



HAL
open science

Etude du pouvoir thermoélectrique absolu et de la résistivité de métaux et d'alliages de métaux nobles à l'état liquide

Jean Vinckel

► **To cite this version:**

Jean Vinckel. Etude du pouvoir thermoélectrique absolu et de la résistivité de métaux et d'alliages de métaux nobles à l'état liquide. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1994. Français. NNT : 1994METZ045S . tel-01776795

HAL Id: tel-01776795

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776795v1>

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

VB 10/11/12

UNIVERSITE DE METZ
INSTITUT DE PHYSIQUE-ÉLECTRONIQUE ET DE CHIMIE

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité :
Génie Physique et Mécanique

présentée par

VINCKEL Jean

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

ÉTUDE DU POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE
ABSOLU ET DE LA RÉSISTIVITÉ DE MÉTAUX ET
D'ALLIAGES DE MÉTAUX NOBLES A L'ÉTAT
LIQUIDE

Soutenue le mardi 13 septembre 1994

devant le jury composé de :

- | | | | |
|-------------|-------|-------------------------------------|-------------------------|
| M. BLETRY | J. | Directeur de recherche (rapporteur) | C.E.N.G. Grenoble |
| M. CONTAMIN | P. | Docteur ès Sciences | C.E.N.G. Grenoble |
| M. GASSER | J. G. | Professeur (directeur de thèse) | Université de Metz |
| M. HUGEL | J. | Professeur | Université de Metz |
| M. REGNAUT | C. | Professeur (rapporteur) | Université de Paris XII |

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE SCIENCES ET TECHNIQUES - METZ -	
N° Inv.	19941355
Cota	S/M3 94/45
Loc.	Magasin
Cat	

Remerciements

Sommaire

Introduction générale	007
-----------------------	-----

Chapitre I: Dispositifs expérimentaux

Introduction	008
I) La résistivité	009
II) Le pouvoir thermoélectrique	011
1) Phénomènes de base	011
2) Applications de ces lois	013
3) Pouvoir thermoélectrique absolu	015
III) Dispositifs expérimentaux	019
1) L'étalonnage	019
2) Cellules de mesures	022
3) Le four	025
4) Dispositif de vide pression	027
5) Chaîne de mesure	028
6) Automatisation	030
7) Estimation des sources d'erreurs	032
Conclusion	034

Chapitre II: Propriétés de transport électronique

Introduction	036
I) Expression de la résistivité et du P.T.A.	037
Matrice T	041
Pouvoir thermoélectrique absolu	044

II) La fonction d'interférence $a(q)$	045
1) Fonction d'interférence expérimentale	045
2) Représentation de $a(q)$ par le modèle de sphère dure	047
3) Extension aux alliages binaires	048
4) Dépendance en température de la résistivité	050
III) Déphasages	050
1) Construction du potentiel Muffin-Tin	051
2) Energie de Fermi	052
IV) Extension aux alliages binaires	053

Chapitre III: Résistivité et P.T.A. de métaux liquides

Introduction	056
I) Résultats expérimentaux	057
1) Pouvoir thermoélectrique absolu du bismuth	057
2) Le gallium	060
a) La résistivité du gallium liquide	060
b) Le pouvoir thermoélectrique absolu du gallium liquide	063
3) Le cuivre	065
a) La résistivité du cuivre	065
b) Le pouvoir thermoélectrique absolu du cuivre	067
4) L'argent	070
a) La résistivité de l'argent	070
b) Le pouvoir thermoélectrique absolu de l'argent	073
II) Interprétation théorique	076
1) La résistivité	080
2) Le pouvoir thermoélectrique absolu	089
Conclusion	099

Chapitre IV: Résistivité et P.T.A. d'alliages métalliques liquides

Introduction	102
I) Le P.T.A. de l'alliage argent-bismuth	103
II) L'alliage argent-gallium	112
1) La résistivité de l'alliage Ag-Ga	112
2) Le pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Ag-Ga	117
3) Interprétation théorique	121
III) L'alliage argent-manganèse	126
1) La résistivité de l'alliage Ag-Mn	128
2) Le pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Ag-Mn	130
3) Interprétation théorique	133
IV) L'alliage cuivre-manganèse	139
1) La résistivité de l'alliage Cu-Mn	140
2) le pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Cu-Mn	144
3) Interprétation théorique	148
V) Le P.T.A. de l'alliage ternaire Cu-Mn-Ni	157
Conclusion	161
Conclusion générale	163

Introduction générale

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Physique des Liquides et Interfaces (L.P.L.I.), plus particulièrement dans le groupe des liquides métalliques. Il s'inscrit dans un thème de recherche consacré à l'étude des propriétés de transport électronique de métaux et alliages de métaux à l'état liquide. Il est orienté essentiellement vers l'étude expérimentale et l'interprétation théorique du Pouvoir Thermoélectrique Absolu (P.T.A.) et de la résistivité des métaux et alliages de métaux liquides.

Nous avons composé ce travail en quatre parties.

- Le premier chapitre est consacré à l'exposé des phénomènes physiques mesurés, des méthodes de mesures employés et à la description du dispositif expérimental mis au point dans le cadre de ce travail.
- Dans le deuxième chapitre, nous donnons une description du modèle théorique employé pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux.
- Les résultats expérimentaux du pouvoir thermoélectrique absolu et de la résistivité des corps purs étudiés sont donnés dans le troisième chapitre. Une attention particulière a été portée pour certains métaux aux résultats expérimentaux obtenus au voisinage du point de fusion à l'état liquide et solide.
- Au quatrième chapitre, est revenue la tâche de rendre compte des résultats expérimentaux, obtenus pour le P.T.A. et la résistivité, des alliages métalliques liquides et de leurs interprétations théoriques par le modèle employé.

Chapitre I

Dispositifs expérimentaux

Introduction

Notre laboratoire effectue des recherches dans le domaine des propriétés de transport électronique des liquides métalliques depuis de nombreuses années. Il a été amené à développer des dispositifs expérimentaux pour mesurer le pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A.) et la résistivité de métaux et alliages métalliques liquides. Dans le cadre de ce travail, nous avons repris les principes généraux des méthodes de mesure de la résistivité et du P.T.A. afin d'apporter les modifications et compléments nécessaires, en particulier l'automatisation du dispositif, pour parvenir à l'objectif fixé. Nous exposerons ces évolutions et leurs justifications après avoir rappelé les lois qui régissent ces phénomènes physiques, exposé les méthodes de mesure employées et décrit le dispositif expérimental auquel nous avons abouti.

I) La résistivité

La loi d'Ohm microscopique décrit la conductivité électrique σ comme un facteur dépendant du matériau et de la température liant le champ électrique à la densité de courant suivant la relation:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (1)$$

La résistivité électrique ρ est l'inverse de la conductivité électrique σ et s'exprime en $\Omega.m$. La mesure de la résistivité d'un métal ou d'un alliage métallique s'effectue essentiellement suivant deux techniques: l'une, dite "sans électrode", est fondée sur l'utilisation d'un champ électromagnétique variable (une description de ces dispositifs est donnée dans la thèse de Mayoufi [1]); l'autre technique, dite "avec électrodes", a été utilisée pour la première fois au laboratoire par Gasser [2] (1973) sur des cellules en silice fondue. Elle repose sur une méthode volt-ampèremétrique à quatre fils. Elle consiste à utiliser directement la loi d'Ohm ($U=RI$) en mesurant la résistance d'un échantillon liquide. Cette résistance est liée à la résistivité par la relation:

$$R = \rho \int \frac{dl}{S(l)} = \rho C \quad (2)$$

Pour déterminer la résistivité, nous avons donc besoin de connaître avec précision:

- le courant I traversant l'échantillon;
- la tension U aux bornes de l'échantillon;
- la constante C dépendant uniquement de la géométrie de l'échantillon.

Le principe de la mesure (figure I.1) est de faire passer un courant à travers notre échantillon (résistance inconnue) ainsi qu'à travers une résistance étalon. La tension est relevée aux bornes de la résistance inconnue et de la résistance étalon. Ensuite, le sens du courant est inversé pour éliminer les f.e.m. parasites d'origine thermoélectrique et les mesures sont refaites. Après avoir pris les valeurs moyennes des tensions obtenues avant et après inversion du courant, l'intensité traversant le circuit est obtenue en effectuant le rapport de la tension aux bornes de la résistance étalon par la valeur de celle-ci. Connaissant maintenant

le courant traversant le circuit, la loi d'Ohm permet d'accéder à la valeur de cette résistance inconnue. Il reste à déterminer la constante C, souvent appelée constante de cellule. Elle dépend de la forme de la cellule contenant l'échantillon. Elle est obtenue avec exactitude en plaçant dans cette cellule un corps dont la résistivité est connue avec précision. Le mercure tri-distillé présente cette qualité. Sa résistivité est donnée dans "Pascal" [3] sous la forme du polynôme de second degré suivant:

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

avec $\rho_0 = 94,0733 \mu\Omega\text{cm}$ (résistivité du mercure à 0°C).

La détermination de la constante de cellule se réalise à température ambiante. Le mercure peut facilement être évacué par distillation en plaçant la cellule sous vide dans une étuve portée à 200 °C pendant 24 heures.

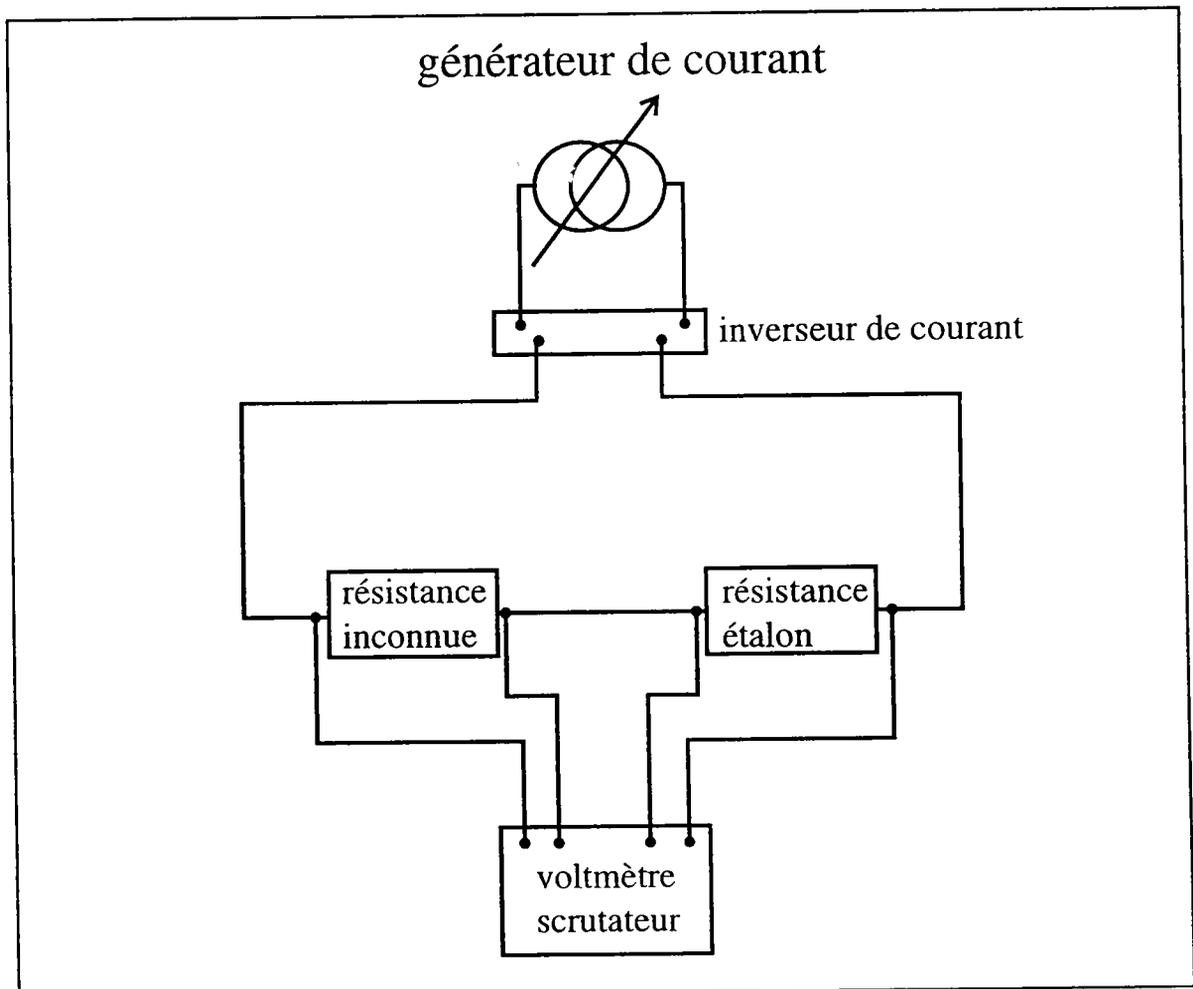


Figure I.1

II) Le pouvoir thermoélectrique

1) Phénomènes de base:

Les grands principes de la thermoélectricité furent posés dès le début du 19^e siècle par Volta, Seebeck, Peltier et Thomson. C'est Alessandro Volta (1800) qui émit l'hypothèse pouvant se formuler de la manière suivante:

"Le contact entre deux métaux différents engendre de l'électricité".

Aucune mesure directe du phénomène n'a pu être faite en raison de la loi des chaînes métalliques énoncée également par Volta:

"Un circuit métallique formé de plusieurs conducteurs à température uniforme n'est traversé par aucun courant".

Il fallut attendre Seebeck (1821) pour s'apercevoir qu'un circuit fermé composé de deux conducteurs différents A et B (figure I.2) soudés par leurs extrémités (S_0 et S_1) est parcouru par un courant électrique si les soudures ou jonctions sont à des températures différentes (T_0 et T_1). Seebeck s'est aperçu que la d.d.p. de contact entre deux conducteurs différents dépend non seulement de la nature de ces conducteurs mais également de la température.

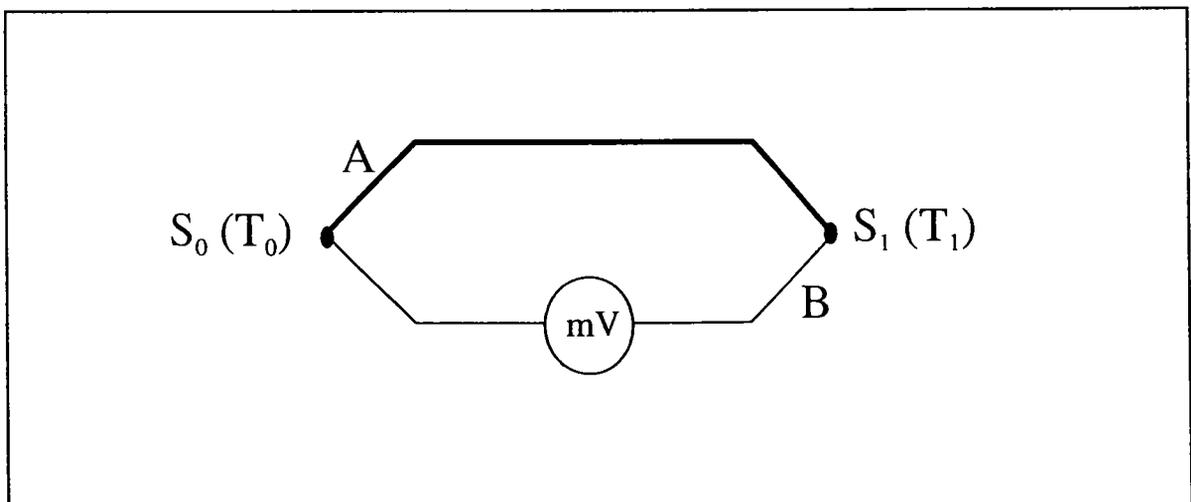


Figure I.2: Illustration de l'effet Seebeck.

En fait l'effet Seebeck permet de transformer de la chaleur en électricité. Par la suite, Peltier (1834) a découvert que le phénomène est réversible, c'est à dire qu'en faisant circuler un courant d'intensité I (figure I.3) à travers une jonction, une absorption de chaleur (ou un

dégagement suivant le sens de I) dQ pendant le temps dt , autre que l'effet Joule, y apparaît. On peut en dégager la relation suivante:

$$dQ = \pi_{A/B} I dt \quad (4)$$

La quantité $\pi_{A/B}$, appelée coefficient de Peltier, représente la d.d.p. de contact entre les conducteurs A et B. Il ne dépend que de la température et du sens du courant.

$$\pi_{A/B}(T) = -\pi_{B/A}(T) \quad (5)$$

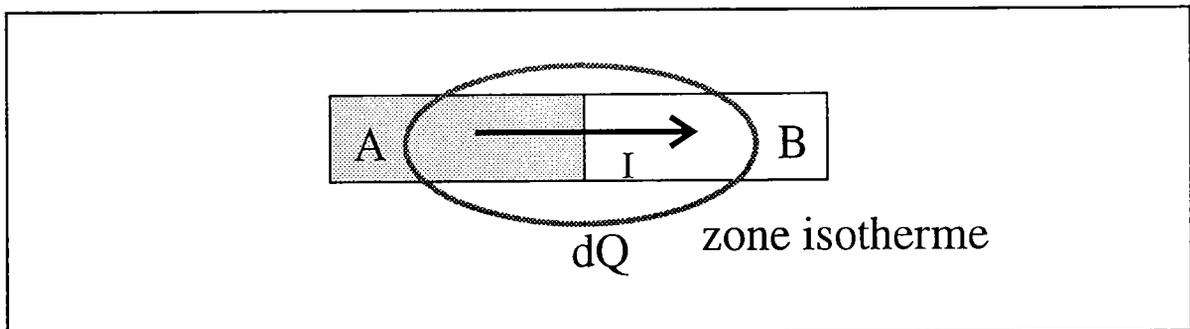


Figure I.3: Effet Peltier.

Plus tard, Thomson (1854), par des considérations théoriques, s'est aperçu que l'énergie produite par effet Peltier est inférieure à l'énergie Seebeck. Il en déduisit qu'un phénomène encore inconnu entre en jeu. Lorsqu'un élément de conducteur A est soumis à un gradient thermique (figure I.4), il est le siège d'une f.e.m. qui s'écrit:

$$dV = h_A(T) dT \quad (6)$$

Où $h_A(T)$ est le coefficient Thomson du conducteur A exprimé en $V/^\circ C$. Il dépend exclusivement de la nature du conducteur et de la température. Cet effet est également réversible.

$$\int_{T_0}^{T_1} dV = V_{T_1} - V_{T_0} = \int_{T_0}^{T_1} h_A(T) dT \quad (7)$$

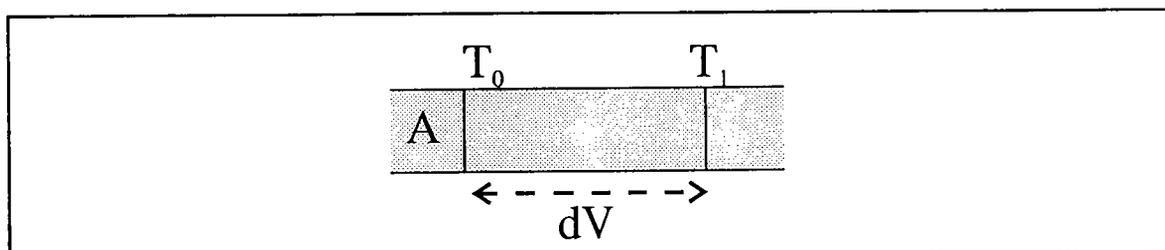


Figure I.4: Effet Thomson.

L'effet Seebeck peut être exprimé par la force électromotrice du couple A/B représenté à la figure I.2. Partant d'un point arbitraire de ce circuit et décrivant celui-ci dans un sens choisi, on remonte successivement les d.d.p. correspondant aux phénomènes:

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

On obtient la somme algébrique suivante:

$$E_{T_0}^{T_1} A/B = \pi_{A/B}(T_1) - \pi_{A/B}(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} [h_B(T) - h_A(T)] dT \quad (8)$$

Elle dépend uniquement de la température des jonctions et de la nature des matériaux. En faisant appel à la conservation de l'énergie et de l'entropie, il est possible d'aboutir aux deux relations de Kelvin suivantes:

$$\pi_{A/B} = -T \frac{dE_{A/B}}{dT} \quad (9)$$

$$h_A - h_B = T \frac{d^2 E_{A/B}}{dT^2} \quad (10)$$

2) Applications de ces lois

La connaissance de ces phénomènes de base permet d'en dégager des applications pratiques pour l'étude des couples thermoélectriques. L'introduction d'un conducteur M de nature différente dans le circuit A/B en un point arbitraire n'entraîne aucune modification de

la f.e.m. du couple A/B si les soudures de raccordement sont maintenues à la même température (figure I.5a). Ce fait est connu sous le nom de loi des conducteurs intermédiaires et permet donc d'ouvrir le circuit afin d'y intercaler un appareil de mesure. La coupure peut en particulier coïncider avec l'une des soudures (figure I.5b).

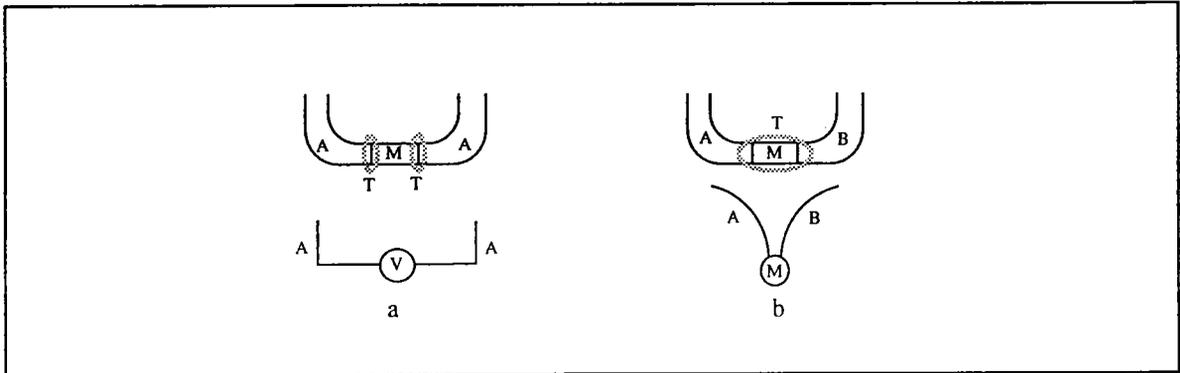


Figure I.5

De ces considérations, il ressort que deux types de circuit sont utilisés en thermoélectricité suivant le point où l'appareil de mesure est introduit.

Si le circuit est ouvert au niveau d'une soudure, la représentation est celle de la figure I.6.

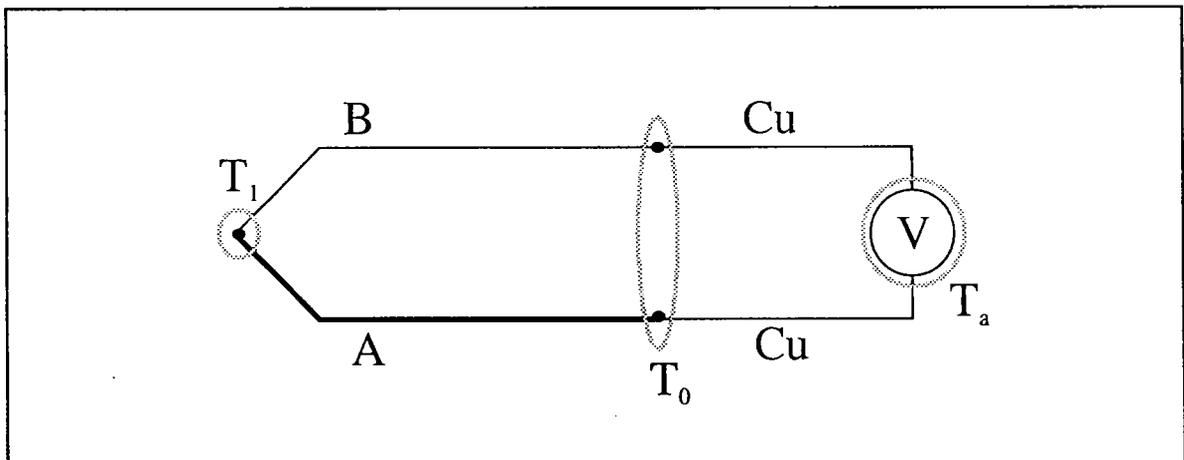


Figure I.6

Le contact entre l'appareil de mesure (à la température ambiante T_a) et le couple est maintenu à une température de référence constante T_0 , en général $0\text{ }^\circ\text{C}$.

Si le circuit est ouvert sur l'un des fils du couple A/B, on a la représentation de la figure I.7. Ainsi grâce à des tables d'étalonnage ou des lois polynomiales liant la f.e.m. lue à la température, une détermination de T_1 peut être effectuée.

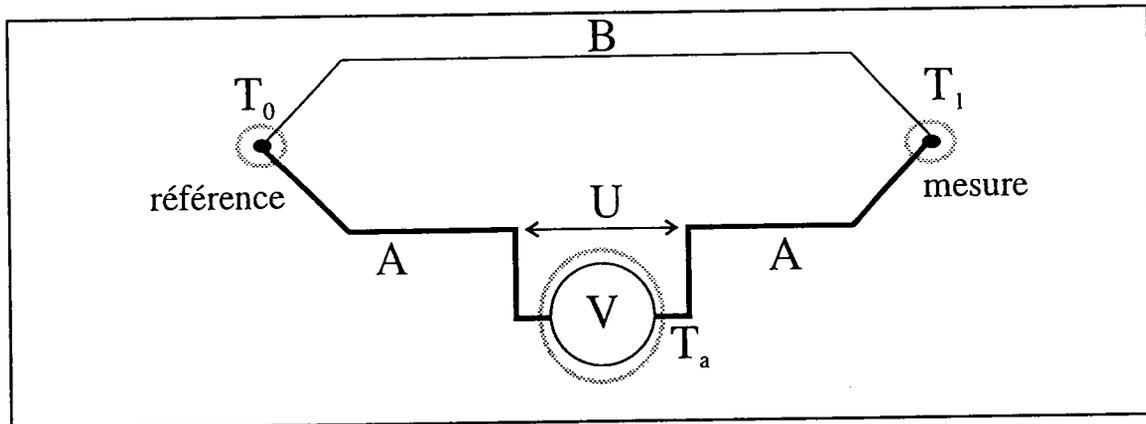


Figure L7

3) Pouvoir thermoélectrique absolu

Notre but est la détermination expérimentale du pouvoir thermoélectrique absolu d'un corps. Il est obtenu à partir du pouvoir thermoélectrique d'un couple AB.

Définition du pouvoir thermoélectrique d'un couple AB:

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

$$S_{BA} = \frac{dE_{AB}}{dT} \quad (11)$$

Lorsque cette dérivée est positive, le pouvoir thermoélectrique de A est dit supérieur à celui de B. Cela permet d'écrire:

$$\frac{dE_{AB}}{dT} > 0 \Rightarrow S_{BA} = S_A - S_B > 0 \quad (12)$$

S_A et S_B sont les pouvoirs thermoélectriques absolus des conducteurs A et B. Il est donc possible de déterminer le P.T.A. du corps A si l'on connaît celui du corps B et la f.e.m. E_{AB} en fonction de la température.

Le P.T.A. d'un métal est généralement déterminé à partir du montage classique des

thermocouples (figure I.6 et I.7) où l'un des conducteurs est le métal à étudier et l'autre un métal de référence dont le pouvoir thermoélectrique absolu est connu. Deux méthodes de détermination du pouvoir thermoélectrique sont utilisées selon l'importance de la différence de température entre les jonctions.

- La méthode des grands ΔT

La jonction de référence est maintenue à une température constante T_0 et une variation de la température de l'autre jonction est réalisée sur un large domaine. Le pouvoir thermoélectrique est obtenu directement par la mesure de la pente de la courbe de la f.e.m. de Seebeck en fonction de la température. On l'emploie en général pour l'étalonnage des fils de thermocouple et dans le cas des solides.

- La méthode des petits ΔT

Elle nécessite l'introduction dans le montage d'un second fil de nature différente (figure I.8). Une variation de la différence de température de l'ordre de 5 à 10 °C est créée entre les jonctions autour de la température T . Le pouvoir thermoélectrique S_{MA} est obtenu à la température moyenne des deux jonctions. Cette méthode est la plus adaptée à la mesure du pouvoir thermoélectrique absolu des alliages métalliques liquides car un gradient de température trop important peut altérer l'homogénéité de l'échantillon par un effet de thermodiffusion. C'est cette méthode que nous avons employée pour déterminer le P.T.A..

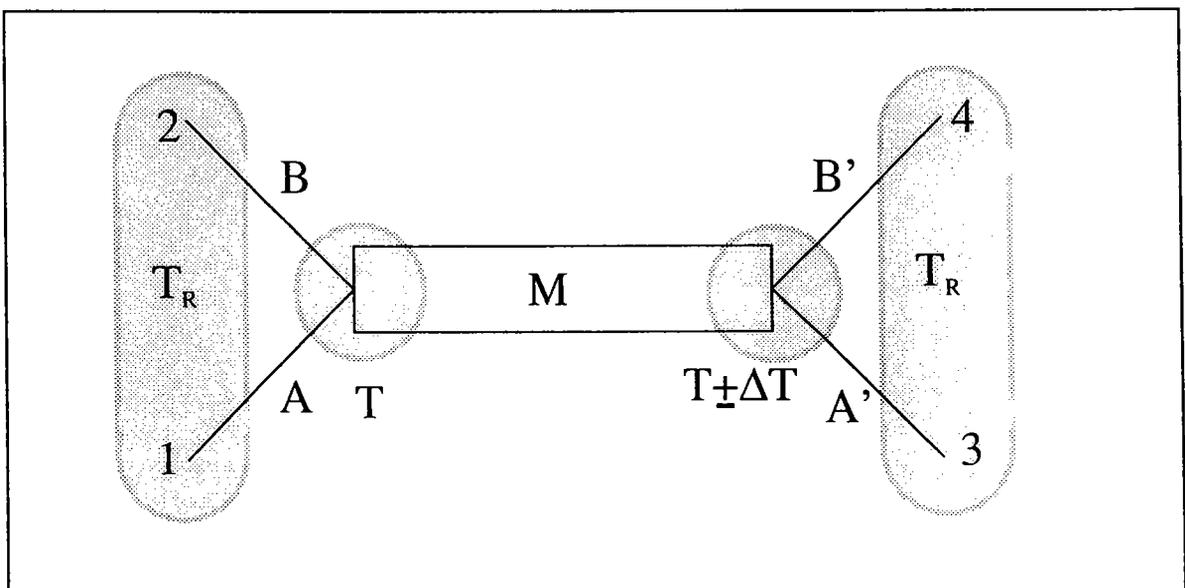


Figure I.8

Nous allons montrer comment obtenir le pouvoir thermoélectrique absolu S_M du métal M à partir du dispositif des conducteurs de la figure I.8. C'est une méthode des petits ΔT avec deux conducteurs de référence. La jonction de gauche est maintenue à une température constante T et l'autre est soumise à un gradient de température ($\Delta T \approx \Delta T_1 \approx \Delta T_2$) d'environ $\pm 5^\circ\text{C}$ par rapport à T. La f.e.m. entre fils de même nature (V_{13} et V_{24}) est mesurée au départ, ($T_1 = T - \Delta T_1$) et une fois la température de la jonction droite stabilisée à $T_2 = T + \Delta T_2$. Les f.e.m. V_{12} et V_{34} nous donnent la température à chaque jonction. Sur ce petit intervalle de température l'approximation suivante est prise:

- les f.e.m. thermoélectriques varient de manière linéaire avec la température.

Décomposons les f.e.m. V_{13} et V_{24} en leurs différents termes. A la température T_1 pour la jonction gauche les tensions s'écrivent:

$$V_{13}(T_1) = \int_{T_R}^{T_1} h_A(T) dT + \pi_{AM}(T_1) + \int_{T_1}^T h_M(T) dT + \pi_{MA'}(T_1) + \int_T^{T_R} h_{A'} dT \quad (13)$$

Une expression similaire est obtenu pour V_{24} en remplace les indices A par B.

A la température T_2 , l'expression de la tension V_{13} se modifie pour donner:

$$V_{13}(T_2) = \int_{T_R}^{T_2} h_A(T) dT + \pi_{AM}(T_2) + \int_{T_2}^T h_M(T) dT + \pi_{MA'}(T_2) + \int_T^{T_R} h_{A'} dT \quad (14)$$

Il en est de même pour $V_{24}(T_2)$.

Les fils de même nature sont marqués différemment (A et A') car leurs caractéristiques ne sont jamais tout à fait identiques. Il en découle une constatation évidente: même si les deux jonctions sont maintenues à température identique, il existe une f.e.m. parasite provoquée par la différence d'appariement des fils de nature semblable. Lors d'une expérience, ces f.e.m. peuvent varier et sont le signe d'une dégradation des caractéristiques des fils de référence. Cette f.e.m. s'écrit:

$$V_{13}(T) = \pi_{AM}(T) + \pi_{MA'}(T) + \int_{T_R}^T [h_A(T) - h_{A'}(T)] dT \quad (15)$$

Il en est de même pour $V_{24}(T)$.

Les tensions V_{13} et V_{24} varient de manière linéaire avec la température mais peuvent ne pas être nulles lorsque les jonctions sont à températures identiques. Reprenons nos tensions et déterminons la pente de la droite $V_{24}=f(V_{13})$. Celle ci prend l'expression suivante:

$$p = \frac{\Delta V_{24}}{\Delta V_{13}} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} [h_B(T) - h_M(T)] dT + \pi_{BM}(T_2) - \pi_{BM}(T_1)}{\int_{T_1}^{T_2} [h_A(T) - h_M(T)] dT + \pi_{AM}(T_2) - \pi_{AM}(T_1)} \quad (16)$$

Des relations de Kelvin et de l'approximation de la linéarité des f.e.m. avec la température sur l'intervalle ΔT on en déduit:

$$h_B(T) - h_M(T) = 0 \quad (17)$$

$$S_{MB}(T_1) = S_{MB}(T_2) \approx S_{MB}(T_m) \quad (18)$$

Avec $T_m = (T_1 + T_2)/2$.

d'où l'expression de la pente devient:

$$p = \frac{S_{MB}(T_m) (T_2 - T_1)}{S_{MA}(T_m) (T_2 - T_1)} \quad (19)$$

soit

$$p = \frac{S_{MB}(T_m)}{S_{MA}(T_m)}$$

Après décomposition de cette relation, l'expression du pouvoir thermoélectrique absolu du métal M s'écrit:

$$S_M(T_m) = \frac{S_{BA}(T_m)}{p-1} + S_A(T_m) \quad (21)$$

Une autre approche de la méthode est décrite par Bath [4].

Une variante de cette méthode, représentée figure I.9, a également été employée. Cette fois, seul un fil de tungstène est en contact avec le métal liquide et le pouvoir thermoélectrique

absolu est donné par la relation suivante:

$$S_M(T_m) = \frac{S_{BA}(T_m)}{p} + S_W(T_m) \quad (22)$$

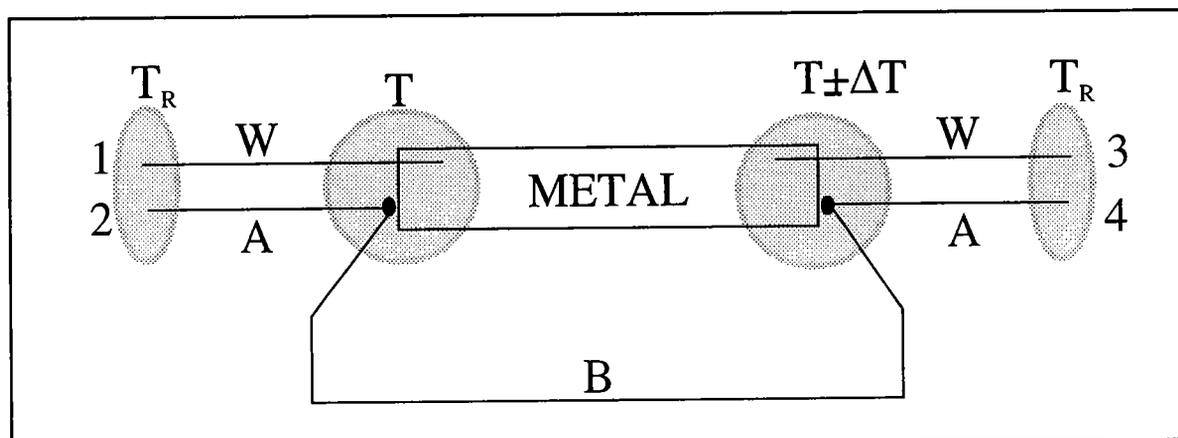


Figure I.9

En conséquence, pour déterminer le pouvoir thermoélectrique de notre métal, il est nécessaire de connaître:

- le P.T.A. du métal A, soit $S_A(T)$;
- le pouvoir thermoélectrique du couple AB, soit $S_{BA}(T)$;
- la f.e.m. du couple, soit $E_{AB}(T)$.

Pour cela, il est nécessaire d'effectuer l'étalonnage de nos différents fils de référence.

III) Dispositifs expérimentaux

1) L'étalonnage

Dans le cadre de ce travail, l'emploi de quatre fils de référence a été nécessaire. Les plus utilisés sont les fils de tungstène W et tungstène avec 26% de rhénium qui forment le couple thermoélectrique non standard W/WRe₂₆. Son utilisation s'est imposée pour son bon comportement dans toute la gamme de température parcourue (200-1200°C). Il présente peu de dérive au cours du temps et peut être mis en contact avec de nombreux alliages liquides sans qu'il ne réagisse ou ne contamine l'alliage. Quelques essais ont également été effectués

avec des fils de Chromel et d'Alumel en utilisant la variante de la méthode des petits ΔT (figure I.9). L'inconvénient majeur de ce couple, tel qu'il est employé dans notre laboratoire, est la dérive importante de ses caractéristiques avec le temps et la température. Il devient très difficile d'emploi au delà de 900°C . Nous avons effectué des étalonnages de tous ces fils. Pour cela, nous avons pris comme référence pour le pouvoir thermoélectrique le fil de platine 67 récemment étalonné par Roberts [5].

La référence de température est obtenue grâce au nouveau couple thermoélectrique Nicrosil/Nisil (Nic./Nis.) dont nous possédons les tables d'étalonnages. Comme procédé d'étalonnage, la méthode par comparaison s'est imposée. Le dispositif est représenté à la figure I.10. Dans une perle multifilaire en alumine sont introduits les différents fils à étalonner avec le platine 67 (W, WRe, Cr., Al., Pt, Nic., Nis.). La soudure est faite sous argon. Le thermocouple Nic./Nis. est soudé séparément. Les deux jonctions sont placées le plus près possible sur le même plan horizontal. La perle est placée dans un tube d'alumine fermé de telle sorte que l'on puisse faire le vide ou appliquer une atmosphère d'argon à l'intérieur du tube. L'ensemble est introduit dans un four à résistance électrique. la température du four est programmée de façon à progresser lentement de l'ambiante à 1150°C . Les f.e.m. entre le platine et les fils à étalonner sont relevées à intervalles

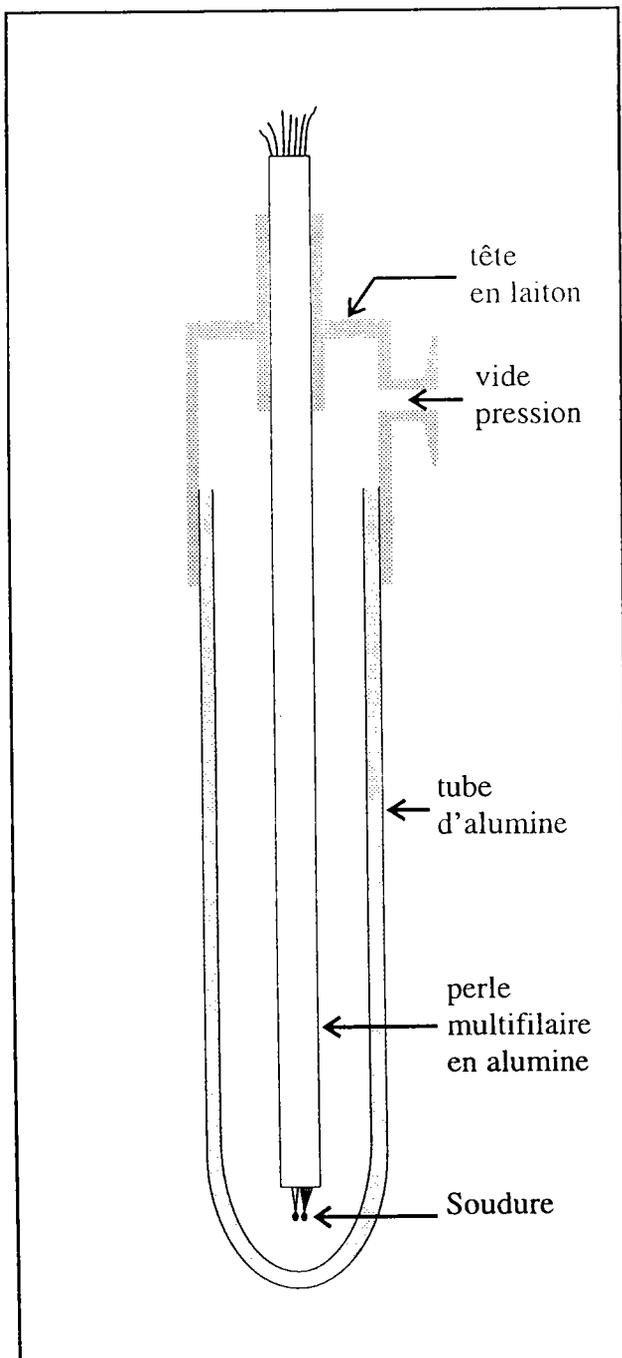


Figure I.10: Cellule d'étalonnage.

réguliers. La f.e.m. du couple Nic./Nis. donne la température à laquelle s'est faite la mesure. Après, par un traitement numérique des données, nous obtenons plusieurs polynômes liants:

- la température à la f.e.m. mesurée pour les couples Cr/Al et W/WRe;
- le pouvoir thermoélectrique à la température pour les même couples;
- le P.T.A. du tungstène à la température.

Sur la figure I.11 est représenté le P.T.A. de notre fil de tungstène obtenu par notre étalonnage par rapport au platine. On a également représenté ceux obtenus par Roberts [5] et Cusack [6]. Des différences notables apparaissent au delà de 700°C.

Sur la figure I.10, la partie du dispositif soumise à de hautes températures est réalisée en alumine car le platine est très sensible aux contaminations par contact avec de nombreux corps (Fe, SiO₂, ...). Ces contaminations modifient conséquemment les caractéristiques thermoélectriques du platine. Il est nécessaire de prendre certaines précautions lors de l'utilisation de ce fils [7].

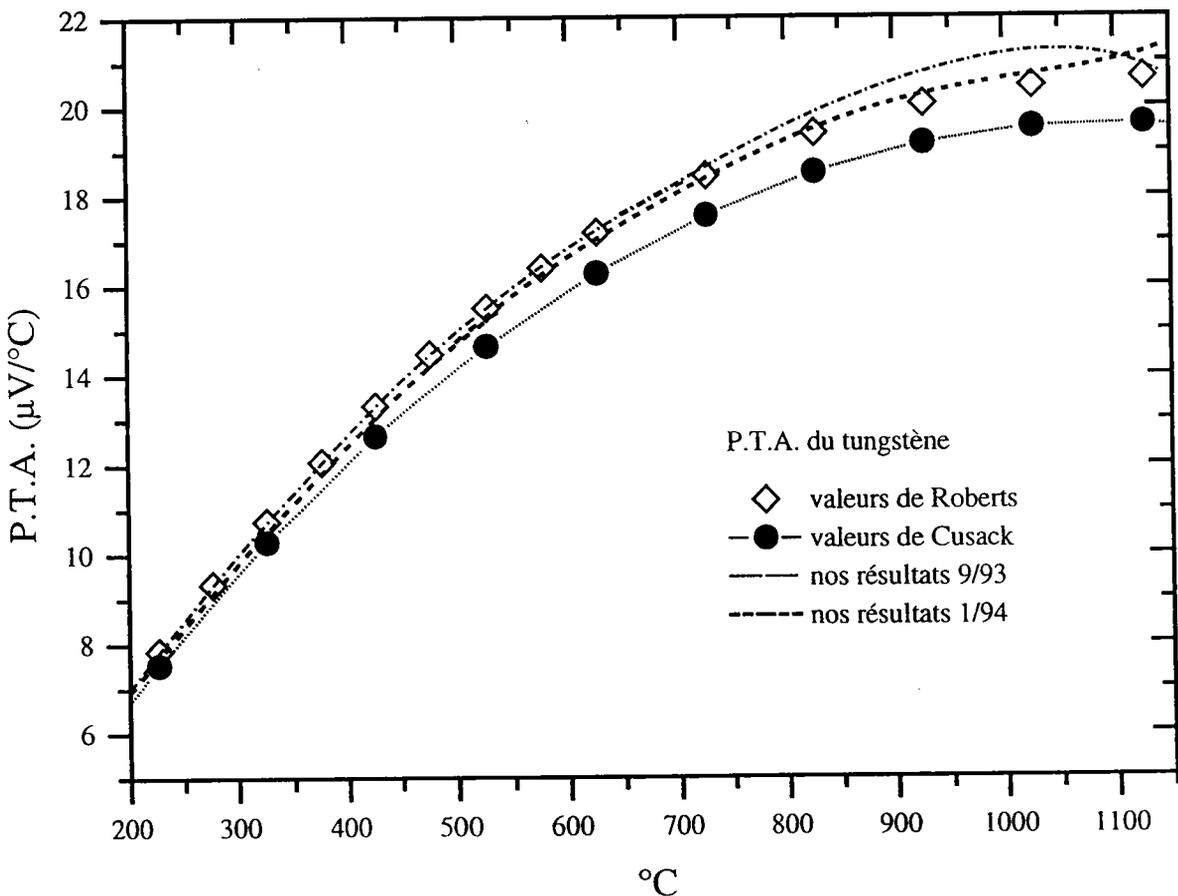


Figure I.11: Etalonnage du tungstène comparé aux valeurs de Roberts [5] et Cusack [6].

2) Cellules de mesure

Toutes nos expériences de mesure du pouvoir thermoélectrique ont été effectuées sur des cellules réalisées en silice fondue. Deux variantes de la même cellule, suivant la méthode de mesure du P.T.A., ont été employées. Ces cellules sont des évolutions de la cellule de mesure de résistivité décrite par Gasser [8]. Elles sont représentées sur les figures I.12 et I.13 et sont constituées d'un tube de silice (D) de diamètre 10 mm sortant du four. Celui-ci peut servir à rajouter du métal dans le cas d'un alliage, à faire le vide et/ou créer une atmosphère inerte d'argon. Ce tube principal est relié par un capillaire (C) (de diamètre interne 1 mm, de longueur ≈ 10 cm) à un réservoir secondaire (B) plus petit (de diamètre interne 4 mm, de hauteur ≈ 10 mm). Au sommet du petit réservoir et au bas du tube principal sont soudés deux tubes bifilaires (K) dans lesquelles sont introduites deux électrodes, soit toutes de tungstène (figure I.12), soit l'une de tungstène, l'autre de WRe_{26} (figure I.13). Dans le premier cas, le rajout de doigts de gants (A) au niveau des réservoirs est nécessaire pour pouvoir y introduire les thermocouples Cr/Al. Les quatre électrodes de tungstène sont utilisées pour la mesure de la résistivité mais deux seulement sont nécessaires pour le P.T.A.. Dans le deuxième cas, le couple thermoélectrique W/WRe_{26} plonge directement dans le métal et indique la température du métal liquide. A la sortie des bifilaires, l'étanchéité est obtenue par une résine époxy ("araldite") conservant ses qualités jusqu'à $200^{\circ}C$. Au niveau des réservoirs, un scellement est effectué en chauffant la silice, la cellule étant sous vide.

Pour la mesure du P.T.A., il est nécessaire de créer un gradient de température. Celui-ci est obtenu en fixant un enroulement chauffant blindé (type "Thermocoax") au niveau du petit réservoir. L'ensemble petit réservoir et "Thermocoax" est isolé thermiquement du reste de l'atmosphère du four par de la laine de kerlane (E). Cela a pour effet de ne pas perturber la température de l'autre jonction lors de la création du gradient de température. Dans le four, la partie basse du tube principal (grand réservoir) se situe au niveau du thermocouple de régulation.

La cellule avec doigts de gant présente un inconvénient sensible lors d'une mesure. En effet les mesures ne se font pas au même endroit. Le tungstène plonge directement dans le métal. Par contre, le couple Cr/Al se trouve dans les doigts de gant et non en contact avec le métal liquide. Dans le cas de la mesure de P.T.A., les couples tungstène/métal et les couples Cr/Al peuvent réagir à des vitesses différentes lors d'une modification du gradient de température.

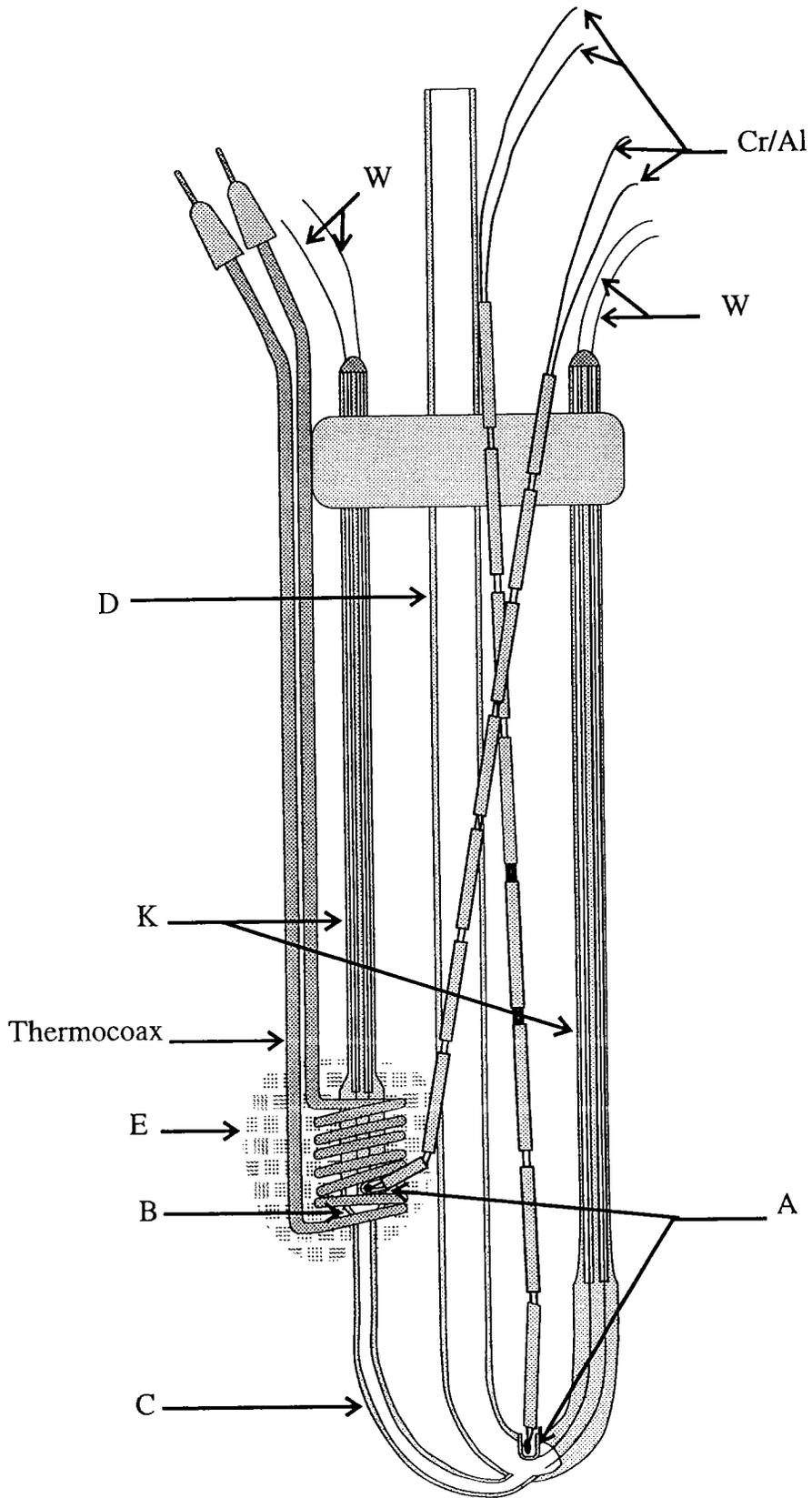


Figure I.12: Cellule de mesure du P.T.A. et de la résistivité avec doigts de gant.

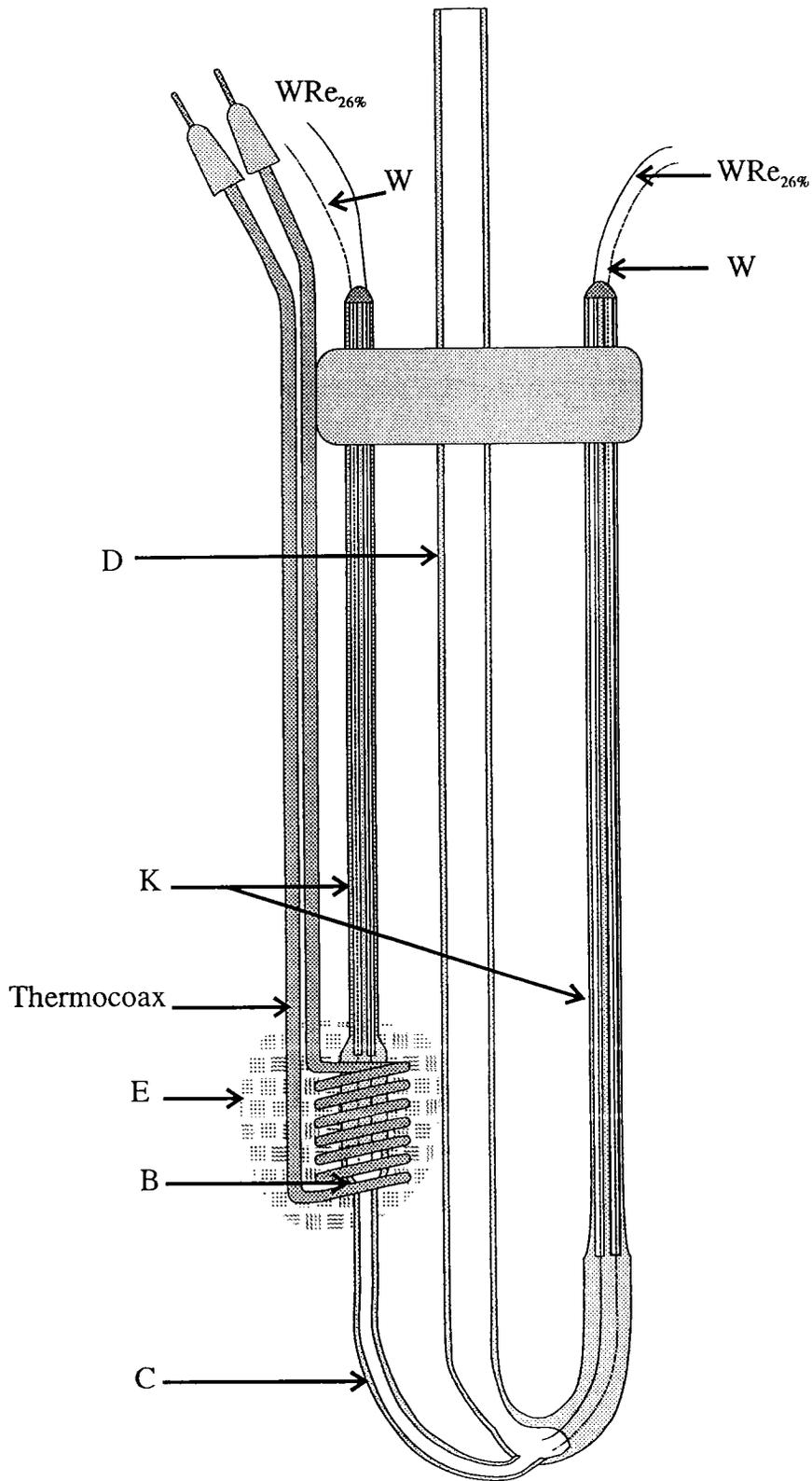


Figure L13: Cellule de mesure du P.T.A. et de la résistivité sans doigt de gant.

En conséquence, l'équilibre peut être difficile à obtenir. Ce type de problèmes n'apparaît pas avec l'autre cellule car toutes les mesures se font directement en contact avec le métal. Les fils composant le couple W/WRe₂₆ sont de diamètre identique.

D'autres types de problèmes ont également été rencontrés tels que:

- la création de bulles dans le capillaire qui perturbe la mesure de la résistivité;
- la composition de l'alliage sur laquelle peut subsister un doute;
- le scellement qui fréquemment présente des défauts d'étanchéité, ce qui perturbe les mesures de résistivité et de P.T.A..

Les cellules en silice fondue ont été choisies en raison de leurs caractéristiques. Elles présentent peu de réaction chimique avec les corps étudiés. Elles peuvent être rapidement mises en oeuvre et utilisées jusqu'à 1200°C. De plus, elles présentent un faible coefficient de dilatation, ce qui est important pour la résistivité. Finalement, la technique de travail de la silice commence à être bien maîtrisée dans le laboratoire dans le cadre de ces diverses utilisations.

3) Le four

Pour l'étude expérimentale des propriétés de transport électronique des métaux et alliages métalliques liquides, le laboratoire emploie couramment des fours à résistances électriques utilisables de la température ambiante jusqu'à 1200 °C environ. Le schéma du four et de son dispositifs d'alimentation est représenté à la figure I.14. C'est un four composé de trois éléments chauffants réalisés en "kanthal A1". Ces éléments sont alimentés par trois alternostats 220 volts permettant ainsi le contrôle de la puissance électrique délivrée et par conséquent du profil thermique du four. L'enroulement principal est bobiné sur toute la longueur (80 cm) d'un tube de céramique (sillimanite) de 8 cm de diamètre. C'est dans ce tube que sera placée notre cellule. Sur un deuxième tube de diamètre supérieur deux autres éléments chauffants sont enroulés à ses extrémités. L'espace existant entre les deux tubes est comblé par un matériau réfractaire mais peu isolant (la poudre de béton réfractaire RI30). Le tout est placé dans un tube en acier inoxydable. Entre le tube et les éléments chauffants externes on place un excellent isolant thermique réfractaire, la laine de kerlane. La régulation en température du four est confiée à un régulateur programmable à action P.I.D..

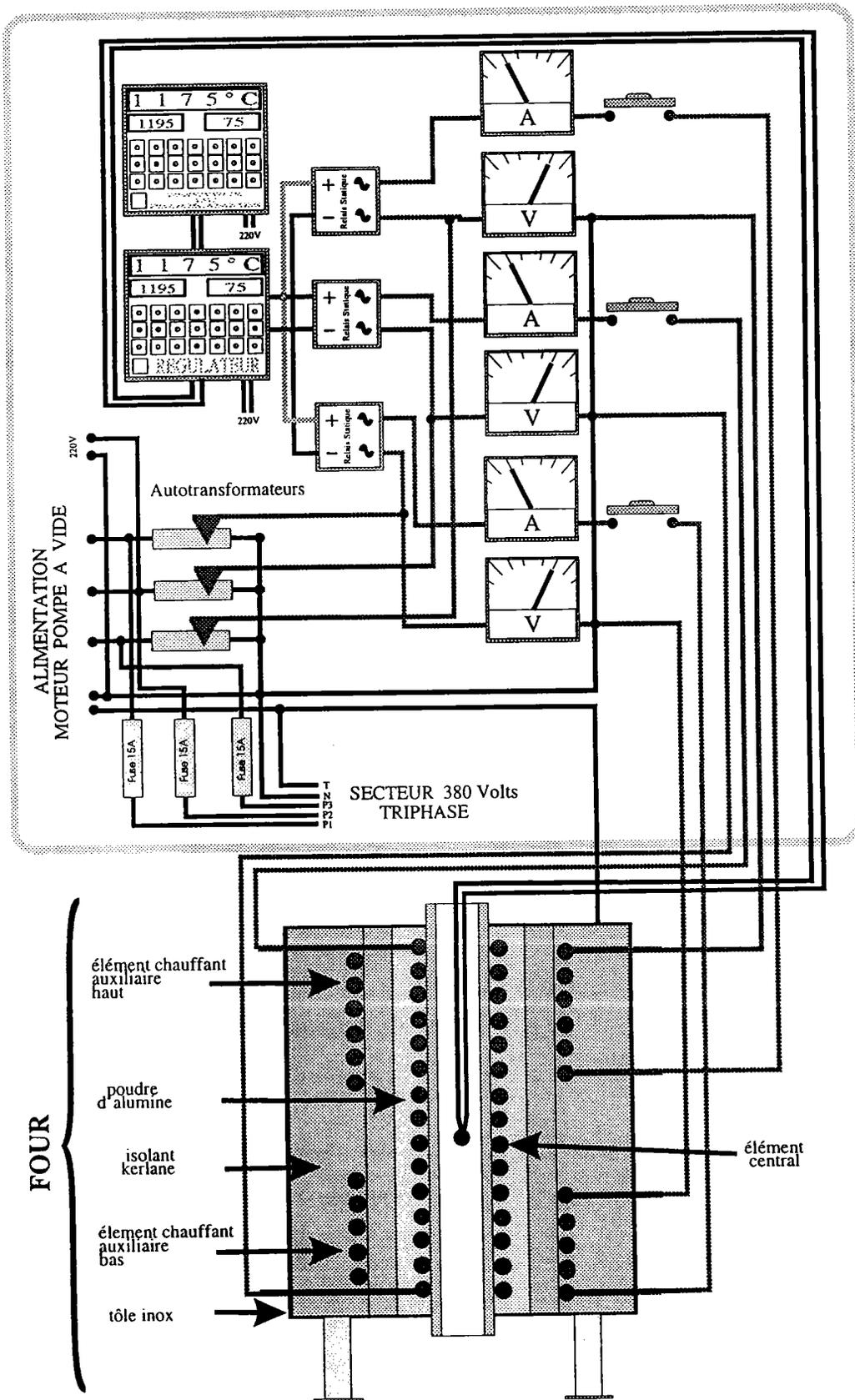


Figure L14: Le four et son dispositif de contrôle.

La sonde de régulation est un couple thermoélectrique Cr/Al placé au centre du four sur la paroi intérieure. Le régulateur de température, commandé par le programmeur, gère la puissance disponible fournie aux éléments chauffants par l'intermédiaire de relais statiques.

4) Dispositif de vide pression

Avant d'effectuer des manipulations à température élevées sur des alliages métalliques, il est nécessaire de remplacer l'air de la cellule par une atmosphère inerte d'argon pour éviter l'oxydation de notre métal. Pour cela, l'emploi d'une pompe primaire suivie d'une pompe à diffusion d'huile (figure I.15) pour faire le vide sur la cellule s'avère primordial. Sur ce même montage est rajoutée une conduite chargée d'amener l'argon dans la cellule.

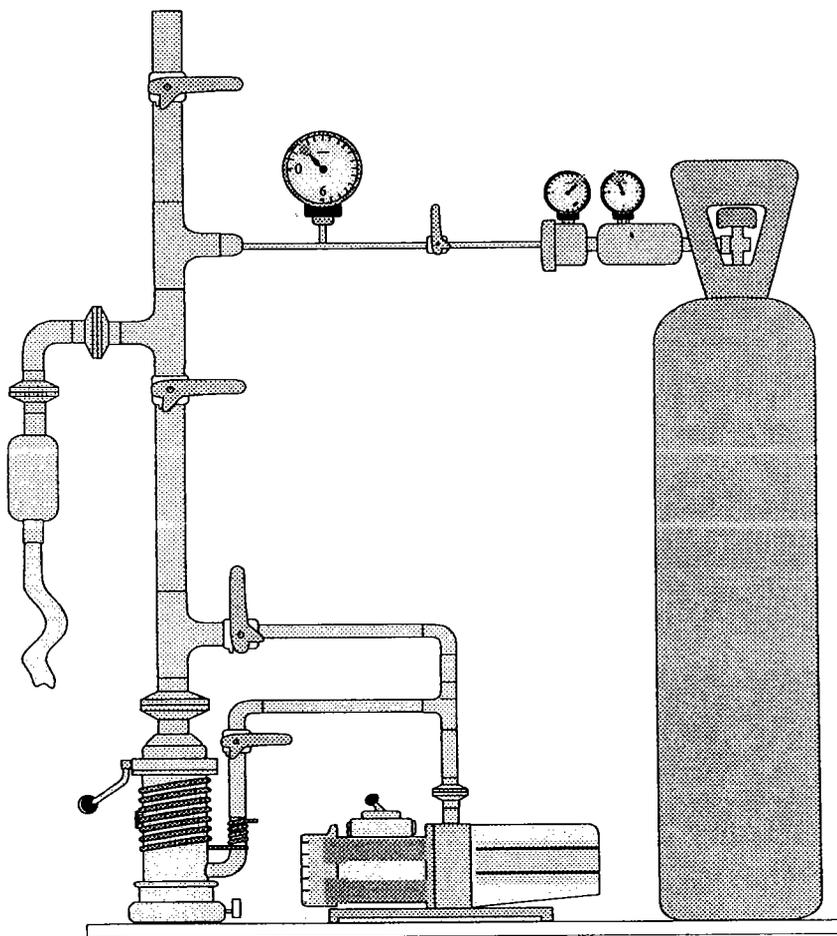


Figure I.15: Dispositif de vide pression.

5) Chaîne de mesure

L'ensemble de la chaîne de mesure est représenté à la figure I.16. Elle comporte un ordinateur compatible PC gérant les différentes étapes d'une mesure et sauvegardant les résultats obtenus. Par l'intermédiaire d'une carte I.E.E.E., il agit sur un scrutateur Keithley modèle 705 et lit pour chaque canal ($V_{13}, V_{24}, V_{12}, V_{34}, V_{\text{RETAL}}$) la f.e.m. mesurée sur un nanovoltmètre Keithley modèle 181 d'une résolution de 10 nV. Le scrutateur est relié à la jonction de référence (0°C) par des fils de cuivre. A cette jonction arrivent les fils de thermocouple (W/WRe₂₆) de notre cellule. D'autre part, l'ordinateur contrôle par l'intermédiaire d'une carte PCPIA:

- la commutation entre une mesure de résistivité et une mesure de P.T.A.;
- l'apport ou non de puissance sur l'élément chauffant chargé de créer le petit ΔT ;
- l'inversion du courant provenant du générateur de courant.

Dans le cas d'une mesure de résistivité, l'intensité provient d'un générateur Fontaine modèle MC2030. Elle passe par une résistance étalon de 0,1 Ω et est directement injectée à la sortie de la cellule sur les électrodes de tungstène. Le scrutateur relève les f.e.m. aux bornes de la cellule (V_{24}) et de la résistance étalon. Notre élément "Thermocoax" est alimenté par un alternostat 220 volts auquel est ajouté un transformateur abaisseur de tension (220-40 volts). La température de référence 0°C est obtenue en plaçant dans un vase Dewar un mélange de glace fondante et d'eau. C'est une solution économique mais elle a l'inconvénient de nécessiter une intervention régulière.

L'ensemble du dispositif est soumis à un blindage soigné relié à la terre. Dans le four est placé un tube en acier réfractaire mis à la terre. C'est à l'intérieur de celui-ci que sera placée la cellule. Le four, ainsi que la gaine du "Thermocoax", sont également mis à la terre. Tout ceci est fait pour éviter les perturbations d'origine électrique dont la plus importante est générée par la régulation du four. C'est la cause principale de perturbation électrique constaté sur une mesure de pouvoir thermoélectrique. Elle n'est pas totalement éliminée par le filtrage effectué à l'entrée du nanovoltmètre.

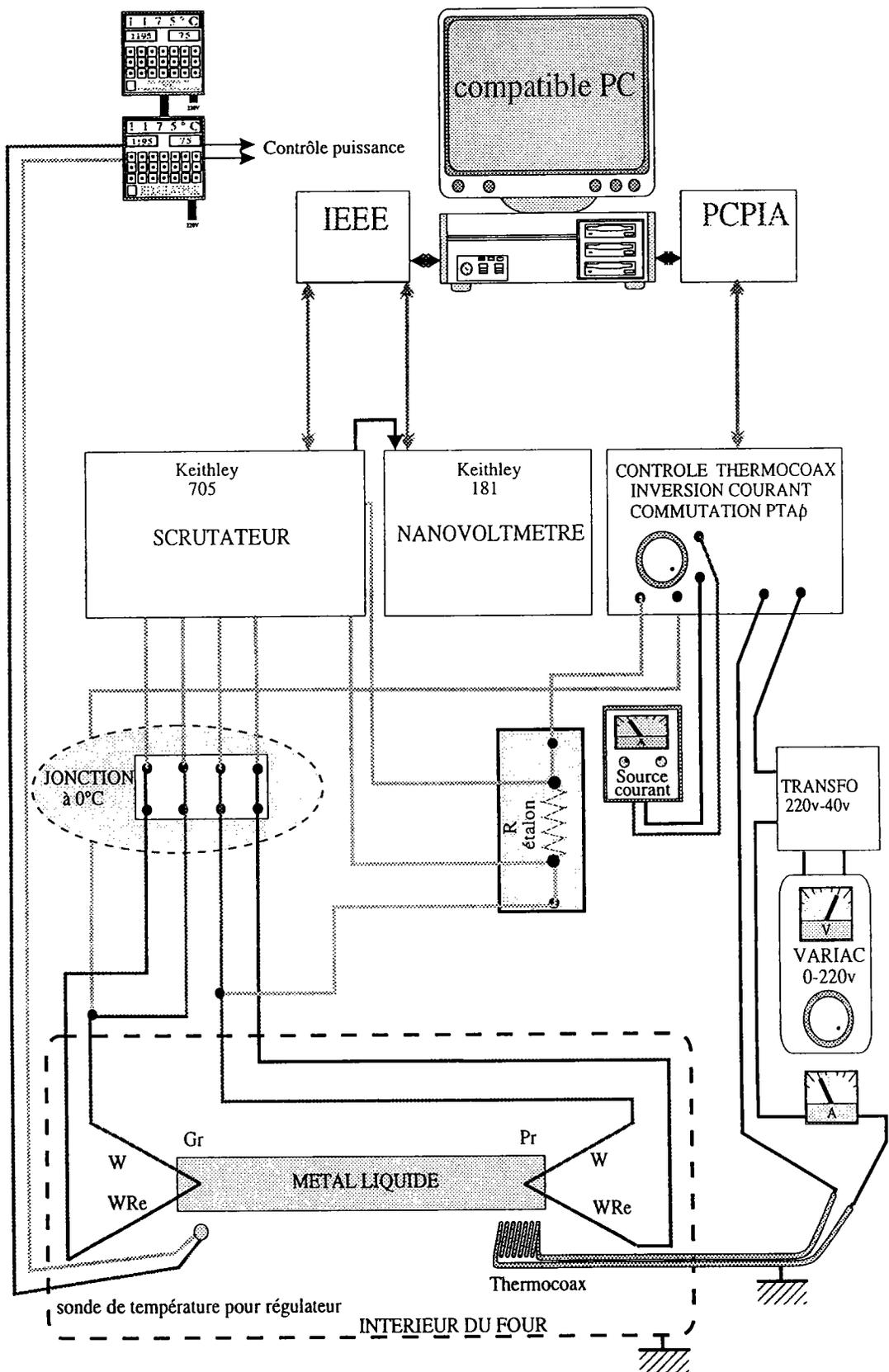


Figure L16: Chaîne de mesure du P.T.A. et de la résistivité.

6) Automatisation

Le but recherché lors de l'automatisation de la prise de mesure du P.T.A. n'a pas été simplement de remplacer l'opérateur humain par un ordinateur, mais de fournir à celui-ci en plus une série d'information en temps réel permettant d'affiner les paramètres nécessaires au bon déroulement de l'expérience. L'affichage en permanence de toutes les informations disponibles est effectué:

- $V_{13} = f(V_{24})$.
- $S = f(T)$.
- $\rho = f(T)$.
- V_{13} , V_{24} , température du grand réservoir, température du petit réservoir.

Ci-dessous est décrit dans un premier temps la méthode classique de prise de mesure du P.T.A., ses inconvénients et les remèdes à certains d'entre eux apportés par l'automatisation.

a) Prise d'une mesure avant automatisation

- On place le système en régulation à une température déterminée. On attend la stabilisation. On ramène à l'aide de l'élément chauffant auxiliaire la température du petit réservoir à environ (-5°C) de celle du grand réservoir. Lorsque la stabilisation est atteinte, la température des deux jonctions ($T(V_{12})$, $T(V_{34})$) ainsi que les f.e.m. V_{13} et V_{34} sont relevées. On modifie la puissance de l'auxiliaire de manière à obtenir après stabilisation un ΔT de $+5^{\circ}\text{C}$. Les f.e.m. sont à nouveau relevées. Le calcul de la pente $p = \Delta V_{24} / \Delta V_{13}$ donne le P.T.A..

Par cette méthode, l'obtention d'un point de mesure demande en moyenne une demi-heure et également une demi-heure d'attente minimum si des sauts de 25°C sont effectués entre chaque point de mesure. Les gros inconvénients de la prise de mesure manuelle sont:

- la présence obligatoire d'un opérateur pour chaque mesure;
- l'opérateur introduit pour chaque mesure l'erreur humaine qui se superpose aux autres types d'erreurs;
- la mesure du P.T.A. pour une concentration sur tout le domaine de température peut durer plusieurs jours. Dans ce cas, le vieillissement des caractéristiques de la cellule entraîne une dégradation de la qualité des résultats;

- peu de points de mesure sont obtenus;
- l'opérateur dispose de peu d'informations sur le déroulement des mesures.

b) Solutions apportées

Pour pallier à ces inconvénients, nous avons choisi de faire monter ou descendre la température du four régulièrement (suivant une pente d'environ $50^{\circ}\text{C}/\text{heure}$) par l'action du régulateur programmable à action P.I.D.. L'ordinateur applique et coupe alternativement la puissance sur le petit réservoir. Les tensions sont relevées et affichées lors du passage de la température du petit réservoir par $\Delta T = -5^{\circ}\text{C}$ jusqu'au passage à $\Delta T = +5^{\circ}\text{C}$. Ensuite, par les moindres carrés, la droite $V_{24} = f(V_{13})$ est déterminée et affichée ainsi que le P.T.A.. Entre chaque mesure de P.T.A. est effectuée une mesure de résistivité qui est aussitôt affichée. Sur

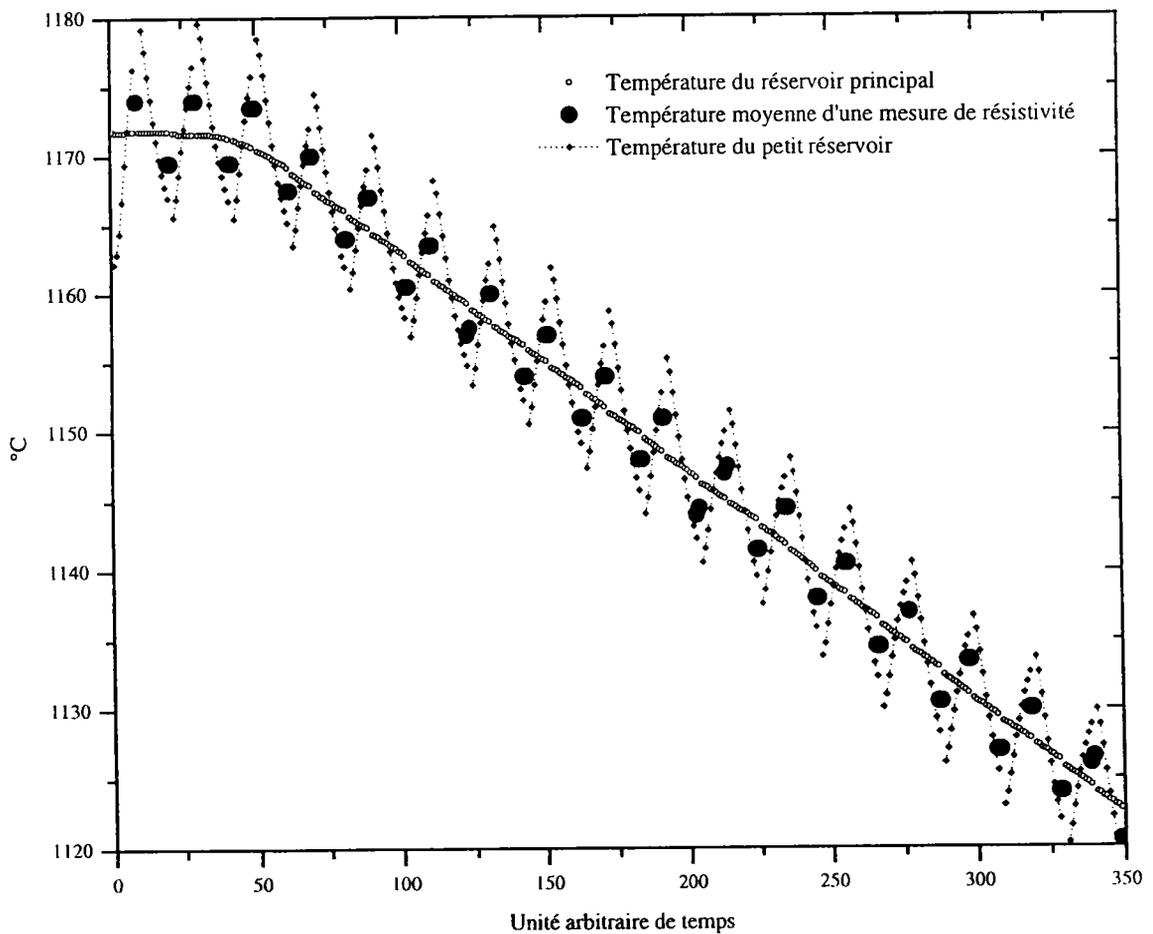


Figure I.17: Evolution des températures des différents réservoirs au cours du temps.

la figure I.17 est représentée en fonction du temps une évolution type de la température des différents réservoirs ainsi que la température moyenne à laquelle est prise la mesure de résistivité. Cela permet d'illustrer au mieux ce que réalise l'automatisation effectuée.

Ce procédé permet d'obtenir un point de mesure environ toutes les deux minutes. Une concentration peut être parcourue en moins d'une journée. L'erreur humaine est supprimée lors de la prise de mesure. S'il y a une erreur introduite, celle-ci est systématique car l'ordinateur effectue toujours les mêmes tâches.

Le système est souple d'emploi:

- le ΔT peut être modifié à volonté ($2^\circ, 3^\circ, \dots$);
- la pente du four également ($10^\circ/h, 50^\circ/h, \dots$).

S'il y a une dégradation des caractéristiques de la cellule, cela peut désormais se voir directement:

- sur la résistivité (problème de bulle,...);
- par le décalage de la droite $V_{24}=f(V_{13})$ par rapport à l'origine (dégradation des caractéristiques des fils de référence,...).
- sur un éventuel effet "d'hystérésis" apparaissant sur la fonction $V_{24}=f(V_{13})$ (remontée de métal,...).

Une fois détectée et analysée, un remède à la détérioration peut éventuellement être trouvé tel qu'une modification du profil thermique du four, de l'algorithme de prise de mesure ...

7) Estimation des sources d'erreurs

L'une des premières sources d'erreurs apparaît dans la qualité et la pureté des métaux utilisés. Pendant longtemps cela fut un frein à l'étude du pouvoir thermoélectrique qui est très sensible aux impuretés. A l'heure actuelle, il est possible d'obtenir des corps d'une grande pureté. Dans le cadre de ce travail, les corps purs tels que le cuivre, le gallium, le bismuth, le nickel et le manganèse étaient d'une pureté supérieure à 99,999 %. Seul l'argent était d'une pureté d'au moins 99,99 %. La composition des alliages est exprimée en concentration atomique. Pour les mettre en oeuvre, une conversion de la concentration atomique en masse des différents corps a été effectuée. Il est estimé que l'incertitude sur la composition de l'alliage ne provient pas de la pesée mais de l'incertitude sur la concentration dans la zone de mesure (capillaire). Elle est estimée au maximum à 1 %.

- Incertitude sur la mesure de résistivité

La résistivité est déterminée à partir de la relation suivante:

$$\rho = \frac{1}{C} * \frac{\frac{U^+ + U^-}{2}}{\frac{I^+ + I^-}{2}} \quad (23)$$

Un calcul d'incertitude nous donne la relation suivante:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\Delta \rho_{Hg}}{\rho_{Hg}} + 2 \frac{\Delta U}{U} + 2 \frac{\Delta I}{I} \quad (24)$$

avec $\Delta U/U = 0,0006 \%$; $\Delta I/I = 0,008 \%$; $\Delta \rho_{Hg}/\rho_{Hg} = 0,033 \%$

L'incertitude sur la résistivité du mercure tient compte de celle liée au choix de la formule (0,015 %) et de celle liée à la détermination de la température du mercure (0,018 %). Finalement l'incertitude liée à la mesure de la résistivité n'est que de 0,05 %. A cela se rajoute l'incertitude liée à la dilatation de la silice qui est sensiblement de 0,06%.

La température de notre alliage est connue avec une précision n'excédant pas 5 °C. Soit à 1000 °C, une incertitude d'environ 0,5 %.

- Erreur sur la mesure du P.T.A.

Le pouvoir thermoélectrique absolu est déterminé par la relation (21). Un calcul d'erreur sur cette expression donne:

$$\Delta S_M = \frac{S_{BA}}{(p-1)^2} \Delta p + \frac{1}{p-1} \Delta S_{BA} + \Delta S_A \quad (25)$$

L'automatisation a permis de réduire l'erreur liée à la mesure de la pente p. Cela se voit directement sur la dispersion des résultats qui en dehors de problèmes liés à la cellule n'excède pas 0,1 $\mu V/^\circ C$. Il apparaît donc clairement que la cause principale de l'erreur sur la mesure du P.T.A. d'un métal M provient de l'erreur commise lors de l'étalonnage des fils de référence A et B. Au vu des résultats des étalonnages, il est estimé qu'au delà de 800 °C

on a: $\Delta S_A \sim 0,5 \mu V/^\circ C$; $\Delta S_{BA} \sim 0,4 \mu V/^\circ C$. Un calcul d'erreur maximale sur le P.T.A. du métal M donnerait comme valeur $\Delta S_M \sim 1 \mu V/^\circ C$. Si la température est inférieure à $800^\circ C$, l'erreur maximale cette fois ci est de $\Delta S_M \sim 0,4 \mu V/^\circ C$. Nous estimons que cela est provoqué par une mauvaise reproductibilité du P.T.A. du tungstène d'un même lot, aggravée par les conditions expérimentales dans lesquelles se déroule l'étalonnage. Il serait judicieux de comparer la reproductibilité de l'étalonnage d'un couple standard WRe_5/WRe_{26} avec le couple non standard employé W/WRe_{26} .

Conclusion

La mise au point d'un dispositif complet de mesure automatique du P.T.A. et de la résistivité nous a permis de résoudre plusieurs problèmes expérimentaux qui restaient en suspens. Son emploi entraîne pour l'utilisateur un gain de temps et de confort et a amené un important gain de qualité des mesures du pouvoir thermoélectrique absolu en réduisant les erreurs aléatoires. Le coût initial est compensé par une consommation nettement inférieure de cellules et une plus grande quantité de résultats obtenus. Ce système peut facilement être adapté à d'autres types de cellules (nacelle d'alumine,...).

- [1] Mayoufi M.; Thèse de 3^{ème} cycle. Université de Metz (1985).
- [2] Gasser J.G.; Thèse de 3^{ème} cycle. Université de Metz (1973)
- [3] Pascal P., Nouveau traité de chimie minérale, tome 5 p 499 (Paris, Masson et Cie, 1962)
- [4] Bath A., Kleim R., Rev. Phys. Appl., 14, 595 (1979)
- [5] Roberts R.B., Righini F. and R.C. Compton, Phil. Mag. B, 52, 6, 1147, (1985)
- [6] Cusack N. and Kendall P., Proc. Phy. Soc. 72, 898 (1958)
- [7] Millet F., La mesure des températures (Paris, Pyc édition, 1984)
- [8] Gasser J.G., Thèse d'Etat. Université de Metz (1982)

Chapitre II

Propriétés de transport électronique

Introduction

Le métal liquide du point de vue des propriétés de transport électronique (résistivité, Pouvoir Thermoélectrique Absolu (P.T.A.), conductivité thermique) est considéré généralement comme un ensemble d'ions, où ne règne qu'un ordre local, baigné par un gaz d'électron libre. Les électrons, plus légers et plus mobiles, sont diffusés par les potentiels des ions fixes écrantés par les autres électrons de conduction. On distingue deux catégories de métaux:

- les métaux à diffusion faible, les ions qui le compose perturbent faiblement les électrons presque libres.
- les métaux à diffusion forte, les ions qui le compose perturbent fortement les électrons presque libres.

Le premier cas concerne l'ensemble des métaux simples dont la résistivité est en général inférieure à $100 \mu\Omega.cm$ [1]. L'approximation des électrons libres est justifiée et le phénomène peut être traité en perturbation dans le cadre de la théorie des pseudopotentiels. Cette théorie a été développée par Ziman [2] et étendue aux alliages par Faber-Ziman [3]. Il existe un assez bon accord entre l'expérience et la théorie. Le deuxième cas concerne les métaux lourds, les semi-métaux, les métaux nobles et de transition. La présence d'électrons d proches du niveau de Fermi perturbe fortement les électrons libres. Ces différents cas se trouvent à la limite d'application de l'approximation des électrons libres. Le phénomène ne peut plus être traité en perturbation. On lui préfère le formalisme de la matrice T employé pour la première fois par Evans et al [4] pour les corps purs et étendu aux alliages par Dreirach et al [5].

Notre étude expérimentale ayant porté essentiellement sur des alliages de métaux nobles (Cu,Ag) avec des métaux de transition (Mn) ou semi métaux (Bi), nous nous sommes intéressés d'un point de vue théorique à l'interprétation des phénomènes de transport électronique par la formule de Ziman utilisant la matrice T.

I) Expression de la résistivité et du P.T.A.:

La thermodynamique des phénomènes irréversibles est à l'origine d'une description des propriétés de transport électronique que sont la résistivité (σ), le P.T.A. (S) et la conductivité thermique (κ). Ces termes sont donnés en fonction des coefficients cinétiques K_n [6]. Dans le cas des liquides métalliques, le milieu étant isotrope, les grandeurs tensorielles sont remplacées par des grandeurs scalaires et l'on obtient les relations suivantes:

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{1}{\rho} = e^2 K_0 \\ S &= \frac{1}{eT} \frac{K_1}{K_0} \\ \kappa &= \frac{1}{T} \left(K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \right)\end{aligned}\tag{1}$$

Les coefficients cinétiques K_n ($n=0,1,2$) s'écrivent sous la forme suivante:

$$K_n = \int \phi_n(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \quad (2)$$

avec

$$\phi_n(E) = \frac{(E - \mu_e)^n}{4\pi^3 \hbar^2} \iint \left(\frac{\partial E}{\partial k} \right)^2 \frac{\tau_{\vec{k}}}{\vec{\nabla}_{\vec{k}} E} dA \quad (3)$$

et f_0 la fonction de distribution de Fermi-Dirac (figure II.1):

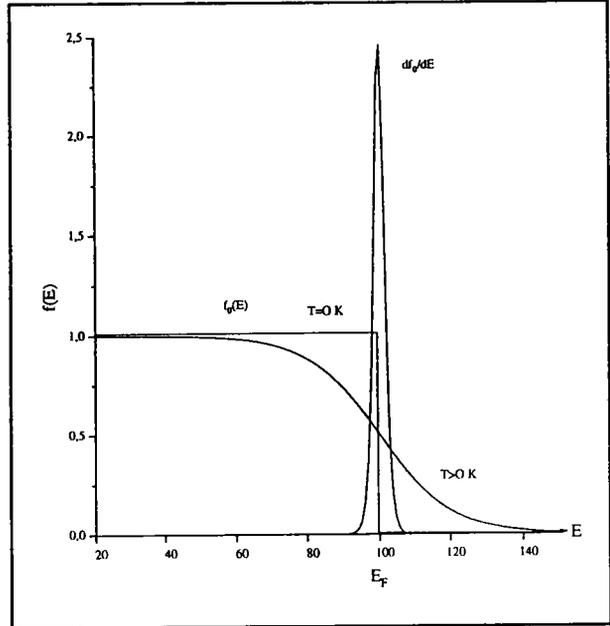


Figure II.1: Fonction de Fermi-Dirac et sa dérivée par rapport à l'énergie.

$$f_0 = \frac{1}{\left[1 + e^{\frac{E - \mu_e}{k_B T}} \right]} \quad (4)$$

k_B : constante de Boltzman. μ_e : potentiel chimique à l'équilibre. E : énergie.

Le développement de Taylor de l'expression de K_n [6][7] nous donne:

$$K_n = \phi_n(\mu_e) + \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{6} \left(\frac{\partial^2 \phi_n(E)}{\partial E^2} \right)_{E=\mu_e} + \dots \quad (5)$$

En ne conservant que les termes d'ordre le plus bas non nul, on peut exprimer les termes K_1 et K_2 en fonction de K_0 , donc de la conductivité électrique.

Ainsi la conductivité thermique peut s'exprimer en fonction de la conductivité électrique par la relation :

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \sigma \quad (6)$$

Cette relation est connue sous le nom de Wiedeman-Franz. Elle montre que la conductivité thermique est proportionnelle à la conductivité électrique. Pour le pouvoir thermoélectrique on obtient l'expression:

$$S = \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3e} \left[\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=\mu_e} \quad (7)$$

Le pouvoir thermoélectrique est donc fonction de la dérivée de la conductivité par rapport à l'énergie. La charge de l'électron e est ici exprimée sous la forme d'une valeur algébrique. Les conductivités électriques et thermiques sont toujours positives, par contre, le signe du P.T.A. dépend de celui de la dérivée de la conductivité électrique par rapport à l'énergie. Il reste à exprimer la conductivité électrique en fonction de l'énergie et cela à l'énergie de Fermi ou potentiel chimique. Pour cela, remplaçons dans la relation (1) K_0 par son expression (2), où l'intégrale sur l'énergie est remplacée par le développement de Taylor de la relation (5). Nous arrêterons ce développement au premier ordre dans le cas de la conductivité électrique. Le terme d'ordre 2 est négligeable tant que le rapport $(k_B T/\mu_e)$ est très inférieur à 1 [6][8]. Ce qui est le cas pour la plupart des métaux. La conductivité électrique s'écrit donc:

$$\sigma = e^2 \phi_0(\mu_e) \quad (9)$$

$$\sigma(E_F) = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar^2} \iint \left(\frac{\partial E}{\partial k} \right)^2 \frac{\tau_{\vec{k}}}{\|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E\|} dA \quad (8)$$

Dans cette relation le potentiel chimique μ_e est remplacé par l'énergie de Fermi E_F . En toute rigueur, ceci n'est vrai qu'à la température du zéro absolu (0 K). Toutefois la variation du potentiel chimique en fonction de la température étant très faible, l'approximation est justifiée dans toute la gamme de température étudiée. Il peut être remarqué que les propriétés de transport électronique σ , S et κ dépendent de la forme de la surface de Fermi ($\iint dA$) et cela par l'intermédiaire des trois termes suivants:

$$\frac{\partial E}{\partial k}, \quad \vec{\nabla}_{\vec{k}} E, \quad \tau_{\vec{k}}$$

De plus, pour le pouvoir thermoélectrique absolu se superpose leur variation par rapport à l'énergie. Pour obtenir une relation plus explicite, il est nécessaire d'introduire une approximation qui est justifiée dans le cas d'un liquide métallique. Celui-ci peut être considéré comme un milieu isotrope. Cela a pour conséquence l'introduction d'un temps de relaxation isotrope avec des surfaces d'énergie constante et sphériques. L'énergie peut donc être mise sous la forme suivante:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (11)$$

En introduisant cette expression dans la conductivité électrique celle-ci devient:

$$\sigma(E_F) = \frac{e^2 v_F \tau_{k_F}}{12\pi^3 \hbar} \int_{S.de\ fermi} dA$$

L'intégrale représente l'aire de la surface de Fermi soit $4\pi k_F^2$. La résistivité qui est l'inverse de la conductivité électrique peut se mettre finalement sous la forme bien connue:

$$\rho(E_F) = \frac{1}{\sigma(E_F)} = \frac{m}{ne^2} \frac{1}{\tau_{k_F}}$$

Il reste à exprimer le terme $1/\tau_{k_F}$ [6] qui est obtenu par la résolution de l'équation de Boltzman. Celui ci prend la forme suivante:

$$\frac{1}{\tau} = \int (1 - \cos\theta) P(\theta) d\Omega$$

$P(\theta)$ représente la probabilité de diffusion d'un électron à un angle θ à travers l'angle solide $d\Omega$. La probabilité de transition $P(\theta)$ est donnée dans le cadre de l'approximation de Born par :

$$P(\theta) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k|U|k'\rangle|^2 \frac{\Omega_0}{8\pi} N(E_F) \quad (15)$$

Ω_0 est le volume atomique du système. $N(E_F)$ représente la densité d'état finale des électrons libres à l'énergie de Fermi E_F . Le potentiel diffusant total est exprimé par le terme U . Il est

composé d'une somme de potentiels due aux ions centrés en R_j .

$$U(\vec{r}) = \sum u(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

Matrice T

En 1967 Ziman [9] fait apparaître que l'expression de la probabilité de diffusion $P(\theta)$ (15) peut être remplacée par:

$$P(\theta) \propto |\langle k | T | k' \rangle|^2 N(E_F)$$

Le terme $\langle k | T | k' \rangle$ appelé matrice T représente la probabilité exacte de diffusion d'un état $|k\rangle$ en un état $|k'\rangle$. Elle peut être exprimée par:

$$T = U + UG_0U + UG_0UG_0U + \dots$$

G_0 est la fonction de Green des électrons libres.

Ce propagateur peut se mettre sous la forme: $G_0 = \{E - H_0 + i\varepsilon\}^{-1}$

où H_0 est l'opérateur énergie cinétique et E l'opérateur énergie. ε est une quantité réelle positive tendant vers 0. Beeby et Edwards [10] en 1963 donnent le développement suivant de la matrice T:

$$T = \sum_i t_i + \sum_{i \neq j} t_i G_0 t_j + \sum_{i \neq j \neq l} t_i G_0 t_j G_0 t_l$$

Ici t_i représente la matrice transition d'un seul site diffusant i . La matrice t donne cette fois la probabilité de transition d'un électron d'un état $|k\rangle$ en un état $|k'\rangle$ par une seule diffusion. Dreirach et al [5] se sont arrêtés au premier terme du développement de la matrice T.

Une écriture de la matrice t après normalisation par le volume atomique Ω_0 donne:

$$t(k, k') = -\frac{2\pi \hbar^3}{m\sqrt{2mE}\Omega_0} \sum_l (2l+1) \sin \eta_l(E) \cdot \exp(i\eta_l(E)) P_l(\cos \theta)$$

η_l représente les déphasages à l'énergie E .

Il est possible d'obtenir une expression exploitable du temps de relaxation τ et aboutir à l'expression suivante de la résistivité:

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

où $v_F = \hbar k_F / m$ et $k_F^3 = 3\pi^2 Z / \Omega_0$. Z est la valence du métal.

Les fonctions prépondérantes dans le calcul et l'interprétation de la résistivité sont celles se trouvant sous l'intégrale. Sur la figure II.2, nous avons représenté d'une manière générale leurs allures. Il est possible de constater sur la fonction d'interférence $a(q)$, que seul les métaux monovalents ($Z=1$) ne prennent pas en compte le premier pic de cette fonction. La variation de la fonction $a(q)$ est plus importante sur le premier pic. Lorsque la température augmente, la fonction d'interférence tend vers 1. En conséquence, la résistivité des métaux monovalents augmente avec la température, tandis que celle de métaux divalents peut diminuer.

Sur la courbe représentant le carré du module de la matrice t , le noeud apparaît proche de $2k_F$ pour les monovalents et de manière générale évolue vers $(0,8 q/2k_F)$ pour les autres valences.

L'intégrand en fonction de la valence est également représenté. Il prend en compte le produit $q^3 a(q) |t(q)|^2$. Sur cette courbe il apparaît, que pour des valences supérieures à 1, un faible changement de la limite d'intégration peut entraîner une variation importante de l'aire située sous la courbe, donc de la résistivité. De plus l'essentiel de la contribution de l'intégrand à la résistivité pour des métaux de valence supérieure à 1 se situe dans la zone comprise entre $0,8q/2k_F$ et 1. Cela laisse apparaître la prépondérance de la partie correspondante de la matrice t . La pondération par q^3 du produit de la fonction d'interférence par le carré de la matrice t provoque ce phénomène.

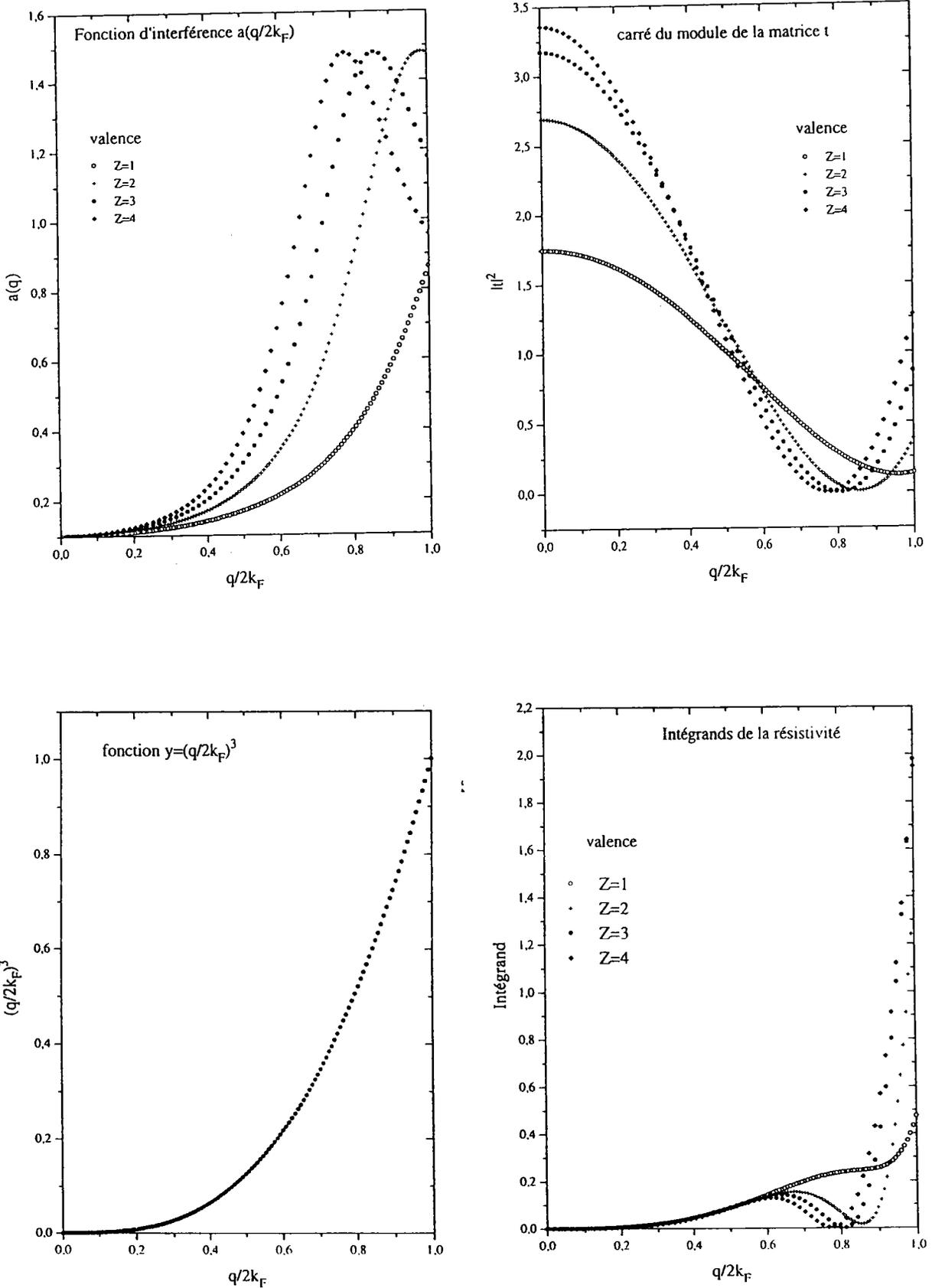


Figure II.2: Fonctions intervenant dans la formule de Ziman de la résistivité.

Pouvoir thermoélectrique absolu

Le pouvoir thermoélectrique est souvent exprimé en fonction du paramètre thermoélectrique χ . Il représente le terme dépendant de la résistivité et s'écrit:

$$\chi = -\left[\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln E}\right]_{E_F} = -\left[\frac{k}{2\rho} \frac{\partial \rho}{\partial k}\right]_{k_F} = -\left[\frac{k}{2} \frac{\partial \ln \rho}{\partial k}\right]_{k_F}$$

Ainsi le pouvoir thermoélectrique devient:

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|E_F} \chi$$

Introduisons la relation obtenue pour la résistivité dans l'expression du paramètre thermoélectrique. Ainsi le logarithme népérien de la résistivité s'écrit:

$$\ln \rho = \ln \left[C \int_0^{2k} \frac{a(q) |t(q)|^2 q^3 dq}{k^6} \right]$$

$$\Leftrightarrow \ln \rho = C - 6 \ln k + \ln \int_0^{2k} a(q) |t(q)|^2 q^3 dq$$

En dérivant et en prenant la valeur en k_F , on obtient:

$$\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial k}\right)_{k=k_F} = \frac{-6}{k_F} + \frac{2a(2k_F) |t(2k_F)|^2 8k_F^3 + 2 \int_0^{2k_F} a(q) t(q) \left(\frac{\partial t(q)}{\partial k}\right)_{k_F} q^3 dq}{\int_0^{2k_F} a(q) |t(q)|^2 q^3 dq}$$

Finalement le paramètre thermoélectrique peut se mettre sous la forme:

$$\chi = 3 - 2\alpha - \frac{\beta}{2}$$

avec

$$\alpha = \frac{t_{2k_F}^2(k_F)a(2k_F)}{1 - \int_0^1 4a(q)t^2(q)\left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\frac{q}{2k_F}}$$

et

$$\beta = \frac{2k_F \int_0^1 a(q)t(q)\left(\frac{\partial t(q)}{\partial k}\right)_{k_F}\left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\frac{q}{2k_F}}{1 - \int_0^1 a(q)(t(q))^2\left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\frac{q}{2k_F}}$$

Dans cette expression du paramètre thermoélectrique χ , le terme 3 provient des électrons libres. Le terme 2α correspond à la variation de la limite supérieure d'intégration de la résistivité. Le dernier terme β représente la dépendance en énergie. Il est très difficile à calculer pour les alliages. La plupart des auteurs prend ce terme égal à zéro. Dans ce travail, nous examinons les résultats obtenus en utilisant le paramètre thermoélectrique complet $\chi = 3 - 2\alpha - \beta/2$, en dérivant directement la résistivité par rapport à l'énergie à l'énergie de Fermi.

II) La fonction d'interférence $a(q)$

1) Fonction d'interférence expérimentale:

Un terme important de la formule de la résistivité est la fonction d'interférence $a(q)$. C'est dans ce terme qu'est principalement exprimé l'ordre local régnant dans le liquide. La fonction d'interférence peut être obtenue expérimentalement par mesure de diffraction de rayons X, de neutrons ou d'électrons.

Pour un corps pur la fonction d'interférence est définie par la relation suivante:

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

N est le nombre total d'atome.

f représente le facteur de diffusion des atomes constituant le liquide.

$I(\theta)$ est l'intensité de diffraction à l'angle θ .

L'ordre local est décrit par la fonction de distribution radiale ou fonction de corrélation de paire $g(r)$. Elle représente la probabilité, par unité de volume, de trouver un atome à une distance r de l'atome pris comme origine et se définit comme le quotient de la densité atomique $\rho(r)$, à la distance r , d'un atome quelconque considéré comme origine par la densité atomique moyenne ρ_0 du liquide.

$$\text{Soit } g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad \text{avec} \quad \rho_0 = \frac{N}{V}$$

Lorsque $g(r)$ tend vers 1, le milieu peut être considéré comme totalement désordonné. C'est le cas des liquides métalliques lorsque r devient grand (pas d'ordre à longue distance). Aux petites valeurs de r , $g(r)$ est nul. Cela traduit la non interpénétration des atomes. Autrement $g(r)$ oscille autour de 1 comme le montre la figure II.3 dans le cas du gallium. La position du premier pic indique la distance des premiers voisins et ainsi de suite.

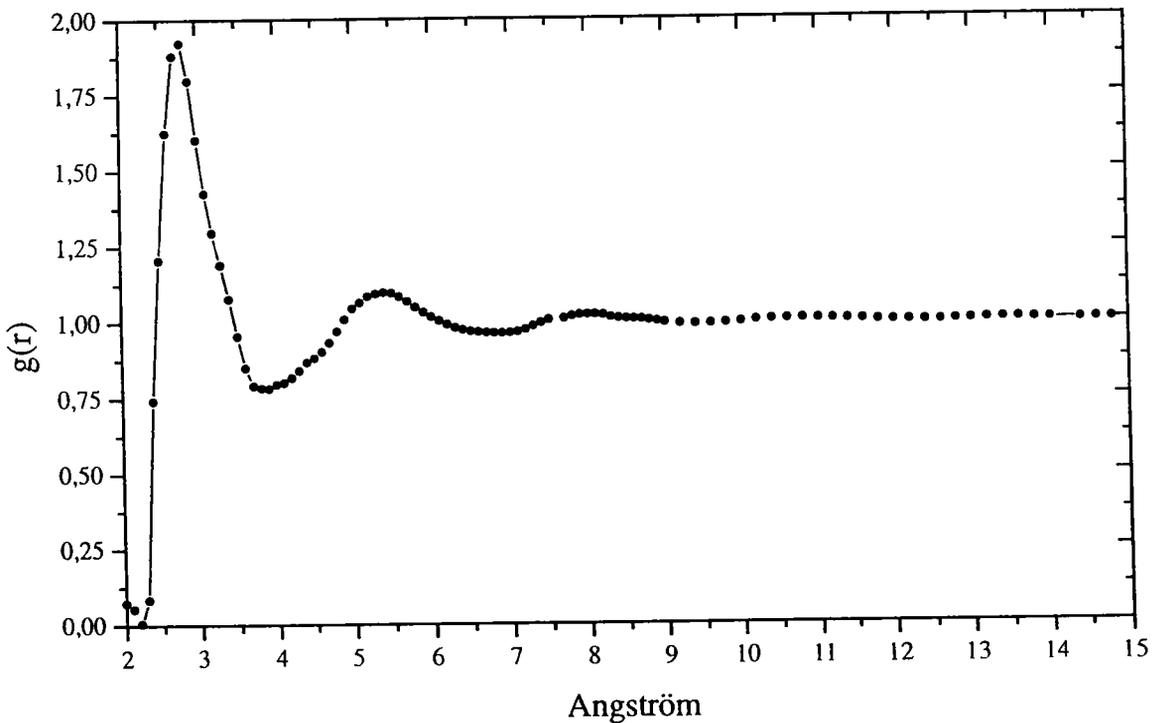


Figure II.3: Fonction de corrélation de paire du gallium liquide d'après Waseda [11]

Une transformée de Fourier lie la fonction d'interférence $a(q)$ à la fonction de corrélation de paire $g(r)$ et elle s'écrit:

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

avec $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$.

2) Représentation de $a(q)$ par le modèle de sphères dures:

La fonction d'interférence $a(q)$ est aussi accessible par un modèle analytique approché, le modèle de sphères dures. Elle est obtenue par l'équation de Percus-Yevick qui relie la fonction de corrélation directe $c(r)$ à la fonction de corrélation de paire $g(r)$ dans le cas d'un système à un seul constituant:

$$c(r) = g(r) \left[1 - e^{-\frac{U(r)}{k_B T}} \right]$$

$U(r)$ est le potentiel de paire. Une solution exacte de l'équation précédente est obtenue par Wertheim [12] et Thiele [13] lorsque le potentiel de paire (figure II.4) est de type sphères dures.

$$\text{C'est à dire: } \begin{cases} U(r) = +\infty & \text{pour } r < \sigma \\ U(r) = 0 & \text{pour } r > \sigma \end{cases}$$

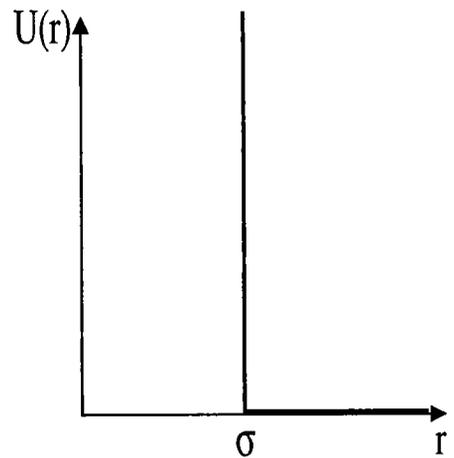


Figure 4: Potentiel de sphères dures

σ est ici le diamètre de sphères dures. On définit dans ce cas le taux d'empilement η par la relation suivante:

$$\eta = \frac{\pi}{6} \frac{\sigma^3}{\Omega_0}$$

La fonction d'interférence $a(q)$ est reliée à la transformée de Fourier $c(q, \sigma)$ de la fonction de corrélation directe $c(r, \sigma)$ par l'expression:

$$a(q) = \frac{1}{1 - \frac{c(q, \sigma)}{\Omega_0}}$$

Finalement en fonction du taux d'empilement, l'expression de $a(q)$ devient:

$$a(q) = \frac{1}{1 + 24\eta(\alpha J_1 + \beta J_2 + \gamma J_3)}$$

avec

$$\alpha = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} ; \quad \beta = \frac{-6\eta(1+\frac{\eta}{2})^2}{(1-\eta)^4} ; \quad \gamma = \frac{\frac{\eta}{2}(1+2\eta)}{(1-\eta)^4}$$

et

$$J_1 = \left(\frac{1}{q\sigma}\right)^3 [\sin(q\sigma) - q\sigma \cos(q\sigma)]$$

$$J_2 = \left(\frac{1}{q\sigma}\right)^4 [2q\sigma \sin(q\sigma) + [2 - q\sigma]^2 \cos(q\sigma) - 2]$$

$$J_3 = \left(\frac{1}{q\sigma}\right)^6 [(4q\sigma^3 - 24q\sigma) \sin(q\sigma) + [-(q\sigma)^4 + 12(q\sigma)^2 - 24] \cos(q\sigma) + 24]$$

3) Extension aux alliages binaires

Dans le cas des alliages, nous employons les fonctions d'interférences partielles $a_{ij}(q)$ définies par Faber-Ziman [3]. Celles-ci sont reliées aux facteurs de structures partiels $S_{ij}(q)$, définis par Ashcroft-Langreth [14], par la relation:

$$S_{ij}(q) = \delta_{ij} + \left\{ \frac{(N_i N_j)^{\frac{1}{2}}}{N} \right\} (a_{ij}(q) - 1)$$

Dans le cas de métaux purs ($N=N_i=N_j$) la fonction d'interférence $a(q)$ est égale au facteur de

structure $S(q)$. Par contre dans le cas des alliages binaires le nombre d'atome N constituant l'alliage s'écrit $N=N_1+N_2$.

N_1 , N_2 représente respectivement le nombre d'atome du premier constituant et du second constituant de l'alliage. Ainsi les trois facteurs de structures partiels pour l'alliage s'écrivent:

$$S_{11}(q) = 1 + \frac{N_1}{N}(a_{11}(q) - 1)$$

$$S_{22}(q) = 1 + \frac{N_2}{N}(a_{22}(q) - 1)$$

$$S_{12}(q) = S_{21}(q) = \left\{ \frac{(N_1 N_2)^2}{N} \right\}^{1/2} \{a_{12}(q) - 1\}$$

Pour nos calculs nous avons uniquement employé le modèle de sphères dures car les fonctions d'interférences partielles expérimentales ne sont pas disponibles pour l'ensemble des alliages étudiés. Sur la figure II.5 est représentée l'allure des fonctions d'interférences partielles obtenues par le modèle des sphères dures.

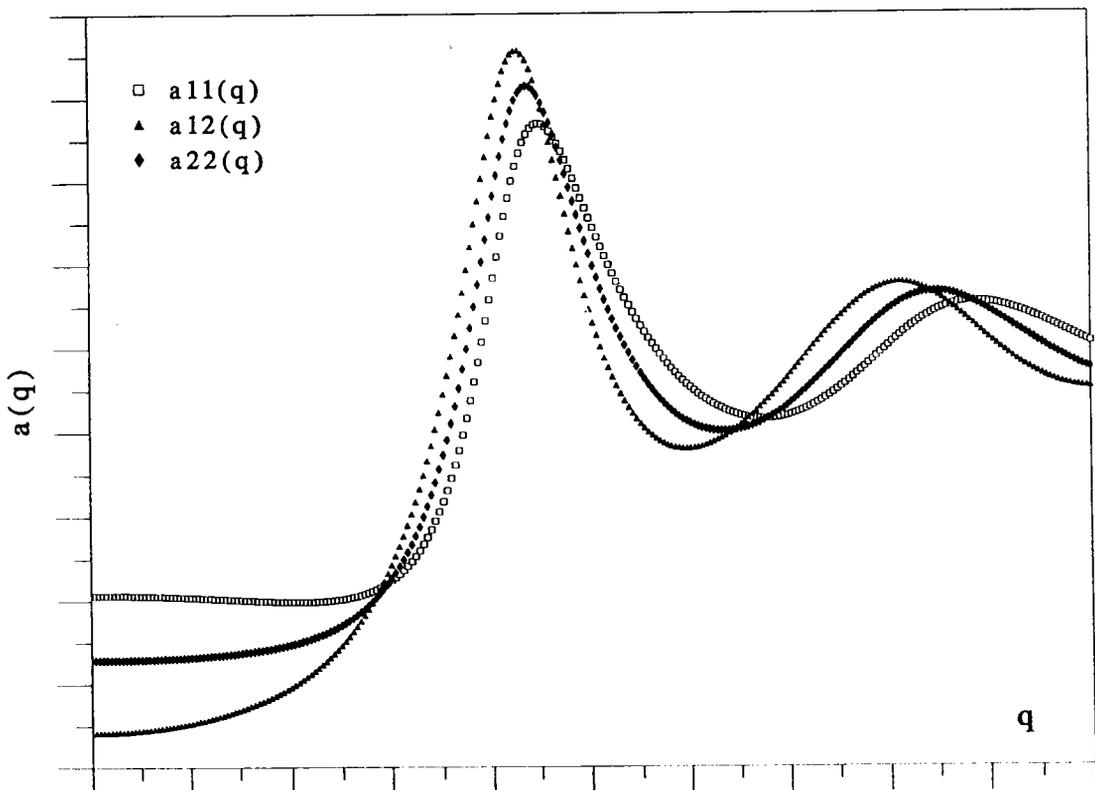


Figure II.5: Facteur de structure partiel de sphères dures de Faber-Ziman.

4) Dépendance en température de la résistivité

Une réussite du formalisme de Ziman a été de pouvoir expliquer le comportement de la résistivité avec la température dans le cas du zinc et du cadmium. Son interprétation repose sur la dépendance en température des fonctions d'interférences expérimentales qui tendent vers 1 lorsque la température augmente. Au niveau de la théorie, on a vu que la fonction d'interférence $a(q)$ est dépendante du taux d'empilement $\eta(\sigma)$. Waseda [11] (1980), pour introduire une dépendance en température de $a(q)$, s'est basé sur des mesures de structure pour introduire un taux d'empilement dépendant de la température $\eta(T)$. Il donne ainsi la relation empirique suivante:

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

A et B sont des paramètres tabulés que l'on trouvera dans son ouvrage. Dans sa thèse d'Etat Gasser [15] discute différentes manières d'introduire une dépendance en température du taux d'empilement donc de la fonction d'interférence.

III) Déphasages

Pour construire la matrice t définie en I), il est nécessaire d'obtenir les déphasages. Ceux ci sont calculés à partir d'un potentiel électron-ion de type Muffin-Tin sans recouvrement et constant dans la région interstitielle (entre le rayon de Muffin-Tin et celui de Wigner Seitz). Il est admis que ce type de potentiel est réaliste dans les cas traités. Des calculs de structure de bande dans les métaux à l'état cristallin ont montré que les interactions électrons-ions sont bien décrites par ces potentiels (Evans et al [16], 1973). Ce potentiel peut également s'écrire comme la superposition de potentiels identiques centrés sur chaque atome. Le formalisme mis en oeuvre est proposé dans le cadre des limitations suivantes:

- le potentiel de Muffin-Tin est à symétrie sphérique et est constant pour $r > R_{MT}$ (R_{MT} est le rayon de Muffin-Tin).
- Les autres centres diffuseurs sont négligés, lorsqu'on se trouve au voisinage d'un centre diffuseur fort.

1) Construction du potentiel de Muffin-Tin

Un électron se déplaçant dans la sphère du rayon de Muffin-Tin (R_{MT}) subit l'influence d'un potentiel Muffin-Tin construit en tenant compte des effets suivants:

- L'attraction coulombienne de l'atome et celle des noyaux des ions voisins.
- Une énergie d'échange de Slater qui se met sous la forme suivante:

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

Le terme α prend les valeurs de 1 ou 2/3 suivant l'approche de Slater [17] ou de Kohn-Sham [18]. On verra par la suite que cela peut avoir dans certains cas une grande influence sur les résultats. $\rho(r)$ représente la densité de charge moyenne à l'intérieur de la sphère de rayon R_{MT} et s'écrit:

$$\rho(r) = \rho_a(r) + \frac{1}{\Omega_0} \int \rho_a(r-R) g(R) d^3R$$

$\rho_a(r)$ est la densité de charge atomique obtenue par la méthode de Herman-Skillman [19]. $g(r)$ est la fonction de corrélation de paire expérimentale publiée par Waseda [11].

Le potentiel construit à partir de cela est à symétrie sphérique. Dans la région interstitielle il est pris constant et calculé à partir de la moyenne du potentiel entre sphères de rayon R_{MT} et R_{WS} (rayon de la sphère de Wigner-Seitz). Mukhopadhyay et al [20] (1973) définissent le rayon de Muffin-Tin comme étant la moitié de la position du premier pic de $g(r)$. A partir de ce potentiel sont déterminés les déphasages $\eta_i(E)$ par une résolution numérique de l'équation de Schroedinger radiale (Loucks 1967) [21].

2) Energie de Fermi

La détermination des propriétés de transport électronique se faisant à l'énergie de Fermi, il est nécessaire d'obtenir les déphasages à cette énergie. C'est sur la détermination de l'énergie de Fermi que se fait la correction du modèle des électrons presque libres pour tenir compte des spécificités des corps étudiés. Il existe plusieurs approches pour la détermination de l'énergie de Fermi. Par exemple Dreirach et al [5] (1972) proposent l'introduction d'une correction de masse effective m^* et l'introduction d'une énergie de fond de bande E_b calculée par rapport au Muffin-Tin zéro. L'énergie de Fermi se met sous la forme suivante:

$$E_F = E_b + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*}$$

E_b est calculé pour le solide ou le liquide en utilisant la formule proposée par Ziman [22]:

$$E_b = K_0^2 = -\frac{4\pi}{\Omega_0 K_0} \left(\cot \eta_0 - \frac{n_0(K_0 R)}{j_0(K_0 R)} \right)^{-1} \left(\frac{j_0(0)}{j_0(K_0 R)} \right)^2$$

R est ici le rayon de muffin tin.

j_0 et n_0 sont les fonctions de Bessel sphériques usuelles.

L'inconvénient de ce calcul réside dans le fait que la détermination de la masse effective repose sur des données provenant du solide et pouvant ne pas être identique dans le cas d'un liquide.

Une autre méthode de détermination est celle proposée par Esposito et al [23]. Nous l'avons employé pour faire nos calculs. C'est une procédure autocohérente ne faisant aucun appel aux résultats du solide. Cette méthode ne repose pas sur une correction de masse effective et d'énergie de fond de bande E_b mais introduit une valence effective Z^* . Les relations sont les mêmes que dans le cas des électrons libres, seul la valence Z est remplacée par la valence effective Z^* . Pour l'obtenir il est nécessaire de calculer la densité d'état intégrée dans le liquide suivant la formule de Lloyds [24].

$$N(E) = N_0(E) + \left(\frac{2}{\pi} \right) \sum_l (2l+1) \eta_l(E) + N_{ms}(E)$$

Celle-ci est appropriée à un système de potentiel de Muffin-Tin sans recouvrement. $N_0(E)$ est la densité d'état intégrée des électrons libres. Le deuxième terme dépend uniquement des déphasages η_l de la diffusion à un seul site (single site scattering). Le troisième terme $N_{ms}(E)$ représente les effets de diffusions multiples (multiple scattering). L'énergie de Fermi est obtenue en plaçant les Z électrons de valence dans les états déterminés et en négligeant le terme de diffusion multiple.

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

De là, sont déduits les déphasages à E_F . A partir de cette énergie de Fermi on peut déterminer le nombre d'onde de Fermi k_F en prenant la relation des électrons libres ($k_F = (2mE_F)^{1/2}/\hbar$). Ensuite, on obtient le nombre d'électron de conduction par ion, c'est à dire la valence effective Z^* en employant la relation:

$$Z^* = \frac{\Omega_0}{3\pi^2} k_F^3$$

IV) Extension aux alliages binaires

Dans le cas des alliages binaires la forme générale de la résistivité ne change pas et s'écrit toujours:

$$\rho_{alliage} = \frac{3\pi^2 \Omega_0}{e^2 \hbar v_F^2} \int_0^1 |T_{alliage}|^2 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)$$

La quantité $|T_{alliage}|^2$ est représentée par la relation proposée par Dreirach et al [5] se mettant sous la forme:

$$|T_{alliage}|^2 = c_1 |t_1|^2 [1 - c_1 + c_1 a_{11}(q)] + c_2 |t_2|^2 [1 - c_2 + c_2 a_{22}(q)] + c_1 c_2 (t_1^* t_2 + t_1 t_2^*) [a_{12}(q) - 1]$$

t_1, t_2 sont les matrices t de chacun des constituants.

$a_{ij}(q)$ sont les fonctions d'interférences partielles de Faber-Ziman définies précédemment.

c_1, c_2 sont les concentrations respectives de chacun des corps composant l'alliage.

L'extension aux alliages de la formule de Ziman a été faite dans le cadre de l'approximation consistant à considérer que la totalité des électrons de conduction des deux constituants participe à la conduction.

Pour déterminer le nombre d'onde de Fermi de l'alliage, on remplace le nombre d'électrons de conduction Z^* par le nombre d'électron de conduction moyen $Z^*_{\text{moy}} = c_1 Z_1^* + c_2 Z_2^*$. De même le volume atomique est remplacé par le volume atomique moyen que l'on peut écrire:

$$\Omega_{\text{moy}} = c_1 \Omega_{01} + c_2 \Omega_{02}$$

De ce fait, le nombre d'onde de Fermi k_F se met désormais sous la forme suivante:

$$k_F^3 = \frac{3\pi^2 Z^*_{\text{moy}}}{\Omega_{\text{moy}}}$$

- [1] Bath A.; Thèse d'Etat. Université de Metz (1982)
- [2] Ziman J. M.; Phil. Mag., (1961) ,6, 1013
- [3] Faber T. E., Ziman J. M.; Phil. Mag., (1965), 11, 153
- [4] Evans R., Greenwood D. A., Lloyd P.; Phys Letters, (1971), Vol 35A, 2, 57
- [5] Dreirach O., Evans R., Güntherodt H. J. et Künzi U.; J. Phys. F. Metal Phys., (1972), 2, 709
- [6] Ziman J.M.; Principles of the theory of solids (Cambridge university press, 1972)
- [7] Smith A.C., Janak J.F., Adler R.B., Electronic conduction in solids (Mac Graw Hill Book Company, 1967)
- [8] Auchet J., Thèse de doctorat, Université de Metz (1988)
- [9] Ziman J.M., Adv. Phys.; (1967), 16, 551
- [11] Waseda Y.; The Structure of Non Crystalline Materials (1980). Editeur Mc Graw Hill Int. Book company
- [10] Beeby J. et Edwards S. F.; Proc. R. Soc., (1963), A274, 395
- [12] Thiele E.; J. Chem. Phys., (1963), 39, 474
- [13] Wertheim M. S.; Phys. Letters, (1963), 10, 321
- [14] Ashcroft N.W., Langreth D.C.; Phys. Rev., (1967), 159, 500
- [15] Gasser J. G.; Thèse d'Etat, Université de Metz (1982)
- [16] Evans R., Gyorffy B. L., Szabo N. et Ziman J. M.; Proc. 2nd Int. Conf. on Liq. Metals. Editeur: Taylor & Francis (1973) London.
- [17] Slater J. C.; Phys. Rev.; (1951), 81, 385
- [18] Kohn W., Sham L. J.; Phys. Rev.; (1965), 140, A1133
- [19] Herman F. C. et Skillman; Atomic structure calculations; Editeur: Prentice Hall New Jersey (1963).
- [20] Mukhopadhyay G., Jain A. et Ratti V. K.; Solid State Com.; (1973), 1623
- [21] Louks; Augmented plane wave method. Editeur: Benjamin; (1967) New York
- [22] Ziman J. M.; Proc. Phys. Soc.; (1967), 91, 701
- [23] Esposito E., Ehrenreich H. et Gelatt C. D.; Phys. Rev. B; (1978), 18, 3913
- [24] Lloyd P.; Proc. Phys. Soc.; (1967), 90, 207

Chapitre III

Résistivité et P.T.A. de métaux liquides

Introduction

Nous abordons dans un premier temps l'étude expérimentale du P.T.A. et de la résistivité d'un certain nombre de corps purs (Bismuth, Gallium, Cuivre, Argent). Nous nous sommes intéressés à l'étude de la phase liquide ainsi que dans certains cas (Bi, Cu, Ag) aux résultats obtenus à l'état solide au voisinage du point de fusion. Nous interprétons ensuite les propriétés de transport électronique de ces corps purs, grâce au modèle théorique décrit dans le deuxième chapitre et comparons les résultats de ces calculs aux valeurs expérimentales que nous avons obtenues.

I) Résultats expérimentaux

1) Pouvoir thermoélectrique du bismuth

Le pouvoir thermoélectrique du bismuth a été mesuré manuellement en utilisant les deux types de cellules décrites dans le premier chapitre. Les mesures portent sur la partie liquide et solide. A l'état liquide (figure III.1), les résultats obtenus à l'aide de cellules avec doigt de gant présentent une mauvaise reproductibilité d'une cellule à l'autre. L'écart maximum atteint $2 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ comme le laisse apparaître la figure III.1. Cette dispersion est à mettre en rapport avec les réserves formulées dans le premier chapitre I (III-2) concernant ce type de cellule. Pour cette raison nous avons une plus grande confiance dans les résultats obtenus avec la cellule sans doigt de gant (cellule avec couple W/WRe_{26%} n°1) pour laquelle le pouvoir thermoélectrique absolu du bismuth liquide peut être représenté par la droite obtenue par les moindres carrés qui s'écrit:

$$S = -0,268 - 1,001 \cdot 10^{-3} T_c \quad 271 \text{ } ^\circ\text{C} < T_c < 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$$

La température T_c est exprimée en degré Celsius et le P.T.A. s'obtient en $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

En comparant nos résultats avec ceux d'autres auteurs (Tougas [1], Marwaha [2], Favier [3]), il est possible de constater que ceux-ci sont proches des nôtres compte tenu de la précision de ce type de mesure. Nous nous sommes également intéressés à la détermination du P.T.A. du Bismuth (Vinckel et al [4]) à l'état solide et liquide au voisinage du point de fusion. Le bismuth se dilatant à la solidification, le bris de cellule a été très fréquent. Le problème peut être résolu en débutant la solidification par le petit réservoir de sorte que la dilatation puisse se faire en repoussant le métal liquide vers le grand réservoir au fur et à mesure de la progression de la solidification. Au regard de la figure III.2, la dispersion des résultats dans la phase solide est bien supérieure à celle obtenue dans la phase liquide. L'écart maximum observé entre différentes cellules est d'environ $10 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Cela ne peut plus être mis sur le compte du type de cellule employé (avec ou sans doigt de gant), ni sur celui de la précision. Au point de fusion (271°C), la différence de pouvoir thermoélectrique entre l'état liquide et l'état solide est de -38 , -44 et $-48 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ suivant la mesure.

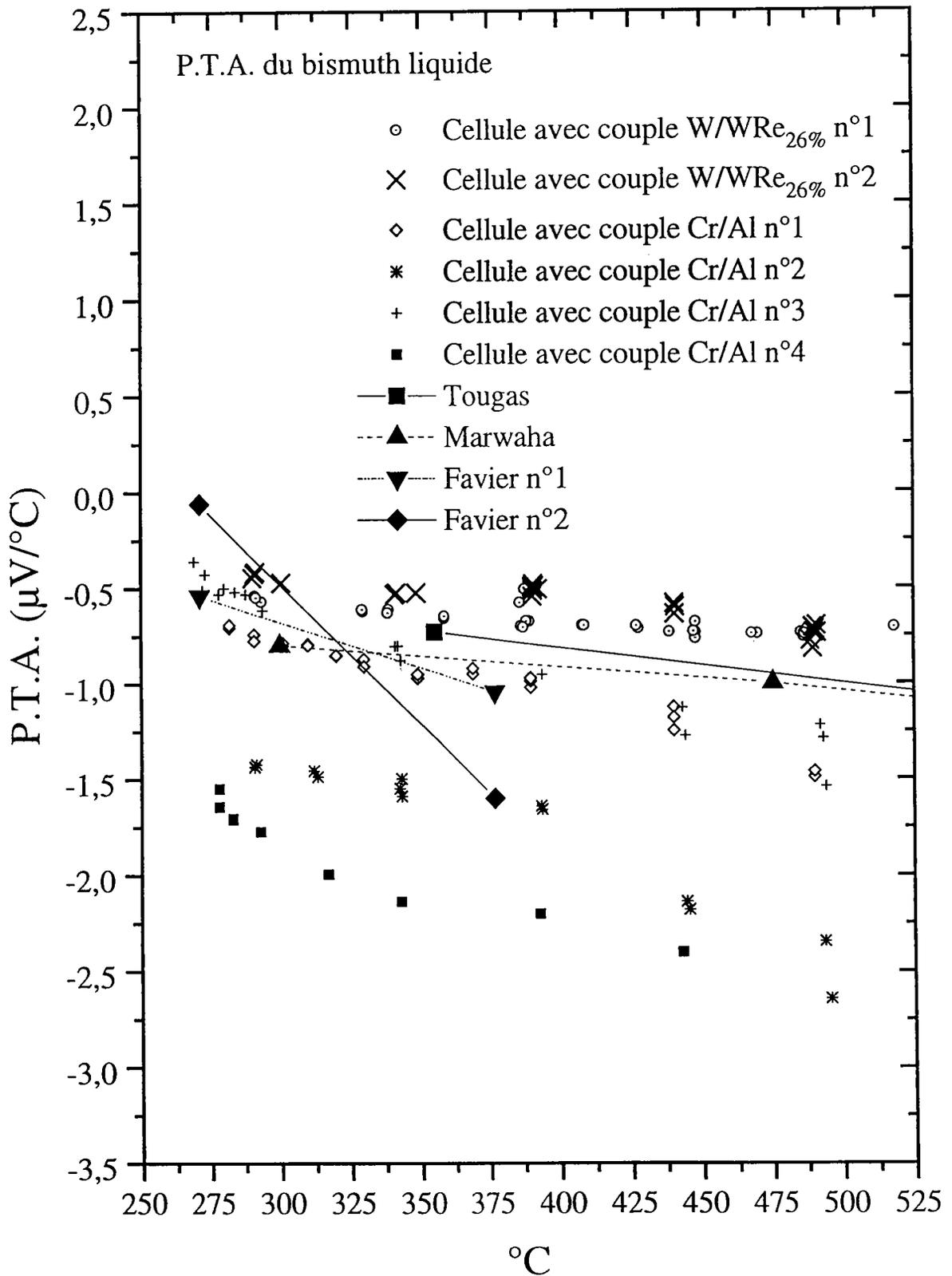


Figure III.1: Pouvoir thermoélectrique absolu du bismuth liquide.

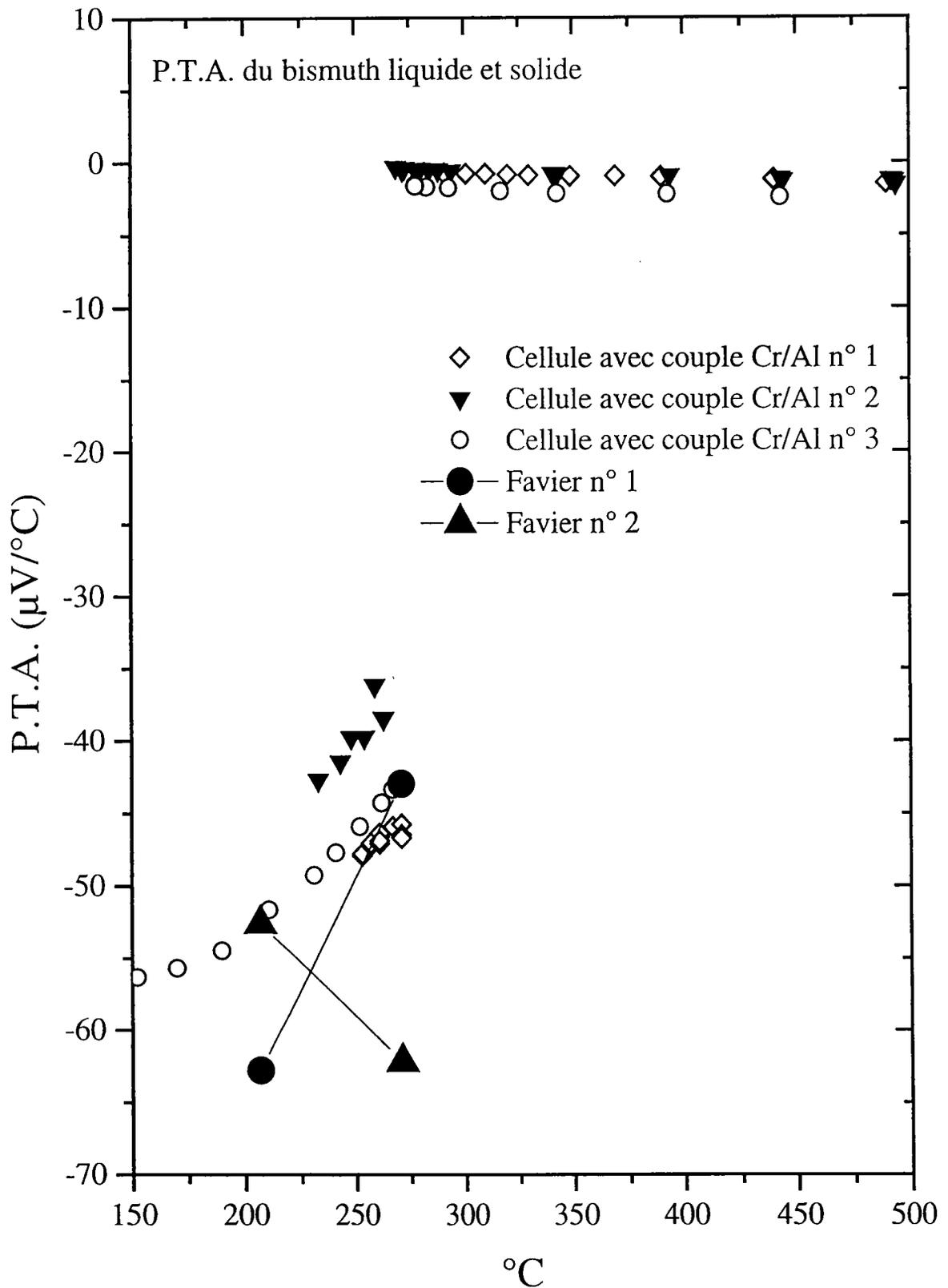


Figure III.2: Pouvoir thermoélectrique absolu du bismuth liquide et solide.

Le pouvoir thermoélectrique du bismuth au voisinage du point de fusion a aussi été mesuré par Soroos [5] en partant de la phase solide et mesurant le P.T.A. suivant différents axes cristallographiques. Le bismuth solide a un comportement fortement anisotrope. Soroos a mesuré des pouvoirs thermoélectriques de -60 à $-39 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ suivant l'orientation cristallographique. Il faut tenir compte du fait que ces mesures ont été effectuées par rapport au cuivre, il est donc nécessaire d'enlever de ces résultats la contribution du P.T.A. du cuivre ($\sim 3 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$). Ce qui nous donne des valeurs évoluant de $-57 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ avec une orientation cristallographique de 29° à $-36 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ avec une orientation de 69° . Soroos observe un changement continu du pouvoir thermoélectrique entre la phase solide à 270°C et la phase liquide à 280°C . Nous n'avons pas observé ce phénomène. Dans nos mesures la transition a été brutale. Evseev et al [6] se sont également intéressés à l'interface liquide-solide. Ils mesurent une différence de P.T.A. à l'interface d'environ $50 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

Dans le cas de nos mesures nous ne contrôlons pas l'orientation cristallographique à la solidification. Il est sans doute probable que nous mesurons des effets moyens. Dans ce cadre il est possible de dire que le P.T.A. moyen du bismuth solide a une pente positive et la valeur moyenne de la différence de P.T.A. à l'interface se situe plutôt aux alentours de $43 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Les résultats obtenus par Soroos et Evseev et al font également apparaître une pente positive avec la température dans la phase solide. Par contre celles de Favier montrent qu'à certaines orientations cristallographiques la pente peut être négative.

En conclusion, il est clair qu'une détermination précise de la différence de P.T.A. entre l'état liquide et solide au voisinage du point de fusion ne peut être effectuée que si l'on contrôle parfaitement l'orientation cristallographique de la phase solide.

2) Le gallium

La résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu du gallium liquide ont été mesurés simultanément et sont étudiés dans un domaine de température allant de 200 à 1000°C .

a) La résistivité du gallium liquide

Sur la figure III.3 sont représentés nos résultats ainsi que ceux d'un certain nombre d'autres auteurs. Pour notre part, nous avons effectué deux séries de mesures, l'une utilisant

la cellule sans doigt de gant et le dispositif mis au point dans le cadre de ce travail, l'autre étant le dispositif classique employé au laboratoire avec des thermocouples de Cr/Al placés à l'extérieur de la cellule.

Avec une cellule Cr/Al la résistivité prend la forme du polynôme suivant:

$$\rho_1 = 25,157 + 2,067 \cdot 10^{-2} T_c - 2,058 \cdot 10^{-6} T_c^2 \quad 200 \text{ °C} < T_c < 1000 \text{ °C}$$

$$\rho_2 = 25,065 + 2,084 \cdot 10^{-2} T_c - 1,970 \cdot 10^{-6} T_c^2 \quad 200 \text{ °C} < T_c < 1000 \text{ °C}$$

Avec la cellule W/WRe_{26%} la résistivité se met sous la forme:

$$\rho = 26,184 + 1,812 \cdot 10^{-2} T_c + 5,562 \cdot 10^{-7} T_c^2 \quad 200 \text{ °C} < T_c < 1000 \text{ °C}$$

L'étalonnage en température des couples Cr/Al et W/WRe_{26%} provient d'une mesure unique avec comme référence en température le couple Nicrosil/Nisil. Pourtant sur les résultats apparaît une différence systématique sur la résistivité du gallium dépendant du type de cellule employé. Elle est d'environ 0,5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ sur tout le domaine de température. Il serait nécessaire de confirmer ces résultats par plusieurs mesures supplémentaires et d'en trouver la cause. Celle-ci pourrait être provoquée par une différence de température existant entre le métal liquide et les couples thermoélectriques situés à l'extérieur de la cellule ou par une dérive des propriétés thermoélectriques de l'un ou des deux couples de références. Les résultats obtenus avec la cellule Cr/Al correspondent parfaitement avec les résultats antérieurs obtenus par Anno [7], ainsi que Pokorny et Aström [8]. Nous pouvons constater que les résultats de Ginter et al [9] se confondent avec les nôtres (cellule W/WRe_{26%}) au delà de 800 °C. Busch et Tieche [10] obtiennent des résultats systématiquement supérieurs aux nôtres sauf pour la cellule W/WRe_{26%} où nos mesures se rapprochent de leurs résultats vers 200 °C.

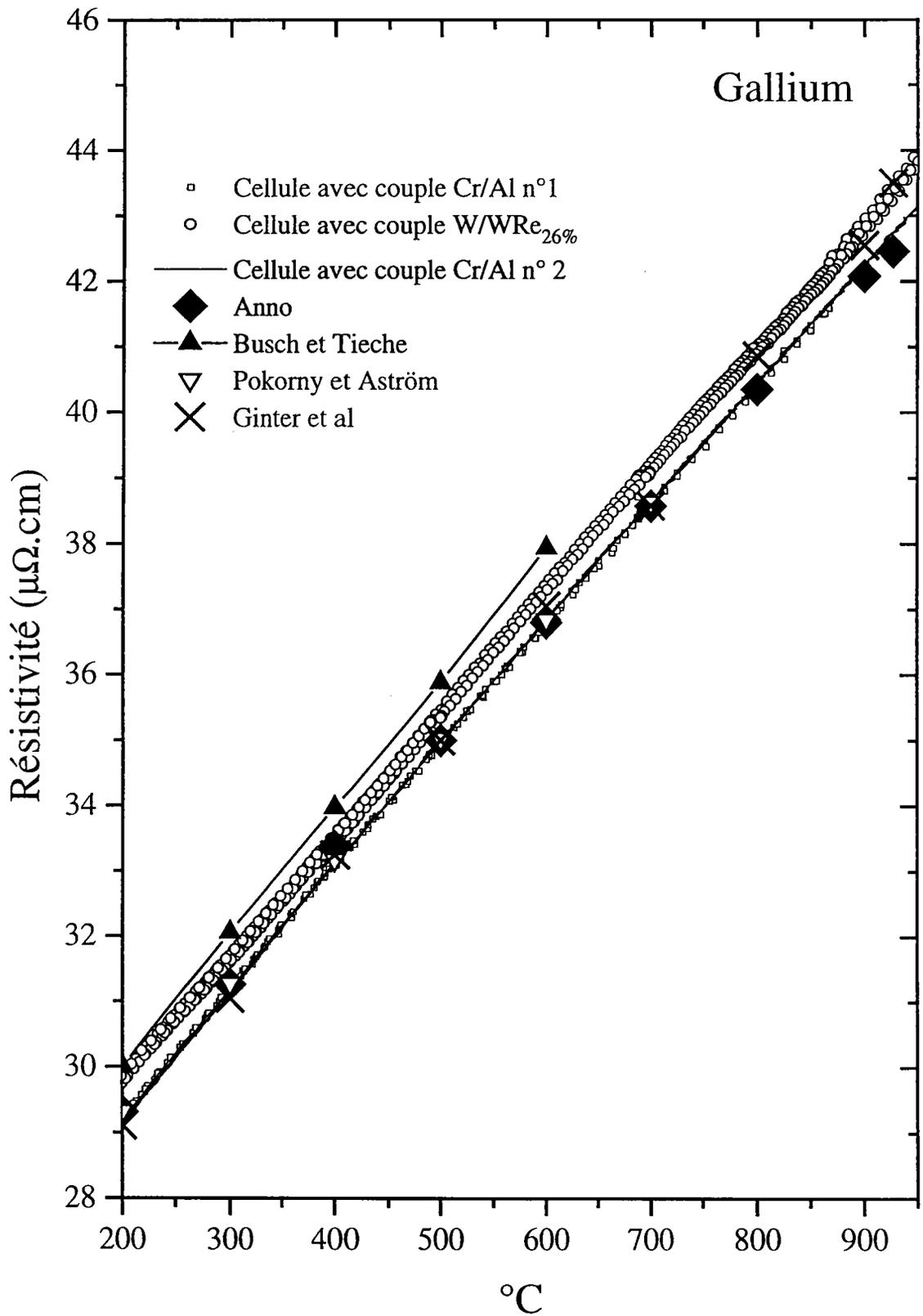


Figure III.3: Résistivité du gallium liquide.

Dans le tableau III.1 sont regroupés les résultats représentés sur la figure III.3 obtenus par d'autres auteurs.

	Anno [7]	Busch et Tieche [10]	Banchila et Filipov[11]	Pokorny et Aström [8]	Ginter et al [9]
200	29,31	30		29,32	29,11
300	31,26	32,06		31,27	31,05
400	33,38	33,97		33,17	33,25
500	35	35,88		35,02	35
600	36,80	37,94		36,84	37,05
700	38,575			38,63	38,58
800	40,35				40,86
900	42,08				42,55
927	42,46		46,30		43,5
1000	43,92				44,41

Tableau III.1: Résistivité du gallium liquide obtenue par différents auteurs.

b) Le pouvoir thermoélectrique du gallium liquide

Sur la figure III.4 sont représentés nos résultats ainsi ceux obtenus par Anno [7], Cusack et al [12], Marwaha et al [13], Bradley [14] et Yatsenko et al [15]. Le P.T.A du gallium que nous avons mesuré peut se mettre sous la forme du polynôme suivant:

$$S = - 4,246 \cdot 10^{-2} - 6,949 \cdot 10^{-4} T_c - 1,002 \cdot 10^{-6} T_c^2 \quad 200 \text{ °C} < T_c < 1000 \text{ °C}$$

Il est possible de constater que la dépendance en température n'est pas linéaire. L'origine en est indéterminée. Ce phénomène apparaît à cause de la résolution plus importante du dispositif expérimental. Nos valeurs sont systématiquement plus élevées que les autres. La différence la plus importante est obtenue avec la courbe d'Anno [7] qui est éloignée d'un maximum de $0,4 \mu\text{V}/\text{°C}$ à 400 °C et seulement de $0,2 \mu\text{V}/\text{°C}$ à 1000 °C . Les autres résultats se situent à l'intérieur de cet intervalle. Bradley [14] a mesuré le P.T.A. du gallium de

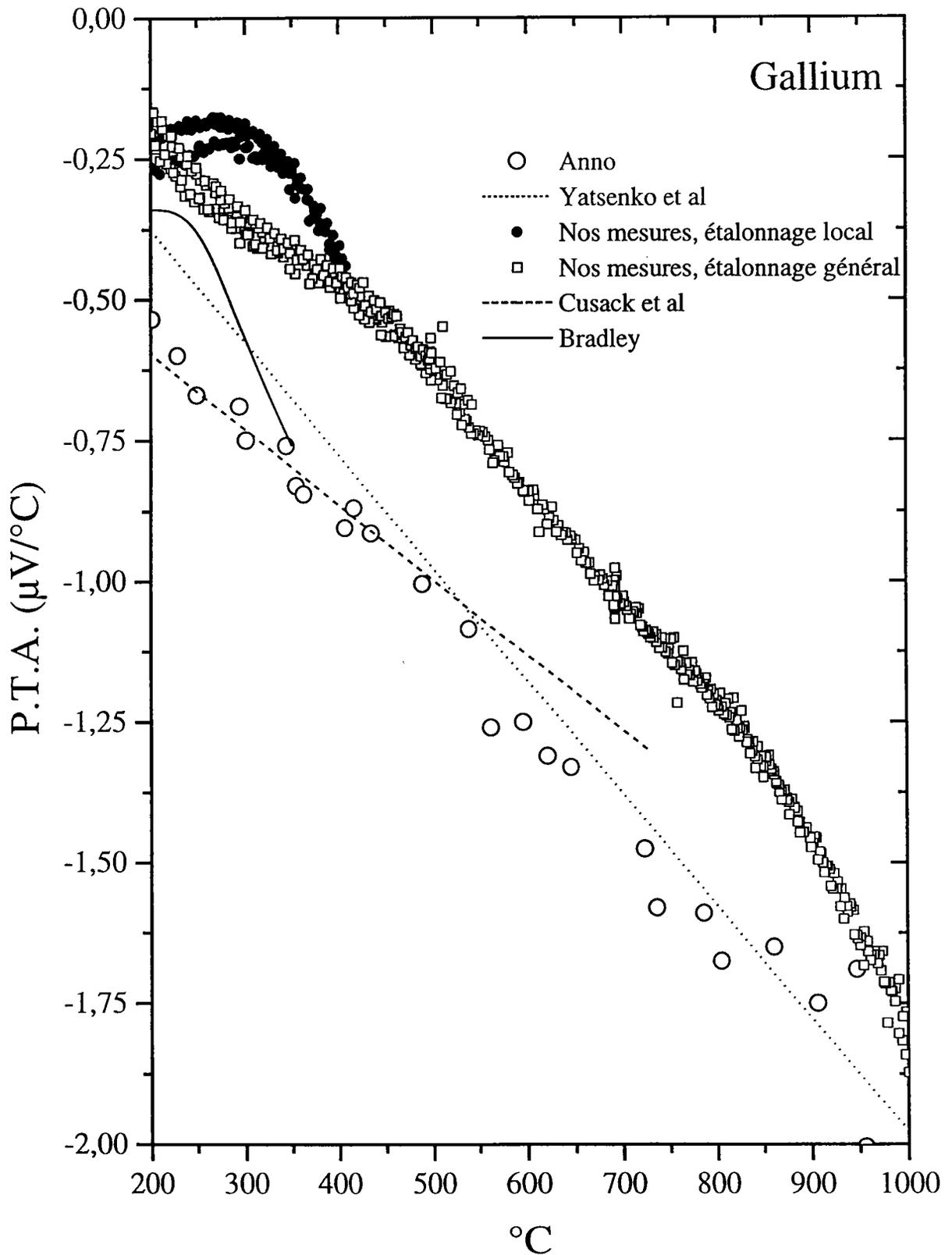


Figure III.4: P.T.A. du gallium liquide.

77 à 327 °C par une méthode des petits ΔT (contre électrode en tungstène). il a trouvé une dépendance parabolique du P.T.A. en fonction de la température avec un maximum d'environ $-0,3 \mu V/^{\circ}C$ vers 200 °C. Ce qui est très proche de nos résultats.

Yatsenko et al [15] ont mesuré le P.T.A. du gallium, de son point de fusion jusqu'à 1027 °C. Le P.T.A. a été mesuré par rapport au platine, avec les références fournies par Rudnitskii [31] (1956). Ces résultats ne sont pas très éloignés des nôtres pour l'ensemble de l'intervalle de mesure.

Lors de l'étalonnage des fils de référence, nous avons mesuré le P.T.A. du tungstène et la différence de P.T.A. entre le tungstène et le tungstène à 26 % de rhénium. Nous avons recherché des polynômes passant au plus près de nos points de mesure. Nous avons effectué cet ajustage, soit sur l'ensemble du domaine de température considéré (150-1050 °C), soit dans un domaine plus restreint (150-350 °C). Dans ce cas, le polynôme passe "plus près" des points de mesure que dans le premier cas. La mesure reportée sur la figure III.4 sous forme de rond plein utilise le deuxième polynôme. Cette courbe a une allure analogue à celle de Bradley. Le maximum disparaît lorsqu'on utilise le premier polynôme. L'écart entre les deux résultats n'est pas très important ($0,15 \mu V/^{\circ}C$ au maximum), mais montre clairement que les variations de P.T.A. sont lissées lorsqu'on utilise des polynômes de références valables pour un large intervalle de température.

3) Le cuivre

Nous avons mesuré le P.T.A. et la résistivité à l'état solide au voisinage du point de fusion et à l'état liquide. Le P.T.A. a été déterminé de 1065 °C à 1170 °C. La résistivité a été mesurée de 1070 °C à 1130 °C.

a) La résistivité

La résistivité du cuivre liquide a été mesurée à de nombreuses reprises avec différentes techniques. Nous avons représenté nos résultats ainsi que ceux obtenus par d'autres auteurs sur la figure III.5. La résistivité du cuivre liquide peut être assimilée au polynôme du second degré suivant:

$$\rho = 1,818 + 2,638 \cdot 10^{-2} T_c - 7,582 \cdot 10^{-6} T_c^2 \quad 1084 \text{ }^{\circ}C < T_c < 1130 \text{ }^{\circ}C$$

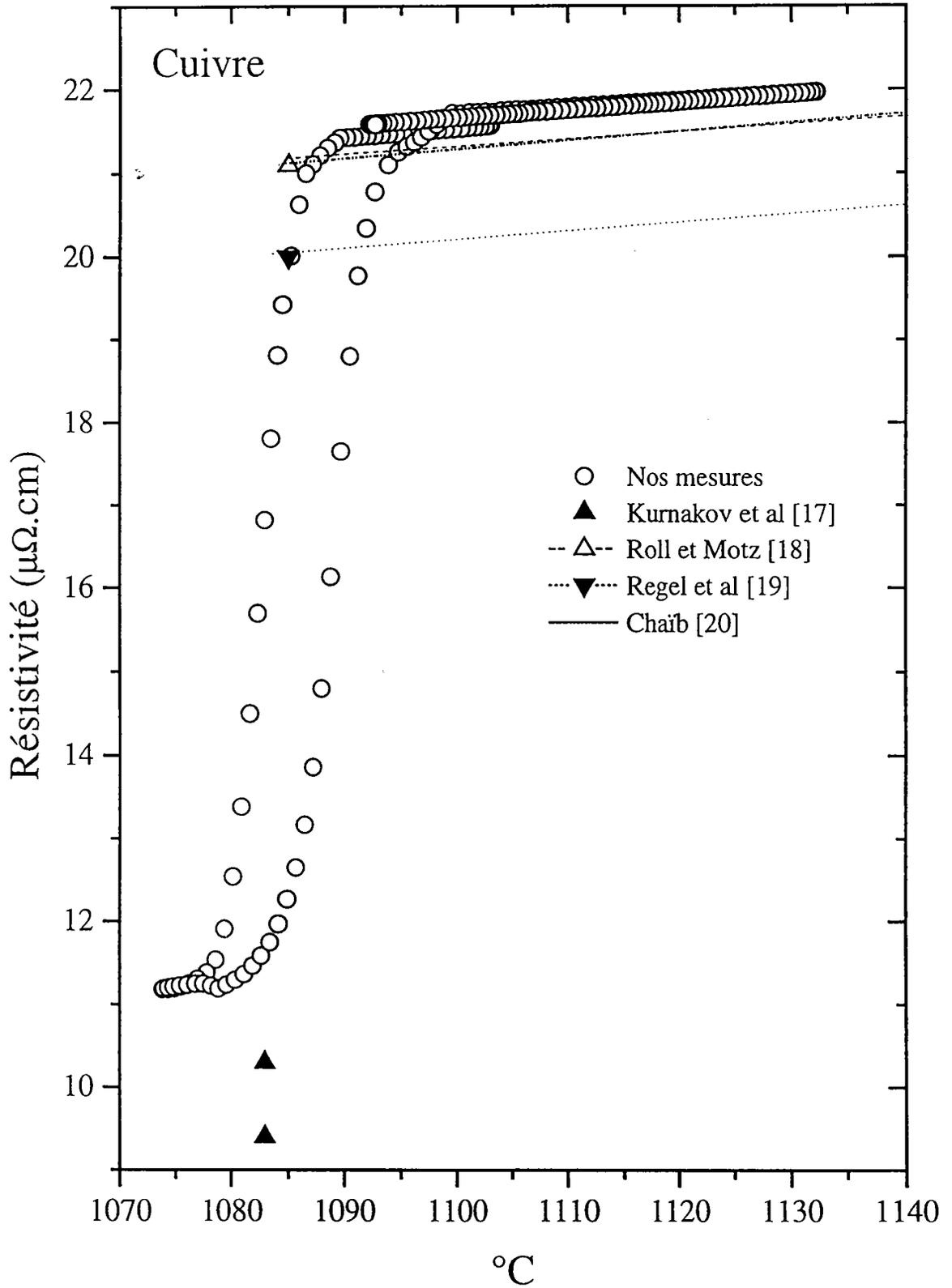


Figure III.5: Résistivité du cuivre.

Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Chaïb [20] et Roll et Motz [18]. La différence entre ces résultats et les nôtres est en moyenne de $0,4 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ce qui est compris dans l'erreur estimée au premier chapitre. Seul les résultats de Regel et al [19] en sont très éloignés ($\sim 1,5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$).

Au passage par le point de fusion (1084°C), nous ne constatons pas de transition brutale de la résistivité. Elle évolue de manière continue du liquide vers le solide. Ce phénomène a sans doute pour origine une température du métal non uniforme sur l'ensemble de la cellule.

Dans le tableau III.2 sont représentés les résultats obtenus au voisinage du point de fusion à l'état liquide et solide.

(1084 °C) $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	ρ_L	ρ_S
nos mesures	21,5	11,2
Kurnakov [17]	–	10,3 9,4
Roll et Motz [18]	21,1	–
Regel et al [19]	20	–

Tableau III.2: Résistivité au point de fusion à l'état liquide ρ_L et solide ρ_S .

La différence de résistivité entre le liquide et le solide est d'environ $10,3 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Dans la littérature, aucune mesure effectuée simultanément par les même auteurs à l'état liquide et solide n'est disponible à notre connaissance. La comparaison des résultats obtenus par des auteurs différents laisse apparaître une variation de résistivité à l'interface pouvant aller de $9,7 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ à $11,7 \mu\Omega\cdot\text{cm}$.

b) le pouvoir thermoélectrique absolu du cuivre

Sa mesure a été effectuée uniquement avec des cellules ayant comme couple de référence le $W/WRe_{26\%}$. Sur la figure III.6 se trouvent représentés les résultats du P.T.A. du cuivre liquide et solide. Deux mesures y sont représentées.

Les résultats concernant l'état liquide peuvent se mettre sous la forme de polynômes qui s'écrivent:

$$\text{mesure 1: } S = -18,098 + 6,778 \cdot 10^{-2} T_c - 3,156 \cdot 10^{-5} T_c^2 \quad 1090 \text{ }^\circ\text{C} < T_c < 1170 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{mesure 2: } S = -48,173 + 1,212 \cdot 10^{-1} T_c - 5,542 \cdot 10^{-5} T_c^2 \quad 1090 \text{ }^\circ\text{C} < T_c < 1170 \text{ }^\circ\text{C}$$

Il apparaît que nos mesures sont proches de celles de Chaïb [20], qui a utilisé le même type de cellule mais a effectué les mesures manuellement. Sa référence de pouvoir thermoélectrique absolu pour l'étalonnage est le tungstène de Roberts [21]. Auchet [22] a mesuré également le P.T.A. du cuivre liquide et solide. Il a pris pour référence le cuivre et l'étalonnage de Cusack [23] (Cet étalonnage est décalé de $-1,3 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ par rapport à celui que nous avons utilisé). Un décalage systématique de $-2 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ apparaît par rapport à nos mesures pour l'état liquide et solide qui serait ramené à $-0,7 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ si nous avions utilisé les mêmes références. Ricker et Schauman [24] présentent également des mesures du P.T.A. du cuivre à l'interface liquide-solide. Les résultats obtenus pour l'état liquide sont proches des nôtres. La différence peut s'expliquer partiellement par la référence de P.T.A. qui n'est pas identique. Par contre dans la phase solide leurs résultats sont très proches de ceux obtenus par Auchet [22] qui a la même référence de P.T.A.. Dans le tableau III.3 sont donnés les résultats du P.T.A. au voisinage du point de fusion.

$\mu\text{V}/^\circ\text{C}$	S_L	S_S	$\Delta S = S_L - S_S$
mesure 1	18,3	9	9,3
mesure 2	18,1	9,2	8,9
Ricker et Shauman [24]	17,6	7,6	10
Cusack et Enderby [25]	16,7	7,2	9,5
van Zytveld [26]	16,7	–	–
Auchet [22]	16,4	7,4	9
Matsuura [27]	18,1 (1100 °C)	–	–

Tableau III.3: P.T.A. du cuivre au point de fusion à l'état liquide S_L et à l'état solide S_S .

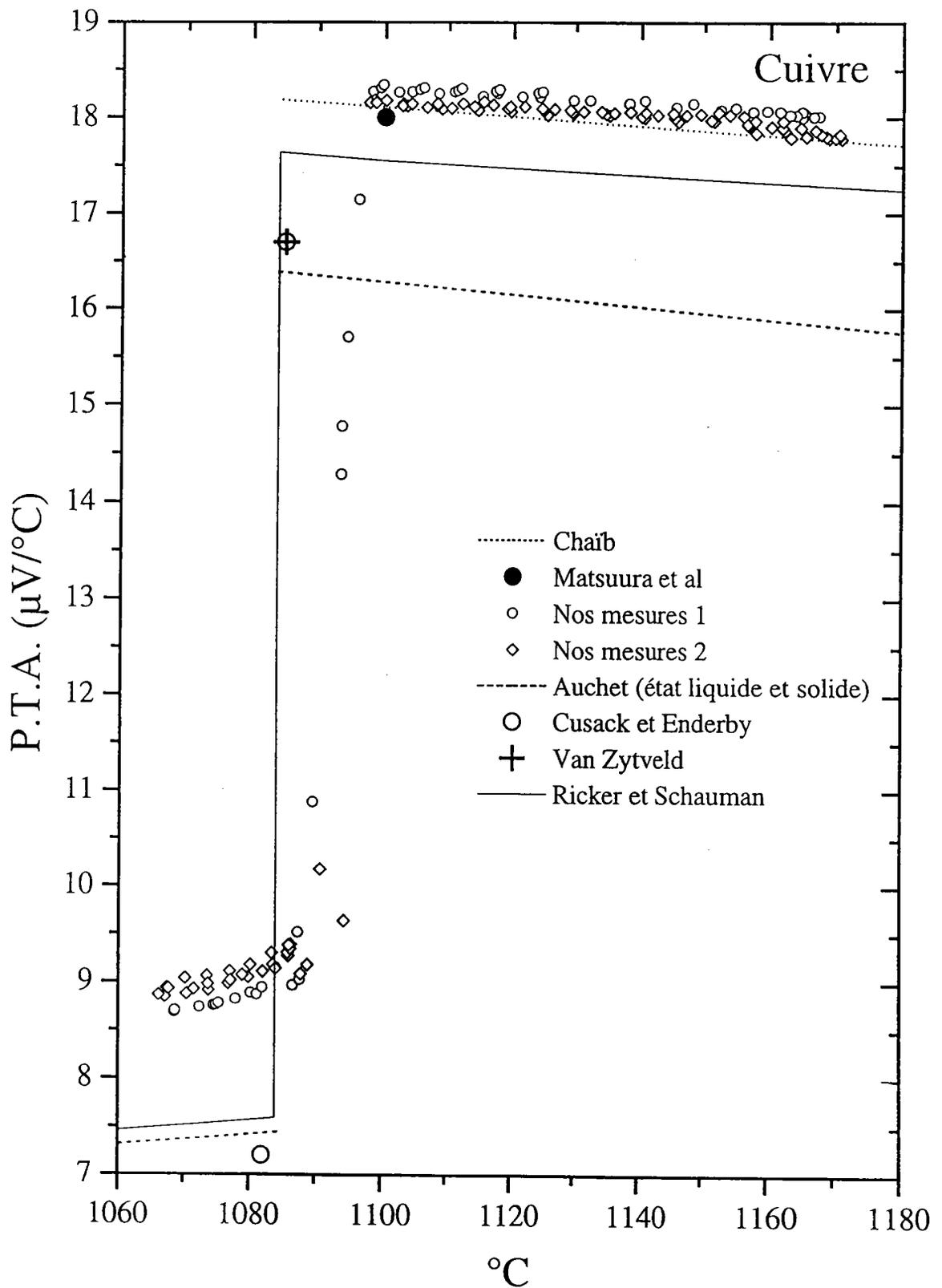


Figure III.6: Pouvoir thermoélectrique absolu du cuivre.

Nos mesures donnent une valeur moyenne de la différence de P.T.A. à l'interface liquide solide de $9,1 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Ce résultat est très proche de celui obtenu par Auchet. Par contre Ricker et Schauman [24] ainsi que Cusack et Enderby [25] donnent des valeurs bien plus élevées. Il est probable que les résultats obtenus à l'interface liquide-solide dans notre laboratoire soient plus proche de la réalité. Ils sont obtenus par deux types de cellules totalement différentes. En effet Auchet a utilisé une nacelle en alumine horizontale et a créé le gradient de température par un déplacement horizontale de la nacelle.

4) L'argent

Les mesures ont été effectuées avec une cellule sans doigt de gant et avec le dispositif automatisé de mesure simultanée du P.T.A. et de la résistivité décrit dans le premier chapitre. Le domaine de température exploité s'étend de 800°C à 1100°C .

a) la résistivité de l'argent

Les résultats que nous avons obtenus sont représentés sur la figure III.7 ainsi que ceux obtenus par différents autres auteurs. Dans la phase liquide la résistivité peut être représentée par les polynômes suivant:

$$\rho_1 = 9,464 + 3,714 \cdot 10^{-3} T_c + 4,042 \cdot 10^{-6} T_c^2 \quad 961^\circ\text{C} < T_c < 1100^\circ\text{C}$$

$$\rho_2 = 6,309 + 1,026 \cdot 10^{-2} T_c + 6,094 \cdot 10^{-7} T_c^2 \quad 961^\circ\text{C} < T_c < 1100^\circ\text{C}$$

Le polynôme obtenu pour la phase solide s'écrit:

$$\rho = 2,590 + 3,227 \cdot 10^{-3} T_c + 2,917 \cdot 10^{-6} T_c^2 \quad 800^\circ\text{C} < T_c < 960^\circ\text{C}$$

En ce qui concerne la phase liquide nos résultats sont très proches de ceux de Mayoufi [28] qui avait utilisé le même principe de mesure mais celles-ci avaient été effectuées manuellement. Il apparaît clairement que nos mesures automatisées sont plus régulières que celle de Mayoufi. D'autres auteurs (Soifer [29], Uemura [30], Matuyama [31], Roll et Motz [18]) ont des résultats plus éloignés et dispersés. Cela est provoqué par l'utilisation d'une technique sans électrode.

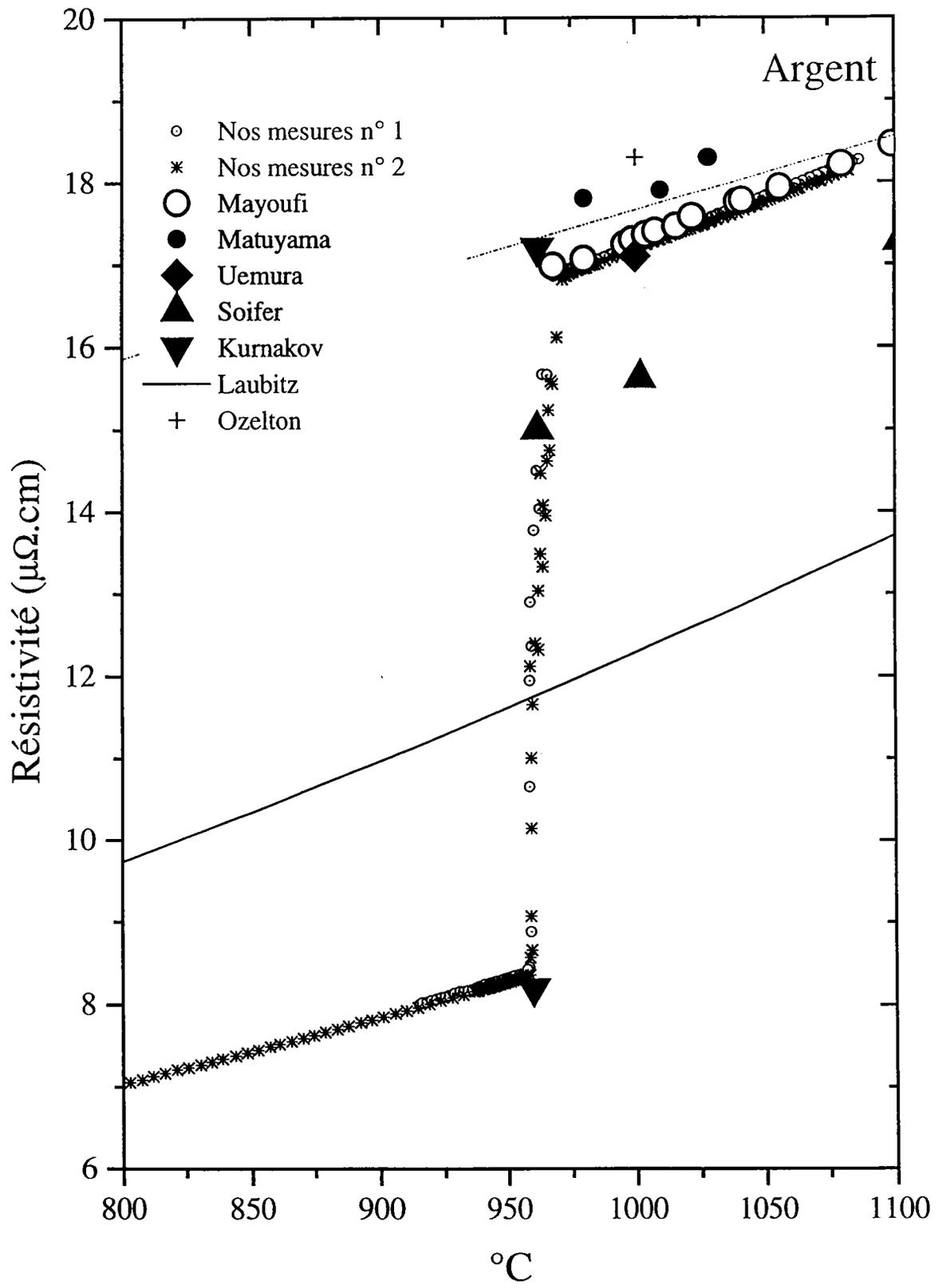


Figure III.7: Résistivité de l'argent liquide et solide.

Dans la phase solide, nos résultats sont en désaccord avec ceux de Laubitz [32] qui surestime de plus de deux $\mu\Omega.cm$ la résistivité de l'argent solide. Seul Kurnakov [17] obtient des résultats similaires pour le solide et le liquide au point de fusion. Dans le tableau III.4 sont rassemblés les résultats de résistivité au point de fusion.

960,8 °C	ρ_L	ρ_s	$\Delta\rho=\rho_L-\rho_s$
mesures 1	16,8	8,4	8,4
mesures 2	16,7	8,4	8,3
Kurnakov	17,2	8,2	9

Tableau III.4

T °C	Mayoufi	Uemura	Soifer	Matuyama	Ozelton
962			15		
968	16,98				
980	17,06			17,8	
996	17,24				
999	17,30				
1000		17,10			18,3
1002			15,62		
1008	17,4				
1010				17,9	
1016	17,46				
1022	17,58				
1028				18,3	
1039	17,76				
1041	17,78				
1056	18,22				
1099	18,46				

Tableau III.5: Résistivité de l'argent liquide obtenue par différents auteurs.

Dans le tableau III.5 sont regroupés les résultats des différents auteurs cités plus haut. Les valeurs de Uemura [30], Ozelton [33] et Soifer [29] ont été relevées sur leurs courbes.

b) Le pouvoir thermoélectrique absolu de l'argent

Les résultats de la phase liquide sont représentés sur la figure III.8. et peuvent être mis sous la forme du polynôme suivant:

$$S = 24,131 - 1,788 \cdot 10^{-2} T_c + 4,694 \cdot 10^{-6} T_c^2 \quad 961 \text{ °C} < T_c < 1100 \text{ °C}$$

Ceux de la phase solide sont exprimés par la loi polynomiale suivante:

$$S = -5,060 + 2,369 \cdot 10^{-2} T_c - 8,481 \cdot 10^{-6} T_c^2 \quad 800 \text{ °C} < T_c < 960 \text{ °C}$$

Nous avons également reporté sur la figure III.8 les résultats obtenus par différents autres auteurs. D'un point de vue général, l'écart maximum que l'on relève par rapport à nos résultats n'excède pas $1,5 \mu\text{V}/\text{°C}$. L'accord général est meilleur que celui obtenu avec le cuivre.

En considérant la phase liquide, nos résultats sont les plus élevés qui aient été obtenus. Cela peut avoir pour origine le fait que nous sommes les seuls à avoir pour référence l'échelle thermoélectrique plus récente de Roberts [21] qui est systématiquement supérieure à celle de Cusack [23], utilisée par l'ensemble des autres auteurs. L'écart maximum obtenu entre nos mesures et l'auteur s'en éloignant le plus (Howe et Enderby [34]) est environ de $1 \mu\text{V}/\text{°C}$. Les résultats de Ricker et Shauman [24], ainsi que ceux de Matsuura [27] sont plus proches des nôtres et l'écart peut s'expliquer par la différence d'échelle thermoélectrique. Dans la phase solide, nos résultats se confondent presque avec ceux de Ricker et Shauman [24]. Ceux de Howe et Enderby [34] sont également plus proches et croisent les nôtres entre 800 et 850 °C. Laubitz [32] et Cusack [23] donnent un P.T.A. de l'argent solide qui est largement supérieur au notre. Il n'est pas possible de conclure que la différence provient du pouvoir thermoélectrique des références.

Intéressons nous à la différence de P.T.A. entre le liquide et le solide au point de fusion. Dans le tableau III.6 se trouvent regroupés les différents résultats connus.

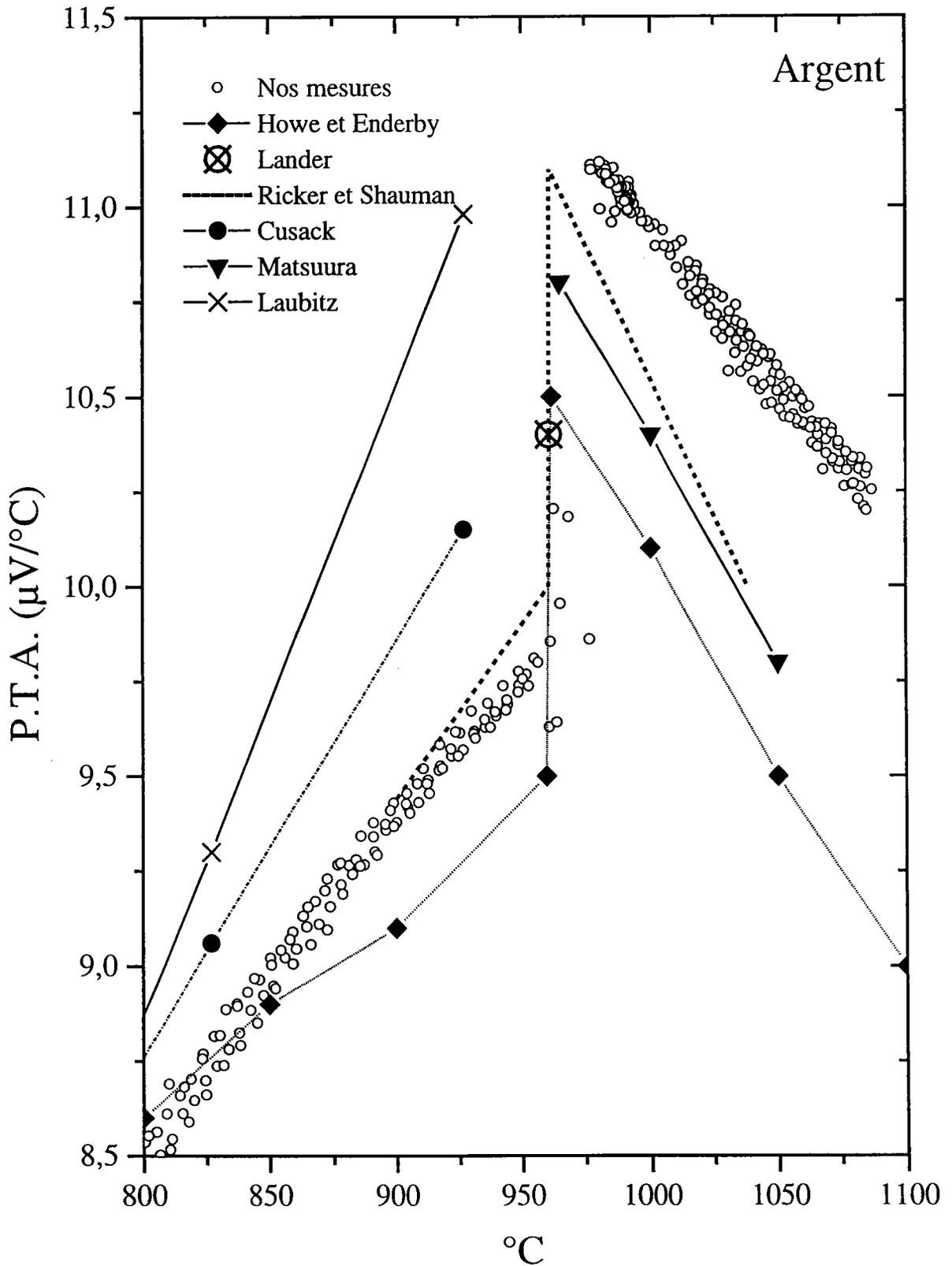


Figure III.8: Pouvoir thermoélectrique absolu de l'argent à l'état liquide et solide.

(960,8 °C)	S_L	S_S	$\Delta S=S_L-S_S$
nos mesures	11,3	9,9	1,4
Howe et Enderby [34]	10,5	9,5	1
Ricker et Shauman [24]	11,1	10	1,1
Lander [35]	10,5	10,5	0
Laubitz [32]	11	11	0

Tableau III.5: P.T.A. de l'argent au point de fusion, à l'état liquide S_L et à l'état Solide S_S .

Au point de fusion (960,8 °C) nous obtenons une différence de P.T.A. de 1,4 $\mu V/^\circ C$ calculée à partir des lois polynomiales énoncées précédemment. Ce résultat est le plus important qui ait été obtenu. Il est possible de constater que pendant longtemps les mesures du P.T.A. au point de fusion ne laissaient pas apparaître de différence entre la phase solide et la phase liquide. Ricker et Schauman [14] (1966) les premiers font apparaître un saut de pouvoir thermoélectrique de 1,1 $\mu V/^\circ C$. Celui ci a été confirmé par Howe et Enderby [34] en 1968 qui trouve cette fois une différence de 1 $\mu V/^\circ C$.

En fait, grâce au progrès de la technique et à l'amélioration de la sensibilité des dispositifs expérimentaux on a pu détecter un saut de pouvoir thermoélectrique au point de fusion de l'argent. Notre dispositif ayant une résolution supérieure à celle jusqu'à présent disponible, il a permis de confirmer le saut de P.T.A au point de fusion et de préciser sa valeur.

II) Interprétation théorique

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié des alliages de métaux nobles et de transition. Le formalisme du pseudopotentiel est inadapté à ce type d'alliages. En conséquence, nous utilisons la formule de Faber-Ziman étendue exprimée en fonction des déphasages. Nous avons calculé les déphasages en fonction de l'énergie, grâce à un programme mis à notre disposition par Monsieur le Professeur J. Hugel. Nous avons suivi les prescriptions énoncées dans le deuxième chapitre. Pour chaque métal, nous avons calculé les déphasages avec les deux types d'échange, celui de Slater [36] ($\alpha=1$) et celui de Kohn Sham [37] ($\alpha=2/3$). Sur les figures III.9 à III.11, nous avons représenté les déphasages en fonction de l'énergie dans le cas du bismuth, du gallium, de l'argent, du cuivre, du manganèse et du nickel entre 0 et 1 Rydberg.

Dans le cas du manganèse et du nickel, nous avons choisi la configuration électronique $3d^5 4s^2$ et $3d^8 4s^2$ respectivement. Ben Abdellah [38], a montré, dans le cas du manganèse, que la configuration $3d^5 4s^2$ conduit à des résultats de résistivité plus réalistes que la configuration $3d^6 4s^1$ qui a aussi été utilisés par certains auteurs. Dans le tableau III.7 nous avons regroupé pour chaque corps étudié, sa valence Z , son énergie de Fermi E_F (en Rydberg), et sa valence effective Z^* . Les deux cas $\alpha=1$ (Slater: SI) et $\alpha=2/3$ (Kohn Sham: KS) sont donnés.

	Z	E_F SI	Z^* SI	E_F KS	Z^* KS
Bismuth 1000 °C	5	0,66	4,62	0,71	5,15
Bismuth 1000 °C	3	0,44	2,56	0,50	3,04
Gallium 1000 °C	3	0,78	3,44	0,53	1,93
Argent 1000 °C	1	0,44	1,28	0,19	0,38
Cuivre 1150 °C	1	0,45	0,91	0,49	1,00
Cuivre 1150 °C	11	0,80	2,16	0,97	2,88
Manganèse 1260 °C	7	0,42	0,98	0,65	1,90
Nickel 1500 °C	10	0,51	1,03	0,79	1,99

Tableau III.7

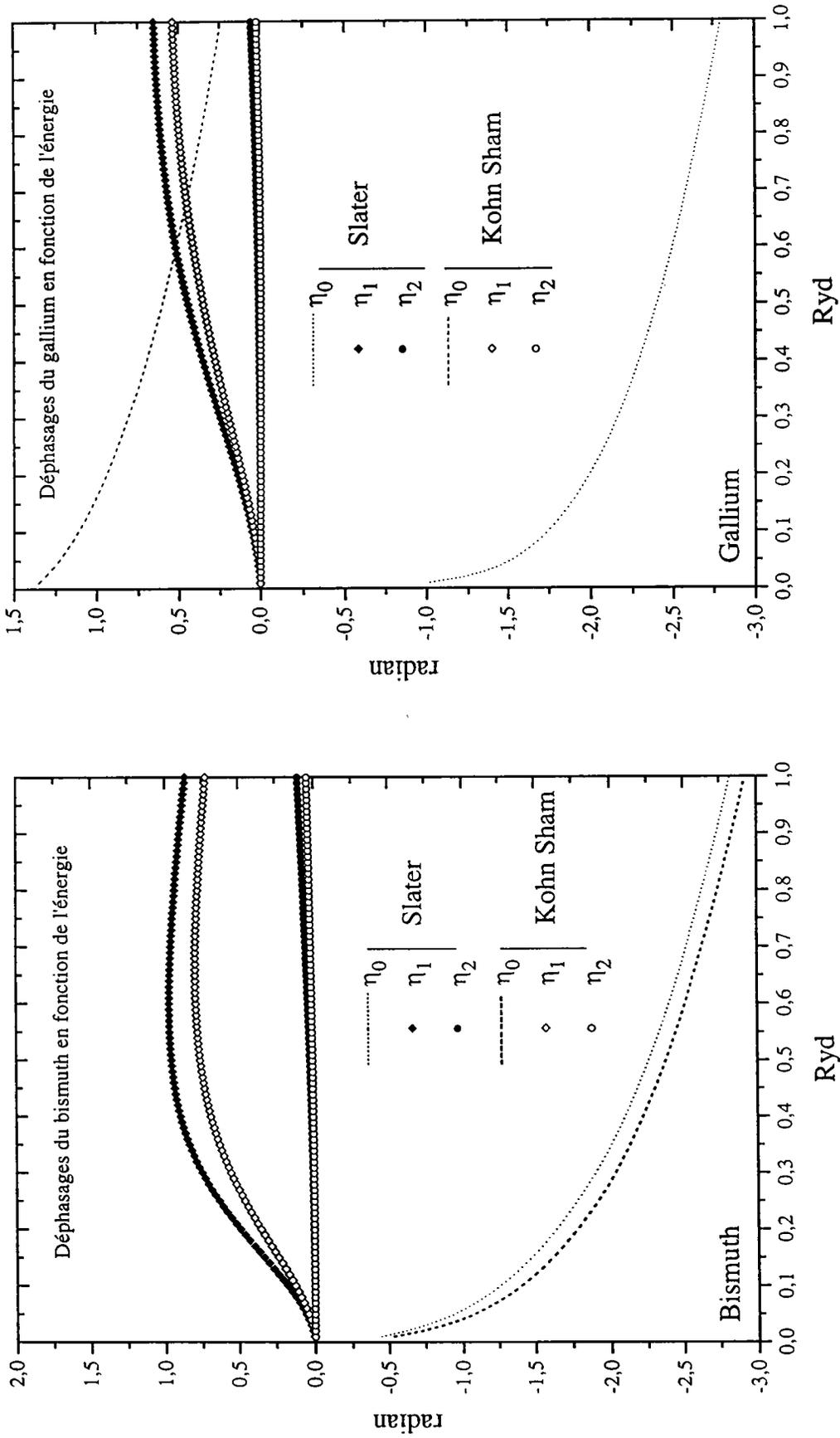


Figure III.9: Déphasages du bismuth et du gallium.

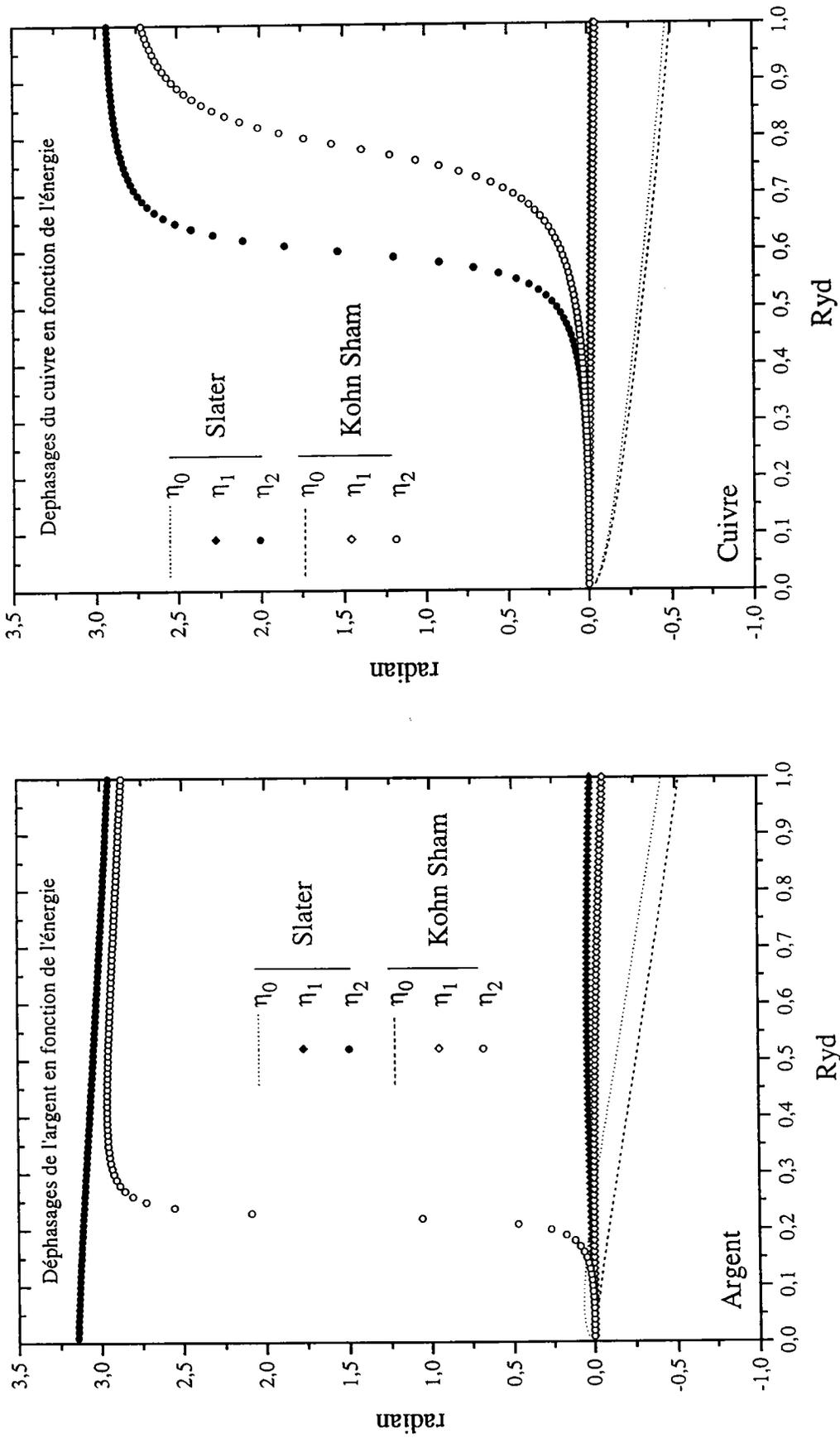


Figure III.10: Déphasages de l'argent et du cuivre.

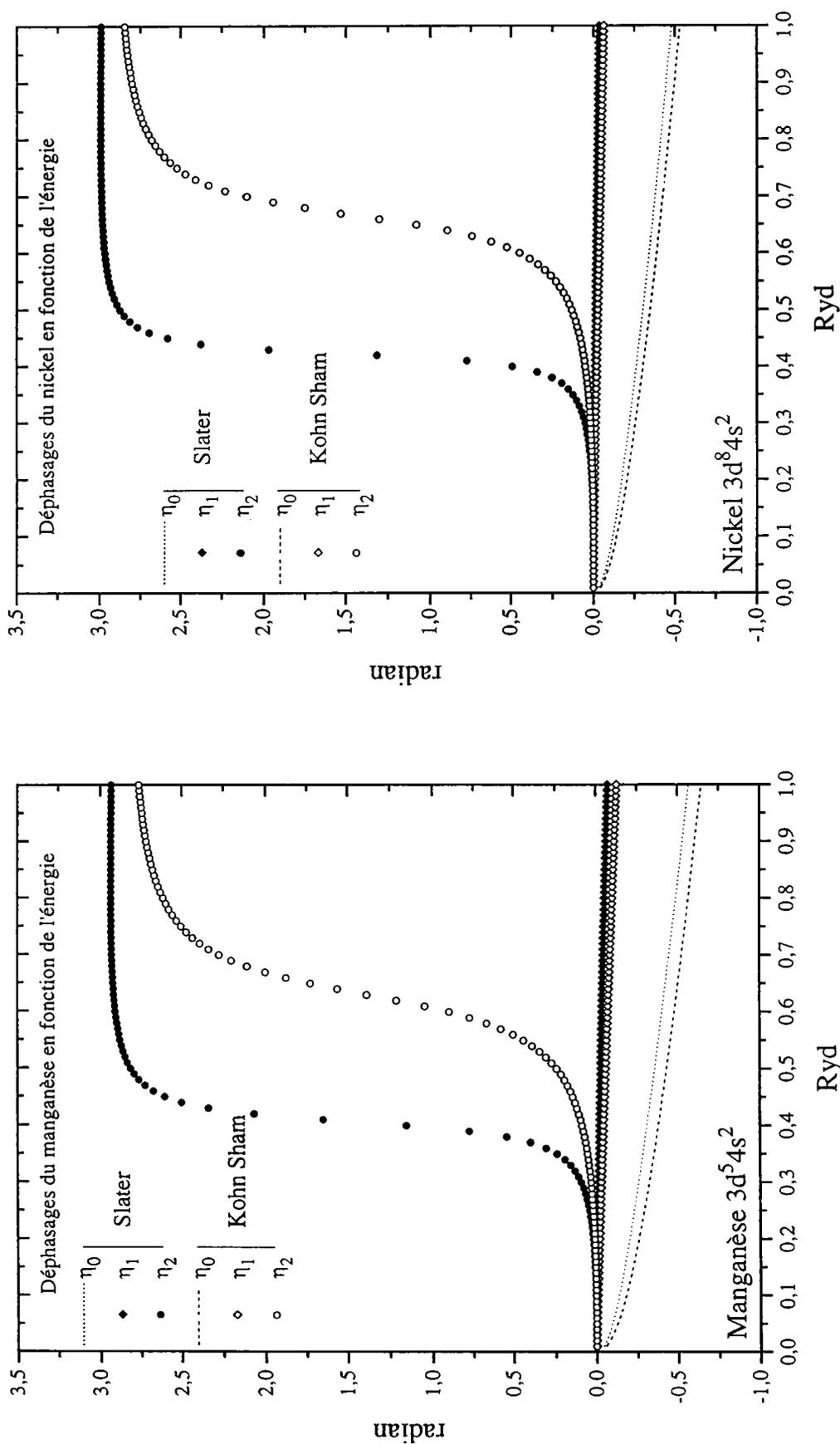


Figure III.11: Déphasages du manganèse et du nickel.

Dans le cas du bismuth liquide, nous avons tenu à envisager le cas où les bandes $6s^2$ et $6p^3$ seraient séparées, comme la montré Indelkofer [39] par des expériences de mesures de densité d'état par spectroscopie U.V. et X. Nous avons donc pris l'énergie de Fermi dans ces deux hypothèses ($Z=3$ et $Z=5$). Dans le cas du cuivre, Esposito et al [40] ont déterminé l'énergie de Fermi et la valence effective Z^* en tenant compte de 10 électrons d et d'un électron s ($Z=11$). Nous avons envisagé cette éventualité dans le cas du cuivre et nous comparons nos résultats à ceux obtenus avec une valence de $Z=1$. On pourra remarquer sur les courbes de déphasages du cuivre, qu'une énergie de Fermi obtenue à partir d'une valence 1 conduit à se situer avant la résonance due aux états d. Par contre une énergie de Fermi obtenue à partir d'une valence 11, se positionne après la résonance.

1) Résistivité

Nous avons représenté sur les figures III.12 à III.17 les résistivités des corps purs étudiés en fonction de l'énergie. Dans le cas des métaux nobles (Cuivre, Argent avec le terme d'échange de Kohn Sham) et de transition, la résistivité passe par un maximum lorsque l'énergie franchit la résonance due aux déphasages η_2 . L'interprétation de la résistivité des métaux purs et des alliages dépend très fortement de la position de E_F par rapport à cette résonance. Dans le tableau III.8, nous avons regroupé les résistivités expérimentales et celles calculées à partir des énergies de Fermi du tableau III.7 ainsi que les coefficients de température (C.T.). Le coefficient de température est exprimé en $n\Omega.cm/^\circ C$.

	ρ_{exp}	ρ SI	ρ KS	C.T. exp.	C.T. SI	C.T. KS
Bismuth $Z=5$	171,8[18]	81,7	49,1	57,0[18]	17,2	7,8
Bismuth $Z=3$	171,8	150,1	84,6	57,0	-3,4	7,9
Gallium	44,0	43,3	31,9	17,5	3,3	-1,2
Argent	17,2	27,8	30,5	11,6	-7,3	-18,8
Cuivre $Z=1$	21,7	8,5	7,6	9,7	1,64	3,2
Cuivre $Z=11$	21,7	104,5	94,0	9,7	18,9	60,0
Manganèse	200[41]	816	1369	22[41]	1548	318,2
Nickel	85[19]	89,0	305,1	12,7[19]	70,9	113,7

Tableau III.8

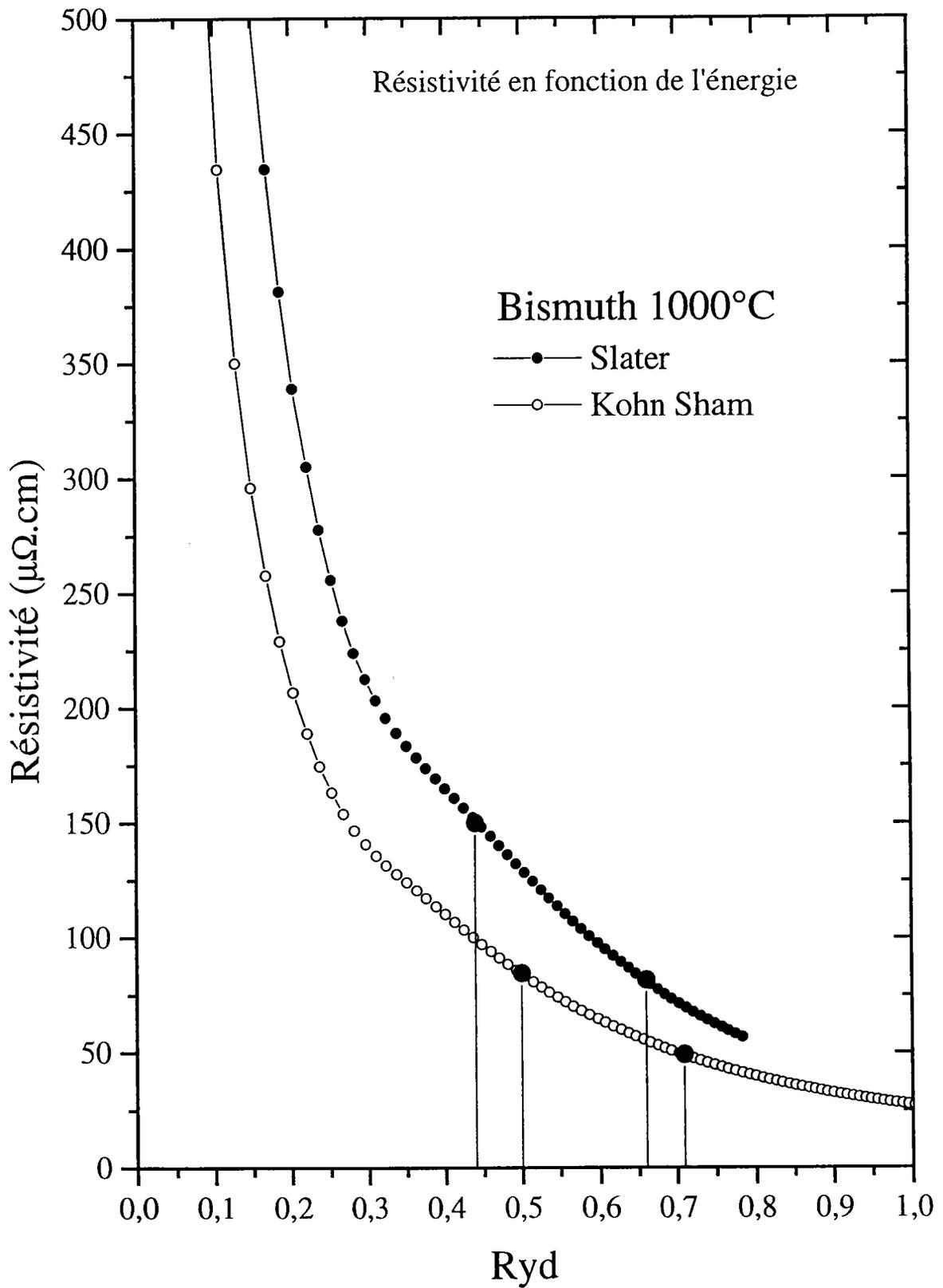


Figure III.12: Résistivité du bismuth en fonction de l'énergie.

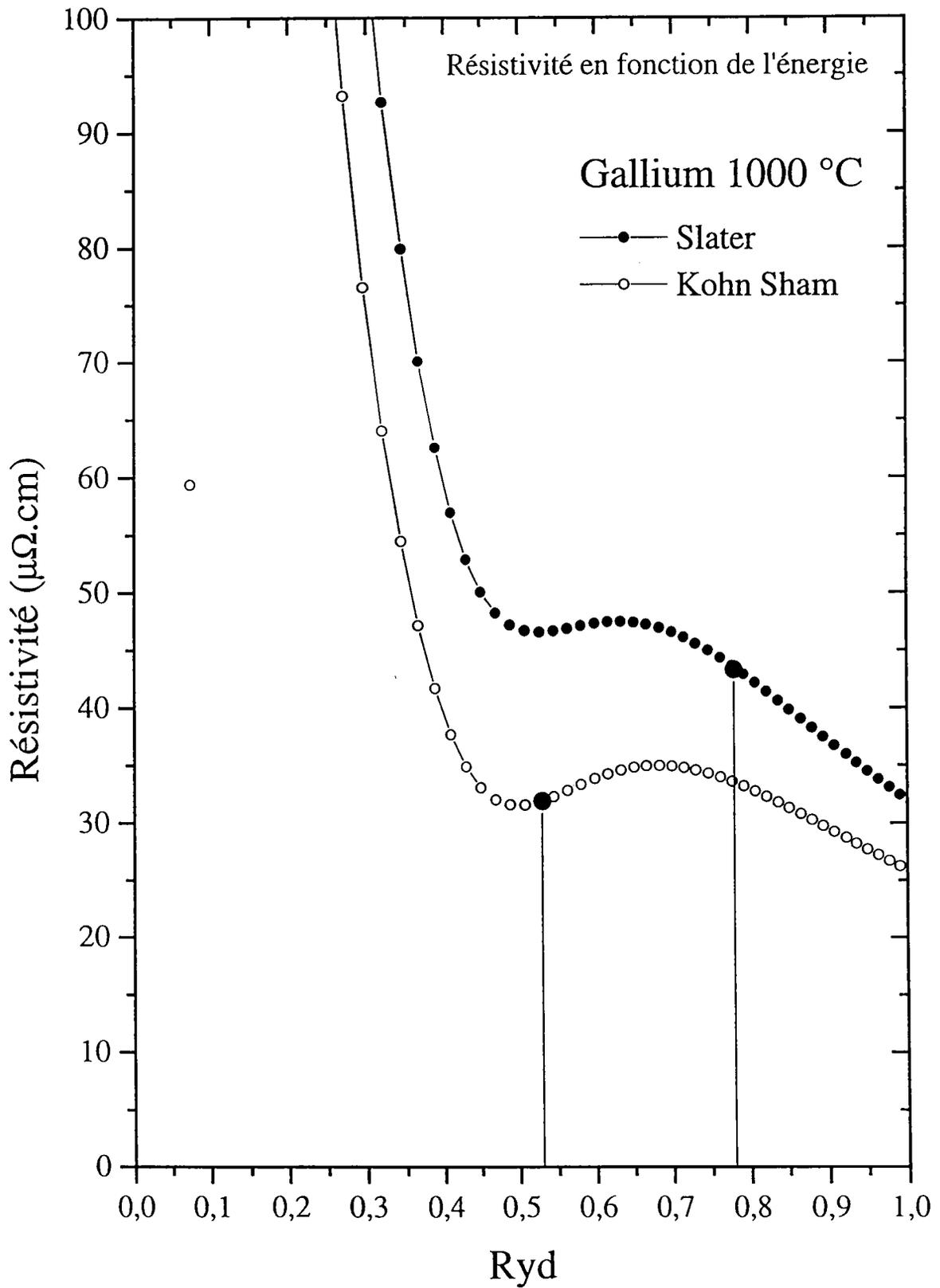


Figure III.13: Résistivité du gallium en fonction de l'énergie.

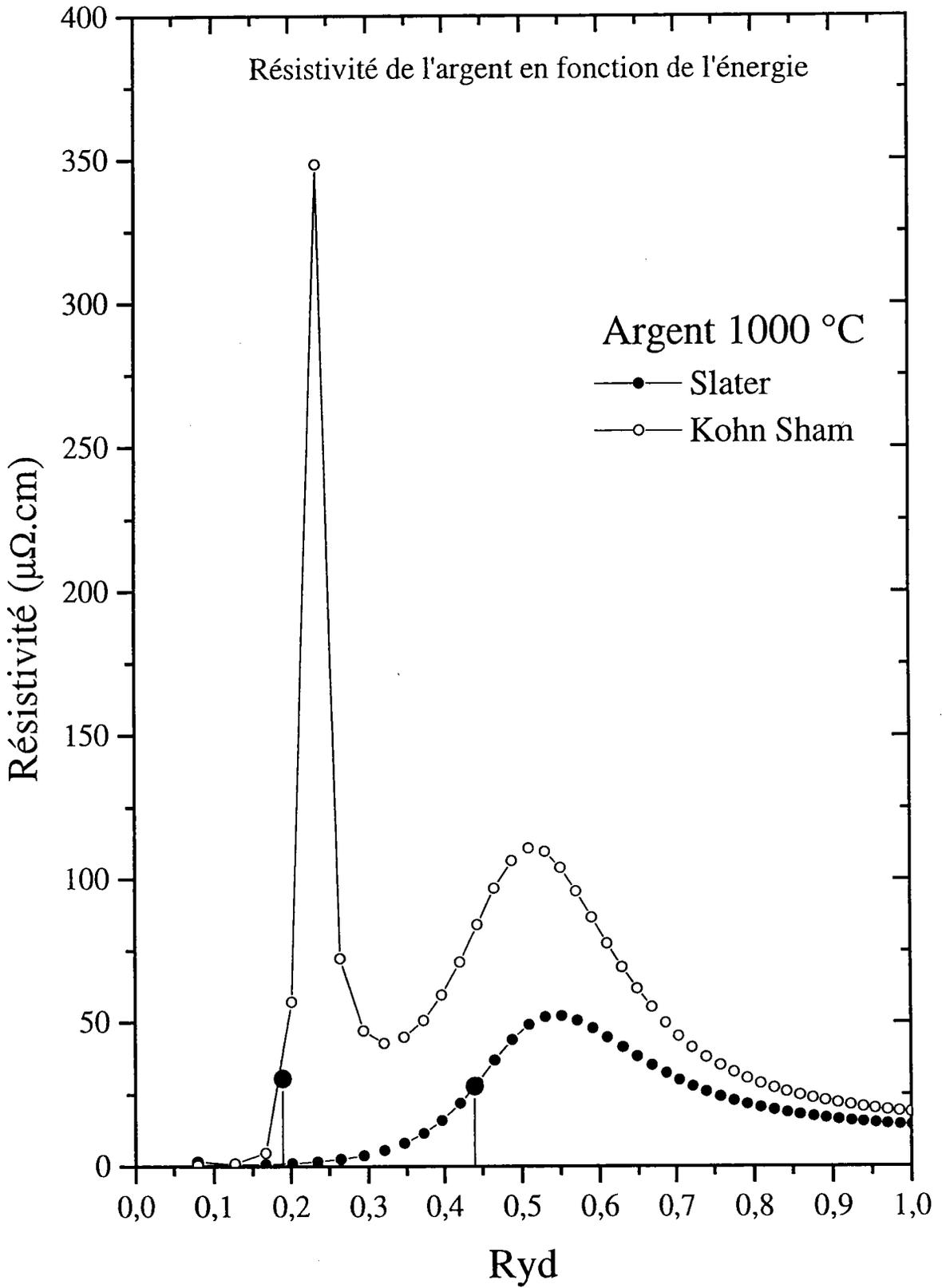


Figure III.14: Résistivité de l'argent en fonction de l'énergie.

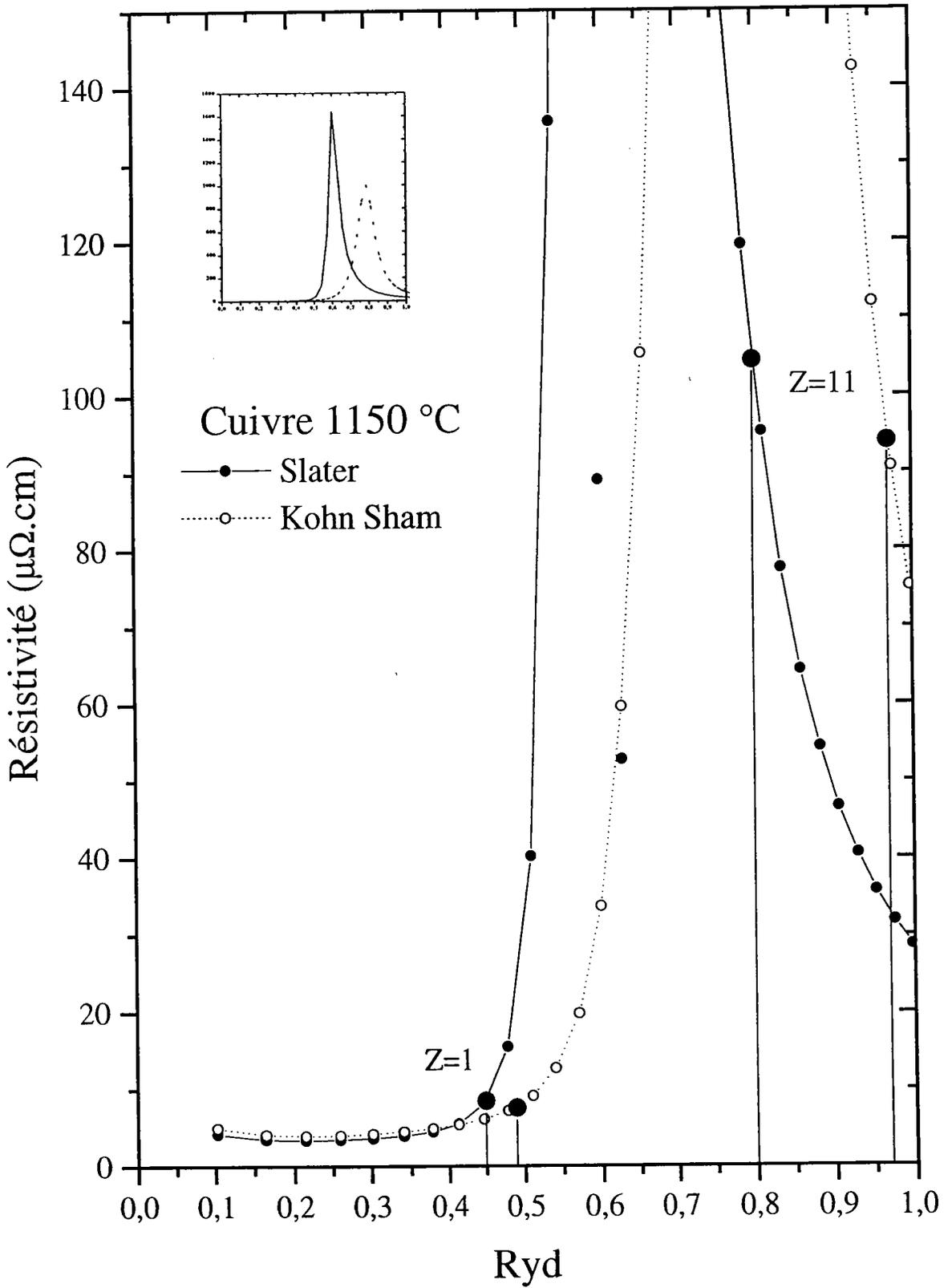


Figure III.15: Résistivité du cuivre en fonction de l'énergie.

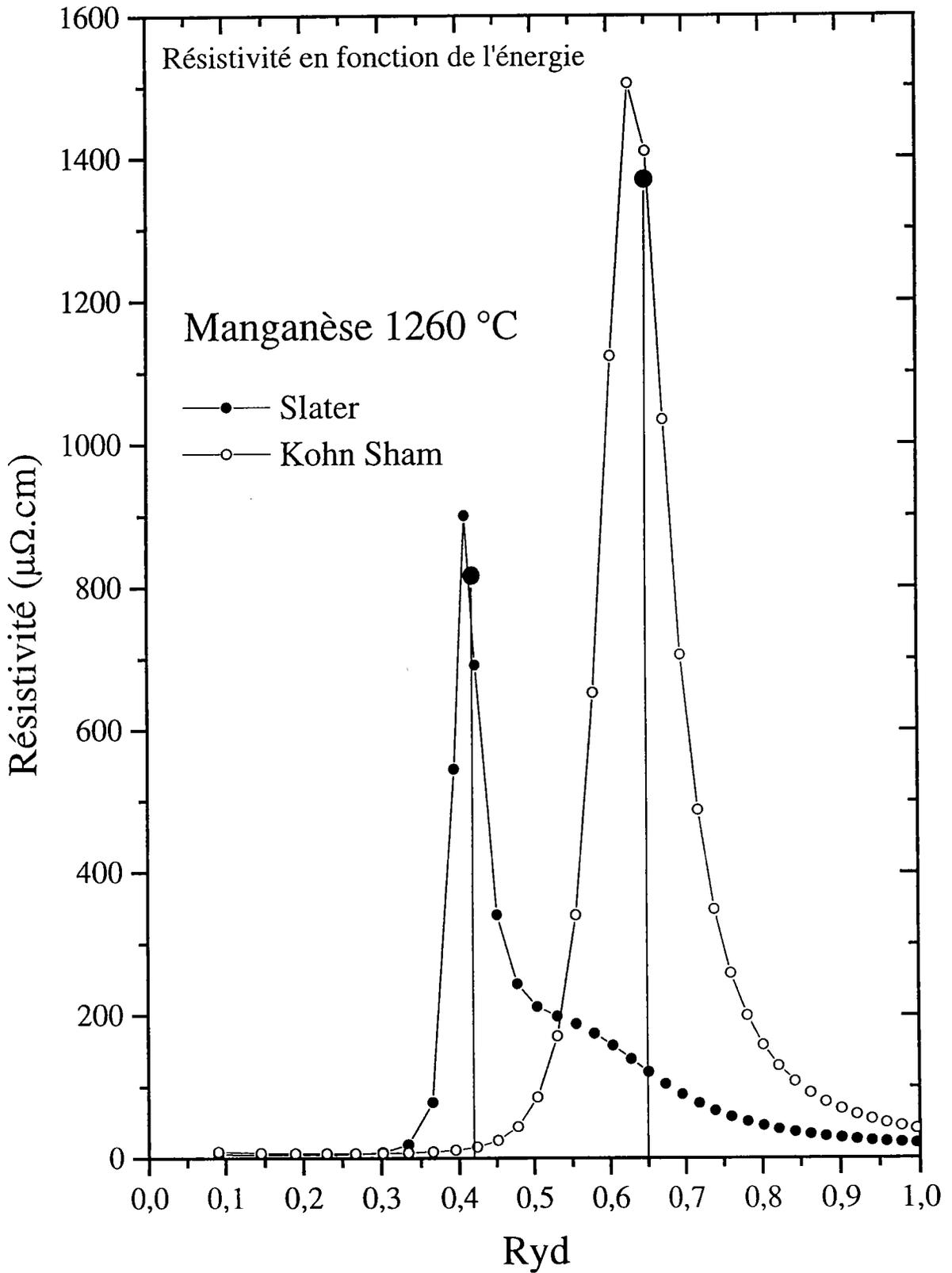


Figure III.16: Résistivité du manganèse en fonction de l'énergie.

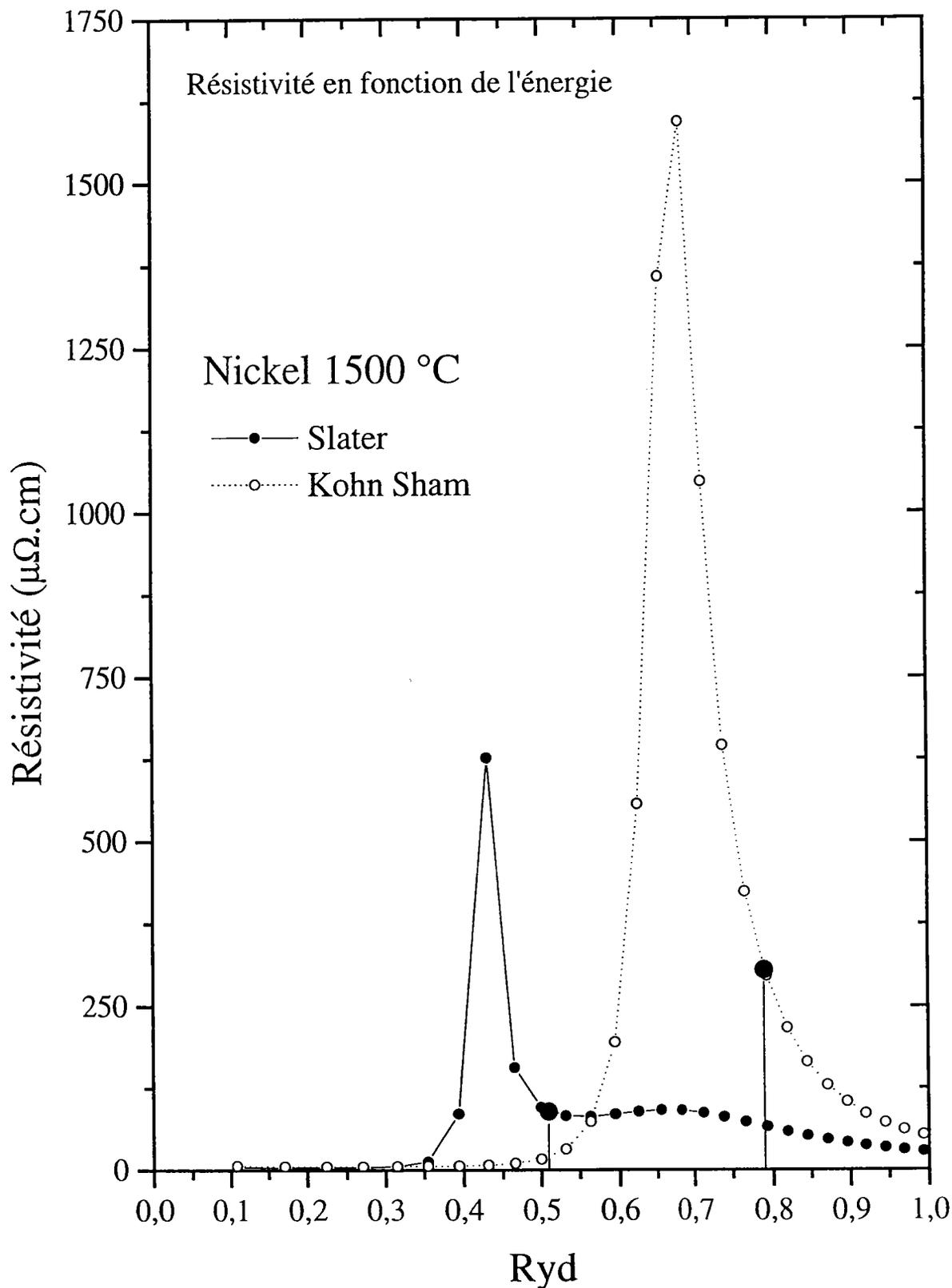


Figure III.17: Résistivité du nickel en fonction de l'énergie.

Sur les courbes, un trait vertical permet de repérer ces valeurs dans les différentes configurations de paramètres étudiées.

Le bismuth

En examinant les résultats obtenus pour le bismuth, il apparaît que seul le calcul effectué à partir des déphasages employant le terme d'échange de Slater et une valence de 3 conduit à un résultat de résistivité proche de l'expérience. Toutefois au niveau du coefficient de température, le calcul aboutit à un coefficient négatif ($-3,4 \text{ n}\Omega.\text{cm}/^\circ\text{C}$), alors que le coefficient de température expérimental est positif ($57 \text{ n}\Omega.\text{cm}/^\circ\text{C}$). Le coefficient de température calculé est négatif car, d'une part la valence effective $Z^*=2,56$ se rapproche de deux, donc du sommet du premier pic de la fonction d'interférence qui décroît avec l'augmentation de la température, d'autre part l'augmentation de la température se traduit également par une diminution de l'énergie de Fermi, donc une décroissance de la résistivité due à la dépendance en température des déphasages. Sur la courbe (figure III.12) de la résistivité en fonction de l'énergie, la présence du premier pic de la fonction d'interférence se traduit par un léger épaulement. Sur cette figure, on remarque qu'un petit déplacement de l'énergie vers des énergies plus faibles entraînerait une amélioration de la résistivité calculé en comparaison à l'expérience. Par contre au niveau du coefficient de température, l'écart aurait tendance à augmenter. Ce n'est donc pas une solution même si l'on peut le justifier par le fait que l'on a négligé le terme de diffusion multiple dans la formule de la densité d'état intégrée de Lloyd [42]. Dans le cas d'une valence 5, le résultat obtenu avec les déphasages de Slater reste meilleur que celui de Kohn Sham. Le coefficient de température calculé ($17,5 \text{ n}\Omega.\text{cm}/^\circ\text{C}$), cette fois ci présente le même signe que l'expérience et sa valeur s'en rapproche. Par contre, la résistivité calculée ne représente plus que la moitié de l'expérience.

Le gallium

La résistivité calculé à partir des déphasages utilisant l'échange de Slater présente un excellent accord avec l'expérience ($\rho_{\text{calc}}=43,3 \text{ }\mu\Omega.\text{cm}$, $\rho_{\text{exp}}=44 \text{ }\mu\Omega.\text{cm}$). De plus le coefficient de température calculé est positif, tout comme l'expérience, mais reste trop petit. Le calcul effectué à partir du terme d'échange de Kohn Sham, présente une résistivité trop basse ($31,9$

$\mu\Omega.cm$) et son coefficient de température est négatif ($Z^*=1,9$). Sur la courbe (figure III.13), on peut remarquer que l'ensemble des valeurs obtenues avec le paramètre de Kohn Sham présente des valeurs trop basses pour des énergies supérieures à 0,35 Rydberg.

L'argent

Les résistivités calculées présentent le même ordre de grandeur. Toutefois le meilleur résultat est obtenu avec les déphasages employant le terme d'échange de Slater ($\alpha=1$). Sur la courbe représentant la résistivité en fonction de l'énergie (figure III.14), il apparaît que E_F dans le cas du paramètre de Kohn Sham se situe juste au pied du pic de résonance du aux états d. Dans cette zone une très petite variation de E_F entraînerait, si E_F diminuait une amélioration des résultats et au contraire une dégradation importante de ceux-ci si E_F augmentait. Les coefficients de température calculés ne présentent aucun accord avec l'expérience. Ils sont tous les deux négatifs et le moins mauvais est obtenu avec le paramètre de Slater. Sur la figure III.14, on voit apparaître un second maximum dans la courbe de Kohn Sham, qui correspond au maximum de la courbe de Slater. Cela traduit simplement le fait que l'énergie passe par le premier pic de la fonction d'interférence $a(q)$. Nous n'avons pas fait le calcul avec $Z=11$ car le calcul de l'énergie des niveaux d dans l'atome isolé indique que les états d sont en dessous de l'énergie de fond de bande.

Le cuivre

Le calcul effectué en tenant compte de 11 électrons de valence pour le cuivre, conduit à des valences effectives supérieures à deux. La limite d'intégration de la formule de Faber-Ziman est donc située après le premier pic de la fonction d'interférence. Les résultats obtenus avec cette hypothèse sont très mauvais. Les résistivités et les coefficients de température calculés sont trop importants. Par contre avec une hypothèse de valence 1, les résultats présentent un meilleur accord avec l'expérience. Sur les courbes de résistivité en fonction de l'énergie (figure III.15), il apparaît que la position du pic de résistivité due à la résonance des états d coïncide avec le premier pic de la fonction d'interférence et ainsi le masque.

Le manganèse

On constate que les résultats de la résistivité et de son coefficient de température calculés sont trop élevés. L'accord le moins mauvais est obtenu avec le terme d'échange de Slater. Comme le montre la figure III.16, avec les deux types d'échange employés, l'énergie de Fermi se positionne dans le pic de résonance ce qui explique les valeurs élevées obtenues. Il est clair qu'une légère modification de la position de l'énergie de Fermi vers des valeurs plus faibles ou plus élevées conduit à de meilleur résultat comme l'a montré Ben Abdellah [38] dans sa thèse. Mais il est aussi probable que la résonance soit mal décrite par les déphasages que nous employons.

Le nickel

Les calculs de résistivité et de son coefficients de température (tableau III.8) laissent apparaître que les meilleurs résultats sont obtenus à partir des déphasages employant le terme d'échange de Slater. L'accord est même très bon pour la résistivité ($\rho_{\text{calc}}=89 \mu\Omega.\text{cm}$, $\rho_{\text{exp}}=85 \mu\Omega.\text{cm}$). La figure III.17, représentant la résistivité en fonction de l'énergie, fait apparaître:

- d'une part que la courbe obtenue à partir de l'échange de Kohn Sham, présente un pic de résonance trop élevé et qui masque le premier pic de la fonction d'interférence;
- d'autre part que la courbe obtenue à partir de l'échange de Slater, présente un pic de résonance avant le premier pic de la fonction d'interférence et l'énergie de Fermi se positionne au pied de la résonance, après celle-ci.

2) Le pouvoir thermoélectrique absolu

Nous avons vu dans le deuxième chapitre que le P.T.A. peut se mettre sous la forme:

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 |e| E_F} \left[\frac{\partial \ln \rho(E)}{\partial \ln E} \right]_{E_F}$$

On voit que le P.T.A. dépend d'une dérivée logarithmique de la résistivité. Dans la littérature, l'ensemble des auteurs, à notre connaissance emploie cette relation en remplaçant la dérivée de la résistivité par le paramètre thermoélectrique ($\chi=3-2\alpha$) ne prenant en compte que les

termes locaux. La dépendance en énergie est prise égale à 0 ($\beta=0$). Nous avons calculé la résistivité en fonction de l'énergie avec la formule de Faber-Ziman étendue aux déphasages. Cela nous a permis de calculer le P.T.A. directement en dérivant la résistivité et donc de tenir compte de la dépendance en énergie. A notre connaissance, aucun calcul de ce type n'a été réalisé auparavant. On a représenté sur les figures III.18 à III.23 le P.T.A. en fonction de l'énergie pour le bismuth, le gallium, l'argent, le cuivre, le manganèse et le nickel. Les traits verticaux représentent les valeurs de l'énergie de Fermi suivant les paramètres choisis (tableau III.7). Dans le tableau III.9, nous avons reporté le P.T.A. expérimental (S_{exp}) des corps étudiés et les résultats calculés à partir d'un P.T.A. local (S_l) ainsi que les résultats obtenus par un traitement complet du P.T.A. (S).

$\mu V/^\circ C$	S_{exp}	S_l SI	S_l KS	S SI	S KS
Bismuth Z=5	-1,3	8,4	7,6	-6,8	-5,4
Bismuth Z=3	-1,3	18,0	13,4	-5,4	-6,3
Gallium	-1,7	7,6	13,9	-2,5	1,6
Argent	11,6	72,3	109,6	26,9	210,7
Cuivre Z=1	18,2	18,2	-3,6	41,4	17,8
Cuivre Z=11	18,2	22,8	19,8	-23,2	-25,0
Manganèse	---	101,0	37,2	-74,4	-33,9
Nickel	-35[26]	88,8	36,1	-16,4	-40,5

Tableau III.9

Il ressort de ces valeurs que dans la majorité des cas, le traitement complet du P.T.A. donne de meilleur résultat qu'un traitement local ne tenant pas compte de la dépendance en énergie.

Le bismuth

Les valeurs calculés obtenues (tableau III.9) pour le P.T.A. local surestiment fortement la valeur expérimentale, quelque soit la configuration de paramètre employée (tableau III.7).

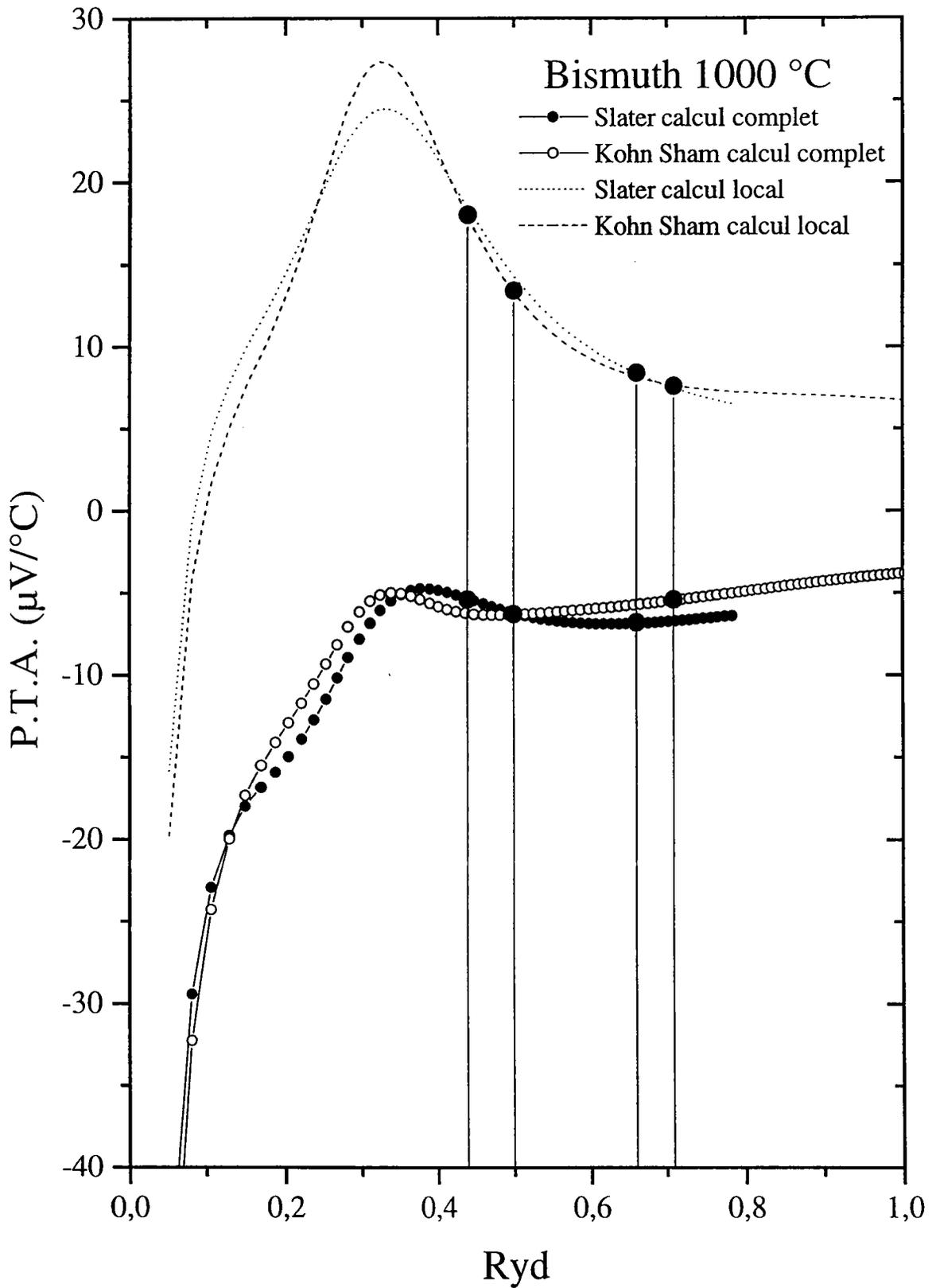


Figure III.18: P.T.A. du bismuth en fonction de l'énergie.

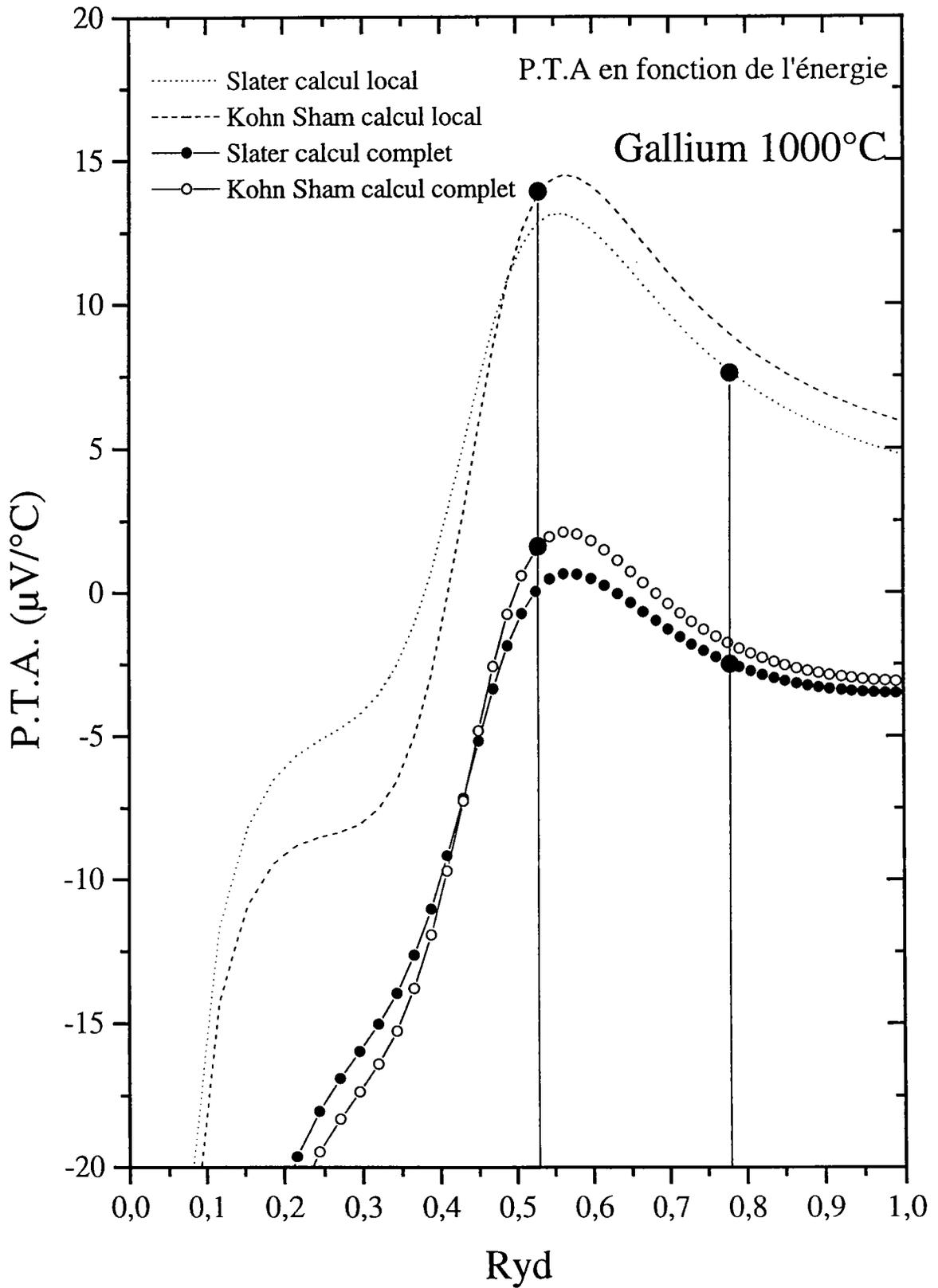


Figure III.19: P.T.A. du gallium en fonction de l'énergie.

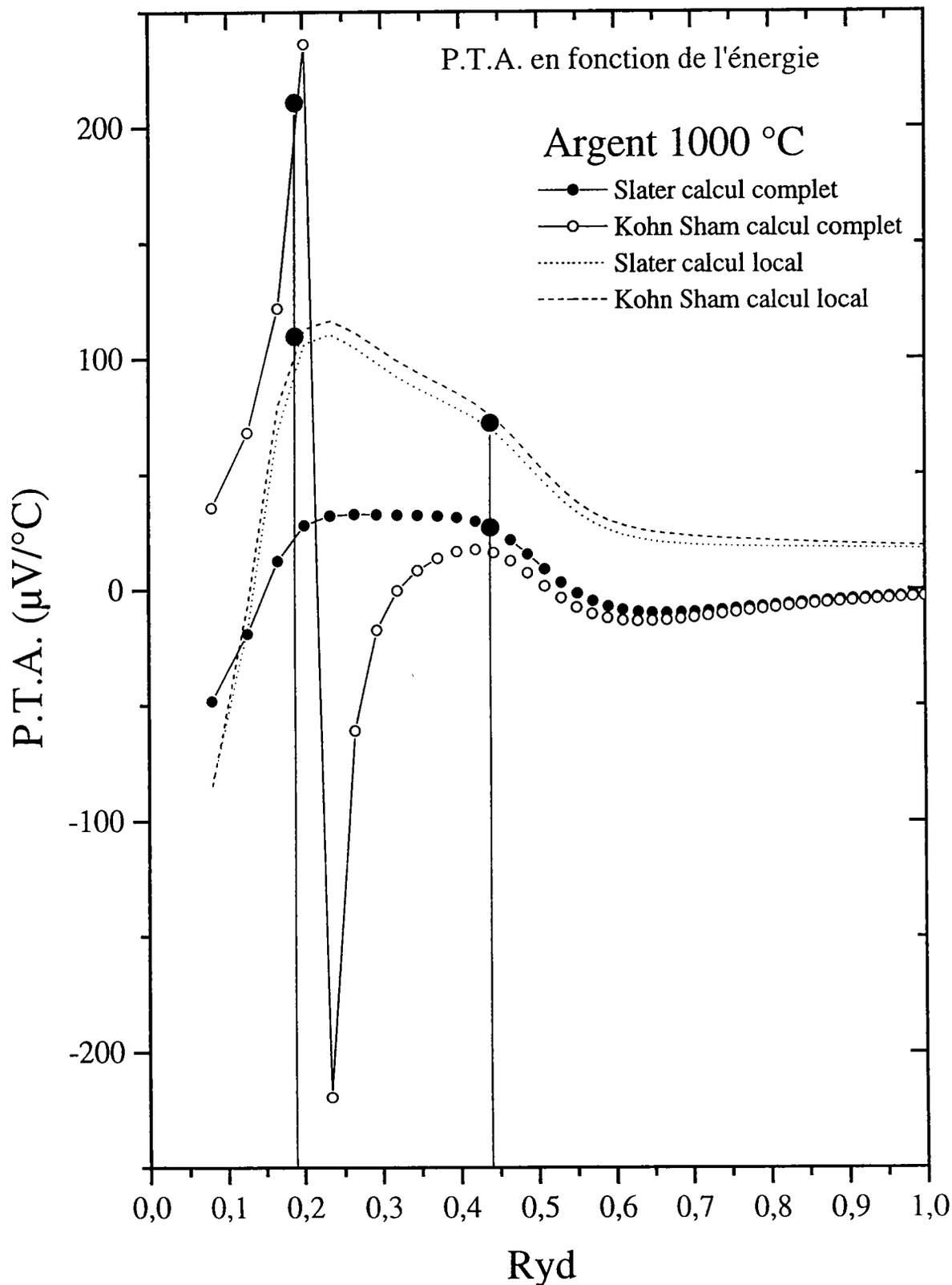


Figure III.20: P.T.A. de l'argent en fonction de l'énergie.

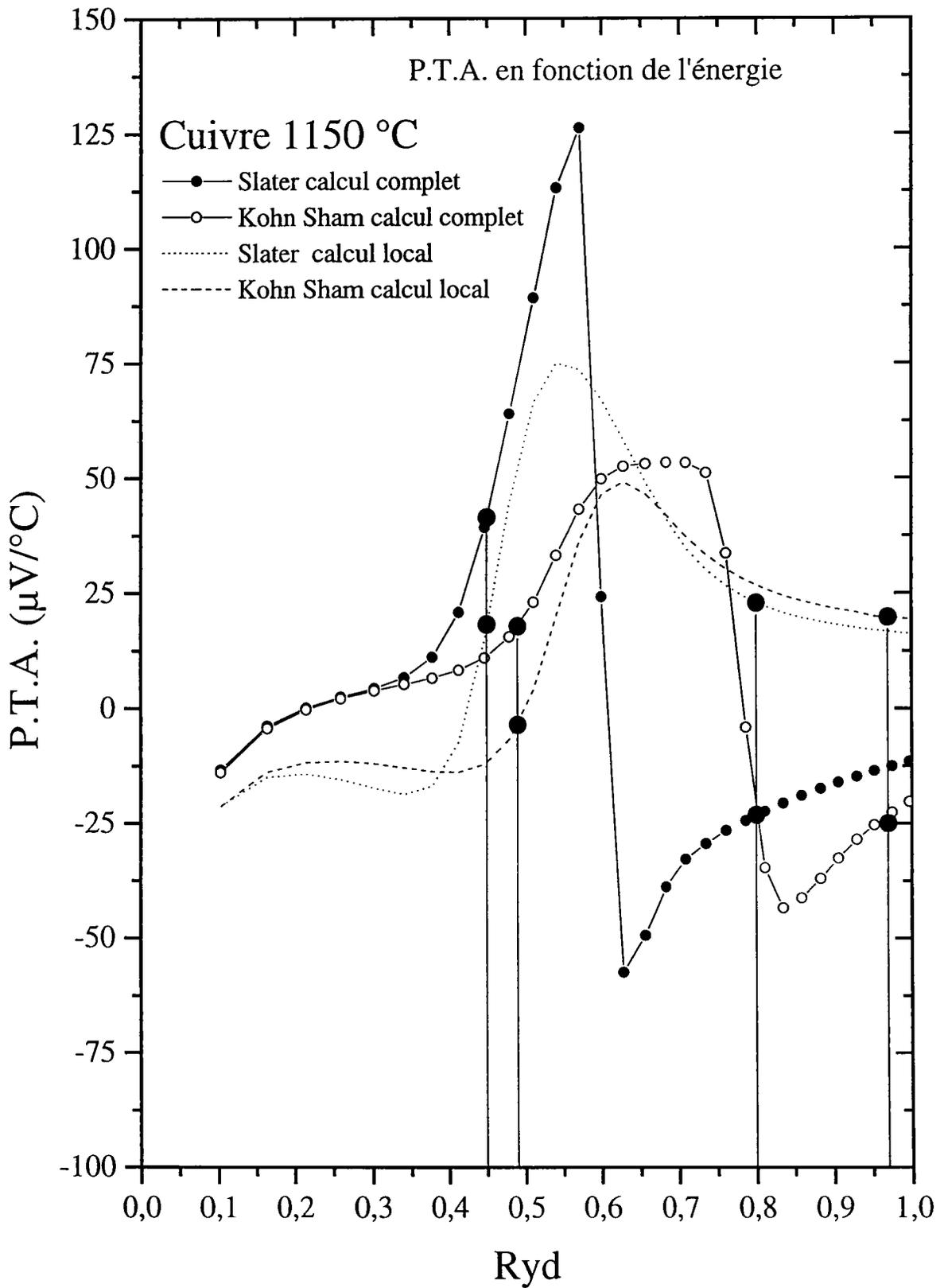


Figure III.21: P.T.A. du cuivre en fonction de l'énergie.

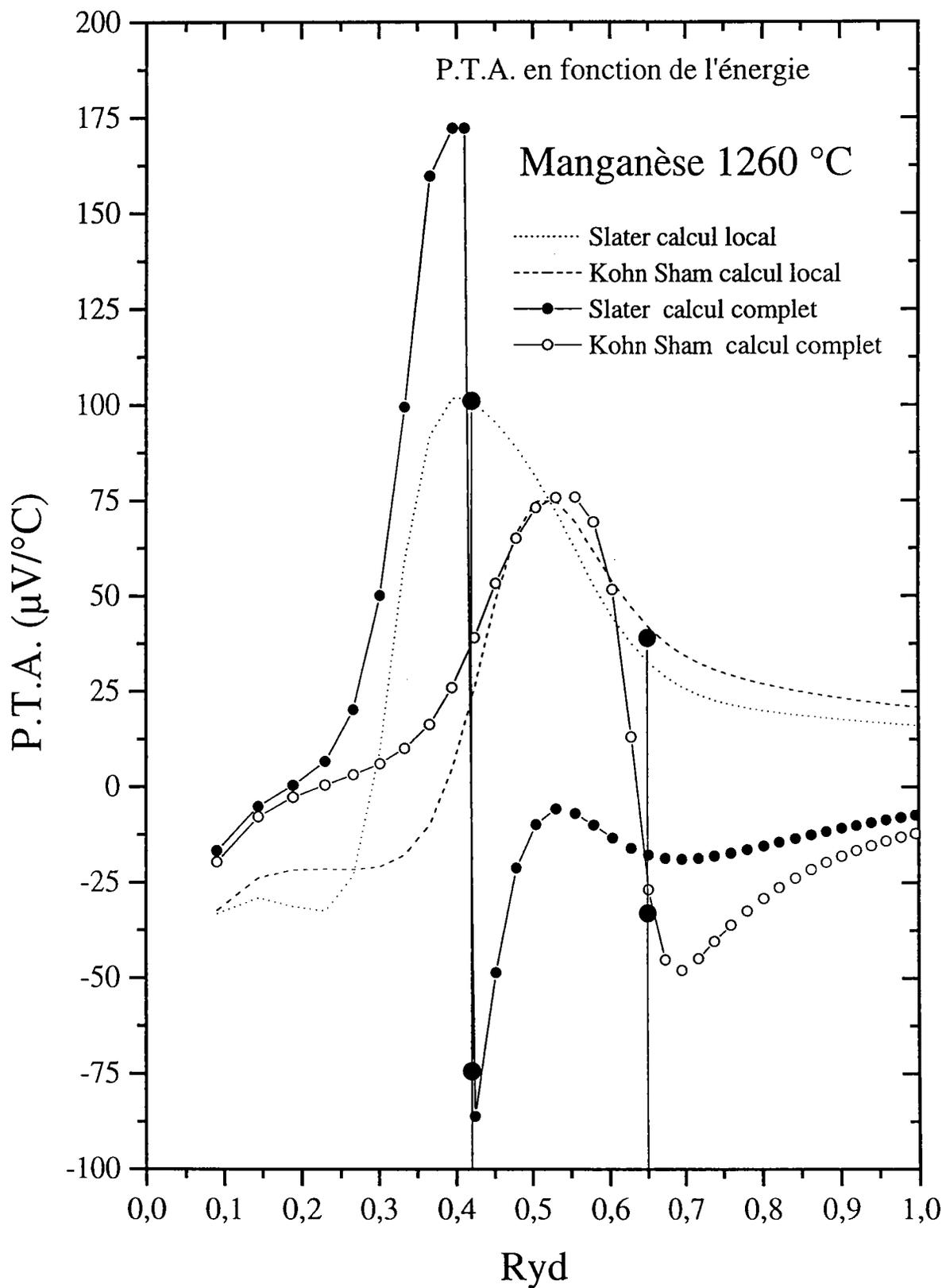


Figure III.22: P.T.A. du manganèse en fonction de l'énergie.

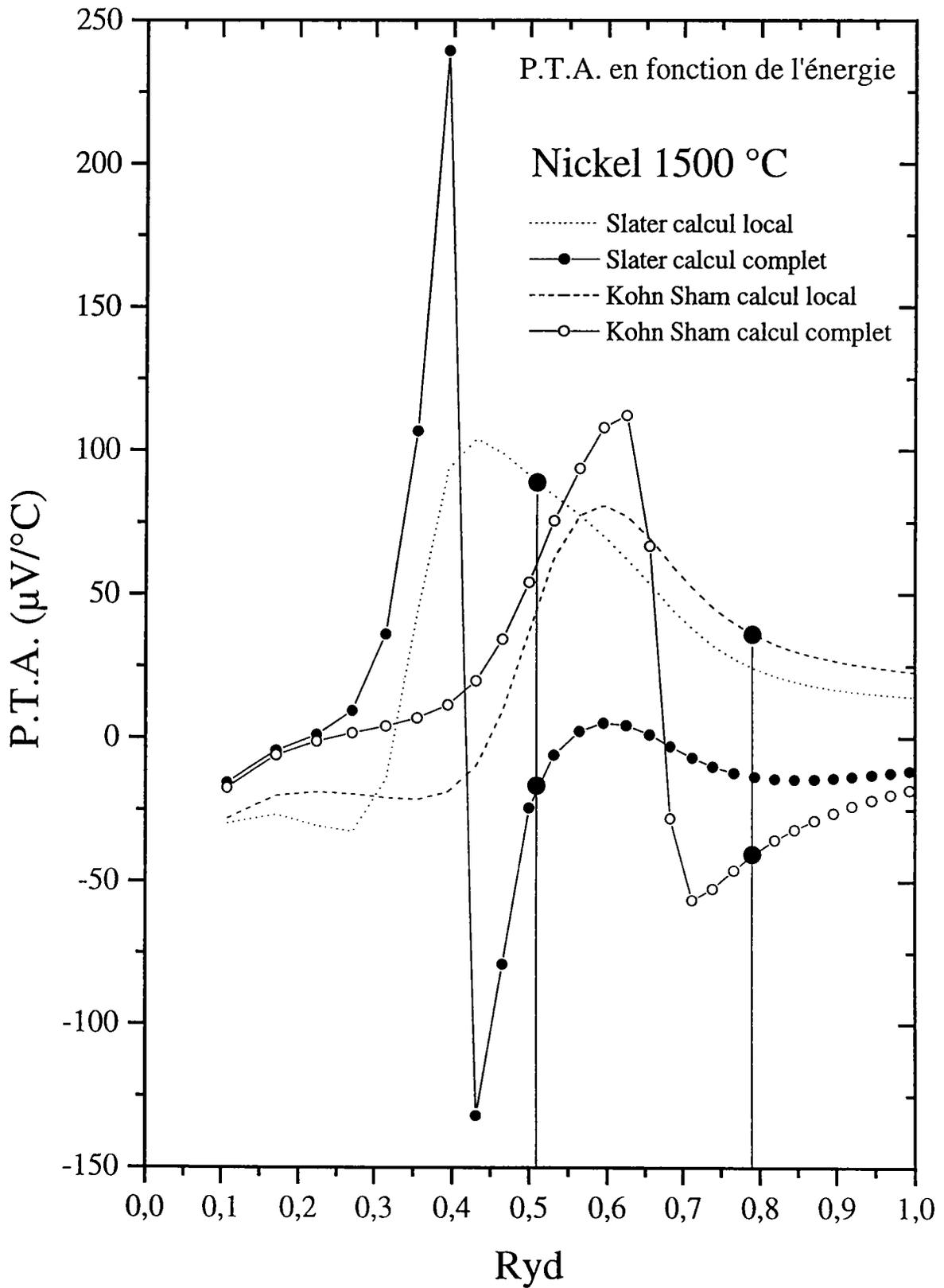


Figure III.23: P.T.A. du nickel en fonction de l'énergie.

Avec un traitement complet du P.T.A., il apparaît que l'ensemble des valeurs calculées sous-estiment le résultat expérimental. Toutefois, l'accord est meilleur. Le signe du P.T.A. calculé correspond à celui de l'expérience. La figure III.18, représentant le P.T.A. en fonction de l'énergie, fait apparaître que quelque soit l'énergie de Fermi à laquelle on se positionne, dans le cas d'un traitement complet du P.T.A., celui-ci reste inférieur à la valeur expérimentale.

Le gallium

Les valeurs calculées indiquées dans le tableau III.9 et reportées sur la figure III.19, laissent apparaître une amélioration importante des résultats lorsqu'on passe d'un traitement local à un traitement complet du P.T.A.. De plus un bon accord est obtenu avec l'expérience en employant le calcul complet du P.T.A. avec l'échange de Slater pour les déphasages (tableau III.9). Le même accord était également obtenu pour la résistivité (tableau III.8). Le modèle employé est dans ce cas capable d'expliquer l'ensemble des propriétés de transport électronique étudiées.

L'argent

Comme pour le bismuth et le gallium, le terme de dépendance en énergie ne peut pas être négligé. Des différences importantes apparaissent suivant que l'on emploie le P.T.A. local ou le traitement complet du P.T.A.. Le calcul complet conduit dans le cas des déphasages de Slater à une meilleure correspondance entre calcul et expérience. Ce n'est pas le cas des résultats obtenus à partir du terme d'échange de Kohn Sham pour les déphasages, car comme on peut le remarquer sur la figure III.20, la position de l'énergie de Fermi se trouve à proximité de la discontinuité provoquée par le passage de l'énergie par la résonance. Il semble donc que comme pour la résistivité, le meilleur comportement est obtenu avec les déphasages de Slater qui ne présente pas de résonance à proximité de l'énergie de Fermi.

Le cuivre

Au regard des valeurs calculées (tableau III.9) et de la courbe de dépendance en énergie (figure III.21), il apparaît tout de suite que l'hypothèse d'Esposito et al [40], c'est à dire une

valence 11 pour le cuivre ne conduit pas à de bons résultats en effectuant le calcul complet du P.T.A.. Dans cette hypothèse, un meilleur accord est obtenu avec un calcul ne prenant pas en compte la dépendance en énergie. On peut, soit remettre en cause l'hypothèse $Z=11$, soit exprimer des doutes sur la dépendance en énergie des déphasages. Pour trancher la question, examinons les résultats obtenus avec une hypothèse $Z=1$. Avec un calcul complet du P.T.A. l'accord avec l'expérience s'améliore. Il est donc possible de dire que l'hypothèse de valence 11 pour le cuivre ne convient pas pour décrire les propriétés de transport électronique. Le meilleur accord avec l'expérience est obtenu avec les déphasages employant le terme d'échange de Kohn Sham et une valence de 1.

Le manganèse

Nous disposons d'aucune valeur expérimentale du pouvoir thermoélectrique absolu du manganèse. Sur la figure III.22, représentant le P.T.A. en fonction de l'énergie, on remarque que les positions de l'énergie de Fermi, avec les termes d'échange de Slater et Kohn Sham et un traitement complet du P.T.A., sont proches de la discontinuité provoquée par la résonance. Tout comme la résistivité, une faible variation de l'énergie de Fermi entraîne une importante modification de la valeur calculée du P.T.A.. Au regard, de la position de l'énergie de Fermi sur les courbes de P.T.A. en fonction de l'énergie, et des résultats calculés présentés dans le tableau III.9, le manganèse aurait un P.T.A. négatif.

Le nickel

Dans le tableau III.9 et sur la figure III.23, il apparaît immédiatement qu'un calcul ne tenant pas compte de la dépendance en énergie est incapable d'expliquer la valeur de $-35 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ du P.T.A. expérimental. Seul un traitement complet du P.T.A. procure des valeurs en meilleur accord avec l'expérience. Il apparaît tout de suite que cela ne peut être expliqué que par la présence de la résonance dans les déphasages η_2 du nickel. Sur la courbe représentant le P.T.A. en fonction de l'énergie, le passage de l'énergie par la résonance crée une variation très rapide du P.T.A. et l'ensemble des valeurs calculées au delà de cette résonance sont plus basses que celles se trouvant avant et en moyenne négatives. Le meilleur accord est obtenu avec les déphasages de Kohn Sham. Toutefois un léger déplacement de l'énergie de Fermi,

obtenue avec le terme d'échange de Slater, vers des énergies plus faibles donnerait un meilleur résultat au niveau du P.T.A., sans trop compromettre l'accord obtenu sur la résistivité. Dans le cas des déphasages de Kohn Sham, ce déplacement devrait s'effectuer vers des énergies plus élevées. Cela améliorerait également le résultat obtenu pour la résistivité.

Conclusion

De nouveaux résultats expérimentaux ont été présentés. Ils ont permis de confirmer certaines mesures antérieures et soulever de nouveaux problèmes du fait de la résolution élevée des résultats obtenus par le dispositif automatisé de mesure du P.T.A. et de la résistivité.

L'interprétation théorique des résultats expérimentaux fait apparaître que seul les déphasages employant le terme d'échange de Slater conduit à des valeurs calculées raisonnablement proches de l'expérience, que ce soit au niveau de la résistivité ou du P.T.A.. Il apparaît qu'au niveau du calcul du P.T.A., seul un traitement complet de celui-ci (dérivée logarithmique de la résistivité par rapport à l'énergie) permet d'expliquer qualitativement la valeur du P.T.A. expérimental et dans certains cas quantitativement.

- [1] Tougas R.: Phys. Chem. Liq.; 2, (1970), 13
- [2] Marwaha A.S.: Adv. Phys. T.16; (1972), 617
- [3] Favier J.J.; Thèse d'état, Grenoble (1977)
- [4] Vinckel J., Benazzi N., Halim H., Gasser J.G., Comera J. et Contamin P.; J. Non Cryst. Solids.; 156-158, (1993),493-497
- [5] Soroos A.; Phys. Rev.; 41, (1932), 516
- [6] Evseev V.A., Glasov V.M., Aivazov; Ind. Lab.; 35, 1, (1969), 51
- [7] Anno L.; mémoire d'ingénieur C.N.A.M., Université de Metz 1985
- [8] Pokorny M., Astrom H.U.; J. Phys. F.: Metal. Phys.; 6, (1974), 4
- [9] Ginter G., Gasser J.G., Kleim R.; Phil. Mag.; 54, (1986),6,543
- [10] Busch G., Tieche Y.; Phys. Kondens. Materie; 1, (1963), 78-104
- [11] Banchila S.N., Filippov L.P.; Teplofiz. Vys. Temp.; 11, (1973), 1166
- [12] Cusack N.E., Kendall P.W., Marwaha A.S.; Phil. Mag.; 7, (1962), 1745
- [13] Marwaha A.S., Cusack N.E.; Physics Letters, 22, (1965), 556
- [14] Bradley C.C.; Phil. Mag.; 7, (1962),1337
- [15] Yatsenko S.P. et Golovin O.P.; Teplofiz. Vys. Temp., 10, (1972), 305
- [16] Rudnitskii A. A., (1956), Thermoelectric properties of noble metals and their alloys, Moscow
- [17] Kurnakov N.S., Nikitinski A.I.; Z. Anorg. Chem.; 88, (1914), 151
- [18] Roll A., Motz M.; Z. Metallk.; 48, (1957), 272
- [19] Regel A.R., Mokrovsky H.P.; Zhur. Tekh. Fiz.; 23, (1953), 2121
- [20] Chaïb C.; Thèse de doctorat, Université de Metz (1987)
- [21] Roberts R.B., Righini F., Compton R.C.; Phil. Mag.; B52, (1985), 114
- [22] Auchet J.; Thèse de doctorat, Université de Metz (1988)
- [23] Cusack N., Kendall P.; Proc. Phys. Soc.; 72, (1958), 898
- [24] Ricker T., Shauman G.; Phys. Kondens. Materie; 5, (1966), 31
- [25] Cusack N., Enderby J.E.; Proc. Phys. Soc.; 75, (1959),395
- [26] Van Zytveld J.B.; Z. Phys. Chem. ; 157, (1988), 759
- [27] Matsuura M., Suzuki K.; (1975),969
- [28] Mayoufi M.; Thèse de doctorat, Université de Metz (1985)
- [29] Soifer L.M., Ismailov V.A., Tep. Vis. Temp.; 12, (1974), 669
- [30] Uemura O., Ikeda S.; Trans. Jap. Inst. Met.; 14, (1973), 351

- [31] Matuyama Y.; Sci. Rep. Tokoku Univ., 16, (1927), 447
- [32] Laubitz M.J.; Can. J. of Phys.; 47, (1969), 2633
- [33] Ozelton M.W., Wilson J.R., Prat J.N.; Rev. Int. hautes températures
- [34] Howe R.A., Enderby J.E.; Phil. Mag.; 16, (1967), 467
- [35] Lander J.J., Phys. Rev.; 74, (1948), 479
- [36] Slater J.C., Wood J.H.; Int. J. of Quantum Chemistry; 4, (1971), 3-34
- [37] Kohn W., Sham L.J.; Phys. Rev.; vol. 140, 4A, (1965), A1133
- [38] Ben Abdellah A.; Thèse de doctorat; Université de Metz (1994)
- [39] Indelkofer G.; Thèse; Universität Basel (1987)
- [40] Esposito E., Ehrenreich H., Gelatt C.D.; Phys. rev. B; 18, (1978), 3913
- [41] Okada J., Ohno S.; J. Phys. Soc. Jpn; 55, (1986), 2, 599
- [42] Lloyd P.; Proc. Phys. Soc.; 90, (1967), 207

Chapitre IV

Résistivité et P.T.A. d'alliages métalliques liquides

Introduction

Notre intérêt s'est porté sur des alliages à base de métaux nobles. Deux types d'alliages ont été étudiés: les alliages de métaux nobles avec des métaux polyvalents (argent-bismuth et argent-gallium) et les alliages de métaux nobles avec un métal de transition (argent-manganèse, cuivre manganèse, cuivre-manganèse-nickel). Pour chaque alliage étudié, les résultats expérimentaux sont décrits, puis comparés aux calculs découlant du modèle théorique exposé au chapitre II.

I) Le P.T.A. de l'alliage argent-bismuth

Le P.T.A. de l'alliage liquide argent-bismuth a été déterminé sur l'ensemble de son diagramme de phase (figure IV.1). Les mesures ont été effectuées du liquidus jusqu'à environ 1000 °C. C'est sur cet alliage que nous avons testé pour la première fois notre dispositif expérimental. C'est pour cette raison qu'une partie des concentrations est encore mesurée manuellement comme cela apparaît clairement sur la figure IV.2, représentant le P.T.A. de l'alliage argent-bismuth d'une concentration de 30 à 100% de bismuth. Sur la figure IV.3 sont regroupées les concentrations de 95 à 70% d'argent.

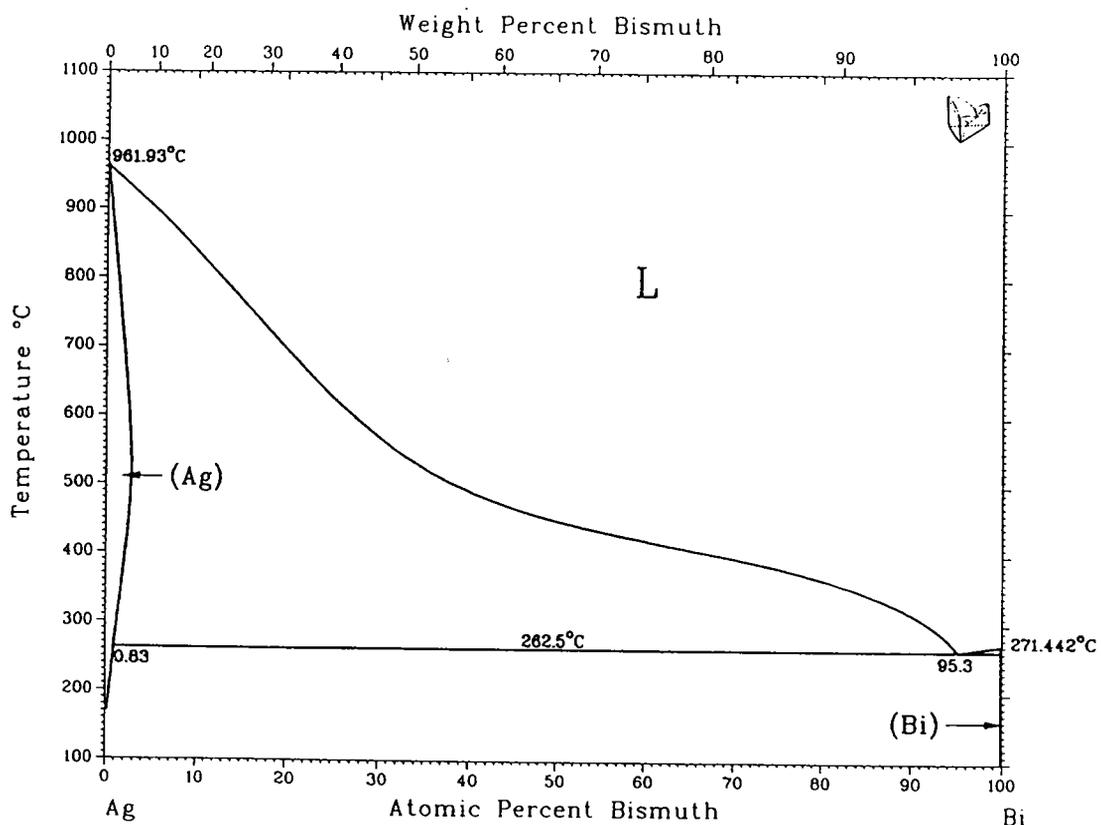


Figure IV.1: Diagramme de phase de l'alliage Ag-Bi [1].

L'ensemble de ces résultats peut se mettre sous la forme de polynômes du second degré dont les coefficients pour chaque concentration sont placés dans le tableau IV.1. Sur ces courbes, on constate que la pente du P.T.A. reste négative sur l'ensemble des concentrations. L'ajout de bismuth dans l'argent pur entraîne une chute rapide du P.T.A. de l'alliage. A 5% de concentration en bismuth le P.T.A. est déjà négatif et est proche de la valeur du bismuth pur.

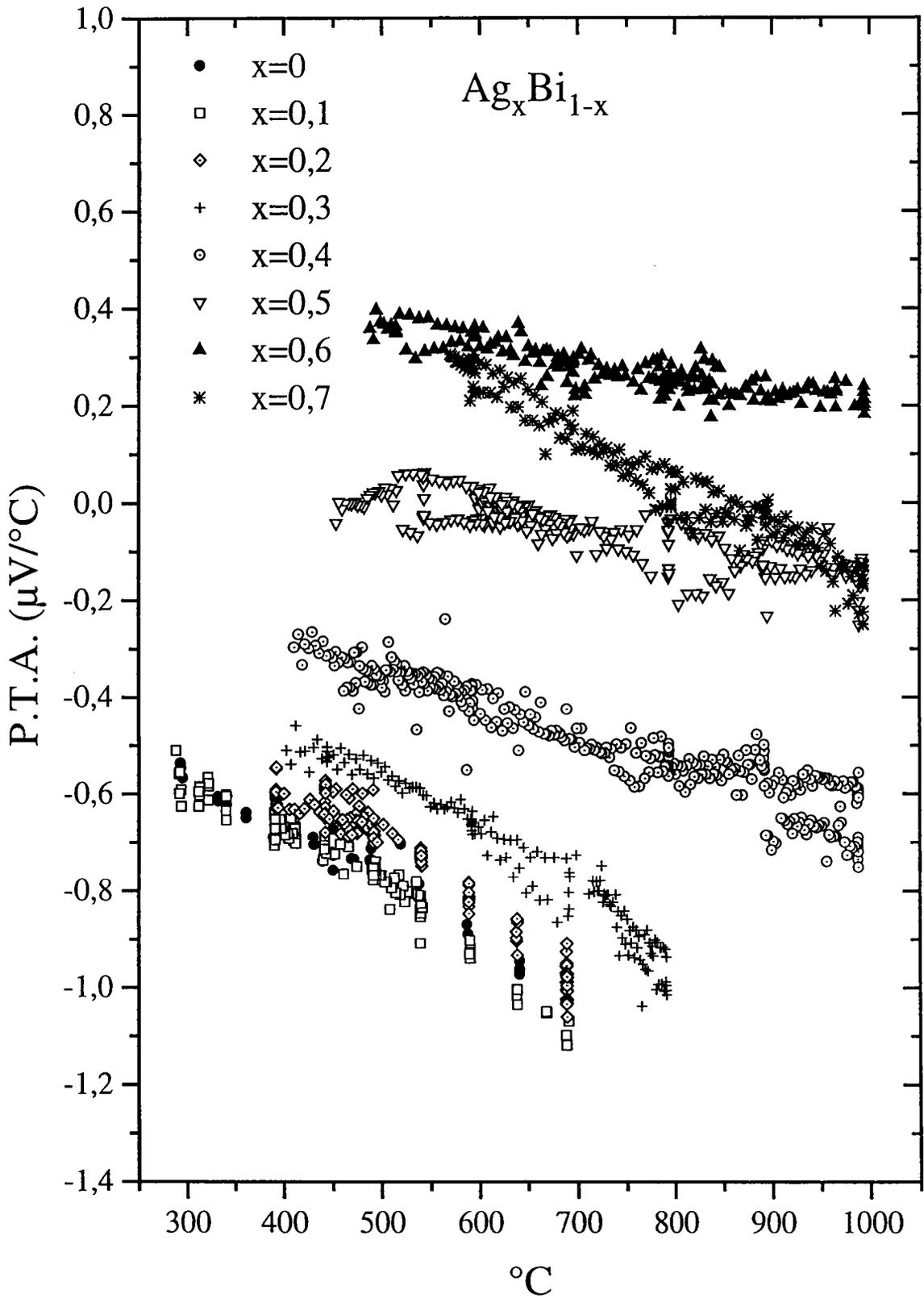


Figure IV.2: P.T.A. de l'alliage liquide argent-bismuth en fonction de la température.

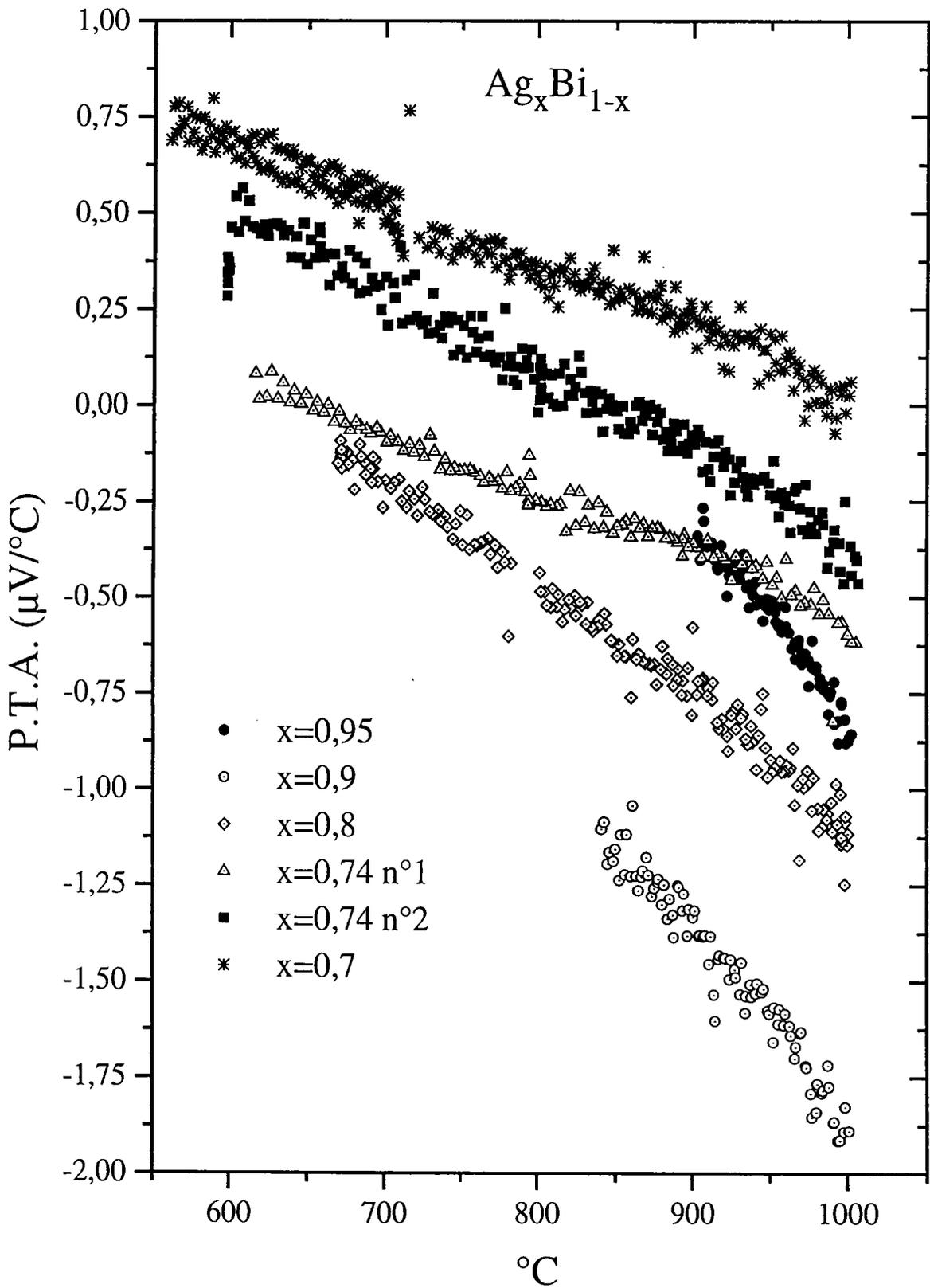


Figure IV.3: P.T.A. de l'alliage argent-bismuth pour des concentrations riches en argent.

$Ag_xBi_{(1-x)}$	a_0	$a_1 \cdot 10^3$	$a_2 \cdot 10^6$
$x=0,95$	-10,315	25,236	-15,746
	-18,476	42,823	-25,190
$x=0,9$	-5,659	13,908	-10,135
$x=0,8$	0,312	0,841	-2,252
$x=0,74$	0,945	$-7,866 \cdot 10^{-2}$	-1,227
	0,649	-0,634	-0,574
$x=0,7$	1,116	-1,658	0,380
	1,577	-1,425	-0,115
$x=0,6$	0,742	-0,948	0,421
$x=0,5$	0,166	-0,272	-0,053
$x=0,4$	0,006	-0,760	0,100
$x=0,3$	-0,595	0,967	-1,807
$x=0,2$	-0,871	1,848	-2,932
$x=0,1$	-0,569	0,485	-1,815
$x=0$	-0,430	-0,229	-0,898

Tableau IV.1: P.T.A. de l'alliage liquide Ag-Bi: $S=a_0 + a_1 T_c + a_2 T_c^2$ ($\mu V/^\circ C$)

La valeur du P.T.A. a chuté de plus de $11 \mu V/^\circ C$ de l'argent pur à 5 % de concentration de bismuth. D'une concentration de 5 à 100 % de bismuth l'ensemble des valeurs du P.T.A. mesuré se situe dans un intervalle compris entre -2 et $0,7 \mu V/^\circ C$. Cela se voit clairement sur les figures IV.4a et b représentant d'une part le P.T.A. en fonction de la concentration sur un isotherme et $20^\circ C$ au dessus de la température de liquidus, d'autre part son coefficient de température. Ces valeurs sont données dans le tableau IV.2 ainsi que les résultats obtenus par Matsuura et Takeuchi [2] sur ce même alliage à l'isotherme $980^\circ C$. Les mesures de Matsuura et Takeuchi ne sont disponibles qu'à $980^\circ C$ et sont reprises de leur graphe. En comparant leurs résultats aux nôtres, il apparaît une importante différence dans le comportement de l'alliage pour des concentrations de 10 à 70 % de bismuth. Notre isotherme, après avoir décri jusqu'à la valeur minimale de $-1,9 \mu V/^\circ C$ à une concentration de 10 % de bismuth remonte jusqu'à environ $0,2 \mu V/^\circ C$ à 40 % de bismuth pour décroître vers la valeur du bismuth pur.

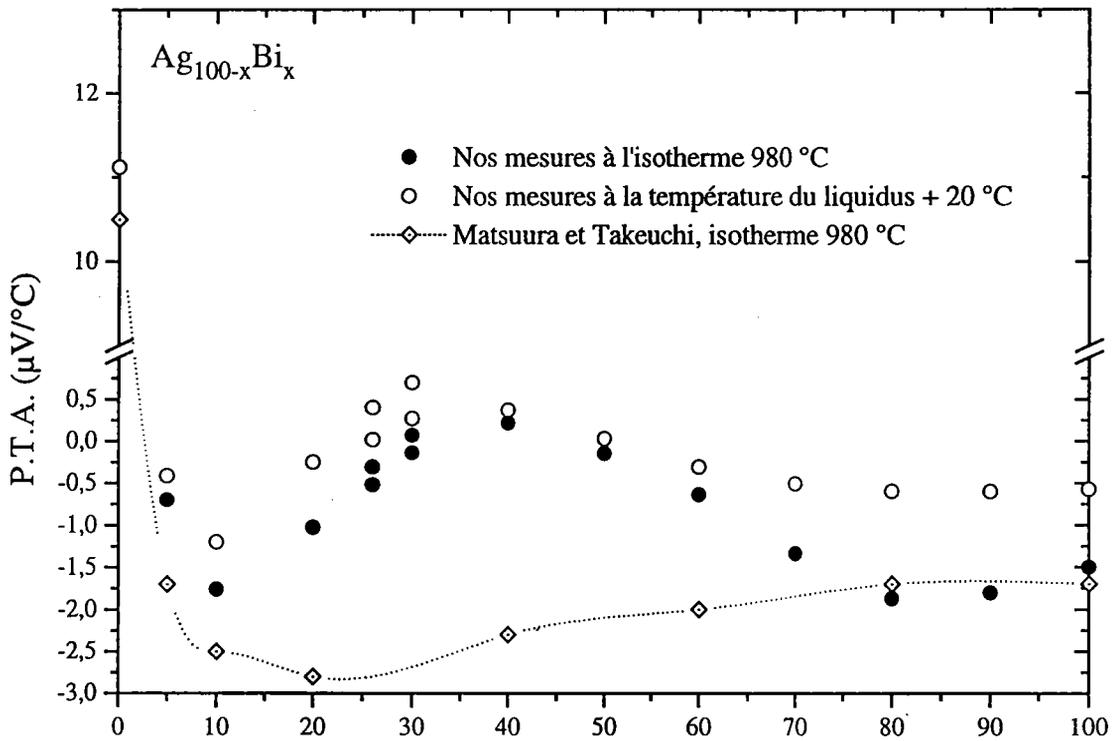


Figure IV.4a: P.T.A. de l'alliage argent-bismuth en fonction de la concentration.

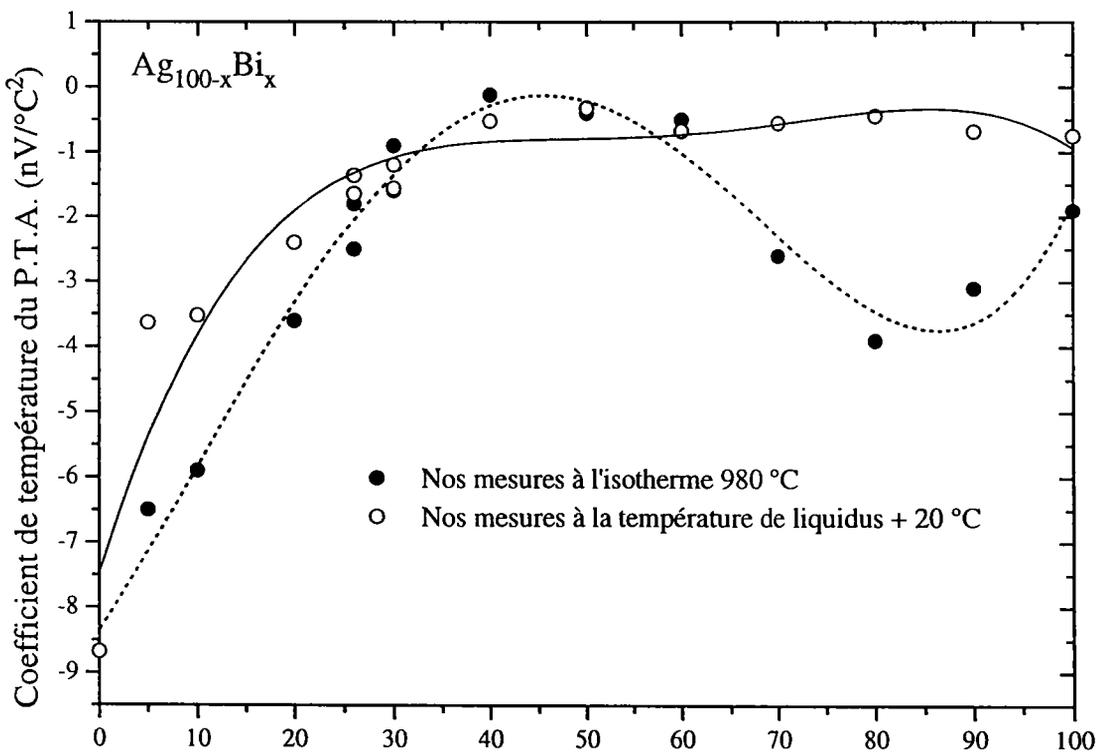


Figure IV.4b: Coefficient de température du P.T.A. en fonction de la concentration.

$Ag_xBi_{(1-x)}$	Matsuura et Takeuchi	P.T.A. à 980 °C $\mu V/^\circ C$	C.T. à 980 °C $nV/^\circ C^2$	P.T.A. au $T_l + 20 \text{ }^\circ C$ $\mu V/^\circ C$	C.T. à $T_l + 20 \text{ }^\circ C$ $nV/^\circ C^2$
x=1	10,5	11,1	-8,7	11,1	-8,7
x=0,95	-1,7	-0,7	-6,5	-0,4	-3,6
x=0,9	-2,5	-1,8	-5,9	-1,2	-3,5
x=0,8	-2,8	-1,0	-3,6	-0,2	-2,4
x=0,74	–	-0,3 -0,5	-2,5 -1,8	0,4 0,0	-1,6 -1,4
x=0,7	–	-0,1 0,1	-0,9 -1,6	0,3 0,7	-1,2 -1,6
x=0,6	-2,3	0,2	-0,1	0,4	-0,5
x=0,5	–	-0,1	-0,4	0,0	-0,3
x=0,4	-2,0	-0,6	-0,6	-0,3	-0,7
x=0,3	–	-1,3	-2,6	-0,5	-0,5
x=0,2	-1,7	-1,9	-3,9	-0,6	-0,4
x=0,1	–	-1,8	-3,1	-0,6	-0,7
x=0	-1,7	-1,5	-1,9	-0,6	-0,7

Tableau IV.2: T_l : température de liquidus; C.T.: Coefficient de Température du P.T.A..

Par contre les mesures de Matsuura et Takeuchi [2] décroissent rapidement jusqu'à une valeur de $-2,8 \mu V/^\circ C$ à une concentration de 20 % en bismuth pour remonter régulièrement vers la valeur du bismuth pur de $-1,7 \mu V/^\circ C$. L'explication de cette différence réside peut être dans la méthode de mesure employée par Matsuura et Takeuchi [2]. Ceux ci ont opté pour une technique de grand ΔT qui est plus adaptée à une mesure dans le solide que dans le liquide. Par son comportement en concentration, l'alliage argent-bismuth rejoint les alliages argent-antimoine et cuivre-antimoine publiés par Matsuura et Suzuki [3]. Ils présentent exactement la même tendance que l'alliage Ag-Bi que nous avons mesuré, et celle-ci est encore plus marquée. Cela paraît assez logique car l'antimoine et le bismuth sont situés dans la même colonne du tableau de Mendéleev et l'un au dessus de l'autre. Ils ont donc exactement le

même nombre d'électron de valence et le même type de configuration électronique terminale (Sb: $5s^25p^3$; Bi: $6s^26p^3$).

Au niveau du coefficient de température, on remarque que pour une concentration de 20 à 100 % de bismuth, la valeur oscille autour de celle du bismuth pur. Comme pour le P.T.A., il semble y avoir conflit entre la tendance du bismuth qui est d'avoir un coefficient de température faiblement négatif et la tendance de l'argent d'avoir un coefficient beaucoup plus bas. Si l'on regarde l'évolution du P.T.A. et de son coefficient de température au voisinage du liquidus, il apparaît clairement que d'une concentration de 20 à 100 % de bismuth les valeurs expérimentales de l'alliage s'éloignent très peu de celle du bismuth pur.

Interprétation théorique

Sur la figure IV.5 est représenté l'ensemble de nos calculs de P.T.A. en fonction de la concentration à l'isotherme de 980 °C ainsi que les résultats expérimentaux correspondants. Sur les calculs deux tendances se distinguent immédiatement, l'une liée à l'emploi de l'énergie d'échange avec le paramètre de Slater, l'autre celle correspondant à Kohn et Sham.

Considérons les résultats obtenus avec les déphasages calculés à partir de l'énergie d'échange de Slater. Il y a peu de différence entre les calculs obtenus avec une valence 5 ou 3 pour le bismuth. L'ensemble des calculs dans l'alliage suit la tendance des valeurs expérimentales de Matsuura et Takeuchi [2] et non les nôtres. Les courbes tenant compte d'un traitement complet du P.T.A. (Bi3 Slater complet et Bi5 Slater complet) sont très proches des résultats expérimentaux. Dans l'alliage, ils se trouvent légèrement en dessous des valeurs expérimentales. La courbe passant au plus près des résultats expérimentaux (notée Bi3 Slater complet) est obtenue en traitant le bismuth comme un trivalent. Par contre les résultats provenant d'un calcul employant le paramètre thermoélectrique réduit surestiment les valeurs expérimentales et sont tous positifs. Au regard de ces résultats le terme de dépendance en énergie du paramètre thermoélectrique ($\beta/2$) est prépondérant ($|\beta/2| \gg |3-2\alpha|$).

En considérant maintenant les calculs obtenus avec les déphasages utilisant l'énergie d'échange avec le paramètre de Kohn et Sham, il apparaît du côté riche en argent une différence par rapport à l'expérience encore plus importante. Les calculs effectués à partir d'un traitement complet du P.T.A. font apparaître une grande variation du P.T.A. entre 0 et 20 % de concentration en bismuth.

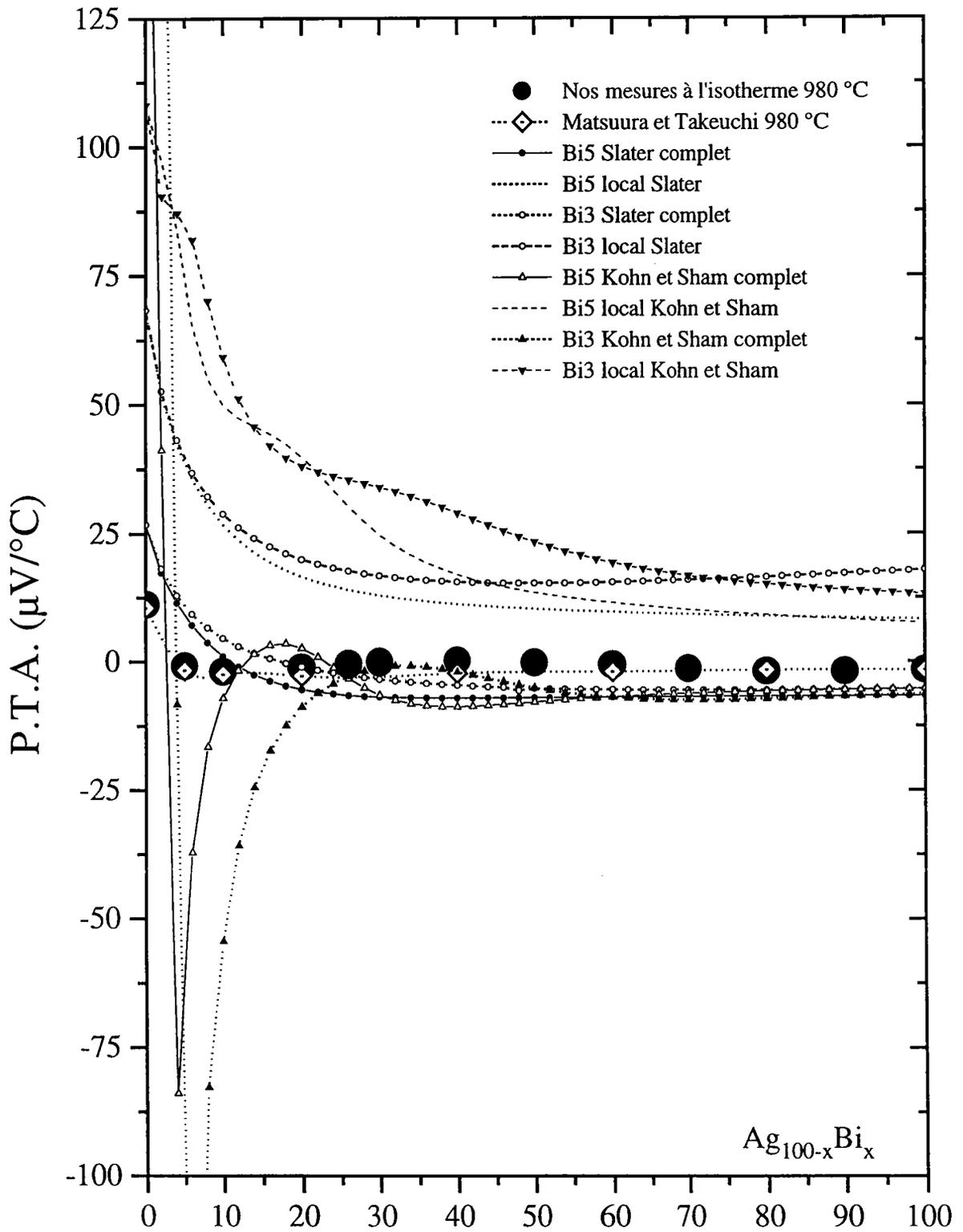


Figure IV.5: P.T.A. en fonction de la concentration, théorie et expérience.

Il passe brutalement d'une valeur de plus de $200 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ à 5 % de concentration de bismuth à une valeur inférieure à $-100 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ à une concentration de 10 % de bismuth. L'origine de ce phénomène est aisément localisable. Il faut se rappeler que dans le cas considéré, l'énergie de Fermi ($E_F=0,19$ Ryd, tableau III.7) de l'argent se situe avant la résonance provoquée par la proximité des électrons d. Le bismuth a lui une énergie de Fermi de 0,50 ou 0,71 Rydberg suivant la valence considérée. Or avec la convention adoptée pour les alliages (Chapitre II), la valence de l'alliage correspond à la combinaison linéaire de la valence des corps purs. Cela revient à faire évoluer la valence dans l'alliage de $Z=1$ pour l'argent à $Z=3$ ou 5 pour le bismuth. Il en est donc de même pour l'énergie de Fermi qui évolue donc de 0,19 à 0,50 ou 0,71 Rydberg. Donc celle-ci passe par la résonance et ainsi perturbe fortement les calculs. On ne tient compte que des déphasages des corps purs.

Les courbes représentant le P.T.A. local (Bi5 local Kohn Sham et Bi3 local Kohn Sham) ne présentent pas ces perturbations. Si l'on ne tient pas compte des perturbations occasionnées par le passage par la résonance, c'est à dire des résultats calculés compris entre 0 et 20 % de concentration en bismuth, les courbes correspondantes sont aussi proches de l'expérience que celles obtenues avec le terme d'échange de Slater.

La courbe passant au plus près de l'expérience pour l'ensemble des concentrations est obtenue avec un traitement complet du P.T.A., employant le terme d'échange de Slater pour les déphasages et utilisant une valence de 3 pour le bismuth (Bi3 Slater complet).

II) L'alliage argent-gallium

Après avoir présentés les résultats obtenus sur un alliage métal noble-métal polyvalent lourd (Ag-Bi), nous abordons l'étude d'un alliage métal noble-métal polyvalent léger (Ag-Ga). Les mesures de résistivité et de P.T.A. ont été effectuées sur tout le diagramme de phase (figure IV.6) du liquidus jusqu'à une température de 1000 °C. A notre connaissance aucune mesure du pouvoir thermoélectrique de cet alliage liquide n'a été faite à ce jour. La résistivité a déjà été mesurée par Yatsenko et Kononenko [4] et n'est disponible que sur un diagramme en concentration à l'isotherme 1027 °C et à 10 °C au dessus de la température de liquidus.

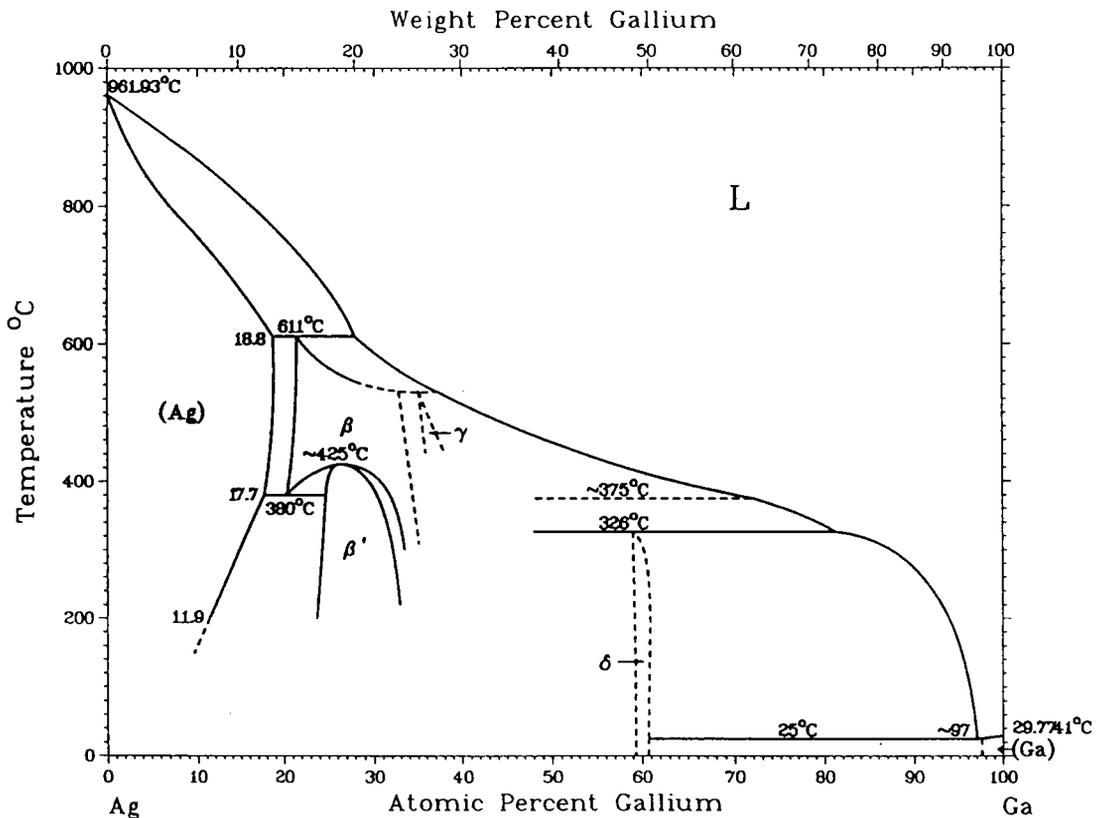


Figure IV.6: Diagramme de phase de l'alliage binaire Ag-Ga.

1) la résistivité de l'alliage Ag-Ga

Sur la figure IV.7, sont représentés les résultats de la résistivité en fonction de la température pour l'ensemble des concentrations mesurées. Ces différentes courbes peuvent se mettre sous la forme de polynômes dont les coefficients pour chaque concentration sont placés dans le tableau IV.3. Le résultat de la résistivité est obtenu en $\mu\Omega\cdot\text{cm}$.

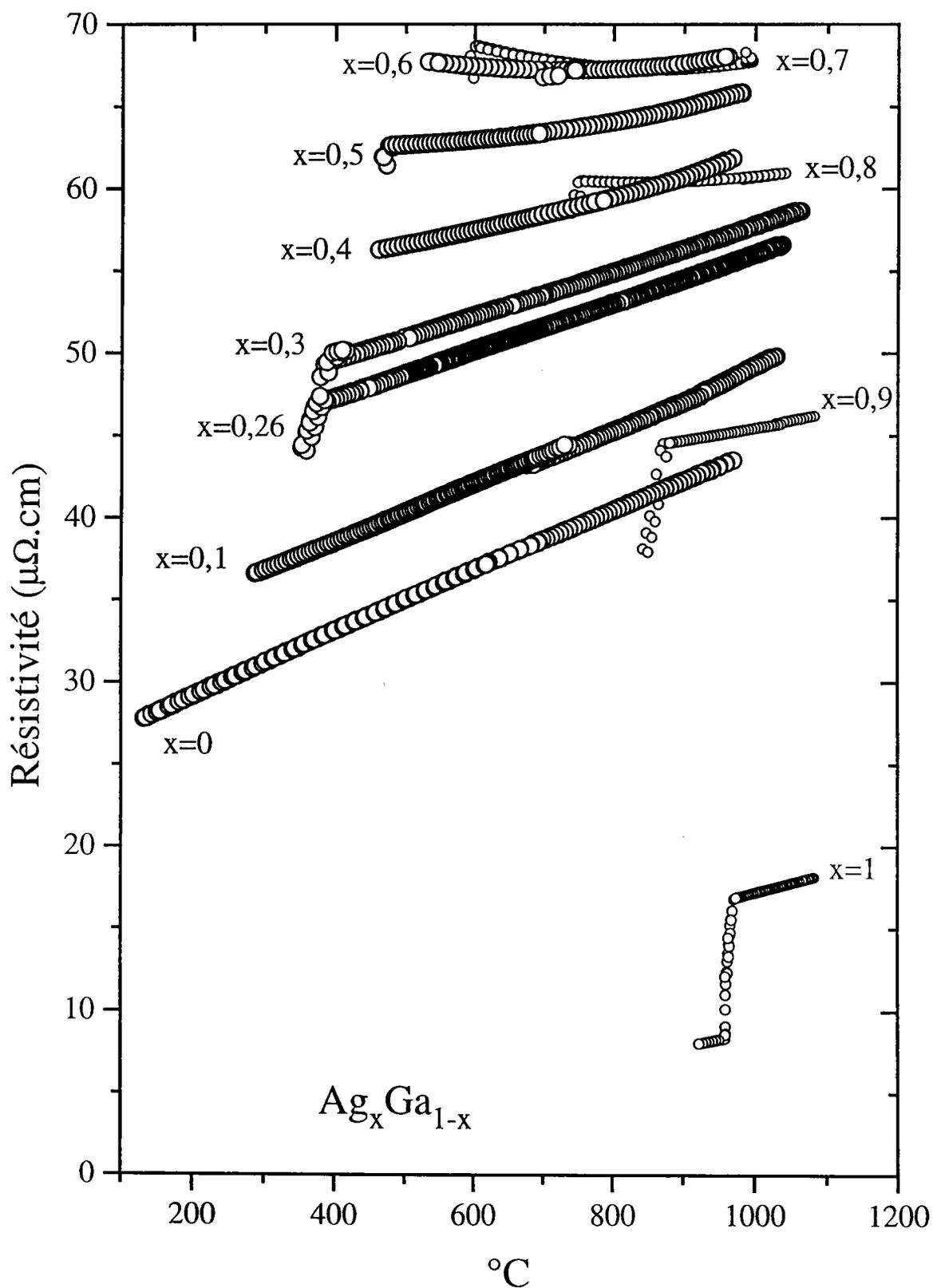


Figure IV.7: Résistivité de l'alliage argent-gallium en fonction de la température.

$Ag_x Ga_{(1-x)}$	a_0	$a_1 \cdot 10^3$	$a_2 \cdot 10^6$
x=1	6,969	8,993	1,221
x=0,9	46,852	-11,158	9,758
x=0,8	69,684	-22,209	13,297
x=0,7	84,155	-39,541	23,173
x=0,6	74,843	-21,029	14,475
x=0,5	64,527	-8,825	10,364
x=0,4	54,866 58,556 53,272	-0,365 -6,467 5,502	7,752 10,085 3,350
x=0,3	44,894	11,197	1,678
x=0,26	41,844	13,279	0,894
x=0,1	31,607 33,270	16,961 12,460	0,742 3,340
x=0	25,065	20,84	-1,97

Tableau IV.3: Résistivité de l'alliage liquide Ag-Ga: $\rho = a_0 + a_1 T_c + a_2 T_c^2$. ($\mu\Omega \cdot cm$)

Il est possible de remarquer que pour des concentrations en gallium comprises entre 60 et 80 % la dépendance en température de la résistivité s'écarte de façon importante d'un comportement linéaire. Pour des valeurs proches du liquidus, il est même possible d'obtenir une pente négative avec la température donc un coefficient de température négatif. Dans le tableau IV.4 et sur les figures IV.8a et b, sont regroupées les valeurs de l'isotherme 1000 °C et les résultats, obtenus le long de la température de liquidus + 20 °C, de la résistivité (ρ) en fonction de la concentration ainsi que le coefficient de température (C.T.) correspondant. Les valeurs reprises des courbes de Yatsenko et Kononenko [4] y sont également représentées. Il apparaît que leurs valeurs de résistivité sont proches des nôtres, seul des fluctuations et des différences importantes apparaissent entre 20 et 50 % de concentration en gallium. Sur la courbe représentant le coefficient de température en fonction de la concentration à l'isotherme 1000 °C, il se révèle que partant de l'argent, celui ci commence par décroître jusqu'à une concentration de 20 % en gallium puis augmente selon un

comportement linéaire jusqu'à 90 % de concentration en Ga pour chuter finalement sur la valeur du gallium pur.

Ag_xGa_{1-x}	ρ 1000°C	C.T. 1000 °C	ρ T_l+20 °C	C.T. T_l+20 °C	ρ_{1027} Yatsenko	$\rho (T_l+10)$ Yatsenko
x=1	17,2	11,4	16,9	11,4	21,3	21,3
x=0,9	45,4	8,4	44,6	6,2	45,0	48,6
x=0,8	60,8	4,4	60,4	-1,5	58,7	63,1
x=0,7	67,8	6,8	68,8	-11,7	60,7	66,9
x=0,6	68,3	7,9	67,7	-5,4	66,3	70,7
x=0,5	66,1	11,9	62,7	1,1	62,7	62,7
x=0,4	62,2	13,7	56,7	5,8	60,0	55,7
x=0,3	57,8	14,5	49,6	12,5	56,0	50,0
x=0,26	56,0	15,1	47,0	13,9	–	–
x=0,2	–	–	–	–	54,3	46,3
x=0,1	49,2	18,8	37,0	15,8	51,3	40,0
x=0	43,9	16,9	26,1	20,6	48,3	26,3

Tableau IV.4: C.T.: coefficient de température ($n\Omega.cm/^\circ C$); T_l : température de liquidus.

L'évolution du coefficient de température le long du liquidus révèle parfaitement le passage à un coefficient négatif entre 20 et 50 % de concentration en gallium. L'analyse des courbes de Yatsenko et Kononenko [4] montre que le coefficient de température est négatif déjà à partir d'une concentration de 10 % en Ga jusqu'à 50 % et de plus semble beaucoup plus négatif. Le minimum est obtenu sur nos mesures pour une concentration de 30 % de gallium correspondant à un maximum de la résistivité..

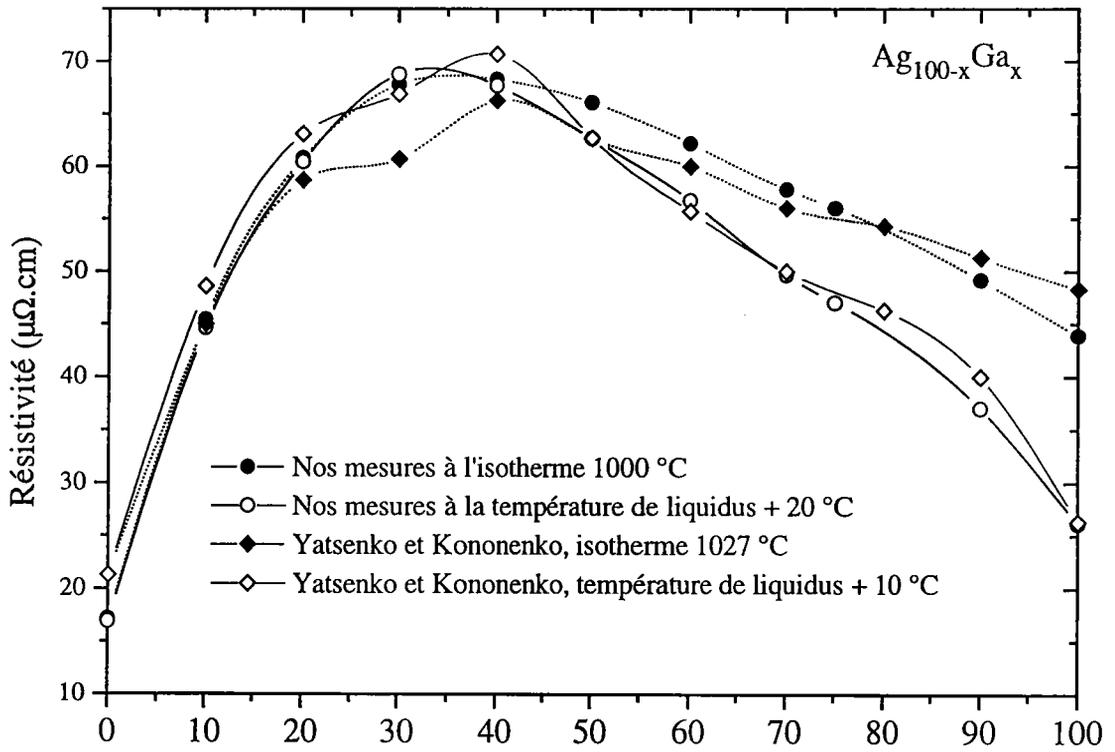


Figure IV.8a: Résistivité de l'alliage argent-gallium en fonction de la concentration.

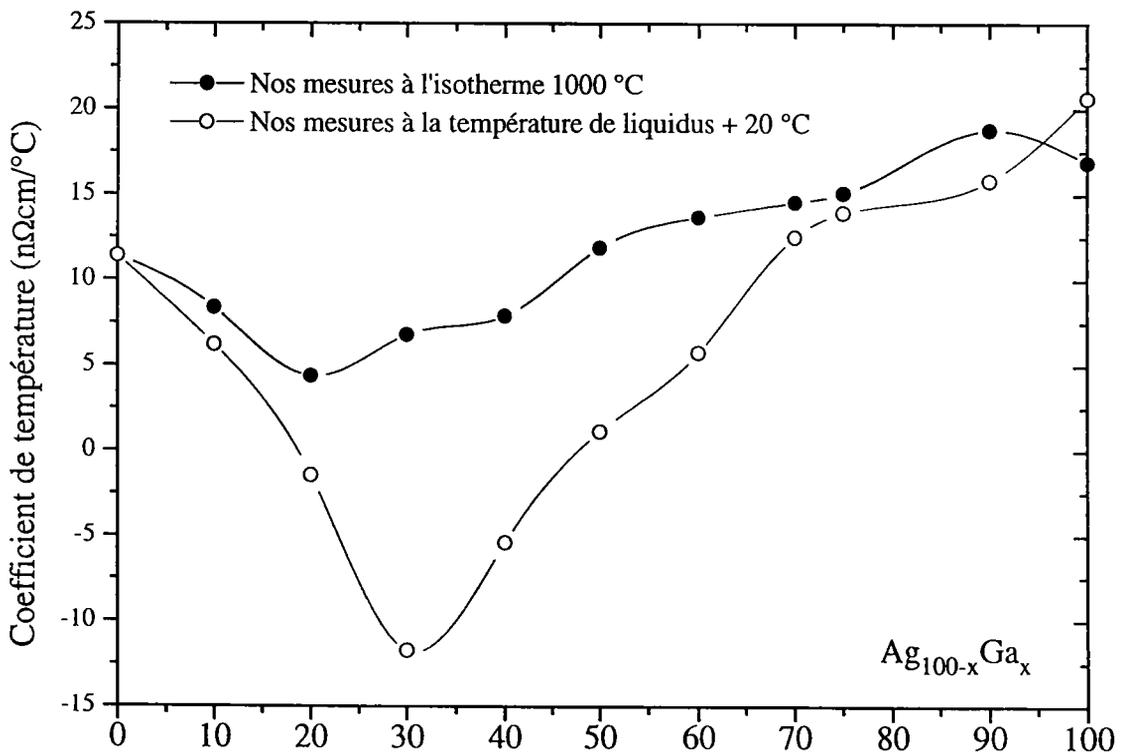


Figure IV.8b: Coefficient de température de la résistivité en fonction de la concentration.

2) Le pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Ag-Ga

Sur la figure IV.9, sont représentés les résultats obtenus à différentes concentrations en fonction de la température. Ceux ci peuvent se mettre sous la forme de polynômes dont les coefficients sont donnés dans le tableau IV.5.

$\text{Ag}_x\text{Ga}_{1-x}$	a_0	$a_1 \cdot 10^3$	$a_2 \cdot 10^6$
x=0,9	4,133	10,464	-8,144
x=0,8	1,104	12,984	-9,060
x=0,7	1,186	5,872	-3,910
x=0,6	-0,098	4,184	-2,608
x=0,5	-0,371	2,260	1,853
x=0,4	-0,464	1,825	-1,807
x=0,3	-0,369	1,777	-2,359
x=0,26	0,488	-0,737	-0,844
x=0,1	-0,0096	-0,367	-1,103

Tableau IV.5: P.T.A. de l'alliage liquide Ag-Ga: $S = a_0 + a_1 T_c + a_2 T_c^2$. ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)

Sur cette figure, il apparaît que le P.T.A. décroît assez rapidement de la valeur de l'argent pur vers celle du gallium. Il devient négatif beaucoup plus tardivement que l'argent-bismuth à partir de 60 % de concentration en gallium. Cela est mieux représenté par les figures IV.10a et b, sur lesquels se trouvent l'isotherme 1000 °C du P.T.A. fonction de la concentration ainsi que le comportement au niveau de la température de liquidus et les coefficients de température correspondants. Dans le tableau IV.6, sont reportées les valeurs numériques de ces courbes. La pente (coefficient de température) est négative pour les deux corps purs. Or en partant de l'argent et en rajoutant du gallium, cette pente au voisinage de la température de liquidus commence par augmenter rapidement et devenir positive pour des concentrations de 30 % à 60 % de gallium. Le maximum est atteint à une concentration de 30 à 40 % de gallium. Ensuite la valeur diminue pour tendre vers la valeur négative du gallium.

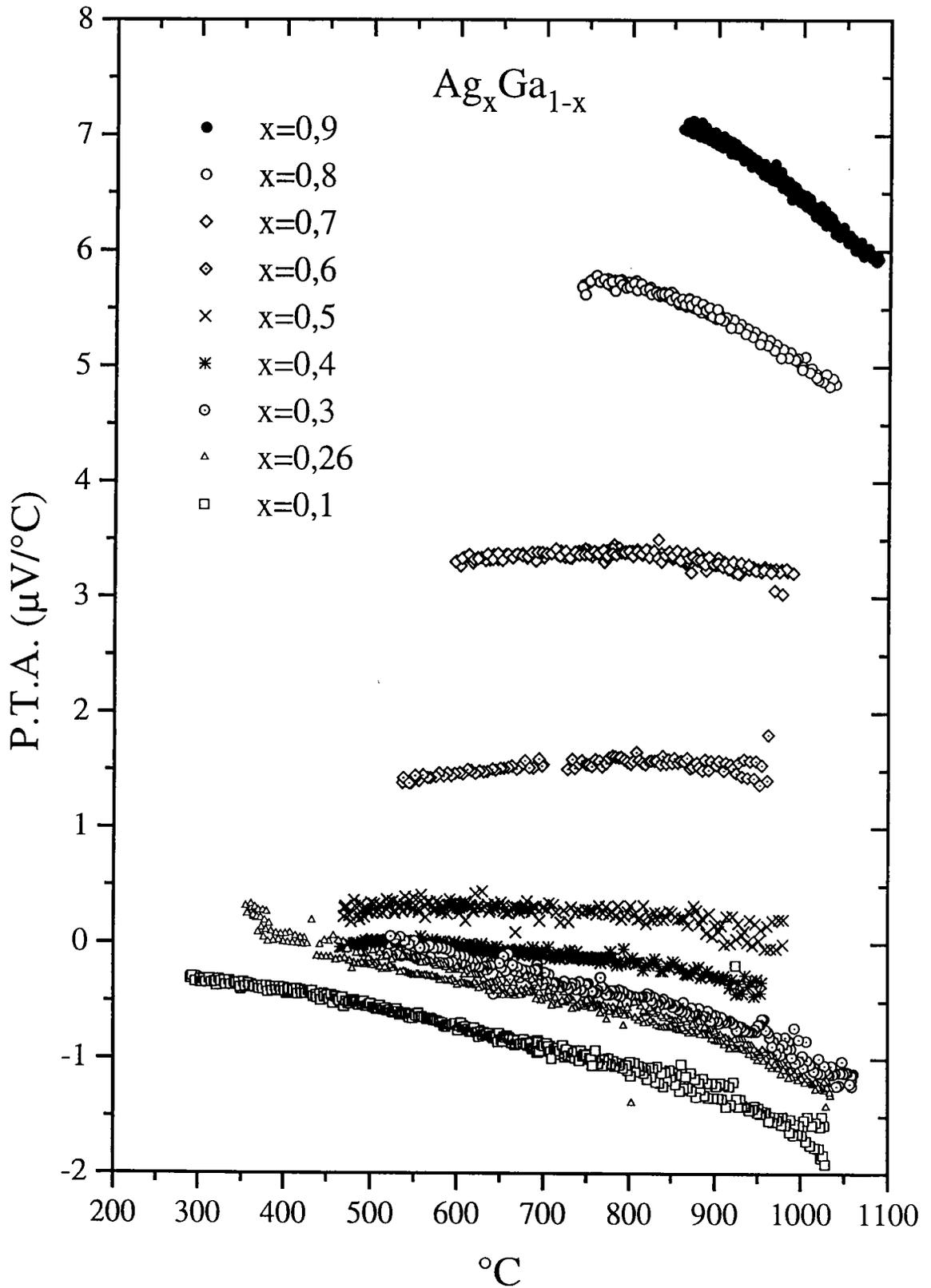


Figure IV. 9: P.T.A. de l'alliage argent-gallium en fonction de la température.

Il est à rappeler ici que cette zone correspondait sur le coefficient de température de la résistivité à un minimum négatif. Il peut y avoir corrélation entre ces deux phénomènes.

Ag_xGa_{1-x}	P.T.A. 1000 °C	C.T. 1000 °C	P.T.A. $T_1 + 20^\circ C$	C.T. $T_1 + 20^\circ C$
x=1	11,1	-8,7	11,1	-8,7
x=0,9	6,4	-5,8	7,0	-4,0
x=0,8	5,0	-5,1	5,7	-1,1
x=0,7	3,15	-1,9	3,3	1,2
x=0,6	1,4	-1,0	1,4	1,4
x=0,5	0,0	-1,4	0,3	0,5
x=0,4	-0,5	-1,8	-0,0	0,2
x=0,3	-0,9	-2,9	-0,0	-0,1
x=0,26	-1,1	-2,4	0,1	-1,4
x=0,1	-1,6	-2,6	-0,3	-1,0
x=0	-1,7	-2,7	-0,2 (200 °C)	-0,9 (200 °C)

Tableau IV.6: P.T.A. en $\mu V/^\circ C$; C.T.: Coefficient de température en $nV/^\circ C^2$;
 T_1 : température de liquidus.

En considérant l'isotherme de 1000 °C, la valeur du coefficient de température reste toujours négative et suit tout de même un comportement identique au précédent.

En conclusion que se soit pour la résistivité, son coefficient de température, le P.T.A. ou son coefficient de température l'alliage argent-gallium présente au voisinage d'une concentration de 30 à 40 % de gallium un point remarquable. Pour toutes ces caractéristiques il change de comportement. Ce serait la zone où l'on passe d'une influence majoritaire de l'argent à une influence majoritaire des caractéristiques du gallium.

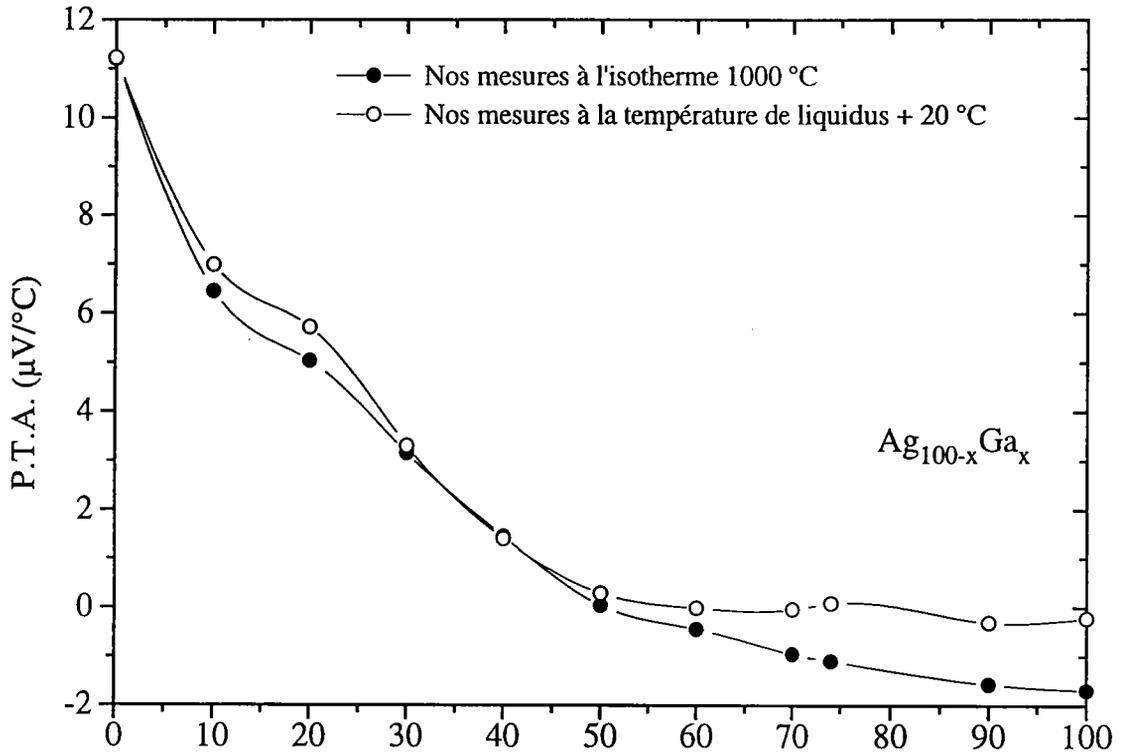


Figure IV.10a: P.T.A. de l'alliage argent-gallium en fonction de la concentration.

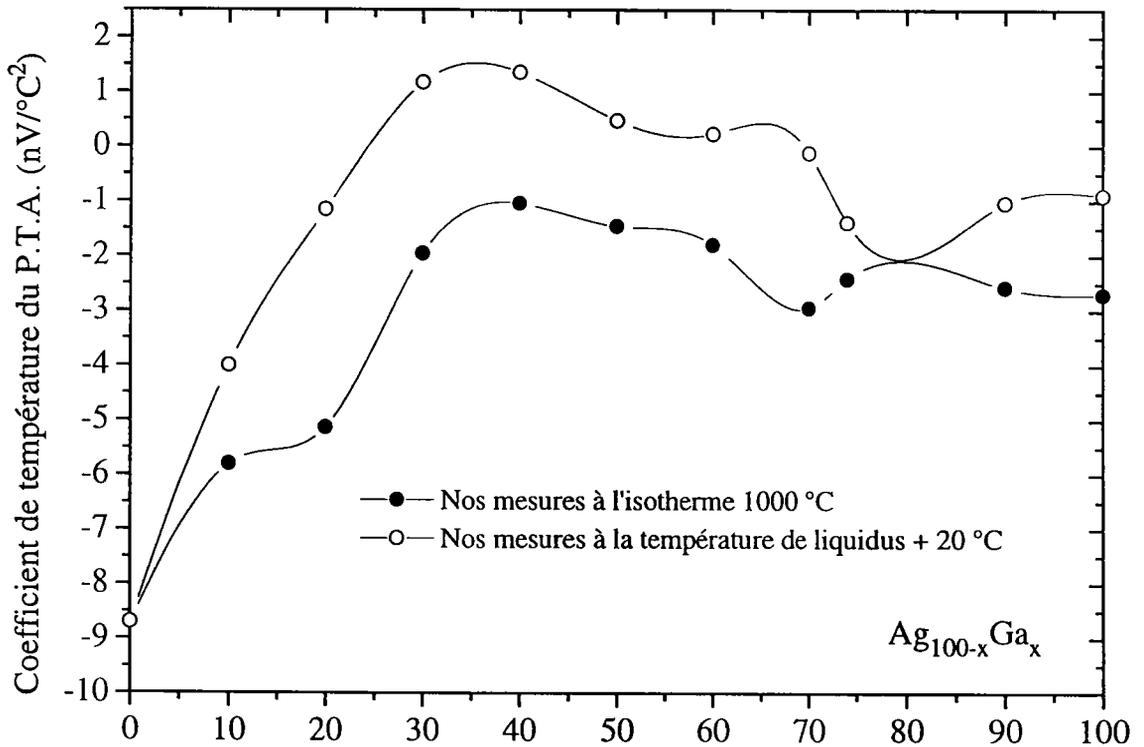


Figure IV.10b: Coefficient de température du P.T.A. en fonction de la concentration.

3) interprétation théorique

La résistivité et son coefficient de température

Sur les figures IV.11 et IV.12, sont représentés les résultats de la résistivité et de son coefficient de température obtenus par le calcul à l'isotherme 1000 °C en comparaison avec les résultats expérimentaux correspondants.

Sur la résistivité, il se dégage visiblement deux tendances, l'une liée au calcul utilisant comme énergie d'échange pour les déphasages la valeur de Kohn et Sham, l'autre celle de Slater. Le comportement de la seconde présente des similitudes avec l'expérience. L'écart maximum avec l'expérience n'excède pas 20 $\mu\Omega.cm$ et il est obtenu pour une concentration d'environ 45 % de gallium. En employant des fonctions d'interférences d'origine expérimentale, cet écart pourrait encore se réduire. La courbe provenant d'un calcul effectué à partir des déphasages de Kohn et Sham, ou la position de l'énergie de Fermi se situe avant la résonance due aux états d, présente un pic de résistivité d'environ 1000 $\mu\Omega.cm$ à une concentration de 5 % de gallium. Comme dans le cas de l'alliage Ag-Bi, avec l'augmentation de la concentration en gallium dans l'alliage, l'énergie de Fermi de l'alliage va passer par la résonance des états d de l'argent et provoquer ce pic de résistivité.

Au niveau du calcul du coefficient de température (figure IV.12), cela se traduit par une discontinuité et celui ci est incapable de décrire l'expérience. Par contre, la courbe obtenue à partir des déphasages de Slater, présente la même allure que l'expérience. Seul persiste un problème quantitatif. Les valeurs calculées sous estiment les valeurs expérimentales et de plus restent négatives sur l'ensemble des concentrations.

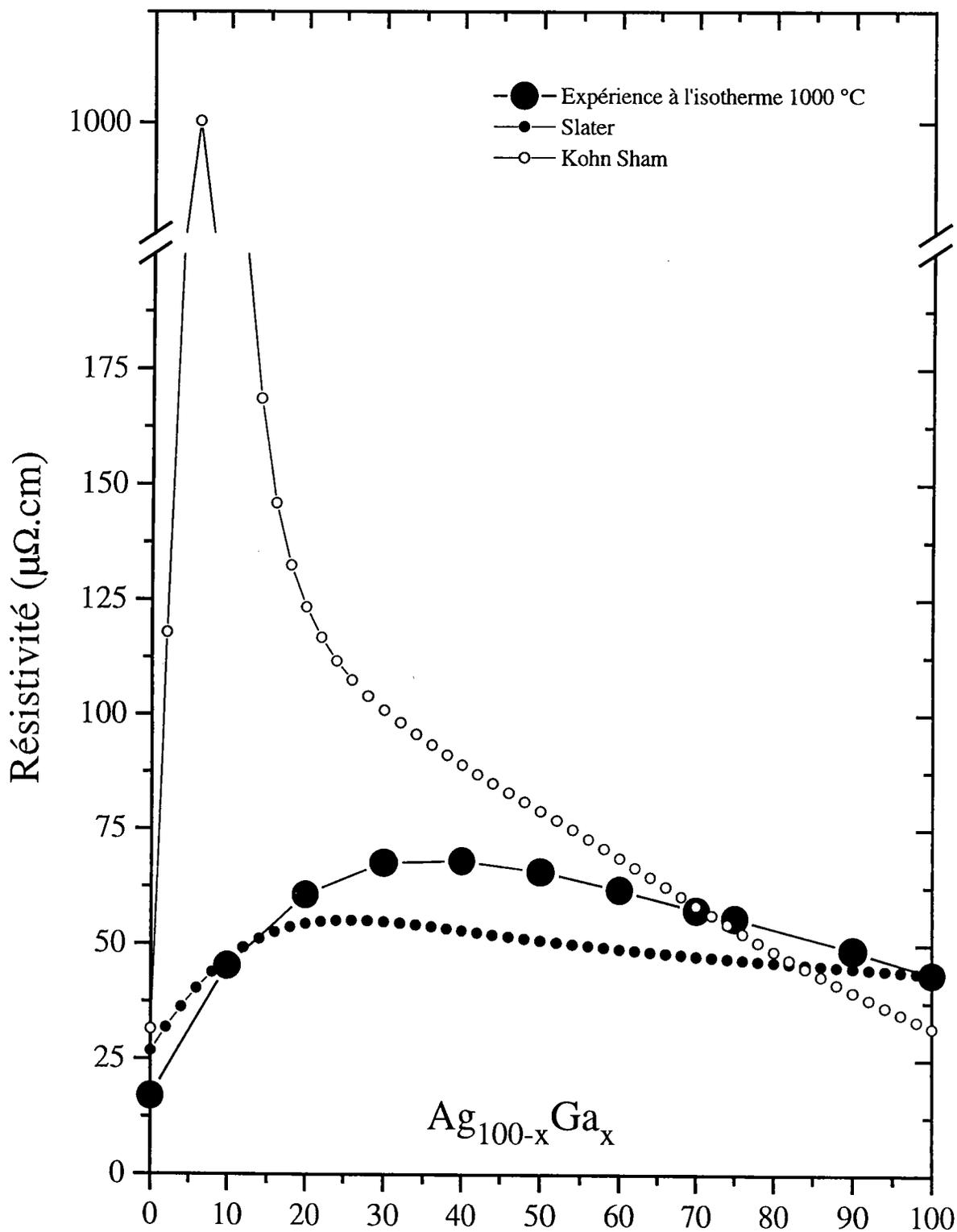


Figure IV.11: Résistivité de l'alliage Ag-Ga, théorie et expérience.

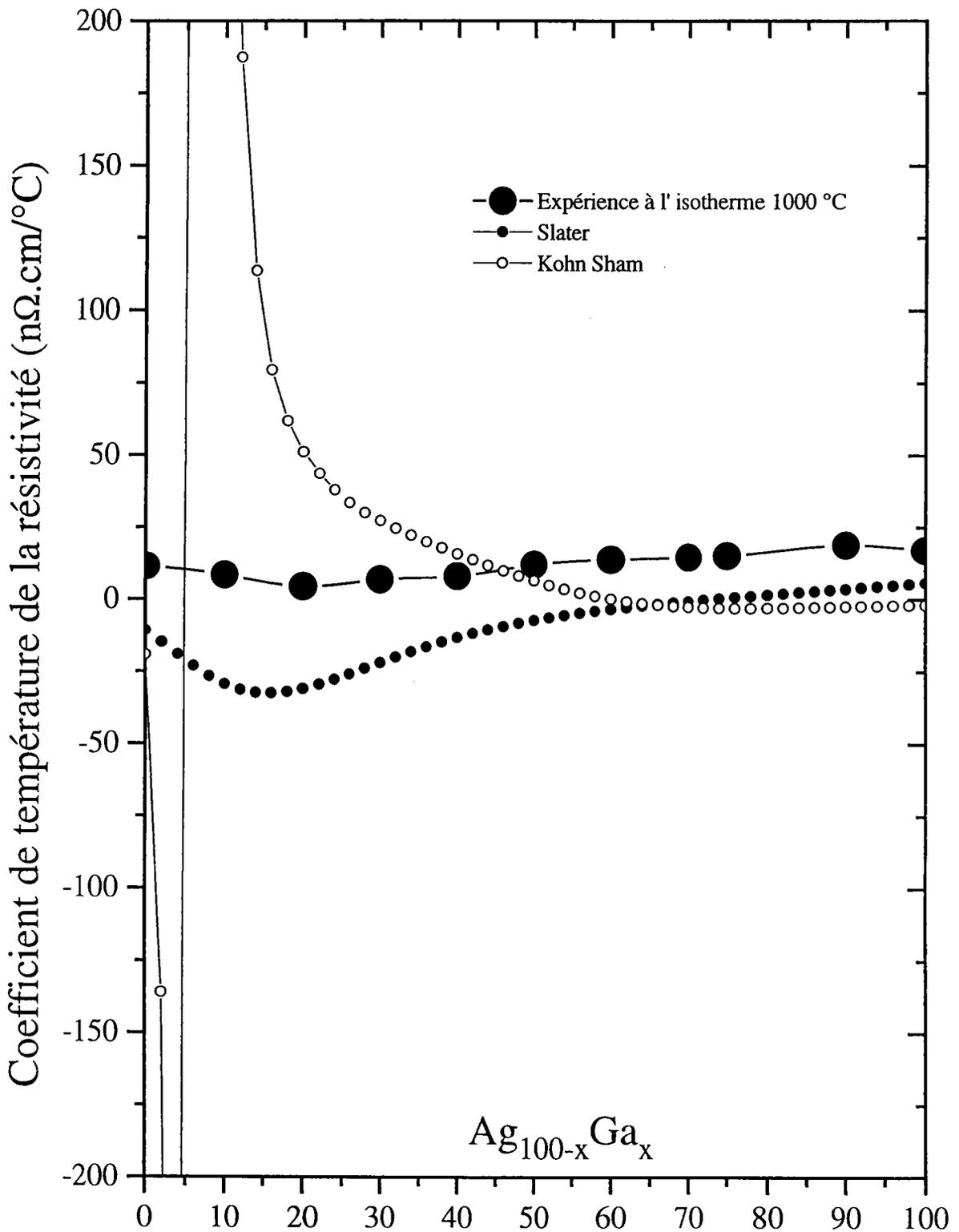


Figure IV.12: Coefficient de température de la résistivité, théorie et expérience.

Pouvoir thermoélectrique absolu

Examinons les résultats calculés obtenus pour le P.T.A., représentés sur la figure IV.13. Au premier abord la tendance pour tous les calculs dans l'alliage est strictement identique aux calculs obtenus pour l'alliage Ag-Bi. Les légers décalages observés correspondent en fait à l'utilisation des données du gallium comme second élément de l'alliage.

Donc comme pour l'argent-bismuth, seul le calcul effectué en utilisant le terme d'échange de Slater et un traitement complet du P.T.A. (courbe notée Slater complet) présente des résultats comparables à l'expérience. Les mêmes déphasages mais employés à un calcul du P.T.A. local, à l'identique de l'alliage Ag-Bi, présente une courbe (Slater local) qui surestime systématiquement la valeur expérimentale.

En résumé, pour la résistivité, son coefficient de température et le P.T.A., les calculs effectués avec le terme d'échange de Slater sont les plus aptes à décrire le comportement expérimental de l'alliage.

En comparaison avec l'alliage liquide argent-bismuth, les mêmes conclusions peuvent en être tirées.

Le modèle appliqué aux alliages de métaux nobles avec des métaux polyvalents est capable de reproduire, notamment avec les déphasages de Slater, le comportement général de ce type d'alliage, mais pas les spécificités de chacun d'eux. Il n'est pas capable de reproduire la particularité que nous avons découvert expérimentalement sur le P.T.A. de l'alliage Ag-Bi. Ce problème peut être lié à l'emploi de fonctions d'interférences de sphères dures qui ne reproduisent pas les particularités des corps étudiés. Le facteur de structure expérimental du bismuth présente un épaulement qui n'est pas reproduit par le modèle de sphères dures employé.

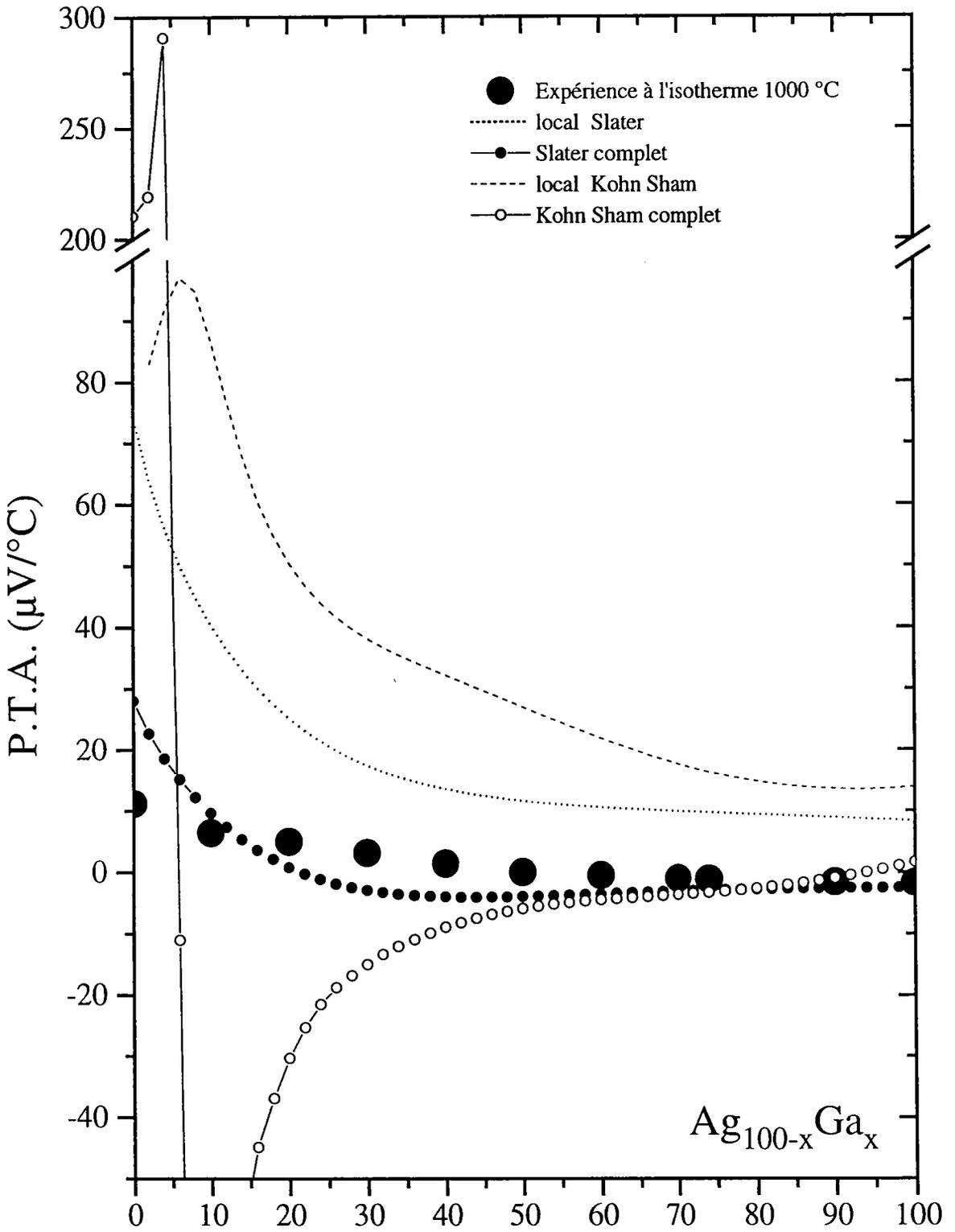


Figure IV.13: P.T.A. de l'alliage Ag-Ga, théorie et expérience.

III) L'Alliage Argent Manganèse

Nous avons mesuré la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage argent-manganèse pour des concentrations en manganèse allant de 0 à 40 % et sur un domaine de température compris entre 980 et 1100 °C. Les investigations expérimentales n'ont pas été poussées plus loin car pour des concentrations supérieures à 40 % (figure IV.14), l'alliage n'est liquide qu'à partir de 1185 °C, ce qui se situe en dehors des possibilités du dispositif expérimental, et se compose de deux liquides non miscibles. De plus comme pour l'alliage cuivre-manganèse, le manganèse réagit rapidement à ces températures élevées avec la silice composant la cellule. A notre connaissance, aucune mesure de résistivité ou de pouvoir thermoélectrique absolu n'a été faite sur cet alliage liquide.

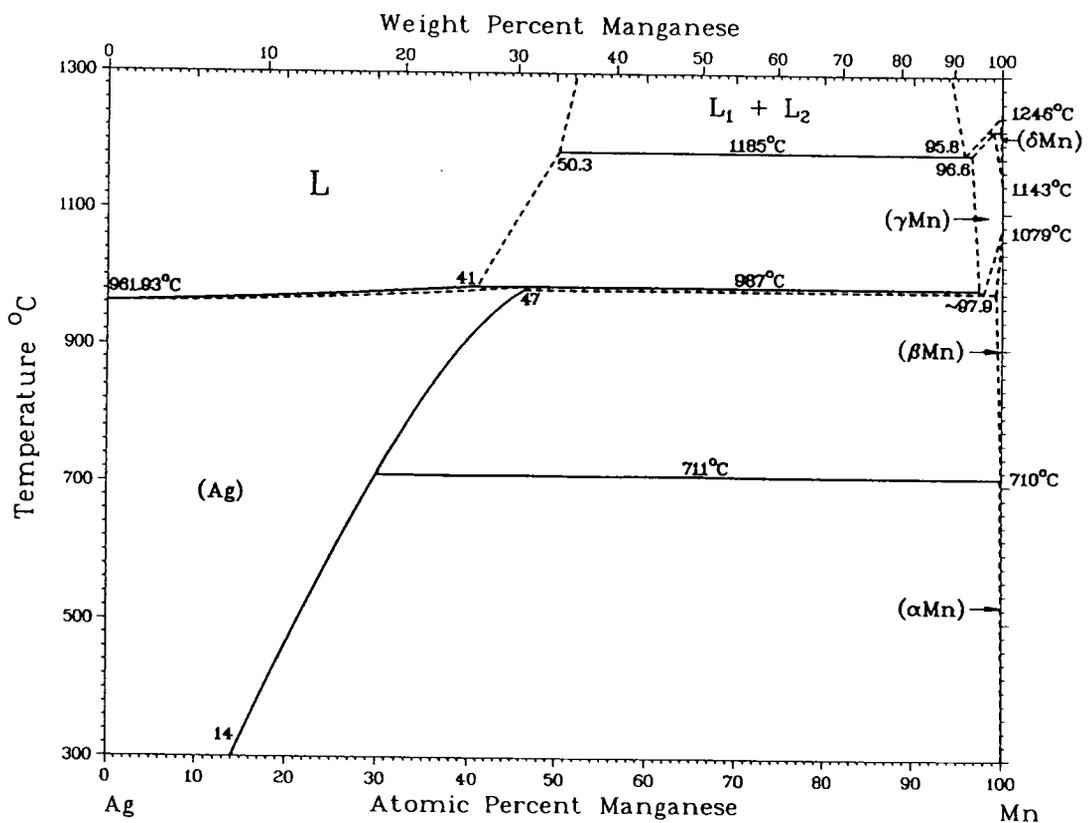


Figure IV.14: Diagramme de phase de l'alliage Ag-Mn.

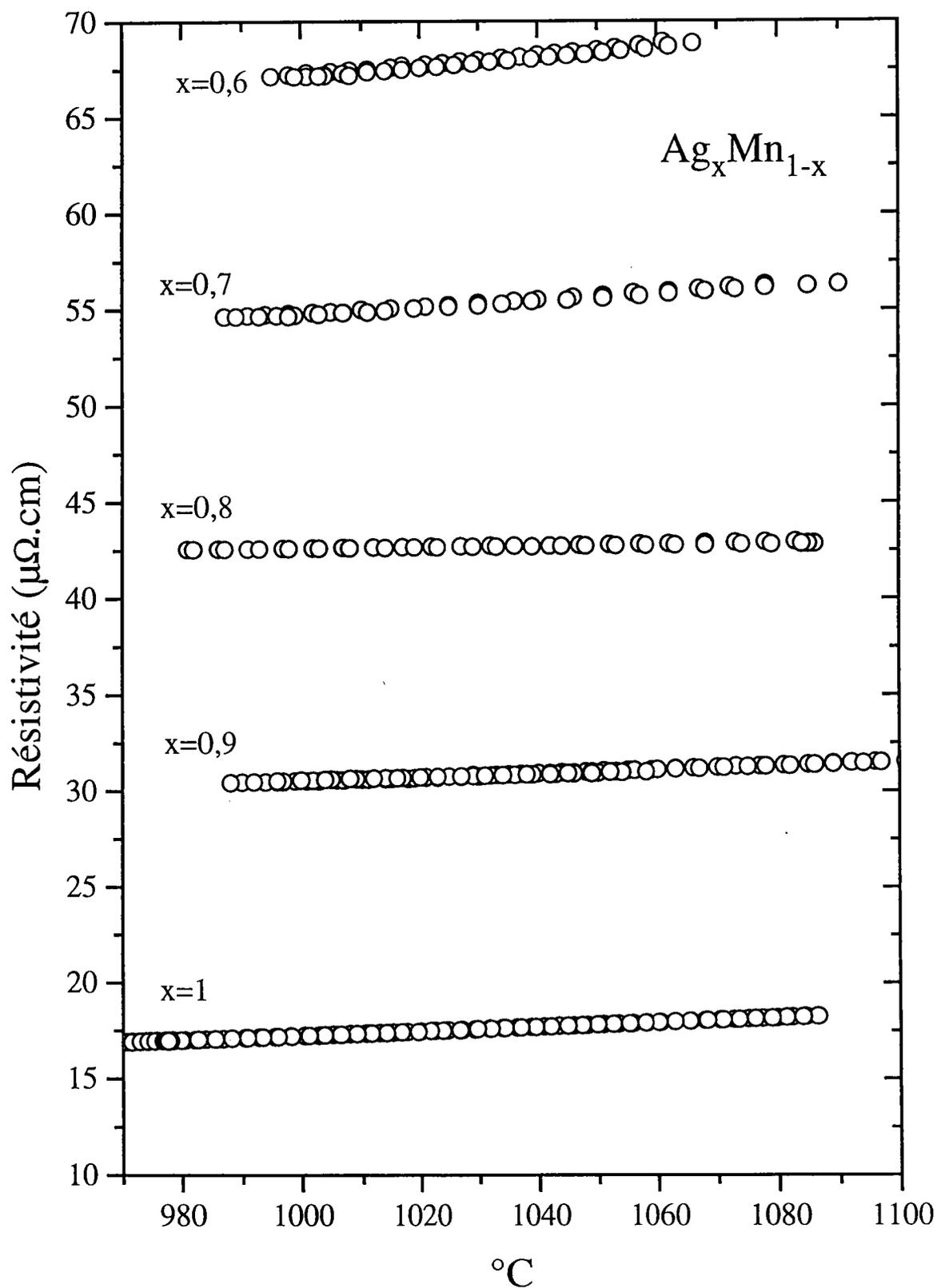


Figure IV.15: Résistivité de l'alliage argent-manganèse en fonction de la température.

1) La résistivité de l'alliage Ag-Mn

Sur la figure IV.15, sont représentés les résultats obtenus pour la résistivité en fonction de la température. Chacun de ces résultats peut être mis sous la forme d'un polynôme du second degré qui prend la forme suivante: $\rho = a + b T_c + c T_c^2$ ($\mu\Omega.cm$). L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau IV.7.

Ag _x Mn _{1-x}	a	b.10 ³	c.10 ⁶
x=1	8,956	4,656	3,607
x=0,9	41,951	31,16	19,74
x=0,8	35,934	10,0	-3,341
x=0,7	63,664	-34,08	25,18
x=0,6	118,315	-123,5	72,38

Tableau IV.7

Pour chacune de ces concentrations la montée et la descente ont été superposées. Il est possible de constater que l'augmentation de la concentration en manganèse entraîne une plus importante dispersion des résultats. Cela est en fait provoqué par une légère différence entre la courbe obtenue lors de la descente en température et celle de la montée en température. L'origine de cette différence est la lente mais certaine réaction du manganèse avec la silice. Une anomalie apparaît également dans la pente de la résistivité pour une concentration de 80% d'argent. Elle est d'origine indéterminée et apparaît à la descente en température comme à la montée. Dans le tableau IV.8 et sur les figures IV.16a et b nous avons représenté les isothermes de la résistivité et du coefficient de température à 1000 et 1100 °C. On constate que pour les deux isothermes le coefficient de température commence par chuter pour atteindre son minimum à 20 % de manganèse, puis remonte fortement pour dépasser celui de l'argent pur. Avec l'ajout de manganèse la résistivité de l'alliage augmente presque de manière linéaire. Son comportement semble identique à l'alliage cuivre-manganèse. Seul le coefficient de température présente des différences.

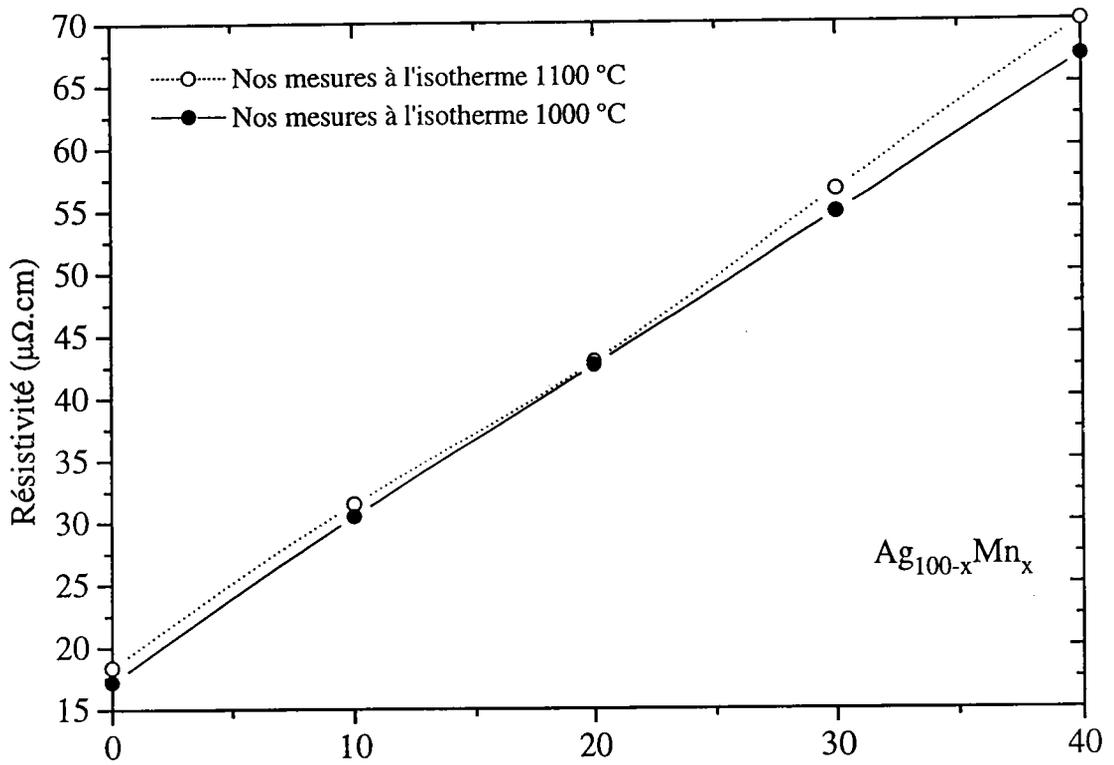


Figure IV.16a: Résistivité de l'alliage Ag-Mn en fonction de la concentration.

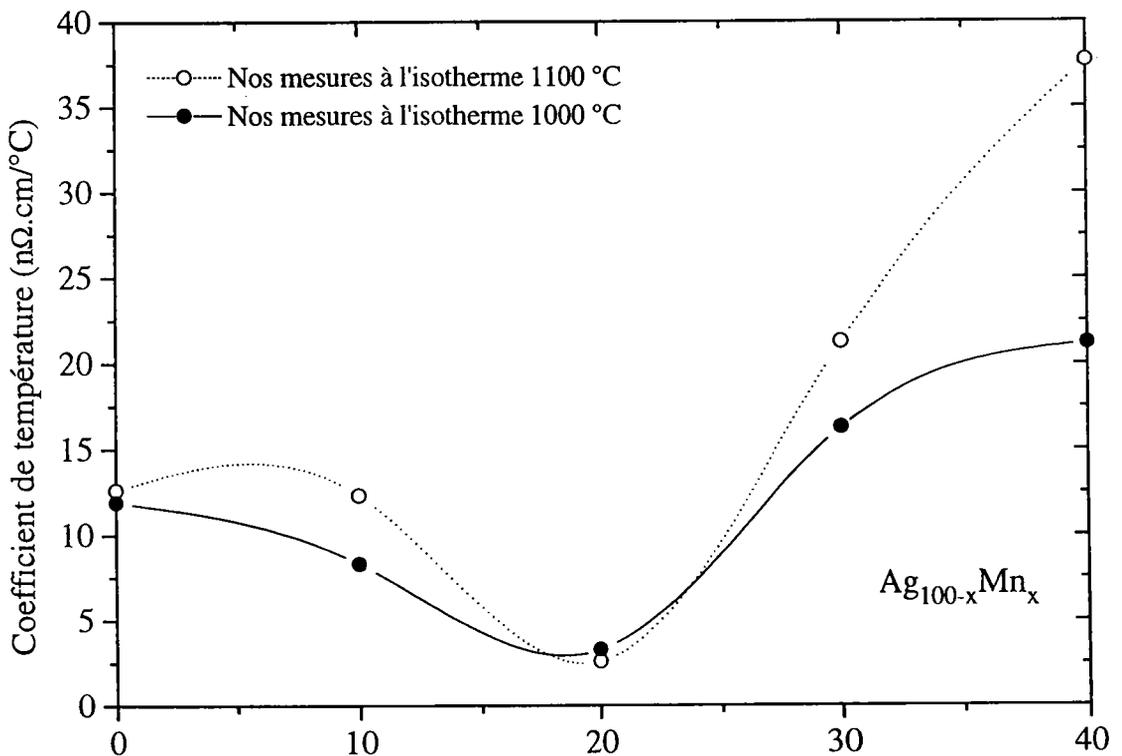


Figure IV.16b: Coefficient de température de la résistivité en fonction de la concentration.

Ag_xMn_{1-x}	T °C	x=1	x=0,9	x=0,8	x=0,7	x=0,6
ρ $\mu\Omega.cm$	1100	18,4	31,5	42,9	56,6	70,0
C.T. $n\Omega.cm/^\circ C$	1100	12,6	12,3	2,6	21,3	37,7
ρ	1000	17,2	30,5	42,6	54,8	67,2
C.T. $n\Omega.cm/^\circ C$	1000	11,9	8,3	3,3	16,3	21,2

Tableau IV.8: ρ : résistivité; C.T.: coefficient de température de la résistivité.

2) Le pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Ag-Mn

La figure IV.17 représente les résultats obtenus pour le P.T.A. en fonction de la température. Ils peuvent se mettre sous la forme de polynômes du second degré dont les coefficients sont regroupés dans le tableau IV.9.

De même que pour la résistivité la montée et la descente en température ont été superposées.

Ag_xMn_{1-x}	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
x=1	17,329	-8,172	2,030
x=0,95	-1,538	36,77	-19,92
x=0,9	11,351	9,103	-3,678
x=0,8	12,084	8,495	-1,559
x=0,7	49,106	-62,56	34,31
x=0,6	10,673	11,03	0,334

Tableau IV.9: $S = a + b T_c + c T_c^2$. ($\mu V/^\circ C$)

La mesure de P.T.A. reste moins sensible que la mesure de résistivité car il n'est pas possible de différencier la montée en température de la descente. On remarque aussi que la pente négative de la dépendance en température du P.T.A. de l'argent s'inverse rapidement avec l'ajout de manganèse.

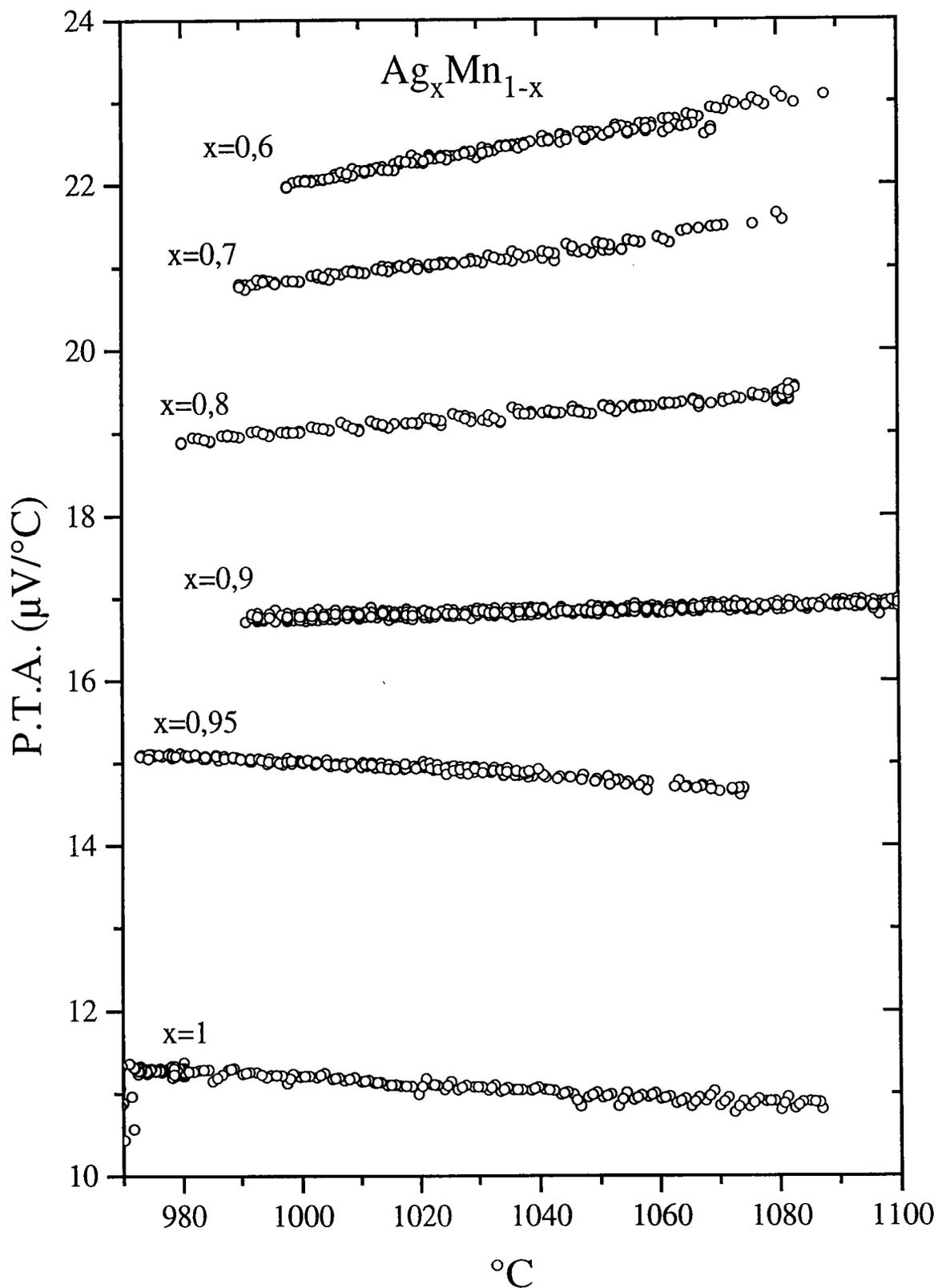


Figure IV.17: P.T.A. de l'alliage argent-manganèse en fonction de la température.

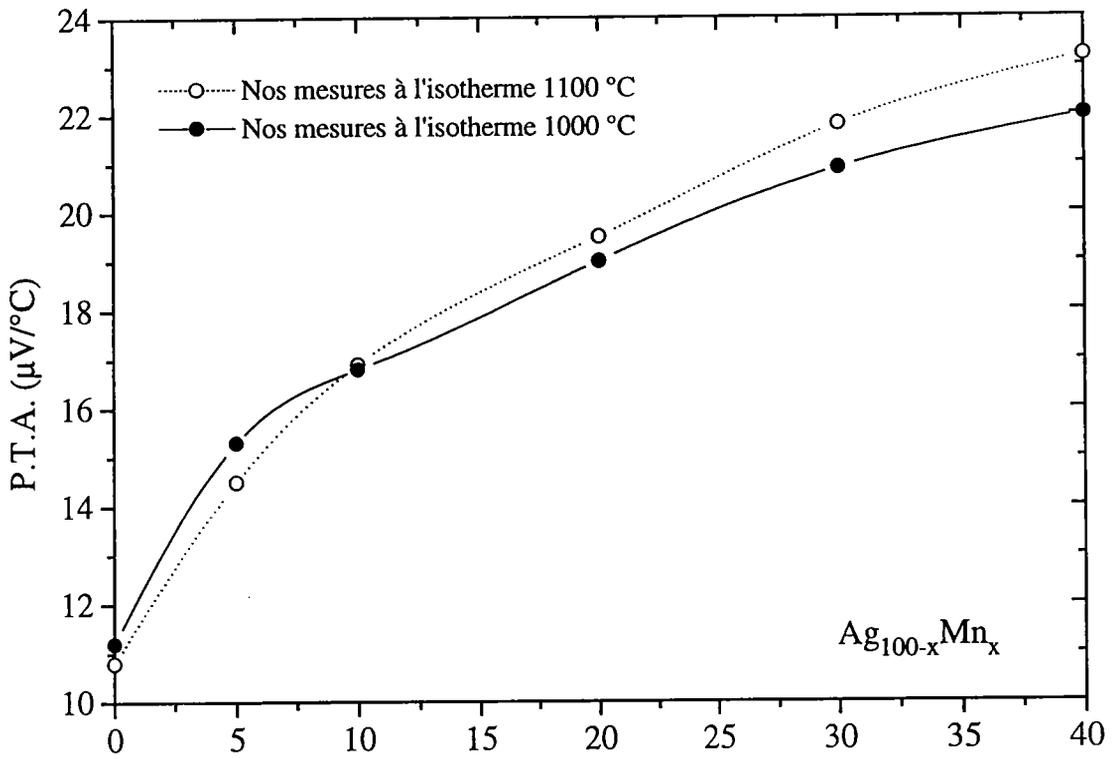


Figure IV.18a: P.T.A. de l'alliage argent-manganèse en fonction de la concentration.

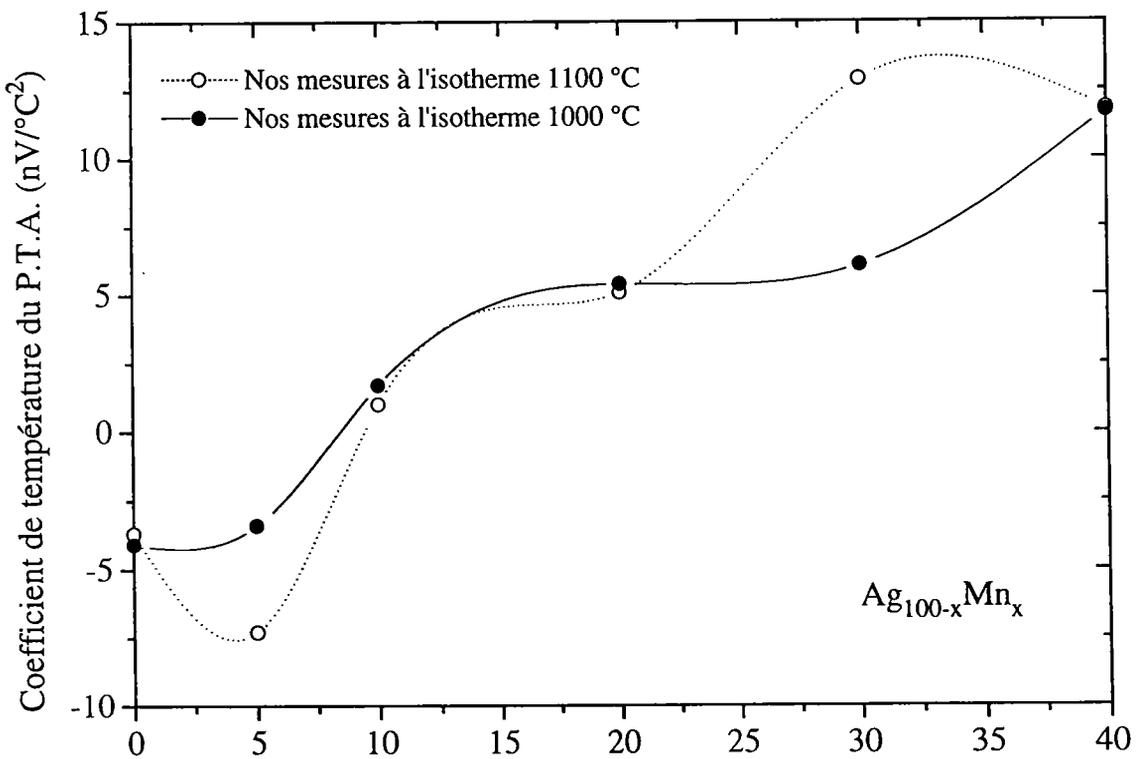


Figure IV.18b: Coefficient de température du P.T.A. en fonction de la concentration.

Déjà avec une concentration en manganèse de 10 % la pente est positive. Toutefois il ne faut pas oublier que les résultats, notamment la pente, peuvent évoluer de manière considérable d'un étalonnage à l'autre.

Dans le tableau IV.10 et sur les figures IV.18a et b, sont représentés les isothermes du P.T.A. et de son coefficient de température à 1000 et 1100 °C.

Ag_xMn_{1-x}	T °C	x=1	x=0,95	x=0,9	x=0,8	x=0,7	x=0,6
S $\mu V/^\circ C$	1100	10,8	14,5	16,9	19,5	21,8	23,2
C.T.	1100	-3,7	-7,3	1,0	5,1	12,9	11,8
S	1000	11,2	15,3	16,8	19,0	20,9	22,0
C.T.	1000	-4,1	-3,4	1,7	5,4	6,1	11,7

Tableau IV.10: S: P.T.A. en $\mu V/^\circ C$; C.T.: coefficient de température du P.T.A. ($nV/^\circ C^2$).

3) Interprétation théorique

La résistivité et son coefficient de température

L'examen des courbes de résistivité calculées de l'alliage argent-manganèse à l'état liquide (figure IV.19) laisse apparaître que sur la zone de mesure de 0 à 40 % de manganèse, les résultats obtenus avec le terme d'échange de Slater pour les déphasages présentent la même tendance que l'expérience. C'est à dire une augmentation sensiblement linéaire de la résistivité avec la concentration en manganèse. La pente de cette courbe est toutefois trop importante. A une concentration de 40 % de manganèse, l'écart est d'environ $250 \mu\Omega.cm$. Ce problème est lié au fait que la valeur calculée de la résistivité du manganèse pur est trop importante. Une solution à ce problème a été proposée par Ben Abdellah [5]. Elle repose sur le fait que l'énergie de Fermi calculée à partir de la formule de la densité d'état intégrée de Lloyd [6] est imparfaite. Le terme de diffusion multiple a été négligé. Esposito et al [7] estime que la correction peut aller de 0,05 à 0,1 Ryd. Dans le cas du manganèse, avec les déphasages employant le terme d'échange de Slater, nous avons pris la valeur de l'énergie de Fermi ajustée obtenue par Ben Abdellah qui permet d'obtenir une résistivité calculée identique à la

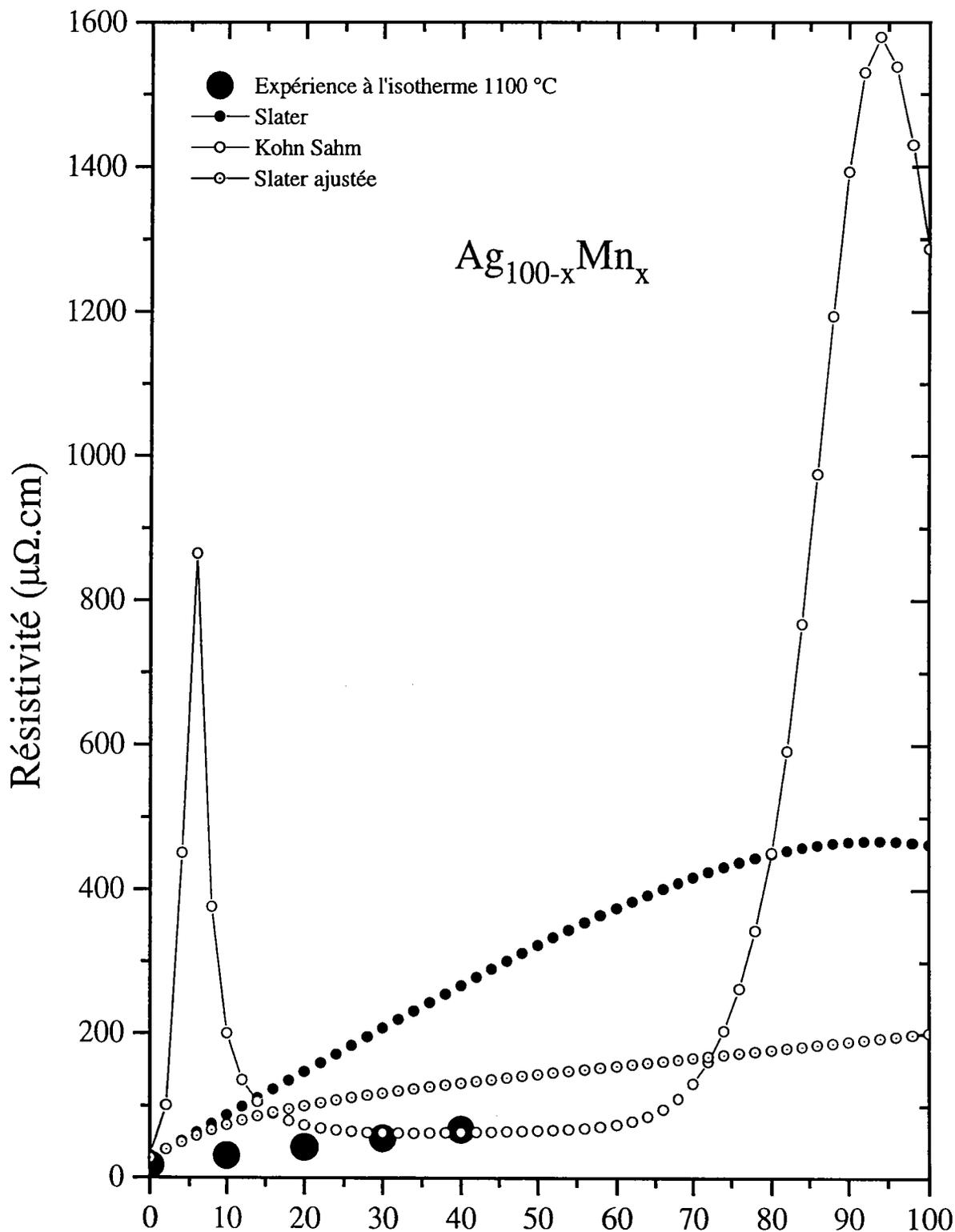


Figure IV.19: Résistivité de l'alliage Ag-Mn, théorie et expérience.

valeur expérimentale. L'énergie de Fermi ainsi corrigée, passe de 0,42 Rydberg à 0,53 Rydberg, soit une correction de 0,11 Rydberg. La valence effective correspondante évolue de $Z^*=0,98$ à $Z^*=1,41$. Les résultats obtenus avec ces nouveaux paramètres sont représentés également sur la figure IV.19 (courbe notée Slater ajustée). On constate une amélioration sensible des valeurs calculées. L'écart à une concentration de 40 % de manganèse passe de $250 \mu\Omega.cm$ à environ $60 \mu\Omega.cm$. La courbe de résistivité en fonction de la concentration obtenue à partir des déphasages employant le terme d'échange de Kohn Sham, présente deux pics de résistivité. L'un est situé dans la zone riche en argent, l'autre dans la zone riche en manganèse. Ils sont provoqués par le passage de l'énergie de Fermi par la résonance des déphasages η_2 de l'argent pour le premier et la résonance des déphasages η_2 du manganèse pour le second. Entre ces deux pics, les valeurs calculées de la résistivité sont proches des valeurs expérimentales. Au niveau du coefficient de température de la résistivité, représenté sur la figure IV.20, seule la courbe obtenue à partir de l'ajustage de l'énergie de Fermi pour obtenir la résistivité calculée du manganèse identique à l'expérience (Slater ajustée), présente des valeurs, pour l'ensemble du domaine expérimental couvert (0 à 40 % de manganèse), proches de l'expérience. On constate que l'ajustage sur la résistivité expérimentale a conduit également à une amélioration importante du coefficient de température calculé. La courbe obtenue avec le paramètre de Kohn Sham présente les mêmes caractéristiques que celle qui était obtenue pour la résistivité.

De ces considérations, il vient que la configuration de paramètres pour le calcul, la plus apte à décrire la résistivité expérimentale et son coefficient de température, est obtenue avec les déphasages employant le terme d'échange de Slater et une énergie de Fermi qui a été ajustée pour obtenir un accord entre résistivité calculée et expérimentale dans le cas du manganèse. Nous allons maintenant voir si cela se confirme au niveau du P.T.A.

Le pouvoir thermoélectrique absolu

L'ensemble des résultats calculés est représenté sur la figure IV.21 avec les mesures à l'isotherme 1000 °C. Analysons en premier lieu les résultats obtenus avec un calcul du P.T.A. local, c'est à dire ne tenant pas compte de la dépendance en énergie. Dans ce cas, il apparaît que, comme pour la résistivité, le calcul provenant des déphasages employant

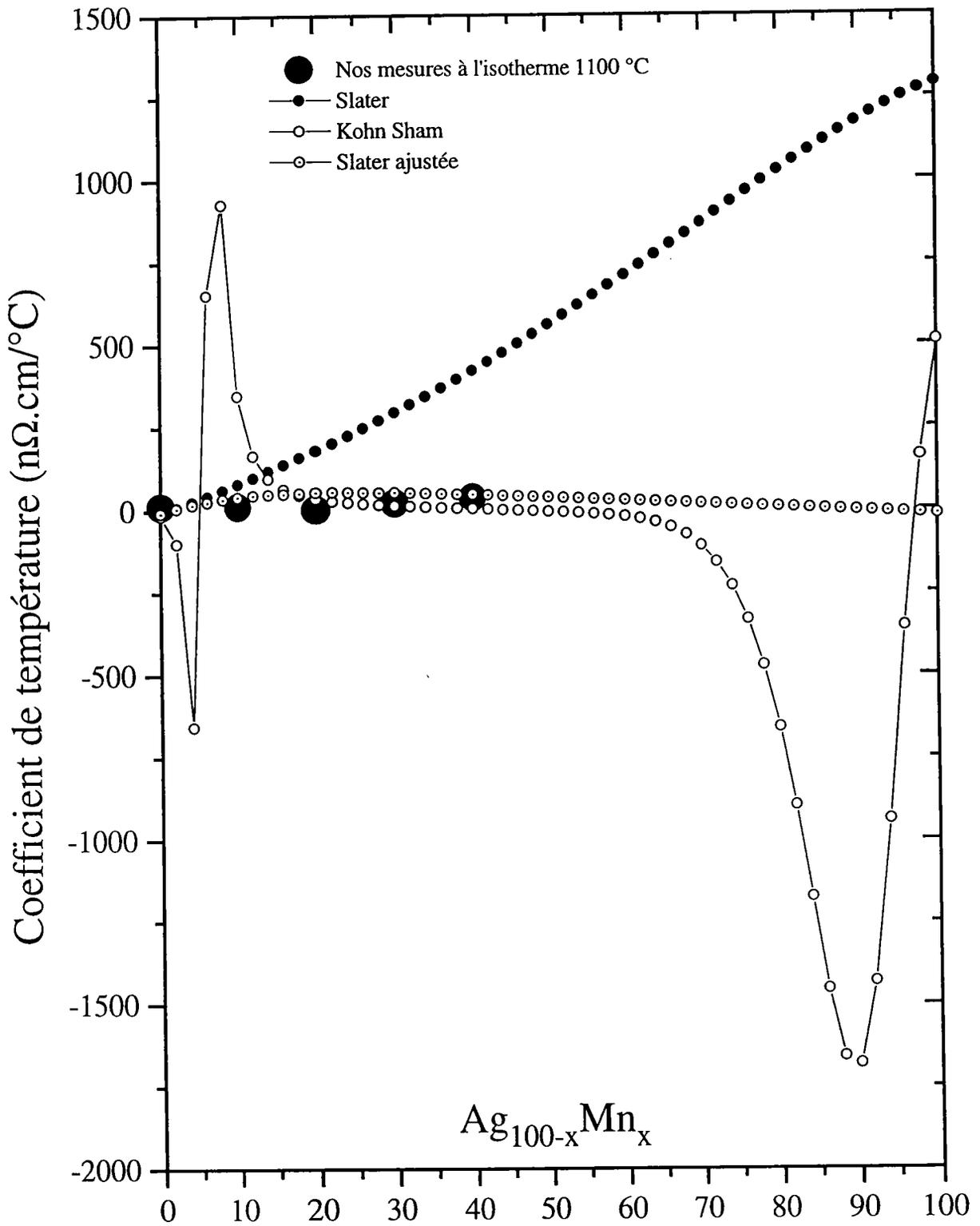


Figure IV.20: Coefficient de température de la résistivité, théorie et expérience.

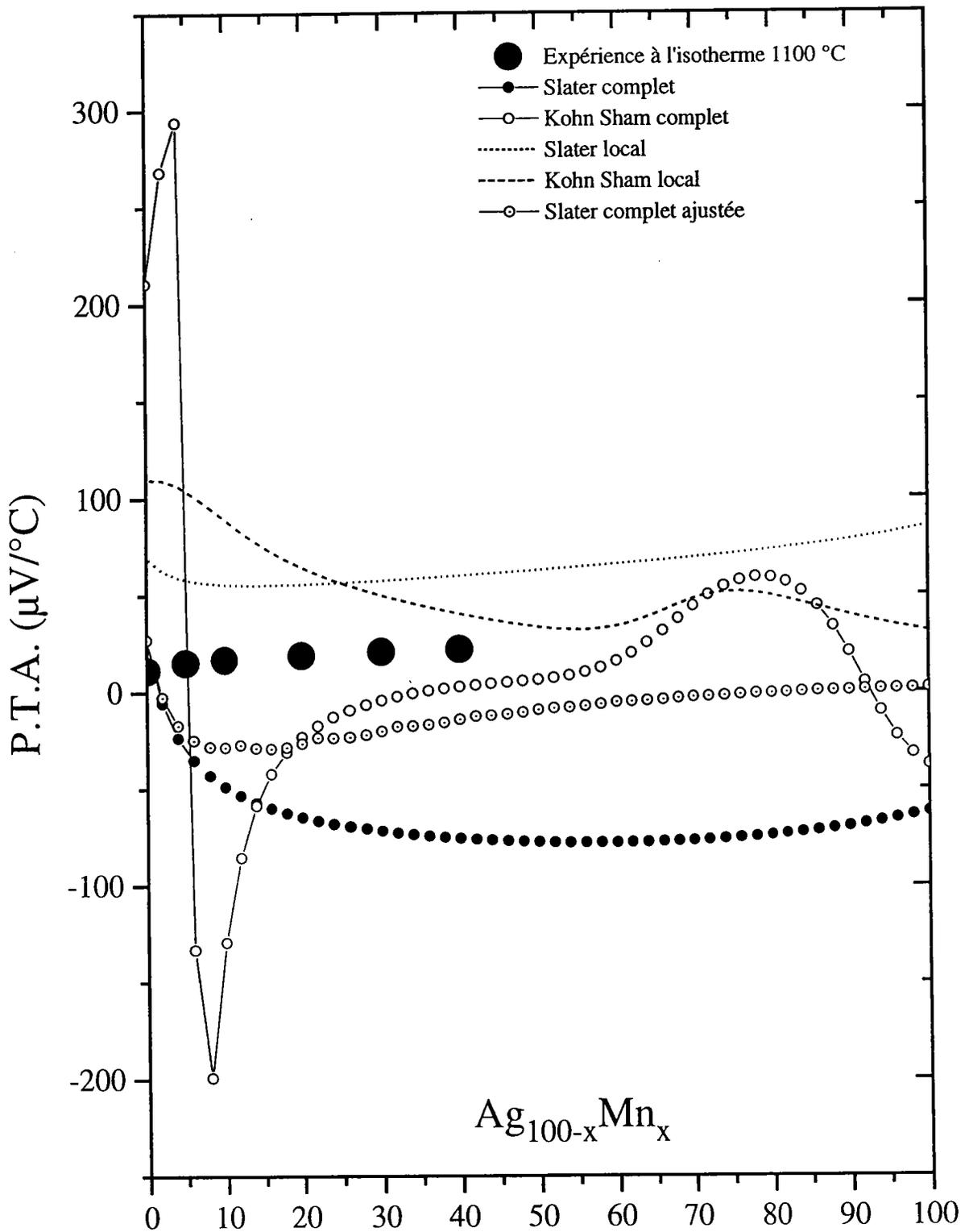


Figure IV.21: P.T.A. de l'alliage Ag-Mn, théorie et expérience.

l'échange de Slater présente l'accord le moins mauvais avec l'expérience. En dehors d'un problème dans la zone riche en argent, la courbe obtenue est parallèle à l'expérience. Les valeurs sont cependant trop importantes. La courbe obtenue à partir du paramètre de Kohn Sham (Kohn Sham local) ne présente aucun accord avec l'expérience.

Les courbes obtenues à partir du traitement complet du P.T.A. (notées: Slater complet, Kohn Sham complet, Slater complet ajustée), contrairement à ce qui avait été obtenu avec les alliages nobles-polyvalents ne présentent pas des résultats proches des valeurs expérimentales. La courbe (Slater complet) obtenue à partir des déphasages de Slater est en total opposition à l'expérience. Les valeurs calculées sont trop basses. La courbe (notée Slater complet ajustée) obtenue en ayant ajustée l'énergie de Fermi présente toutefois une amélioration des valeurs calculées. A une concentration de 40 % de manganèse, avec le calcul sans ajustage, l'écart avec l'expérience atteint $100 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. En ajustant, cet écart est réduit à moins de $40 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. La courbe notée Kohn Sham complet, présente dans la zone riche en argent la discontinuité liée au passage de l'énergie de Fermi par la résonance et n'est donc pas compatible avec l'expérience.

En conclusion, il peut être considéré que les résultats les moins mauvais sont obtenus à partir des déphasages de Slater en ajustant l'énergie de Fermi. C'est la seule combinaison de paramètre qui présente des comportements dans l'alliage liquide les plus proches de l'expérience pour l'ensemble des caractéristiques étudiées (résistivité, coefficient de température de la résistivité, P.T.A.).

Dans la suite nous étudions l'alliage cuivre-manganèse qui expérimentalement présente les mêmes caractéristiques. Nous vérifions si la même configuration de paramètres conduit également au meilleur résultat en comparaison à l'expérience.

IV) L'alliage cuivre-manganèse

La résistivité et le P.T.A. de l'alliage cuivre-manganèse ont été mesurés pour des concentrations de 0 à 70 % de manganèse. Le domaine de température couvert s'étend du liquidus jusqu'à environ 1100 °C. Il n'a pas été possible d'effectuer des mesures au delà de 70 % de concentration en manganèse en raison, d'une part de la réactivité du manganèse avec la silice des cellules, d'autre part la température de liquidus (figure IV.22) devient élevée et approche rapidement des limites de ce dispositif expérimental. Au delà de 40% de concentration atomique de manganèse, nous avons rencontré d'importantes difficultés pour obtenir des résultats corrects. Pour obtenir ces résultats, chaque concentration a nécessité l'emploi d'une cellule différente. Cette fois ci l'alliage, à la concentration souhaitée, est introduit dans la cellule. Celui-ci est préparé séparément dans un tube d'alumine. Une fois celui-ci placé dans la cellule en silice, l'expérience est programmée pour se dérouler le plus rapidement possible afin d'éviter une réaction significative du manganèse avec la cellule et perturber ainsi la mesure.

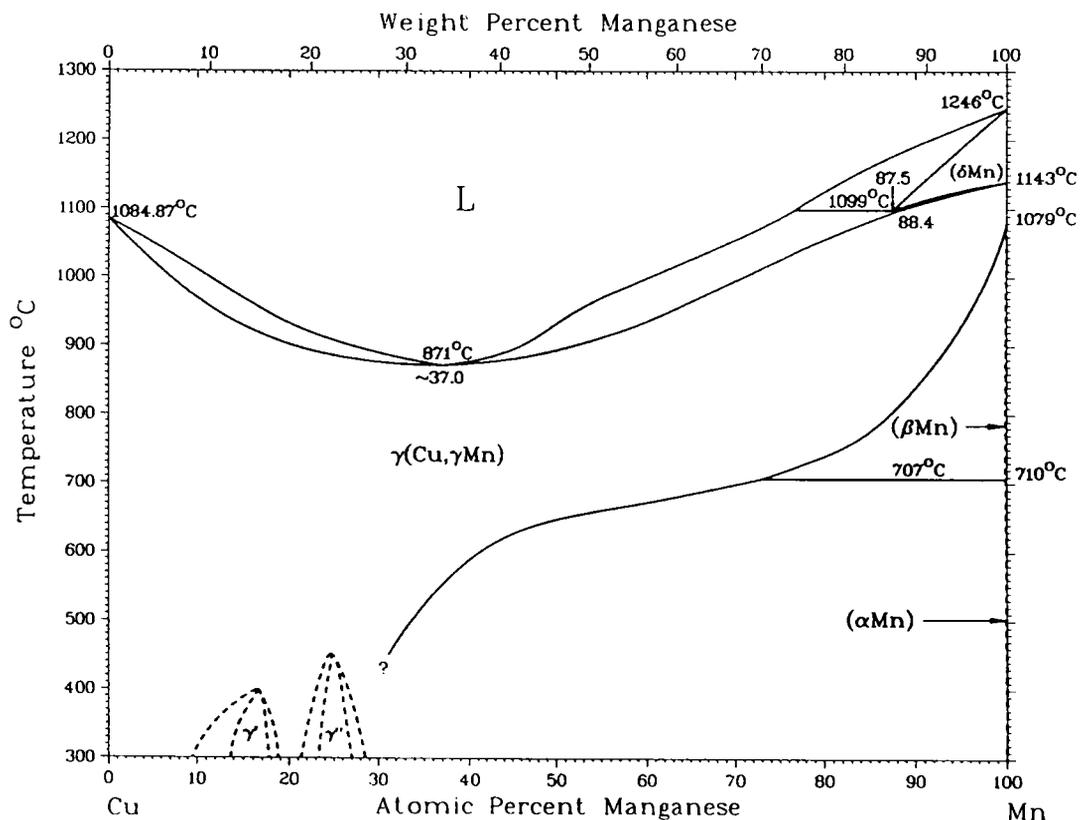


Figure IV.22: Diagramme de phase de l'alliage Cu-Mn.

Le critère choisi pour conserver les résultats expérimentaux est que ceux correspondant à la résistivité se superposent à la descente et à la montée en température. Les autres mesures ont systématiquement été éliminées.

1) La résistivité

La figure IV.23 présente l'ensemble des résultats retenus pour la résistivité en fonction de la température. La partie liquide peut s'écrire sous la forme de polynômes du second degré dont les coefficients sont regroupés dans le tableau IV.11.

$\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$	a_0	$a_1 \cdot 10^3$	$a_2 \cdot 10^6$
x=0	-1,160	31,77	-10,02
x=0,1	34,467	-0,980	3,622
x=0,2	52,862	7,216	-3,958
x=0,3	83,183	-8,495	1,199
x=0,37	102,886	-13,416	1,267
x=0,4	111,915 109,877	-17,266 -17,342	2,015 2,160
x=0,5	159,914 139,834	-54,27 -17,46	17,9 -1,243
x=0,6	192,326	-74,5	23,71
x=0,7	140,526	64,173	-41,36

Tableau IV.11: Résistivité de l'alliage liquide Cu-Mn ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$).

La superposition des résultats entre la montée et la descente en température est bonne. Il est possible de constater que pour les concentrations riches en cuivre comme pour le cuivre pur la pente de la résistivité est positive. Elle devient négative à partir d'une concentration de 30 % en manganèse et le reste jusqu'à 70 %. Güntherodt et Künzi [8] ont également effectué ces mesures avec une technique sans électrode, sur lesquels apparaît également le changement

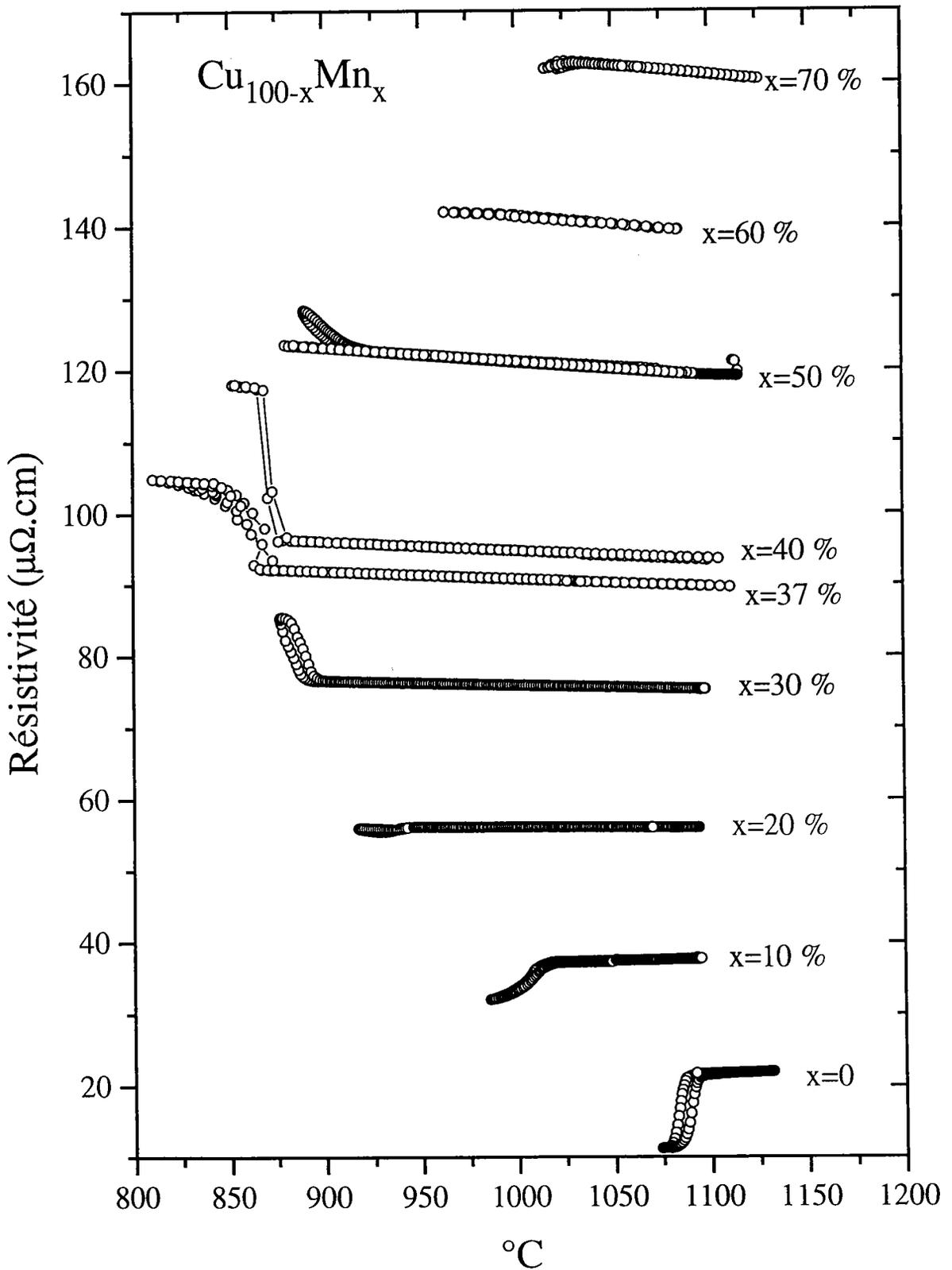


Figure IV.23: Résistivité de l'alliage Cu-Mn en fonction de la température.

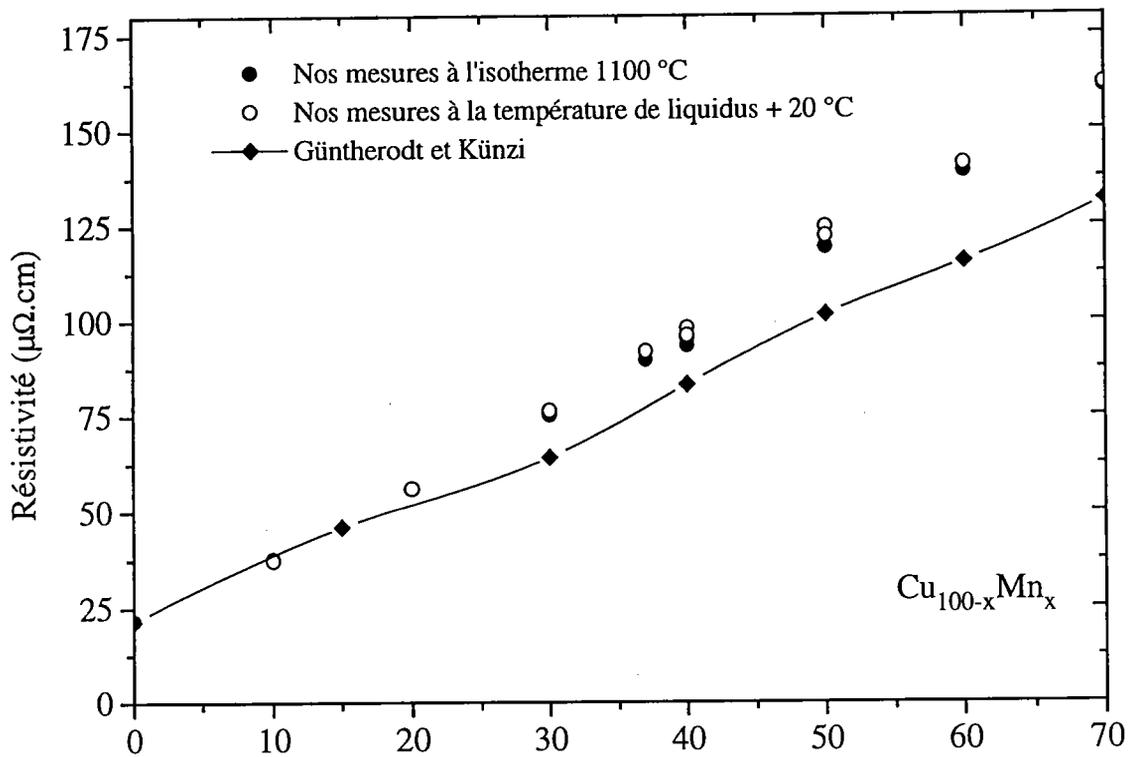


Figure IV.24a: Résistivité de l'alliage Cu-Mn en fonction de la concentration.

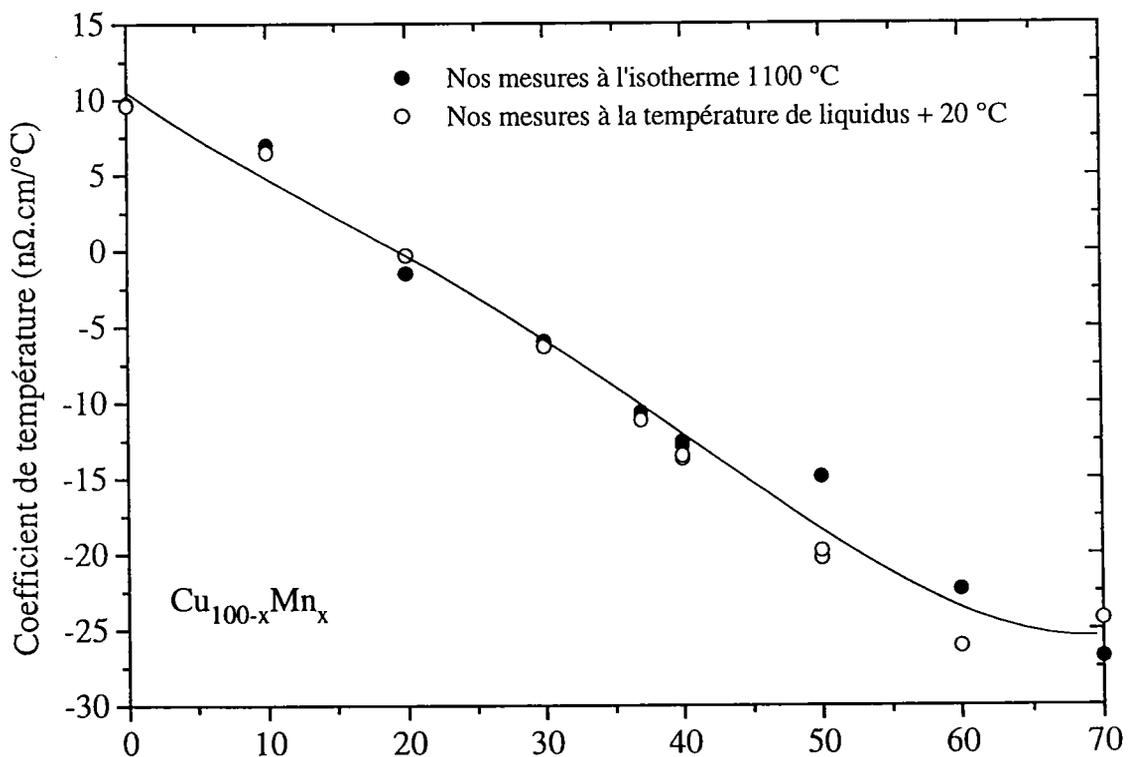


Figure IV.24b: Coefficient de température de la résistivité.

de pente à partir de 30 % de concentration en manganèse.

Dans le tableau IV.12 et sur les figures IV.24a et b sont représentés l'isotherme 1100 °C de la résistivité et son coefficient de température ainsi que les mêmes caractéristiques à 20 °C au dessus de la température de liquidus. Nous donnons également les résultats obtenus par Güntherodt et Künzi. Ceux ci sont relevés graphiquement de leur courbe. On constate que le coefficient de température décroît régulièrement du cuivre vers les concentrations riches en manganèse. Okada et al [9] ont mesuré la résistivité du manganèse liquide en fonction de la température et il apparaît que son coefficient de température est positif.

$\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}$	Güntherodt et Künzi	ρ 1100 °C	C.T.	ρ 1050 °C	C.T.
x=1	21,5	21,7	9,7	–	–
x=0,9		37,8	7,0	37,4	6,6
x=0,85	46				
x=0,8	–	56	-1,5	56,1	-1,1
x=0,7	64,1	75,3	-5,9	75,6	-6,0
x=0,63		89,7	-10,6	90,2	-10,7
x=0,6	83,1	95,4 93,4	-12,8 -12,6	96,0 94,0	-13,0 -12,8
x=0,5	101,5	121,9 119,1	-14,9 -20,2	122,7 120,1	-16,7 -20,1
x=0,4	115,4	139,0	-22,3	140,2	-24,7
x=0,3	131,5	161	-26,8	162,3	-22,3

Tableau IV.12: C.T.: coefficient de température ($\text{n}\Omega\cdot\text{cm}/^\circ\text{C}$).

Donc pour l'alliage que l'on étudie, il est sans doute probable qu'à une concentration supérieure à 70 % en manganèse, il y a une inversion de la tendance qui doit apparaître. Toutefois les mesures bien plus anciennes de Grube et al [10] font apparaître un coefficient de température négatif pour le manganèse liquide. Ses mesures sont sans doute entachées d'une erreur importante, au regard des possibilités techniques de l'époque, car ils donnent une

résistivité du manganèse au point de fusion de seulement $40 \mu\Omega.cm$ alors que Okada et al [9] fournit au point de fusion une valeur de $200 \mu\Omega.cm$ obtenue avec une technique à électrodes et une cellule en alumine.

Cu_xMn_{1-x}	a_0	$a_1 \cdot 10^3$	$a_2 \cdot 10^6$
x=0,9	-0,397	32,392	-12,905
x=0,8	8,658	13,246	-2,296
x=0,7	-0,134	28,789	-8,758
x=0,63	1,865	23,556	-5,720
x=0,6	4,026 7,333	17,335 7,012	-2,119 3,797
x=0,5	-15,867	47,280	-16,09
x=0,4	3,027	4,128	6,888
x=0,3	-28,971	56,197	-16,805

Tableau IV.13: P.T.A. de l'alliage liquide Cu-Mn: $S = a_0 + a_1 T_c + a_2 T_c^2$. ($\mu V/^\circ C$)

2) Le pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Cu-Mn

La figure IV.25 présente l'ensemble des résultats obtenus pour le P.T.A. en fonction de la température. Chaque concentration peut se mettre sous la forme de polynômes dont les coefficients sont donnés dans le tableau IV.13. Les polynômes ne couvrent que la partie liquide qui est représentée sur ces courbes. Elle débute à partir de la valeur mesurée à la température la plus élevée jusqu'à l'apparition d'une rupture plus ou moins brutale de la pente de la courbe. Cette rupture marque le début de la solidification de l'alliage. Lorsqu'il y a apparition d'un second changement de pente cela traduit la fin de la solidification de l'alliage. A notre connaissance, seul Enderby et al [11] a effectué une mesure du P.T.A. de cet alliage à la concentration, de 10 % de manganèse et à une température de $1100^\circ C$. Il a trouvé un P.T.A. de $19 \mu V/^\circ C$. Dans notre cas nous trouvons $19,6 \mu V/^\circ C$, ce qui est très proche du résultat d'Enderby et al [11]. Sur la figure nous constatons que déjà à la concentration de 10%

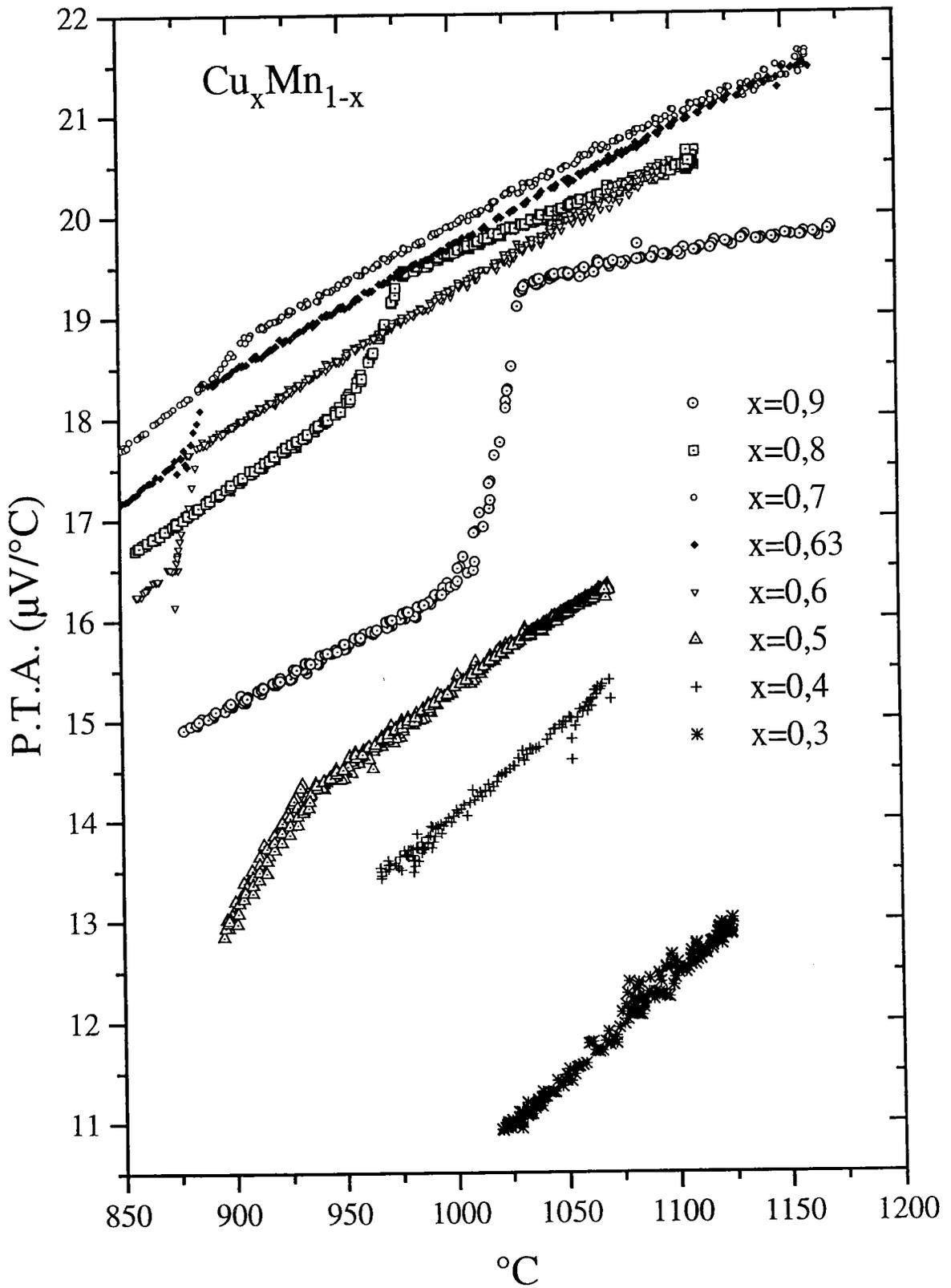


Figure IV.25: P.T.A. de l'alliage Cu-Mn en fonction de la température.

en manganèse le coefficient de température du P.T.A. de l'alliage est positif et ne fait que s'accroître avec la concentration comme le révèle clairement le tableau IV.14. Les résultats du P.T.A. et de son coefficient de température en fonction de la concentration à l'isotherme 1100 °C et à 20 °C au dessus de la température de liquidus sont regroupés dans le tableau IV.14 et sur les figures IV.26a et b. Contrairement à la résistivité, le P.T.A. n'évolue pas de façon linéaire avec la concentration. Il part de la valeur du cuivre (18 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$) pour passer à son maximum (21 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$) entre 30 et 40 % de concentration en manganèse, soit aux alentours de l'eutectique, puis chute rapidement pour atteindre la valeur de 12,5 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ à 1100 °C à une concentration de 70 % de manganèse.

$\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}$	P.T.A. 1100°C	C.T. 1100 °C	P.T.A. (T_l+20)	C.T. (T_l+20)
x=0,9	19,6	4,0	19,3	5,8
x=0,8	20,4	8,2	19,2	8,9
x=0,7	20,9	9,5	18,8	12,8
x=0,63	20,8	11,0	18,3	13,4
x=0,6	20,5	12,7	17,8	13,5
	19,6	15,4	16,6	13,8
x=0,5	16,7	11,9	14,5	16,7
x=0,4	15,9	19,3	14,4	18,2
x=0,3	12,5	19,2	11,9	20,2

Tableau IV.14: C.T.: coefficient de température du P.T.A. ($\text{nV}/^\circ\text{C}^2$)

P.T.A.: $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

T_l : température de liquidus.

Le coefficient de température du P.T.A. croît de la valeur de 9,7 $\text{nV}/^\circ\text{C}^2$ pour le cuivre à la valeur de 19,2 $\text{nV}/^\circ\text{C}^2$ pour l'alliage à la concentration de 70 % de manganèse.

Il apparaît que le comportement du P.T.A. de l'alliage cuivre-manganèse est à l'opposé de celui d'autre alliages de métaux nobles avec un métal de transition. Par exemple pour les alliages argent-palladium et cuivre-nickel, mesurés respectivement par Newport et al [12] et Van Zytveld [13], le P.T.A. partant du métal noble commence par chuter rapidement et passer par un minimum avant de remonter vers la valeur du métal de transition.

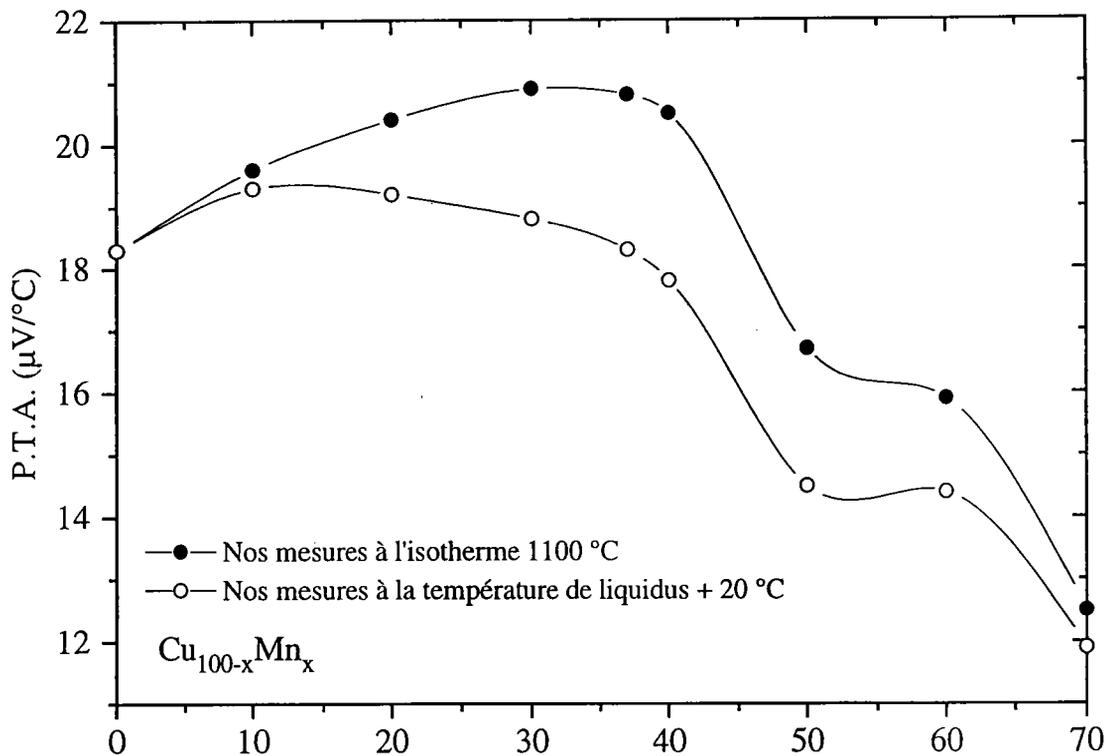


Figure IV.26a: P.T.A. de l'alliage Cu-Mn en fonction de la concentration.

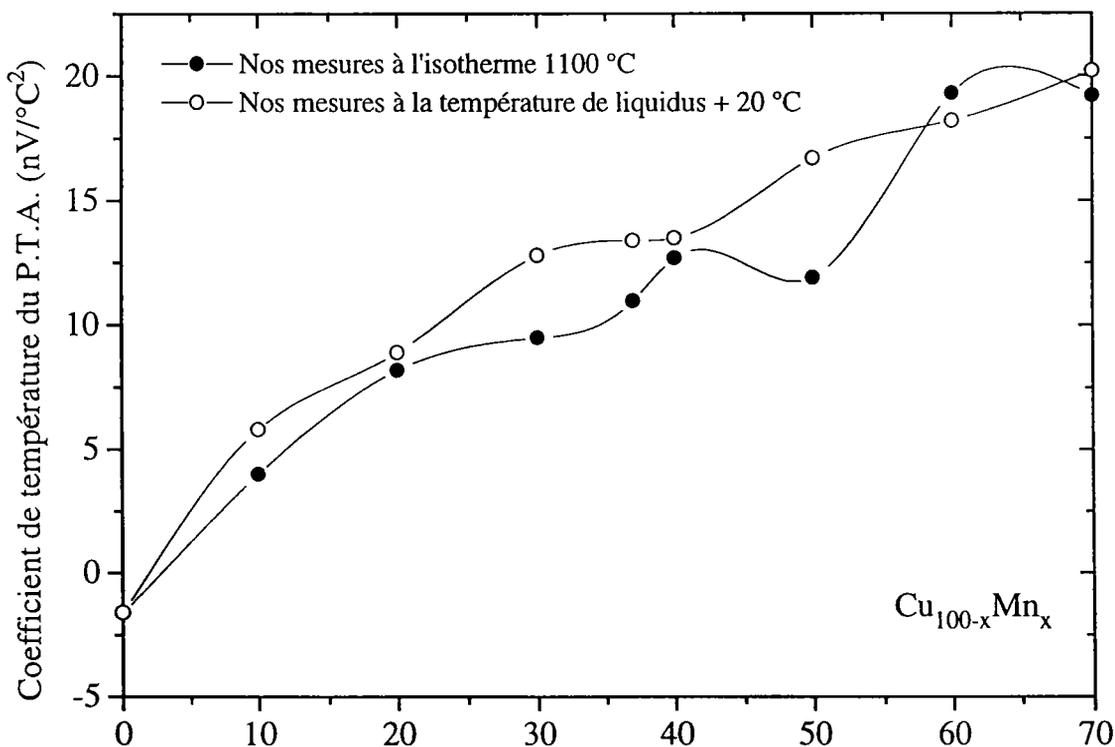


Figure IV.26b: Coefficient de température du P.T.A. en fonction de la concentration.

3) Interprétation théorique

La résistivité et son coefficient de température

Sur la figure IV.27 sont représentés les résultats calculés de la résistivité de l'alliage liquide cuivre-manganèse et l'expérience correspondante à l'isotherme de 1100 °C. Dans le chapitre III, nous avons vu que l'hypothèse d'une valence 11 pour le cuivre ne conduit pas à des valeurs calculées proches de l'expérience pour la résistivité et son coefficient de température, ainsi que pour le P.T.A. (tableau III.8 et III.9). Nous n'avons donc pas représenté les résultats obtenus pour l'alliage cuivre-manganèse avec cette hypothèse. La tendance expérimentale de la dépendance en concentration de la résistivité est une croissance sensiblement linéaire. Sur la zone de mesure, c'est à dire de 0 à 70 % de concentration en manganèse, seul le calcul (Slater) effectué avec les déphasages employant l'échange de Slater et une valence de 1 pour le cuivre présente cette croissance linéaire de la résistivité avec la concentration. La pente est cependant trop élevée. Les autres résultats calculés ont un comportement parabolique avec la concentration. Même si pour des concentrations inférieures à 40 % de manganèse la courbe calculée à partir des déphasages de Kohn Sham présente des résultats plus proches de l'expérience, son comportement parabolique conduit à des valeurs de résistivité trop importantes au delà de cette concentration. Comme pour l'alliage argent manganèse, nous avons effectué au niveau de la résistivité du manganèse un ajustage de la valeur calculée sur l'expérience par déplacement de l'énergie de Fermi. Cette fois ci nous avons également effectué cet ajustement sur le cuivre. Dans le cas du cuivre, l'énergie de Fermi se déplace d'une valeur de 0,45 Rydberg à 0,49 Rydberg et la valence effective évolue de 0,91 à 1,03. Sur la figure IV.27, on constate que la courbe ainsi ajustée est très proche des valeurs expérimentales. L'accord est meilleur que celui obtenu pour l'alliage argent manganèse. En examinant la figure IV.28 où sont représentés les coefficients de température calculés et expérimentaux, il apparaît également une nette amélioration des coefficients de température de la résistivité obtenus à partir des déphasages de Slater, lorsque l'on a ajusté la résistivité calculée sur les valeurs expérimentales des corps purs. L'essentiel de l'amélioration provient de l'ajustage du manganèse qui avait la valeur la plus éloignée.

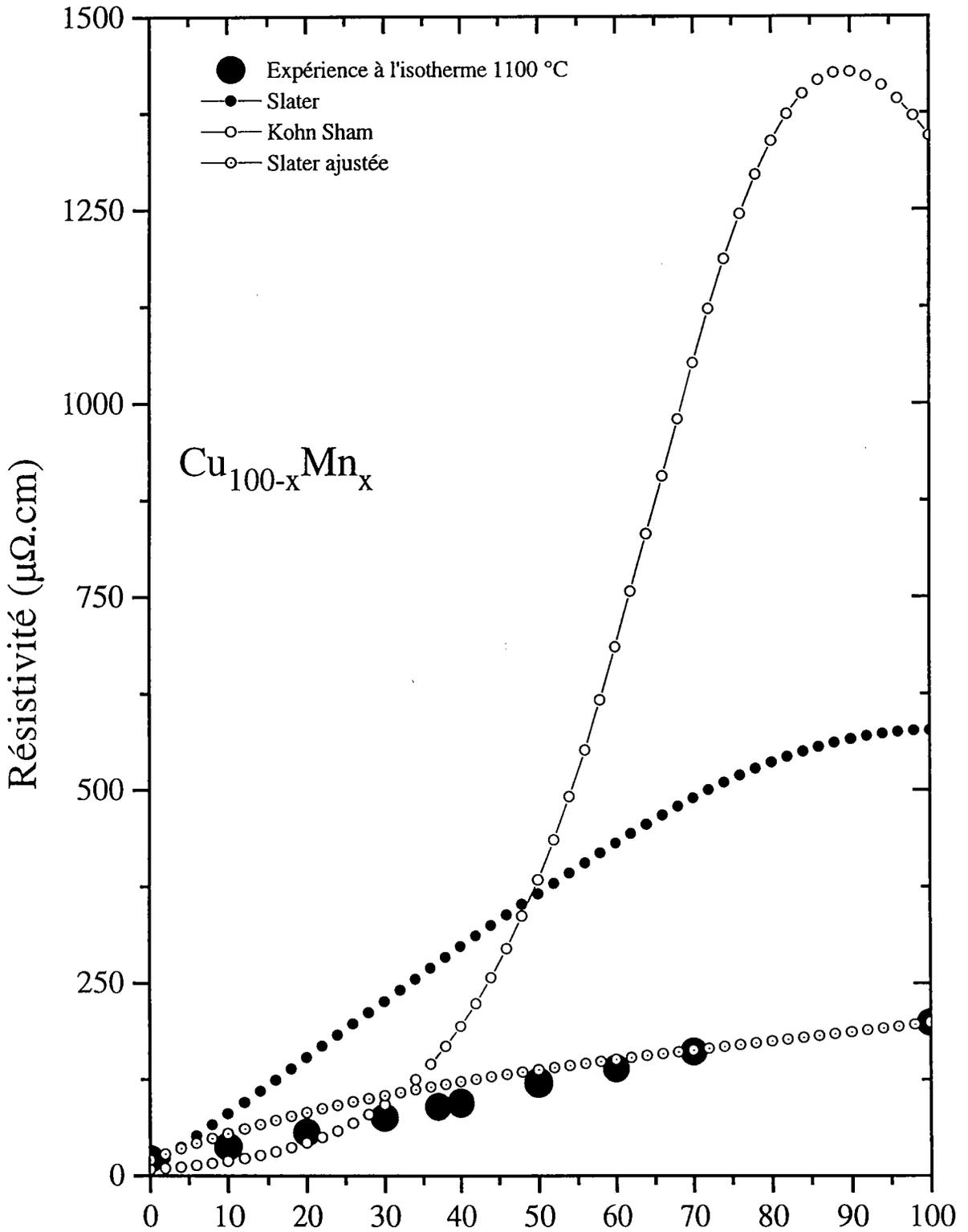


Figure IV.27: Résistivité de l'alliage liquide Cu-Mn, théorie et expérience.

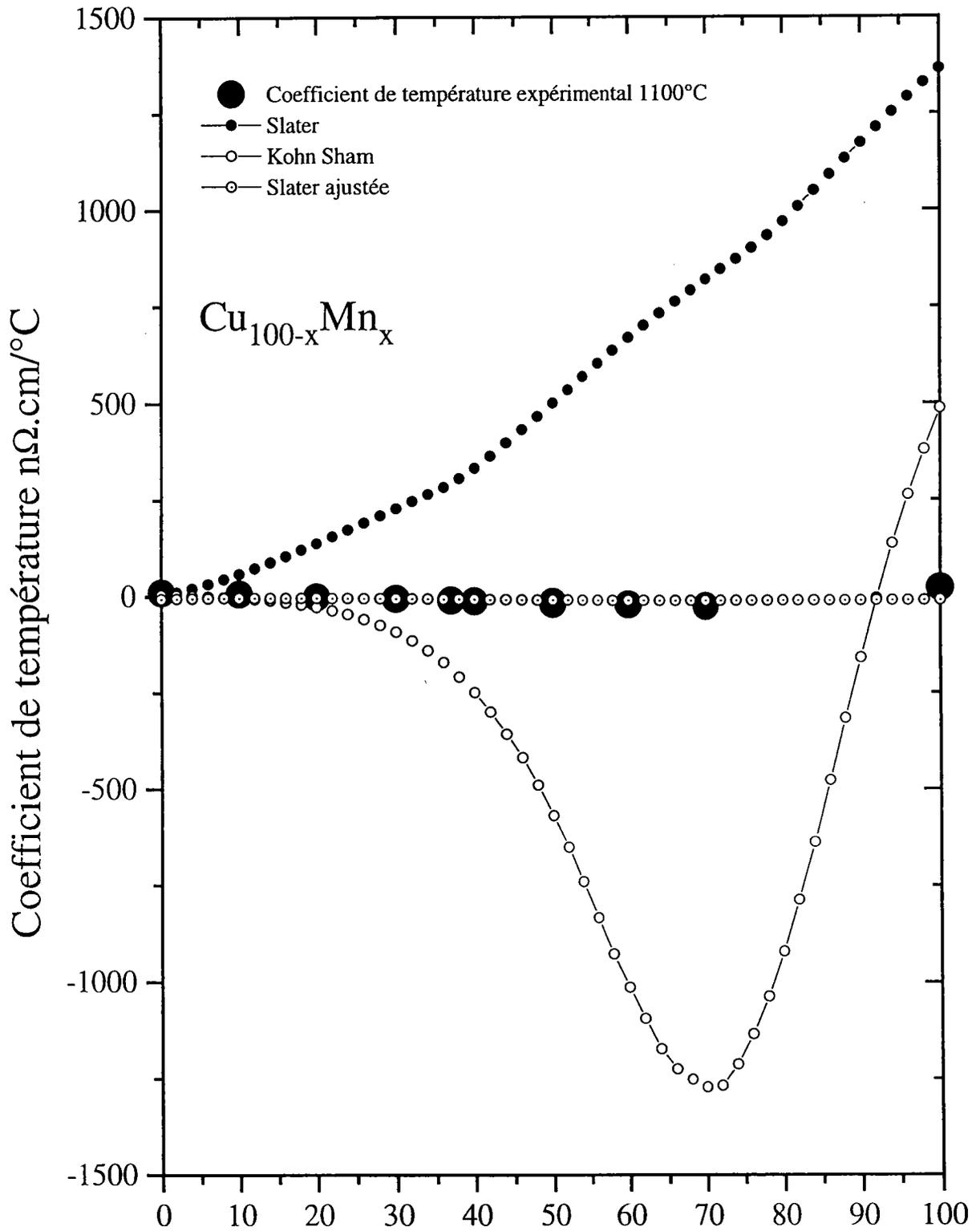


Figure IV.28: Coefficient de température de la résistivité, théorie et expérience.

Le pouvoir thermoélectrique absolu

Examinons les résultats obtenus pour le calcul au niveau du pouvoir thermoélectrique. Sur la figure IV.29, sont représentées les courbes obtenues pour toutes les combinaisons de paramètres effectuées.

Les calculs effectués à partir d'un traitement complet du P.T.A. présentent de grandes disparités. Les résultats obtenus avec les déphasages employant le terme d'échange de Kohn et Sham et une valence 1 pour le cuivre (Kohn Sham complet) présentent le même type de comportement que l'expérience. C'est à dire partant de la valeur du cuivre, le P.T.A. augmente vers un maximum avant de diminuer pour des concentrations riches en manganèse. L'effet est toutefois trop marqué. Le maximum est atteint également à environ 40 % de concentration en manganèse, mais il est de $70 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ pour seulement $21 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ pour l'expérience. On peut noter que déjà avec un calcul de P.T.A. local (Kohn Sham local) la courbe correspondante donnait une tendance similaire. En examinant les résultats obtenus à partir d'un traitement complet du P.T.A. et les déphasages employant le terme d'échange de Slater, on constate que la courbe obtenue (Slater complet) est très éloignée de l'expérience. A une concentration de 50 % de manganèse, l'écart atteint $90 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ et le comportement de la courbe est opposé à l'expérience. La courbe (Slater complet ajustée) obtenue par ajustage de l'énergie de Fermi conduit à une amélioration des résultats de l'alliage. D'une concentration de 10 à 70 % de manganèse, l'écart est inférieur à $20 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Par contre il apparaît une nette dégradation de la valeur du P.T.A. du cuivre pur. Il passe d'une valeur d'environ $40 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ à $70 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Cela laisse apparaître que le terme de diffusion multiple qui est négligé dans la formule de Lloyd et que l'on a essayé d'introduire par un petit déplacement de l'énergie de Fermi n'est pas la seule source d'imperfection de ce modèle.

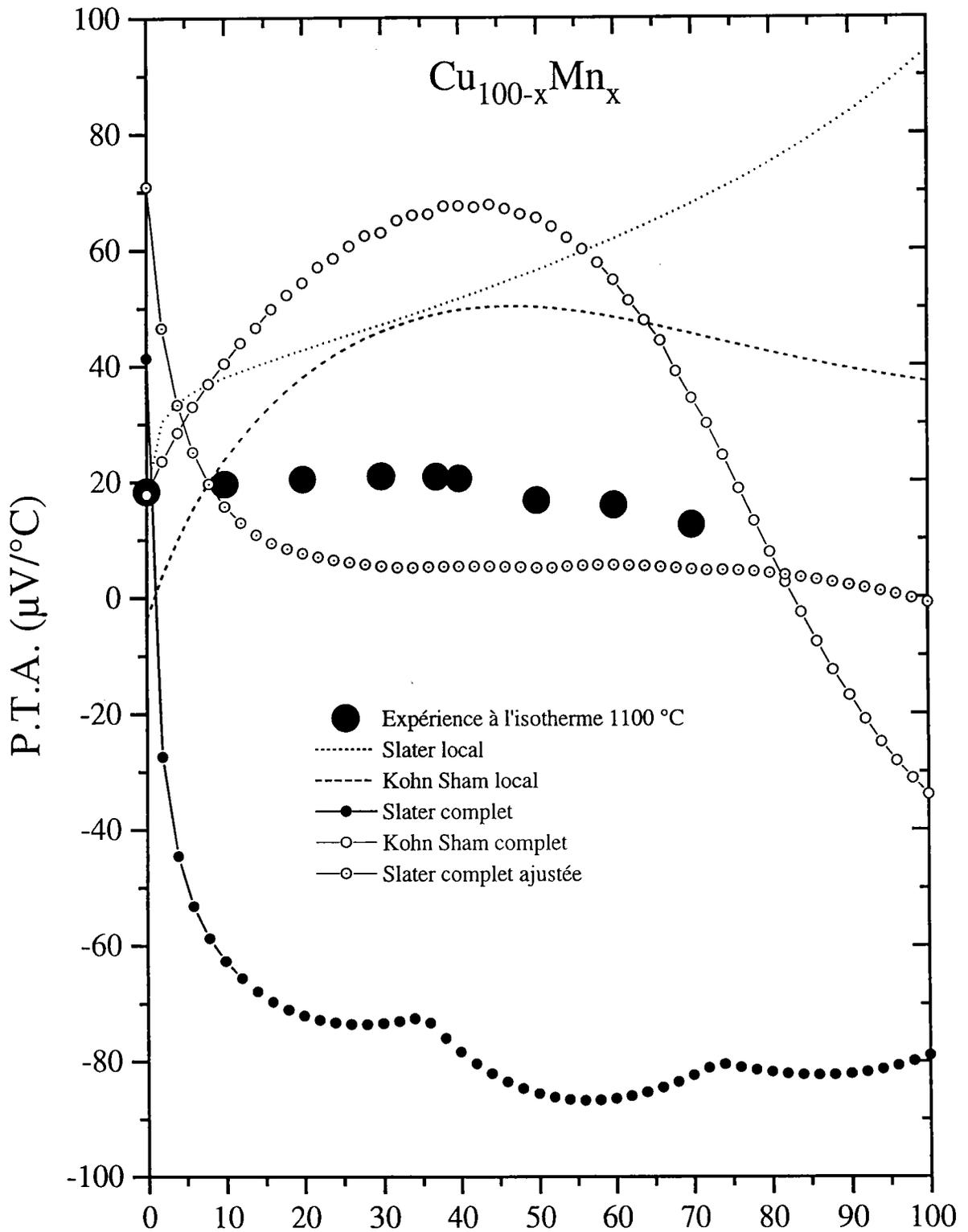


Figure IV.29: P.T.A. de l'alliage liquide Cu-Mn, théorie et expérience.

Origine éventuelle des imperfections du modèle

Sur les figures IV.30 et IV.31, nous avons représenté respectivement la résistivité et le P.T.A. de l'alliage cuivre-manganèse en fonction de l'énergie pour différentes concentrations.

Sur les courbes de résistivité en fonction de l'énergie, on constate la présence de deux pics de résistivité. Le premier pic, qui a son sommet situé aux environs de 0,42 Rydberg, est provoqué par la résonance du déphasage η_2 du manganèse. Le deuxième pic, dont le sommet se positionne à une énergie d'environ 0,6 Rydberg, correspond à la résonance liée à la courbe de déphasage η_2 du cuivre. La droite portant le numéro 1 repère environ le trajet effectué sur la résistivité dans l'alliage lorsque l'énergie de Fermi évolue de la valeur du cuivre vers celle du manganèse. En dehors de la valeur de la résistivité du cuivre pur, l'ensemble des autres valeurs dépend essentiellement de l'influence de la résonance liée aux états d du manganèse. Nous avons déplacé les énergies de Fermi du cuivre et du manganèse pour que le calcul de la résistivité des corps purs donne un résultat similaire à l'expérience. De ce fait, sur la figure IV.30, ce changement est représenté par la droite portant le numéro 2. Il apparaît clairement que l'on s'est déplacé après le pic de résonance du manganèse. Son influence reste importante mais moins marquée. En faisant cela pour le cuivre, comme pour le manganèse, l'énergie de Fermi s'est rapprochée du premier pic de la fonction d'interférence. Sa présence sur la courbe de dépendance en énergie de la résistivité du manganèse pur est marquée par un renflement de celle-ci après le pic de résonance. Par contre pour le cuivre pur, celui-ci est caché par la présence au même lieu du pic de résonance des états d du cuivre. C'est cette présence de l'influence du premier pic de la fonction d'interférence qui explique que pour le cuivre pur, comme pour le manganèse pur, le coefficient de température calculé est devenu légèrement négatif. L'origine de ce phénomène peut être expliqué par le fait que nous employons des fonctions d'interférences de sphères dures et la dépendance en température est introduite sur le taux d'empilement par la loi empirique de Waseda [14]:

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

Si le problème se situe à ce niveau, le fait d'employer une fonction d'interférence expérimentale et une dépendance en température plus réaliste devrait améliorer les résultats. Les déphasages que nous avons employé ont été calculés à partir des fonctions de corrélations

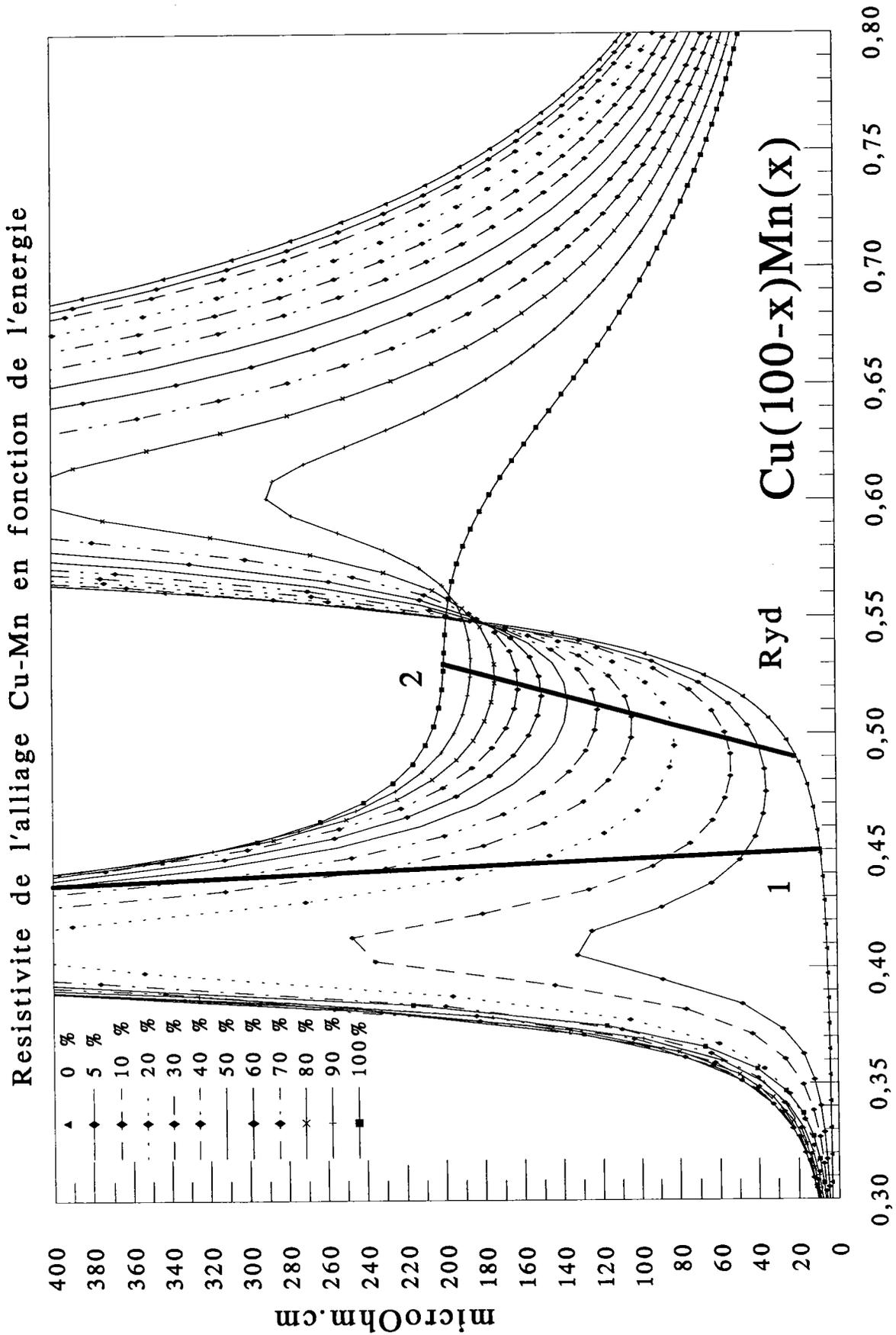


Figure IV.30: Résistivité de l'alliage cuivre-manganèse en fonction de l'énergie.

de paires ($g(r)$) expérimentales de Waseda [14]. L'emploi de fonctions de corrélation de paire plus précises devrait contribuer à une amélioration de la qualité des résultats.

Examinons les courbes de la figure IV.31, représentant le P.T.A. de l'alliage cuivre-manganèse en fonction de l'énergie. Le trait portant le numéro 1 représente l'évolution du P.T.A. de l'alliage lorsque l'on se déplace de la valeur de l'énergie de Fermi du cuivre vers celle du manganèse. On voit immédiatement l'extrême sensibilité du P.T.A. de l'alliage à la présence de la résonance. Lorsque l'énergie de Fermi se situe dans une résonance, ici celle du manganèse, les valeurs du P.T.A. calculées, même pour une faible quantité de manganèse, sont marquées de façon importante par cette résonance. Le trait portant le numéro 2 symbolise l'évolution du P.T.A. lorsque l'on a ajusté la résistivité calculée sur l'expérience. On constate une diminution dans l'alliage de l'écart entre théorie et expérience. Toutefois contrairement à la résistivité cette amélioration n'est pas encore satisfaisante. La cause de ce problème est la présence de la résonance dans les déphasages η_2 . Les déphasages en fonction de l'énergie sont sans doute imparfaitement décrit. Il ne faut pas oublier que les effets de corrélation n'ont pas été pris en compte. Le problème peut également se situer au niveau du modèle théorique employé. Il suppose que l'alliage peut être décrit à partir des contributions des corps purs le constituant. Un modèle de déphasage alliage améliorerait sans doute les résultats.

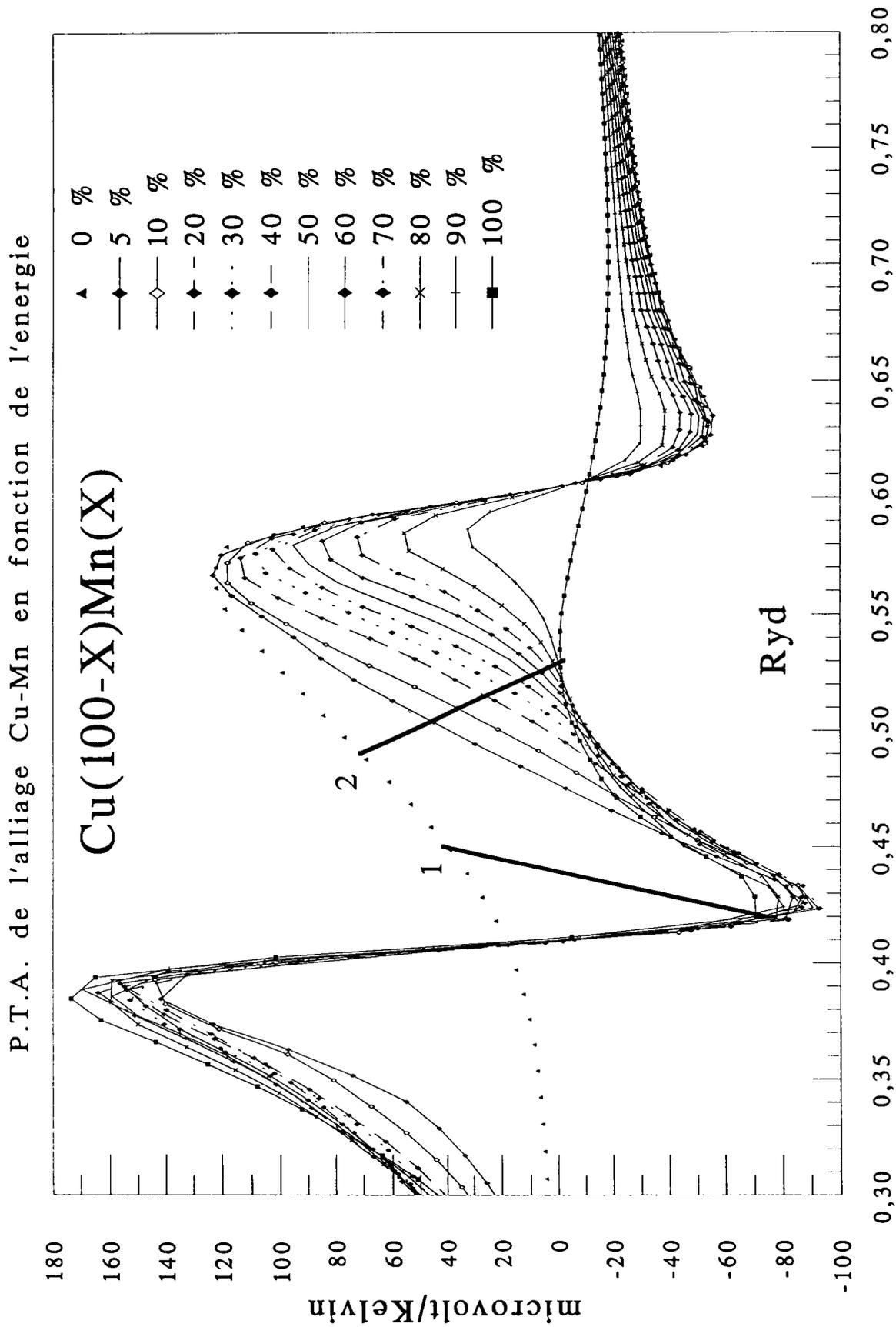


Figure IV.31: P.T.A. de l'alliage cuivre-manganèse en fonction de l'énergie.

V) le P.T.A. de l'alliage ternaire Cu-Mn-Ni

Nous avons exploré une partie du P.T.A. de cet alliage en débutant notre étude en partant de l'eutectique de l'alliage binaire cuivre-manganèse. Il est composé de 63 % en concentration atomique de cuivre et de 37 % de manganèse. A cet alliage liquide a été rajouté du nickel et du cuivre pour suivre l'évolution suivante: $\text{Cu}_{63}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{37}$.

Nous nous sommes arrêtés à une concentration de 50 % de manganèse et 50 % de nickel dans le cuivre, cela en raison des limites supérieures en température de notre dispositif expérimental (1200 °C).

L'ensemble des mesures du P.T.A. en fonction de la température sont représentés sur la figure IV.32. Les résultats obtenus pour l'état liquide peuvent se mettre sous la forme de polynômes dont les coefficients sont regroupés dans le tableau IV.15. L'état liquide débute à la température la plus élevée mesurée et s'arrête à la discontinuité qui apparaît sur toutes les courbes expérimentales marquant le début de la solidification. Les valeurs obtenues pour des températures inférieures à ces discontinuités, représentent le P.T.A. de l'état solide.

$\text{Cu}_{63}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{37}$	a_0	$a_1 \cdot 10^3$	$a_2 \cdot 10^6$
x=0,9	4,653	14,454	-5,898
x=0,9	5,274	12,973	-5,386
x=0,8	11,703	-5,701	0,992
x=0,7	15,283	-33,079	11,291
x=0,6	13,040	-45,360	16,127
x=0,5	56,451	-139,940	58,391

Tableau IV.15: P.T.A. de l'alliage liquide Cu-Mn-Ni: $S = (a_0 + a_1 T_c + a_2 T_c^2) \mu\text{V}/^\circ\text{C}$

Au regard des résultats, le P.T.A. de l'alliage évolue rapidement vers des valeurs négatives importantes. Van Zytveld [13] a publié en 1990 le P.T.A. de l'alliage binaire liquide cuivre-nickel. A une concentration de 63 % de cuivre et 37 % de nickel celui-ci passe par un minimum situé environ à $-80 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

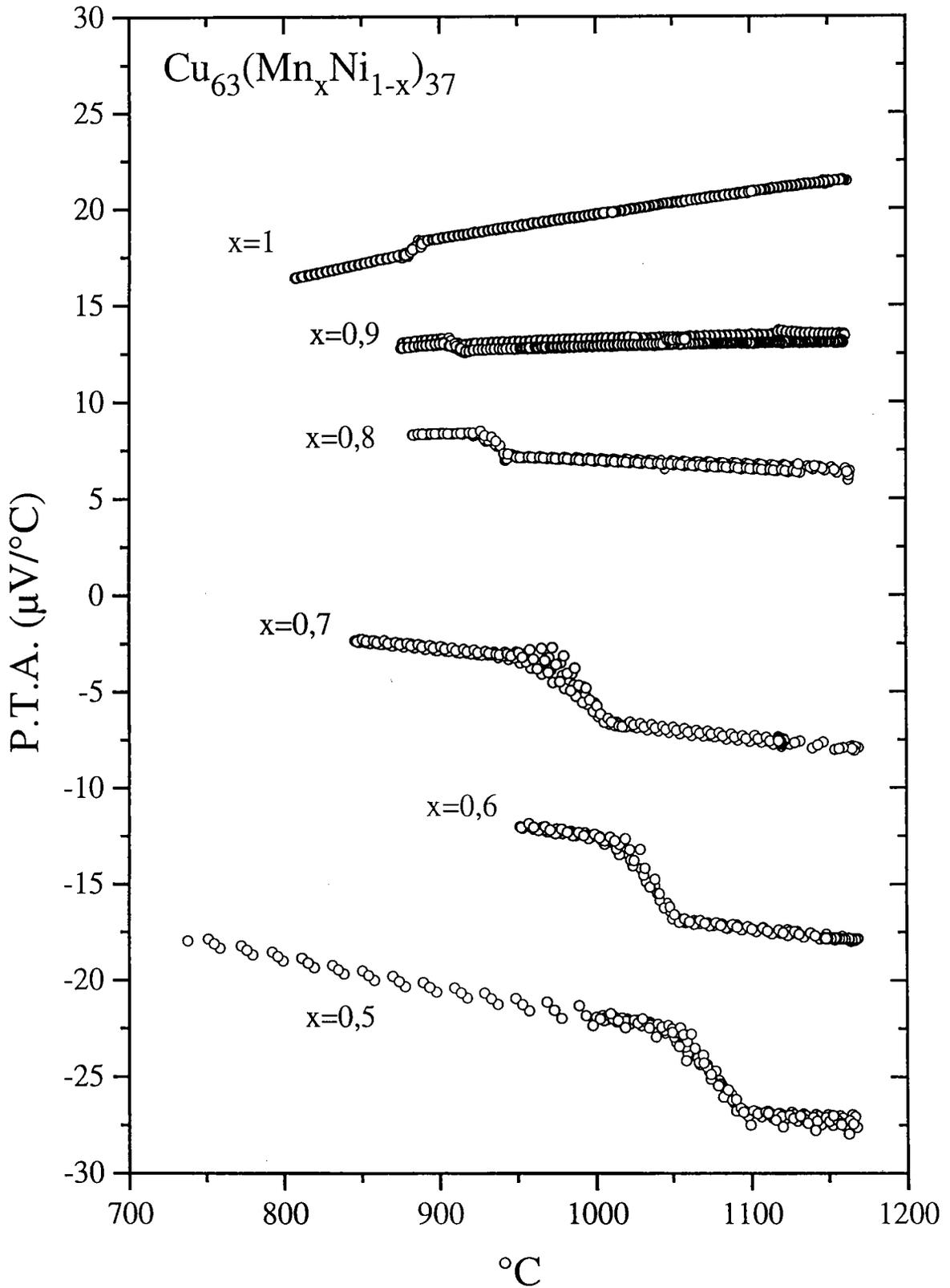


Figure IV.32: P.T.A. de l'alliage Cu-Mn-Ni en fonction de la température.

Sur la courbe (figure IV.33a) représentant l'isotherme du P.T.A. à 1150 °C en fonction de la concentration auquel a été rajouté la valeur de Van Zytveld [13], il apparaît que l'évolution du P.T.A. d'une zone riche en manganèse vers une zone riche en nickel s'effectue de manière linéaire. Les résultats représentés sur cette figure, ainsi que le coefficient de température du P.T.A. (figure IV.33b) correspondant sont également placés dans le tableau IV.16.

$\text{Cu}_{63}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{37}$	P.T.A. 1150°C	C.T. 1150°C
x=1	21,4	10,4
x=0,9	13,5	0,9
x=0,9	13,1	0,6
x=0,8	6,5	-3,4
x=0,7	-7,8	-7,1
x=0,6	-17,8	-8,3
x=0,5	-27,3	-5,6

Tableau IV.16: C.T.: coefficient de température du P.T.A. ($\text{nV}/^\circ\text{C}^2$).
P.T.A.: $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

Le coefficient de température du P.T.A. représenté à la figure IV.33b part d'une valeur positive à l'eutectique du cuivre-manganèse pour décroître rapidement avec l'ajout de nickel et passe par un minimum négatif pour $x=0,6$ avant de croître à nouveau.

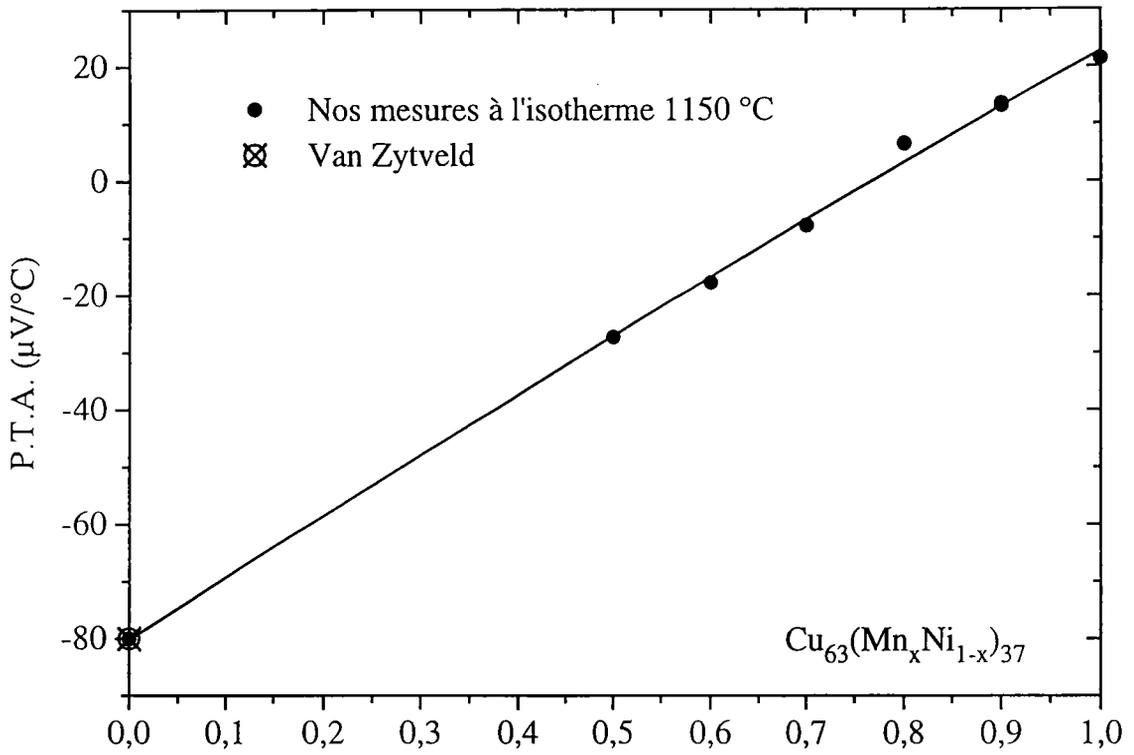


Figure IV.33a: P.T.A. de l'alliage liquide Cu-Mn-Ni en fonction de la concentration.

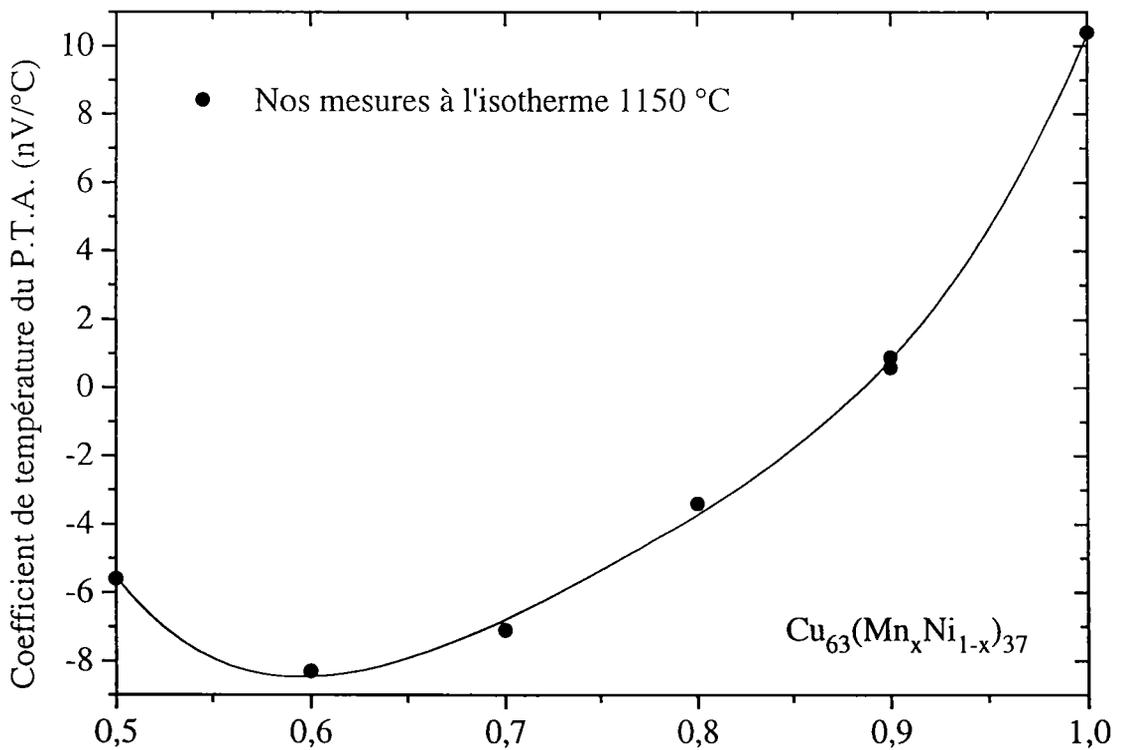


Figure IV.33b: Coefficient de température du P.T.A. de l'alliage Cu-Mn-Ni.

Conclusion

Nous avons exposé dans ce chapitre des résultats originaux, de mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu d'alliages métalliques liquides, obtenus à partir du dispositif expérimental mis au point dans le cadre de ce travail et décrit dans le premier chapitre. La mesure de la résistivité a été effectuée sur les alliages argent-gallium, argent-manganèse et cuivre manganèse. Le P.T.A. a été mesuré pour les alliages argent-bismuth, argent-gallium, argent-manganèse, cuivre-manganèse et cuivre-manganèse-nickel. Cela a permis de préciser les résultats de résistivité obtenus par Yatsenko et Kononenko [4] pour l'alliage argent-gallium et par Güntherodt et Künzi [8] pour le cuivre-manganèse. Nos mesures du P.T.A. de l'alliage argent-bismuth font apparaître un comportement différent de celui obtenu par Matsuura et Takeuchi [2]. A notre connaissance, aucune autre mesure de la résistivité et du P.T.A. des alliages métalliques liquides étudiés n'est disponible dans la littérature.

L'interprétation théorique des résultats expérimentaux a été faite en employant la formule de Faber-Ziman étendue, utilisant la matrice t et les déphasages en fonction de l'énergie. Dans la cas des alliages traités de métaux nobles avec des métaux polyvalents (Ag-Bi, Ag-Ga), un accord satisfaisant est obtenu au niveau de la résistivité, de son coefficient de température et du P.T.A. (traitement complet). Les différences existantes entre théorie et expérience peuvent en grande partie s'expliquer par l'emploi de fonctions d'interférences de sphères dures qui ne sont pas assez proches de la réalité. On a également vu qu'un traitement complet du P.T.A. donne systématiquement un meilleur accord avec l'expérience. Dans le cas des alliages étudiés de métaux nobles avec des métaux de transition (Ag-Mn, Cu-Mn), aucun accord n'est obtenu entre théorie et expérience. Le problème semble essentiellement lié au métal de transition qu'est le manganèse. En suivant les prescriptions de Ben Abdellah [5], consistant à déplacer l'énergie de Fermi de manière à faire correspondre la résistivité calculée des corps purs à la résistivité expérimentale, un accord satisfaisant est obtenu au niveau de la résistivité de l'alliage et de son coefficient de température. Le P.T.A. de l'alliage présente dans ce cas une amélioration, mais elle n'est pas encore satisfaisante. Le problème prépondérant, cette fois ci, n'est pas la structure mais les déphasages et surtout la présence de la résonance au voisinage de l'énergie de Fermi.

- [1] Massalski T. B.; Binary alloy phase diagrams; A.S.M. Publ. (1990)
- [2] Matsuura M., Takeuchi S.; Trans. JIM; 16, (1976), 707
- [3] Matsuura M., Suzuki K.; Phil. Mag.; 31, (1975), 969
- [4] Yatsenko S.P., Kononenko V.I.; Russ. J. of Phys. Chem.; 1, (1969), 43
- [5] Ben Abdellah A.; Thèse de doctorat; Université de Metz (1994)
- [6] Lloyd P.; Proc. Phys. Soc.; 90, (1967), 207
- [7] Esposito E., Ehrenreich H., Gelatt C. D.; Phys. Rev. B; 18, (1978), 3913
- [8] Güntherodt H.J., Künzi H.U.; Phys. Kond. Mat.; 16, (1973), 117
- [9] Okada T., Ohno S.; J. Phys. Soc. Jpn; 55, (1986), 2, 599
- [10] Grube G., Speidel H.; Z. Electrochem.; 46, (1940), 233
- [11] Enderby J.E., Howe R.A.; Proc. Second Int. Conf. on Properties of liquid Metals; (1972), 283
- [12] Newport R.J., Dupré B.C., Enderby J.E., Howe R.A., J. Phys. F; 11, (1989), 2539
- [13] Van Zytveld J.B.; J. Non Cryst. Solids; 117/118, (1990), 437
- [14] Waseda Y.; The structure of Non Crystalline Materials (1980). Editeur Mc Graw Hill Int. Book company

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, j'ai mis au point un dispositif original de mesure simultanée et automatisée du P.T.A. et de la résistivité exploitant de façon optimale les possibilités des cellules en silice fondue. Ce dispositif m'a permis d'étudier, le P.T.A. et la résistivité des métaux liquides suivants: bismuth (P.T.A. uniquement), gallium, cuivre, argent. Des mesures à l'état liquide et solide au voisinage du point de fusion ont également été effectuées pour le bismuth, le cuivre et l'argent.

Le P.T.A. et la résistivité des alliages suivants de métaux à l'état liquide ont été mesurés: argent-bismuth (P.T.A. uniquement), argent-gallium, argent-manganèse, cuivre-manganèse, cuivre-manganèse-nickel (P.T.A. uniquement).

L'interprétation théorique, effectuée à partir de la formule de Ziman étendue à la matrice t et aux déphasages dépendant de l'énergie, a permis de faire apparaître que le meilleur accord est obtenu pour les corps purs comme pour les alliages en employant les déphasages utilisant l'énergie d'échange de Slater.

L'accord est satisfaisant dans le cas des alliages de métaux nobles et polyvalents pour l'ensemble des propriétés étudiées (résistivité, coefficient de température de la résistivité, P.T.A.). Des difficultés apparaissent dans l'interprétation théorique des alliages de métaux nobles avec des métaux de transition (Ag-Mn, Cu-Mn).

Pour la première fois, à notre connaissance, une interprétation théorique systématique du P.T.A. a été effectuée en employant un traitement complet de celui-ci. Elle a permis de montrer un gain quantitatif et qualitatif des résultats calculés par rapport à un calcul du P.T.A. local ne prenant pas en compte la dépendance en énergie. Cette interprétation théorique a permis de dégager les faiblesses du modèle. Un meilleur accord serait obtenu en remplaçant les fonctions d'interférences de sphères dures par des fonctions d'interférences plus réalistes (expérience). L'influence du type d'énergie d'échange (Slater, Kohn Sham) est prépondérante. Une amélioration des résultats théoriques est envisageable par de nouvelles investigations au niveau du calcul des déphasages, notamment par l'introduction de la corrélation dans le calcul de ceux-ci.

La méthode d'Esposito et al pour déterminer l'énergie de Fermi à partir de la densité d'état intégrée de la formule de Lloyd a montré ses limites. Une prise en compte du terme de diffusion multiple par déplacement de l'énergie de Fermi pour pallier à son absence dans la

formule de Lloyd que l'on a employé, malgré une amélioration des résultats calculés, a montré ses limites au niveau de la détermination du pouvoir thermoélectrique absolu.