densité d'état des électrons libres (avec E est prise par rapport au zéro du potentiel muffin tin); le second terme dépend seulement des déphasages η_l de la diffusion à un seul site et est indépendant de la structure. Le troisième terme $N_m(E)$ décrit les effets de la diffusion multiple. Le calcul d'Esposito diffère de Dreirach et Waseda [26] qui ont supposé que le nombre N_c est égal à la valence. Ils ont également introduit une masse effective m^* et une énergie de fond de bande E_B .

¹Ce travail résulte de l'adaptation d'un programme, interne au laboratoire, de calcul de potentiel de muffin tin des solides réalisé par J. Hugel au cas des liquides métalliques.

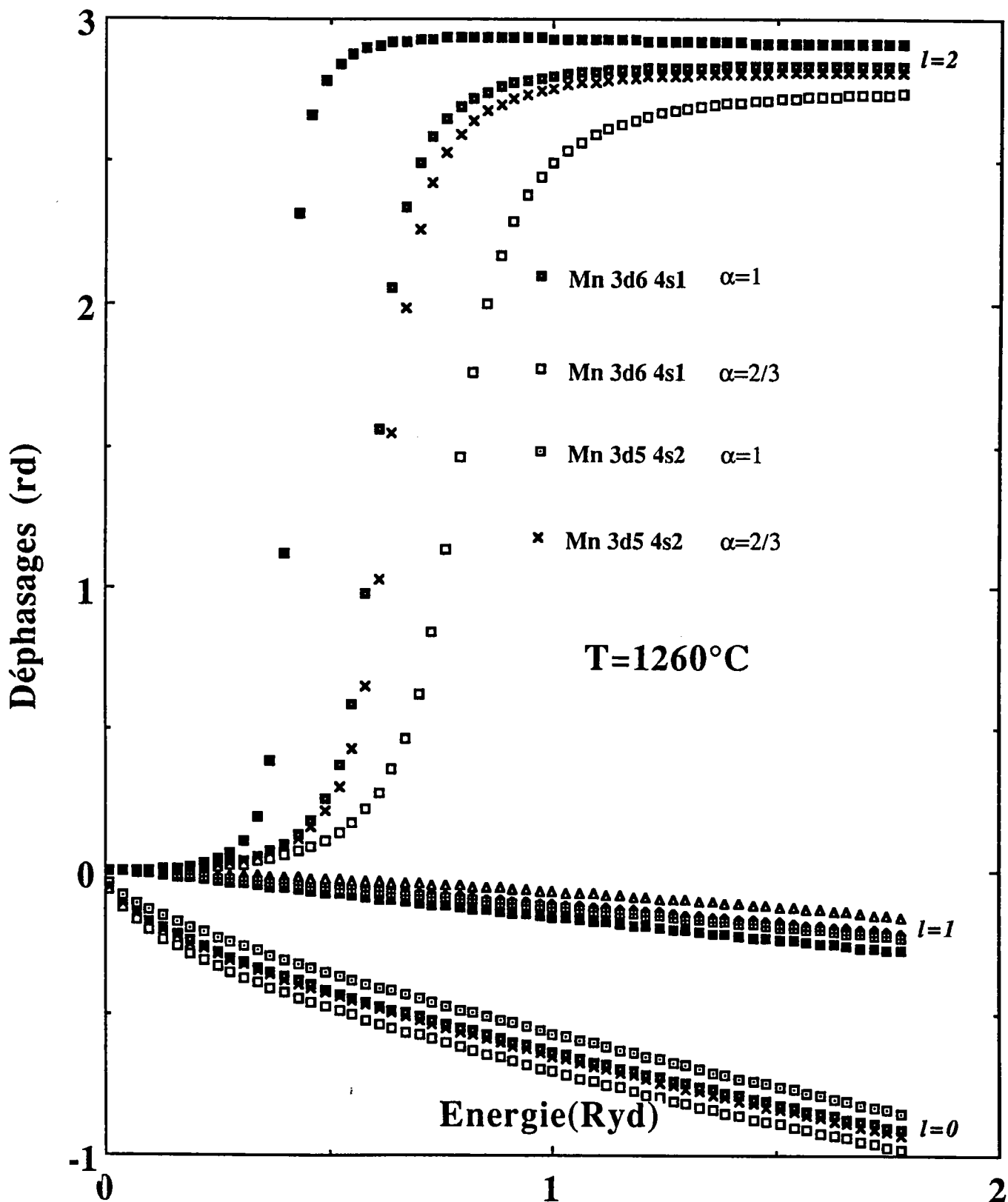


Figure 3.1: Déphasages du manganèse en fonction de l'énergie pour deux structures électroniques $3d^6 4s^1$ et $3d^5 4s^2$ et deux échanges, $\alpha = 1$ et $\alpha = 2/3$.

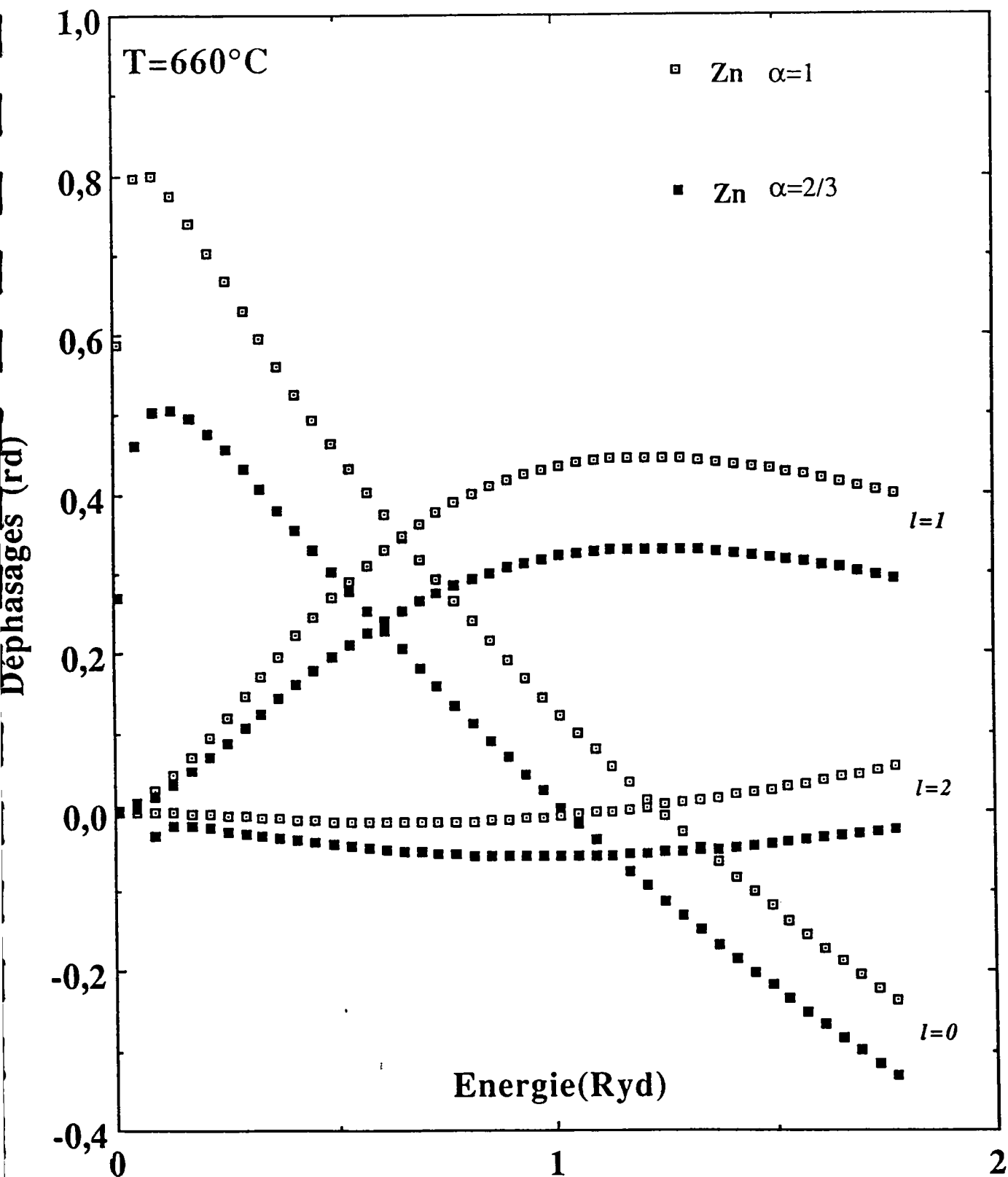


Figure 3.2: Déphasages du zinc avec deux traitements d'échanges, $\alpha = 1$ et $\alpha = 2/3$.

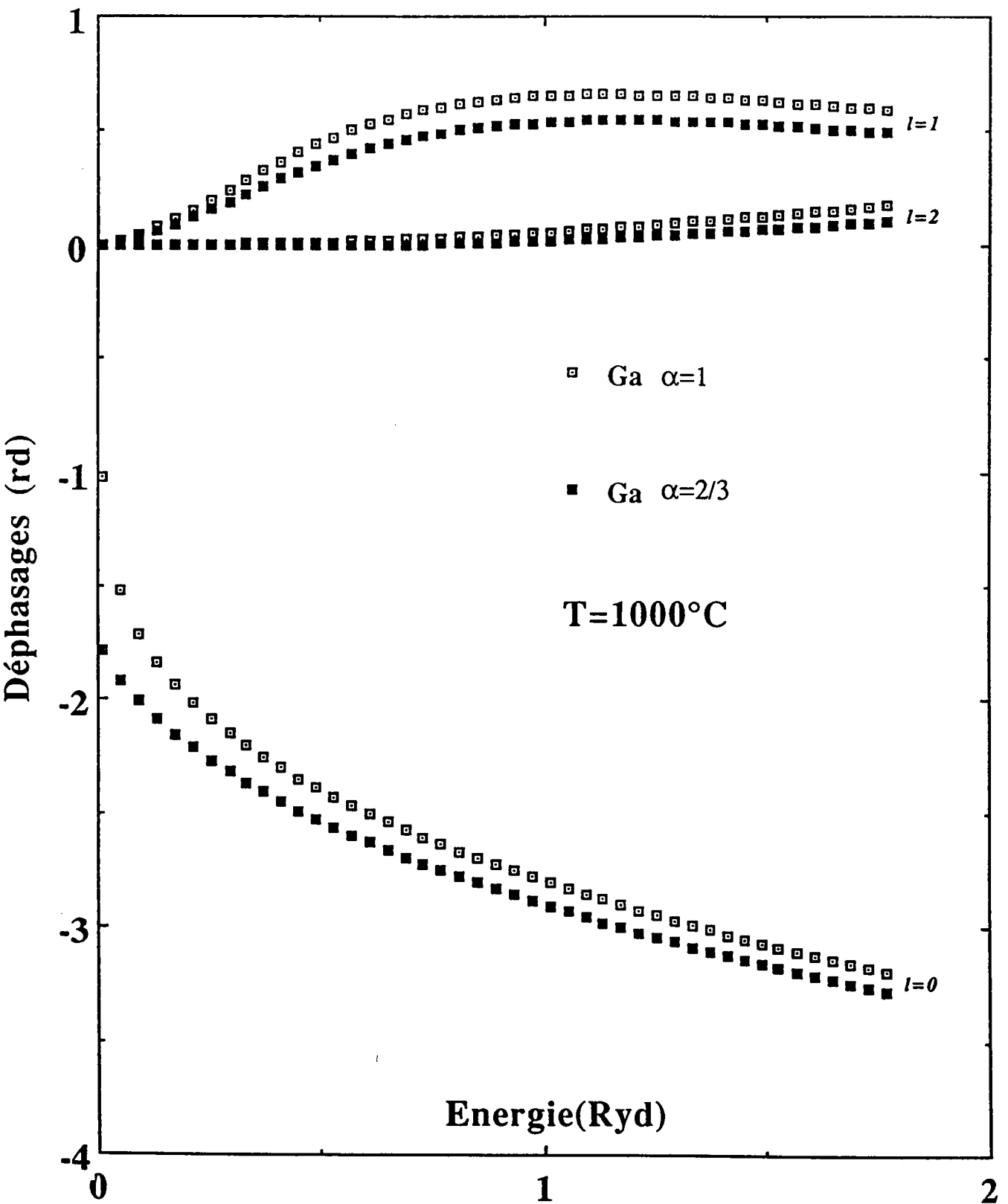


Figure 3.3: Déphasages du gallium avec deux traitements d'échanges, $\alpha = 1$ et $\alpha = 2/3$.

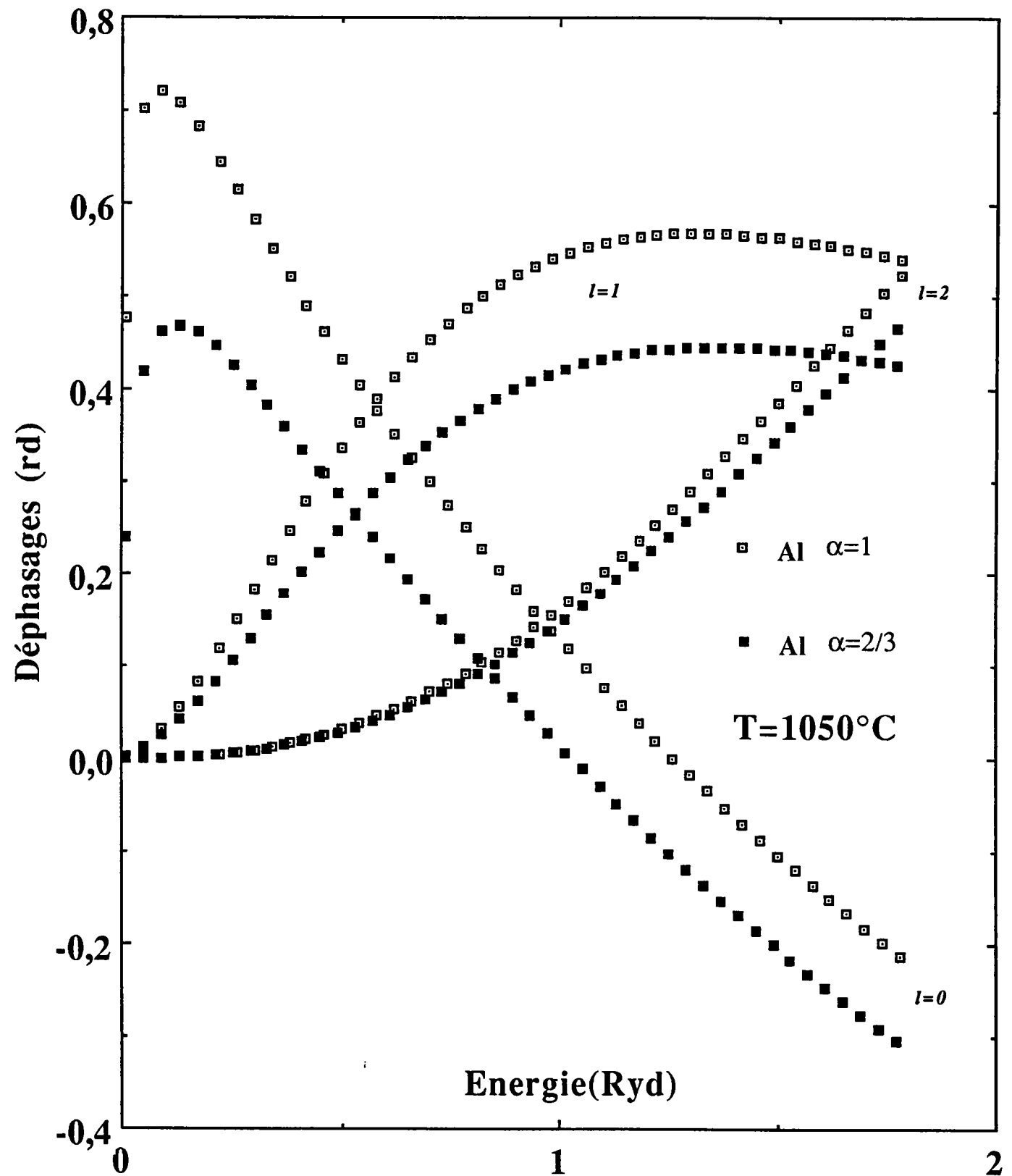


Figure 3.4: Déphasages d'aluminium avec deux traitements d'échanges, $\alpha = 1$ et $\alpha = 2/3$.

Delley et al [34, 35] en analysant les calculs de structure de bande, ont montré que N_c peut être différent de la valence dans le cas des métaux des terres rares. L'énergie de Fermi est déterminée en plaçant les électrons qui se situent au dessus du zéro du muffin tin dans les états diffusants d'énergie positive.

$$Z = N(E_F) \approx N_0(E_F) + \frac{2}{\pi} \sum_l (2l + 1) \eta_l(E_F)$$

A partir des déphasages $\eta_l(E)$, on résoud cette équation et on obtient à la fois l'énergie de Fermi E_F et les déphasages à cette énergie. Le vecteur d'onde de Fermi k_F est calculé de manière cohérente à partir de: $k_F = \frac{\sqrt{2mE_F}}{\hbar}$, ce qui donne un nombre d'électrons de conduction effectif: $N_c = \frac{k_F^3 \Omega_0}{3\pi^2}$.

3.3 RESISTIVITE DES CORPS PURS

3.3.1 La résistivité du zinc liquide

La résistivité du zinc liquide a été mesurée, en utilisant la cellule classique, entre son point de fusion ($420^{\circ}C$) et $850^{\circ}C$ soit $56^{\circ}C$ au dessous du point d'ébullition. Nos résultats en fonction de la température sont comparés à ceux d'autres auteurs sur la figure 3.5. A basse température, nos mesures coïncident bien avec celles d'Itami et Shimoji [36] qui sont d'environ de 0,14% moins élevées que les nôtres. Dans toute la gamme de température étudiée, nos résultats sont plus élevés de 0,2% que ceux de Gasser [21]. La courbe obtenue (sans électrodes) par Roll et Motz [37] est situé au dessus de la notre et s'en éloigne progressivement au fur et à mesure que la température augmente (2,5 à 5%). Nos résultats expérimentaux à $T = 660^{\circ}C$ ainsi que ceux calculée à partir de la matrice t , avec deux types d'échanges (Slater et Kohn-Sham), sont reportés sur le tableau 3.1. Remarquons cependant, que pour les deux types d'échanges nos résultats expérimentaux sont sousestimés de 59% pour $\alpha = 1$ et de 18% pour $\alpha = 2/3$. En ce qui concerne le coefficient de température on trouve $(\frac{d\rho}{dT})^S = 0,0045 \mu\Omega cm$ pour $\alpha = 1$ et $(\frac{d\rho}{dT})^{KS} = -0,0083 \mu\Omega cm$ pour $\alpha = 2/3$ alors que l'expérience donne un coefficient de $(\frac{d\rho}{dT})^{exp} = -0,0032 \mu\Omega cm$. L'échange de Kohn-Sham expliquerait de la manière la plus satisfaisante à la fois la résistivité et le coefficient de température. Si on compare le nombre d'électrons de conduction effectif, on trouve dans le cas de l'échange de Kohn-Sham ($N_c = 1,5422$) un nombre plus proche de la valence du zinc que dans le cas de Slater ($N_c = 1,2283$). Comme il est indiqué auparavant dans l'expression de Llyod [33], nous n'avons pas tenu compte du terme correspondant aux diffusions multiples. Comme on ne connaît pas exactement la densité d'état réelle $N(E)$ du zinc, nous avons été amené à calculer l'énergie de Fermi de façon à ce que la résistivité $\rho(E_F)$ soit ajustée sur l'expérience. Sur la figure 3.6, la résistivité expérimentale peut correspondre à trois valeurs d'énergie. Nous allons essayer d'éliminer les solutions non physiques. Pour cela nous avons calculé $\rho(E)$ à deux températures différentes ($600^{\circ}C$ et $660^{\circ}C$). Pour chaque types d'échange, une seule énergie peut expliquer la variation de la résistivité en fonction de la

température; c'est $E_F = 0,5839 \text{ Ryd}$ avec $N_c = 1,7462$ pour $\alpha = 1$ et $E_F = 0,5982 \text{ Ryd}$ avec $N_c = 1,8109$ pour $\alpha = 2/3$.

Zn	N_c	E_F (Ryd)	$\eta_0(E_F)$ (rd)	$\eta_1(E_F)$ (rd)	$\eta_2(E_F)$ (rd)	ρ^{cal} ($\mu\Omega cm$)	ρ^{exp} ($\mu\Omega cm$)
Slater	1,2283	0,4553	0,4998	0,2547	-0,0104	14,58	35,62
Khon-Sham	1,5422	0,5299	0,2860	0,2152	-0,0425	29,12	35,62

Tableau 3.1: Valeurs de différents paramètres permettant le calcul de la résistivité électrique du zinc avec deux types d'échanges.

L'ajustement de E_F de manière à obtenir la résistivité expérimentale, nous permet d'estimer la correction ΔE_F de l'énergie de Fermi par rapport à celle calculée suivant l'approche d'Esposito [32] ainsi que la correction ΔN_c du nombre d'électrons de conduction effectif.

On peut écrire:

$$E_F = (E_F)^S + (\Delta E_F)^S = 0,4553 + 0,1286 = 0,5839$$

$$N_c = (N_c)^S + (\Delta N_c)^S = 1,2283 + 0,5179 = 1,7462$$

et

$$E_F = (E_F)^{KS} + (\Delta E_F)^{KS} = 0,5299 + 0,068 = 0,5979$$

$$N_c = (N_c)^{KS} + (\Delta N_c)^{KS} = 1,5422 + 0,268 = 1,8102$$

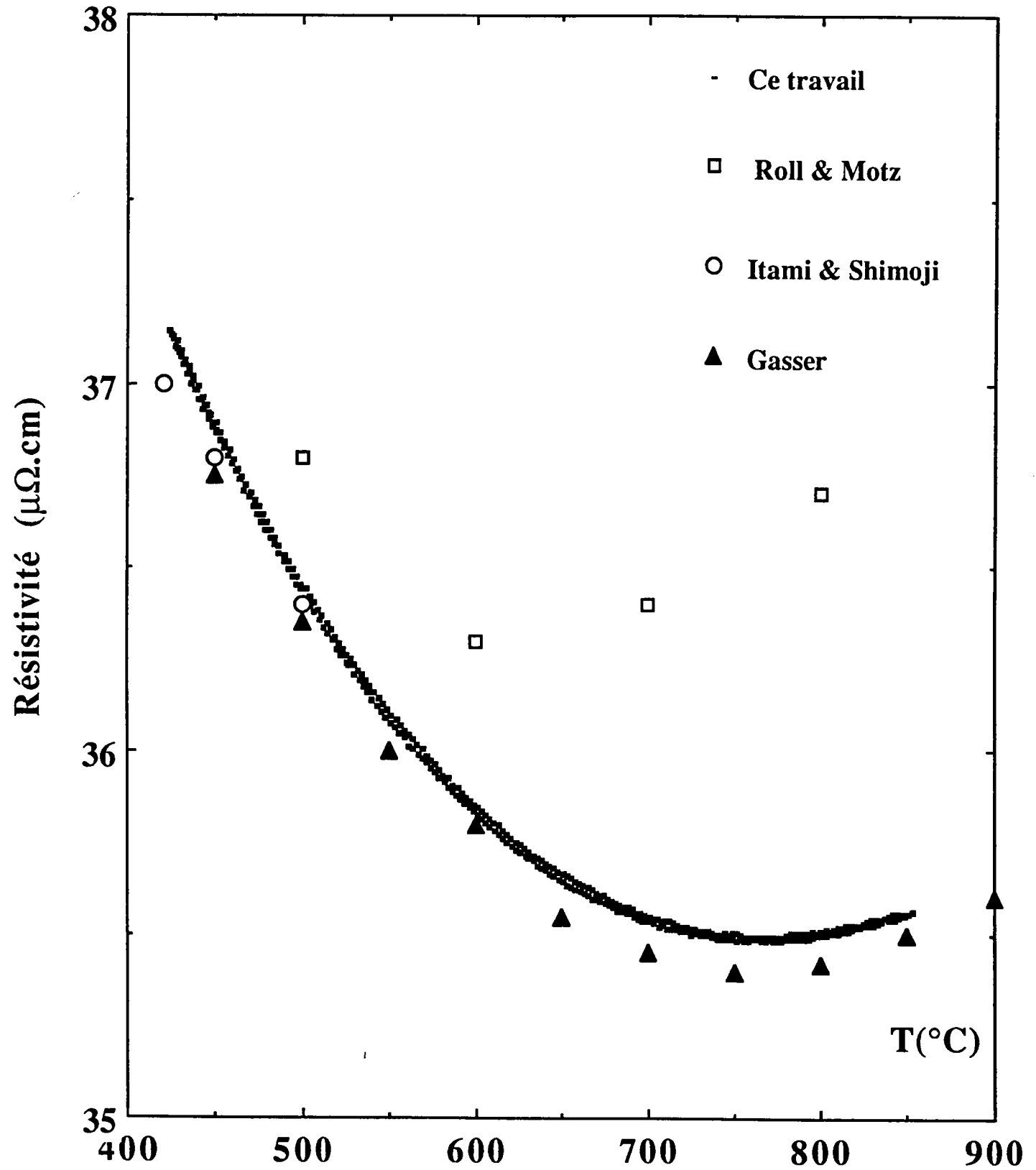


Figure 3.5: Résistivité du zinc pur en fonction de la température.

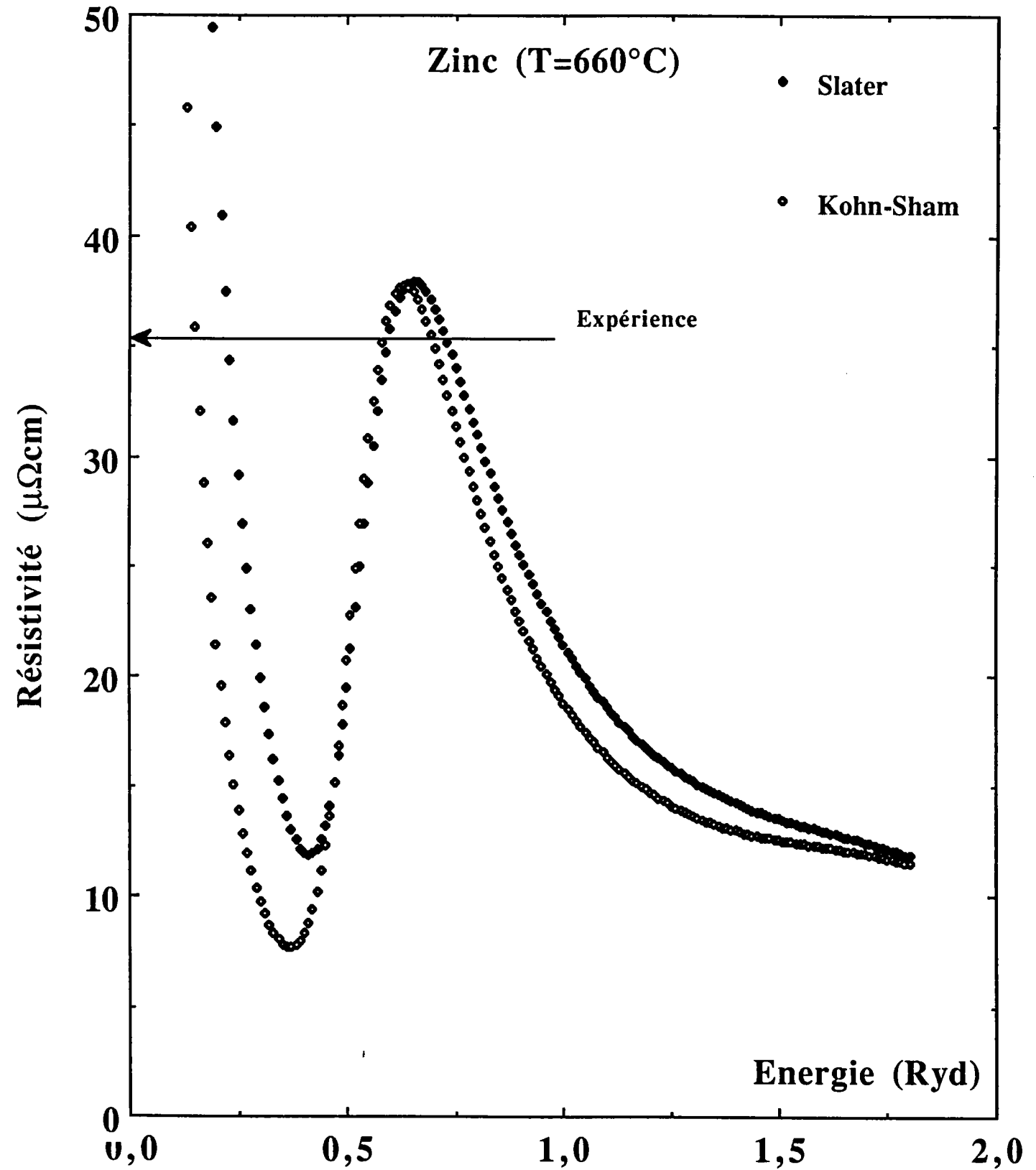


Figure 3.6: Résistivité du zinc liquide en fonction de l'énergie.

3.3.2 La résistivité du gallium liquide

La résistivité du gallium liquide a été mesurée entre $42^{\circ}C$ soit $12^{\circ}C$ au dessus du point de fusion et $1100^{\circ}C$. La résistivité en fonction de la température a été reportée sur la figure 3.7 et comparée aux mesures d'autres auteurs. Toutes les mesures sont en bon accord avec les nôtres (0,1 à 0,8%), sauf celles de Banchila et Filippov [38] qui sont plus élevées de 8%. Nos résultats expérimentaux à $T = 1000^{\circ}C$ ainsi que ceux calculés à partir de la matrice t , avec deux types d'échanges (Slater et Kohn-Sham), sont reportés sur le tableau 3.2. Les meilleurs résultats sont ceux obtenus avec l'échange de Slater. Ils donnent une valeur située à 0,7% de celle obtenue expérimentalement ($\rho^{exp} = 44,05 \mu\Omega cm$ à $T = 1000^{\circ}C$), tandis qu'avec Kohn-Sham la valeur est surestimée de 7,5%. Quant au coefficient de température on trouve $(\frac{d\rho}{dT})^S = 0,003 \mu\Omega cm/^{\circ}C$ pour $\alpha = 1$ et $(\frac{d\rho}{dT})^{KS} = -0,001 \mu\Omega cm/^{\circ}C$ pour $\alpha = 2/3$ alors que l'expérience donne un coefficient de $(\frac{d\rho}{dT})^{exp} = 0,018 \mu\Omega cm/^{\circ}C$. De plus l'échange de Khon-Sham donne une valence de 1,9264 ce qui est éloigné de la valeur couramment admise et voisine de 3. Pour le gallium pur,

Ga	N_c	E_F (Ryd)	$\eta_0(E_F)$ (rd)	$\eta_1(E_F)$ (rd)	$\eta_2(E_F)$ (rd)	ρ^{cal} ($\mu\Omega cm$)	ρ^{exp} ($\mu\Omega cm$)
Slater	3,4319	0,7785	-2,6436	0,6071	0,0287	44.35	44,05
Khon-Sham	1,9264	0,5297	0,5789	0,3736	-0,0026	47.34	44,05

Tableau 3.2: Valeurs de différents paramètres permettant le calcul de la résistivité électrique du gallium avec deux types d'échanges.

c'est l'échange de Slater qui estime d'une manière satisfaisante la résistivité, le coefficient de température et le nombre d'électrons de conduction effectif. Comme précédemment, on peut ajuster E_F sur la résistivité expérimentale (voir figure 3.8). Les énergies ainsi que le nombre d'électrons de conduction effectif correspondants sont: $E_F = 0,7674 Ryd$ avec

$N_c = 3,3392$ pour l'échange de Slater et $E_F = 0,3776$ Ryd avec $N_c = 1,1527$ dans le cas d'échange de Kohn-Sham. Les corrections ΔE_F et ΔN_c apportées à l'énergie de Fermi et au nombre d'électrons de conduction effectif N_c calculés par l'approche d'Esposito [32] sont:

$$E_F = (E_F)^S + (\Delta E_F)^S = 0,7785 - 0,011 = 0,7675$$

$$N_c = (N_c)^S + (\Delta N_c)^S = 3,4319 - 0,092 = 3,3399$$

et

$$E_F = (E_F)^{KS} + (\Delta E_F)^{KS} = 0,5297 - 0,152 = 0,3777$$

$$N_c = (N_c)^{KS} + (\Delta N_c)^{KS} = 1,9264 - 0,773 = 1,1534$$

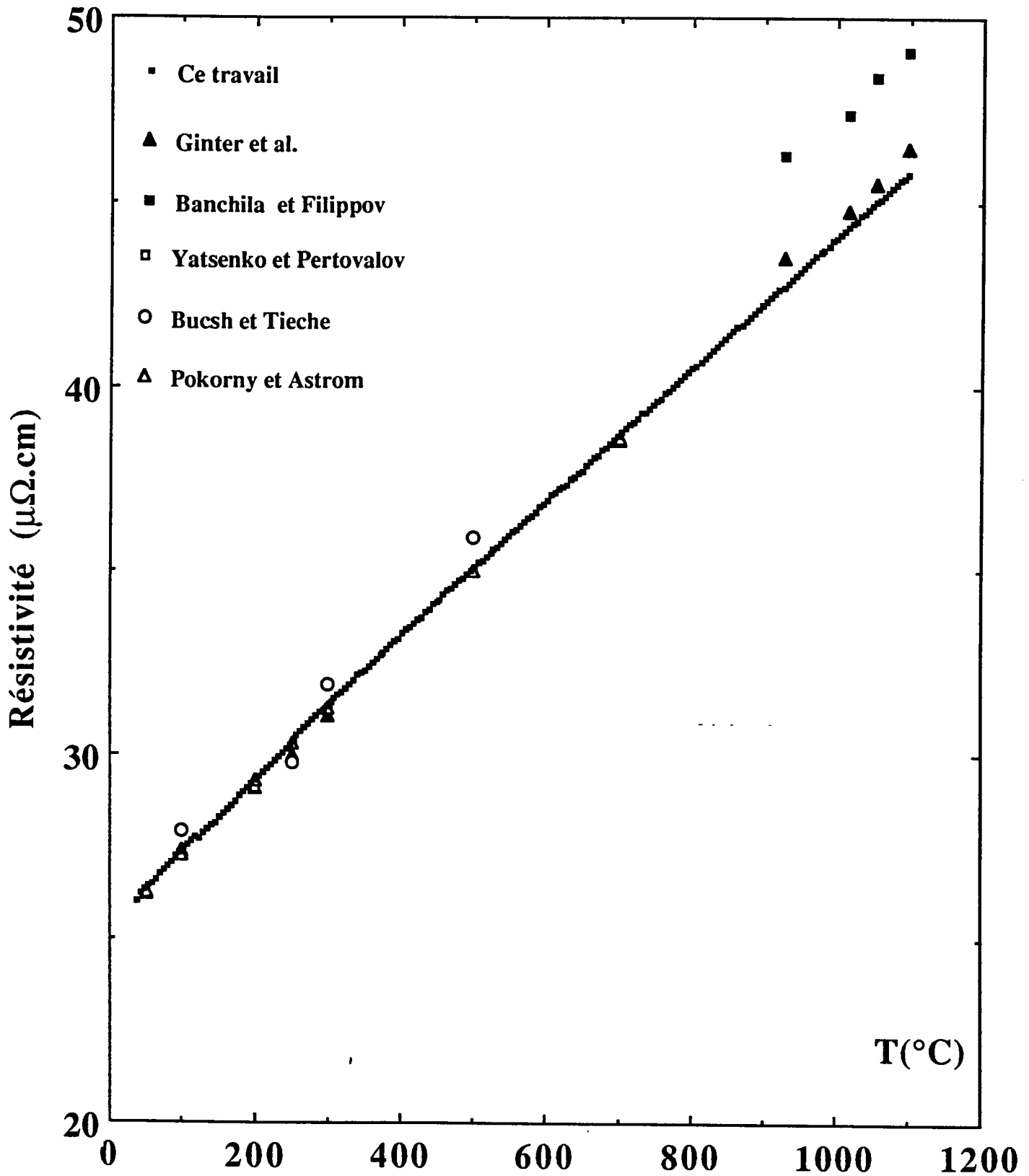


Figure 3.7: Résistivité du gallium pur en fonction de la température.

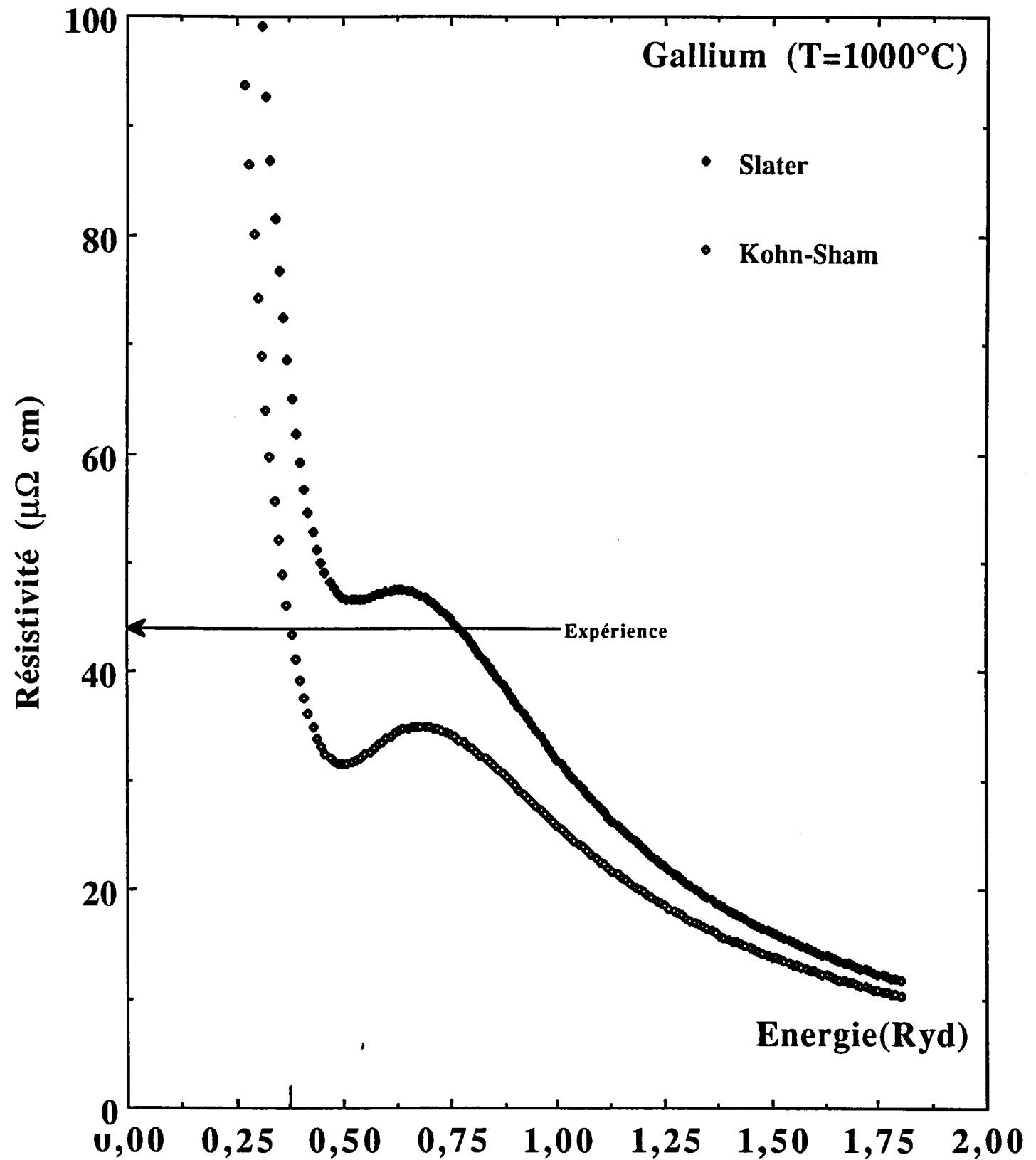


Figure 3.8: Résistivité du gallium liquide en fonction de l'énergie.

3.3.3 La résistivité de l'aluminium liquide

La résistivité de l'aluminium liquide a été mesurée entre le point de fusion et $1050^{\circ}C$. Elle est reportée sur la figure 3.9 et comparée aux résultats d'autres auteurs. Nos mesures sont en dessous de celles de Mayoufi [20], l'écart est de 3%. Les résultats de Matuyama [39] sont à plus de 6,4% que les nôtres et 0,2% de plus que Rov do [40]. Roll et Motz [37], avec une méthode sans électrodes, obtiennent des valeurs qui se situent au-dessus des nôtres de 4% à $1000^{\circ}C$. D'autres mesures sans électrodes ont été effectuées par Keita et al. [41], leurs valeurs sont inférieures aux nôtres de 3,5%. Nos résultats expérimentaux à $T = 1050^{\circ}C$ ainsi que ceux calculés à partir de la matrice t , avec deux types d'échanges (Slater et Kohn-Sham), sont reportés sur le tableau 3.3.

A $T = 1050^{\circ}C$, nous trouvons pour l'aluminium pur avec l'échange de Slater, une valeur de $\rho_{Al}^S = 21,478 \mu\Omega cm$ et une résistivité de l'ordre de $\rho_{Al}^{KS} = 28,338 \mu\Omega cm$ avec l'échange de Kohn-Sham alors que celle mesurée expérimentalement est $\rho_{Al}^{exp} = 29,664 \mu\Omega cm$. Aucun de ces deux échanges n'explique la valeur positive du coefficient de

Al	N_c	E_F (Ryd)	$\eta_0(E_F)$ (rd)	$\eta_1(E_F)$ (rd)	$\eta_2(E_F)$ (rd)	ρ^{cal} ($\mu\Omega cm$)	ρ^{exp} ($\mu\Omega cm$)
Slater	1,8991	0,5581	0,3919	0,3755	0,0421	28,33	29,66
Khon-Sham	2,1344	0,6033	0,2210	0,3021	0,0463	21,47	29,66

Tableau 3.3: Valeurs de différents paramètres permettant le calcul de la résistivité électrique de l'aluminium avec deux types d'échanges.

température de l'aluminium liquide ($(\frac{d\rho}{dT})^{exp} = 0,0156 \mu\Omega cm/^{\circ}C$). De plus les valeurs de N_c (proche de 2) ne sont pas voisines de celles couramment admises.

En ajustant l'énergie sur la résistivité expérimentale on trouve, comme on peut l'observer

sur la figure 3.10, trois valeurs d'énergie. De la même manière que pour le zinc, nous avons calculé à deux températures différentes la résistivité $\rho(E)$. Seule la solution $E_F = 0,8242 \text{ Ryd}$ soit $N_c = 3,3782$ est raisonnable avec l'échange de Slater. Avec l'échange de Kohn-Sham on trouve une seule énergie possible $E_F = 0,1689 \text{ Ryd}$ et $N_c = 0,3135$ qui ne sont pas physiques. La seule correction raisonnable que nous pouvons apporter à l'énergie de Fermi et au nombre d'électrons de conduction effectif N_c calculés par l'approche d'Esposito [32] est:

$$E_F = (E_F)^S + (\Delta E_F)^S = 0,5581 + 0,266 = 0,8241$$

$$N_c = (N_c)^S + (\Delta N_c)^S = 1,8991 + 1,479 = 3,3781$$

Nous remarquons que les corrections ΔE_F et ΔN_c sont plus importantes pour l'aluminium que pour le zinc et le gallium. La valeur de N_c obtenue (3,37) semble très raisonnable.

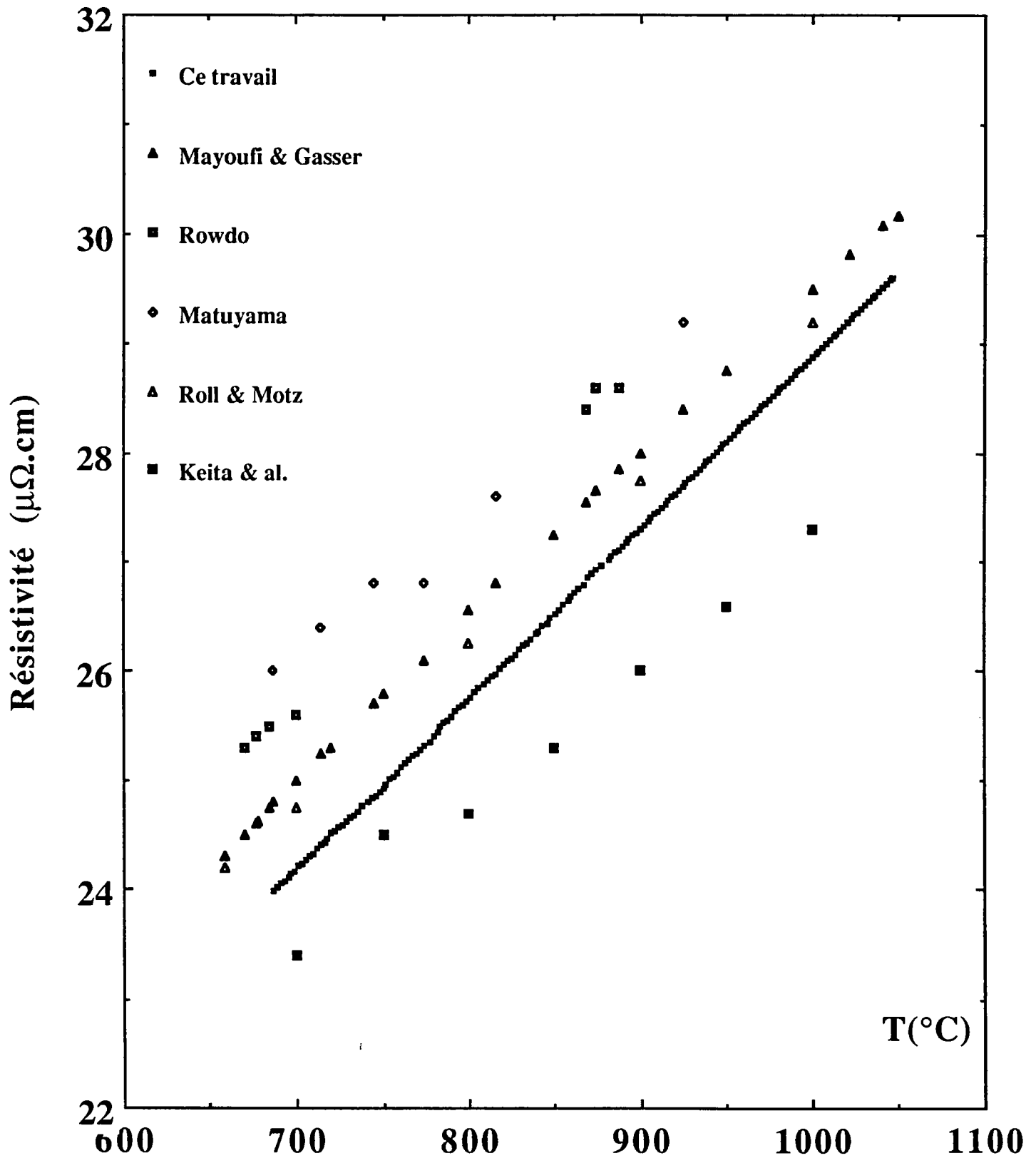


Figure 3.9: Résistivité de l'aluminium pur en fonction de la température.

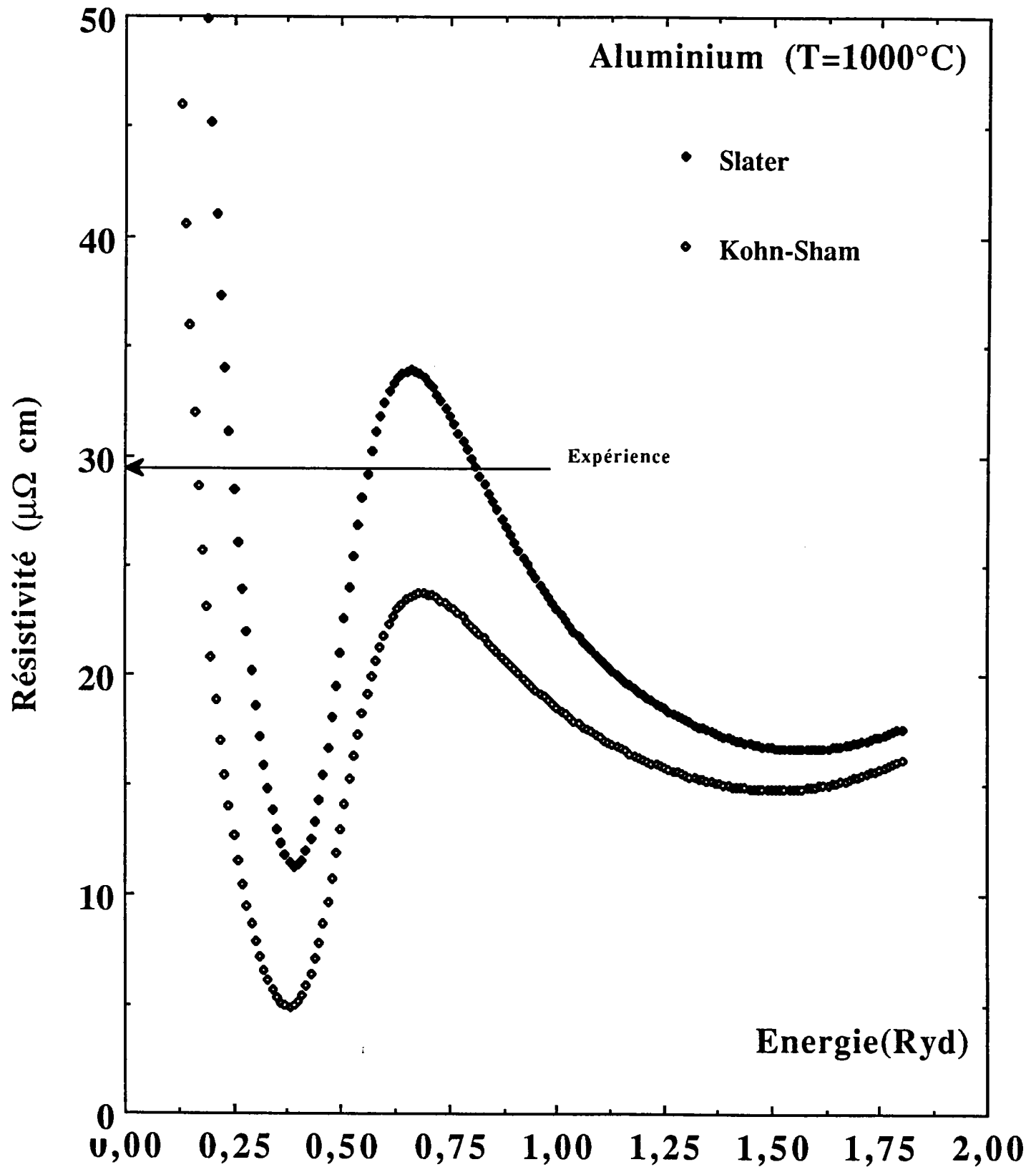


Figure 3.10: Résistivité de l'aluminium liquide en fonction de l'énergie.

3.3.4 La résistivité du manganèse liquide

D'après Tatsuya et al. [42] la résistivité électrique du manganèse pur à $1260^{\circ}C$ est de l'ordre de $200 \mu\Omega cm$, son coefficient de température est de $0,022 \mu\Omega cm/^{\circ}C$. Nous avons calculé la résistivité du manganèse en utilisant des procédures identiques à celles utilisées pour les autres corps purs (*Zn*, *Ga* et *Al*). Les résultats expérimentaux à $T = 1260^{\circ}C$ ainsi que ceux calculés à partir de la matrice t , avec deux types d'échanges (Slater et Kohn-Sham), sont reportés sur le tableau 3.4. Il existe dans la littérature une certaine ambiguïté sur la structure électronique qui doit être utilisée dans le cas du manganèse.

Mn	$3d^64s^1$ ($\alpha = 1$)	$3d^64s^1$ ($\alpha = 2/3$)	$3d^54s^2$ ($\alpha = 1$)	$3d^54s^2$ ($\alpha = 2/3$)
E_F	0,6215	0,8018	0,4184	0,6527
N_c	1,7743	2,5998	0,9799	1,9094
ρ^{cal}	1612	638,3	842,2	1384
ρ^{exp}	200	200	200	200
$(\frac{d\rho}{dT})^{cal}$	-0,49	0,18	0,41	-0,21
$(\frac{d\rho}{dT})^{exp}$	0,022	0,022	0,022	0,022

Tableau 3.4: Valeurs de différents paramètres permettant le calcul de la résistivité électrique du manganèse pur.

Nous avons effectué les calculs dans les deux cas de figures de structure $3d^64s^1$ et de structure $3d^54s^2$. On constate, quelque soit la structure électronique du manganèse et la nature de l'échange, que la résistivité calculée est toujours trop élevée. Ceci est dû au fait que l'énergie de Fermi est située au voisinage de la résonance (voir figures 3.11 et 3.12). Nous avons ajusté l'énergie de Fermi sur la résistivité expérimentale. Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau 3.5.

Mn	$3d^64s^1$ ($\alpha = 1$)	$3d^64s^1$ ($\alpha = 2/3$)	$3d^54s^2$ ($\alpha = 1$)	$3d^54s^2$ ($\alpha = 2/3$)
E_F	0,7530	0,9191	0,5337	0,7811
N_c	2,3662	3,1906	1,4119	2,4997

Tableau 3.5: Valeurs de différents paramètres obtenus en ajustant l'énergie de façon à ce que la résistivité électrique calculée soit égale celle de l'expérience.

Les corrections apportées à l'énergie de Fermi et au nombre d'électrons de conduction effectif N_c calculés par l'approche d'Esposito [32] sont:

pour la structure $3d^64s^1$

$$E_F = (E_F)^S + (\Delta E_F)^S = 0,6215 + 0,130 = 0,7530$$

$$N_c = (N_c)^S + (\Delta N_c)^S = 1,7743 + 0,590 = 2,3662$$

et

$$E_F = (E_F)^{KS} + (\Delta E_F)^{KS} = 0,8018 + 0,120 = 0,9191$$

$$N_c = (N_c)^{KS} + (\Delta N_c)^{KS} = 2,5998 + 0,590 = 3,1906$$

pour la structure $3d^54s^2$

$$E_F = (E_F)^S + (\Delta E_F)^S = 0,4184 + 0,120 = 0,5337$$

$$N_c = (N_c)^S + (\Delta N_c)^S = 0,9799 + 0,430 = 1,4119$$

et

$$E_F = (E_F)^{KS} + (\Delta E_F)^{KS} = 0,6527 + 0,130 = 0,7811$$

$$N_c = (N_c)^{KS} + (\Delta N_c)^{KS} = 1,9094 + 0,590 = 2,4997$$

On peut remarquer que le nombre N_c varie entre 1,41 et 3,19. Nous discuterons ces valeurs plus loin.

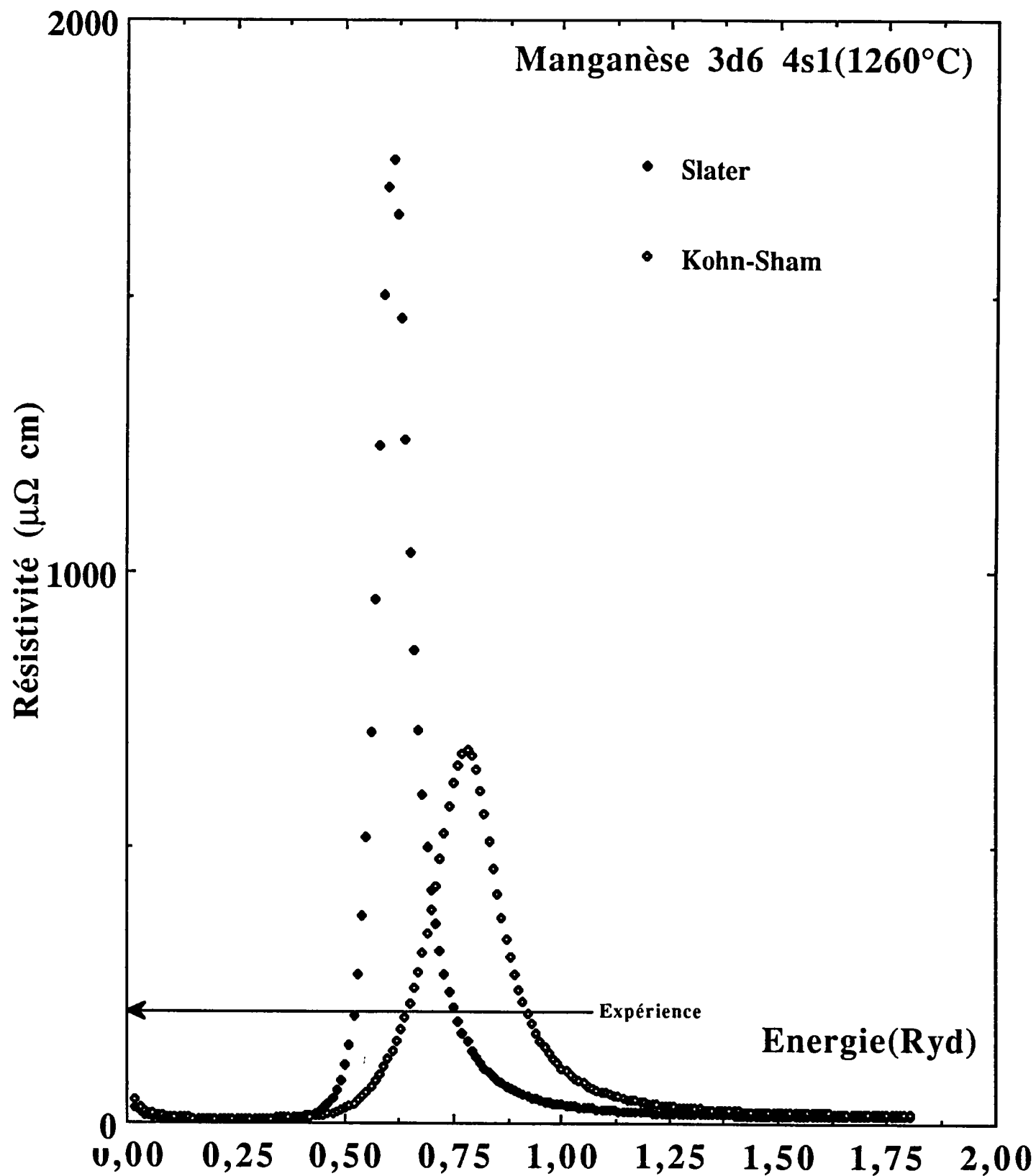


Figure 3.11: Résistivité du manganèse ($3d^6 4s^1$) liquide en fonction de l'énergie.

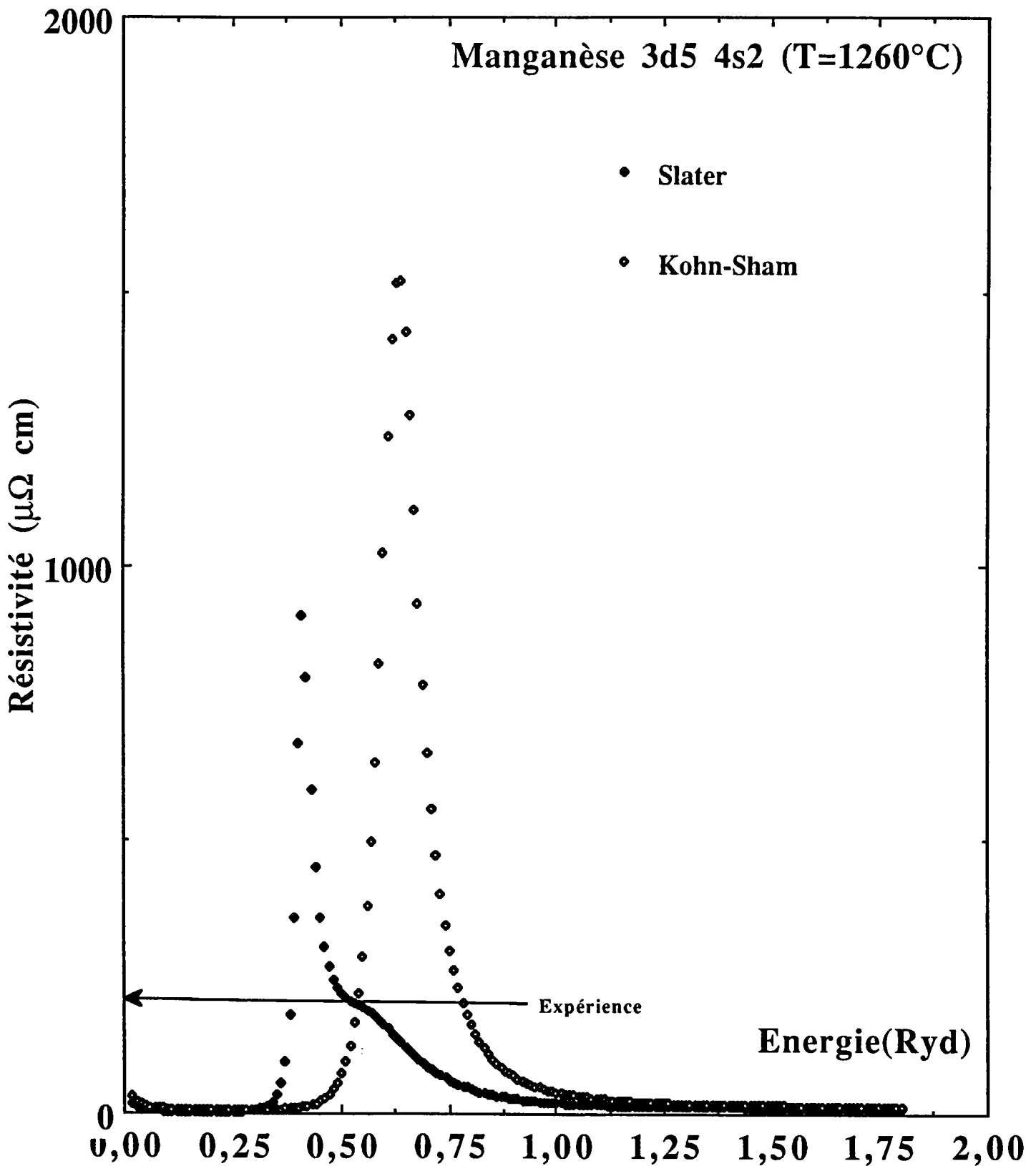


Figure 3.12: Résistivité du manganèse ($3d^5 4s^2$) liquide en fonction de l'énergie.

3.4 L'ALLIAGE MANGANESE-GALLIUM

3.4.1 Résultats expérimentaux

La résistivité électrique des alliages Ga_xMn_{1-x} a été mesurée en utilisant des cellules en silice classiques décrites dans le chapitre 3 depuis le gallium pur jusqu'à 70% atomique de manganèse. Ces mesures ont été faites du liquidus (voir annexe 3) à $1200^{\circ}C$.

Nous avons représenté sur la figure 3.13 la résistivité des alliages Ga_xMn_{1-x} en variant x de 1 jusqu'à 0,3. Il apparaît clairement que la résistivité du gallium croît linéairement avec la température. L'alliage $Ga_{0,95}Mn_{0,05}$ garde un coefficient de température de la résistivité (C. T. R.) positif mais devient fortement non linéaire (concave). Un minimum apparaît à $700^{\circ}C$ pour la composition 10%at.Mn. Au dessus de cette composition la pente ne devient plus positive dans le domaine de température étudié. Un minimum du coefficient de température a été observé pour l'alliage $Ga_{0,4}Mn_{0,6}$ sans que la résistivité présente d'anomalies dans la gamme de concentration étudiée.

Les résistivités expérimentales ont été ajustées par des polynômes qui donnent le meilleur de degré coefficient de corrélation (1,000). Les coefficients de ces polynômes sont donnés dans le tableau 3.6.

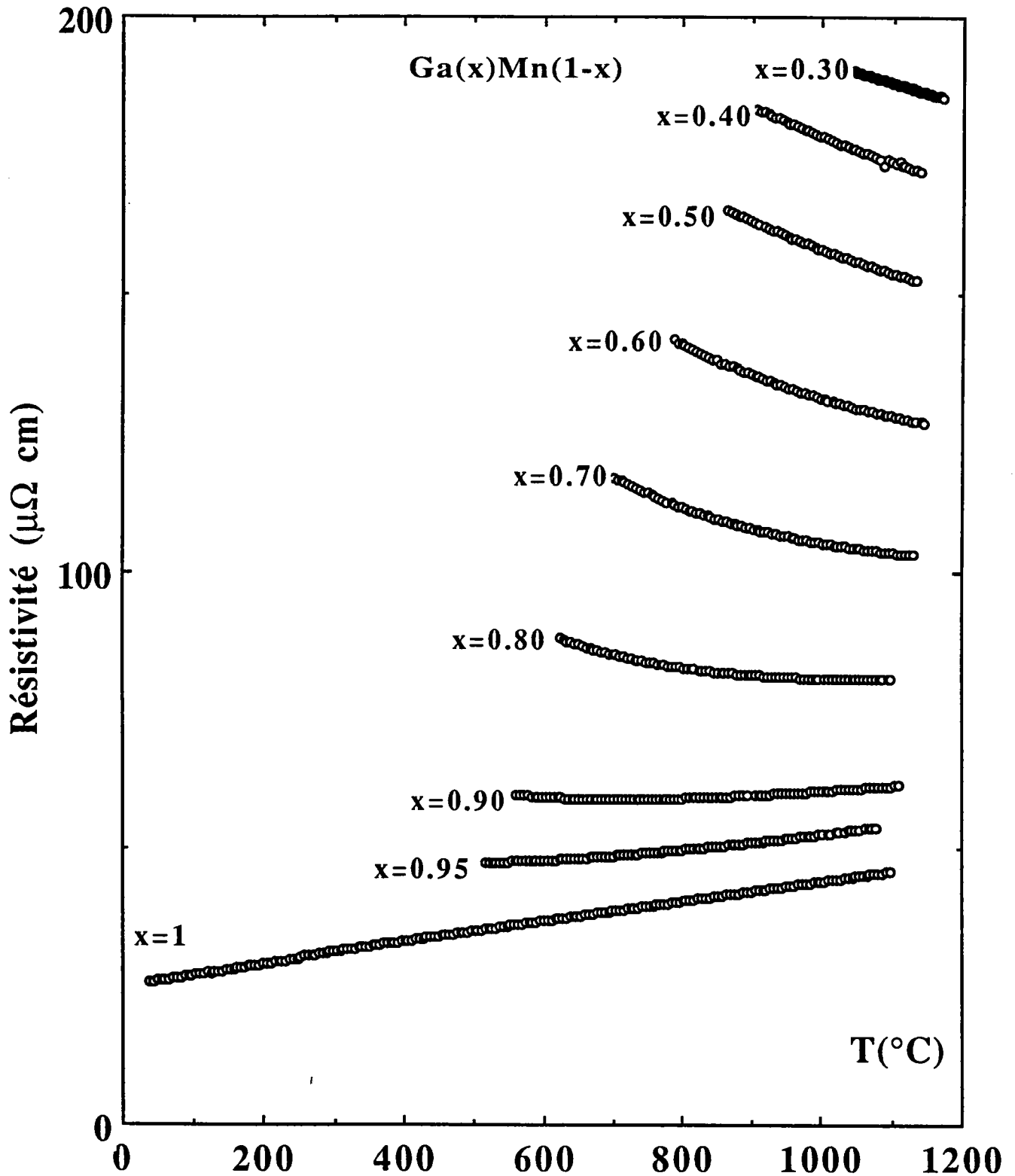


Figure 3.13: Résistivité électrique des alliages gallium-manganèse en fonction de la température.

x_{Ga}	a_0 ($\mu\Omega cm$)	$a_1 \cdot 10^1$ ($\mu\Omega cm^0 C^{-1}$)	$a_2 \cdot 10^4$ ($\mu\Omega cm^0 C^{-2}$)	$a_3 \cdot 10^8$ ($\mu\Omega cm^0 C^{-3}$)
1,0	25,7710	0,19018	-0,00987	-0,026893
0,95	51,9890	-0,23851	0,33525	-0,92080
0,90	81,4330	-0,76246	0,80407	-2,05316
0,80	163,440	-2,2270	2,00540	-6,06450
0,70	243,680	-3,3454	2,74460	-7,8419
0,60	222,630	-1,4979	0,63406	-0,49319
0,50	259,530	-1,6276	0,73695	-1,13440
0,40	107,270	3,3503	-4,06110	14,2340
0,30	182,250	0,9789	-1,3365	4,18360

Tableau 3.6: Valeurs des coefficients des pôlynomes ajustant les résistivités expérimentales.

3.4.2 Comparaison avec la théorie

La résistivité électrique des alliages $Ga - Mn$ a été calculée pour différentes structures électroniques du manganèse ($3d^6 4s^1$ et $3d^5 4s^2$). Deux traitements d'échange ont été pris en considération: l'un est celui de Slater, l'autre celui de Kohn-Sham.

Les calculs ont été effectués en utilisant la formule de Faber-Ziman [24]. Nous avons reporté sur les différentes figures 3.14 à 3.17 les résistivités calculées et comparées à l'expérience soient:

- avec l'approche d'Esposito, en conservant les déphasages constants en fonction de

la concentration (c.à.d en prenant les déphasages des corps purs dans l'alliages) (les déphasages sont fonction de l'énergie de Fermi calculée pour l'alliage).

- avec l'approche d'Esposito, en tenant compte de la dépendance en concentration des déphasages.
- en ajustant les énergies de telle façon à obtenir la résistivité expérimentale des corps purs. Dans ce dernier cas, nos calculs sont effectués en faisant varier les déphasages avec la composition.

La discussion est délicate dans la mesure où nous n'avons pas pu mesurer la résistivité des alliages à 10 et 20% de gallium. Nous disposons de la résistivité du manganèse pur mesurée par Tatsuya et al. [36]. Si nous comparions uniquement nos calculs avec nos mesures entre le gallium pur et 70% atomique de manganèse, nous concluons que l'approche d'Esposito avec l'échange de Slater et la structure électronique $3d^6 4s^1$ ou $3d^5 4s^2$ en tenant compte en plus de la dépendance en énergie des déphasages donnerait les résultats les plus proches de nos mesures. Cependant, comme on a pu le constater sur le tableau 3.2, la résistivité du manganèse pur calculée dans ces conditions, est sensiblement plus importante (1612 et $842 \mu\Omega.cm$) que la valeur mesurée ($\approx 200 \mu\Omega.cm$). Par ailleurs, il est peu probable que les mesures qui nous manquent à 80 et 90% atomique de manganèse correspondent à un maximum marqué de la résistivité.

Nous avons introduit au §3.3 une correction d'énergie permettant d'ajuster l'énergie de Fermi de manière à obtenir la résistivité expérimentale de corps purs. Nous l'avons testée pour les deux types d'échange et les deux structures électroniques envisagées. On obtient un nombre N_c d'électrons de conduction effectif variant entre 1,41 et 3,19. Des expériences antérieures sur les coefficients de température de la résistivité d'alliages de manganèse (§3.3.4) conduisent à penser que le nombre N_c devrait être voisin de 2. Ceci peut (peut être paradoxalement) être obtenu avec la structure $3d^6 4s^1$ avec $\alpha = 1$ ($N_c = 2,37$) et avec la structure $3d^5 4s^2$ et $\alpha = 1$ ($N_c = 1,41$) ou éventuellement avec la structure $3d^5 4s^2$ et $\alpha = 2/3$ ($N_c = 2,50$). Avec le premier calcul ($3d^6 4s^1, \alpha = 1$) on obti-

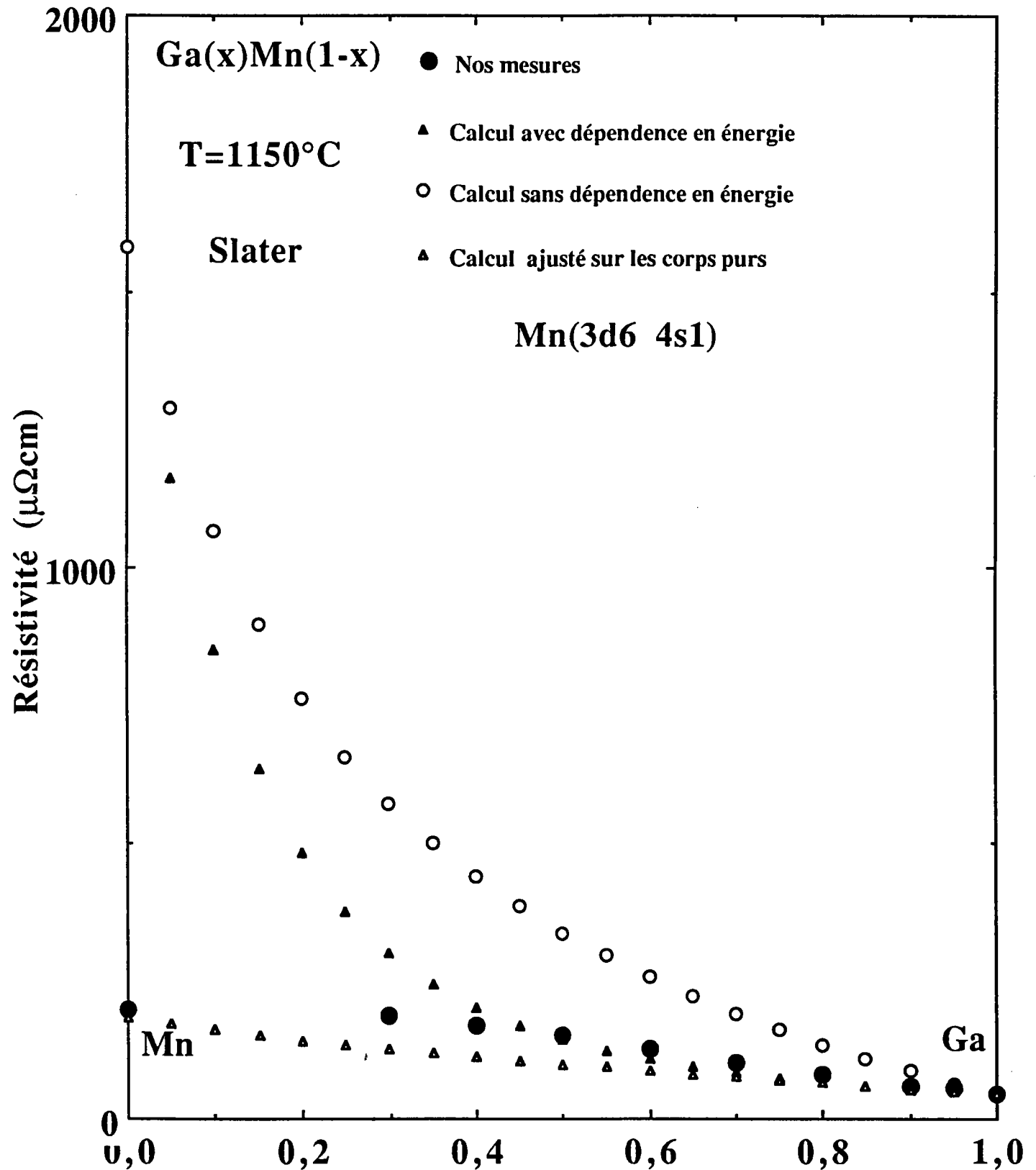


Figure 3.14: Résistivité des alliages liquides gallium-manganèse ($3d^6 4s^1$) avec $\alpha = 1$ en fonction de la concentration en gallium.

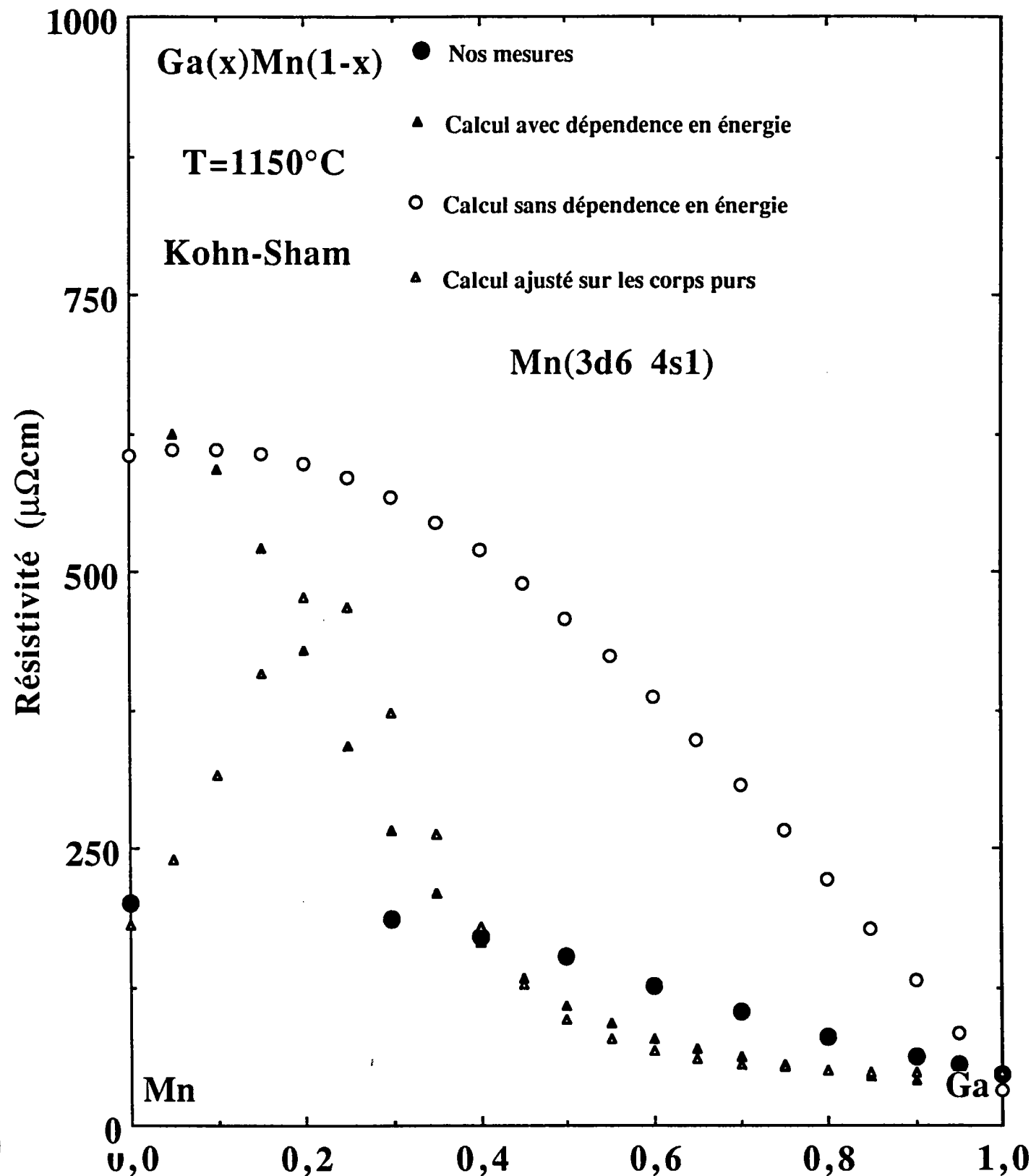


Figure 3.15: Résistivité des alliages liquides gallium-manganèse ($3d^6 4s^1$) avec $\alpha = 2/3$ en fonction de la concentration en gallium.

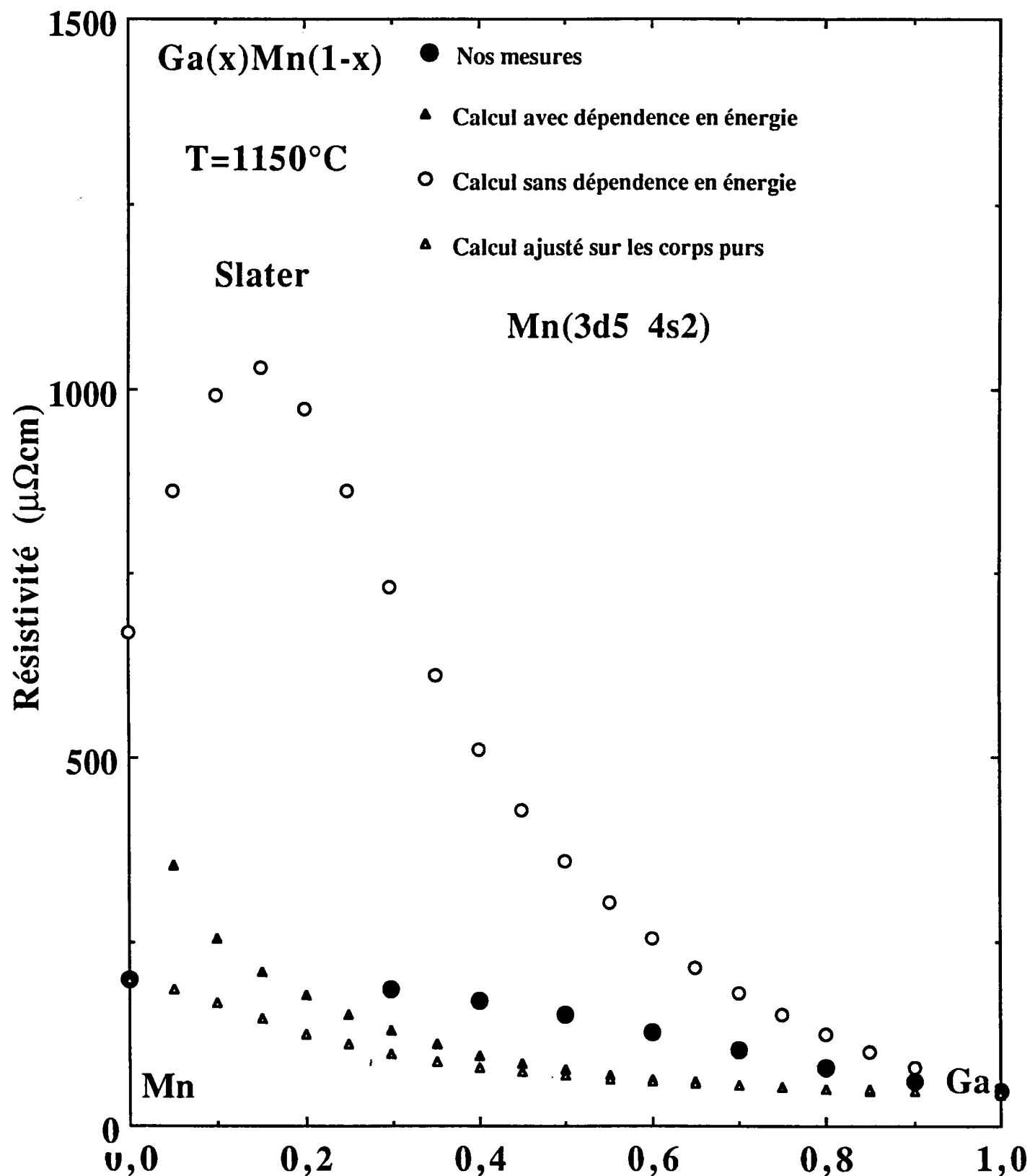


Figure 3.16: Résistivité des alliages liquides gallium-manganèse ($3d^5 4s^2$) avec $\alpha = 1$ en fonction de la concentration en gallium.

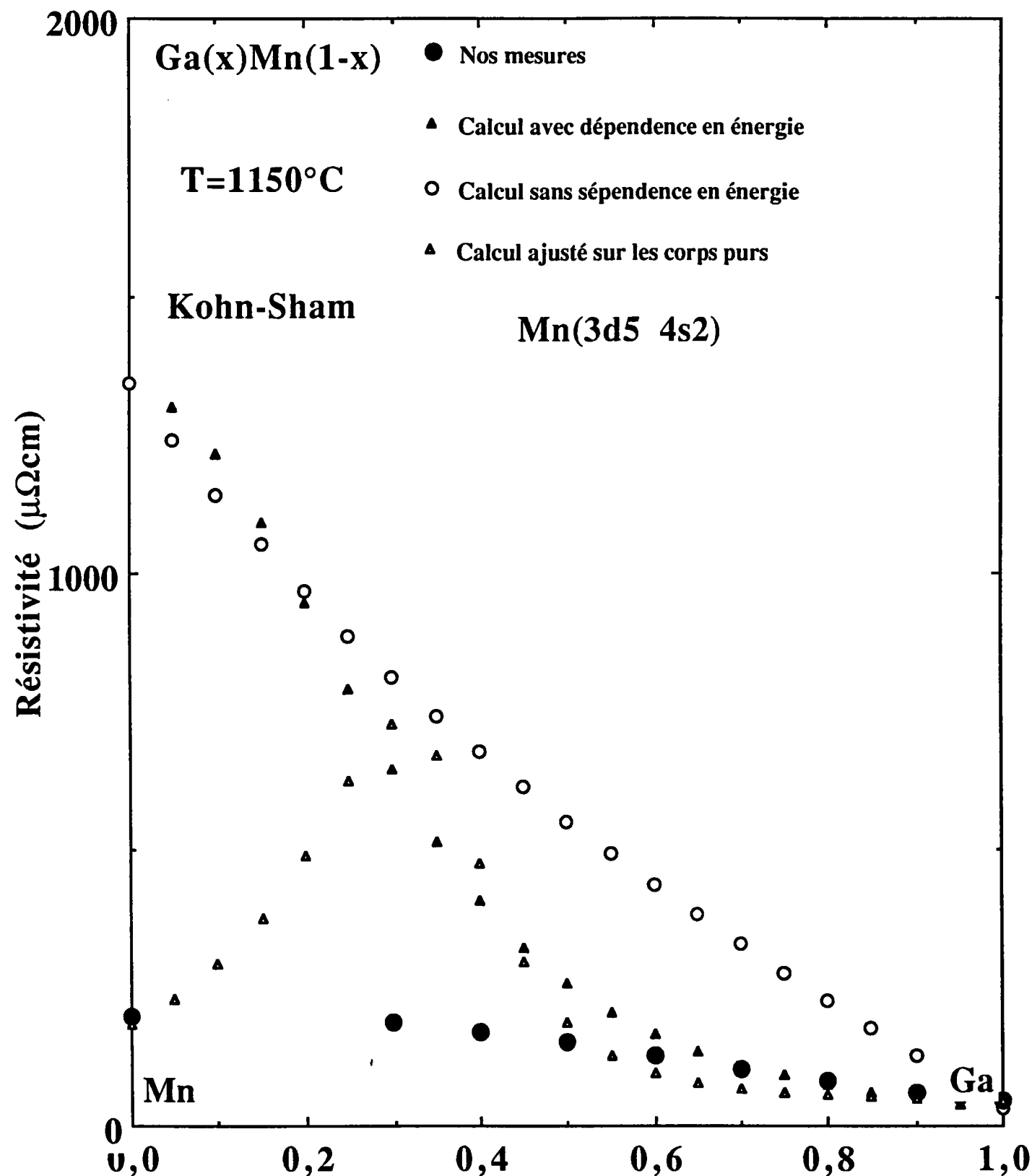


Figure 3.17: Résistivité des alliages liquides gallium-manganèse ($3d^5 4s^2$) avec $\alpha = 2/3$ en fonction de la concentration en gallium.

ent une résistivité relativement proche (moins de $40\mu\Omega.cm$) de la résistivité expérimentale quelque soit la concentration. Avec la deuxième configuration ($3d^54s^2$, $\alpha = 1$) l'écart est plus important ($\approx 90\mu\Omega.cm$). Avec la troisième configuration, ($3d^54s^2$, $\alpha = 2/3$) la résistivité calculée passe par un maximum de l'ordre de $700\mu\Omega.cm$ à 70% atomique de manganèse, ce qui n'est absolument pas conforme à l'expérience. Cette configuration doit être éliminée.

La discussion peut également avoir lieu à propos du coefficient de température de la résistivité. Nous avons représenté sur les figures 3.18 à 3.21 les C. T. R. en fonction de la concentration. Nous discuterons essentiellement la courbe pour laquelle les valeurs ont été ajustées sur celles des corps purs.

Dans tous les cas le C. T. R. obtenu avec l'échange de Kohn-Sham conduit à un C. T. R. négatif entre 30% ($3d^64s^1$) et 40% at. ($3d^54s^2$) de gallium puis à un C. T. R. positif entre 15% ($3d^64s^1$) et 25% at. ($3d^54s^2$) de gallium. Les C. T. R. calculés sont environ dix fois trop important. Avec l'échange de Slater les résultats sont plus satisfaisants. L'écart entre l'expérience et le calcul est réduit de manière très importante. La structure $3d^64s^1$ conduit à un C. T. R. positif dans tous l'intervalle de concentration, présentant un maximum de $33n\Omega.cm/^\circ C$ à 20% at. de gallium. La structure $3d^54s^2$ au contraire conduit à un C. T. R. négatif de l'ordre de $-45n\Omega.cm/^\circ C$ à 10% at. de gallium alors que la valeur expérimentale est de l'ordre de $-40n\Omega.cm/^\circ C$ à 10% at. de gallium. D'après le C. T. R., c'est cette structure électronique qui conduit à la meilleure (moins mauvaise) interprétation de la résistivité de l'alliage *Ga-Mn*.

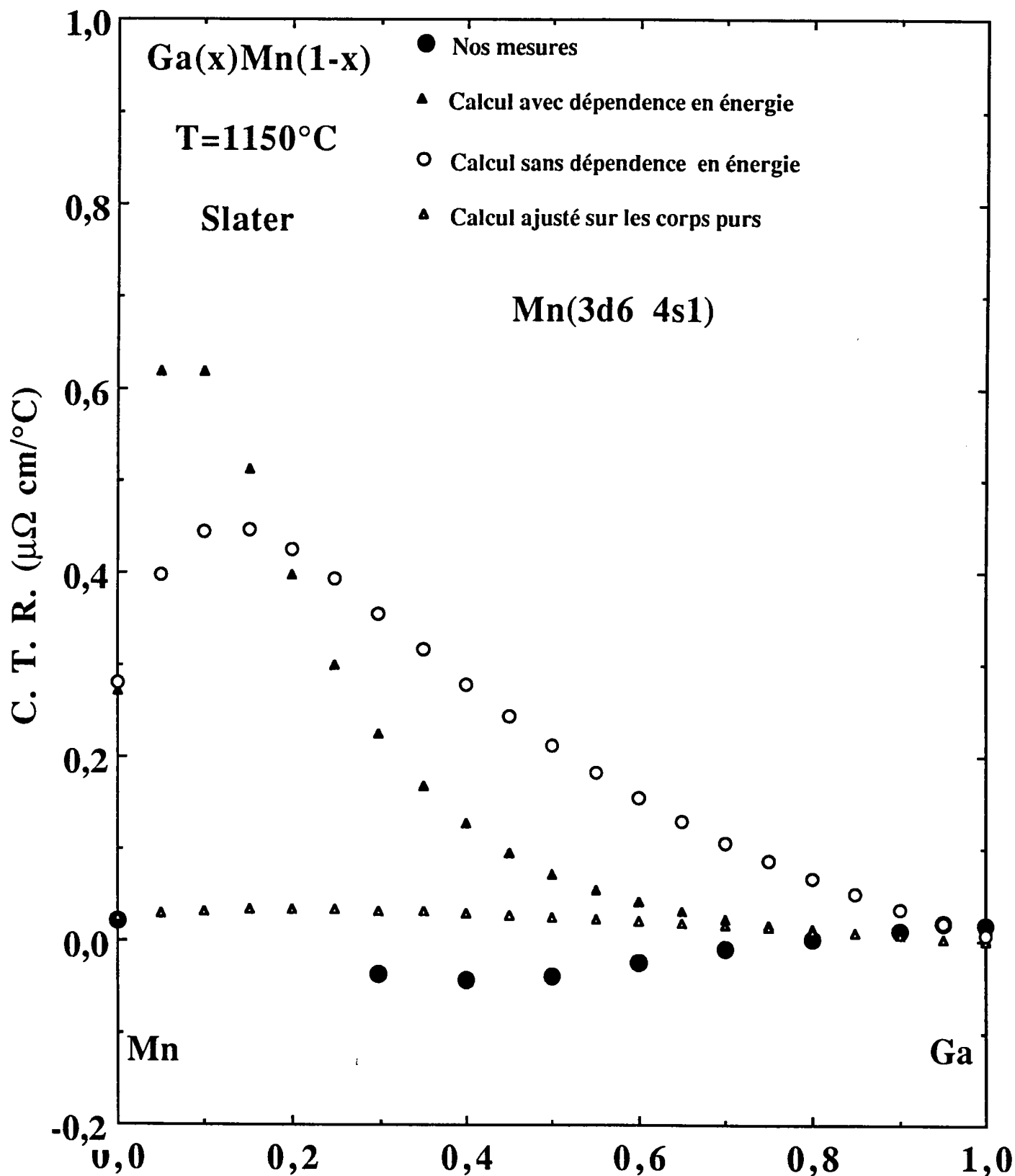


Figure 3.18: Coefficient de température de la résistivité des alliages liquides $\text{Ga} - \text{Mn} (3d^6 4s^1)$ avec $\alpha = 1$.

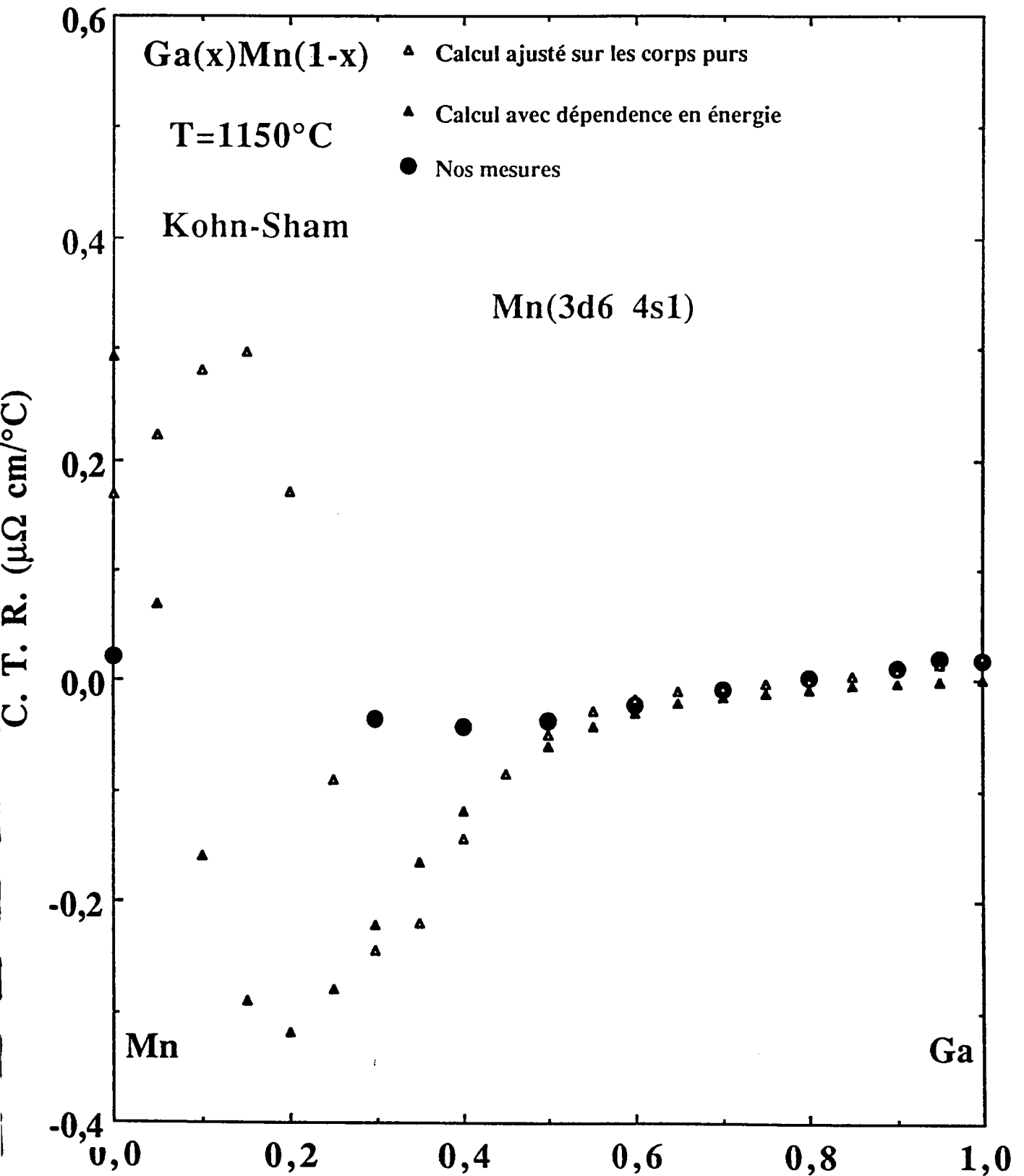


Figure 3.19: Coefficient de température de la résistivité des alliages liquides Ga - Mn ($3d^6 4s^1$) avec $\alpha = 2/3$.

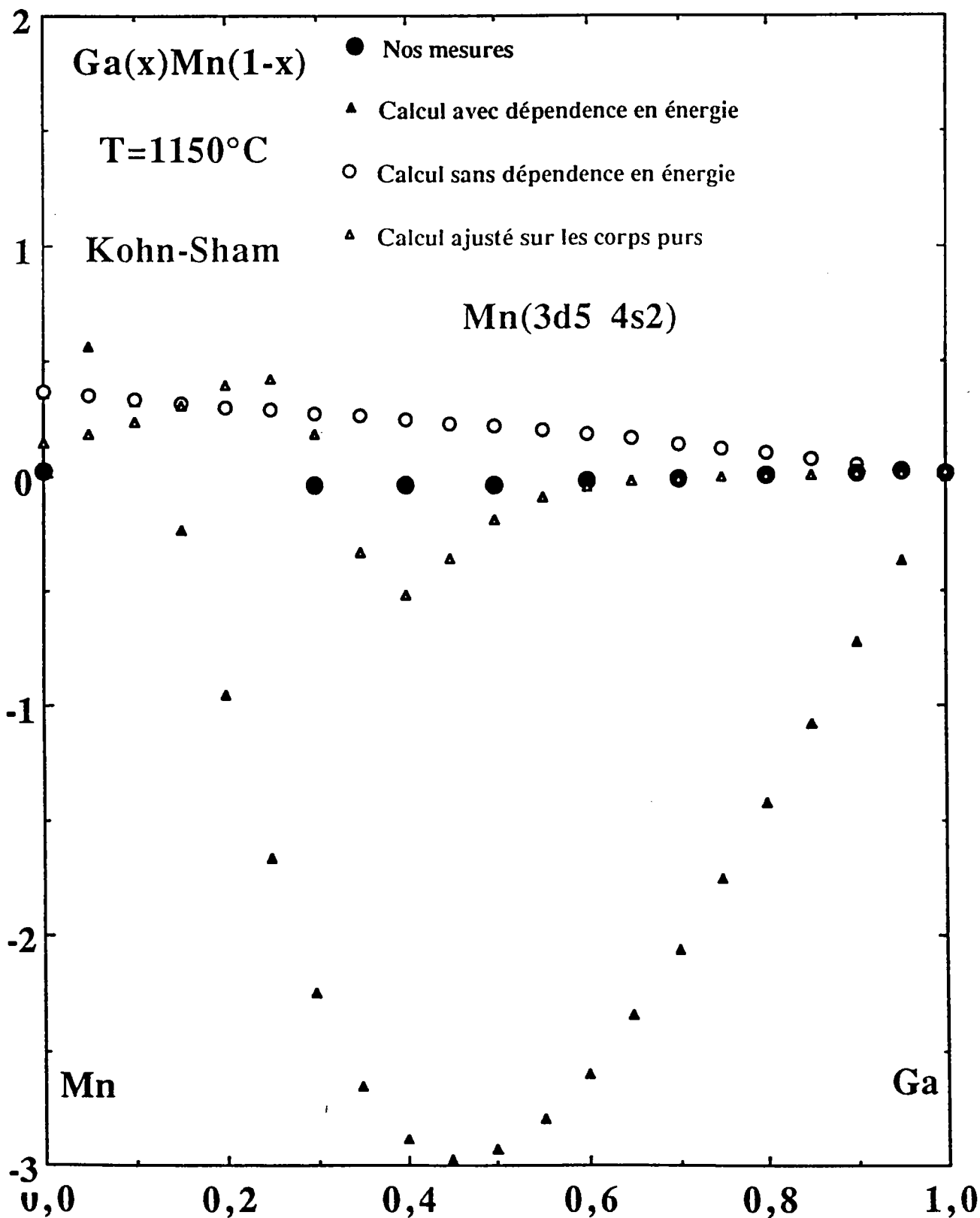


Figure 3.21: Coefficient de température de la résistivité des alliages liquides $\text{Ga} - \text{Mn} (3d^5 4s^2)$ avec $\alpha = 2/3$.

3.5 L'ALLIAGE MANGANÈSE-ALUMINIUM

3.5.1 Résultats expérimentaux

Compte tenu de la réactivité de l'aluminium avec la silice, il n'est pas possible d'étudier les alliages à base d'aluminium dans des cellules en quartz. Pour cette raison nous avons fait appel à une technologie alumine. La cellule utilisée est celle en tube en U dont les détails sont indiqués dans le chapitre 3.

La température limite de l'enceinte en acier réfractaire (1100°C) nous restreint à l'exploitation de la partie du diagramme de phase du système $\text{Al} - \text{Mn}$ comprise entre 0 et 20% *at.* de manganèse (voir annexe 3). Il convient de remarquer que ce domaine de concentration contient la composition $\text{Al}_{0,86}\text{Mn}_{0,14}$ qui est un quasicristal à l'état solide.

Avec cette technique le mélange se fait essentiellement par diffusion. Il est nécessaire de s'assurer de l'homogénéité de l'alliage étudié. La résistivité des alliages $\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x}$ a été mesurée en montée et en descente de température plusieurs fois pour chaque composition. Seules ont été retenues les valeurs qui coïncident et ne varient pas dans le temps.

Avec cette expérience nous avons du utiliser du vide secondaire. Nous nous sommes servis d'une pompe secondaire à grand débit qui nous a permis d'avoir un vide poussé de l'ordre de 10^{-7} Torr.

Les premières mesures étaient consacrées à l'aluminium pur. Les résultats obtenus sont très proches de ceux mesurés par Mayoufi [20]. Dans le domaine de température exploité, le rajout du manganèse pur, pour modifier la composition s'est avéré impossible à cause de son point de fusion élevé ($T_f = 1252^{\circ}\text{C}$) qui l'empêche de s'allier à l'aluminium.

Nous avons repris la manipulation en commençant par mesurer la résistivité de l'alliage $\text{Al}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}$. Les autres alliages ont été obtenus en ajoutant de l'aluminium.

L'alliage a été préparé à partir du manganèse très pur, obtenu par distillation à une

température de l'ordre de $1400^{\circ}C$ en utilisant le four pyrox. Le manganèse récupéré sur les parois de l'enceinte en alumine est très pur car sa tension de vapeur est grande par rapport à celle de l'oxyde de manganèse qui reste au fond du creuset.

Sur la figure 3.22, nous reportons nos mesures de résistivité $\rho(T)$ de cinq alliages Al_xMn_{1-x} ($x = 0,88; 0,86; 0,84$ et $0,82; 0,80$). Nos mesures coïncident en montée et en descente. Le rajout de manganèse rend l'alliage plus résistif. Il passe de $28,88\mu\Omega cm$ pour l'aluminium pur à $123,4\mu\Omega cm$ pour l'alliage $Al_{0,8}Mn_{0,2}$ à $1000^{\circ}C$. La pente change de signe à partir de concentrations faibles en manganèse et devient de plus en plus négative à mesure qu'on augmente la composition de manganèse.

Les valeurs expérimentales ont été ajustées à l'aide des polynômes dont le degré est celui qui donne un meilleur coefficient de corrélation qui égale à 1,000. Les coefficients de ces polynômes sont donnés dans le tableau 3.7.

x_{Al}	a_0 ($\mu\Omega cm$)	$a_1 \cdot 10^2$ ($\mu\Omega cm^{\circ}C^{-1}$)	$a_2 \cdot 10^5$ ($\mu\Omega cm^{\circ}C^{-2}$)
1,0	12,965	1,6151	-0,023521
0,88	160,610	-9,2354	2,1021
0,86	222,210	-16,996	4,6789
0,84	260,540	-22,186	6,8507
0,82	280,340	-23,493	6,8507
0,80	285,740	-23,143	6,9070

Tableau 3.5: Valeurs des coefficients des pôlynomes ajustant les résistivités expérimentales.

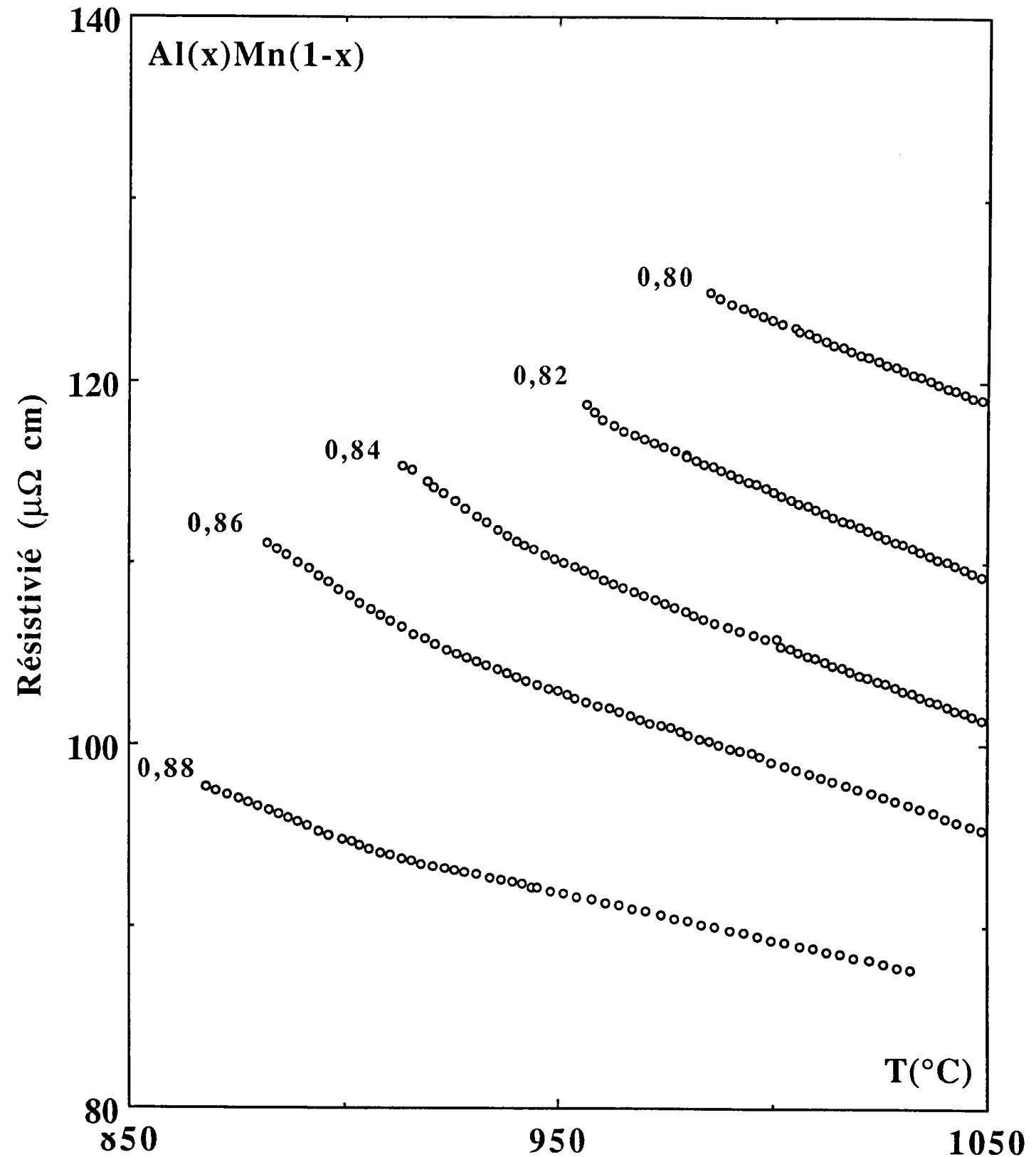


Figure 3.22: Résistivité électrique des alliages aluminium-manganèse en fonction de la température.

3.5.2 Comparaison avec la théorie

Nous avons représenté sur les figures 3.23 et 3.23 bis la résistivité de l'alliage en fonction de la concentration à 1050 °C. La figure 3.23 représente l'ensemble du diagramme de phase, il est à noter que seule la partie à gauche du trait vertical correspond à l'état liquide. Sur la figure 3.23 bis nous avons représenté la résistivité de la partie liquide de l'alliage sur une échelle dilatée. Comme dans le cas de l'alliage *Ga-Mn* la résistivité calculée de la partie riche en manganèse est largement surévaluée. Paradoxalement la courbe correspondante est en assez bon accord avec nos mesures entre 0 et 20% atomique de manganèse. Les courbes pour lesquelles l'énergie de Fermi a été ajustée sur les résistivités des corps purs sont beaucoup plus éloignées de la courbe expérimentale que dans le cas de l'alliage *Ga - Mn*. La résistivité expérimentale qui était de l'ordre de $80\mu\Omega.cm$ pour $Ga_{0.8}Mn_{0.2}$ est passée à $123\mu\Omega.cm$ pour $Al_{0.8}Mn_{0.2}$ alors que les résistivités du gallium et de l'aluminium sont quasiment identiques. Il semblerait que d'autres phénomènes interviennent, et que l'on puisse corrélérer cette augmentation de résistivité à la résistivité plus élevée des quasicristaux à l'état solide. Nous avons également représenté le C. T. R. sur les figures 3.25, 3.25 bis, 3.26 et 3.26 bis.

Le C. T. R. expérimental présente des valeurs anormalement négatives ($-90n\Omega.cm/^\circ C$) par rapport aux valeurs usuelles des métaux liquides ($\approx -50n\Omega.cm/^\circ C$). Les calculs suivant la méthode d'Esposito conduisent tous à des valeurs non physiques (minimum trop important : $-700n\Omega.cm/^\circ C$ par exemple, ou un coefficient de température trop élevé pour les alliages riche en manganèse ($1100n\Omega.cm/^\circ C$). Les résultats obtenus avec une énergie ajustée sur les valeurs des corps purs (échange de Slater uniquement), sans être très satisfaisants, ne conduisent pas à des valeurs non physiques. Cependant comme on peut le constater sur la figure 3.25 bis le C. T. R. calculé est éloigné de notre mesure. Il est probable, là encore, que ces compositions qui donnent lieu à des quasicristaux, se traduisent à l'état liquide par un C. T. R. plus négatif que pour des alliages usuels.

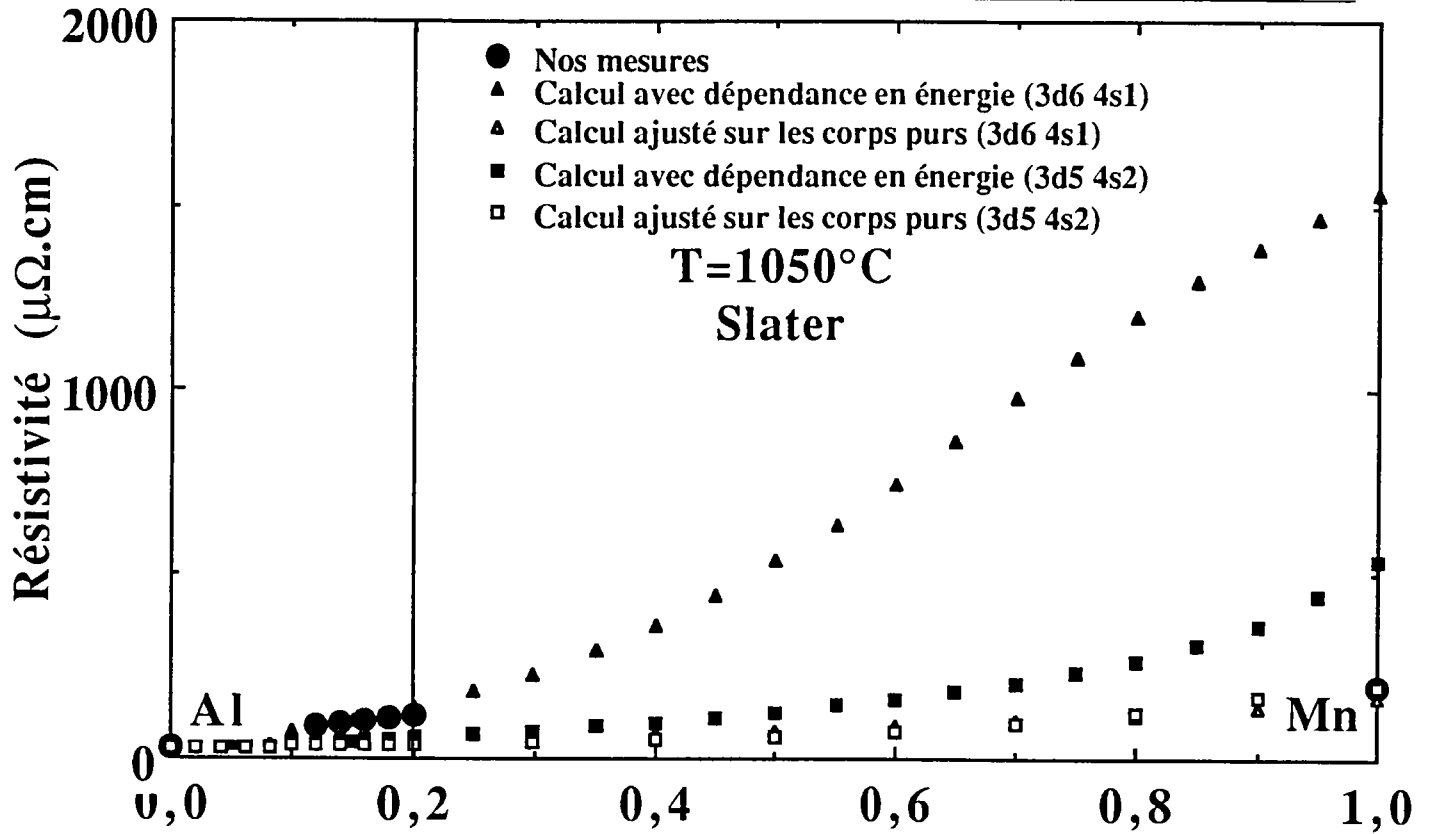


Figure 3.23: Résistivité des alliages liquides $Al-Mn$ avec les structures $3d^6 4s^1$ et $3d^5 4s^2$ et $\alpha = 1$ en fonction de la concentration en manganèse.

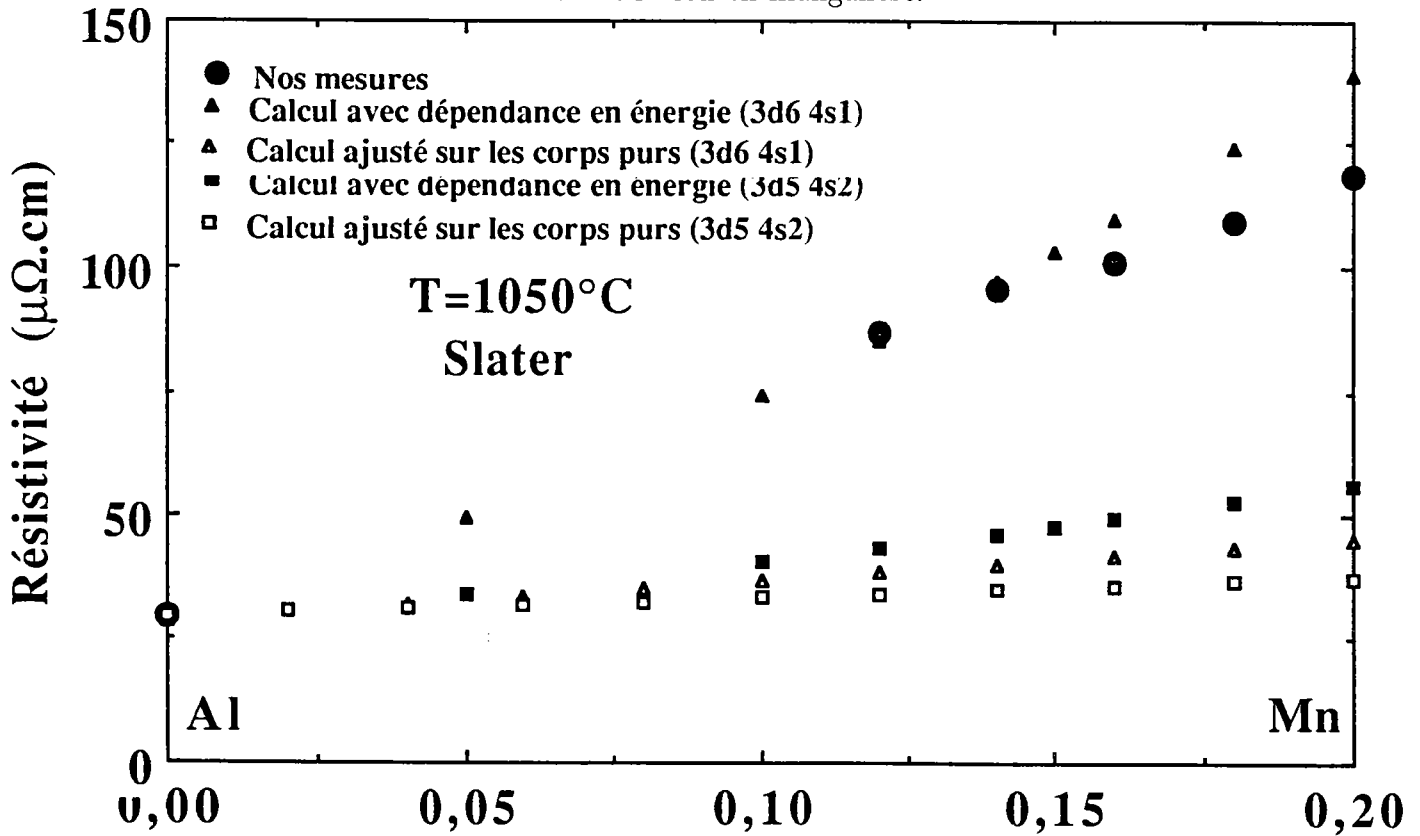


Figure 3.23 bis: Résultats de la résistivité des alliages liquides $Al-Mn$, représentés sur la figure 3.23, en échelle dilatée.

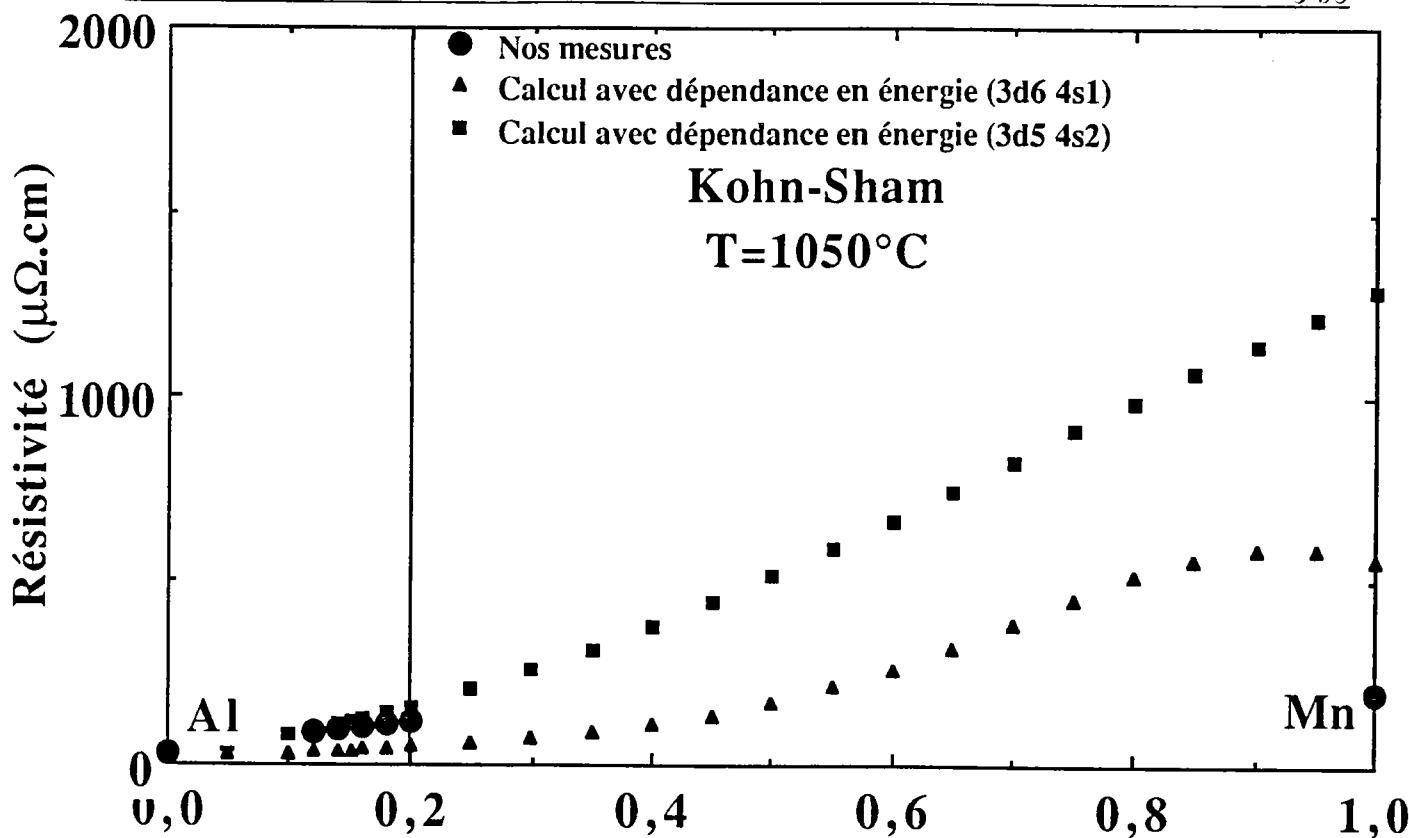


Figure 3.24: Résistivité des alliages liquides $Al-Mn$ avec les structures $3d^6 4s^1$ et $3d^5 4s^2$ et $\alpha = 2/3$ en fonction de la concentration en manganèse.

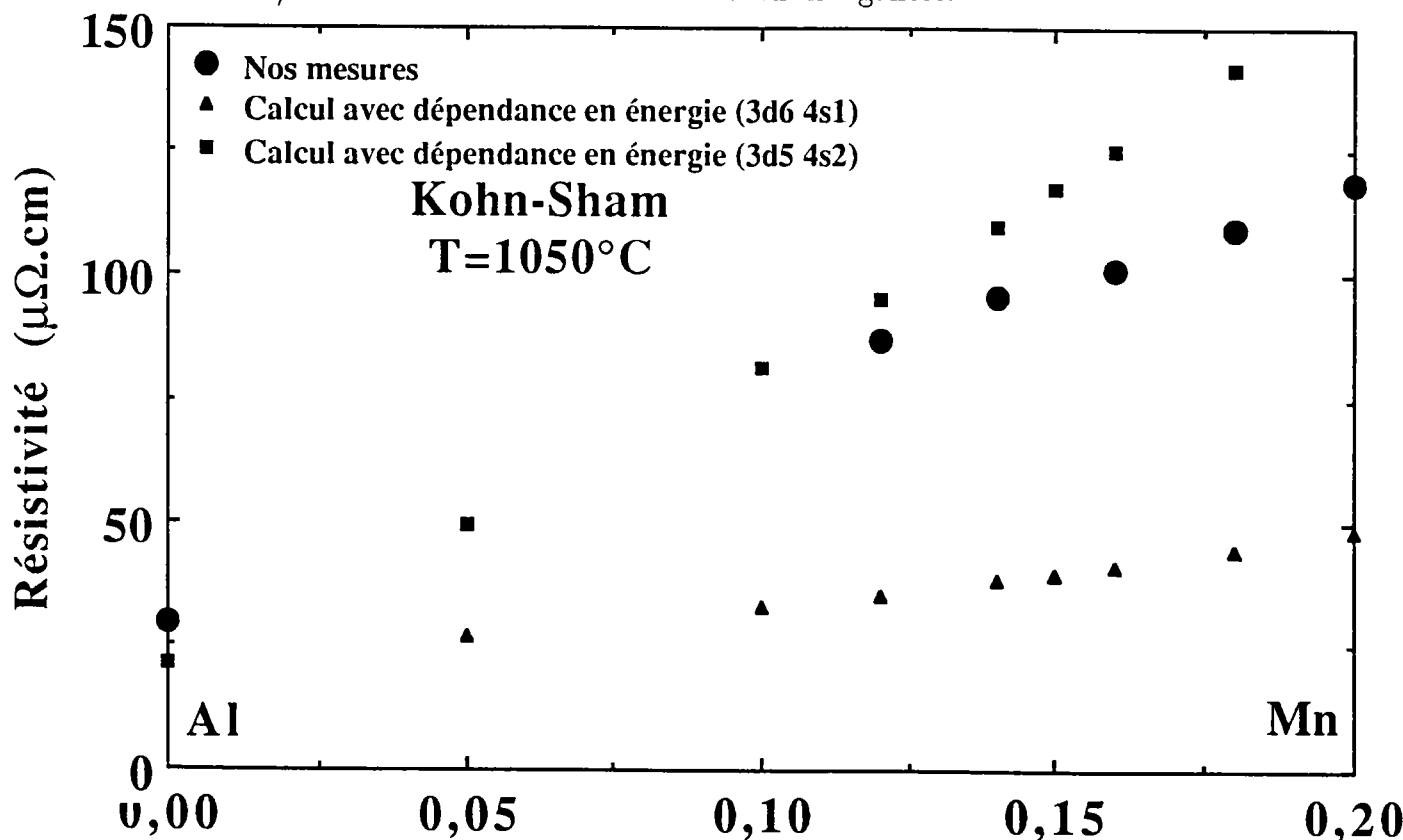


Figure 3.24 bis: Résultats de la résistivité des alliages liquides $Al-Mn$, représentés sur la figure 3.24, en échelle dilatée.

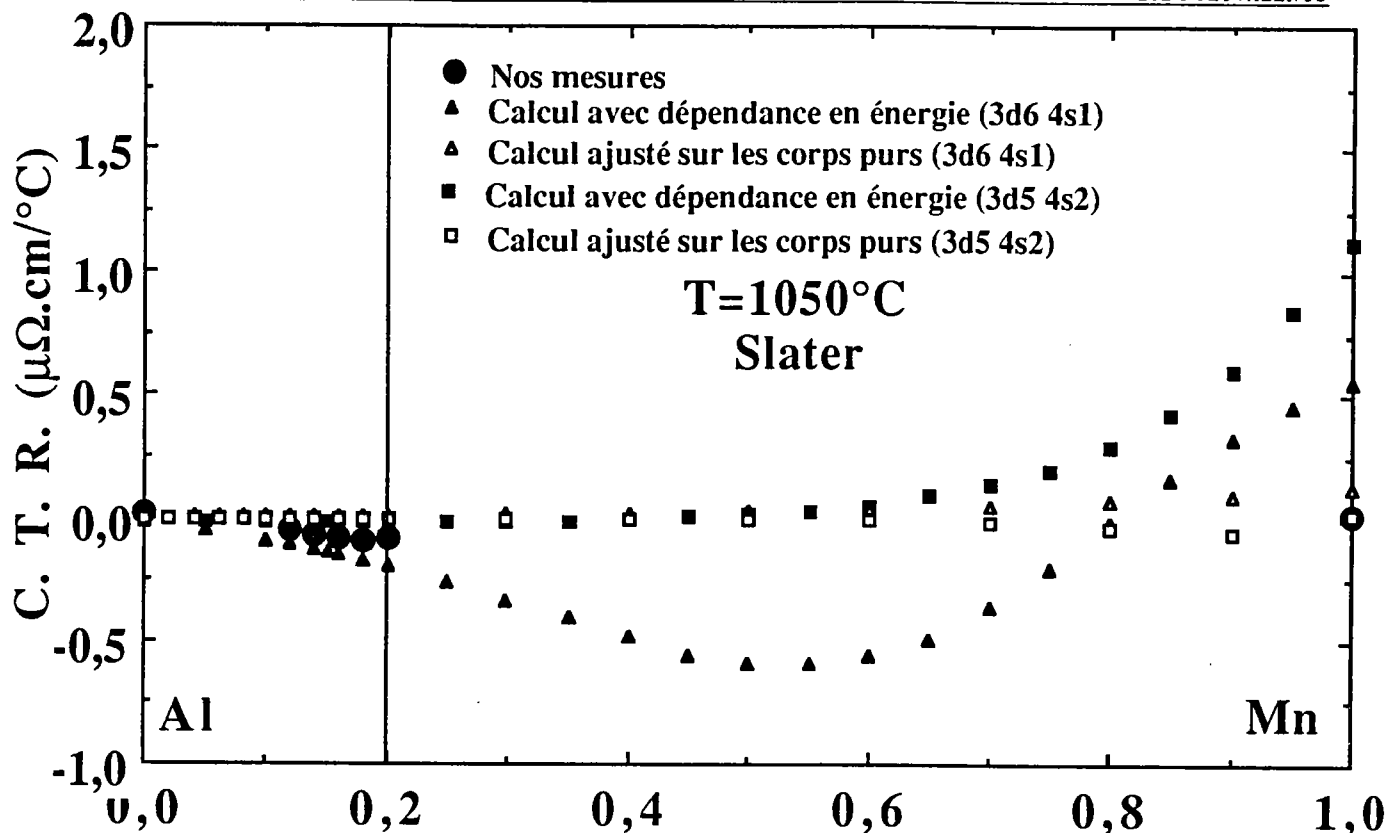


Figure 3.25: Coefficient de température de la résistivité des alliages liquides $Al - Mn$ avec $3d^6 4s^1$ et $3d^5 4s^2$ et $\alpha = 1$.

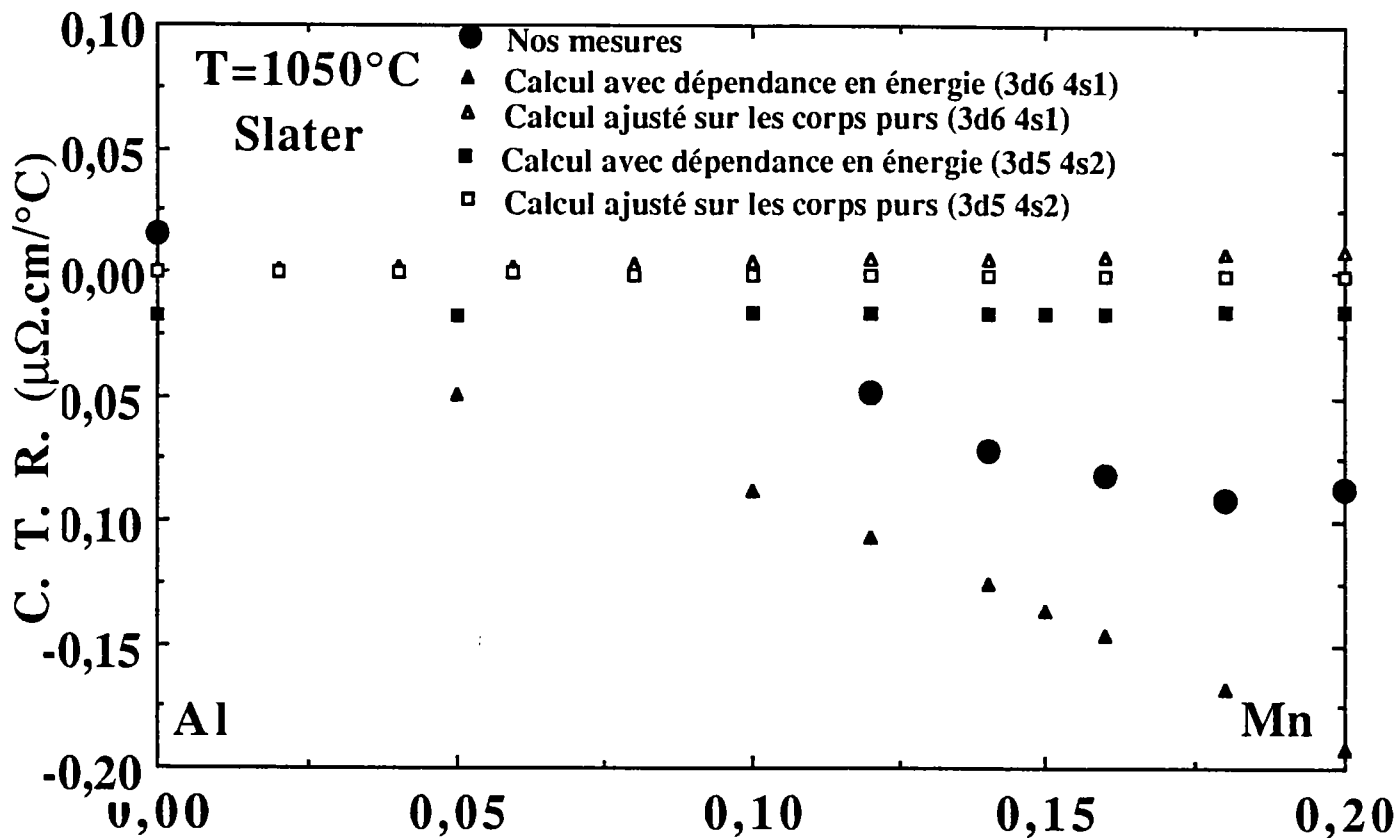


Figure 3.25 bis: Résultats du coefficient de température de la résistivité des alliages liquides $Al - Mn$, représentés sur la figure 3.25, en échelle dilatée.

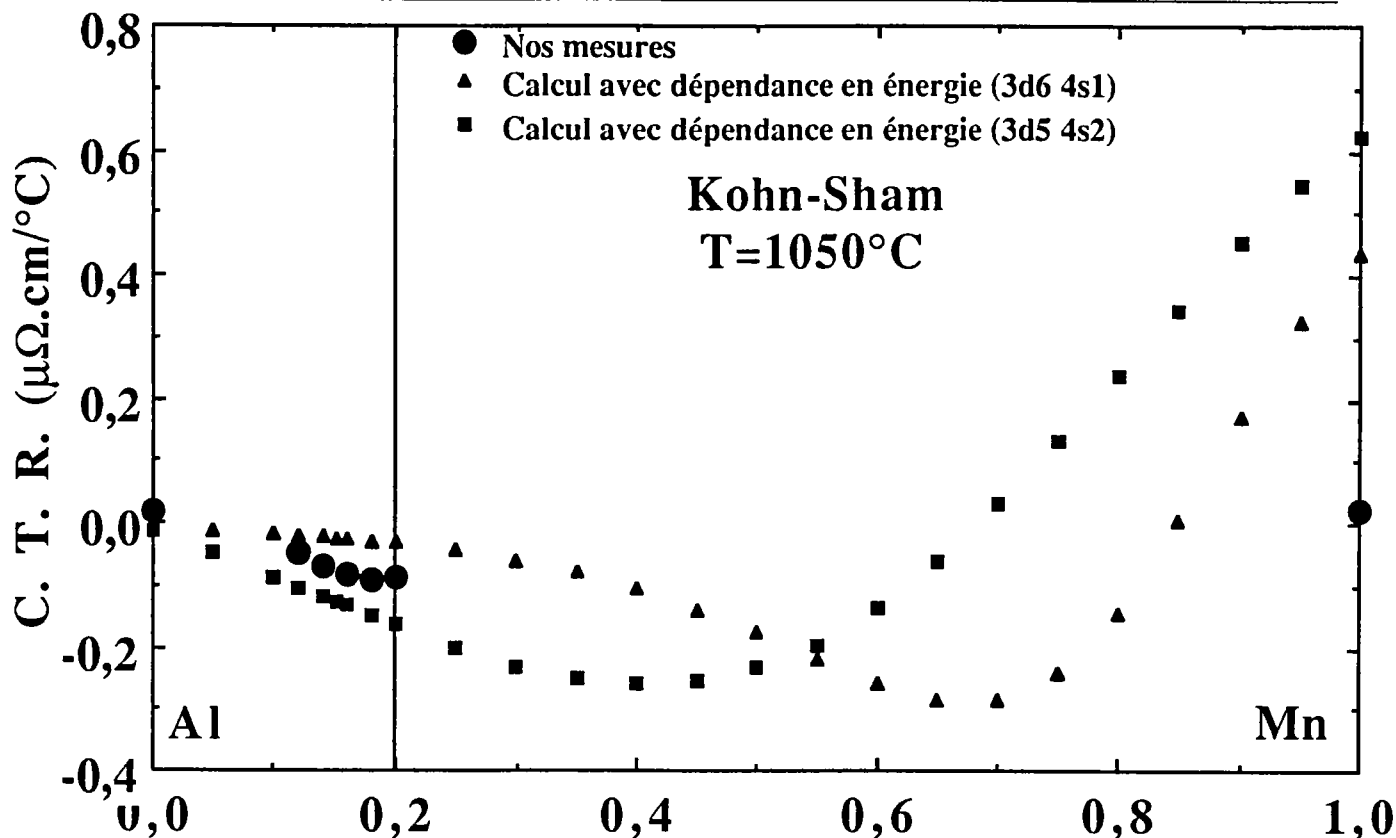


Figure 3.26: Coefficient de température de la résistivité des alliages liquides $Al - Mn$ avec $3d^6 4s^1$ et $3d^5 4s^2$ et $\alpha = 2/3$.

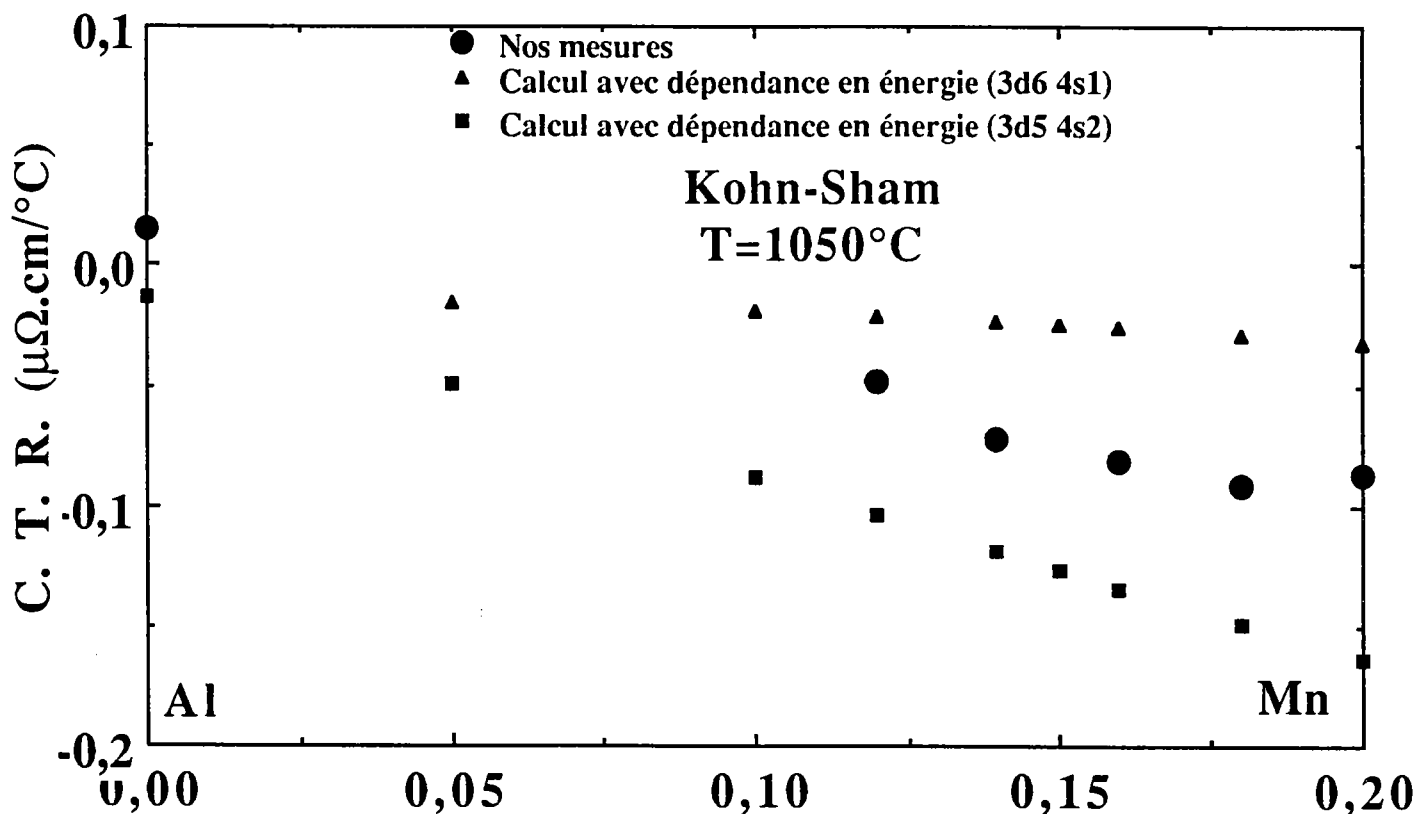


Figure 3.26 bis: Résultats du coefficient de température de la résistivité des alliages liquides $Al - Mn$, représentés sur la figure 3.26, en échelle dilatée.

3.6 L'ALLIAGE MANGANÈSE-ZINC

3.6.1 Résultats expérimentaux

La résistivité électrique des alliages zinc-manganèse a été mesurée en utilisant des cellules classiques en silice, en faisant varier la concentration de 5 en 5%, du zinc pur jusqu'à 20% at. de manganèse puis nous avons mesuré la concentration à 30% at. de manganèse (voir annexe 3).

Compte tenu de la forte tension de vapeur de ces alliages, due au zinc, les expériences ont été faites sous une pression d'argon pouvant atteindre 4 bars. Il est à noter que la température d'ébullition du zinc n'est que de $906^{\circ}C$. Contrairement au manganèse qui fond à très haute température ($T_f = 1252^{\circ}C$). Ces caractéristiques rendent l'étude de cet alliage assez délicate. De ce fait, nous étions amenés à préparer les échantillons avant chaque série de mesure. Pour empêcher la distillation du zinc au cours de la préparation, nous avons réalisé le mélange dans des creusets scellés que nous avons trempé de façon à éviter l'inhomogénéité de l'alliage. Les mesures faites en montée et en descente de température coïncident parfaitement.

Les erreurs systématiques sur la composition sont difficiles à évaluer, du fait qu'on ne peut pas connaître avec exactitude la modification de composition résultant du mode de préparation. Nous adoptons donc une incertitude sur la concentration de l'ordre de 0,5%.

Nos valeurs expérimentales en fonction de la température sont reportées sur la figure 3.27.

La dépendance en température de la résistivité électrique du zinc liquide n'est pas linéaire. Elle décroît, puis croît en présentant un minimum autour de $760^{\circ}C$. Lorsque le manganèse est ajouté, nous observons une légère décroissance de la résistivité avec la température dans tout le domaine de température. Cependant, la valeur algébrique de la pente augmente lentement lorsque la concentration du manganèse augmente.

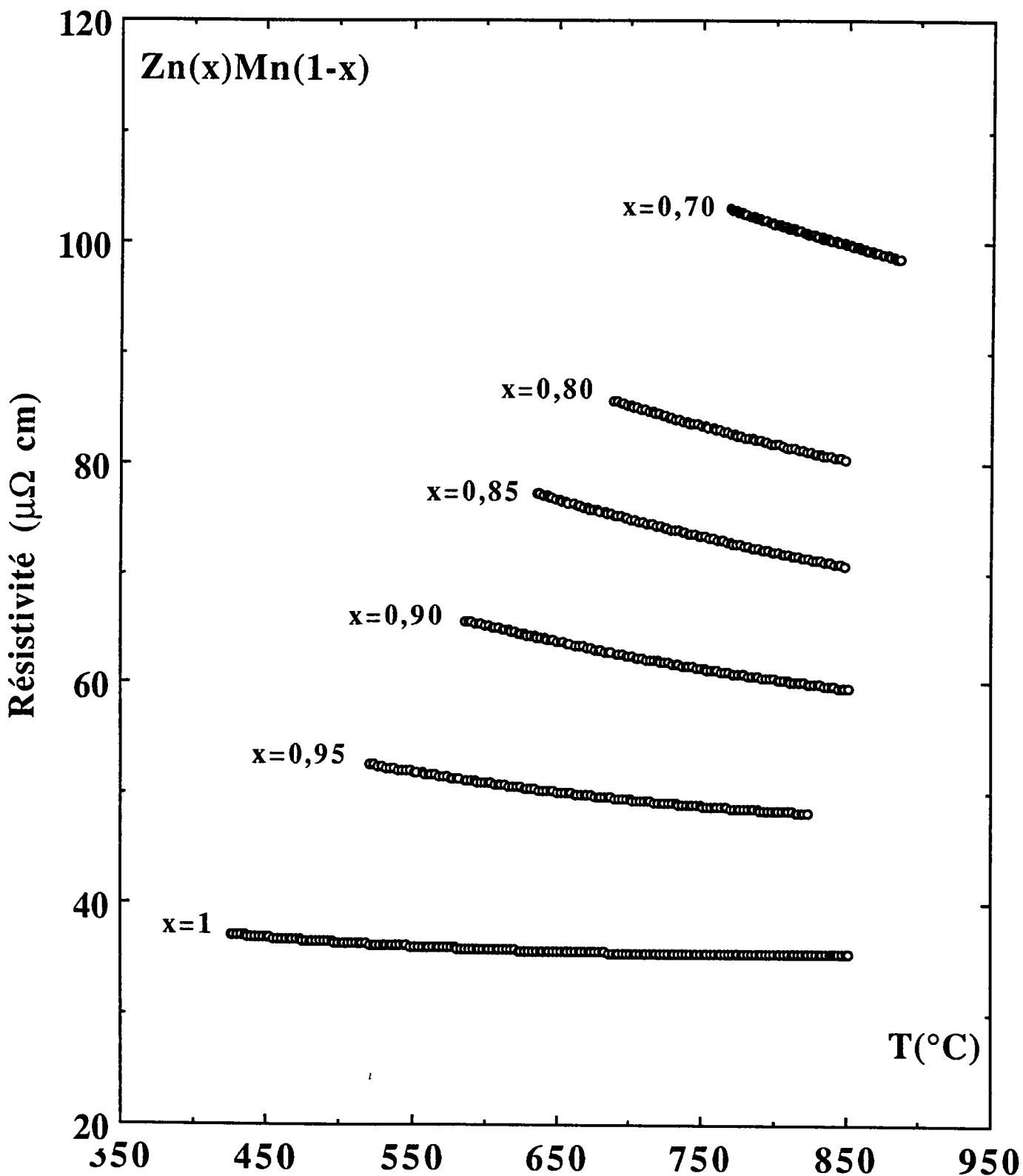


Figure 3.27: Résistivité des alliages liquides zinc-manganèse en fonction de la température.

Les valeurs expérimentales ont été ajustées par des polynômes d'un degré de façon à avoir le meilleur coefficient de corrélation (1,000). Les coefficients de ces polynômes sont donnés dans le tableau 3.8.

x_{Zn}	a_0 ($\mu\Omega cm$)	$a_1 \cdot 10^2$ ($\mu\Omega cm^0 C^{-1}$)	$a_2 \cdot 10^5$ ($\mu\Omega cm^0 C^{-2}$)	$a_3 \cdot 10^9$ ($\mu\Omega cm^0 C^{-3}$)
1.0	46.0290	-3.2846	3.1902	-9.1125
0.95	71.4500	-5.0181	2.6756	0
0.90	95.2480	-6.9413	3.2249	0
0.85	113.710	-7.7942	3.2188	0
0.80	129.330	-8.8323	3.6065	0
0.70	170.170	-13.006	5.5552	0

Tableau 3.8: Valeurs des coefficients des polynômes ajustant les résistivités expérimentales.

3.6.2 Comparaison et discussions

La résistivité électrique des alliages *Zn-Mn* a été calculée pour différentes structures électroniques du manganèse ($3d^6 4s^1$ et $3d^5 4s^2$). Deux traitements d'échanges ont été pris en considération: celui de Slater (figures 3.28 et 3.28 bis), et celui de Kohn-Sham (figures 3.29 3.29 bis). Comme avec l'alliage *Ga-Mn* et *Al-Mn* l'énergie de Fermi a été calculée, d'une part par l'approche d'Esposito, d'autre part par ajustement sur les corps purs. Nous n'avons pas réporté sur les figures les calculs sans dépendance en énergie des déphasages car ils sont dans tous les cas loins des résultats expérimentaux. Les allures des courbes de résistivité mesurée sont assez bien décrites par nos calculs dans le domaine de concentration étudié. En exploitant les calculs de la résistivité et du coefficient de température sur tout le diagramme de phase, on peut souligner que la

seule configuration correspondant à l'échange de Slater décrit d'une manière a peu près satisfaisante la résistivité et le coefficient de température. Ceci bien évidemment avec des énergies de Fermi ajustées sur les résistivités expérimentals des corps purs.

En conclusion nous avons pu montrer, à l'aide de nos calculs à partir des déphasages dépendant de l'énergie, que la seule structure électronique $3d^54s^2$ du manganèse peut décrire d'une manière satisfaisante nos résultats expérimentaux. En fin, il apparaît que l'échange de Slater basé sur l'approximation de la densité de charge d'électrons d'un gaz homogène semble meilleure que celui de Kohn-Sham qui est une approximation d'un gaz non homogène. En 1990 Tatsuya et al [43], en mesurant la susceptibilité magnétique des alliages tellure avec les métaux de transition, en particulier le manganèse, ont montré l'existence d'une bande d presque pleine d'électrons de spin "up" (\uparrow) et presque vide d'électrons de spin "down" (\downarrow). De ce fait, il serait souhaitable que des calculs plus poussés tenant compte de l'échange entre le moment orbital et le moment de spin soient faits pour mieux décrire les métaux tels le manganèse.

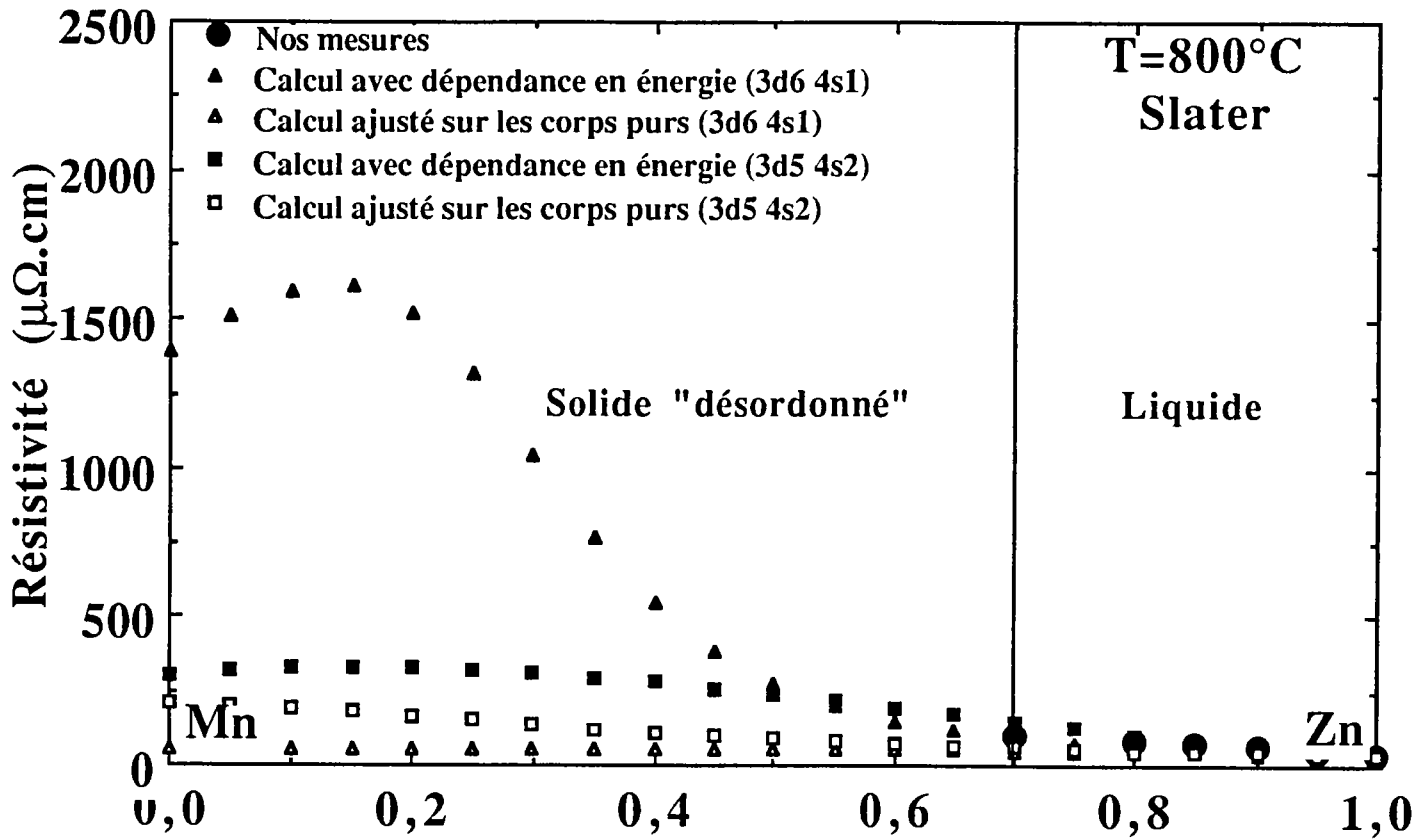


Figure 3.28: Résistivité des alliages liquides $Zn - Mn$ avec les structures $3d^6 4s^1$ et $3d^5 4s^2$ et $\alpha = 1$ en fonction de la concentration en zinc.

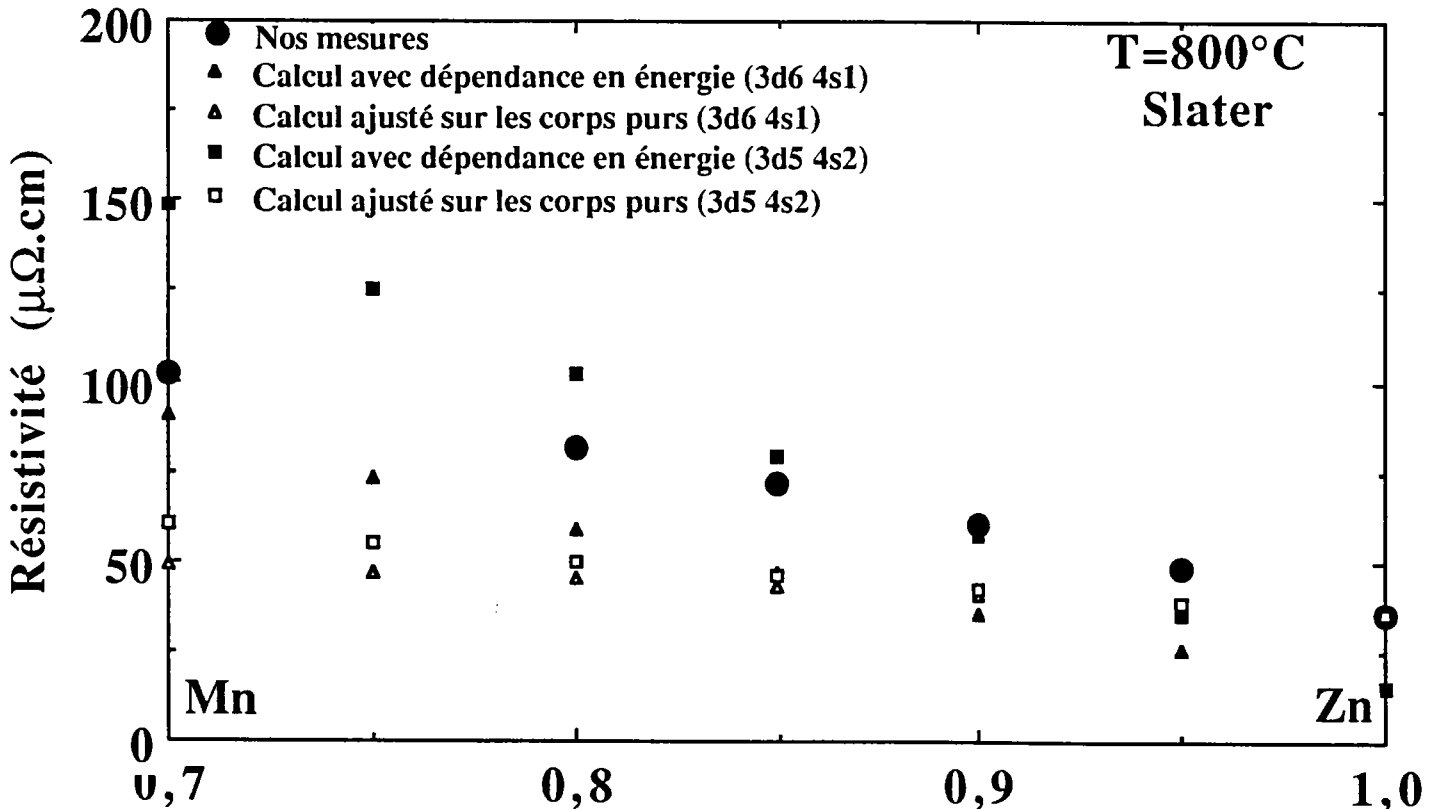


Figure 3.28 bis: Résultats de la résistivité des alliages liquides $Zn - Mn$, représentés sur la figure 3.28, en échelle dilatée.

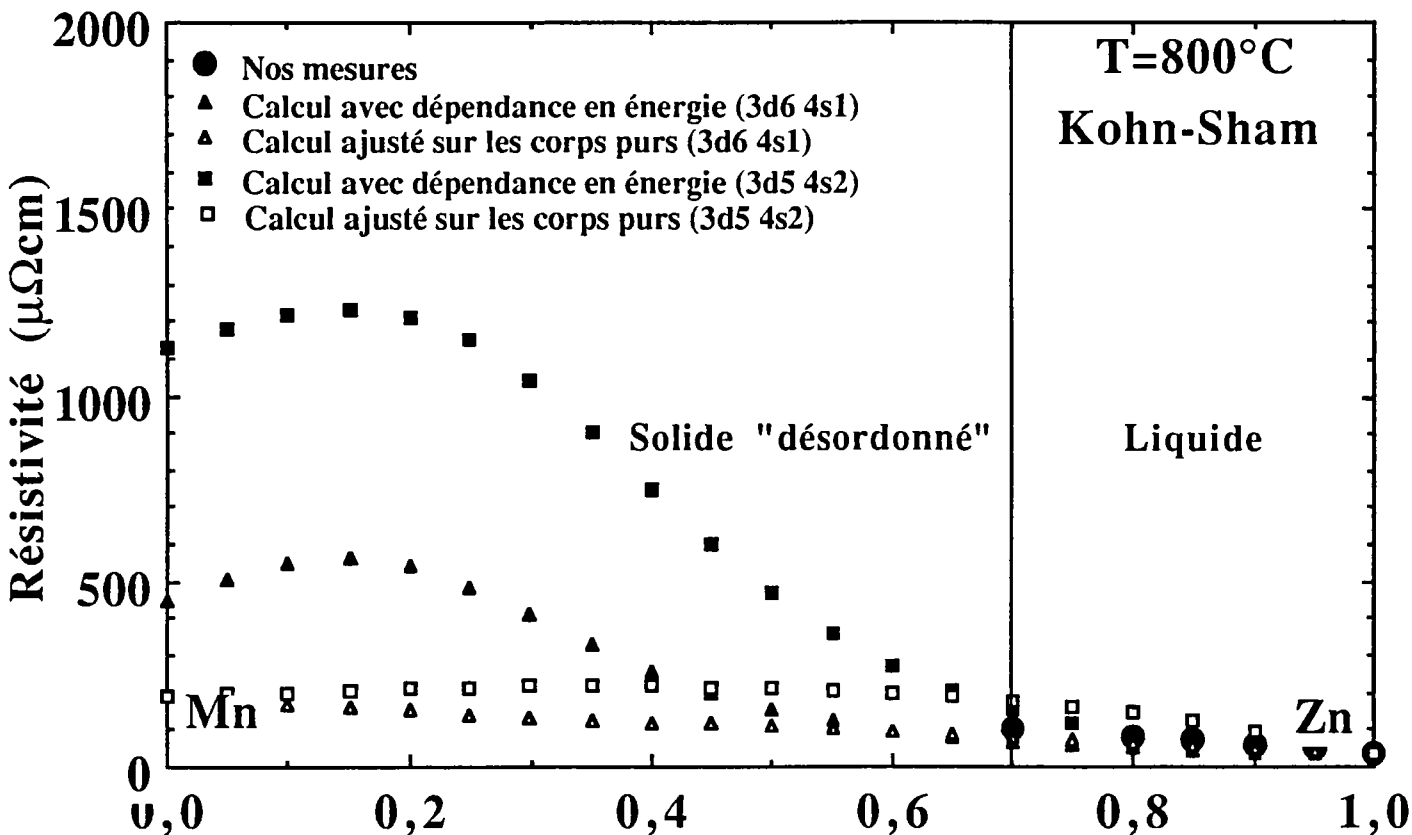


Figure 3.29: Résistivité des alliages liquides $Zn - Mn$ avec les structures $3d^6 4s^1$ et $3d^5 4s^2$ et $\alpha = 2/3$ en fonction de la concentration en zinc.

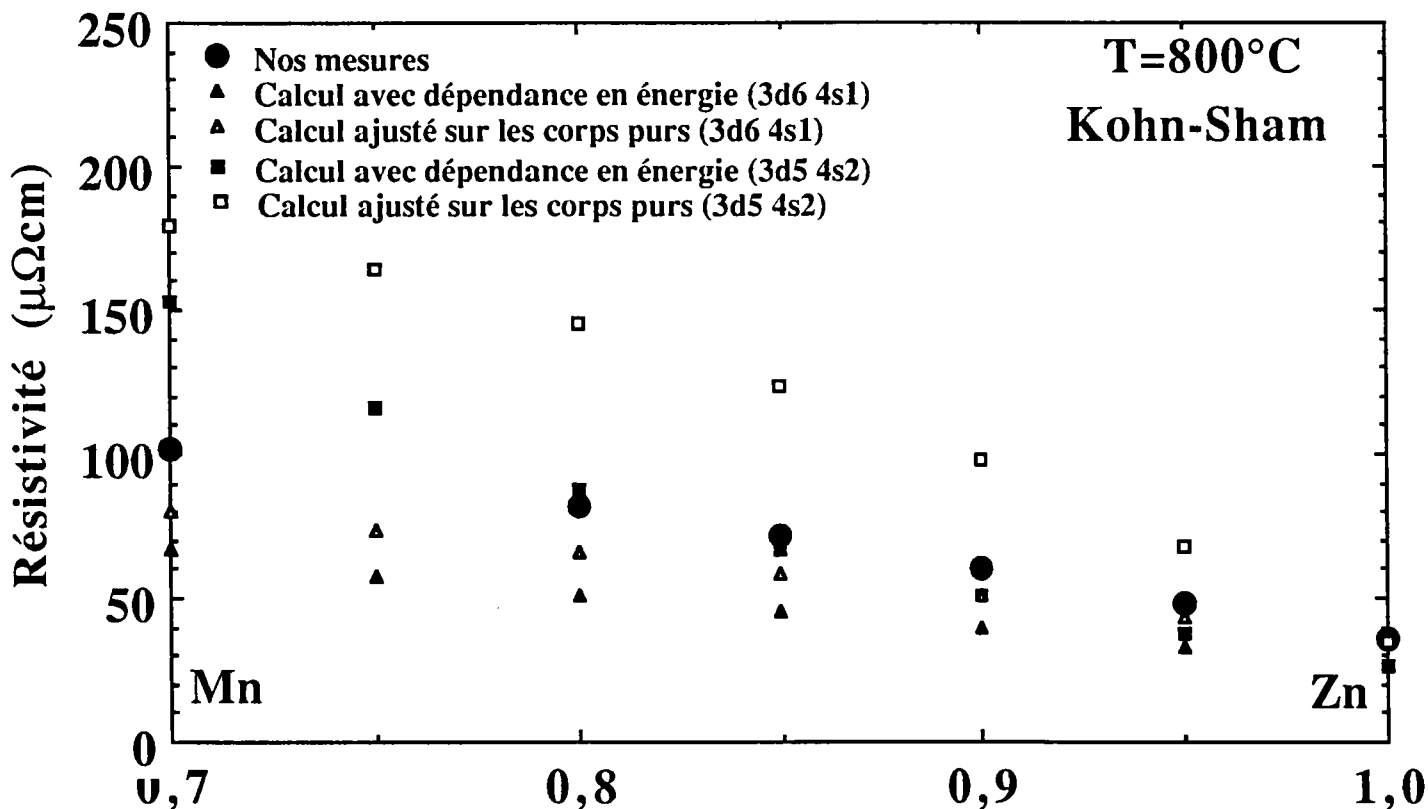


Figure 3.29 bis: Résultats de la résistivité des alliages liquides $Zn - Mn$, représentés sur la figure 3.29, en échelle dilatée.

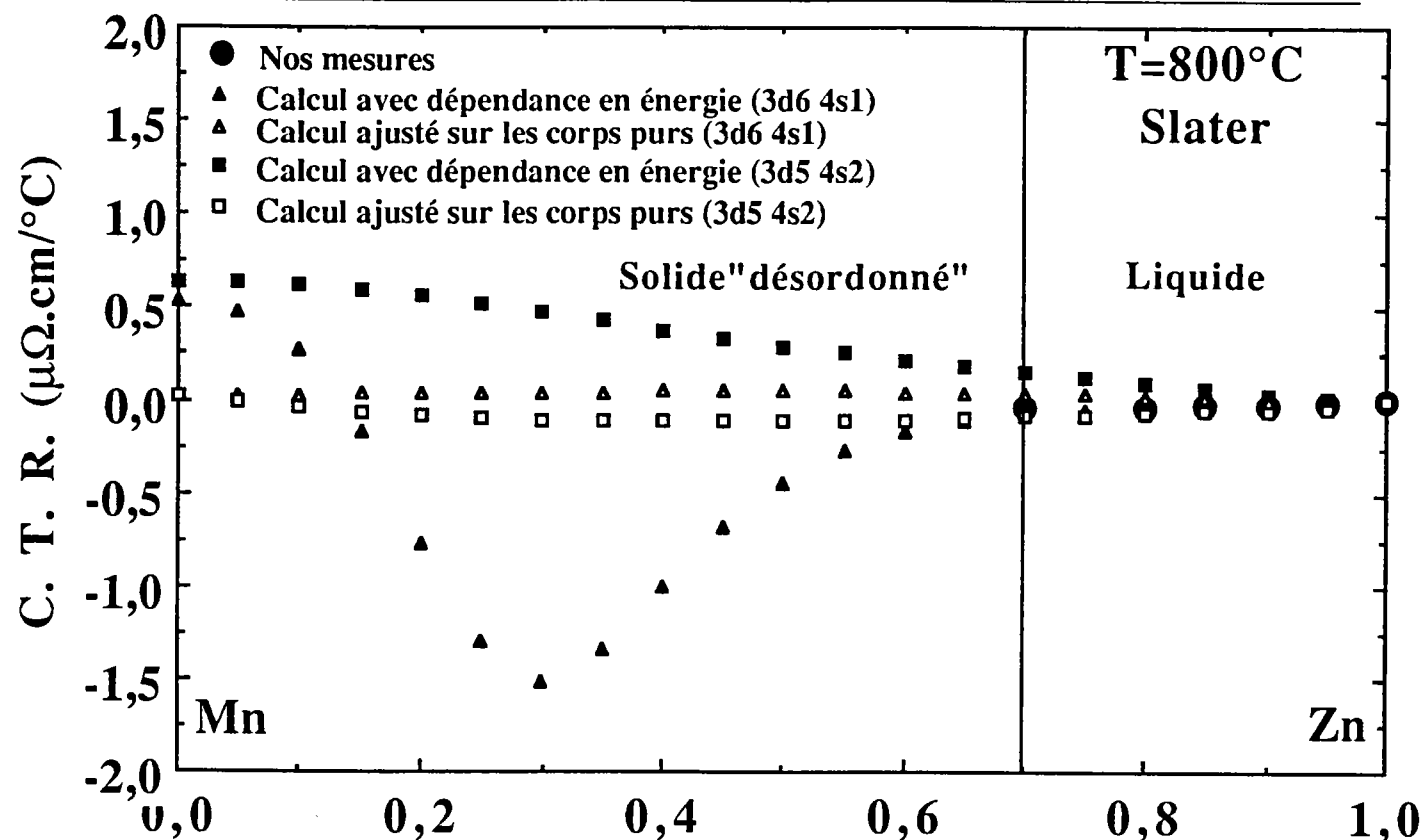


Figure 3.30: Coefficient de température de la résistivité des alliages liquides $Zn - Mn$ avec les structures $3d^6 4s^1$ et $3d^5 4s^2$ et $\alpha = 1$.

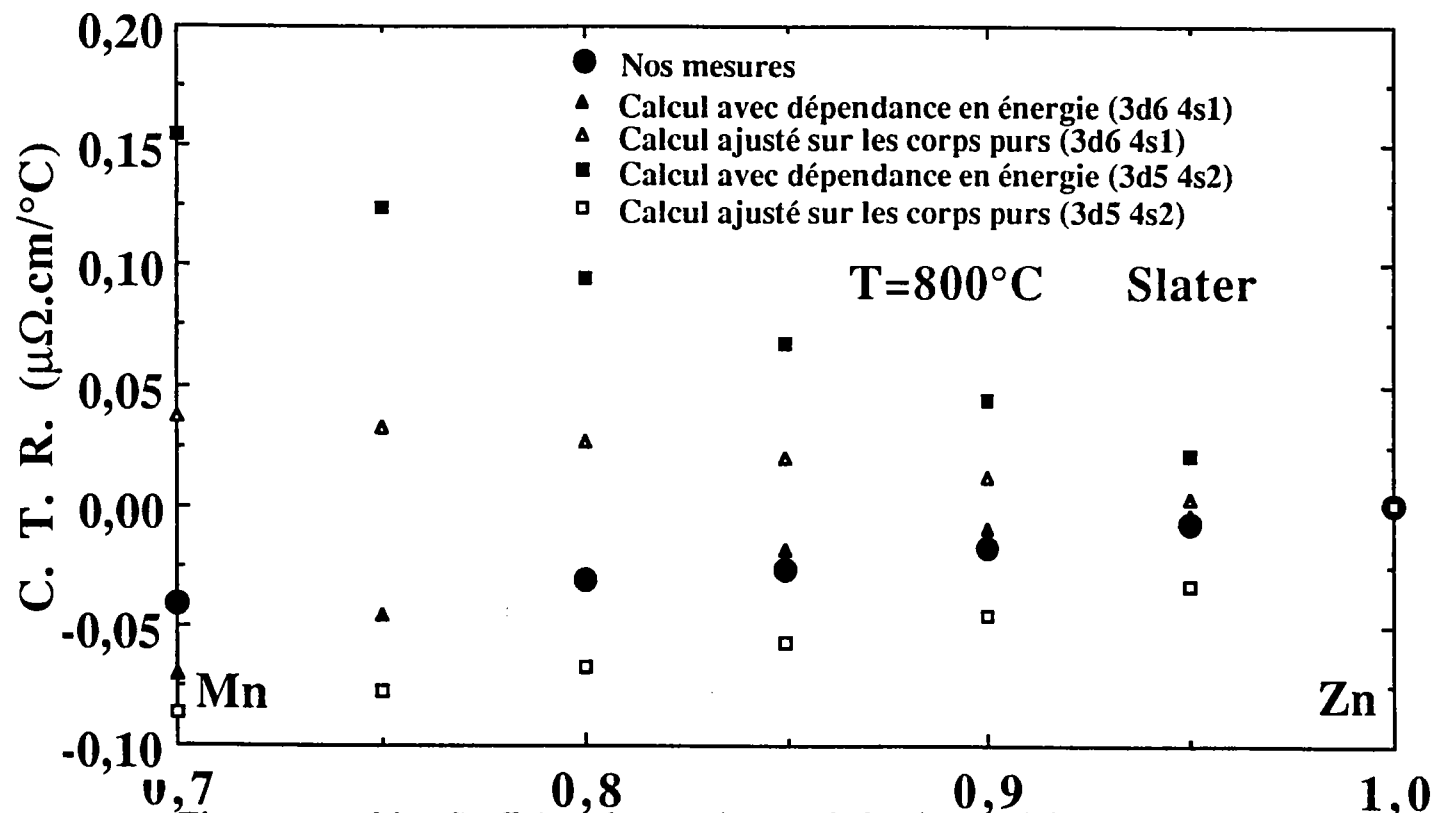


Figure 3.30 bis: Coefficient de température de la résistivité des alliages liquides $Zn - Mn$, représentés sur la figure 3.30, en échelle dilatée.

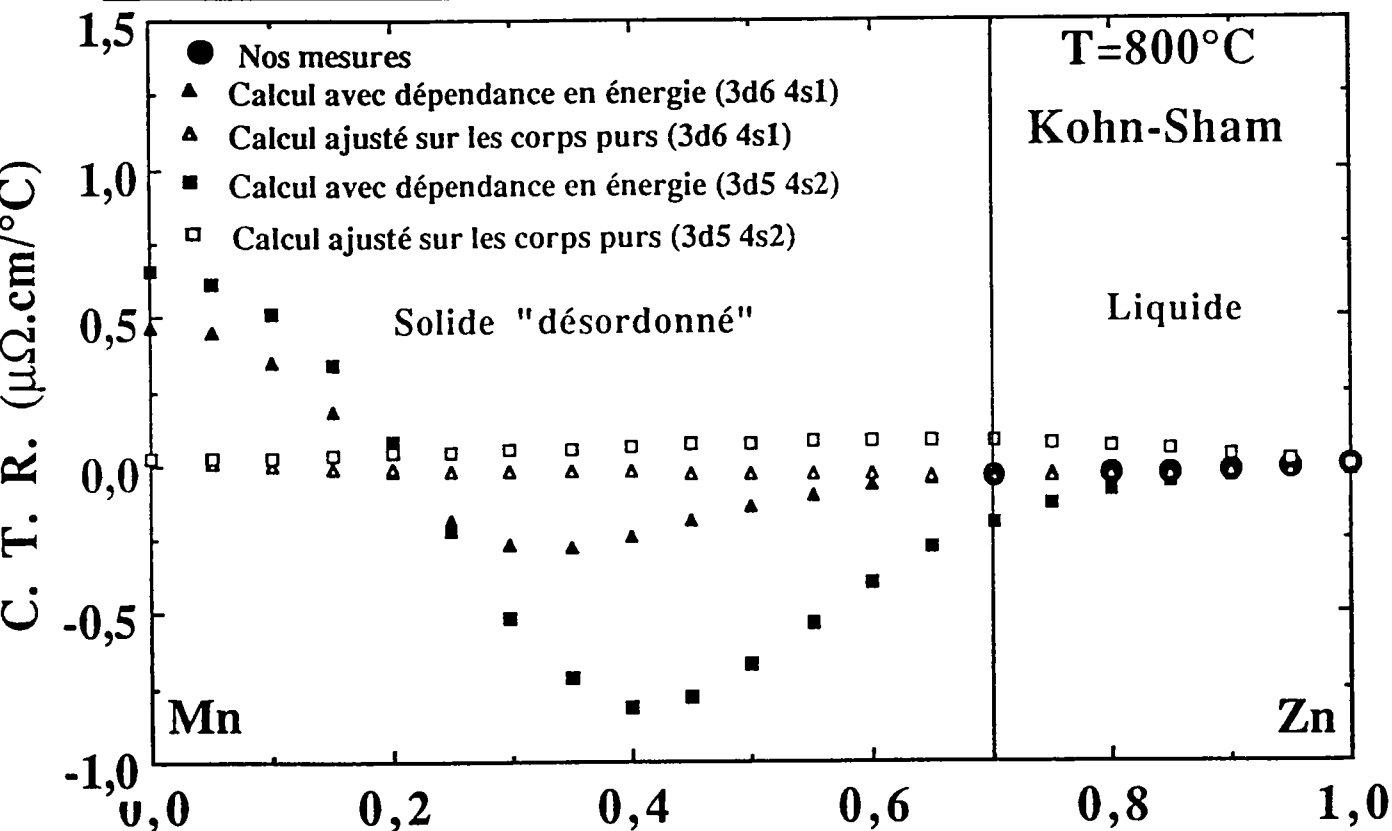


Figure 3.31: Coefficient de température de la résistivité des alliages liquides $Zn - Mn$ avec les structures $3d^6 4s^1$ et $3d^5 4s^2$ et $\alpha = 1$.

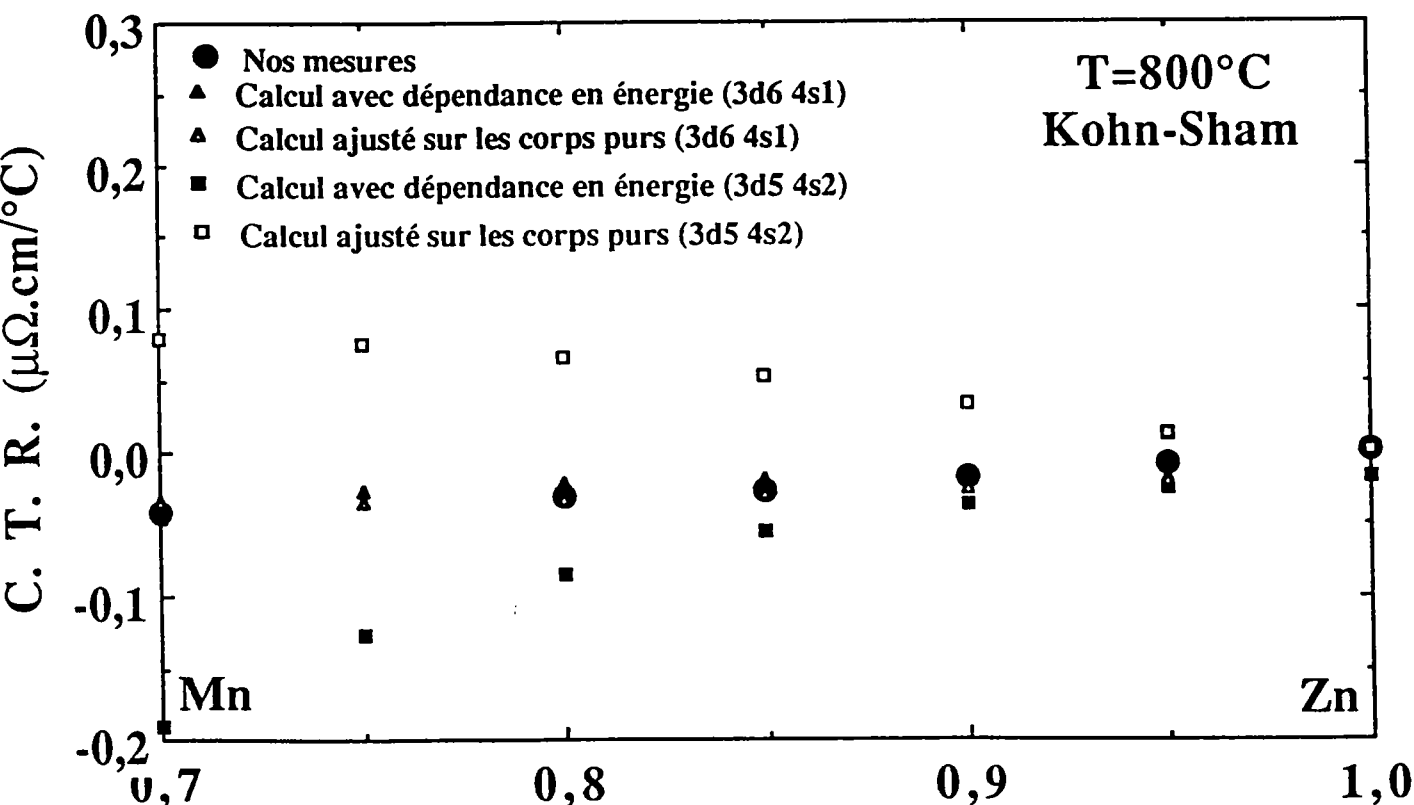


Figure 3.31 bis: Coefficient de température de la résistivité des alliages liquides $Zn - Mn$, représentés sur la figure 3.31, en échelle dilatée.

PARTIE II

**CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES
PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT
ÉLECTRONIQUE ET ATOMIQUE DU SYSTÈME
GALLIUM-PLOMB PRÉSENTANT UNE
LACUNE DE MISCIBILITÉ**

Chapitre 4

TRANSFORMATION DE PHASE DANS LES SYSTÈMES BINAIRES ET ÉTUDE DE LA DIFFUSION

4.1 INTRODUCTION

La plupart des matériaux utilisés en technologie sont des **mélanges d'atomes** ou de molécules de nature différente. Dans certains cas, les constituants (atomes ou molécules) du matériau sont solubles en toute proportion et les mélanges sont homogènes. Dans d'autres cas, les constituants ne sont que partiellement miscibles. Le matériau contient alors plusieurs phases de composition et structure différentes. La combinaison de ces phases produit différentes microstructures qui influencent considérablement les propriétés et les caractéristiques technologiques des matériaux.

L'étude thermodynamique des équilibres de phases, détermine la composition des phases à l'équilibre, mais elle ne donne aucune indication, ni sur la cinétique des transformations de phases, ni sur la microstructure formée (en particulier sur la taille et la morphologie des phases).

Pour qu'une transformation de phases puisse s'effectuer, il est nécessaire que l'enthalpie libre du système diminue lors de la transformation ($\Delta G < 0$) [44, 45]. Cette condition est cependant loin d'être suffisante. En effet, la transformation d'une phase en une autre

exige généralement, lors de l'amorçage de la transformation, l'apparition de *germes* de la nouvelle phase, c'est-à-dire de petits éléments de volume qui ont la même structure que la phase en formation et qui sont séparés de la phase non transformée par une interface à énergie élevée. Ces germes, qui sont caractérisés par un rapport surface sur volume élevé, possèdent une enthalpie libre de transformation plus élevée que celle de la phase en transformation.

La transformation de phase qui s'effectue de préférence est celle qui est caractérisée par la cinétique la plus rapide, et la microstructure qui se forme est rarement celle qui possède l'enthalpie libre la plus basse. C'est le cas pour la cristallisation qui constitue la transformation physique la plus importante pour l'étude des matériaux.

La diffusion joue un rôle important dans les transformations de phases où interviennent des changements importants de structure. En effet, elle conduit directement à l'étude de la migration des atomes, dont la cinétique y est directement liée.

4.2 EQUILIBRE DE PHASE DANS LES SYSTEMES BINAIRES

4.2.1 Miscibilité de deux constituants

Nous examinons dans ce paragraphe les conditions dans lesquelles un mélange de deux constituants en équilibre forme une solution (solide ou liquide), ou existe sous forme de deux phases solides ou liquides distinctes.

On représente sur la figure 4.1, la variation de l'enthalpie libre de mélange G_m pour une phase α à température et à pression constantes en fonction de la composition. Les valeurs de G_m^α à $X_B = 0$ et $X_B = 1$ correspondent respectivement à l'enthalpie libre des constituants A et B purs. Cette fonction thermodynamique varie avec la température. En considérant le même système A-B pour deux phases dont l'une (α_1) liquide et l'autre

(α_2) liquide on obtient deux courbes de variation de l'enthalpie G (fig 4.2).

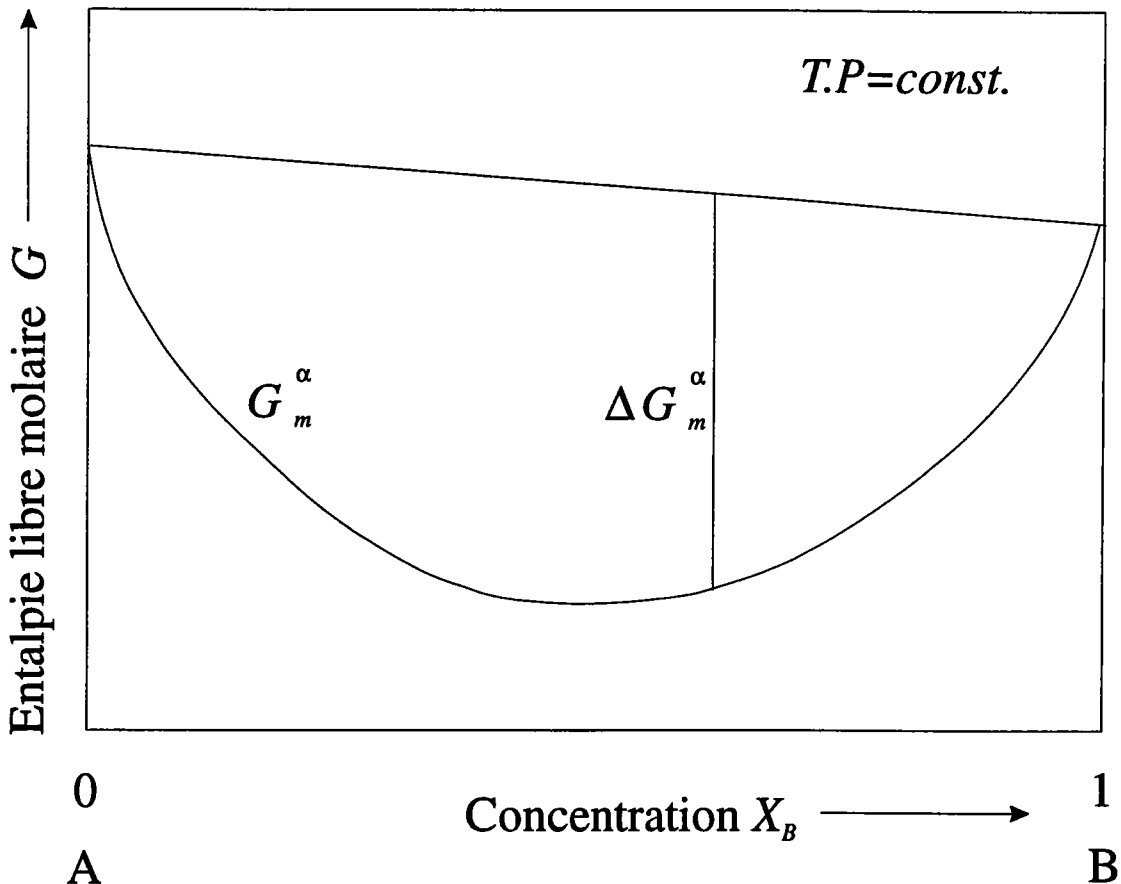


Figure 4.1: Variation de l'enthalpie libre de mélange G_m pour une phase α à T et P constantes en fonction de la concentration de l'élément B.

On remarque que l'allure des deux courbes d'enthalpie libre est similaire. La forme de la courbe, de même que les valeurs de l'enthalpie libre pour les constituants purs ($X_B = 0$ ou $X_B = 1$) varient avec la température.

En examinant attentivement la figure 4.2(a), on observe que pour des concentrations inférieures à X_0 , l'enthalpie libre du liquide α_1 est inférieure à celle du liquide α_2 . Pour des concentrations supérieures à X_0 , c'est l'inverse qui se produit ($G_m^{\alpha_2} < G_m^{\alpha_1}$). Comme à T et P constantes, les systèmes les plus stables sont ceux dont l'enthalpie libre est la plus petite, le liquide α_1 est plus stable que le liquide α_2 aux concentrations X_B comprises entre 0 et X_0 . Entre X_0 et l'unité c'est l'inverse qui se produit, c'est la phase liquide α_2 qui est favorisée.

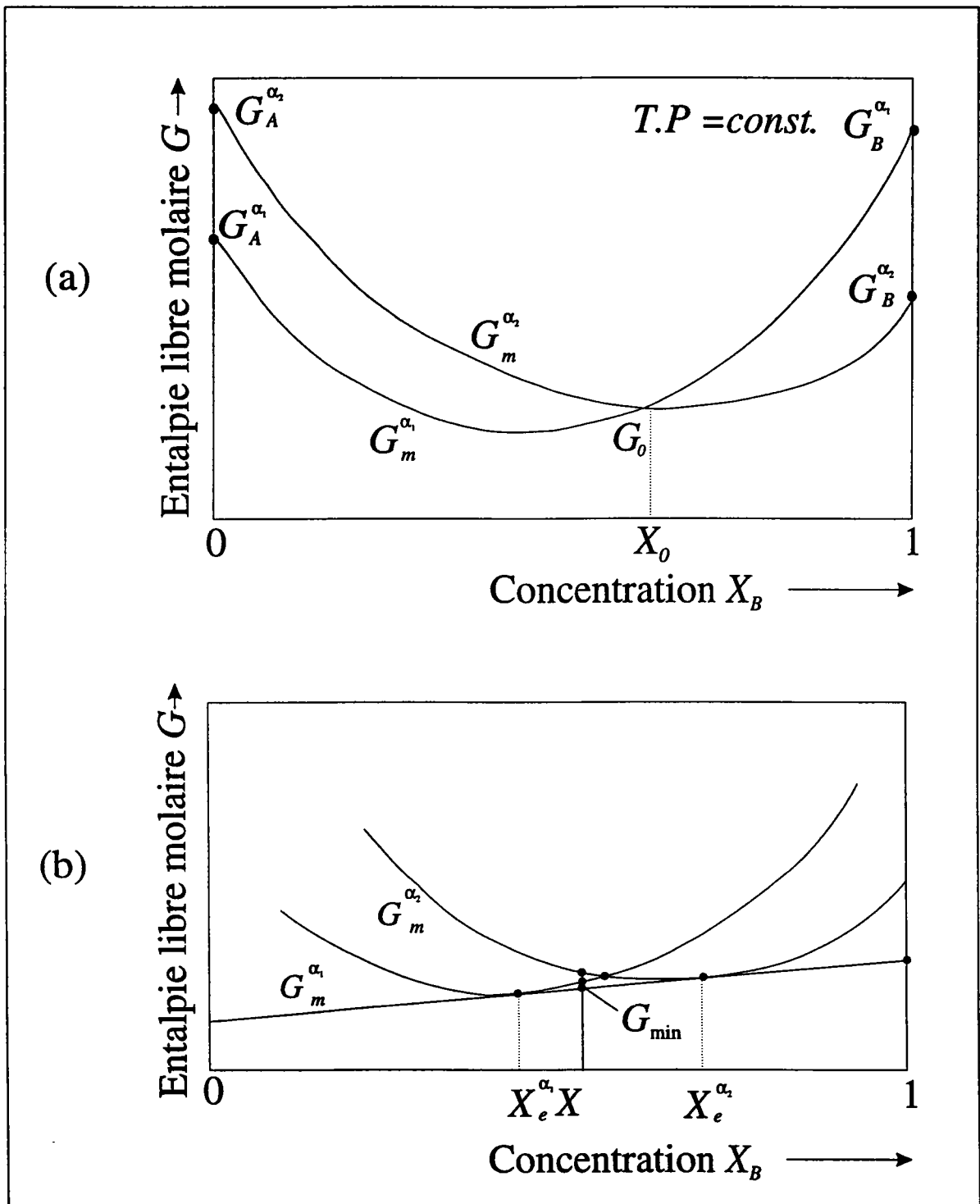


Figure 4.2: (a) Variation à T et P constants de l'enthalpie libre molaire G_m d'un système binaire. (b) Enthalpie libre de mélange d'un système A-B contenant une phase liquide α_1 et une autre phase liquide α_2 .

Il y a cependant une possibilité complémentaire au voisinage de la concentration X_0 de diminuer l'enthalpie libre de mélange G_m , et d'arriver à un système plus stable (fig. 4.2(b)). Ainsi, en effectuant un mélange des deux phases α_1 et α_2 dans des concentrations globales comprises entre $X_e^{\alpha_1}$ et $X_e^{\alpha_2}$, on obtient un système binaire plus stable que ceux formés par les deux phases α_1 ou α_2 prises isolément. Pour les concentrations X telles que $X_e^{\alpha_1} \leq X \leq X_e^{\alpha_2}$, le système le plus stable est formé d'un mélange binaire de deux phases, de compositions respectives $X_e^{\alpha_1}$ et $X_e^{\alpha_2}$, prises dans des proportions telles que la composition globale du système soit donnée par X . Pour ces systèmes, on obtient la valeur de l'enthalpie libre G du système binaire en traçant la tangente commune aux fonctions $G_m^{\alpha_1}$ et $G_m^{\alpha_2}$ comme cela est indiqué à la figure 4.2(b).

On observe à la pression et la température considérées trois régions de concentrations distinctes:

- i- $0 < X < X_e^{\alpha_1}$, le liquide α_1 constitue la phase la plus stable (région homogène).
C'est celle qui est effectivement observée à l'équilibre.
- ii- $X_e^{\alpha_2} < X < 1$, c'est la phase liquide α_2 la seule phase stable.
- iii- $X_e^{\alpha_1} < X < X_e^{\alpha_2}$ on trouve un mélange hétérogène de deux phases, l'une est constituée par le liquide α_1 et l'autre par le liquide α_2 qui sont en équilibre thermodynamique. La généralisation du concept développé ici va nous permettre de construire un diagramme d'équilibre de phase.

Pour comprendre les variations de miscibilité importantes que l'on observe pour certains systèmes binaires, il faut étudier de manière plus approfondie les variations de la forme des courbes d'enthalpie $G_m(X)$. Il y a des systèmes où la forme des courbes $G_m(X)$ varie très peu avec T . Il en existe d'autres où l'allure de $G_m(X)$ présente un maximum caractéristique d'un **système binaire présentant une lacune de miscibilité** (figure 4.3). Sur cette figure on note que $G_m(X_B)$ augmente lorsque la température diminue. Cette observation est à mettre en relation avec l'expression de l'enthalpie libre $G = H - TS$.

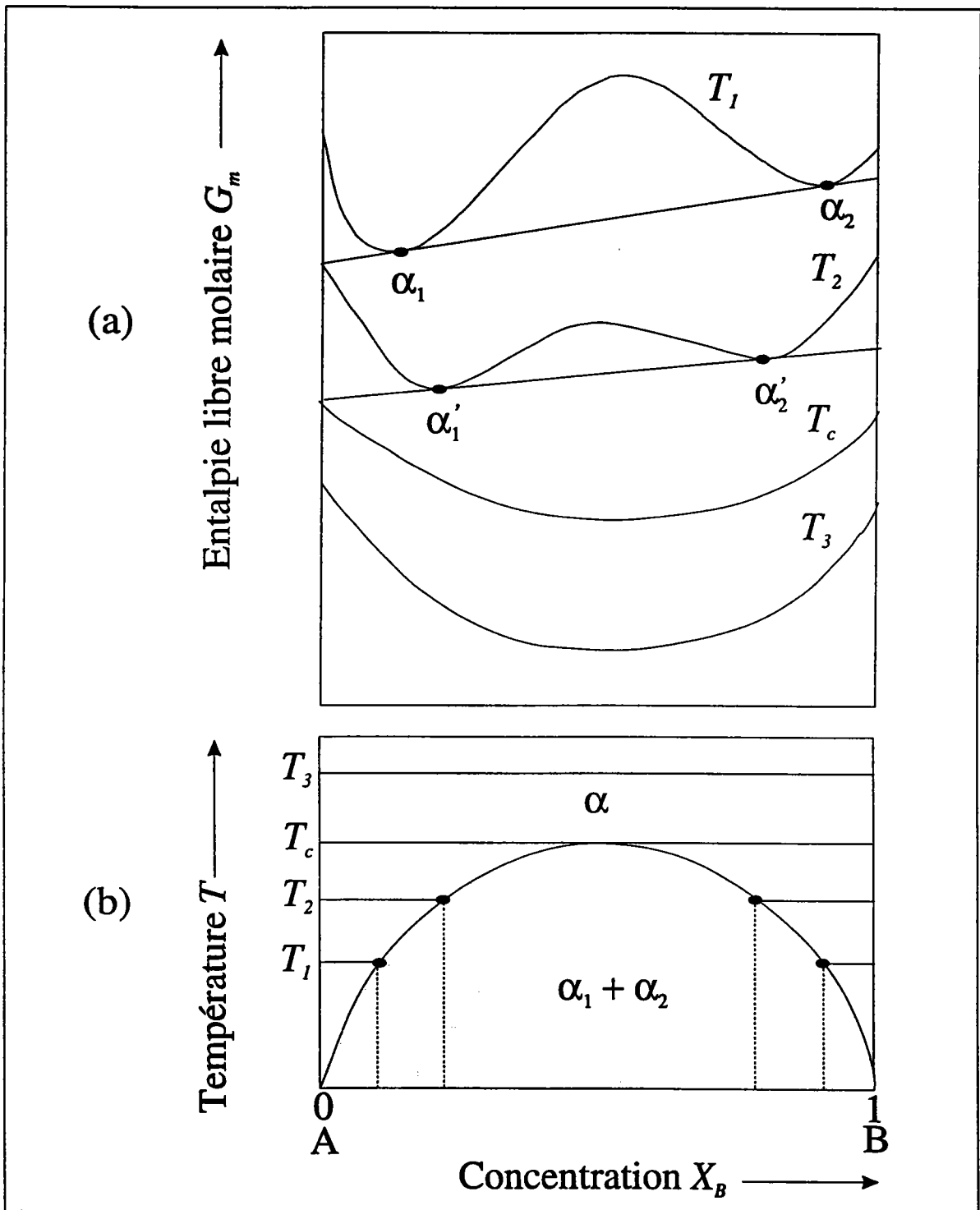


Figure 4.3: Formation d'une lacune de miscibilité. (a) Variation de l'enthalpie libre de mélange d'un système composé de deux constituants A et B présentant une lacune de miscibilité. (b) Diagramme d'équilibre de phases.

A la température critique T_c , il y a formation d'un point à courbure nulle dans la courbe de la fonction $G_m(X_B)$. Aux températures inférieures à T_c , $G_m(X_B)$ présente un maximum. A $T < T_c$, la phase unique de structure α se scinde en deux phases de même structure α mais de composition différente, donnée à la figure 4.3(a) par α_1 et α_2 (à T_1) et α'_1 et α'_2 (à T_2). Les compositions de α_1 et α_2 sont déterminées à chaque température en fonction de la tangente commune aux courbes de la figure 4.3(a).

Le diagramme de phase de la figure 4.3(b) représente la limite de stabilité de la phase α_1 en fonction de T . Si $T > T_c$, la stabilité de A et de B dans α_1 est complète. A $T < T_c$, on observe la formation d'une lacune de miscibilité qui est hachurée sur le diagramme de phase. Dans ce domaine, le système biphasé est plus stable que le système monophasé.

4.2.2 Décomposition spinodale

Dans les systèmes binaires constitués par un mélange homogène de deux constituants A et B, il se produit constamment des fluctuations locales de concentration sous l'influence de l'agitation thermique.

On peut montrer, en appliquant les lois de la thermodynamique, que l'amplitude moyenne des fluctuations dépend de la valeur de la dérivée seconde de l'enthalpie libre $\partial^2 G / \partial X^2$ par rapport à la concentration. Si la dérivée seconde est positive, les fluctuations locales de concentration s'accompagnent d'une augmentation locale de l'enthalpie libre, les fluctuations de composition sont de faibles amplitudes et elles ont tendance à s'amortir. C'est ce qui se passe dans un système en état d'équilibre stable comme celui décrit à la figure 4.1.

Lorsque la dérivée seconde est négative toute variation locale de la concentration entraîne une diminution de l'enthalpie libre du système. Dans un tel système, les fluctuations locales de concentration ont tendance à s'amplifier en entraînant progressivement la séparation du système binaire en deux phases. Une transformation de phase qui se prod-

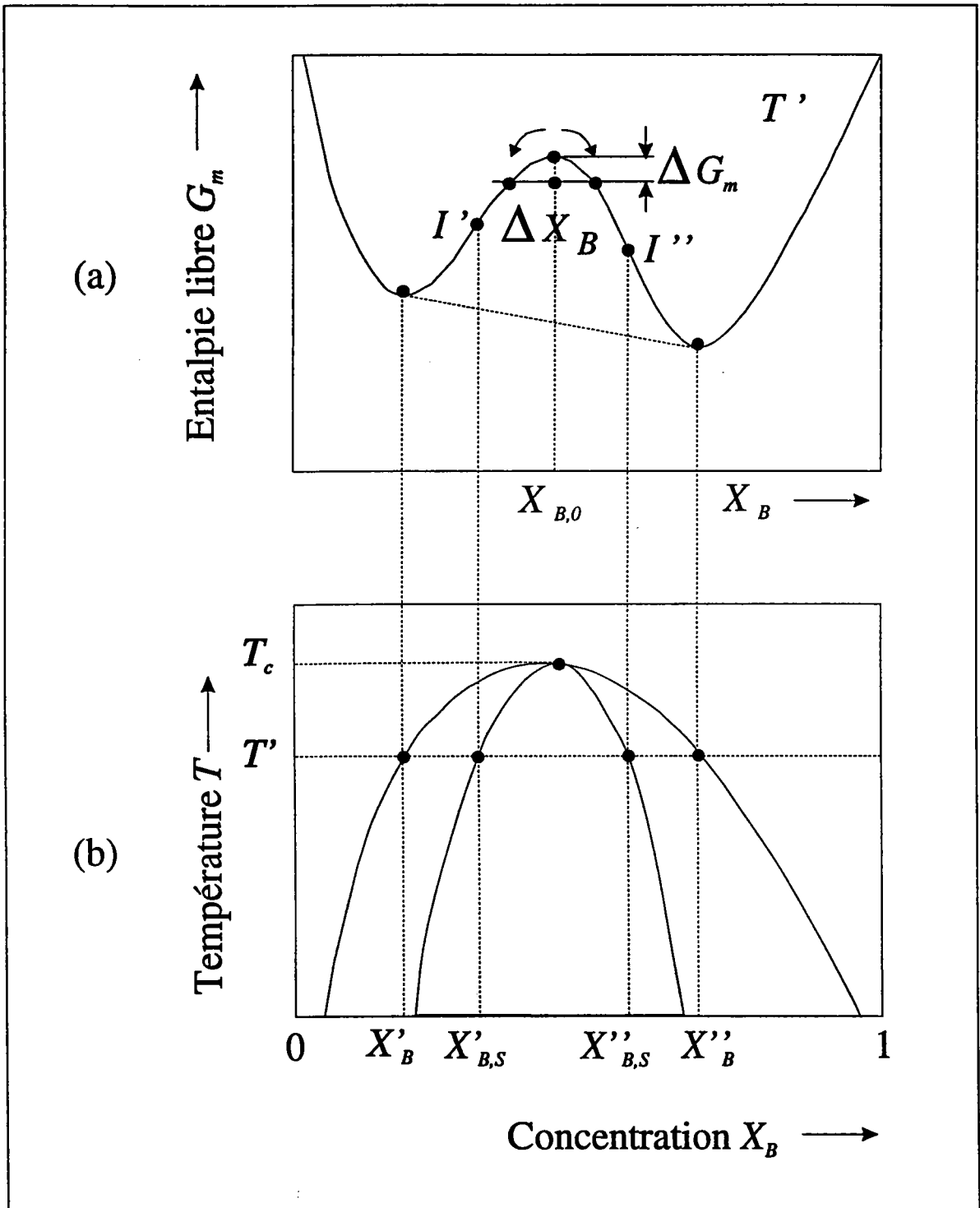


Figure 4.4: Variation de l'enthalpie libre molaire de mélange dans un système binaire à miscibilité partielle en fonction de la composition (a). Diagramme d'équilibre de phases (b). La courbe en trait plein délimite la zone de démixion; la zone en grisé représente la région spinodale.

uit de manière continue, sans la *création initiale d'une interface*, est appelée *décomposition spinodale*. Une telle transformation est représentée schématiquement à la figure 4.4 où l'on observe l'évolution progressive d'un système à une phase de composition initiale X_B vers un système à deux phases qui sont caractérisées respectivement par les compositions X'_B et X''_B . On remarque que l'interface entre les deux phases se forme également progressivement. Du point de vue thermodynamique, le système où intervient la décomposition spinodale est un système instable qui évolue spontanément vers un système stable sans passage d'une barrière thermodynamique.

Dans les systèmes métastables caractérisés par un minimum de l'enthalpie libre, les fluctuations de faibles amplitudes s'amortissent spontanément comme dans les systèmes stables. Pour que la transformation de phase puisse s'amorcer, il faut, comme dans le cas des fluctuations aléatoires de grande amplitude interviennent en entraînant la formation de germes. Dans ce cas, il se forme, dès le début de la transformation, une nouvelle phase de composition X''_B séparée par une interface bien définie de la phase initiale de composition X_B .

Pour illustrer ces mécanismes de transformation de phases, nous décrivons les processus qui interviennent lors de la formation d'une lacune de miscibilité dans un système à deux composants A et B. Dans le domaine compris dans la lacune de miscibilité, il se forme deux phases distinctes, α_1 et α_2 aux dépens d'une phase α de même structure (§4.2). La transformation de phase conduisant à cette démixion se produit soit par un mécanisme de germination-croissance, soit par l'intervention d'une décomposition spinodale. Le diagramme d'équilibre de phases correspondant à la formation d'une lacune de miscibilité est repris en détail à la figure 4.4. La courbe délimitant la lacune de miscibilité, déterminée par la méthode de la tangente commune, est reprise en trait continu.

A la température T' , le diagramme d'équilibre prévoit la formation de deux phases α_1 et α_2 de compositions X'_B et X''_B . Entre ces deux compositions, la courbe d'enthalpie libre (figure 4.4(a)) passe par un maximum et elle est caractérisée par deux points d'inflexion I' et I'' correspondant aux concentrations $X'_{B,s}$ et $X''_{B,s}$. Pour les concentrations comprises

entre $X'_{B,s}$ et $X''_{B,s}$, le système est instable car la dérivée seconde de l'enthalpie libre est négative. Les deux compositions $X'_{B,s}$ et $X''_{B,s}$ délimitent donc la zone de transformation spinodale à la température T' .

En faisant varier T' , on construit la région de transformation spinodale qui est représentée en grisé à la figure 4.4(b). Dans ce domaine de températures et de compositions, toute fluctuation conduit inévitablement à une décomposition spinodale. Considérons à titre d'exemple, la concentration $X_{B,0}$ correspondant au maximum de la courbe d'enthalpie libre à T' : on voit sur la figure 4.4(a) que toute fluctuation de concentration entraîne une diminution de ΔG_m .

4.3 DIFFUSION ET TRANSPORT

4.3.1 Introduction

Jusqu'au début du dernier siècle on ignorait la possibilité des réactions à l'état solide, au point que la phase était à la base des considérations physico-chimiques. Il semble que c'est Faraday [46] qui a observé le premier, en 1820, une réaction à l'état solide entre le fer et le platine. D'une manière plus générale, Gay-Lussac [47] admettait la possibilité des réactions à l'état solide, contrairement à l'opinion générale de ses contemporains; mais les premiers essais systématiques ont été effectués seulement en 1880 par W. Spring [48], ainsi que, indépendamment, par M. Colson [49], sans analyse quantitative, il est vrai.

En 1896, Roberts-Austin [50] a publié les premières études quantitatives sur la diffusion de l'or dans le plomb, tout en donnant déjà des valeurs précises de la constante de diffusion. C'est beaucoup plus tard [51] qu'on a repris les travaux de Spring et Roberts-Austin, et seulement à partir de 1920 qu'on s'occupait d'une manière systématique des phénomènes de déplacement des atomes dans les métaux [52, 53]. La base de la théorie des atomes à l'état solide a été établie vers 1930, notamment par Wagner et Schottky [54].

Alors que la diffusion dans les solides a reçu une attention considérable durant les trente dernières années, aussi bien au plan expérimental que théorique, relativement peu de travaux ont été consacrés aux liquides métalliques malgré leur importance essentielle dans de nombreux processus métallurgiques (nucléation et croissance au cours de la solidification d'alliages, homogénéisation et ségrégation, etc.). Il est de première importance de connaître les mécanismes de diffusion dans les métaux et alliages liquides. Contrairement aux solides où existent de nombreux travaux expérimentaux, la diffusion dans les liquides n'a pas encore fait l'objet d'une étude expérimentale exhaustive car les mesures directes y sont rendues délicates par :

- 1- Les problèmes de compatibilité chimique du liquide avec la cellule de mesure et l'atmosphère.
- 2- La forte tension de vapeur des métaux .
- 3- Les problèmes liés à l'apparition de phénomènes de convection.
- 4- La forte valeur ($D \sim 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) des diffusivités des métaux liquides.

4.3.2 Flux de particules et équation de Fick

Plaçons nous dans un système unidirectionnel et considérons le flux de particules d'une certaine espèce (les particules peuvent être des molécules, des atomes ou des ions). Soit $c(x, t)$ leur concentration, exprimée en nombre de particules par unité de volume.

En présence d'un gradient de concentration ($\partial c / \partial x$), on admet qu'il s'établit un flux de particules dans le sens descendant le gradient, et que ce flux est proportionnel au gradient correspondant :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.1)$$

D est appelé coefficient de diffusion, ou diffusivité.

Le flux est exprimé en nombre de particules traversant l'unité d'aire par unité de temps. Il s'ensuit que D a pour dimensions L^2T^{-1} . Il est généralement exprimé en $cm^2.s^{-1}$.

En fait l'écoulement de particules dans une direction donnée peut avoir deux origines : l'une est bien le gradient de concentration ; mais l'autre est l'action d'une force extérieure, force de transport, sous l'effet de laquelle les particules se déplacent avec une certaine vitesse moyenne $\langle v \rangle$ donnant ainsi naissance à un flux $\langle v \rangle c$. D'où l'expression générale :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} + \langle v \rangle c \quad (4.2)$$

Nous qualifierons le premier terme du second membre de flux diffusionnel proprement dit, et le second de terme de transport.

Cette loi, est dite "première loi de Fick". Elle permet le calcul de D dans le cas d'un régime permanent, c'est-à-dire lorsque le gradient $(\partial c / \partial x)$ est constant dans le temps. Nous devons donc trouver une seconde équation différentielle pour les processus transitoires (lorsque le flux en chaque point varie avec le temps).

On trouve cette seconde équation en écrivant que dans tout volume il y a conservation de la matière. Considérons par exemple un cylindre parallèle à l'axe de diffusion et de section unité. Soit un petit volume limité par les plans P et P' d'abscisses x et $x + dx$ (figure 4.6). Le flux à travers P est $J(x)$, le flux à travers P' est $J(x + dx)$; ces deux flux sont dirigés de gauche à droite. La quantité de matière accumulée par unité de temps dans le petit volume dx est donc égale au flux entrant $J(x)$ moins le flux sortant $J(x + dx)$. La quantité de matière accumulée pendant le temps dt dans le volume dx vaut :

$$[J(x) - J(x + dx)]dt = -\frac{\partial J}{\partial x} dx dt$$

Par application de la formule des accroissements finis. Cette quantité est égale à la variation du nombre de particules dans le volume dx , soit $[c(t + dt) - c(t)]dx = \frac{\partial c}{\partial t} dt dx$. En égalant les deux expressions :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (4.3)$$

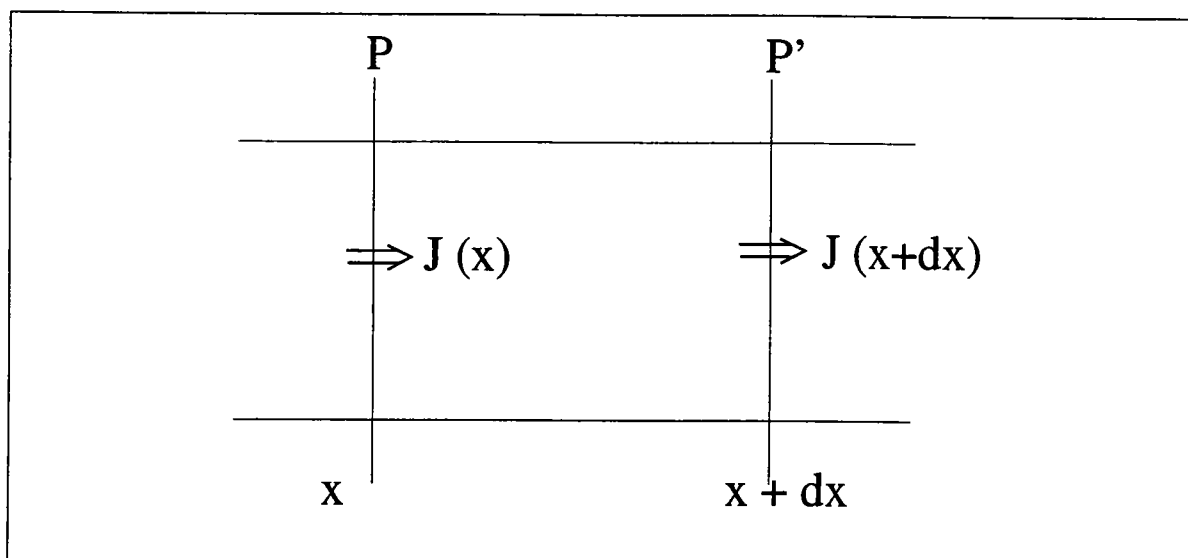


Figure 4.5: Diffusion unidirectionnelle en régime transitoire.

Combinons (4.1) et (4.3) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (\langle v \rangle c) \quad (4.4)$$

L'équation générale de la diffusion est une équation aux dérivées partielles du second ordre. Elle ne peut être résolue analytiquement tant que D et $\langle v \rangle$ dépendent de la concentration, et donc de x et de t .

Cette équation se simplifie notablement si D et $\langle v \rangle$ sont indépendants de la concentration, un cas réalisé notamment avec des systèmes qui restent chimiquement homogènes (autodiffusion, par exemple). L'équation (4.4) s'écrit alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \langle v \rangle \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.5)$$

En l'absence de terme de transport, elle se réduit à

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.6)$$

équation souvent qualifiée improprement de "second loi de Fick". Il existe des solutions analytiques pour les équations (4.5) et (4.6), différentes suivant les conditions initiales et aux limites du problème. Ces solutions expriment la forme du profil de diffusion $c(x, t)$ et permettent de calculer le coefficient de diffusion D à partir des profils expérimentaux.

4.3.3 Milieu désordonné

Pour décrire la diffusion dans les liquides, on emploie un formalisme différent du fait de la structure variable du milieu. Ce formalisme est utilisé pour les solides dans l'interprétation de certaines expériences (diffusion de neutrons, RMN), et dans les calculs de simulation par dynamique moléculaire [55-62].

Dans un milieu non cristallin la structure est caractérisée par une distribution radiale: soit (figure 4.6) un atome au point j ; l'élément de volume Δr , situé à la distance r de j contient n_{ij} atomes à l'instant t . La moyenne des n_{ij} est calculée sur les N atomes j contenus dans le volume Ω . A l'équilibre cette moyenne est indépendante du temps : c'est la fonction de distribution radiale : (§1.11.2).

$$\begin{aligned} \langle n_{r,r+\Delta r} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N n_{ij} \\ &= 4\pi r^2 \Delta r \rho(r) \end{aligned} \quad (4.7)$$

où $\rho(r)$ est la densité radiale. Si les particules sont mobiles, il faut introduire des fonctions des coordonnées d'espace \mathbf{r} et du temps t .

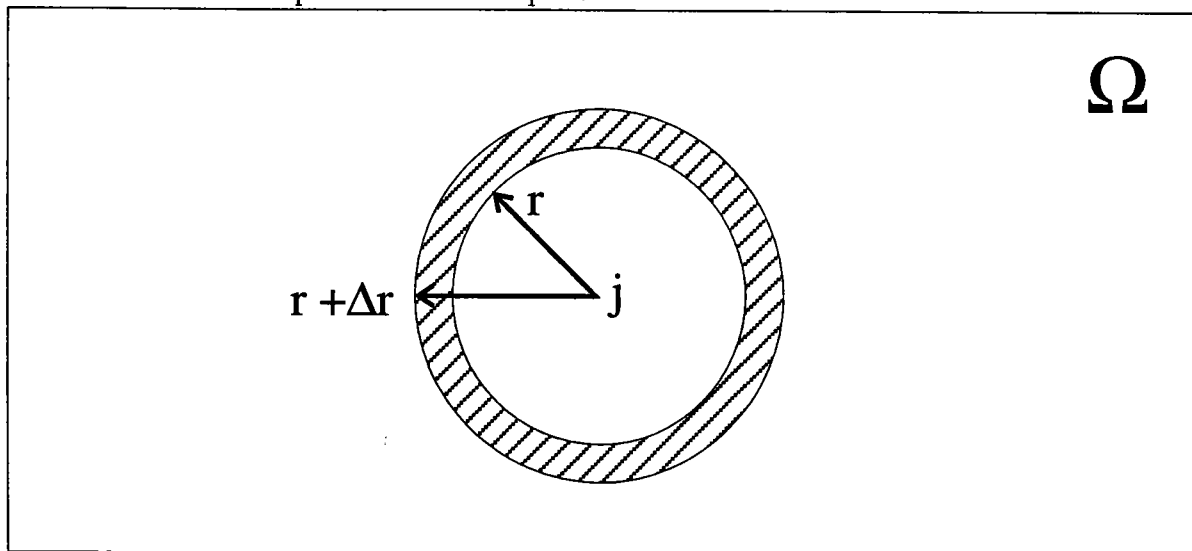


Figure 4.6: Définition de la fonction de distribution radiale.

Fonction d'autocorrélation de Van Hove $G_s(\mathbf{r}, t)$

Elle s'applique à une même particule et mesure la probabilité de trouver cette particule à la position \mathbf{r} au temps t , alors qu'elle se trouve en $\mathbf{r} = 0$ au temps $t = 0$. Elle exprime la corrélation entre les positions de la particule au temps τ et $\tau + t$. Elle s'écrit sous la forme d'une moyenne [63]:

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \langle \delta\{\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))\} \rangle \quad (4.8)$$

où la fonction de Dirac est nulle sauf pour $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)$.

On définit également la fonction $G_d(\mathbf{r}, t)$ où l'indice d signifie (distinct) par opposition à l'indice s (self) :

$$G_d(\mathbf{r}, t) = \frac{n(\mathbf{r}, t)}{4\pi r^2 \Delta \mathbf{r}} \quad (4.9)$$

où $n(\mathbf{r}, t)$ est le nombre de particules situées au temps t à une distance comprise entre \mathbf{r} et $\mathbf{r} + \Delta \mathbf{r}$ de la position d'un certain atome au temps $t = 0$. $G_d(\mathbf{r}, t)$ représente donc l'évolution de la fonction de distribution de paires $g(\mathbf{r})$ au cours du temps :

$$G_d(\mathbf{r}, 0) \equiv \rho_0 g(\mathbf{r}) \quad \text{et} \quad G_s(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r})$$

Les fonction G_s et G_d sont représentées schématiquement sur la figure 4.7 pour un solide et pour un liquide. Leurs principales propriétés et définitions sont rappelées en Annexe 1.

Diffusion

L'équation de Fick doit être obéie par la fonction d'autocorrélation $G_s(\mathbf{r}, t)$ pour des temps t beaucoup plus longs que le temps de collision τ_c . En effet la concentration relative de l'espèce diffusante c/n_0 peut être interprétée comme la densité de probabilité qu'une particule située à l'origine des temps en $r = 0$, se trouve au point \mathbf{r} au temps t .

$$\frac{\partial}{\partial t} G_s = D \nabla^2 G_s(\mathbf{r}, t) \quad t \gg \tau_c \quad (4.10)$$

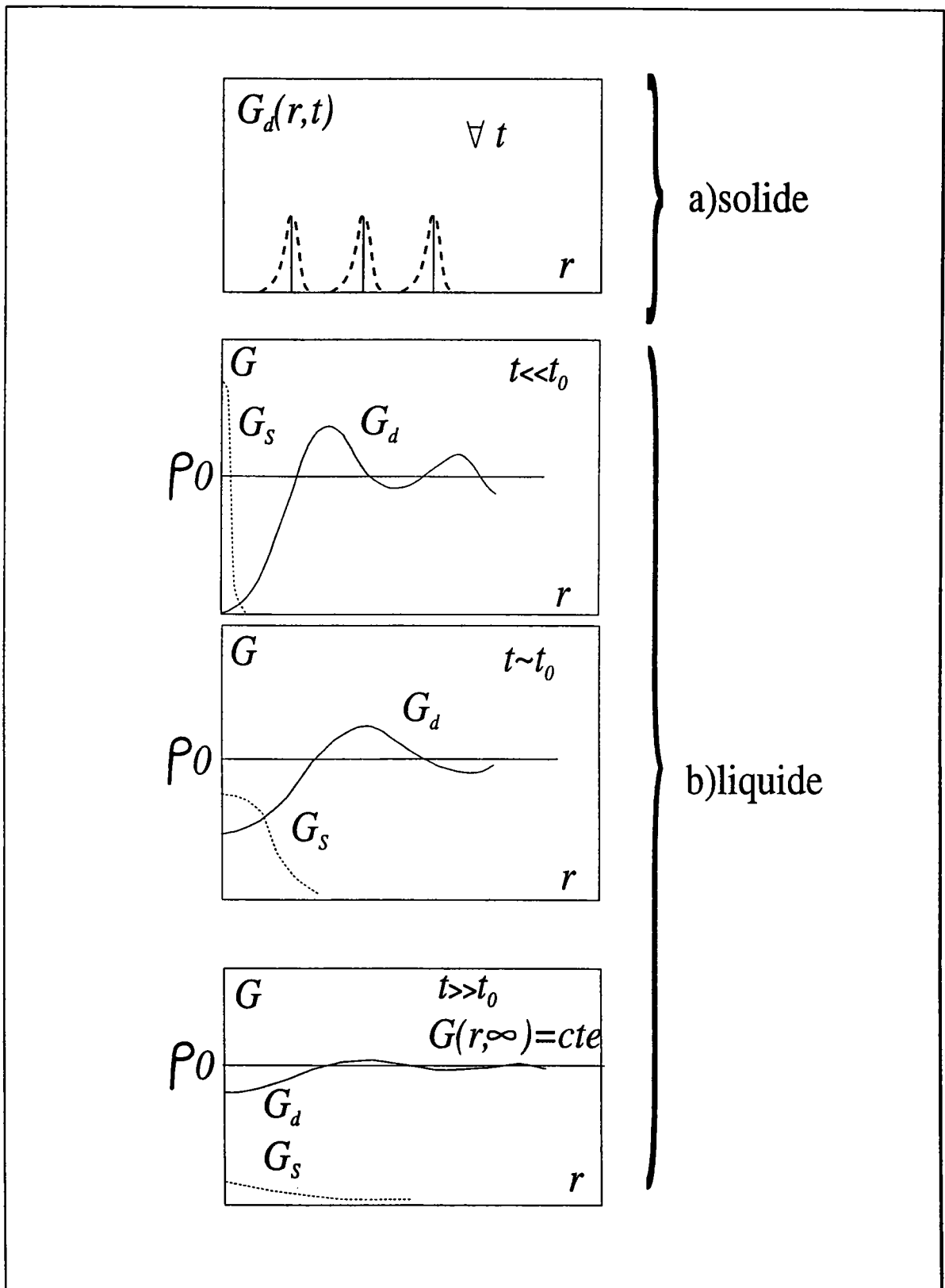


Figure 4.7: Exemple de fonctions de corrélation de paires : (a) solide; (b) liquide pour différents temps.

avec la condition initiale $G_s(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r})$.

La résolution de cette équation s'effectue par transformation de Fourier. La transformée en \mathbf{r} de G_s porte le nom de "fonction de diffusion intermédiaire" :

$$F_s(\mathbf{k}, t) = \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} G_s(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (4.11)$$

où avec la définition (4.7) de G_s :

$$F_s(\mathbf{k}, t) = \langle e^{i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{r}(t+\tau) - \mathbf{r}(\tau)]} \rangle \quad (4.12)$$

Rappelons que la transformée de $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ est $\exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_0)$.

Notons que $F_s(k, 0) = 1$, l'équation de Fick transformée a pour solution :

$$F_s(\mathbf{k}, t) = \exp(-k^2 Dt) \quad (4.13)$$

et par transformation inverse :

$$G_s(\mathbf{r}, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (4.14)$$

Cette gaussienne peut être caractérisée par sa largeur, c'est-à-dire par le moment d'ordre 2 de la fonction G_s :

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle &= \langle r^2 \rangle = \int_0^t r^2 G_s(r, t) dt \\ \langle r^2 \rangle &= 6Dt \quad t \gg \tau_c \end{aligned} \quad (4.15)$$

Le coefficient de diffusion D est une mesure de la variation temporelle du déplacement quadratique moyen.

4.3.4 Facteur de structure dynamique

La double transformée de Fourier de $G(\mathbf{r}, t)$ est le facteur de structure dynamique $S(\mathbf{k}, \omega)$.

A G_s correspond la partie S_s de ce facteur :

$$S_s(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} F_s(\mathbf{k}, t) dt. \quad (4.16)$$

Si F_s est une exponentielle du temps (équation (4.12)) sa transformée est une lorentzienne:

$$S_s(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{Dk^2}{(Dk^2)^2 + \omega^2} \quad (4.17)$$

Aussi à la limite pour les grandes longueurs d'onde :

$$\lim_{k \rightarrow 0} (1/k^2) S_s(\mathbf{k}, \omega) = \frac{D}{\pi \omega^2}$$

$$D = \pi \lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\omega^2}{k^2} S_s(\mathbf{k}, \omega) \quad (4.18)$$

Cette relation est peu utilisable sauf en diffusion quasi élastique des neutrons. On utilise plutôt la fonction d'autocorrélation de la vitesse:

$$\langle \mathbf{v}(0), \mathbf{v}(t) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(\tau) \cdot \mathbf{v}_i(\tau + t) \right\rangle_{\tau} \quad (4.19)$$

La moyenne $\langle - \rangle$ étant calculée pour diverses valeurs de τ . En particulier pour les composantes suivant un axe :

$$Z(t) = \langle v_z(t) \cdot v_z(0) \rangle$$

Reprenons l'équation (4.15) sous la forme :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle r^2(t) \rangle$$

avec

$$\langle z(t) \rangle = \int_0^t v_z(t) dt$$

$$\langle z^2(t) \rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle v_z(t') \cdot v_z(t'') \rangle$$

On démontre que :

$$D = \int_0^{\infty} \langle v_z(t) v_z(0) \rangle dt \quad (4.20)$$

Le coefficient de diffusion étant l'intégrale de la fonction d'autocorrélation des vitesses, il contient moins d'informations que cette dernière.

Limitation de la loi de Fick

La loi de Fick écrite pour un milieu continu néglige la structure discontinue de la matière. C'est ainsi que ses solutions $c(x)$ peuvent s'étendre à l'infini quel que soit le temps $t > 0$, ce qui n'est pas physique. Pour un temps court, où de forts gradients sont présents, une équation linéaire semble une approximation assez grossière.

Chapitre 5

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DU SYSTÈME À DÉMIXTION GALLIUM-PLOMB

5.1 INTRODUCTION

Les propriétés des alliages métalliques binaires qui ont une lacune de miscibilité sont d'un intérêt particulier à cause des fluctuations prononcées de concentration au dessous du point critique qui conduisent à la séparation de phase. Des anomalies ont été trouvées par diffraction des rayons X, par exemple, pour le système $Na - Li$, étudié en 1967 par Brumberger et al. [64]. De même Wignall et Egelstaff [65] ont étudié en 1968 les alliages liquides $Bi - Zn$, $Ga - Pb$ et $Bi - Ga$ par diffusion de neutrons. En 1988 Johann et al. [66] ont publié des mesures de chaleur spécifique du système $Bi - Ga$ qui indiquent une déviation positive autour de la composition critique. Récemment, en 1992, toujours pour le même système, Masanori et al. [67] ont montré l'existence d'une déviation négative du coefficient de température de la compressibilité adiabatique autour de la température critique. Comme la structure et la résistivité sont liées d'une manière directe [24], il est clair qu'une telle fluctuation affecte la résistivité.

Dans un premier temps, nous allons nous contenter de mesurer la résistivité en fonction de la température en faisant varier la concentration de 10 en 10% à partir du gallium pur au dessus du liquidus. Dans une seconde étape, nous nous proposons de déterminer les limites du seuil de miscibilité en utilisant un modèle simple. La troisième partie sera

consacrée à la nouvelle technique de mesure que nous avons développée afin de mettre en évidence la séparation gravitationnelle de phase dans ce système au dessous de la température critique. Nous donnerons une estimation du coefficient d'interdiffusion dans cet alliage lorsque, après séparation, la température est portée à une valeur supérieure à la température critique.

5.2 LA DÉMIXTION DE L'ALLIAGE MÉTALLIQUE GALLIUM-PLOMB

5.2.1 Introduction

Il est bien connu qu'une énergie d'interchange positive dans les alliages liquides peut induire une démixtion. Plusieurs méthodes expérimentales (analyse chimique, DTA...) ont été appliquées pour étudier l'extension de l'immiscibilité. La mesure de la température critique peut différer d'environ $200K$ pour certains systèmes (exemple *Al-Pb*) suivant la méthode utilisée [68]. Wang et al. [69] ont étudié le comportement de l'alliage *Bi-Zn* au voisinage du seuil de miscibilité en utilisant la méthode "isopiétique". Dans cette partie, nous nous proposons de déterminer les limites du seuil de miscibilité du système *Ga - Pb*. Nous présentons un diagramme de phase optimisé en utilisant un modèle simple.

5.2.2 Potentiel en palier

Nous avons choisi d'utiliser le modèle proposé par Silbert-Young [70] pour les corps purs et Gopala Rao et al. [71, 72] pour les binaires qui consiste en un modèle de sphères perturbées:

$$V_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & r > \sigma_{ij} \\ \varepsilon_{ij} & \sigma_{ij} < r < \lambda_{ij}\sigma_{ij} \\ 0 & r > \lambda_{ij}\sigma_{ij} \end{cases}$$

σ_{ii} , ε_{ii} et $\sigma_{ii}(\lambda_{ii} - 1)$ sont respectivement les diamètres de sphères dures, la hauteur et la largeur du modèle de potentiel utilisé pour la $i^{\text{ème}}$ espèce. Ces paramètres ont été ajustés de façon à mieux reproduire la structure expérimentale des corps purs près du point de fusion.

5.2.3 Fluctuations de la concentration

Les facteurs de structure partiels de Bhatia-Thornton [73] aux petits angles $S_{CC}(0)$ sont d'une grande importance car ils nous permettent d'évaluer la nature de l'ordre chimique existant dans les alliages métalliques liquides binaires et ternaires. Il est bien connu que dans un mélange idéal la valeur de $S_{CC}(0)$ est égal au produit des concentrations $C_A C_B$ (C_A et C_B sont respectivement les compositions des corps purs A et B). La fonction $S_{CC}(0)$ est inférieure au produit $C_A C_B$ pour les systèmes ayant une tendance à l'hétérocoordination et est supérieure à $C_A C_B$ pour les systèmes ayant une tendance à la démixtion. Cette fonction diverge lorsqu'on atteint la spinodale qui correspond au point d'inflexion de l'enthalpie libre G_m du mélange (voir § 4.2.2), comme le montre l'expression des fluctuations de concentration aux grandes longueurs d'ondes [74, 75]:

$$S_{CC}(0) = \langle (\Delta c)^2 \rangle = k_B T / (\partial^2 G_m / \partial c^2)_{T,P,N}$$

Le facteur de structure de Bhatia-Thornton aux petits angles $S_{CC}(0)$ peut être écrit en fonction des facteurs de structure d'Ashcroft-Langreth [76] :

$$S_{CC}(0) = \left(C_j S_{ii} + C_i S_{jj} - 2\sqrt{C_i C_j} S_{ij} \right) C_i C_j$$

Les fonctions $S_{ij}(q)$, données dans [77], dépendent explicitement de σ_{ij} , λ_{ij} qui sont déterminées par la loi de Lorentz-Berthelot. Nous avons ainsi:

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2$$

$$\lambda_{ij} = \frac{(\lambda_{ii}\sigma_i + \lambda_{jj}\sigma_j)}{(\sigma_i + \sigma_j)}$$

et de ε_{ij} dont le choix est discuté dans le paragraphe qui suit.

5.2.4 Détermination des paramètres du modèle

les paramètres σ_{ii} , ε_{ii} et λ_{ii} ont été déterminé par ajustement sur la structure expérimentale des corps purs près de leurs points de fusion [26]. Nous obtenons ainsi :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Ga-Ga}/k_B &= 163.044K & \varepsilon_{Pb-Pb}/k_B &= 127.739K \\ \lambda_{Ga-Ga} &= 3.1249 & \lambda_{Pb-Pb} &= 1.5945 \\ \sigma_{Ga} &= 2.53\text{\AA} & \sigma_{Pb} &= 2.99\text{\AA} \end{aligned}$$

Dans le cas de l'alliage nous avons conservé les paramètres des corps purs. Les paramètres σ_{Ga-Pb} et λ_{Ga-Pb} ont été déterminé à partir de la loi de Lorentz-Bertholot. Connaissant la composition critique ($X_c = 60\%at.Ga$) et la température critique ($T_c = 879K$) [78]. Nous avons calculé le paramètre $\varepsilon_{Ga-Pb}/k_B T_c$ à la composition critique X_c en le faisant varier de zéro jusqu'à la valeur où la fonction $S_{CC}(0)$ diverge. La figure 5.1 montre ce phénomène pour cet alliage ($Ga_{0,6}Pb_{0,4}$). Nous avons pu, en variant la concentration, déterminer la température de transition correspondant physiquement à la spinodale en conservant tous les paramètres constants et en faisant varier la température jusqu'à obtenir la divergence de la fonction $S_{CC}(0)$ à toutes les autres concentrations. Nous avons représenté sur la figure 5.2 le liquidus marquant la séparation entre le liquide miscible et la zone instable. Nous l'avons comparé à la spinodale que nous venons de calculer. Celle ci se trouve toujours en dessous de la courbe expérimentale. Il serait intéressant de comparer la spinodale à celle calculée à partir des données thermodynamiques.

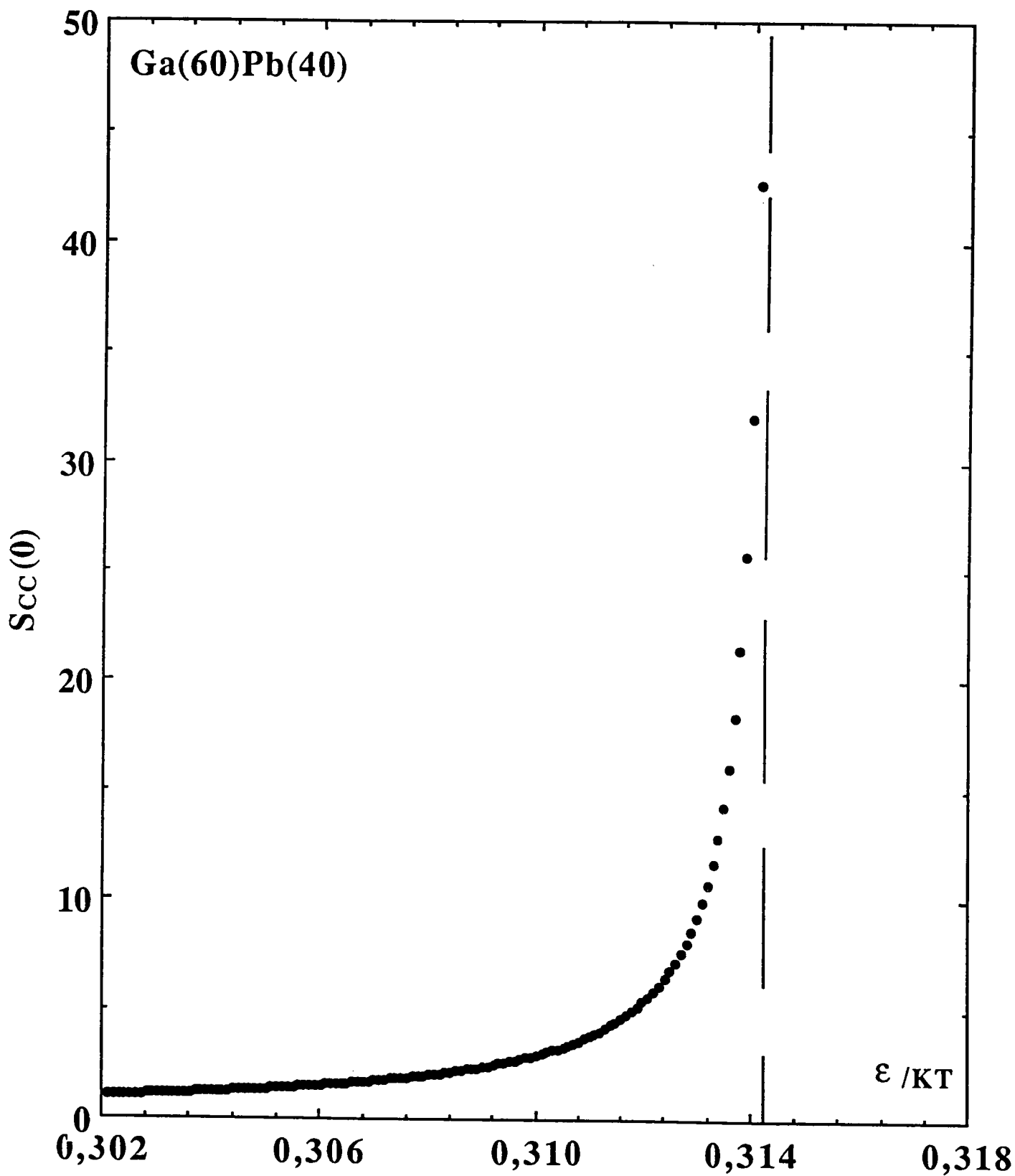


Figure 5.1: $S_{CC}(0)$ en fonction de $\varepsilon_{Ga-Pb}/K_B T$.

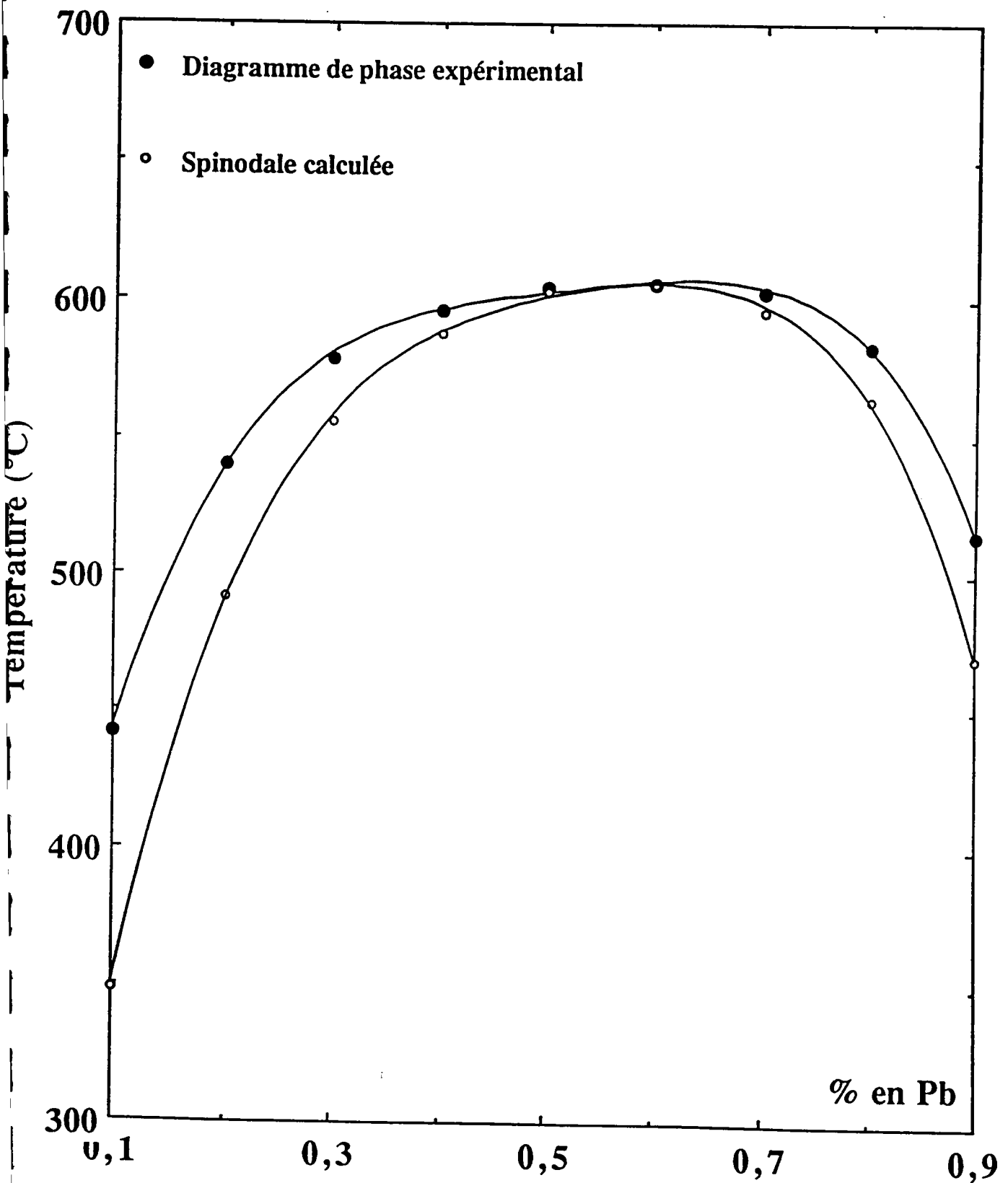


Figure 5.2: La spinodale calculée à partir du modèle Silbert-Young.

5.3 RÉSISTIVITÉ EXPÉRIMENTALE DU SYSTÈME GALLIUM-PLOMB

5.3.1 Résultats expérimentaux

A notre connaissance, la résistivité électrique des alliages concentrés gallium-plomb n'a jamais été mesurée, excepté par, Kononenko et al. [79] qui ne se sont intéressés qu'aux alliages dilués (jusqu'à 1%at.Pb). Comme pour les alliages *Zn-Mn* et *Ga-Mn*, nous avons utilisé les mêmes cellules en silice.

Nous reportons nos valeurs expérimentales en fonction de la température sur la figure 5.3. Les valeurs expérimentales ont été ajustées par des polynômes de degré 2, (le coefficient de corrélation est égal à 1,000). Les coefficients de ces polynômes sont donnés dans le tableau 5.1.

Nous avons reporté sur le tableau 5.2 les températures de séparation de phase pour chaque alliage ainsi que les résistivités correspondantes. Notons que la température de séparation la plus élevée est de l'ordre de 616 °C, soit plus élevée de 10°C que celle relevée dans la littérature [78] (voir annexe 3). Cet écart nous semble supérieur à l'erreur de mesure sur la température que l'on peut attribuer à notre expériences (3 à 5°C). A cette température critique, qui correspond à la concentration critique de 60% atomique en gallium, la transition de phase est du second ordre. Les valeurs présentées dans le tableau 5.2 seront d'un intérêt crucial au troisième paragraphe pour confirmer certains résultats, tels la relation entre la résistivité à différentes températures et la composition.

Dès que la température est au dessous de la température critique, la résistivité cesse de décroître et augmente rapidement (fig 5.1). Quand on abaisse la température dans la région à deux phases (*Ga^{riche} - Pb* et *Ga - Pb^{riche}*), la résistivité mesurée correspond à une association en serie des deux alliages.

x_{Ga}	a_0 ($\mu\Omega.cm$)	$a_1.10^2$ ($\mu\Omega.cm\ ^\circ C^{-1}$)	$a_2.10^6$ ($\mu\Omega.cm\ ^\circ C^{-2}$)
1	25,795	1,88036	-0,5407
0,9	32,824	1,7968	1,4083
0,8	38,343	2,0528	1,0053
0,7	44,167	2,2020	1,2048
0,6	55,160	1,1005	8,6869
0,5	55,127	2,3777	1,6705
0,4	61,225	2,5673	2,0193
0,3	67,517	2,7736	2,7423
0,2	72,136	3,2904	1,4984
0,1	76,279	3,8588	6,0880
0	86,319	2,8747	9,8343

Tableau 5.1: Valeurs des coefficients des pôlynomes ajustant les résistivités expérimentales.

L'isotherme de la résistivité, à la température $1000^\circ C$, est pratiquement linéaire (fig 5.4). Le coefficient de température reporté sur la figure 5.5 ne montre aucune anomalie. En comparant les coefficients de température expérimentales à différentes températures (figure 5.5 bis), une déviation négative apparait de plus en plus prononcée au fur et à mesure que l'on s'approche de la température critique. Il est très probable que la divergence du facteur de structure aux petits angles, comme dans le cas du système *Cu-Pb* qui présentent également un seuil de miscibilité [80], conduit à cette anomalie.

Par contre, le système *Ga-Hg* ne montre aucune anomalie dans le coefficient de

température [81] mais présente une forte divergence dans la chaleur spécifique [82]. au moment où la dérivée de la résistivité par rapport à la température du système *Na-Li* [83] diverge fortement.

x_{Ga}	T_s ($^{\circ}C$)	ρ_s ($\mu\Omega cm$)
0.9	509.4	42.22
0.8	588.6	50.66
0.7	609.4	58.53
0.6	616.4	65.02
0.5	611.6	70.18
0.4	601.4	77.35
0.3	577.5	84.50
0.2	494.0	88.97
0.1	415.5	92.35

Tableau 5.2: Valeurs des résistivités et des températures à la séparation de phase.

5.3.2 Comparaisons et discussions

La figure 5.4 présente nos mesures à $1000^{\circ}C$ en fonction de la concentration confrontées à la théorie. Le coefficient de température $d\rho/dT$ est représenté sur la figure 5.5. A présent, pour le calcul, nous utilisons le modèle de potentiel non local d'Animalu à écrantage local (SMP) [84]. Entre le gallium pur et la concentration équiatomique, nos mesures sont correctement décrits par le modèle d'Animalu (SMP: Simple Model Potential) dont les paramètres sont calculés à partir des données spectroscopiques. Par contre, ce potentiel sous-estime la résistivité du plomb pur de 28%. Cowley et al. [85] ont montré que pour le plomb, le paramètre $A_2(E)$ variait de manière très fortement non linéaire et il convient probablement de rechercher l'explication du désaccord dans cette direction. Le coefficient de température calculé est comparé à l'expérience sur la figure 5.5. Il est voisin de la

valeur expérimentale. Les modèles de potentiels expliquent assez bien le comportement de cet alliage dans le domaine de température qui correspond à la phase homogène.

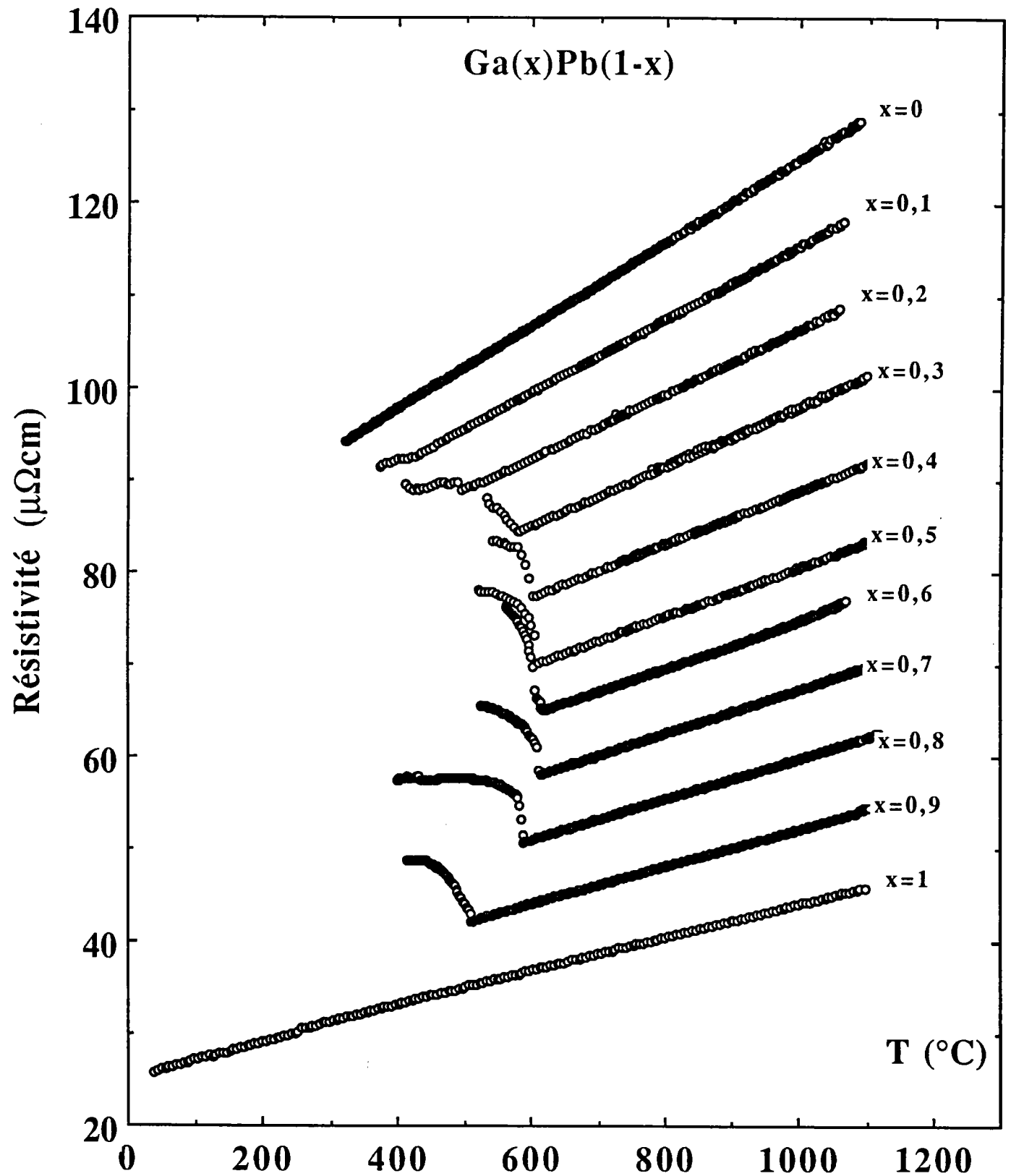


Figure 5.3: Résistivité des alliages liquides gallium-plomb en fonction de la température.

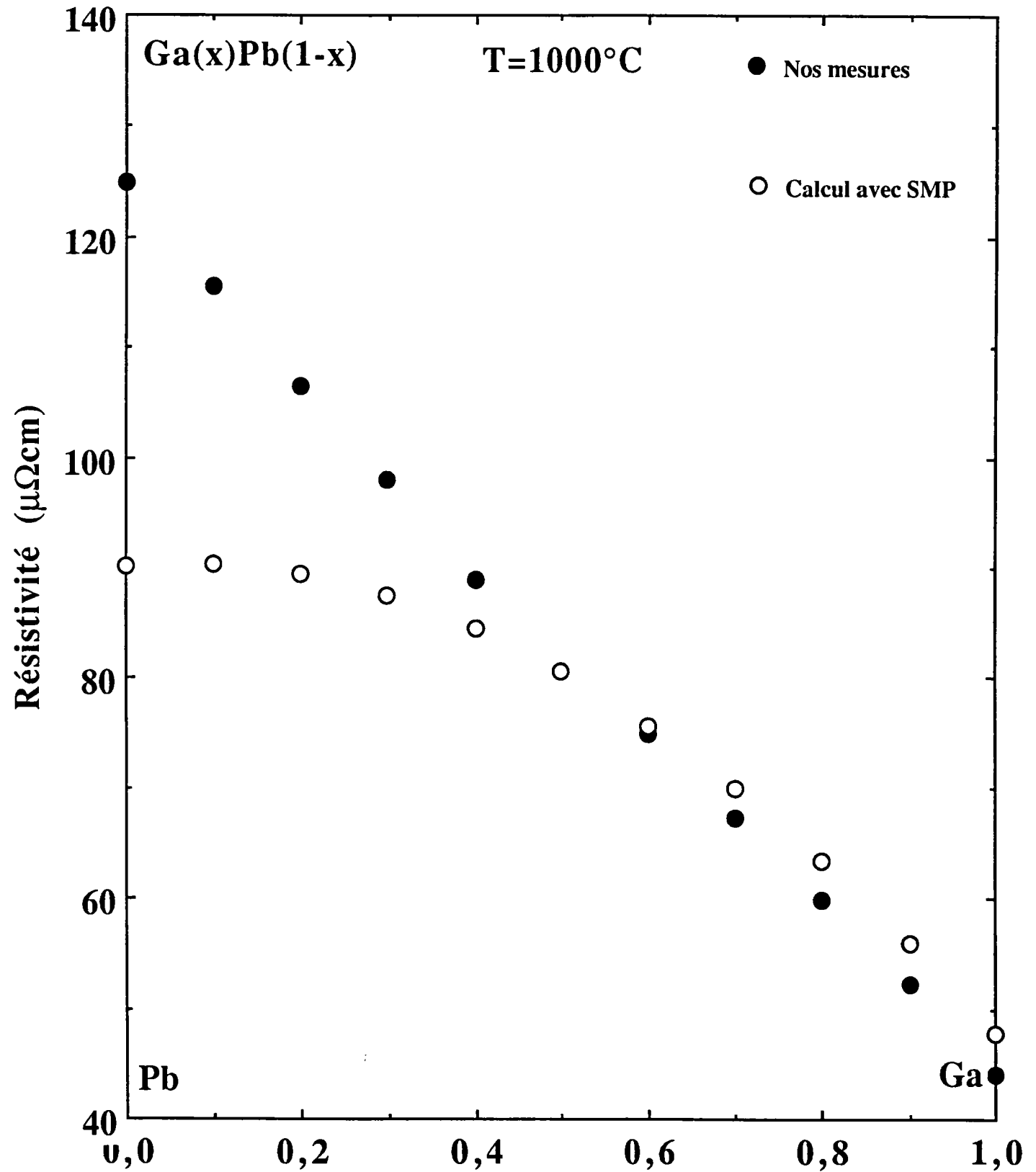


Figure 5.4: Résistivité des alliages liquides gallium-plomb en fonction de la concentration en gallium.

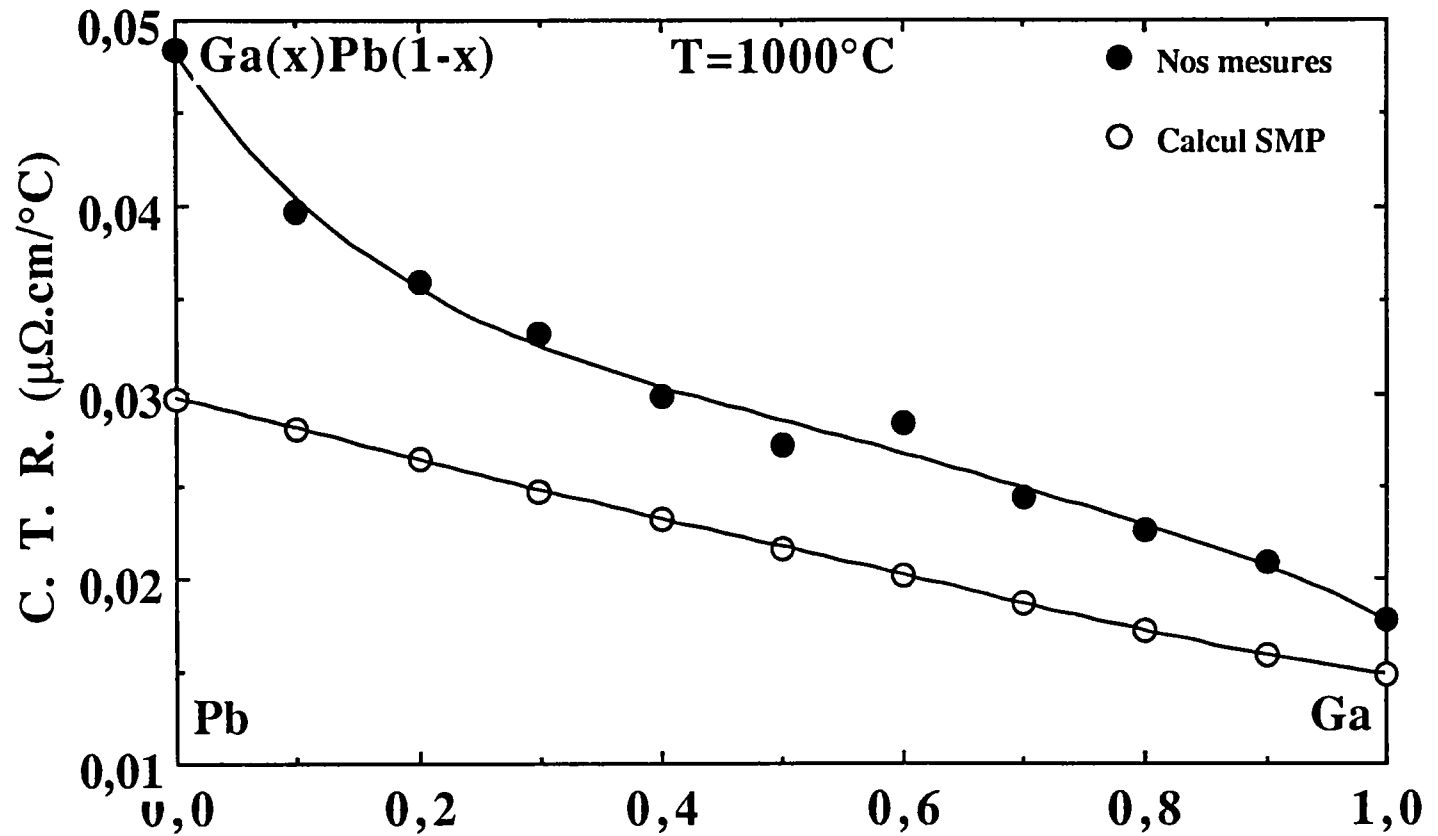


Figure 5.5: Coefficient de température de la résistivité des alliages liquides $Ga - Pb$ en fonction de concentration.

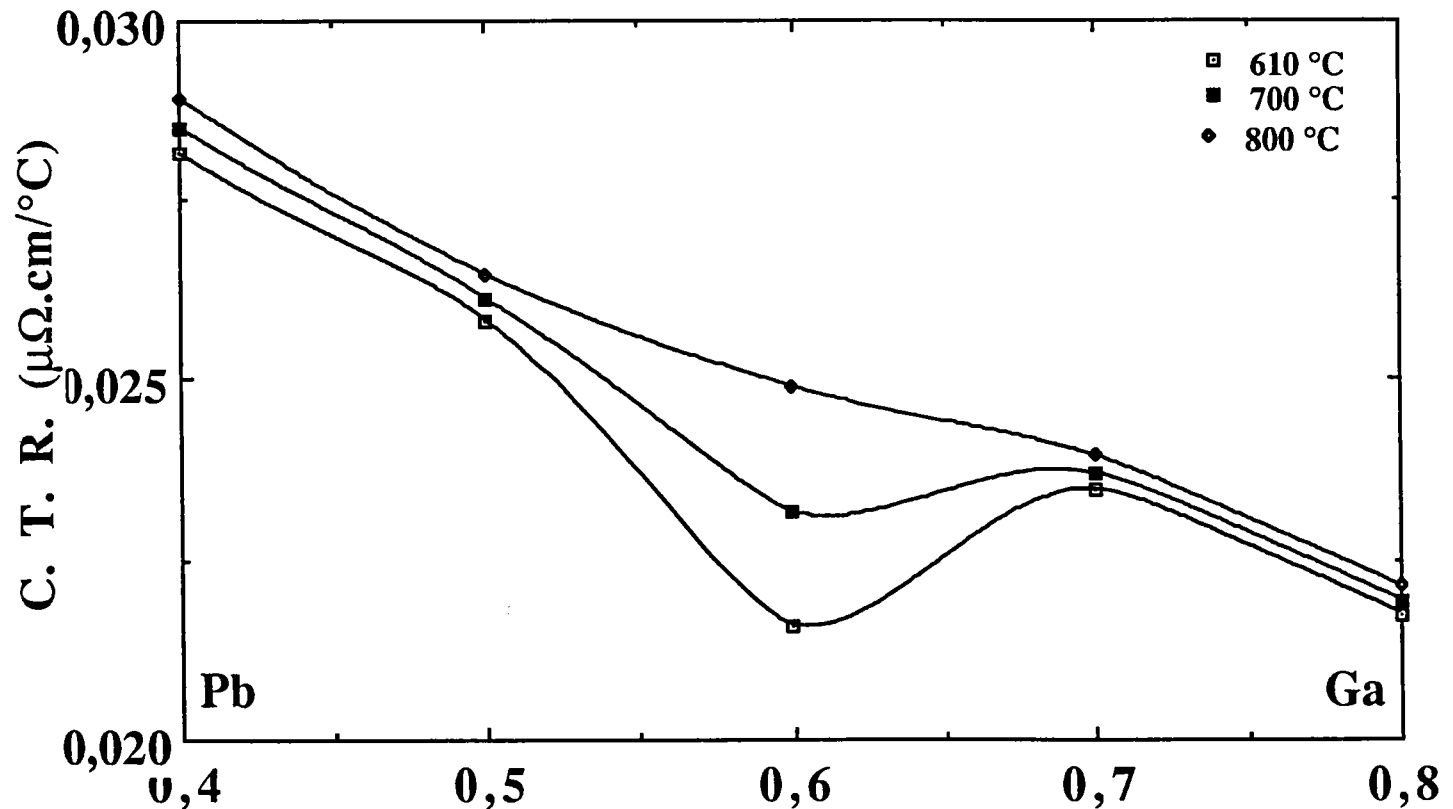


Figure 5.5 bis: Coefficient de température de la résistivité des alliages liquides $Ga - Pb$ en fonction de concentration à différentes températures au voisinage de la composition critique.

5.4 LA SÉPARATION GRAVITATIONNELLE DANS LE LIQUIDE BINAIRE GALLIUM-PLOMB ET ÉTUDE DE LA DIFFUSION

5.4.1 Résultats expérimentaux

Pour mesurer la résistivité électrique de l'alliage binaire gallium-plomb en dessous de la température critique, nous avons été amenés à mettre au point la cellule multi-électrodes dont les détails sont exposés dans le chapitre 3. Avec un four basculable, il est possible de maintenir la température constante ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) le long du capillaire (voir figure 2.3) et d'éviter tout mouvement de convection.

Nos mesures, représentées sur la figure 5.6, sont obtenues pour une composition critique $X_c = 60\%at.Ga$. Notre premier objectif est de mesurer la résistivité des différentes sections du capillaire en fonction de la température. Au dessus de la température critique T_c , toutes les résistivités coïncident et ont les mêmes valeurs identiques à celles présentées au paragraphe §5.2 de ce chapitre. C'est la caractéristique d'un alliage homogène. Une fois que la température atteint des valeurs inférieures à T_c , le système se sépare immédiatement et nos mesures sont effectuées à l'équilibre. La rapidité de séparation a été prouvée expérimentalement en mesurant la résistivité en fonction du temps à température fixe. Trois zones ont été observées:

- une zone de sections d'alliages riches en gallium se trouvant dans la partie haute du capillaire.
 - une zone de sections d'alliages riches en plomb se trouvant dans la partie basse du capillaire.
 - et une section unique située entre les deux zones précédentes et caractérisée par un minimum de résistivité. Le même comportement se présente quand on mesure la résistivité entre les extrémités du capillaire.
-

En dessous de T_c , l'écart entre les résistivités devient de plus en plus important à mesure que l'on s'éloigne de T_c .

Nous avons reporté sur la figure 5.6 les résistivités (mesurées précédemment à l'état liquide) à la température de séparation (triangle vide) dont les valeurs ont été reportées dans le tableau 5.2. Les deux courbes coïncident et nous permettent d'identifier les concentrations. Il est bien clair que les alliages les plus résistifs sont ceux qui sont riches en plomb ($Ga - Pb^{riche}$) et qui sont plus denses compte tenu du fait qu'ils se trouvent dans la partie basse du capillaire, les alliages moins résistifs se trouvent dans la partie haute du capillaire et sont riches en gallium ($Ga^{riche} - Pb$).

5.4.2 Etude de la diffusion

Dans cette partie, nous nous proposons de mesurer le coefficient d'interdiffusion dans l'alliage $Ga-Pb$. Pour cela la cellule multi-électrodes nous a permis de connaître l'évolution du profil de concentrations dans cet alliage, à l'aide de la relation liant la résistivité à la concentration, obtenue dans le second paragraphe de ce chapitre. A $T = 721^{\circ}C$, en ajustant nos résultats par un polynôme d'ordre 3, la relation est:

$$x_{Ga} = 1,4905 - 1,0370.10^{-2}\rho - 6,8486.10^{-5}\rho^2 + 3,8224.10^{-7}\rho^3 \quad (5.1)$$

Nous avons réalisé la démixtion de l'alliage $Ga_xPb_{(1-x)}$ en abaissant la température à $550^{\circ}C$ puis nous avons augmenté brutalement la température (de $550^{\circ}C$ à $721^{\circ}C$). Plusieurs jours sont nécessaires pour ramener le système à un état homogène à température constante ($T = 721^{\circ}C$). Dans un premier temps, nous avons mesuré la dépendance temporelle des résistivités des différentes sections de notre alliage que nous avons reportées sur la figure 5.7. Nos valeurs expérimentales étaient ajustées à l'aide de fonctions de type

$$\rho_i(t) = a_i + b_i e^{-t/\tau_i}, \quad (1 \leq i \leq 10) \quad (5.2)$$

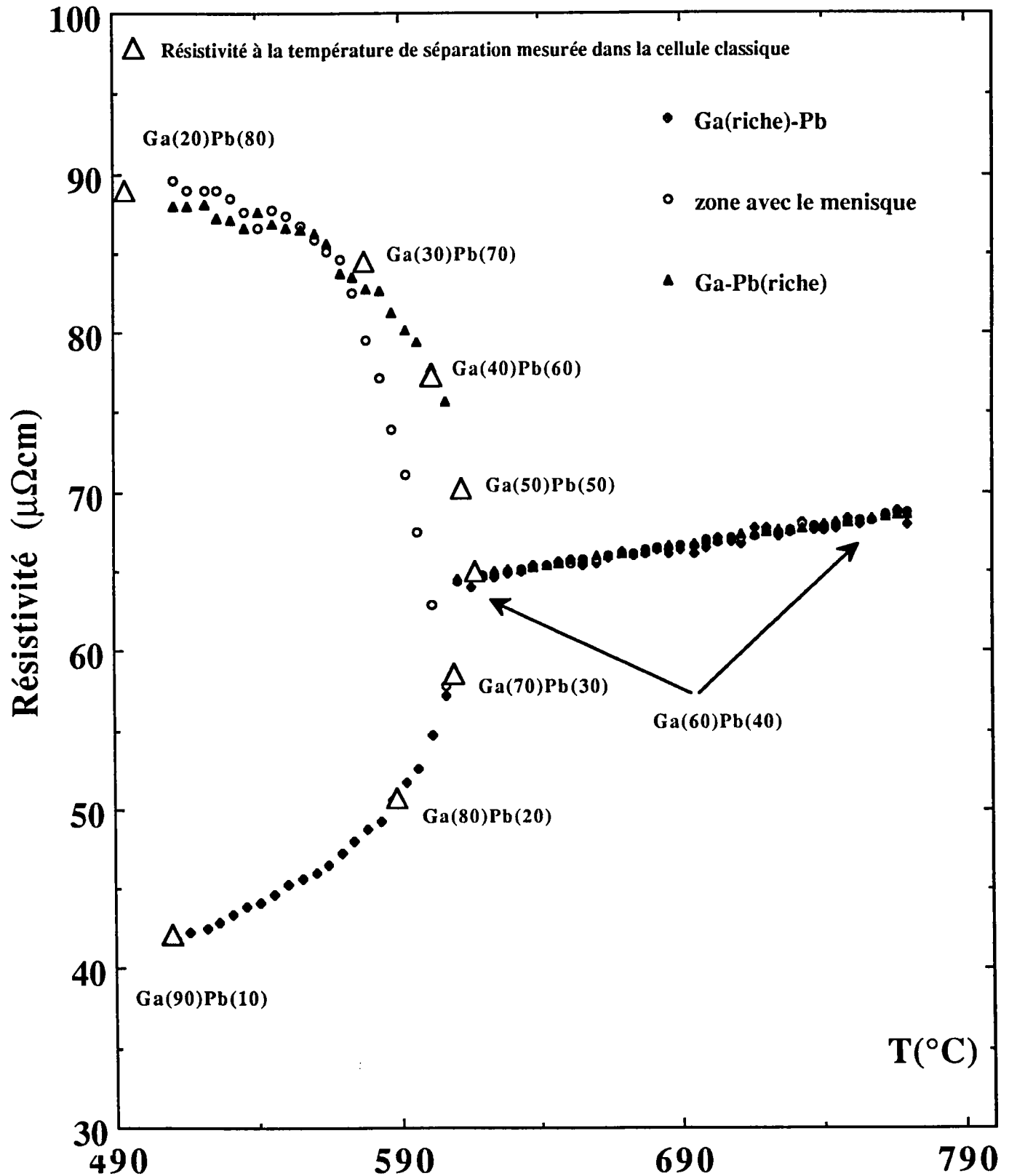


Figure 5.6: Résistivité électrique de l'alliage $Ga_{0,6}Pb_{0,4}$ au-dessus et au-dessous de la température critique.

Les constantes a_i , b_i et τ_i sont données dans le tableau 5.3. b_i est négatif, pour les sections correspondant aux alliages riches en gallium et b_i est positif, pour celles correspondant aux alliages riches en plomb. Le temps caractéristique τ_i est de plus en plus important, au fur et à mesure, qu'on s'éloigne de "l'interface". Ceci traduit que la diffusion est plus rapide près de "l'interface". Puisque le processus varie lentement avec le temps, il est par conséquent possible d'utiliser la relation (5.2) pour déterminer la concentration en gallium en fonction du temps (fig 5.8). A l'aide des relations 5.1 et 5.2, les compositions de chaque section sont décrites comme suit:

$$x_{Ga}^i(t) = a'_i + b'_i e^{-t/\tau'_i}, \quad (1 \leq i \leq 10) \quad (5.3)$$

où les différentes constantes a'_i , b'_i et τ'_i sont données dans le tableau 5.4.

Le principe de la détermination du coefficient d'interdiffusion repose en général sur l'exploitation d'une courbe concentration-distance obtenue à un instant donné pour un couple de diffusion. Dans la plupart des expériences de diffusion les couples sont réalisés au moyen de tubes capillaires [86] dans le but d'éviter les courants de convection et de limiter la diffusion à un phénomène unidirectionnel. Les profils de concentration résultant de la diffusion sont classiquement établis par trempe et analyse chimique. Cependant les profils de concentration obtenus par ce moyen peuvent ne pas traduire fidèlement ceux qui préexistaient à l'état liquide car la trempe est souvent accompagnée de ségrégation et de mouvements de convection provoqués par des inversions locales de densité. De plus il est nécessaire dans ce cas d'introduire une correction due à la variation de volume lors de la solidification de l'alliage.

Ces inconvénients, qui réduisent la précision des mesures, peuvent être supprimés par l'emploi de l'une des techniques suivantes:

- technique de sectionnement à l'état liquide mise au point par Potard et al. [87] et appliquée à la détermination du coefficient d'interdiffusion dans les alliages $Sn - Ag$ et $Sn - Sb$.
-

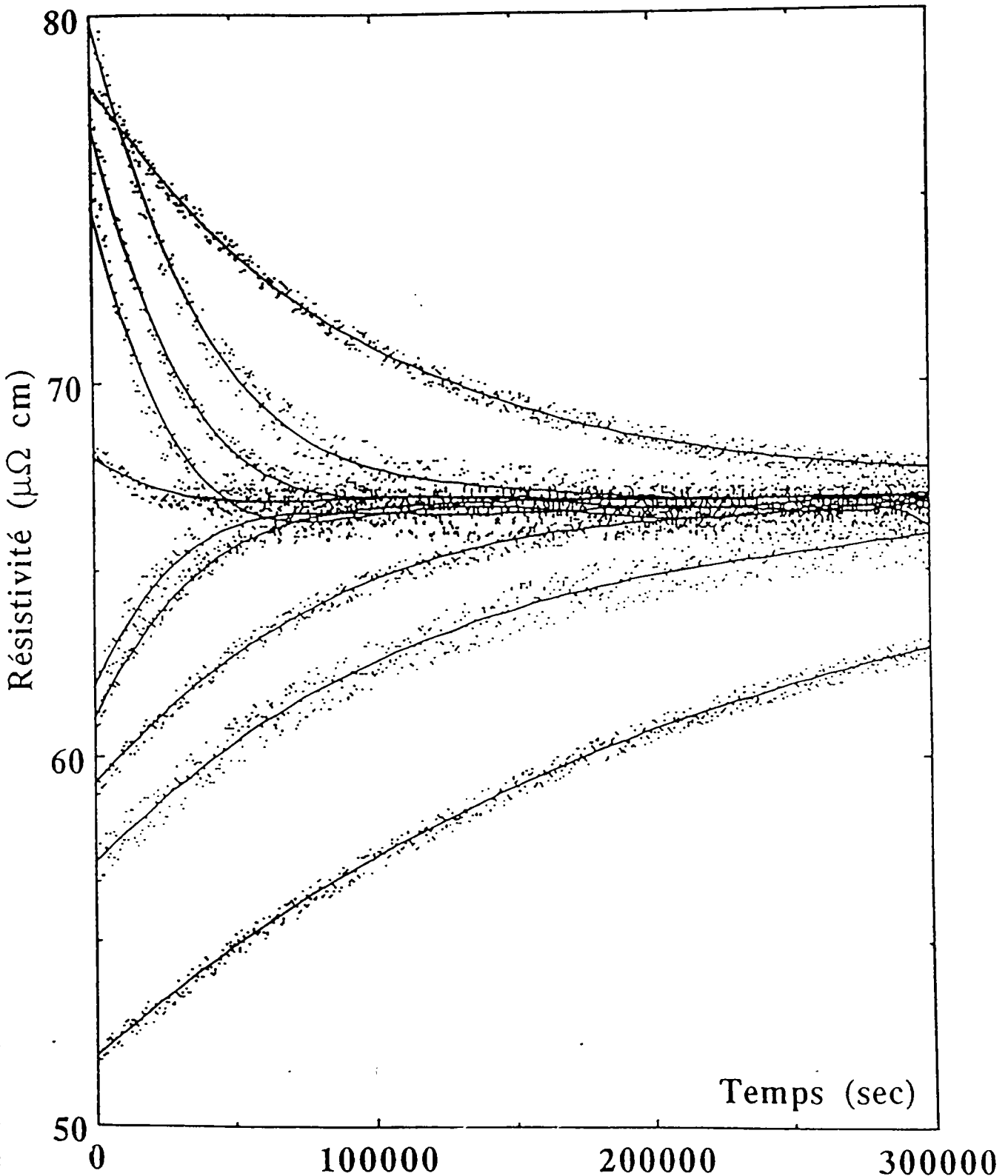


Figure 5.7: Résistivités électriques correspondant aux différentes zones du capillaire en fonction du temps.

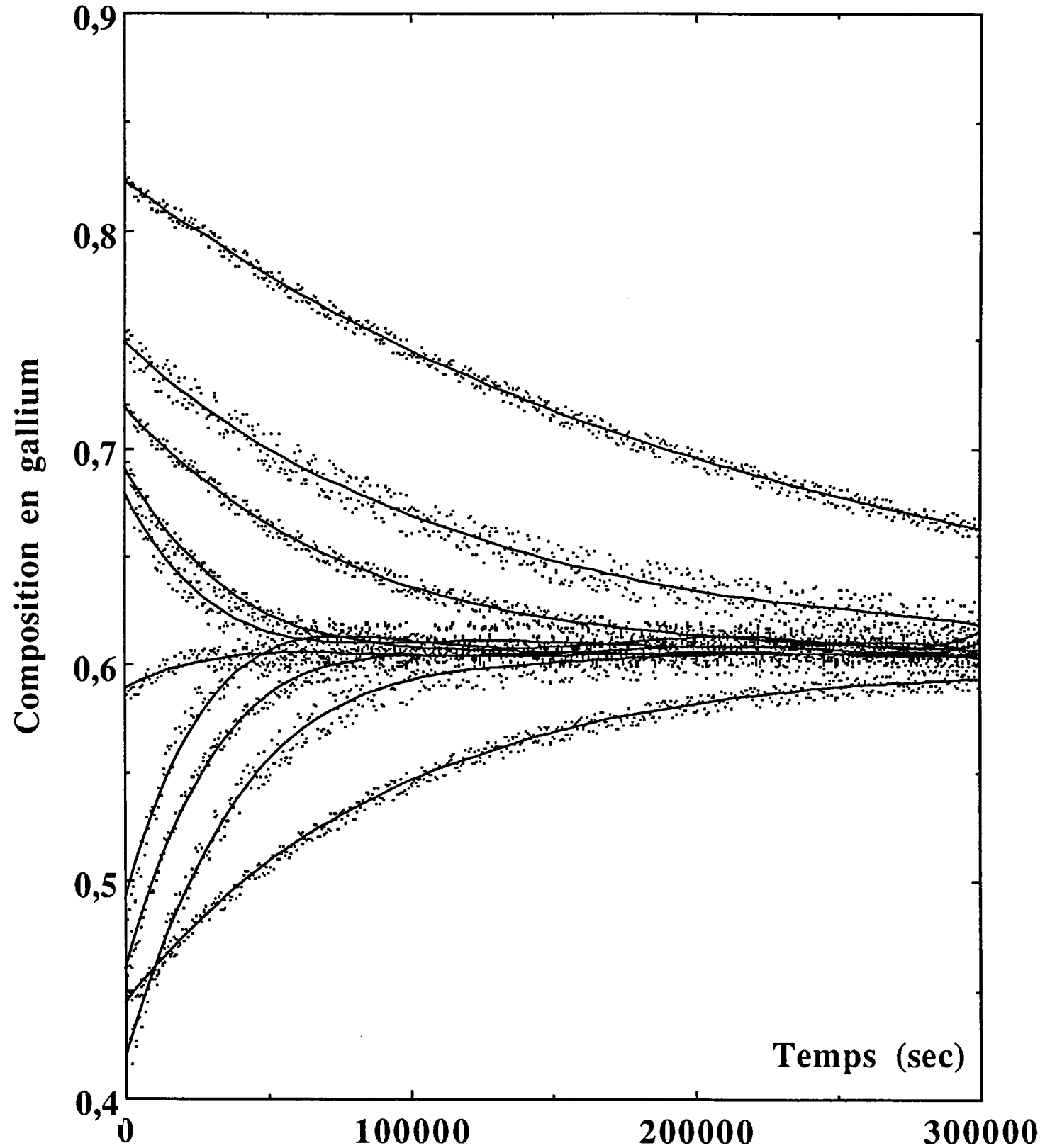


Figure 5.8: Compositions du *Ga* correspondant aux différentes zones du capillaire en fonction du temps.

i	a_i ($\mu\Omega\text{ cm}$)	b_i ($\mu\Omega\text{ cm}$)	τ_i (s)
1	67,0524	-15,8879	222526
2	67,0980	-10,4089	116256
3	67,0623	-7,7870	775910,1
4	67,0356	-6,3237	10536,8
5	67,0623	-5,94586	21130
6	67,0341	1,30522	10621,8
7	67,0017	8,91724	16010
8	67,0250	10,3023	25602
9	67,0042	13,2873	37012
10	67,0863	10,8915	94486,5

Tableau 5.3: Coefficients des fonctions permettant d'ajuster les résistivités en fonction du temps.

i	a'_i ($\mu\Omega\text{ cm}$)	b'_i ($\mu\Omega\text{ cm}$)	τ'_i (s) (s)
1	0,6022	0,216282	222736
2	0,6002	0,138625	116484
3	0,5999	0,114780	77655,9
4	0,5997	0,089594	10644,5
5	0,5997	0,074804	21021,9
6	0,5998	-0,021360	10644,4
7	0,6009	-0,140939	16058,8
8	0,6021	-0,155249	25594,8
9	0,5951	-0,190601	36927,7
10	0,5955	-0,155907	94410,4

Tableau 5.4: Coefficients des fonctions permettant d'ajuster les compositions de Ga en fonction du temps.

- l'utilisation d'une cellule à cisaillement utilisée par Petit et Nachtrieb [88, 89], Potard et Teller [87], Agnoux [90], Du Fou [91], Escanyé [92], Augeard [93] et Bruson [94] pour déterminer les coefficients d'auto-diffusion des corps purs. Au cours de ce travail, nous avons pu obtenir un profil de concentrations tout en gardant l'alliage à l'état liquide en se servant de la relation entre la résistivité et la composition (5.1).

Pour déterminer le coefficient d'interdiffusion, il est nécessaire pour cela de résoudre la seconde loi de Fick [95] pour des conditions aux limites simples réalisées dans ce couple de diffusion:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\tilde{D} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right)$$

où C_i est la concentration molaire du constituant i en nombre de moles par unité de volume, \tilde{D} le coefficient d'interdiffusion, z la distance et t le temps.

Dans les expériences de diffusion chimique effectuées dans un large domaine de concentrations, les atomes se déplacent dans un champ de force et les coefficients de diffusion sont alors fonctions des concentrations. Ces coefficients sont obtenus par l'application de la méthode classique de Boltzman-Matano [96], dont la démonstration est détaillée dans l'annexe:

$$\tilde{D}(c) = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{c_1}^c z dc}{(dc/dz)_c} \quad (5.4)$$

Il est utile de fixer la position du plan de Matano.¹ Elle est déduite à partir de l'équation:

$$\int_0^{c_M} dz [c_1 - c(z)] = \int_{c_M}^h dz [c(z) - c_2]. \quad (5.5)$$

De plus, les volumes partiels des constituants peuvent varier sensiblement avec la composition. Or, la plupart des études de diffusion dans les systèmes binaires concentrés supposent ces volumes sont non seulement indépendants de la concentration (loi de Végard) mais encore égaux. Cette dernière approximation est justifiée dans le cas des solutions

¹C'est le plan où les deux flux de matière sont égale

solides de substitution concentrées et désordonnées pour lesquelles les volumes des corps purs sont en général voisins (règle de Hume-Rothery). Par contre, la condition de miscibilité totale des alliages liquides, moins restrictive que celle qui prévaut dans les mélanges solides, nous oblige à tenir compte dans le cas des alliages concentrés des différences de volume des corps purs. Ainsi, dans ce qui suit, nous éliminerons l'hypothèse de l'égalité des volumes atomiques.

L'équation de Matano, qui fait intervenir des concentrations exprimées en nombre de moles par unité de volume, exigerait dans son application une conversion des fractions atomiques x en concentrations molaires C à l'aide de la relation $x = CV_M$ (V_M est le volume molaire). Il demeure néanmoins possible d'exploiter directement les profils de concentration exprimés en fractions atomiques en admettant que les volumes partiels des constituants sont tout à la fois constants et égaux. Nous obtenons, dans le cas général, des coefficients d'interdiffusion approchés \tilde{D}' . Un calcul élémentaire permet ensuite de déduire \tilde{D} de \tilde{D}' sans qu'il soit nécessaire de convertir les fractions atomiques en concentrations molaires.

En effet, pour une fraction atomique x_1 , le flux de diffusion mesuré par la méthode de Boltzman-Matano est de la forme ²

$$\vec{J}_1^0 = C_1' \vec{v}_1 = -D_1' \frac{1}{V_0} \nabla X_1$$

car $C_1' = X_1/V_0$ (V_0 est le volume molaire unique).

$$\text{soit} \quad \tilde{D} = \tilde{D}' \cdot \frac{1}{V_M} \cdot \frac{\nabla X_1}{\nabla C_1} \quad (5.6)$$

De plus :

$$dX_1 = V_M dC_1 + C_1 dV_M$$

et d'après la relation d'Euler, pour une grandeur extensive Y :

$$Y = \sum_1^n n_k Y_k$$

²L'interface de Matano définie à partir des profils de concentration exprimés en fractions atomiques est distincte de celle déduite des profils exprimés en concentrations molaires. On ne peut alors écrire la relation classique entre les flux J_1^0 et J_2^0 [97], ce qui entraîne la non-unicité du coefficient \tilde{D}' qui doit être indicé.

avec $Y_k = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_k} \right)_{n_i, P, T}$ désignant la grandeur partielle, soit

$$V_M = X_1 V_1^0 + X_2 V_2^0 \implies dV_M = (V_1^0 - V_2^0) dX_1.$$

Après substitution, il résulte:

$$\frac{\nabla X_1}{\nabla C_1} = \frac{V_M^2}{V_2^0}$$

et l'équation (5.6) devient :

$$\tilde{D} = \frac{V_M}{V_2^0} \tilde{D}' = \frac{1}{V_2^0} \tilde{D}' [X_1 (V_1^0 - V_2^0) + V_2^0]. \quad (5.7)$$

De même, pour le constituant 2, nous obtenons :

$$\tilde{D} = \frac{V_M}{V_1^0} \tilde{D}' = \frac{1}{V_1^0} \tilde{D}' [X_2 (V_2^0 - V_1^0) + V_1^0]. \quad (5.8)$$

Il résulte de ces relations que :

$$\frac{\tilde{D}'_1}{\tilde{D}'_2} = \frac{V_2^0}{V_1^0}.$$

On peut remarquer que \tilde{D} est d'autant plus proche de \tilde{D}' que l'alliage est plus dilué en élément 1.

Le coefficient d'interdiffusion d'un alliage binaire est relié aux coefficients d'autodiffusion, ou mobilités D_1^* et D_2^* des deux constituants par la relation de Darken [98] qui s'écrit en fonction des concentrations molaires:

$$\tilde{D} = \alpha_1 V_2^0 (C_2 D_1^* + C_1 D_2^*) \quad (5.9)$$

où

$$\alpha_1 = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln C_1} = \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln C_1} \quad (5.10)$$

est le facteur thermodynamique de l'élément 1 et où γ_1 et a_1 sont respectivement le coefficient d'activité thermodynamique et l'activité de l'espèce 1 dans l'alliage 1,2. Ce coefficient prend aussi une autre forme:

$$\tilde{D} = \alpha_2 V_1^0 (C_2 D_1^* + C_1 D_2^*) \quad (5.11)$$

où

$$\alpha_2 = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln C_2} = \frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln C_2} \quad (5.12)$$

est le facteur thermodynamique de l'élément 2 et où γ_2 et a_2 sont respectivement le coefficient d'activité thermodynamique et l'activité de l'espèce 2 dans l'alliage 1,2.

Le facteur thermodynamique peut être calculé pour notre système *Ga-Pb* à partir des activités des corps purs. A ce stade, nous ne disposons que de l'activité du plomb dans l'alliage *Ga-Pb* [99].

En effet le facteur thermodynamique exprimé en fonction des fractions atomiques

$$\alpha'_1 = \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1}$$

peut être relié aisément au paramètre α_1 :

$$\alpha_1 = \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \cdot \frac{\partial \ln x_1}{\partial \ln C_1} = \frac{1}{V_2^0} [x_1 V_1^0 + (1 - x_1) V_2^0] \alpha'_1. \quad (5.13)$$

De même pour le constituant 2, nous obtenons:

$$\alpha_2 = \frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln x_2} \cdot \frac{\partial \ln x_2}{\partial \ln C_2} = \frac{1}{V_1^0} [x_2 V_2^0 + (1 - x_2) V_1^0] \alpha'_2. \quad (5.14)$$

5.4.3 Détermination du profil concentration-distance

Avant de commencer les mesures, nous avons repéré les positions de chaque électrode à l'aide d'un microscope optique. Nous avons pris comme origine la première électrode de tension se trouvant dans la partie haute du capillaire. Les positions sont prises comme distance moyenne entre deux électrodes successives. Ensuite on fait correspondre une position z_i à chaque concentration $x_{Ga}^i(t)$. Nous avons présenté nos résultats aux différents instants sur les tableaux 5.5 et 5.6. Ainsi, nous avons tracé les différents profils de concentrations sur la figure 5.9. Nous remarquons que toutes les courbes se rejoignent en un seul point ($z = 2,78 \text{ cm}$). C'est la position de l'interface entre deux alliages *Ga^{riche} - Pb* et *Ga - Pb^{riche}* à $t = 0 \text{ s}$. En particulier, à $t = 10000 \text{ s}$, nous avons reporté sur la figure 5.10 le profil correspondant en fonction de la concentration molaire. En analysant ces courbes, il y a trois régions séparées par des points d'inflexion de $x_{Ga}(z)$. La première et la troisième, situées au voisinage des extrémités du capillaire, montrent une variation rapide

de $x_{Ga}(z, t)$. Ceci est dû aux phénomènes de bords liés au fait que nous avons utilisé un capillaire de longueur fini ($h = 50 \text{ mm}$). La région intermédiaire, située au voisinage de l'interface de Matano, montre un comportement similaire à celui d'un capillaire infini.

z (mm)	x_{Ga} ($t=1000 \text{ s}$)	x_{Ga} ($t=2000 \text{ s}$)	x_{Ga} ($t=5000 \text{ s}$)	x_{Ga} ($t=10000 \text{ s}$)
2,75	0,8242	0,8242	0,8242	0,8242
6,25	0,7546	0,7546	0,7546	0,7274
11,25	0,7204	0,7204	0,7204	0,7008
19,75	0,6947	0,6947	0,6765	0,6656
23,90	0,6710	0,6677	0,6587	0,6462
27,80	0,5804	0,5821	0,5865	0,5915
31,70	0,4685	0,4765	0,4977	0,5253
35,85	0,4528	0,4585	0,4744	0,4971
40,10	0,4215	0,4215	0,4215	0,4497
44,35	0,4459	0,4459	0,4459	0,4459

Tableau 5.5: Valeurs des compositions en fonction de la distance entre $t = 1000 \text{ s}$ et $t = 10000 \text{ s}$.

z (mm)	x_{Ga} ($t=20000 \text{ s}$)	x_{Ga} ($t=50000 \text{ s}$)	x_{Ga} ($t=100000 \text{ s}$)	x_{Ga} ($t=200000 \text{ s}$)
2,75	0,7999	0,7749	0,7402	0,6903
6,25	0,7169	0,6904	0,6589	0,6251
11,25	0,6886	0,6602	0,6316	0,6087
19,75	0,6481	0,6189	0,6038	0,5999
23,90	0,6286	0,6066	0,6003	0,5997
27,80	0,5965	0,5996	0,5998	0,5998
31,70	0,5603	0,5946	0,6006	0,6009
35,85	0,5311	0,5801	0,5990	0,6020
40,10	0,4842	0,5459	0,5824	0,5943
44,35	0,4694	0,5037	0,5415	0,5768

Tableau 5.6: Valeurs des compositions en fonction de la distance entre $t = 20000 \text{ s}$ et $t = 200000 \text{ s}$.

5.4.4 Détermination du coefficient d'interdiffusion

A partir du profil de concentration expérimental et de l'équation de Boltzman-Matano donnée par la relation 5.4, nous pouvons évaluer le coefficient d'interdiffusion à un instant donné. Nous avons choisi le profil correspondant à $t = 10000$ s. A l'aide de la relation 5.5, nous avons trouvé, à $t = 10000$ s, la position du plan de Matano qui est $z_M = 2,10$ cm correspondant à une composition $x_{Ga}(z_M) \simeq 0,66$. Les compositions initiales sont $x_1 \simeq 0,82$ et $x_2 \simeq 0,44$. En utilisant la relation 5.4 en termes de compositions atomiques, nous avons pu évaluer le coefficient d'interdiffusion \tilde{D}'_{Ga} comme fonction de la composition x_{Ga} . Pour obtenir le coefficient d'interdiffusion \tilde{D} à partir de la relation 5.7, il est nécessaire de calculer les volumes partiels V_{Ga}^0 et V_{Pb}^0 . A $T = 721^\circ C$, $V_{Ga}^0 = 12,72$ cm³ et $V_{Pb}^0 = 20,50$ cm³. Nous obtenons ainsi, le coefficient \tilde{D} .

La même démarche a été adoptée en utilisant le profil de concentration molaire, tout en conservant les volumes partiels constants en fonction de la concentration. Ceci nous a permis de calculer directement le coefficient \tilde{D} .

La variation, à $t = 10000$ s, du coefficient d'interdiffusion \tilde{D} en fonction de la concentration est représentée sur la figure 5.11. Avec les deux calculs, ce coefficient montre un maximum à la concentration $C_{Ga}^{max} \simeq 0,0446$ cm⁻³ ($x_{Ga}^{max} \simeq 0,67$) avec une valeur de $\tilde{D} \simeq 42,78.10^{-5}$ cm²s⁻¹ en calculant \tilde{D} à partir de \tilde{D}'_{Ga} et à la concentration $C_{Ga}^{max} \simeq 0,0439$ cm⁻³ ($x_{Ga}^{max} \simeq 0,67$) dont la valeur est $\tilde{D} \simeq 50,88.10^{-5}$ cm²s⁻¹ si on utilise le profil de concentration molaire. Il nous semble que le calcul utilisant un profil de concentration molaire, qui élimine l'approximation de l'égalité des volumes partiels, est meilleur que celui utilisant un profil de fraction atomique, qui suppose les volumes partiels constants et égaux.

Ces maximum mettent en évidence l'influence prépondérante du facteur thermodynamique, défini dans les équations 5.13 et 5.14, sur le coefficient d'interdiffusion dans le système $Ga - Pb$. Les facteurs thermodynamiques qui peuvent être exprimés en fonction des coefficients d'interaction thermodynamique $\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i}$ sont représentatifs des interactions

dans les alliages. Ainsi, à un maximum du facteur α_{Pb} observé dans le système *Ga-Pb* [99] (voir figure 5.12), correspond une valeur maximale de répulsion entre les atomes de soluté qui peut être rapprochée du maximum correspondant au coefficient d'interdiffusion. Le maximum du facteur thermodynamique donne lieu à $C_{Pb}^{max} \simeq 0,01264 \text{ cm}^{-3}$ ou $x_{Pb}^{max} \simeq 0,236$, ce qui correspond à $x_{Ga}^{max} \simeq 0,763$. Cette valeur est proche de celle qui donne un maximum du coefficient d'interdiffusion.

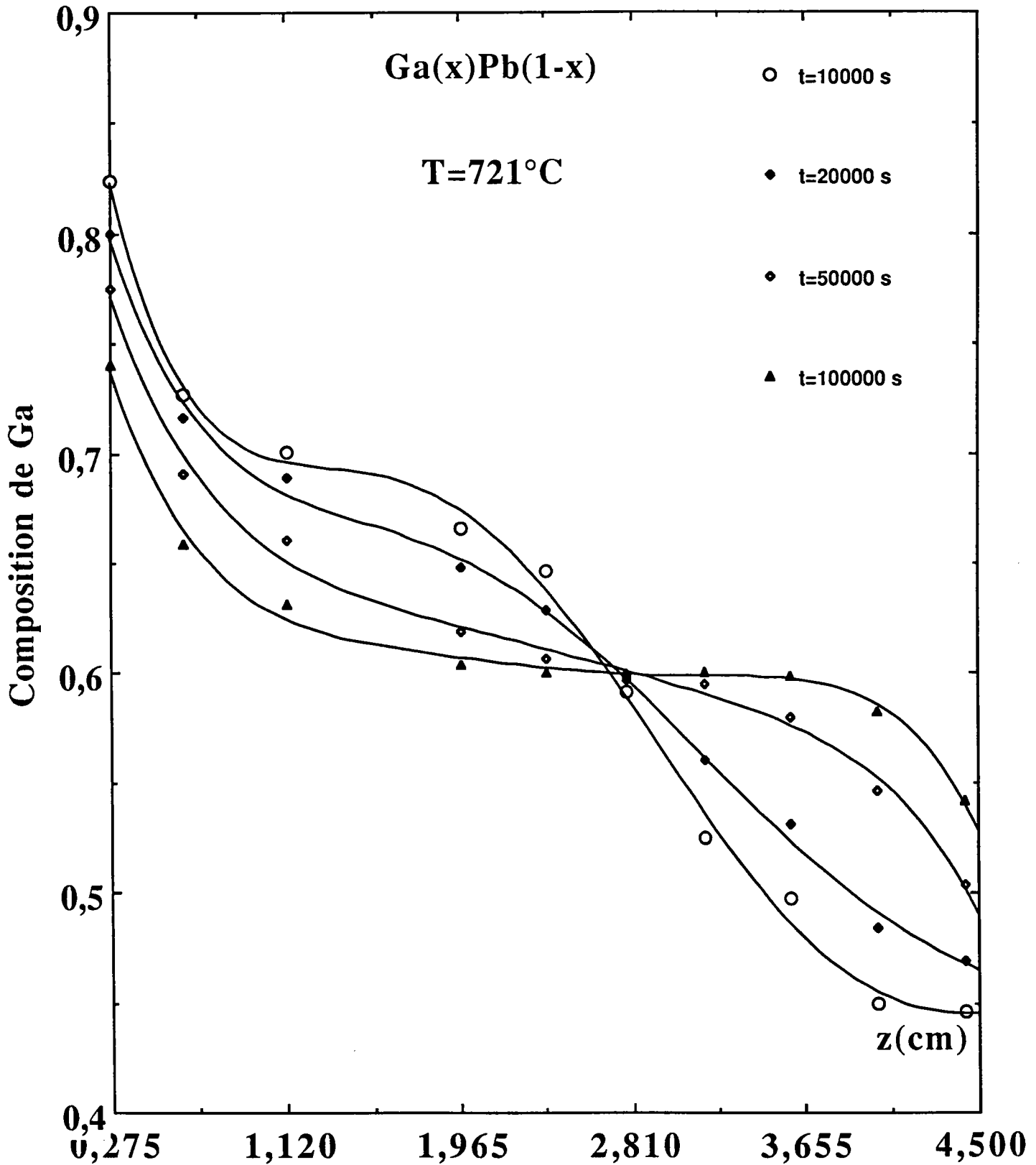


Figure 5.9: Profils de concentrations en fonction de la distance z aux différents instants.

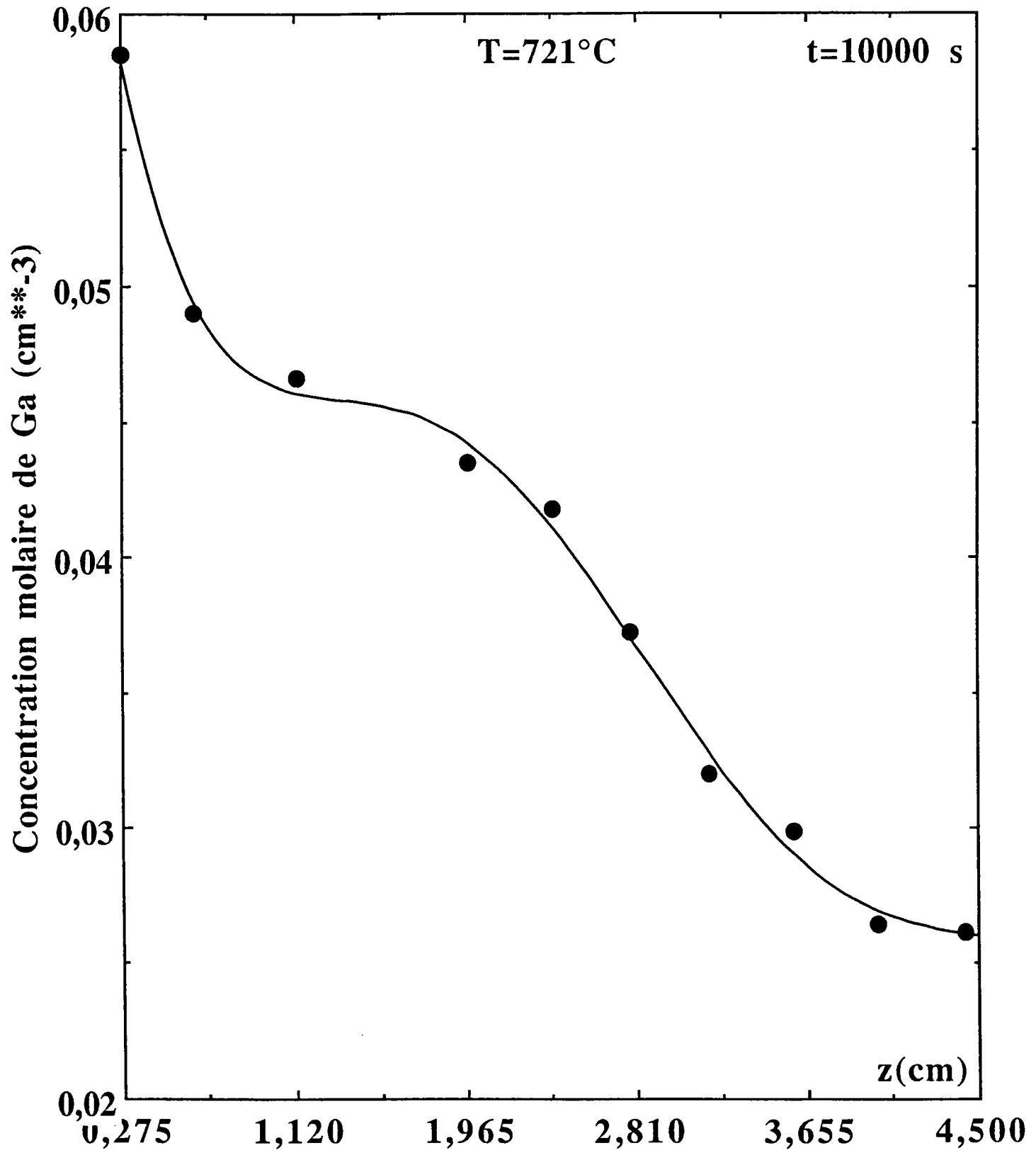


Figure 5.10: Profil de concentrations molaires en fonction de la distance z à $t = 10000\text{ s}$.

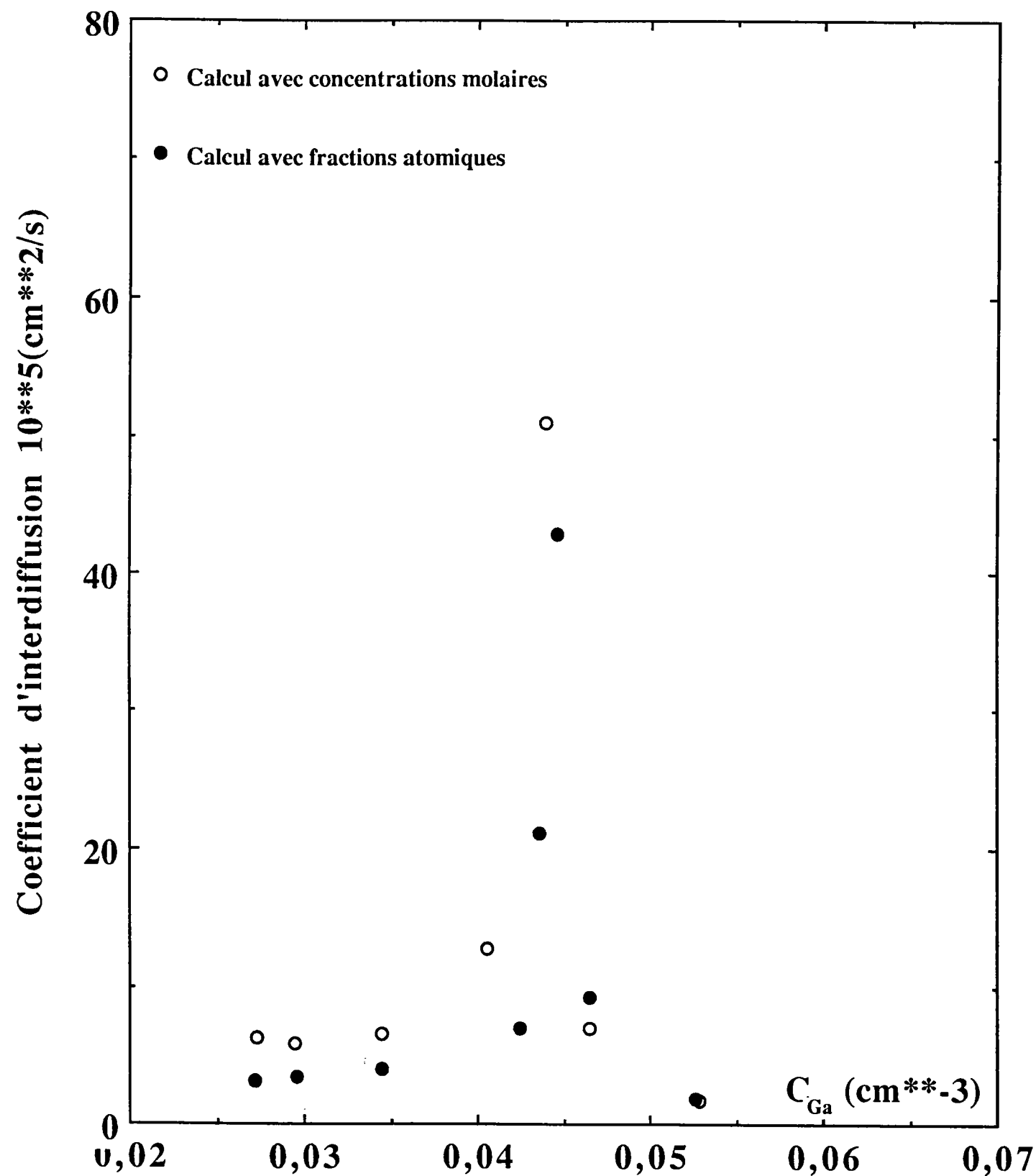


Figure 5.11: Coefficient d'interdiffusion \tilde{D} en fonction de la concentration.

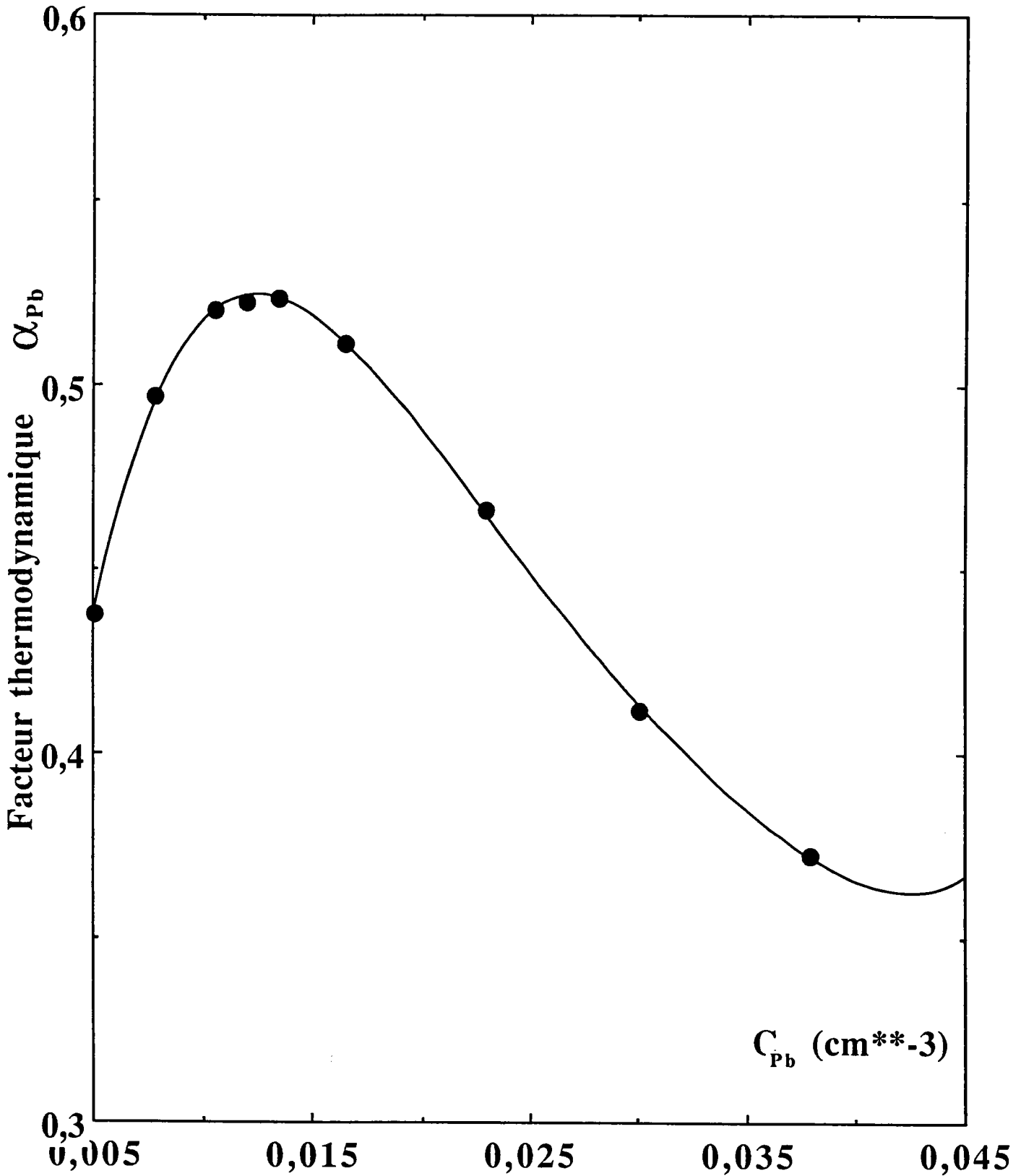


Figure 5.12: Facteur thermodynamique α_{Pb} en fonction de la concentration.

CONCLUSION

L'objectif de ce travail était d'étudier les propriétés de transport électronique d'un certain nombre d'alliages dont le comportement structural était en quelque sorte anormal. Ainsi nous avons déterminé la résistivité électrique d'un alliage (*Al-Mn*) qui à l'état solide conduit à des quasicristaux. Nous avons substitué le gallium et le zinc, corps voisins dans le tableau périodique, à l'aluminium (les alliages *Mn-In*, *Mn-Sn*, *Mn-Sb* et *Mn-Bi* avaient déjà été étudiés auparavant au laboratoire) de façon à examiner l'évolution de la résistivité électrique. Nous avons aussi voulu étudier les propriétés de transport électronique d'un système où les potentiels d'interaction répulsifs conduisent à une séparation de deux phases (à l'état liquide). Ceci est obtenu en substituant le plomb au manganèse (dans le système gallium-manganèse). Le système gallium-plomb est typique d'une classe d'alliages à seuil de miscibilité bien marqué. Nous avons voulu examiner si, comme dans le cas du système *Cu-Pb*, une anomalie du coefficient de température de la résistivité indiquait des fluctuations de densité à longue distance susceptibles d'être détectées par la résistivité. Cela a bien été le cas.

Nous avons ensuite voulu utiliser la résistivité pour étudier la cinétique de séparation de phase lorsqu'on franchit le point critique. Celle ci était malheureusement trop rapide pour pouvoir être mesurée. Cependant, après séparation en deux phases liquides, l'élévation de température conduit à un mélange des deux liquides, l'un plus riche en gallium, l'autre plus riche en plomb. Pour étudier ce phénomène nous avons mis au point une nouvelle cellule multi-électrodes qui, mesurant la résistivité dans différentes sections du capillaire a permis d'y suivre le profil de concentration en fonction du temps. L'ensemble

de la mesure a été automatisée en adaptant à notre cellule multi-électrodes le programme mis au point par El Bakkali pour la résistivité.

Nous avons mis en évidence une résistivité anormalement élevée dans le cas de l'alliage *Al-Mn* par rapport à l'alliage *Ga-Mn*. Le coefficient de température de la résistivité est également anormalement négatif par rapport aux valeurs rencontrées usuellement.

Nous avons tenté d'expliquer ce comportement en calculant, à partir de potentiels de muffin-tin avec deux types d'échanges (échange de Slater et échange de Kohn-Sham) et deux types de structures électroniques du manganèse ($3d^64s^1$ et $3d^54s^2$), les déphasages des métaux étudiés en fonction de l'énergie. Notre calcul permet d'améliorer considérablement les résultats mais pas encore de tout expliquer précisément.

La contribution à l'échange utilisé dans la construction du potentiel de muffin tin modifie considérablement les propriétés de transport électronique des liquides métalliques. A l'aide d'un traitement tenant compte de l'échange entre le moment orbital et le moment de spin tel que celui de Barth et Hedin, on peut envisager une description meilleure pour les métaux tels le manganèse ayant un grand nombre de spin non apariés.

Dans un deuxième temps, notre travail a porté sur trois aspects différents du système gallium-plomb à l'état liquide.

En premier lieu, nous avons étudié les propriétés de transport électronique dans la phase homogène en déterminant les températures de séparation de phase ainsi que les résistivités correspondantes.

Nous avons, ensuite, étudié les limites du seuil de miscibilité du système *Ga-Pb* en utilisant un modèle en palier proposé par Silbert-Young pour les corps purs et Gopala Rao et al. pour les alliages binaires. Les facteurs de structure partiels de Bhatia-Thornton aux petits angles $S_{CC}(0)$ sont d'un intérêt crucial dans la mesure où ils nous permettent de déterminer la zone délimitant la spinodale.

Enfin, nous avons mesuré les résistivités électriques de l'alliage $Ga_{0.6}Pb_{0.4}$ dans les différentes zones de la cellule multi-électrodes. Au dessus de la température critique T_c , l'homogénéité de l'alliage est prouvée par les valeurs de résistivités qui coïncident. Par contre, en dessous de T_c , le système se sépare en donnant lieu à deux alliages dont l'un est riche en gallium et l'autre riche en plomb. Ces mesures ont été validées en les comparant à celles obtenues en mesurant la résistivité des alliages Ga_xPb_{1-x} en fonction de la température. A l'aide de cette technique, nouvelle et totalement originale à notre connaissance, l'existence du gradient de concentration dans le capillaire permet d'étudier, d'un point de vue phénoménologique, le processus d'interdiffusion dans ce type de système.

En adoptant l'équation de Boltzmann-Matano, nous avons pu déterminer le coefficient d'interdiffusion en fonction de la concentration en se basant sur son profil déterminé expérimentalement aux différents instants grâce à la relation liant la résistivité à la composition.

Afin d'éviter les phénomènes de bord et avoir des mesures plus précises du coefficient d'interdiffusion, il serait souhaitable d'utiliser une cellule multi-électrodes avec un capillaire plus long et des électrodes plus espacées. Ces mesures devraient pouvoir être comparées à des calculs de dynamique moléculaire. Par ailleurs, notre technique devrait pouvoir être utilisée pour poursuivre l'étude de l'évolution de l'interface en fonction de la température et de la composition de départ.

ANNEXE 1

La fonction de corrélation temporelle de deux variables dynamiques $A(t)$ et $B(t)$ fonction des variables \mathbf{r}_n et \mathbf{p}_n est écrite sous la forme:

$$C_{AB}(t) \equiv \langle B(t+s)A(t) \rangle .$$

Si $B = A$. $C_{AA}(t)$ est la fonction d'autocorrélation de la variable A . Les moyennes peuvent être définies:

- soit sur des ensembles

$$C_{BA}(t) = \int B(t+s) f_0^N(s) A(s) d\Gamma_N$$

où $d\Gamma_N$ est l'élément de volume dans l'espace des phases et f_0 la fonction de distribution des états microscopiques à l'équilibre:

- soit dans le temps

$$C_{BA}(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^\tau B(t+s+t') A(s+t') dt'$$

Dans un système à l'équilibre, la fonction de corrélation est stationnaire. C'est-à-dire indépendante de l'origine des temps:

$$C_{BA}(t) = \langle B(t+s)A(s) \rangle = \langle B(t)A \rangle .$$

La densité de particules au point \mathbf{r} :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)).$$

On définit une fonction d'autocorrélation temporelle de la densité:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) &= \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t) \cdot \rho(\mathbf{r}', 0) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \sum_j \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)) \cdot \delta(\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}') \right\rangle. \end{aligned}$$

En intégrant en \mathbf{r}' , on élimine la dépendance du choix de l'origine

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \sum_j \int \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)] \cdot \delta[\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}'] dr' \right\rangle.$$

de la fonction de corrélation sous la forme introduite par Van Hove (1954). Si les opérateurs $\mathbf{r}_i(0)$ et $\mathbf{r}_j(t)$ commutent:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_j(t)] \right\rangle$$

et on décompose en deux parties:

$$\begin{aligned} G_s(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_i(t)] \right\rangle \\ G_d(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)] \right\rangle \end{aligned}$$

Il est clair que:

$$G_s(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r})$$

$$G_d(\mathbf{r}, 0) = \rho_0 g(\mathbf{r}) \quad \text{avec} \quad \rho_0 = N/V$$

Normalisation: $\forall t$:

$$\begin{aligned} \int G_s(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} &= 1 \\ \int G_d(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} &= N \end{aligned}$$

Limites (figure 2.7):

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} G_s(\mathbf{r}, t) &= \lim_{t \rightarrow \infty} G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{V} \sim 0 \\ \lim_{t \rightarrow \infty} G_d(\mathbf{r}, t) &= \lim_{t \rightarrow \infty} G_d(\mathbf{r}, t) = \rho_0 = \frac{N}{V} \end{aligned}$$

Notons encore:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, t) &= \frac{\langle \rho(\mathbf{r}, t) \cdot \rho(0, 0) \rangle}{\rho_0} \\ G_s(\mathbf{r}, t) &= V \langle \rho_i(\mathbf{r}, t) \cdot \rho_i(0, 0) \rangle \end{aligned}$$

où ρ_i désigne la densité de la particule i . $\rho_i = V^{-1}$.

ANNEXE 2

Equation de Boltzmann-Matano

Lorsque la diffusion se produit dans un système comprenant plusieurs phases, la solution de la seconde équation de Fick devient très souvent compliquée. Dans la pratique la solution de :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

est rarement utilisée car, dans la plupart des cas, le coefficient d'interdiffusion \tilde{D} qui mesure en quelques sortes le taux d'avancement du mélange au cours de l'interdiffusion n'est pas constant. Dans ce cas, une intégration graphique ou numérique de l'équation de diffusion:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\tilde{D} \frac{\partial c}{\partial z} \right)$$

est nécessaire.

Dans le cas général, à la suite de Boltzmann et Matano, on transforme l'équation de diffusion en utilisant la variable réduite $\lambda = z/\sqrt{t}$, celle-ci prend la forme:

$$\frac{-\lambda}{2} \frac{dc}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(\tilde{D} \frac{dc}{d\lambda} \right)$$

Pour calculer \tilde{D} dans le plan d'abscisse z , au temps t , c'est-à-dire pour une valeur de λ , on intègre l'équation précédente à partir d'une extrémité du couple de diffusion jusqu'à

la valeur courante λ , ou encore entre les valeurs c_1 et c de la concentration.

$$-\frac{1}{2} \int_{c_1}^c \lambda dc = \tilde{D} \frac{dc}{d\lambda} \Big|_c - \tilde{D} \frac{dc}{d\lambda} \Big|_{c_1} = \tilde{D} \frac{dc}{d\lambda} \Big|_c$$

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2} \frac{\int_{c_1}^c \lambda dc}{(dc/d\lambda)_c}$$

ou en revenant aux variables de départ:

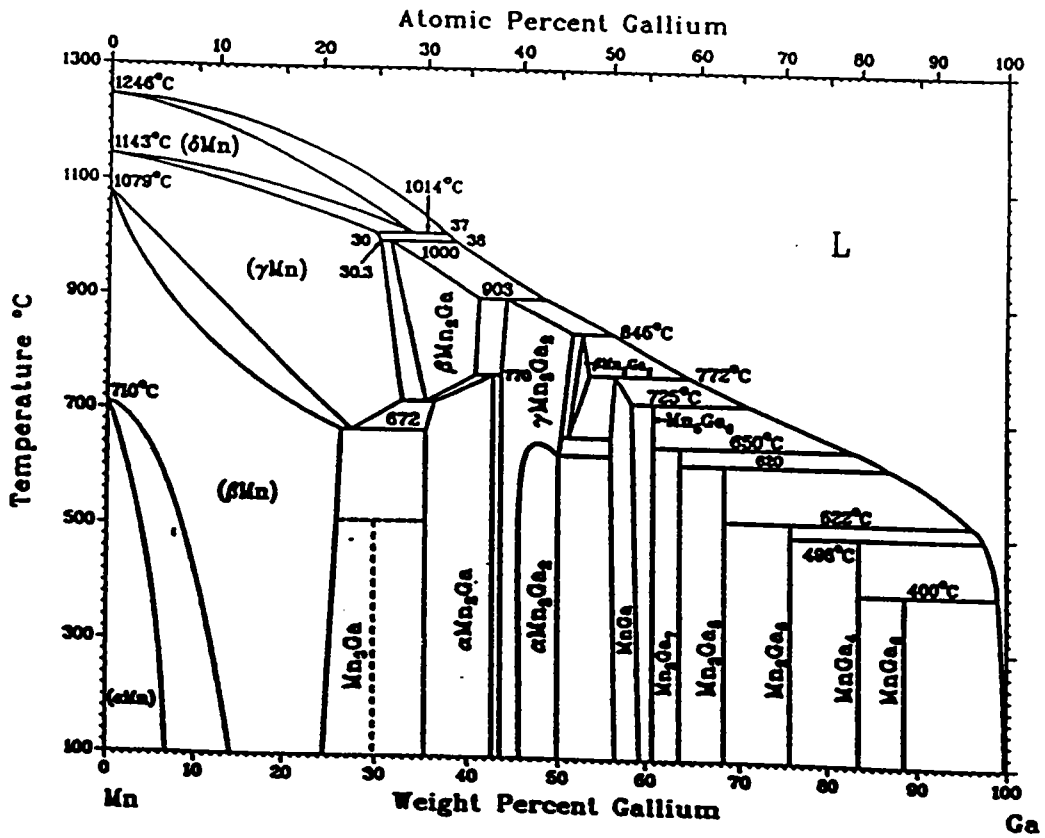
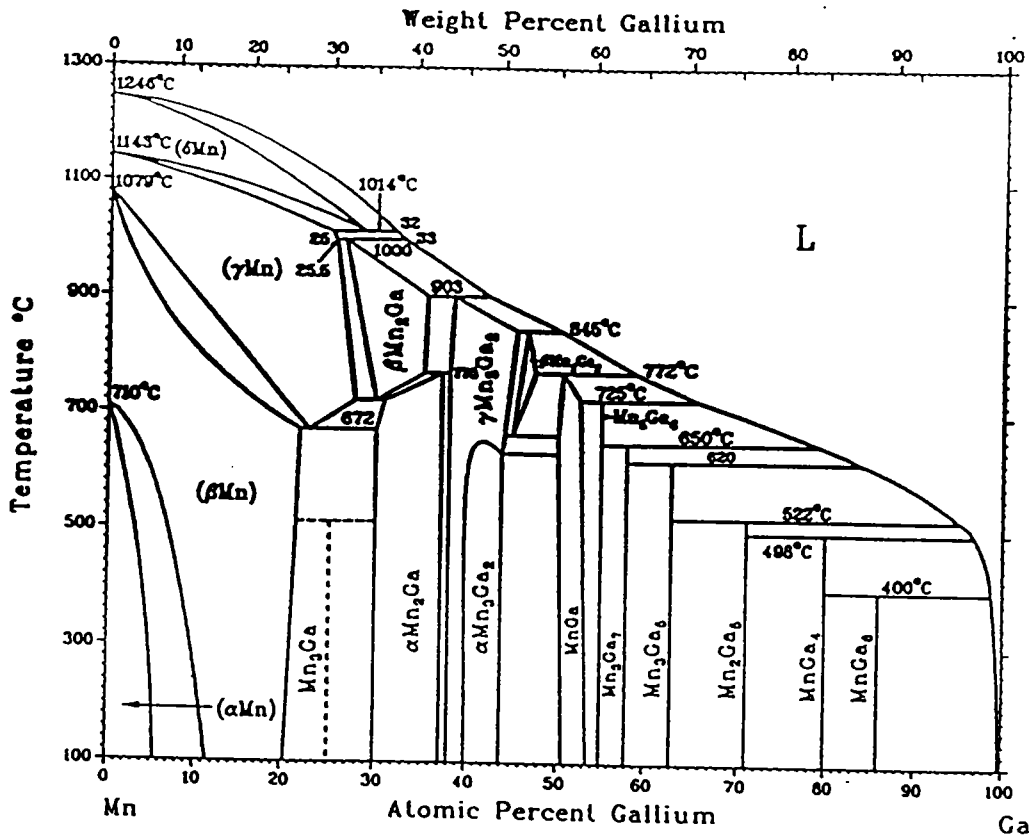
$$D(\tilde{c}) = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{c_1}^c z dc}{(dc/dz)_c}$$

C'est la célèbre équation de Boltzmann-Matano qui permet le calcul de \tilde{D} pour toute valeur de la concentration.

ANNEXE 3

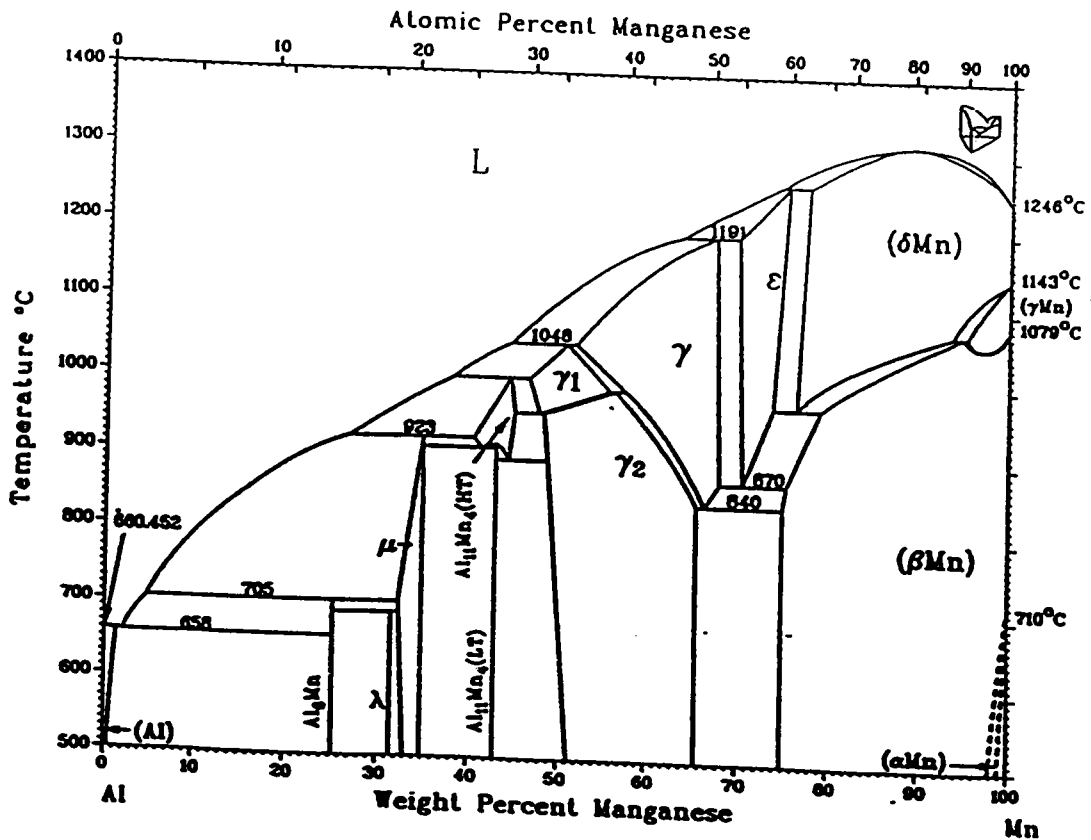
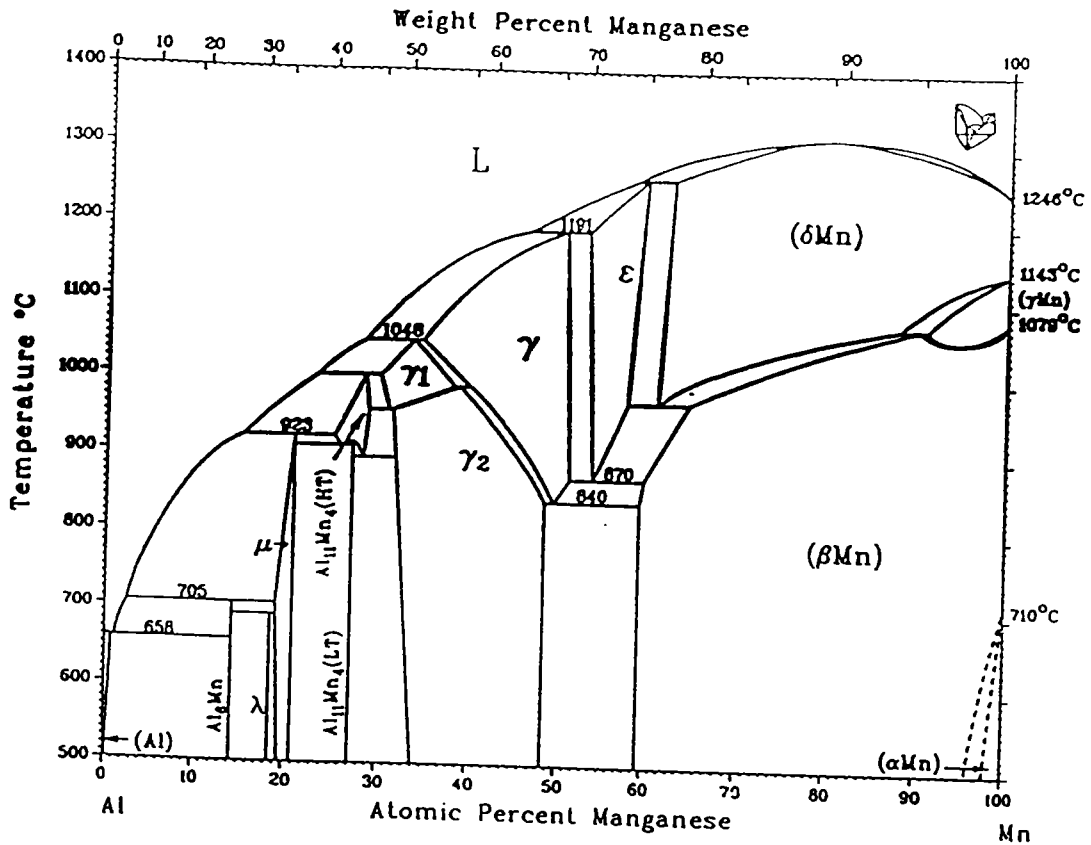
DIAGRAMMES DE PHASES

Mn-Ga Phase Diagram



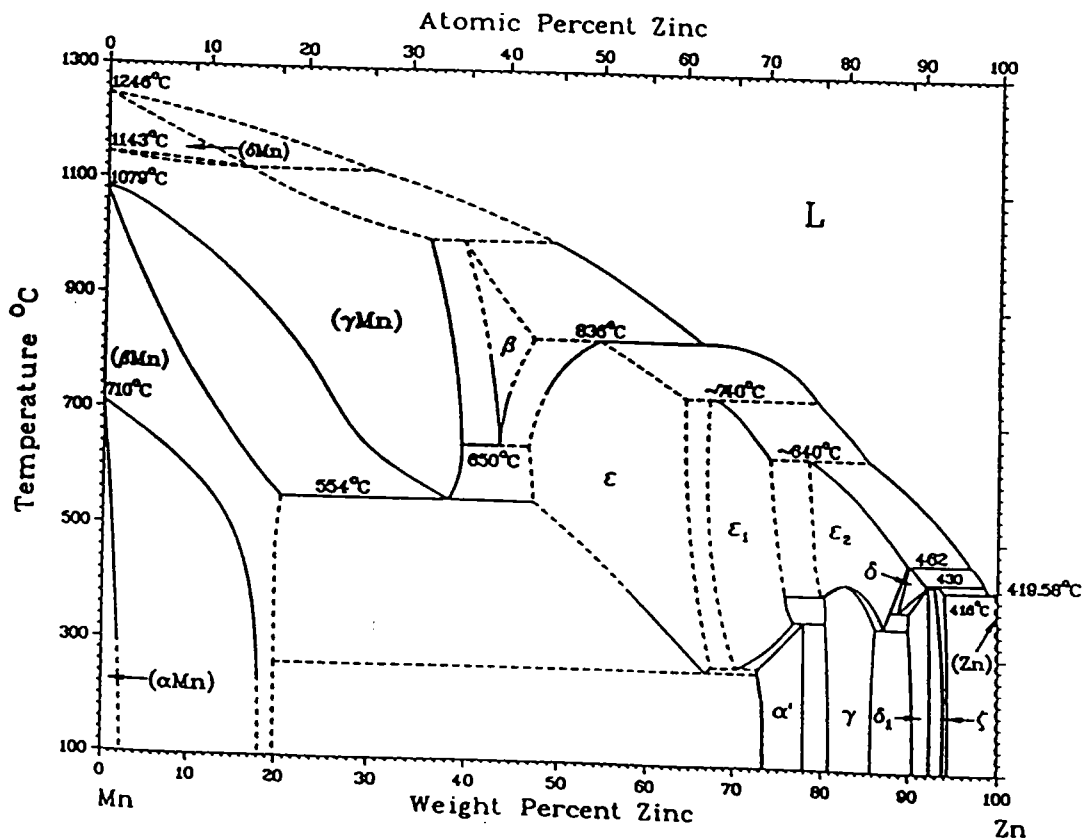
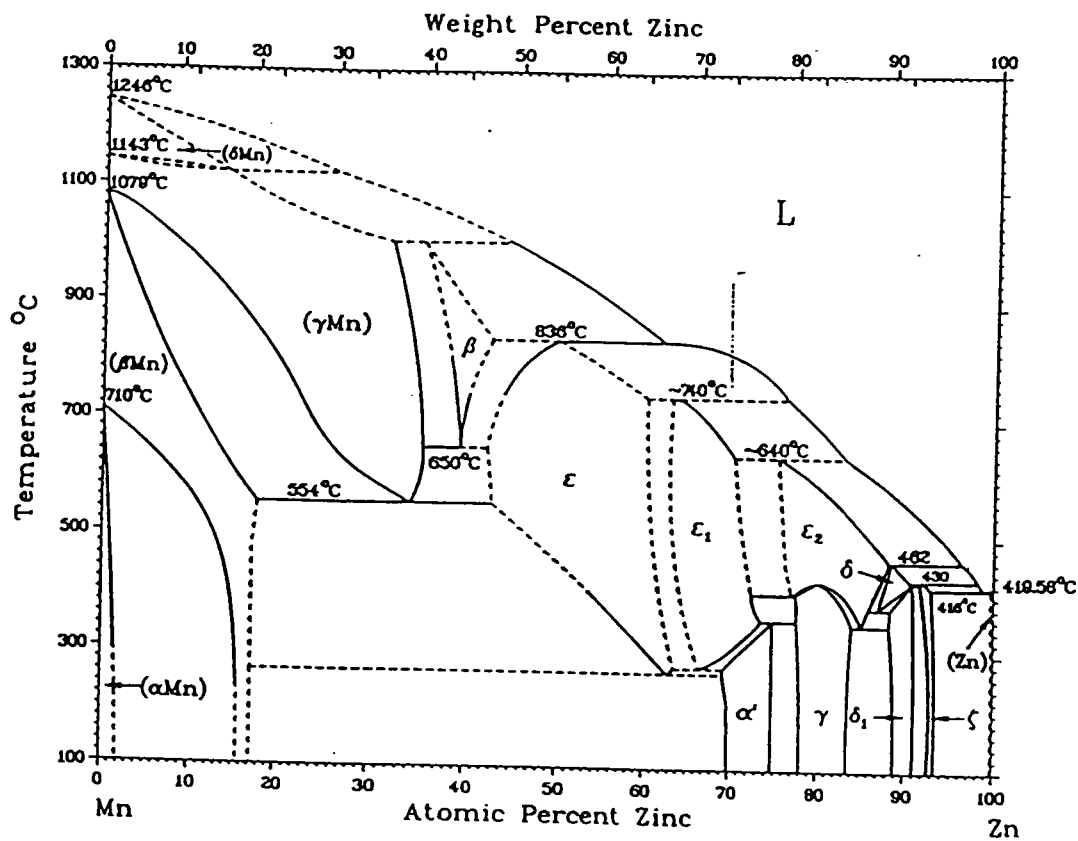
From [Manganese].

Assessed Al-Mn Phase Diagram



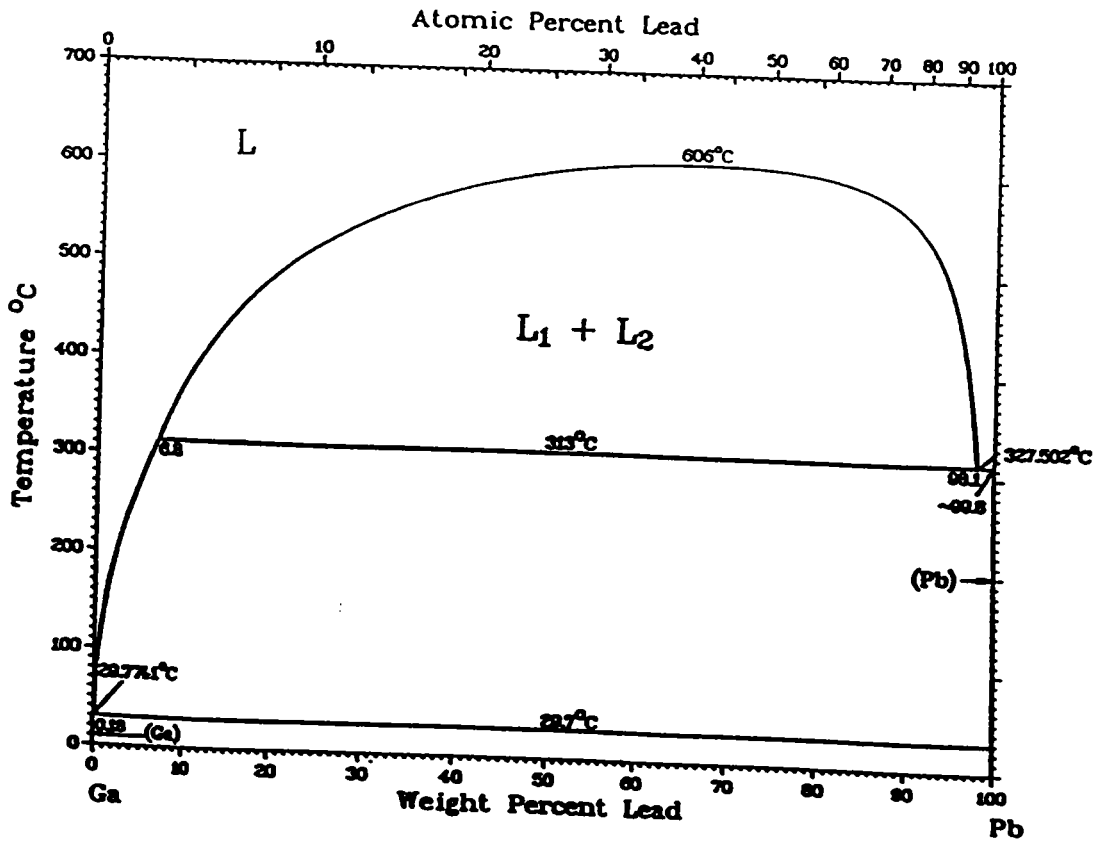
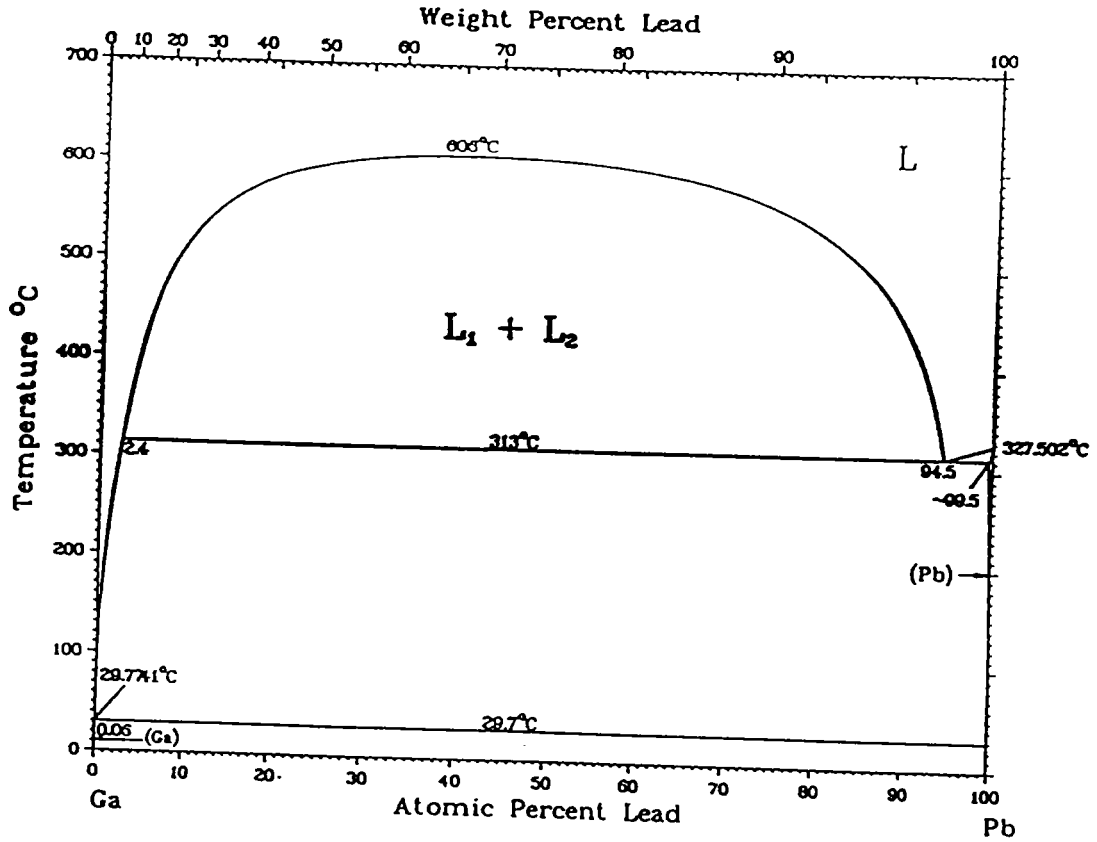
A.J. McAlister and J.L. Murray; submitted to the APD Program.

Mn-Zn Phase Diagram



From [Metals].

Ga-Pb Phase Diagram



From [Elliott].

Bibliographie

- [1] Cutler M., *Liquid Semiconductors*, (Academic Press, New York 1970)
- [2] Mott N.F., Davis E.A., *Electronic Process in Cristalline Materials*, (éd. Clarendon Press, Oxford 1971)
- [3] Ziman J.M; *Phil.Mag.* **6** (1961) 1013.
- [4] Faber T.E; *Theory of liquid metals*, (Cambridge at the University press 1972)
- [5] Ziman I.M; *Adv.Phys.* **13** 1964 89.
- [6] Pines D.; *The Many Body Problem* (éd. Benjamin, New York 1961)
- [7] Nozières P.; *Le problème à N corps*, (ed. Dunod, Paris 1963)
- [8] Harrison W.A.; *Pseudopotentials in the theory of metal* (éd. Benjamin inc, New York 1966)
- [9] Philips J.C., Kleinman L.; *Phys. Rev.* **116** (1959) 287.
- [10] Abarenkov I.V., Heine V.; *Phil.Mag.* **12** (1965) 529.
- [11] Heine V., Abarenkov I.V.; *Phil.Mag.* **9** (1964) 451.
- [12] Ham F.S.; *Solide State Physics* **1** (1955) 127. (éd. Seitz and Turnbull)
- [13] Ashcroft N.W.; *Phys.Lett* **23** (1966) 48.
- [14] Shaw R.W.; *Phys.Rev.* **174** 769.

- [15] Dreirach O., Evans R., Güntherodt H. J. et Künzi H. U.; *J. Phys. F: Metal Phys.* **2** (1972) 709.
- [16] Herman F.C et Skilman; *Atomic structure calculations* (éd. Hall, New-Jersey 1963)
- [17] Ashcroft N.W. et Langreth D. C.; *Phys. Rev.* **156** (1967) 685.
- [18] Percus J.K. et Yevick G.J.; *Phys. Rev.* **110** (1958) 1.
- [19] Ashcroft N.W. et Lekner J.; *Phys. Rev.* **145** (1966) 83.
- [20] Mayoufi M.; Thèse (1985) Université de Metz.
- [21] Gasser J. G.; Thèse d'Etat (1982) Metz.
- [22] Kreichgauer et Jaeger; *Ann. Phys.* **47** (1982) 513.
- [23] El Bakkali M.; Thèse (1994) Université de Metz.
- [24] Faber T. E. et Ziman J. M.; *Phil. Mag* **11** (1965) 153.
- [25] Crawley A. F.; *Int. Met. Rev.* **19** (1974) 32.
- [26] Waseda Y., Jain A. et Tamaki S.; *J. Phys.* **F8** (1978) 125.
- [27] Löwdin P. O.; *Adv. Phys.* **5** (1956) 1.
- [28] Slater J. C et Wood J. H.; *Int. J. of Quantum Chemistry* **4** (1971) 334.
- [29] Honenberg P. et Kohn W.; *Phys. Rev.* **3B 136** (1964) 864.
- [30] Kohn W. et Sham L. J.; *Phys. Rev.* **4A 140** (1965) 1133.
- [31] Mukhopadhyay G., Jain A. et Ratti V. K.; *Sol. St. Com* **13** (1973) 1623.
- [32] Esposito E., Ehrenreich H. et Gelatt C. D.; *Phys. Rev.* **B 18** (1978) 3913.
- [33] Lloyd P.; *Proc. Phys. Soc.* **90** (1967) 207.
- [34] Delley B. et Beck H.; *J. Phys.* **F 11**

- [35] Delley B., Beck H., Künzi H. U. et Güntherodt H. J.; *Phys. Rev. Lett* **40** (1978) 193.
- [36] Itami T. et Shimoji M.; *Phil. Mag.* **25** (1972) 1361.
- [37] Roll A. et Motz H.; *Z. Metallk.* **48** (1957) 272.
- [38] Banchila S. N. et Filippov L. P.; *High Temp.* **II** (1973) 1166.
- [39] Matuyama Y.; *Sci. Rep. Tohoku Univ.* **16** (1927) 447.
- [40] Rowdo C.; Thèse Ingénieur C.N.A.M (1981) Université de Metz.
- [41] Keita M., Steinemann S., Kunzi H. et Guntherodt H. J. *Inst. Phys. Conf. Ser.* **30** (1977) 655.
- [42] Tatsuya O. et Satoru O.; *J. Phys. Soc* **55** (1986) 599.
- [43] Tatsuya O., Satoru O. et Masamori I. *J. Non-Crystalline Solids* **117/118** (1990) 367.
- [44] Gibbs T. W., *The scientific papers of: part III. On the equilibrium of heterogenous substances*, (Dover Publications, New-York, 1961, pp 55-353).
- [45] Duhem P., *Le potentiel thermodynamique et ses applications à la mécanique chimique et à l'étude des phénomènes électrique*, (Hermann A., Paris, 1886).
- [46] Robert-Austen; *Phil. Trans. Roy. Soc. Land. A.* **187**
- [47] Gay-Lussac; *Ann. Chim. et Phys.* **17** (1846) 221.
- [48] W. Spring; *Bull. Acad. Belg.* **49** (1880) 323.
- [49] A. Colson; *Compte rendu* **93** (1881) 1075.
- [50] Robert-Austen; *Phil. Trans. Roy. Soc. Land. A.* **187** (1896) 404.
- [51] G. Masing; *Z. anorg. Chem.* **62** (1909) 265.
- [52] I. Groh et Hevesy G. V.; *Ann Physik* **65** (1920) 216.
- [53] G. Tammann et Schorest K.; *Z. Anorg. Chem* **122** (1922) 27.

- [54] Wagner G. et Schottkg W.; *Z. Physik. Chem.* **B 11** (1930) 163.
- [55] Rahman A., *Phys. Rev. Lett.* **32** (1974) 52; *Phys. Rev. A* **9** (1974) 1667.
- [56] Rahman A., Mandell M. J. et McTague J. P. *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 1564.
- [57] Alder B. J. et Wainwright T. E., *Phys. Rev A* **1** (1970) 18.
- [58] Levesque D. et Ashurst W. T., *Phys. Rev. Lett* **33** (1974) 277.
- [59] Jacucci G. et McDonald I. R., *Physica A* **80** (1975) 607.
- [60] Alder B. J., Gass D. M. et Wainwright T. E., *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 3813.
- [61] Alder B. J., Alley W. E. et Dymond J. H., *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 1415.
- [62] Herman P. T. et Alder B. J. *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 987.
- [63] Van Hove L., *Correlation in space time and Born approximation scattering in systems*, *Phys. Rev.* **95** (1954) 249.
- [64] Brumberger H., Alexandropoulos G. et Claffey W.; *Phys. Rev Lett.* **19** (1967) 555.
- [65] Wignall G. D. et Egelstaff P. A.; *J. Phys. C: Proc. Phys. Soc., London* **1** (1968) 1088.
- [66] Johann M., Friedrich G. et Kurt L. K.; *Z. Metallkde.* **79** (1988) 755.
- [67] Masanori I., Shin'ichi T. et Tetsuo U.; *J. Phys. Soc* **61** (1992) 3203.
- [68] McAlister A. J.; *Alloy Phas Diag* **5** (1984) 69-73.
- [69] Wang Z. C., Yu S. K. et Sommer F. *J. Chim. Phys.* **90** (1993) 379.
- [70] Silbert M. et Young W. H.; *Phys. Lett.* **58 A** (1976) 469.
- [71] Gopala Rao R. V. et Das R.; *Phys. Rev. B* **36** (1987) 6325.
- [72] Gopala Rao R. V. et Debnath D.; *Phys. Stat. Sol.* **167** (1991) 405.
- [73] Bhatia A. B. et Thornton D. E. *Phys. Rev. B* **2** (1970) 3004.

- [74] March N. H. et Tosi M. P.; *Atomic Dynamics in Liquids*. MacMillan, London (1976).
- [75] Bhatia A. B.; Liquid metals. *Inst. Phys. Confer. Ser.* **30** (1976) 21.
- [76] Ashcroft N.W. et Langreth D. C.; *Phys. Rev.* **156** (1967) 500.
- [77] Saâdeddine S.; Thèse (1994) Université de Metz.
- [78] Massalski T. B., Okamoto H. Subramanian P. R. et Kacprzak L.; *Binary alloy phase diagrams* A. S. M. Publ. (1990) I. S. B. N. n°: 0-87170-403-X et 0-87170-406-4⁰
- [79] Kononenko V. I. et Yatsenko S. P.; *Akad. Nauk SSSR, Ural. Fil. (Tr. Inst. Khim.)*, **18** (1968) 70.
- [80] Bonte Favre M., Bletry J., Hicter P. et Desre P. J. *Colloque C8* **41** (1980) C8-156.
- [81] Schürmann H. K. et Parks R. D.; *Phys. Rev. Lett* **26** (1971) 367.
- [82] Schürmann H. K. et Parks R. D.; *Phys. Rev. B* **6** (1972) 348.
- [83] Schürmann H. K. et Parks R. D.; *Phys. Rev. Lett* **26** (1971) 1790.
- [84] Animalu A. O. E. et Heine V. 1965.
- [85] Cowley E. R., Leaver A. et Braul H.; *J. Phys. F.* **7** (1977) 2291.
- [86] Nachtrieb N. H.; *Adv. Phys.* **16** (1967) 309.
- [87] Potard C., Teillier A. et Dusserre P.; *Mat. Res. Bull* **7** (1972) 583.
- [88] Petit J. et Nachtrieb N. H.; *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 746.
- [89] Petit J. et Nachtrieb N. H.; *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 1056.
- [90] Agnoux D. Thèse Docteur-Ingénieur (1976) Nancy.
- [91] Du Fou M. O. et Gerl M.; *Phys. Chem. Liquids* **5** (1976) 113.
- [92] Escanyé J. M. Thèse spécialité (1977) Nancy.
- [93] Augeard J. M. Thèse spécialité (1979) Nancy.

- [94] Bruson A. et Gerl M. *J. Phys.* **41** (1980) 533.
- [95] Fick A.; *Ann. Phys.* **94** (1855) 59.
- [96] Matano C.; *J. Phys. Jap.* **8** (1933) 109.
- [97] Crank J. *The Mathematics of Diffusion* Clarendon Oxford (1967) p.220.
- [98] Darken L. S.; *Trans Aime* **175** (1948) 184.
- [99] Ansara I. et Ajersch F.; *J. Phas. Equi.* **12** (1991) 73.

Résumé: L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés de transport électronique d'un certain nombre d'alliages dont le comportement structural est en quelque sorte anormal. Ainsi nous avons déterminé la résistivité électrique d'un alliage (*Al-Mn*) qui, à l'état solide, conduit à des quasicristaux. Nous avons substitué le gallium et le zinc à l'aluminium de façon à examiner l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la position du polyvalent dans le tableau périodique. Le système gallium-plomb est typique d'une classe d'alliages à seuil de miscibilité bien marqué. Nous avons voulu examiner si, comme dans le cas du système *Cu-Pb*, une petite anomalie du coefficient de température de la résistivité indiquait des fluctuations de densité à longue distance susceptibles d'être détectées par la résistivité. Cela a bien été le cas. Nous avons mis en évidence une résistivité anormalement élevée dans le cas de l'alliage *Al-Mn* par rapport à celle de l'alliage *Ga-Mn*. Nous avons tenté d'expliquer ce comportement en calculant les déphasages des métaux étudiés en fonction de l'énergie, avec deux types d'échange et avec les deux structures électroniques possible du manganèse. Notre calcul permet d'améliorer considérablement les résultats mais ne permet pas encore de tout expliquer précisément. Dans un deuxième temps, nous avons étudié les propriétés de transport électronique dans la phase homogène. Nous avons, ensuite, étudié les limites du seuil de miscibilité du système *Ga-Pb* en utilisant un modèle simple. Enfin, nous avons mesuré les résistivités électriques de l'alliage $Ga_{0.6}Pb_{0.4}$ dans différentes zones d'une cellule multi-électrodes. En dessous de T_c , le système se sépare en donnant lieu à deux alliages dont l'un est riche en gallium et l'autre riche en plomb. A l'aide de cette technique, nouvelle et totalement originale à notre connaissance, l'existence du gradient de concentration dans le capillaire permet d'étudier, d'un point de vue phénoménologique, le processus d'interdiffusion dans ce type de système.

Mots-clés : Alliages liquides, Structure atomique, Déphasages, Métaux de transition, Résistivité, Miscibilité, Phénomènes critiques, Diffusion

Abstract: The aim of this thesis is to study the transport properties of liquid transition metals alloys and the atomic transport properties of the *Ga-Pb* system which exhibits a miscibility gap. We have measured the electrical resistivity of *Al-Mn* liquid alloys, which, is quasicrystalline, in the solid state. We have also extended this investigation to *Ga-Mn* and *Zn-Mn* in order to examine the electrical resistivity evolution as a function of the position of the polyvalent metal in the periodic table. The resistivity has been calculated with the phases shifts $\eta_l(E_F)$. Our calculation is based on two possible electronic configurations of manganese and two exchange treatments. We have improved our results in taking into account the energy dependence of phase shifts and using the Fermi energy obtained by a fit on the experimental resistivities of pure metals. In addition, we propose a simple method to determine the boundary of a miscibility gap for *Ga-Pb* system. The optimized phase diagram for *Ga-Pb* has been obtained by using the square-well potential. The purpose of the last part is the use of a new experimental technique to measure the interdiffusion coefficient in the non dilute binary *Ga-Pb*, which exhibits a miscibility gap. This technique is based on the use of a finite capillary to measure the resistivity of different section of the capillary enabling us to deduce the concentration profile.