



HAL
open science

Potentiels de muffin tin, déphasages et structure électronique pour l'interprétation de nos mesures de transport électronique dans les alliages métalliques liquides à base de germanium (Ge-Ag; Ge-Zn; Ge-Cd)

Ahmed Makradi

► **To cite this version:**

Ahmed Makradi. Potentiels de muffin tin, déphasages et structure électronique pour l'interprétation de nos mesures de transport électronique dans les alliages métalliques liquides à base de germanium (Ge-Ag; Ge-Zn; Ge-Cd). Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1997. Français. NNT : 1997METZ014S . tel-01777200

HAL Id: tel-01777200

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01777200v1>

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>

10113412

UNIVERSITÉ DE METZ

INSTITUT DE PHYSIQUE-ÉLECTRONIQUE ET DE CHIMIE

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité :

Génie Physique et Mécanique

présentée par

MAKRADI Ahmed

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19970305
Cote	S1M3 97/14
Loc	Magasin

**Potentiels de muffin tin, déphasages et structure électronique pour
l'interprétation de nos mesures de transport électronique dans les alliages
métalliques liquides à base de germanium (Ge-Ag ; Ge-Zn ; Ge-Cd)**

Soutenue le 30 juin 1997

devant le jury composé de :

AUCHET Jacky	Docteur ès Sciences	Université de Metz
BOHDADA Ammar	Professeur	Université Hassan II
GASSER Jean-Georges	Professeur	Université de Metz
GROSDIDIER Benoit	Docteur ès Sciences	Université de Metz
HUGEL Joseph	Professeur	Université de Metz
PECHEUR Pierre	Professeur (rapporteur)	EMN de Nancy
REGNAUT Christian	Professeur (rapporteur)	Université de Paris XII

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Chapitre 1 :

MODÉLISATION DU POTENTIEL DANS LA MATIÈRE CONDENSÉE

1-1 INTRODUCTION

1-2 APPROXIMATIONS FONDAMENTALES

1-2-1 Approximation adiabatique

1-2-2 Approximation de Hartree-Fock

1-2-3 Approximation des potentiels d'échanges

1-3 ECRANTAGE DU POTENTIEL MUFFIN TIN

1-3-1 Ecrantage du potentiel d'échange de Slater

1-3-2 Ecrantage du potentiel ionique - approche de Ratti

1-4 ECRANTAGE

1-5 Construction du potentiel muffin tin

Chapitre 2 :

**PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DANS
LE DOMAINE MÉTALLIQUE :
ASPECTS THÉORIQUES**

2-1 INTRODUCTION

2-2 RÉGIME DE FAIBLE DIFFUSION ET DE FORTE DIFFUSION

2-2-1 Régime de faible diffusion ou régime métallique

2-2-2 Régime de forte diffusion

**2-3 PROPRIÉTÉ DE TRANSPORT DANS LE RÉGIME DE FAIBLE
DIFFUSION**

2-3-1 Équation de Boltzmann

2-3-2 Conductivité électrique

2-3-3 Calcul du temps de relaxation

- 2-3-4 Élément de matrice du potentiel diffusant entre un état k et un état k' (facteur de forme et facteur de structure)
- 2-4 RÉSISTIVITÉ ET POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU
 - 2-4-1 Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu des métaux pure
 - 2-4-2 Résistivité et pouvoir thermoélectrique des alliages binaires
- 2-5 MATRICE T
- 2-6 ÉNERGIE DE FERMI
- 2-7 STRUCTURE
 - 2-7-1 Fonction d'interférence
 - 2-7-2 Facteur de structure partiels d'alliages
 - 2-7-2-1 Modèle de sphères dures
 - 2-7-2-2 Modèle en palier et en puits

Chapitre 3 :

**TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE MESURE DU POUVOIR
THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU
ET DE LA RÉSISTIVITÉ DES
MÉTAUX LIQUIDES**

- 3-1 INTRODUCTION
- 3-2 RÉSISTIVITÉ
- 3-3 POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU
 - 3-3-1 Phénomènes de base
 - 3-3-2 Pouvoir thermoélectrique absolu
- 3-4 DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX
 - 3-4-1 Étalonnage
 - 3-4-2 Cellules de mesures
 - 3-4-3 Chaîne de mesure
- 3-5 ESTIMATION DES SOURCES D'ERREURS

Chapitre 4 :

**ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT
ÉLECTRONIQUE DES MÉTAUX PURS**

- 4-1 GERMANIUM

4-1-1 Introduction

4-1-2 Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu

4-2 ARGENT

4-2-1 Introduction

4-2-2 Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu

4-3 CADMIUM - ZINC

4-3-1 Introduction

4-3-2 Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu

4-3-2-1 Le zinc

4-3-2-2 Le cadmium

4-4 Conclusion

Chapitre 5 :

**PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DES
ALLIAGES BINAIRE Ag-Ge, Zn-Ge et Cd-Ge**

**ÉTUDE DU POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU
DE L'ALLIAGE BINAIRE Ag-Ge**

5-1- INTRODUCTION

5-2- RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

5-3- RÉSULTATS THÉORIQUES ET DISCUSSION

5-3-1 Facteur de structure

5-3-2 Facteur de forme

5-3-3 Pouvoir thermoélectrique absolu

**PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DES
ALLIAGES BINAIRES Zn-Ge et Cd-Ge**

5-4 INTRODUCTION

5-5 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'ALLIAGE Zn-Ge

5-5-1 Résistivité de l'alliage liquide Zn-Ge

5-5-1 Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage liquide Zn-Ge

5-6 RÉSULTATS THÉORIQUES ET DISCUSSION DE L'ALLIAGE Zn-Ge

5-7 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'ALLIAGE Cd-Ge

5-7-1 Résistivité de l'alliage liquide Cd-Ge

5-7-2 Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage liquide Cd-Ge

5-8 RÉSULTATS THÉORIQUES ET DISCUSSION DE L'ALLIAGE Cd-Ge

CONCLUSION GÉNÉRALE

Appendice 1

Appendice 2

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans un cristal parfait, la diffusion des électrons par les atomes est cohérente et la résistivité doit être nulle à 0°K. L'augmentation de la température favorise les vibrations des atomes et par conséquent des interactions secondaires (électron-phonon), ce qui conduit à une résistivité non nulle. A la fusion, un résidu d'ordre persiste dans l'état liquide, devenant imperceptible au delà de quelques distances interatomique. Des mesures réalisées sur les métaux liquides montrent une certaine interdépendance entre la structure atomique et la structure électronique. L'écrantage des ions par les électrons de conduction conduit à des oscillations de Friedel dans le potentiel. Le mécanisme physique responsable de l'arrangement atomique est la modulation des liaisons aléatoires des atomes par les oscillations de Friedel dans le potentiel effectif interatomique.

Le présent mémoire se compose de cinq parties. Le premier chapitre est consacré à l'exposé de différentes formules décrivant l'interaction électron-ion. Le potentiel vue par un électron placé dans la matière est construit par la superposition des interactions partielles électron-ion (*potentiel de muffin tin*). Dans le chapitre 2, nous décrivons les propriétés de transport électronique dans un métal du point de vue microscopique à partir de l'équation Boltzmann. Nous exprimerons ensuite la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu des métaux liquides et des alliages correspondants dans le cadre du formalisme de Faber-Ziman. Le chapitre 3 sera réservé à la description des techniques expérimentales de mesure des propriétés de transport électronique. Dans le chapitre 4, nous présenterons les résultats obtenus de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu des métaux liquides purs, en utilisant les différents potentiels muffin tin développés dans le chapitre 1. Enfin, une présentation des résultats expérimentaux comparés à la théorie des alliages Ag-Ge, Zn-Ge et Cd-Ge sera faite dans le chapitre 5.

MODÉLISATION DU POTENTIEL DANS LA MATIÈRE CONDENSÉE

I-1 - INTRODUCTION

Un système métallique est supposé constitué de $N \approx 10^{23}$ atomes, soit autant de noyaux et Z fois plus d'électrons, où Z est le numéro atomique. L'étude théorique qui nous permet de calculer les niveaux d'énergie et les fonctions d'ondes totales de ce système, nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (1.1)$$

où \mathbf{R} et \mathbf{r} sont respectivement les coordonnées des noyaux et des électrons.

L'ensemble des électrons et des noyaux en interaction, est décrit par l'Hamiltonien total du système qui est de la forme :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN}, \quad (1.2)$$

T_N et T_e décrivent respectivement l'énergie cinétique des électrons et des noyaux.

V_{ee} , V_{NN} et V_{eN} décrivent respectivement les interactions électron-électron

noyau-noyau et électron-noyau.

Compte tenu de la complexité des interactions entre les particules du système, la résolution de l'équation (I.1) ne peut être menée à terme, sans l'introduction d'un certain nombre d'approximations.

Dans le paragraphe qui suit nous rappellerons brièvement les différentes approximations permettant d'aboutir à l'équation de Schrödinger monoélectronique (Pour un développement plus détaillé voir la thèse de J.HUGEL 1982 [I.1]).

I-2 - APPROXIMATIONS FONDAMENTALES :

I-2 - 1 Approximation adiabatique

L'énorme différence entre la masse d'un électron et celle d'un noyau conduit au fait que les électrons sont faiblement affectés par le déplacement des noyaux et ces derniers sont donc supposés fixes dans leur position d'équilibre R .

Dans ces conditions, l'approximation de Born-Oppenheimer sépare l'équation (I.1) en deux équations aux valeurs propres, l'une se rapportant aux électrons et l'autre aux noyaux.

Pour une configuration nucléaire R donnée, l'équation de Schrödinger électronique, se définit de la manière suivante :

$$(T_e + V_{ee} + V_{eN})\psi_n(R, r) = E_n(R)\psi_n(R, r), \quad (I.3)$$

où n indique les nombres quantiques pour les coordonnées électroniques r .

I-2 - 2 Approximation de Hartree-Fock

Le potentiel vu par un électron dans un échantillon métallique dépend de la position instantanée de chacun des autres électrons, ce qui rend l'équation (I.3) encore plus difficile à résoudre.

L'approximation de Hartree-Fock considère que chaque électron subit l'effet d'un potentiel coulombien créé par l'ensemble des autres électrons, augmenté d'un terme d'échange qui assure l'antisymétrie de la fonction d'onde totale du système. Cette approximation est mise au point à partir d'une approche de la fonction d'onde totale du système par un déterminant des fonctions monoélectroniques. Le principe variationnel montre que les fonctions monoélectroniques $\psi_n(r)$ qui satisfont à l'équation de Hartree-Fock, sont de la forme :

$$H_{\text{HF}}\psi_n(r) = E_n\psi_n(r) \quad (1.4)$$

$$H_{\text{HF}} = -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_l \frac{Z_l}{|r - R_l|} + V_{\text{coul}} + V_{\text{HF.EX}} \quad (1.5)$$

avec

$$V_{\text{coul}} = \sum_j \int \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r - r'|} d_3r' \quad (1.6)$$

et

$$V_{\text{HF.EX}}\psi_n(r) = -\sum_j \psi_j(r) \int \frac{\psi_j(r')\psi_n(r')}{|r - r'|} d_3r'. \quad (1.7)$$

L'interdépendance des fonctions d'ondes monoélectroniques et des potentiels (1.6) et (1.7), conduisent à la nécessité d'utiliser une méthode autocohérente pour la résolution de l'équation de Hartree-Fock (1.4).

Pour aborder numériquement cette méthode, on remplace généralement le potentiel Coulombien par un potentiel électrostatique moyen d'un électron situé dans le champ des autres électrons et le potentiel d'échange non local par un potentiel local indépendant du spin : c'est l'approximation de structure de bande.

I-2 - 3 Approximations des potentiels d'échange

L'équation d'onde monoélectronique de Hartree-Fock comporte un terme d'échange dépendant de la fonction d'onde propre sur laquelle il est appliqué. Le potentiel d'échange noté ($V_{\text{HF.EX}}$), appliqué à une fonction d'onde $\psi_i(r)$, peut être écrit comme :

$$V_{\text{HF.EX}}(i,r)\psi_i(r) = -\sum_j \psi_j(r) \int \frac{\psi_j^*(r')\psi_i(r')}{|r-r'|} d_3r' \quad (1.8)$$

Pour cette expression, Slater (1951) [1.2] a remplacé le potentiel d'échange par un potentiel moyen, local et indépendant des états, sur tous les états occupés, soit :

$$V_{\text{av.ex}} = \sum_i P_i V_{\text{HF.EX}} \quad (1.9)$$

où $P_i = \psi_i^*(r)\psi_i(r) / \sum_i \psi_i^*(r)\psi_i(r)$ est la probabilité de trouver un électron dans un état $\psi_i(r)$.

Pour un gaz d'électrons libres, le potentiel d'échange moyen $V_{\text{av.ex}}$ est donné par :

$$V_{\text{av.ex}} = -6 \left(\frac{3}{8\pi} \rho_0 \right)^{1/3} \quad (1.10)$$

La même forme de potentiel d'échange est conservée pour un système non uniforme, en remplaçant la densité du système uniforme (gaz d'électrons libres) par la densité réelle du système en question ($\rho(r)$). Le potentiel d'échange de Slater est :

$$V_{\text{av.ex}}(r) = -6 \left(\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (1.10)$$

où $\rho(r) = \sum_i \psi_i^*(r)\psi_i(r)$ est la densité de charge.

Kohn et Sham (1965) [1.3] ont montré, par traitement variationnel d'un gaz d'électrons presque libres, que le potentiel d'échange est $\frac{2}{3}$ fois moins grand que celui de Slater.

Les deux approximations de potentiel d'échange sous-estiment le terme d'échange pour les grands r . La densité électronique atomique $\rho(r)$ chute exponentiellement, tandis que nous nous attendons à ce qu'un potentiel électrostatique en $\sim 1/r$ soit vu par l'électron aux grandes distances.

Le potentiel atomique de Hartree-Fock-Slater corrigé aux grandes distances par Herman-Skilmann (1963) [1-4] est donné par :

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(r-r')}{|r-r'|} d_3r' + V_{\text{ex}}(r) \quad r < r_0 \quad (1.11)$$

$$V(r) = -1/r \quad r \geq r_0 \quad (1.12)$$

où r_0 est la valeur de r quand il y a égalité entre les équations (1.11) et (1.12).

1-3 - ECRANTAGE DU POTENTIEL ATOMIQUE

Le potentiel monoatomique local de Hartree-Fock-Slater, adopté par Philips et al. (1962) [1.5] et Brinkman et al (1966) [1.6] pour le calcul de la structure de bandes des solides s'est avéré peu convaincant pour déterminer l'énergie de bandes.

Pour améliorer ce potentiel, Robinson et al. (1962) [1.7] et Kane (1971) [1.8] remettent en cause le terme d'échange de Slater. Par ailleurs Ratti et al. (1972) [1.9] ont supposé que le potentiel atomique est la somme d'un potentiel ionique représentant le noyau et les électrons de coeur, et d'un potentiel écran dû aux électrons de valences.

1-3 - 1 Ecrantage du potentiel d'échange de Slater

Le potentiel d'échange de Slater aux grandes distances pose un sérieux problème dans le calcul du potentiel vu par un électron dans un échantillon métallique. En effet, la superposition des potentiels atomiques dont les densités électroniques s'entrechevauchent à grandes distances entraîne la divergence du potentiel total.

Afin de réduire ce dernier aux grandes distances, J.E. Robinson et al. [1.7] ont introduit l'influence de la corrélation des électrons dans l'interaction Coulombienne du terme d'échange, en remplaçant l'interaction $\frac{1}{|r-r'|}$ dans l'échange de Slater par

$$\frac{1}{|r-r'|} \cdot e^{-k_s|r-r'|} \quad [1.10], \text{ où } k_s \text{ est le facteur d'écrantage.}$$

Dans le cas d'un gaz d'électrons libres, l'introduction de la corrélation des électrons mène à une interaction d'échange écrantée, dont la transformée de Fourier est donnée par :

$$v(q) = \frac{V(q)}{\epsilon(q)}, \quad (1.13)$$

où $V(q) = \frac{4\pi}{q^2}$ est la transformée de Fourier de l'interaction coulombienne et $\epsilon(q)$ est

la fonction diélectrique statique.

En tenant compte de l'équation (1.13), le potentiel d'échange moyen écranté pour un gaz d'électrons uniforme est donné par :

$$V_{\text{av.ex.scr.}} = -\frac{4}{\rho} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} f_{\vec{k}} f_{\vec{k}+\vec{q}} v(q), \quad (1.14)$$

où $f_{\vec{k}}$ est le vecteur d'onde de Fermi et ρ est la densité d'un gaz d'électrons libres, qui peut-être formulée de la manière suivante :

$$\rho = \frac{4\pi}{3} r_s^3 = \left(\frac{k_F}{2\pi}\right)^3 \frac{8\pi}{3}. \quad (1.15)$$

On intègre l'équation (1.14) sur \bar{k} et on remplace la densité du gaz d'électrons libres (ρ) par la densité locale du système en question ($\rho(\vec{r})$), on trouve :

$$V_{\text{av.ex.scr.}} = -\frac{k_F}{2\pi} \frac{4}{\pi} \int_0^1 dx \left(1 - \frac{3}{2}x + \frac{1}{2}x^3\right) (2k_F x)^2 v(2k_F x) \quad (1.16)$$

$$V_{\text{av.ex.scr.}}(\vec{r}) = -\left(\left(\frac{3}{8\pi}\right)\rho(\vec{r})\right)^{1/3} \frac{4}{\pi} \int_0^1 dx \left(1 - \frac{3}{2}x + \frac{1}{2}x^3\right) (2k_F x)^2 v(2k_F x). \quad (1.17)$$

1-3 - 2 Ecrantage du potentiel ionique - approche de Ratti

Le modèle de l'électron presque libre décrit largement l'interaction électron-ion dans les métaux liquides simples. Dans ce modèle, le potentiel vu par un électron de conduction ($V_s(r)$) est donné par un terme représentant les ions ($V_i(r)$), et par la contribution des autres électrons de conduction ($V_e(r)$).

$$V_s(r) = V_i(r) + V_e(r) \quad (1.18)$$

La matière condensée est considérée comme un ensemble d'ions qui sont entourés chacun par leurs propres électrons de valences, supposés libres dans le système. Ces entités sont appelées les pseudo-atomes neutres, pour lesquels on souhaite déterminer un potentiel autocohérent.

Pour un métal simple, il est possible de remplacer l'interaction électron-ion réelle par un pseudopotentiel. En adoptant la théorie d'écrantage linéaire, la transformée de Fourier de cette interaction se réduit alors à la division du potentiel nu (pseudopotentiel) par la fonction diélectrique statique.

Ratti et al. (1973), pour le calcul des déphasages ont conservé la théorie de l'électron presque libre, en choisissant le potentiel d'Hartree-Fock-Slater pour représenter le

potentiel ionique. La contribution des électrons de conduction est déterminée en respectant la non linéarité de la fonction diélectrique à l'intérieur du coeur et en supposant que toutes les charges écrantées sont concentrées à l'origine. La transformée de Fourier du potentiel écran $V_e(r)$ est donné par :

$$V_e(q) = \frac{4 \cdot \pi \cdot Z \cdot e^2}{\Omega_0 \cdot q^2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon(q)} \right) \quad (1.19)$$

1-4 - ECRANTAGE :

Le potentiel vu par un électron de conduction en mouvement, dans un champ de N ions et $(NZ - 1)$ électrons est donné par :

$$V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N v(\vec{r} - \vec{R}_i) + Ze^2 \int \frac{\rho_c(\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ex} \quad (1.20)$$

où Z est le nombre d'électrons de valence.

Le premier terme de l'équation (1.20) représente la somme des potentiels ioniques, le deuxième décrit l'interaction Coulombienne due à la densité de charge ρ_c des électrons de conduction et le troisième représente le potentiel d'échange et de corrélation des électrons de conduction.

Le potentiel ionique est largement décrit par l'approximation d'Hartree-Fock, tandis que les deux derniers termes posent un sérieux problème numérique. L'écrantage consiste à trouver un potentiel effectif $V_e(r)$ décrivant les termes Coulombien d'échange et de corrélation. Le potentiel total vu par un électron de conduction se réduit à l'expression suivante :

$$V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N v(\vec{r} - \vec{R}_i) + V_e(\vec{r}). \quad (1.21)$$

Dans le cadre de la théorie de l'écrantage linéaire, on ignore initialement les effets de l'échange et de la corrélation et on essaie de déterminer $V_e(\vec{r})$ à partir de la densité de charge des électrons de conduction $\rho_c(\vec{r})$.

La détermination de cette dernière est assurée par la théorie des perturbations en remplaçant le potentiel ionique réel par un pseudopotentiel (Harrison 1966 [I.II]).

La résolution de l'équation de Poisson nous permet de déterminer $V_e(\vec{r})$ et ensuite $V(\vec{r})$ à partir de l'équation (I.20).

La transformée de Fourier de $V(\vec{r})$ est généralement donnée en fonction du pseudopotentiel non écranté et la fonction diélectrique $\epsilon(q)$, soit :

$$V(q) = \frac{\left\langle \vec{k} + \vec{q} \left| \sum_{i=1}^N (\vec{r} - \vec{R}_i) \right| \vec{k} \right\rangle}{\epsilon(q)} \quad (I.22)$$

où

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{m \cdot e^2}{2 \cdot \pi \cdot k_F \cdot \hbar^2 \cdot \eta^2} \left(1 + \frac{1 - \eta^2}{2 \cdot \eta} \text{Ln} \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| \right),$$

est la fonction diélectrique d'Hartree, où les électrons sont supposés libres et ne subissent que le potentiel d'Hartree, sans échange ni corrélation.

En tenant compte de cette dernière interaction, la fonction diélectrique devient :

$$\epsilon(q) = 1 + \left(\frac{4 \cdot \pi \cdot e^2}{q^2} + \chi(q) \right) \cdot f(q) \quad (I.23)$$

où

$$f(q) = \frac{m \cdot k_F}{2 \cdot \pi^2 \cdot \hbar^2} \left(1 + \frac{1 - \eta^2}{2 \cdot \eta} \text{Ln} \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| \right),$$

est la fonction de Lindhart, $\eta = \frac{q}{2k_F}$ et k_F est le nombre d'onde de Fermi.

Le problème qui reste à résoudre est la détermination de la fonction $\chi(q)$ représentant l'échange et la corrélation entre les électrons.

Les premiers travaux ont été faits par Hubbard et Sham [1-12], dans le cadre de l'approximation RPA (Random Phase Approximation) en ne tenant compte que de l'échange entre les électrons de spin parallèle et leur résultat est formulé de la façon suivante :

$$\chi(q) = \frac{q^2}{2 \cdot (q^2 + k_F^2 + k_s^2)} \quad (1.24)$$

où k_s est le facteur d'écrantage.

Cette fonction ne tient pas compte de la corrélation à courte distance entre les particules. En effet, dans le domaine des densités métalliques, la fonction de corrélation de paire s'est montrée négative à faible distance entre les particules.

Pour améliorer $\chi(q)$, Singwi et al [1.13] ont introduit l'effet de la corrélation. Leur méthode consiste à utiliser une correction du champ local qui dépend de la fonction de corrélation de paire et à résoudre d'une manière autocohérente les équations qui couplent la fonction diélectrique $\epsilon'(q)$ (définie le potentiel vu par une charge test) et la fonction de corrélation de paire. La fonction $\epsilon'(q)$ est reliée à $\epsilon(q)$ par :

$$\epsilon'(q) = \frac{\epsilon(q)}{1 - \chi(q)f(q)}. \quad (1.25)$$

La résolution de l'équation (1.25) conduit à une fonction $\chi(q)$ qui tient compte des corrections à courte distance via l'effet de l'échange et de la corrélation qui est donnée approximativement par :

$$\chi(q) = A \left(1 - \exp\left(\frac{B \cdot q^2}{k_F^2}\right) \right). \quad (1.26)$$

A et B sont tabulés en fonction de r_s [1.13]. (r_s désigne de le rayon de la sphère disponible par électron)

5 - CONSTRUCTION DU POTENTIEL MUFFIN TIN :

Dans la méthode suggérée par Mattheiss (1964) [1.14] pour les solides, la contribution Coulombienne et celle de l'échange sont traitées séparément.

La contribution Coulombienne des atomes voisins est déterminée par superposition du terme Coulombien ($u_a^c(\vec{r})$) du potentiel atomique (les deux premier termes de l'équation (I.11)), et est donnée par :

$$V^c(\vec{r}) = u_a^c(\vec{r}) + \sum_i u_a^c(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (1.27)$$

La sommation est faite sur toute les sites R_i du réseau cristallin .

La densité totale du système $\rho_T(\vec{r})$ est déterminée par la superposition des densités électroniques des atomes neutres ($\rho_a(\vec{r})$).

La contribution du terme d'échange au potentiel total est définie comme suivant :

$$V_{ex}(\vec{r}) = -3\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot (\rho_T(\vec{r}))^{\frac{1}{3}}, \quad (1.28)$$

$\rho_T(\vec{r})$ est déterminée de la même manière que $V^c(\vec{r})$ (équation (1.27)), en remplaçant $u_a^c(\vec{r})$ par $\rho_a(\vec{r})$.

La prescription de Mattheiss pour les solides est reprise par Mukhopadyay [1.15] pour construire le potentiel muffin tin pour les liquides.

A l'état liquide, un métal conserve un ordre local décrit par la fonction de corrélation de paire $g(r)$. Si on considère un atome fixe à l'origine, un autre atome se trouvera dans un élément de volume d^3R à la distance R avec une probabilité de $P(R)d^3R$.

$P(R)$ est relié à $g(r)$ par la relation suivante :

$$P(R)d^3R = 4n_0\pi \cdot R^2 g(R)d(R), \quad (1.29)$$

où n_0 est le nombre d'atomes par unité de volume du liquide.

La contribution Coulombienne au potentiel total (équation (I.27)) devient :

$$V^c(\vec{r}) = u_a^c(\vec{r}) + n_0 \cdot \int_0^\infty u_a^c(\vec{r} - \vec{R}) g(\vec{R}) d\vec{R}. \quad (I.30)$$

Par analogie à l'équation (I.30), la densité de charge totale à un point r est :

$$\rho_T(\vec{r}) = \rho_a(\vec{r}) + n_0 \cdot \int_0^\infty \rho_a(\vec{r} - \vec{R}) g(\vec{R}) d\vec{R}. \quad (I.31)$$

En utilisant le développement de Lowdin [I.16] et en ne tenant compte que des termes à symétrie sphérique, les équations (I.30) et (I.31) deviennent :

$$V^c(r) = u_a^c(r) + \frac{2n_0\pi}{r} \cdot \int_0^\infty g(R) R dR \cdot \int_{|R-r|}^{|R+r|} t u_a^c(t) dt. \quad (I.32)$$

et

$$\rho_T(r) = \rho_a(r) + \frac{2n_0\pi}{r} \cdot \int_0^\infty g(R) R dR \cdot \int_{|R-r|}^{|R+r|} t u_a^c(t) dt$$

En reprenant les équations (I.28) et (I.32) le potentiel total d'un métal liquide est :

$$V(r) = V^c(r) - 3\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot (\rho_T(r))^{\frac{1}{3}}. \quad (I.33)$$

Le potentiel de muffin tin est donc donné par l'équation :

$$V_{MT} = \begin{cases} V(r) & r \leq R_{MT} \\ V_0 & r > R_{MT} \end{cases} \quad (I.34)$$

Le rayon de muffin tin R_{MT} est déterminé comme la moitié de la distance entre l'origine et le premier pic de la fonction de corrélation de paire $g(r)$.

V_0 est la moyenne du potentiel défini par l'équation (I.33) entre le rayon de muffin tin

R_{MT} et le rayon de Wigner-Seitz R_{WS} :

$$V_0 = \frac{3}{R_{WS}^3 - R_{MT}^3} \int_{R_{MT}}^{R_{WS}} V(r) r^2 dr \quad (1.35)$$

Le rayon de Wigner Seitz est propre au métal liquide étudié. En effet, R_{WS} est fonction du nombre d'atomes par unité de volume du liquide n_0

$$n_0^{-1} = \frac{4\pi}{R_{WS}^3}. \quad (1.36)$$

**PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DANS
LE DOMAINE MÉTALLIQUE :
ASPECTS THÉORIQUES**

2-1 - INTRODUCTION

A l'état liquide, un métal est considéré généralement comme un système statistique globalement désordonné, composé d'un gaz d'électrons libres où baigne un ensemble d'ions présentant un ordre local fonction de la topologie et des interactions chimiques entre les constituants.

Dans les calculs de propriétés de transport électronique, nous avons besoin de pouvoir rendre compte de la structure atomique et de l'effet sur les électrons de diffusion qu'ils subissent de la part des atomes du métal (potentiel d'interaction ion-électron). Cette diffusion se traduit par des transitions entre les états électroniques.

Les probabilités de transition associées à ces mécanismes sont explicitement prises en compte par le formalisme de Boltzmann.

La diffusion des électrons dépend des centres diffuseurs que l'on peut classer en deux catégories : régime de faible diffusion et régime de forte diffusion.

2-2 - RÉGIME DE FAIBLE DIFFUSION ET DE FORTE DIFFUSION :

L'interaction ion-électron dépend fortement de la nature du centre diffuseur, cependant on distingue deux régimes de diffusion : faible et forte diffusion dont la limite entre eux est plus ou moins bien définie [2.1].

Dans cette présentation, nous nous référons au classement donné par Mott et Davis [2.2]

2-2 - 1 Régime de faible diffusion ou régime métallique

Le libre parcours moyen est nettement supérieur à la distance moyenne entre deux atomes voisins. Le modèle des électrons presque libres de Ziman [2.3] est applicable. On sépare les électrons de conduction qui sont faiblement liés et sont seuls responsables des propriétés caractéristiques de l'état métallique.

Les fonctions d'ondes des électrons de conduction ont un comportement proche de celui des ondes planes et la densité d'état est du type électrons libres ($N(E) \propto E^{3/2}$). La diffusion électron-ion est décrite dans le cadre de l'approximation de Born à l'aide du concept de pseudopotentiel.

La théorie de Faber-Ziman [2.4] est bien adaptée pour des conducteurs liquides dont la résistivité électrique reste inférieure à $100 \mu\Omega \text{ cm}$. Par contre dans le cas de semi-métaux et des métaux de transition, le potentiel est plus profond mais la diffusion reste faible. Pour interpréter ces métaux, on utilise le formalisme de Faber-Ziman étendu avec une matrice t exprimée en fonction des déphasages.

2-2 - 2 Régime de forte diffusion

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

2-3 - PROPRIÉTÉ DE TRANSPORT DANS LE RÉGIME DE FAIBLE DIFFUSION

2-3 - 1 Équation de Boltzmann

Le développement est effectué notamment dans le livre de Smith et al. [2.5]. Nous en donnons les éléments essentiels.

La dispersion, des électrons de conduction dans un métal, est décrite à l'aide de la fonction de distribution de Fermi-Dirac.

$$f(\vec{r}, \vec{k}, t) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E(\vec{k}) - E_F}{k_B T}} \quad (2.1)$$

où \vec{r} est le vecteur position, \vec{k} est le vecteur d'onde d'un électron et on définit par $f(\vec{r}, \vec{k}, t) d\vec{r} d\vec{k}$ le nombre d'électrons compris dans l'élément de volume $(d\vec{r} \cdot d\vec{k})$.

A l'instant $(t + dt)$ un électron se trouve à une position $\left(\vec{r} + \frac{\hbar \vec{k}}{m} dt \right)$ avec un vecteur

d'onde $\left(\vec{k} + \frac{m \vec{\gamma}}{\hbar} dt \right)$, où $\vec{\gamma}$ est le vecteur accélération.

La variation de la fonction de distribution dans l'espace des phases (\vec{r}, \vec{k}) , conduit à l'expression suivante :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{r} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f + \vec{k} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (2.2)$$

avec $\vec{r} = \frac{\hbar \vec{k}}{m}$ et $\vec{k} = \frac{m \vec{v}}{\hbar}$.

L'équation (2.2) se traduit par l'existence de deux effets antagonistes pour contrôler le déplacement des électrons dans le métal. D'une part, la contribution due aux champs macroscopiques extérieurs, a pour effet d'imposer un mouvement directionnel aux électrons. D'autre part, la contribution intérieure due aux collisions avec les autres particules qui a pour effet de ramener le système à l'équilibre.

En l'absence de forces extérieures, un système placé hors équilibre revient d'une façon exponentielle à sa position d'équilibre, avec une vitesse proportionnelle au déséquilibre subsistant $(f - f_0)$, où f_0 est la fonction de distribution du système en équilibre.

Les effets des champs intérieurs sont représentés par :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \frac{f - f_0}{\tau} = \frac{g}{\tau}, \quad (2.3)$$

où τ est le temps de relaxation qui caractérise la vitesse à laquelle se rétablit l'équilibre.

En régime stationnaire et si on suppose que la force extérieure n'est due qu'au champ électrique $\vec{\xi}$, le développement de l'équation (2.2), après avoir introduit le second membre de l'équation (2.3), aboutira à l'équation de Boltzmann linéarisée :

$$\left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \cdot \vec{v} \cdot \left[-\frac{E - \mu_C}{T} \nabla_{\vec{r}} T + e \left(\vec{\xi} - \frac{\nabla_{\vec{r}} \mu_C}{e} \right) \right] = \frac{g}{\tau}, \quad (2.4)$$

μ_C est le potentiel chimique.

2-3 - 2 Conductivité électrique

Le nombre d'électrons par unité de volume à l'instant t , est égal à $f(\vec{r}, \vec{k}) \cdot \frac{d_3 k}{4\pi^3}$. Ces

électrons, animés d'une vitesse $\vec{v} = \frac{dE}{\hbar \cdot dk}$, créent une densité élémentaire de courant :

$$d\vec{J} = e\vec{v}f(\vec{r}, \vec{k}) \frac{d_3 k}{4\pi^3}.$$

En intégrant sur tout le volume de l'échantillon, la densité de courant totale est donnée par :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi} \int \vec{v} \cdot f \cdot d_3 k \quad (2.5)$$

Considérons que $g(\vec{r}, \vec{k})$ est une perturbation au premier ordre de la fonction de distribution, induite par un champs électrique faible. L'équation (2.5) devient :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi} \left[\int \vec{v} \cdot f_0 \cdot d_3 k + \int \vec{v} \cdot g \cdot d_3 k \right]. \quad (2.6)$$

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

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi} \int g \cdot \vec{v} \cdot d_3 k. \quad (2.7)$$

Supposons que la température et le potentiel électrochimique sont uniformes, l'équation de Boltzmann linéarisée (2.2) devient :

$$-\frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{v} \cdot e \cdot \vec{\xi} = \frac{g}{\tau}. \quad (2.8)$$

Remplaçons g par l'expression déduite de (2.8), l'équation (2.6) devient :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi} \int e \cdot \vec{v} \cdot \tau (\vec{v} \cdot \vec{\xi}) \left(\frac{-\partial f_0}{\partial E} \right) d_3 k. \quad (2.9)$$

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

$$d_3 k = \frac{dS \cdot dE}{|\text{grad}_{\vec{k}} E|} \quad (2.10)$$

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

$$\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \equiv \delta(E - \mu_e), \quad (2.11)$$

il vient :

$$\vec{J} = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{S.D.F} \frac{\tau \cdot \vec{v} \cdot (\vec{v} \cdot \vec{E})}{|\vec{v}|} dS, \quad (2.12)$$

l'intégrale étant calculée sur la sphère de Fermi.

Si le liquide est isotrope (c'est le cas des métaux liquides) et le champ électrique est dirigé suivant Ox , on a :

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{S.D.F} \tau \cdot v_x \cdot dS. \quad (2.13)$$

D'après la théorie des électrons libres, on peut écrire que :

$$\sigma = \frac{k_F^3 e^2 \tau}{3\pi^2 m} \quad (2.14)$$

et que la densité des porteurs de charge n est égale à :

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (2.15)$$

Par conséquent, la résistivité s'écrit en fonction du temps de relaxation et de la densité des porteurs de charges :

$$\rho = \frac{m}{ne^2} \frac{1}{\tau}. \quad (2.16)$$

2-3 - 3 Calcul du temps de relaxation

Considérons un échantillon métallique de volume total Ω , ou l'ensemble de ces électrons est décrit par la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$. Dans le volume

élémentaire $d\vec{k}$, le nombre d'états permis est $\Omega \frac{d_3k}{8\pi}$ et le nombre d'électrons est égal

à $f(\vec{r}, \vec{k}, t) 2\Omega \frac{d_3k}{8\pi}$. La variation de ce nombre due aux collisions pendant le temps dt

s'écrit :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \Omega \frac{d_3k}{4\pi dt} \quad (2.17)$$

Les transitions, entre les états d'un métal, sont provoquées par les collisions entre les électrons et les ions.

Le nombre de ces transitions dépend de la probabilité de transition par unité de temps

$P(k, k')$, du nombre d'électrons $f(\vec{r}, \vec{k}) \cdot \Omega \frac{d_3k}{4\pi}$ dans les états occupés de l'élément

de volume diffuseur d_3k et du nombre d'électrons $(1 - f(\vec{r}, \vec{k})) \cdot \Omega \frac{d_3k}{4\pi}$ dans les états

libres de l'élément de volume récepteur d_3k' .

La diminution du nombre d'électrons dans d_3k due aux transitions vers d_3k' pendant

un temps dt s'écrit :

$$-\left\{ P(\vec{k}, \vec{k}') f(\vec{r}, \vec{k}) \Omega \frac{d_3k}{4\pi} (1 - f(\vec{r}, \vec{k}')) \Omega \frac{d_3k'}{4\pi} \right\}. \quad (2.18)$$

Dans le même temps, l'augmentation du nombre d'électrons due aux transitions inverses est

$$+\left\{P(\vec{k}', \vec{k})f(\vec{r}, \vec{k}')\Omega\frac{d_3k'}{4\pi}(1-f(\vec{r}, \vec{k}))\Omega\frac{d_3k}{4\pi}\right\}. \quad (2.19)$$

La sommation, des équations (2.18) et (2.19), donne la variation totale du nombre d'états occupés dans le volume $d\vec{k}$ pendant le temps dt et en identifiant avec l'équation (2.17) on aura :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{\Omega}{8\pi} \int \left\{P(\vec{k}', \vec{k})f(\vec{r}, \vec{k}')\left(1-f(\vec{r}, \vec{k})\right) - P(\vec{k}, \vec{k}')f(\vec{r}, \vec{k})\left(1-f(\vec{r}, \vec{k}')\right)\right\} d_3k'. \quad (2.20)$$

Si la diffusion est élastique, les probabilités de transitions directes et inverses sont égales et l'équation (2.20) devient :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{\Omega}{8\pi} \int P(\vec{k}, \vec{k}')\left(f(\vec{r}, \vec{k}') - f(\vec{r}, \vec{k})\right) d_3k'. \quad (2.21)$$

En identifiant les équations (2.3) et (2.21), le temps de relaxation est exprimé en fonction de la probabilité de transition sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega}{8\pi} \int P(\vec{k}, \vec{k}') \left(\frac{f(\vec{r}, \vec{k}', t) - f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{k})} \right) d_3k \quad (2.22)$$

Pour calculer le temps de relaxation, on suppose que l'échantillon est soumis à un champ électrique $\vec{\xi}$ dirigé suivant $o\vec{x}$. Le vecteur \vec{k} , est supposé dans le plan (o, x, z) , faisant un angle θ avec le vecteur \vec{k}' . Dans ces conditions l'équation (2.4) devient :

$$g(\vec{k}) = \tau_{\vec{k}} \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) v_x(\vec{k}) e\xi_x = f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{k}). \quad (2.23)$$

Tenons compte de l'équation (2.23) et supposons que le métal est isotrope, l'équation (2.22) devient :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega}{8\pi} \int P(\vec{k}, \vec{k}') \left(1 - \frac{k_x}{k_x'} \right) d_3k, \quad (2.24)$$

où k_x' et k_x sont les vecteurs d'ondes projetés sur $o\vec{x}$. En développant en coordonnées polaires, l'équation (2.24) devient :

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} P(\theta)(1 - \cos\theta)k'^2 \sin\theta d\theta, \quad (2.26)$$

$P(\vec{k}, \vec{k}')$ est donnée par la règle d'or de Fermi dans le cadre de la théorie des perturbations dépendantes du temps :

$$P(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle \right|^2 n(E'), \quad (2.27)$$

avec
$$n(E') = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{dS'}{|\vec{v}_{\vec{k}} E'|} \quad (2.28)$$

est la densité d'état finale

et
$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle$$

est l'élément de matrice de transition.

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

$$n(E') = \frac{\Omega}{2\pi} \frac{m}{\hbar^2 k_F} dS' \quad (2.29)$$

et
$$dS' = k_F^2 \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi. \quad (2.30)$$

Par conséquent :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{2\pi \hbar^3} \int_0^1 8 \left| \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle \right|^2 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F} \right) \quad (2.31)$$

Dans cette relation W est le potentiel perturbateur responsable de la diffusion.

Le temps de relaxation peut également être défini dans le cadre de la théorie des collisions, on l'exprime donc d'une manière analogue à l'équation (2.31) en fonction de la matrice t , celle-ci est calculée à partir des déphasages introduits par le potentiel.

2-3 - 4 - Élément de matrice du potentiel diffusant entre un état k et un état

k' (facteur de forme et facteur de structure)

Dans l'expression (2.7), la probabilité de transition par unité de temps pour qu'un électron passe, sous l'influence d'un potentiel perturbateur $W(\mathbf{r})$, d'un état \mathbf{k} à un état \mathbf{k}' (tous les deux sur la surface de Fermi), a été exprimée au premier ordre.

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

$$\langle \mathbf{k}' | W | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp(-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}) W(\mathbf{r}) d_3\mathbf{r} \quad (2.32)$$

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

$$W(\mathbf{r}) = \sum_j w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \quad (2.33)$$

L'élément de matrice devient :

$$\langle \mathbf{k}' | W | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_j \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j) \int \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) w(\mathbf{r}) d_3\mathbf{r}. \quad (2.34)$$

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

On effectue le regroupement suivant :

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = \left(\frac{1}{N} \sum_j \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j) \right) \frac{1}{\Omega} \int \exp(-i(\mathbf{k} + \mathbf{q})\mathbf{r}) w(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d_3\mathbf{r} \quad (2.35)$$

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

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = S(\mathbf{q}) w(\mathbf{q}) \quad (2.36)$$

avec
$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_j \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_j) \quad (2.37)$$

et
$$w(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} \int \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) w(\mathbf{r}) d_3\mathbf{r}. \quad (2.38)$$

$w(\mathbf{q})$ est le facteur de forme, il est indépendant de la position individuelle des ions,

c' est la transformée de Fourier du potentiel due à un ion.

$S(q)$ est le facteur de structure, il ne dépend que de la position des ions.

Dans l'étude des métaux liquides, la fonction d'interférence (ainsi appelée improprement facteur de structure dans la littérature anglosaxonne) peut être décrite en terme de fonction de distribution radiale, tel que :

$$a(q) = N |S(q)|^2. \quad (2.39)$$

Dans l'expression du temps de relaxation apparaît le carré de l'élément de matrice. La relation (2.37) devient :

$$\begin{aligned} \left| \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle \right|^2 &= |S(q)|^2 |w(q)|^2 \\ &= \frac{1}{N} a(q) |w(q)|^2. \end{aligned} \quad (2.40)$$

En injectant la relation (2.40) dans l'expression du temps de relaxation, on obtient :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{2\pi \hbar^3 N} \int_0^1 a(q) |w(q)|^2 4 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right). \quad (2.41)$$

2-4 - RÉSISTIVITÉ ET POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU

2-4 - 1 Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolue des métaux purs

D'après l'équation de Boltzmann, la conductivité est reliée au temps de relaxation τ par :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2 \tau(k_F)}{m}, \quad (2.42)$$

par conséquent la résistivité d'un métal s'écrit :

$$\rho = \frac{3\pi^2 \Omega_0}{\hbar e^2 v_F^2} \int_0^1 a(q) |w_q(k_F)|^2 4 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right), \quad (2.42)$$

avec $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$, $k_F^3 = \frac{3\pi^2 Z}{\Omega_0}$ et Z est la valence du métal.

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

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e E_F} \chi \quad \text{avec} \quad \chi = \frac{-k_F}{2} \left(\frac{\partial \ln \rho(k)}{\partial k} \right)_{k=k_F}$$

Le paramètre thermoélectrique (χ) peut s'écrire sous la forme :

$$\chi = 3 - 2\alpha - \frac{\beta}{2} \quad (2.43)$$

où :

$$\alpha = \frac{F(2k_F, k_F)}{\langle F(q, k_F) \rangle} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\left\langle k_F \left(\frac{\partial F(q, k)}{\partial k} \right)_{k=k_F} \right\rangle}{\langle F(q, k_F) \rangle}$$

avec

$$F(q, k_F) = a(q) (w_q(k_F))$$

et

$$\langle F(q, k_F) \rangle = \int_0^1 F(q, k_F) \mathcal{A} \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right)$$

Dans l'expression (2.43), le terme « 3 » correspond à des électrons libres, le terme « 2α » provient de la variation de la limite supérieure d'intégration et fonction de la valeur du potentiel en $2k_F$ et β est le terme de dépendance en énergie.

2-4-2 Résistivité et pouvoir thermoélectrique des alliages binaires

Dans le cas des alliages, les formules standards de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolue, exprimées en fonction des facteurs de structure partiels $s_{ij}(q)$ (de type Ashcroft-Langreth [2.4]) et du modèle de potentiel non-local $w_q^i(k_F)$ ($i = 1, 2$), sont données respectivement par :

$$\rho = \frac{3\pi m^2 \Omega_0}{4e^2 \hbar^3 k_F^6} \int_0^1 F(q, k) \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right) \quad (2.44)$$

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F} \left(3 - 2\alpha - \frac{\beta}{2} \right), \quad (2.45)$$

où: $\alpha = \frac{F(2k_F, k_F)}{\langle F(q, k_F) \rangle}$ et $\beta = \frac{\left\langle k_F \left(\frac{\partial F(q, k)}{\partial k} \right)_{k=k_F} \right\rangle}{\langle F(q, k_F) \rangle}$

avec

$$F(q, k_F) = C_1 (w_q^1(k_F))^2 s_{11}(q) + C_2 (w_q^2(k_F))^2 s_{22}(q) + 2(C_1 C_2)^{1/2} w_q^1(k_F) w_q^2(k_F) s_{12}(q) \quad (2.46)$$

et $\langle F(q, k_F) \rangle = \int_0^1 F(q, k_F) 4 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right)$.

L'extension, par Faber-Ziman [2.5] des propriétés électroniques aux alliages binaires, montre un assez bon accord entre l'expérience et la théorie pour les métaux simples.

Le calcul pour les alliages nécessite de tenir compte des conditions suivantes :

- 1 - le volume atomique de l'alliage pour corriger le facteur de forme,
- 2 - le nombre effectif d'électrons de conduction,
- 3 - la modification du vecteur d'onde de Fermi (limite d'intégration),
- 4 - la modification de la fonction diélectrique,
- 5 - la modification des paramètres du modèle de potentiel en fonction de l'énergie de l'électron dans l'alliage.

Dans le cas des métaux lourds, les semi-métaux, les métaux nobles et de transition, le phénomène ne peut plus être traité en terme de perturbation. La présence de la sous couche d dans la bande de conduction perturbe fortement les électrons libres.

Pour une bonne description des propriétés électroniques de cette famille de métaux, Evans et Dreirach [2.6] ont substitué le modèle de potentiel par la matrice t et l'expression (2.46) devient :

$$F(q, k_F) = C_1 (t^1(q, k))^2 s_{11}(q) + C_2 (t^2(q, k))^2 s_{22}(q) + 2(C_1 C_2)^{1/2} t^1(q, k) t^2(q, k) s_{12}(q)$$

Disposant des déphasages en fonction de l'énergie, nous avons développé le terme thermoélectrique β du pouvoir thermoélectrique absolue (S) :

$$\beta = \frac{\left\langle k_F \left(\frac{\partial F(q, k)}{\partial k} \right)_{k=k_F} \right\rangle}{\langle F(q, k_F) \rangle} = k_F \frac{\int_0^{2k_F} dq q^3 \frac{\partial}{\partial k} (F(q, k))_{k=k_F}}{\int_0^{2k_F} dq q^3 F(q, k_F)}$$

L'énergie de Fermi, suivant l'approche d'Esposito et al. [2.6], peut s'écrire sous la forme :

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad \text{avec} \quad k_F^3 = \frac{3\pi^2 Z^*}{\Omega}$$

par conséquent :

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

et

$$\frac{\partial(F(k))}{\partial k} = \frac{\partial(F(k))}{\partial(E(k))} \cdot \frac{\partial(E(k))}{\partial k}$$

avec

$$\begin{aligned} \frac{\partial(F(k))}{\partial(E(k))} = & C_1 s_{11} \frac{\partial}{\partial(E(k))} (t_1 \cdot t_1^*) + C_2 s_{22} \frac{\partial}{\partial(E(k))} (t_2 \cdot t_2^*) + \\ & (C_1 \cdot C_2)^{1/2} s_{12} \frac{\partial}{\partial(E(k))} (t_1^* \cdot t_2 + t_1 \cdot t_2^*) \end{aligned} \quad (2.47)$$

Les termes $(t_1 \cdot t_1^*)$, $(t_2 \cdot t_2^*)$ et $(t_1^* \cdot t_2 + t_1 \cdot t_2^*)$ sont développés dans l'appendice (I)

2-5- MATRICE T

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

L'utilisation de la méthode des pseudopotentiels, n'est valable que dans le cas des perturbations faibles. Pour éviter l'approximation de Born, Dreirach et al. ont présenté une théorie étendue de la formule originale de Ziman dans le but de tenir compte des transitions indirectes qui peuvent se produire entre l'état initial et l'état final.

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

$$t(q, k) = -\frac{2\pi\hbar^3}{m(2mE)^{1/2}} \frac{N}{\Omega} \sum_l (2l+1) \sin(\eta_l) \exp(i\eta_l) P_l(\cos(\theta)),$$

avec $P_l(\cos(\theta))$ est le polynôme de Legendre de degré l .

En reprenant l'interaction ion-électron superposée, décrite dans le chapitre 1 (potentiel muffin tin), les déphasages sont calculés par intégration numérique de l'équation de Schrödinger pour différentes énergies.

2-6- ÉNERGIE DE FERMI

L'énergie de Fermi, qui apparaît dans le préfacteur, dans la borne d'intégration et dans les déphasages utilisés (qui sont fonction de l'énergie), intervient avec un rôle déterminant dans le calcul des propriétés de transport électroniques des métaux liquides.

Suivant l'approche de Dreirach (1971) [2.6], l'énergie de Fermi est calculée à partir de l'énergie de fond de bande E_B .

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

où k_F est le vecteur d'onde de Fermi et m^* est la masse effective déduite de calculs de structure de bande dans le solide.

L'énergie de fond de bande E_B est calculée par rapport au muffin tin zéro suivant la procédure proposée par Ziman [2.8] (figure (2-1)).

Une deuxième approche a été développée par Esposito et al. [2.7] (figure 2-2), qui consiste à :

- calculer la densité d'état par atome dans le liquide,
- déterminer l'énergie de Fermi E_F en plaçant les électrons de valences dans des états prédéfinis,
- calculer k_F , à partir de E_F par la relation :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2, \quad (2.48)$$

- déduire le nombre d'électrons de conduction par atome N_C , par la relation :

$$k_F^3 = \frac{3\pi^2 N_C}{\Omega_0}.$$

L'équation (2.48) pourrait être une approximation logique si la bande de conduction est une parabole commençant à l'énergie zéro [2.9] (l'énergie du fond de bande E_B est localisée au voisinage du muffin tin zéro).

Nous avons proposé une méthode de calcul de E_F en combinant les deux approches citées ci-dessous (approche de Dreirach et celle d'Esposito). Elle consiste à calculer E_F d'une façon autocohérente en déplaçant le muffin tin zéro de E_B . Cette opération est répétée jusqu'à ce que la valeur de E_B soit nulle (figure (2-3)).

Pour déterminer la densité d'état intégrée par atome dans le métal liquide, nos calculs sont faits à l'aide de l'expression de Lloyd [2.10] :

$$N(E) = N_0(E) + \frac{2}{\pi} \sum_1 (2l+1) \eta_l(E) + N_m(E) \quad (2.48)$$

appropriée aux systèmes ne présentant pas de chevauchement des potentiels muffin tin, et dans laquelle $N_0(E) \propto E^{3/2}$ est la densité d'états intégrée des électrons libres. Le deuxième et le troisième terme décrivent respectivement les effets de la diffusion à un seul et à plusieurs sites.

Dans ce travail, nous nous sommes restreints au cas de la diffusion à un seul site, par suite $N_m(E)$ est pris égale à zéro. L'énergie E est prise par rapport au zéro du potentiel muffin tin, ce qui n'est pas le cas dans l'approche de Dreirach et Waseda qui exige la connaissance de l'énergie de fond de bande E_B et de la masse effective m^* et où N_C est pris égal à la valence Z .

En disposant de la densité d'état par atome, l'énergie de Fermi est déduite en plaçant les électrons qui se situent au dessus du zéro du Muffin Tin dans les états diffusants d'énergie positive, l'équation (2.49) devient :

$$Z = N(E) \approx N_0(E) + \frac{2}{\pi} \sum_1 (2l+1) \eta_l(E)$$

Enfin le vecteur d'onde k_F et le nombre d'électrons de conduction effectif N_C sont déduits d'une manière cohérente par les relations :

$$k_F = \frac{\sqrt{2mE_F}}{\hbar}$$

et

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

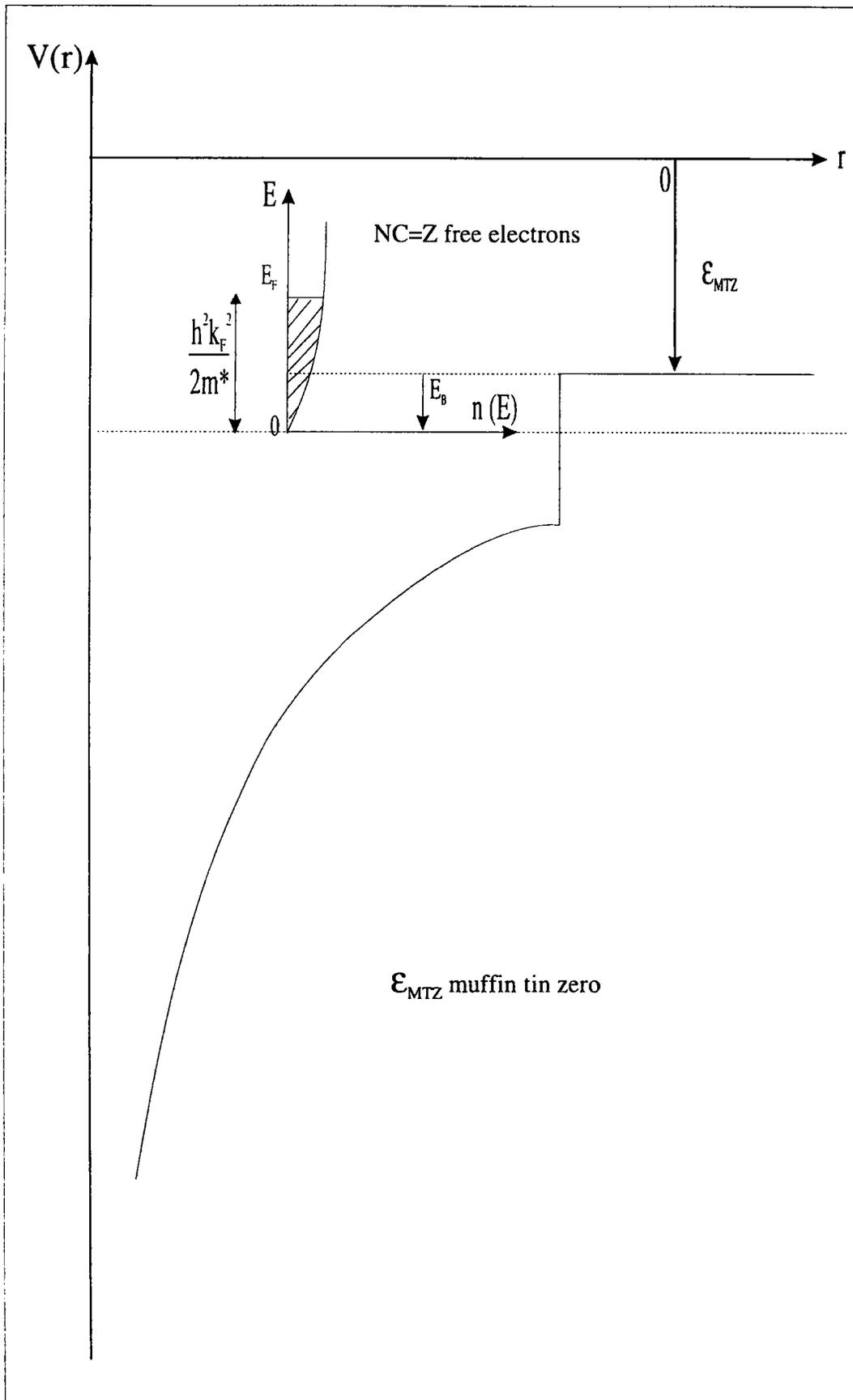


Figure (2-1)

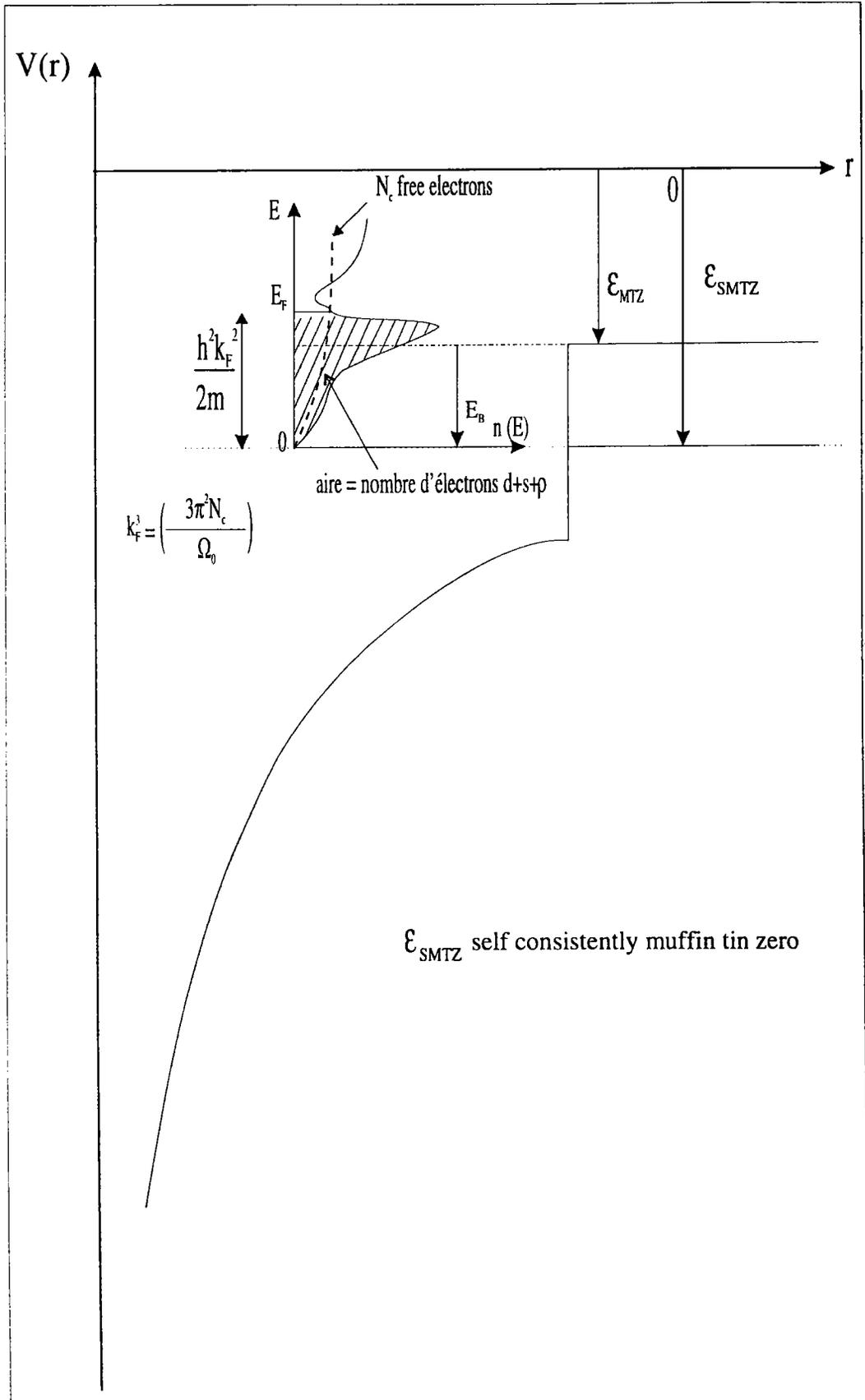


Figure (3-3)

2-1 - STRUCTURE

2-1 - 1 Fonction d'interférence

L'étude structurale des métaux liquides souvent réalisée généralement par diffraction de rayons X ou de neutrons. Bien que ces deux rayonnements aient des comportements communs (même comportement du point de vue ondulatoire), ils diffèrent sur un certains nombre de points. En particulier, l'absorption par la matière est beaucoup plus faible pour les neutrons. L'amplitude de diffusion des rayons X ne dépend pas de l'isotope mais par contre varie avec l'angle de diffusion. L'amplitude diffusée par les neutrons dépend de l'isotope mais ne varie pas avec l'angle de diffusion.

La structure du métal liquide est décrite par la fonction d'interférence $a(q)$ qui ne dépend que de la position des atomes et est proportionnelle à l'intensité $I(q)$ diffusée par le métal liquide.

Pour un corps pur $a(q)$ est défini par la relation suivante :

$$a(q) = I(q) / Nf^2 = 1 + \rho_0 \int_0^{\infty} 4\pi \cdot r^2 (g(r) + 1) \frac{\sin(qr)}{qr} dq$$

où N est le nombre total d'atomes, f est le facteur de diffusion et ρ_0 est la densité

atomique moyenne $\left(\rho_0 = \frac{N}{\Omega_0} \right)$.

La transition de l'état solide à l'état liquide s'accompagne d'une disparition de l'ordre cristallographique. Néanmoins, un résidu d'ordre persiste, devenant imperceptible au-delà de quelques distances interatomiques.

L'ordre local caractéristique du liquide est généralement décrit à l'aide de la fonction de distribution radiale (ou la fonction de corrélation de paire) $g(r)$. Celle-ci est

définie comme étant le rapport de la densité atomique $\rho(r)$ à la distance r d'un atome arbitraire considéré comme origine, par la densité atomique moyenne ρ_0 du liquide $g(r)=\rho(r)/\rho_0$.

Quand $g(r)$ est partout égale à l'unité, le fluide est complètement désordonné. C'est la caractéristique des gaz dilués.

L'écart de $g(r)$ par rapport à l'unité mesure l'ordre local autour d'un atome. Pour un liquide monoatomique, $g(r)$ oscille autour de la valeur unité avec une amplitude rapidement amortie. La position du premier pic correspond à peu près à la distance entre les plus proches voisins. ⁱ

2-7-2 Facteur de structure partiel d'alliages

Considérons un alliage contenant deux types de particules, telles que les particules de type i et j interagissent par un potentiel $V_{ij}(r)$ (r est la distance entre les deux particules), la probabilité de trouver une particule j à une distance r d'une particule i d'origine, est donnée par la fonction de distribution radiale partielle $g_{ij}(r)$. Ces deux paramètres ($V_{ij}(r)$ et $g_{ij}(r)$) sont reliés à la fonction de corrélation directe $C_{ij}(r)$ (qui définit l'interaction directe entre les deux particules) par l'équation de Percus-Yevick [PY] [2.11] :

$$C_{ij}(r) = \left(1 - \exp\left[V_{ij}(r)/k_B T\right]\right) g_{ij}(r).$$

Les facteurs de structure partiel d'Ashcroft-Langreth [2.4] sont définis par la relation suivante :

$$S_{ij}(q) = \frac{|1 - \tilde{C}(q)|_{ij}}{|1 - \tilde{C}(q)|}$$

où I est la matrice identité.

Les éléments de la matrice $\tilde{C}(q)$ sont donnés par l'expression suivante :

$$\tilde{C}_{ij}(q) = \sqrt{\rho_i \rho_j} \int \tilde{C}_{ij}(r) \exp(i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r}$$

ρ_i est la densité atomique des particules de type i , $|I - \tilde{C}(q)|$ est le déterminant de la matrice $I - \tilde{C}(q)$ et $|I - \tilde{C}(q)|_{ij}$ est le cofacteur du déterminant.

Dans le cas des alliages binaires, les facteurs de structure partiel (de type Aschcroft-Langreth) sont donnés par :

$$S_{11}(q) = \frac{(1 - \rho_2 C_{22}(q))}{D(q)}$$

$$S_{22}(q) = \frac{(1 - \rho_1 C_{11}(q))}{D(q)}$$

$$S_{12}(q) = \frac{(\sqrt{\rho_1 \rho_2} C_{12}(q))}{D(q)}$$

Le problème qui se présente à ce stade, est la détermination des paramètres $C_{ij}(q)$.

Pour cette raison, nous utilisons les méthodes de modélisation.

2-1 - 2 - 1 Modèle de sphères dures

On considère les alliages comme un ensemble de sphères dures de diamètre σ_i ($i=1; 2$ pour un alliage binaire) interagissant avec un potentiel de paire de type sphère dure (figure (2-4)). Le diamètre du sphère dure est déduit à partir de la densité expérimentale du métal (compilée par Crawley [2.12]) et à partir de la compacité donnée par Waseda :

$$\eta_i(T) = A_i \exp(-B_i T)$$

Les paramètres A_i et B_i sont extraits du livre de Waseda.

Le diamètre des sphères dures s'exprime par :

$$\sigma_i^3(T) = \frac{6\eta_i(T)\Omega_{0i}(T)}{\pi}$$

avec $\Omega_{0i}(T)$ est le volume d'un atome de type i .

Les fonctions de corrélation directes $C_{ij}(r)$ sont obtenues par Hiroike [2.13] en

résolvant l'équation de Percus-Yevick :

$$C_{ii}(r) = a_i + b_i + dr^3 \quad r < \sigma_{ii}$$

$$C_{ij}(r) = \begin{cases} a_{ij} & r < \lambda_{ij} \\ a_{ij} + b_{ij} + dr^3 + \frac{f_{ij}}{r} & \lambda_{ij} < r < \sigma_{ij} \end{cases}$$

Avec (pour $i \neq j$)

$$C_{ij} = C_{ji} \quad , \quad \sigma_{ij} = \frac{(\sigma_i + \sigma_j)}{2} \quad , \quad \lambda_{ij} = \frac{(\sigma_j - \sigma_i)}{2} \quad , \quad a_{ij} = \frac{(a_i + a_j)}{2} \quad ,$$

$$b_{ij} = \frac{(b_i + b_j)}{2}$$

Les paramètres a_i, b_i, d et f_{ij} s'écrivent ainsi :

$$a_i = \frac{1}{1-\eta} + a\sigma_i + b\sigma_i^2 + \frac{1}{3}c\sigma_i^3 \quad , \quad b_i = -\frac{1}{2}a - b\sigma_i - \frac{1}{2}c\sigma_i^2$$

$$d = \frac{1}{2(1-\eta)^4} \left[\zeta_0 + 2(3\zeta_1\zeta_2 - \zeta_0\eta) + (\zeta_0\eta^2 - 6\zeta_1\zeta_2\eta + 9\zeta_2^3) \right]$$

$$f_{ij} = -\frac{1}{8}(\sigma_j - \sigma_i) \left[a + b(\sigma_i + \sigma_j)^2 + \frac{1}{4}c(\sigma_i + \sigma_j)^2 \right]$$

où :

$$\zeta_1 = \sum_{i=1}^2 \frac{1}{6} \pi \rho_i \sigma_i^1 \quad , \quad a = \frac{3\zeta_2}{(1-\eta)^2} \quad , \quad b = 3 \left(\frac{\zeta_1}{(1-\eta)^2} + \frac{3\zeta_2^2}{(1-\eta)^2} \right)$$

$$c=3\left(\frac{\zeta_0}{(1-\eta)^2} + \frac{6\zeta_1\zeta_2}{(1-\eta)^3} + \frac{9\zeta_2^3}{(1-\eta)^4}\right)$$

7 - 2 - 2 Modèle en palier et en puits

Le facteur de structure de certains métaux liquides se distingue par la forme particulière du maximum principal qui peut être asymétrique ou déformé par la présence d'un épaulement. Silbert et Young [2.14] ont montré que, dans le cas du bismuth, l'épaulement qui apparaît à droite du premier pic peut être expliqué par un potentiel en palier, associé à un potentiel de sphères dures.

Quelques années plus tard, Gopala Rao [2.15] a étendu ce modèle aux alliages binaires et en (1994) Saadeddine [2.16] a développé les calculs pour des alliages ternaires pour expliquer la présence d'un prépic, qui est dû à un phénomène d'hétérocoordination, dans le facteur de structure total de l'alliage $Al_{65}Ni_{15}Si_{20}$.

Le potentiel de paire de Silbert Young pour un alliage est donné par :

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

$\sigma_{ii}, \varepsilon_{ii}$ et $\sigma_{ii}(A_{ii} - 1)$ sont respectivement les diamètres des sphères dures, la hauteur (ou la profondeur) et la largeur du modèle de potentiel (figure(2-5)).

les paramètres $\sigma_{ij}, \varepsilon_{ij}$ et A_{ij} ($i \neq j$) qui caractérisent l'interaction entre deux corps différents, ont été déterminés en choisissant la règle de mélanges de Lorentz-Berthelot :

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

$$\varepsilon_{ij} = \pm(\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2}$$

$$A_{ij} = (A_{ii}\sigma_{ii} + A_{jj}\sigma_{jj}) / (\sigma_i + \sigma_j)$$

Pour un potentiel de paire de Silbert-Young, la fonction de corrélation directe pour un alliage est donnée par :

$$C_{ij}(r) = \begin{cases} C_{ij}^{SD}(r) & 0 \leq r \leq \sigma_{ij} \\ -\beta \cdot V_{ij}(r) & \sigma_{ij} < r \leq A_{ij}\sigma_{ij} \\ 0 & r > A_{ij}\sigma_{ij} \end{cases}$$

où $C_{ij}^{SD}(r)$ est la fonction de corrélation directe d'un alliage de sphères dures

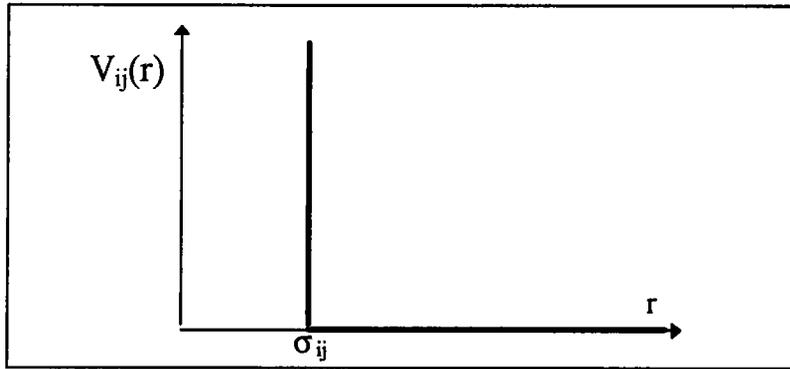


Figure (2-4) : modèle de sphères dures

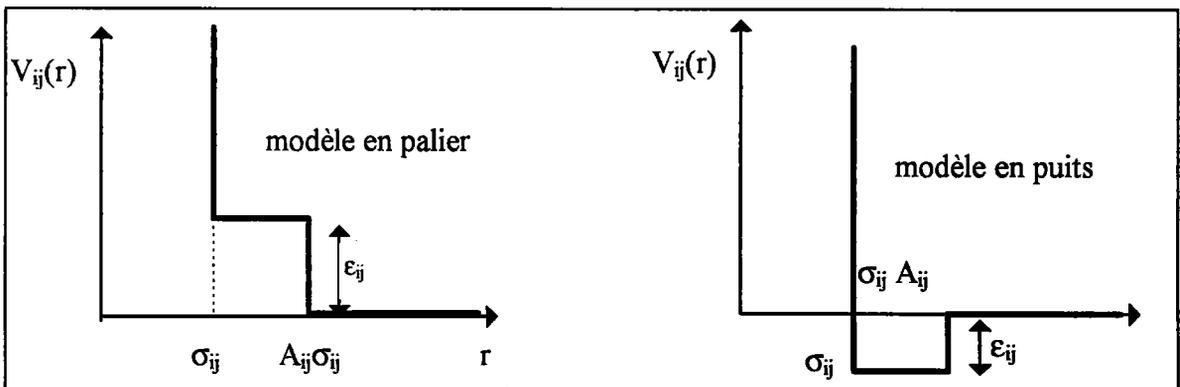


Figure (2-5) : modèle de Silbert Young

**TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE MESURE DU POUVOIR
THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU
ET DE LA RÉSISTIVITÉ DES
MÉTAUX LIQUIDES**

3-1 - INTRODUCTION

La conception des dispositifs expérimentaux utilisés pour la mesure des propriétés de transport électronique des métaux liquides, est conditionnée par les propriétés du métal en question.

De nombreux problèmes d'ordre technologique, sont à résoudre pour la détermination expérimentale du pouvoir thermoélectrique absolu (PTA) et la résistivité des métaux et alliages métalliques liquides.

Dans le cadre de ce travail nous avons mis au point une cellule, en silice fondue, pour surmonter les problèmes liés à la tension de vapeur élevée.

3-2 - 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 par la relation :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (3.1)$$

la résistivité électrique ρ est l'inverse de la conductivité électrique σ et s'exprime en (Ωm).

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 [3.1]), l'autre technique dite " avec électrode ", a été utilisée pour la première fois au laboratoire par Gasser [3.2] (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 :

$$R = \rho \int \frac{dl}{S(l)} = \rho C \quad (3.2)$$

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(3-1)) est de faire passer un courant à travers notre échantillon (résistance inconnue) ainsi qu'à travers une 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 résistance inconnue. Il reste à déterminer la constante C , souvent appelée constante de la cellule. Elle dépend de la forme de la cellule contenant l'échantillon et 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" [3.3] sous la forme du polynôme de second degré :

$$\rho_{\text{Hg}} = \rho_0 \left(1 + 0.8862 \times 10^{-3} T + 1.1057 \times 10^{-6} T^2 \right) \quad (3.3)$$

avec $\rho_0 = 94.0733 \mu\Omega\text{cm}$ (la résistivité du mercure à 0°C).

La détermination de la constante de cellule se réalise à température ambiante.

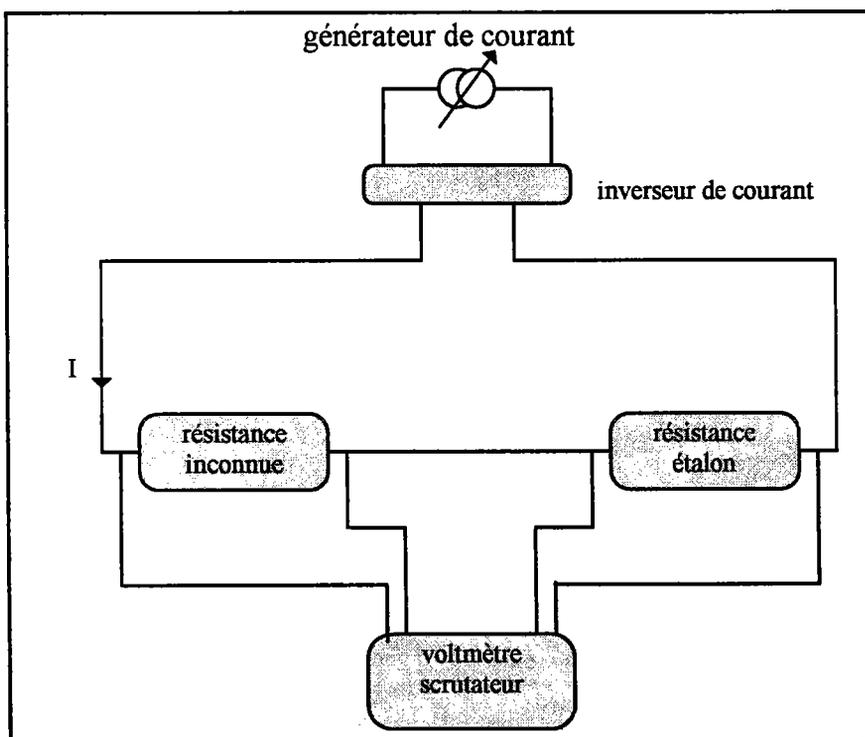


Figure (3-1)

Le mercure peut facilement être évacué par distillation en plaçant la cellule sous vide dans une étuve portée à 200 °C pendant 24 heures.

3-3 - LE POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU

3-3-1 Phénomènes de base

Les grands principes de la thermoélectricité furent posés dès le début du 19^{ème} siècle par Volta, Seebeck, Peltier et Thomson.

C'est A. 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 faut attendre Seebeck (1821) pour s'apercevoir qu'un circuit fermé composé de deux conducteurs différents A et B (figure (3-2)) 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

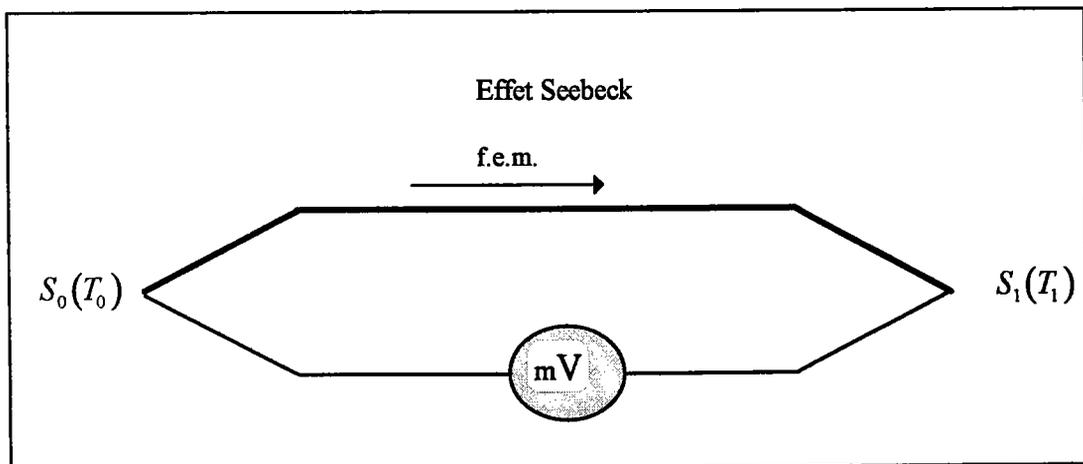


Figure (3-2)

conducteurs mais également de la différence de température. 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 (3-3)) 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 :

$$dQ = \pi_{A/B} I dt \quad (3.4)$$

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

$$\pi_{A/B}(T) = -\pi_{B/A}(T) \quad (3.5)$$

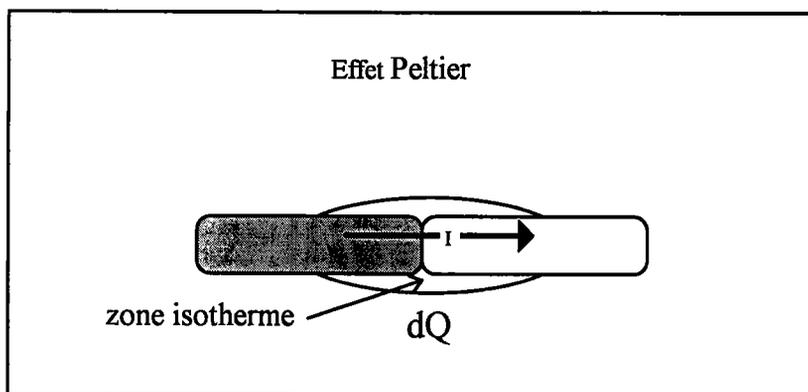


Figure (3 - 3)

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.

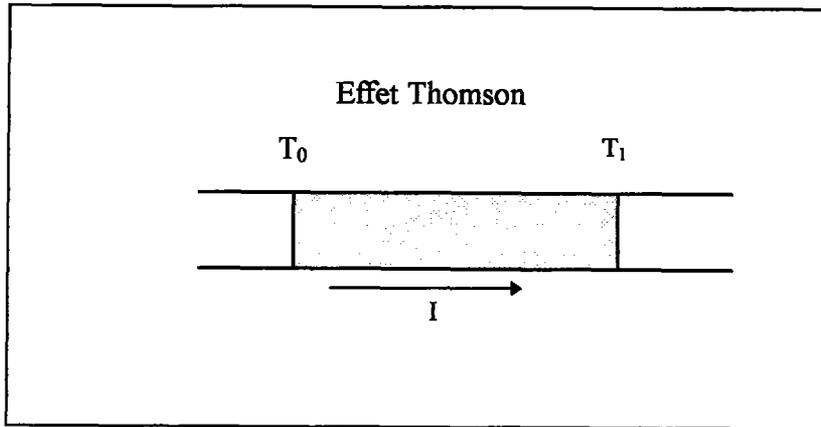
Lorsqu'un élément de conducteur A est soumis à un gradient thermique, il est le siège d'une f.e.m. qui s'écrit (figure (3-4)) :

$$dV = h_A(T) dT \quad (3.6)$$

où $h_A(T)$ est le coefficient de 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.

$$\int_{T_0}^{T_1} dV = V_{T_1} - V_{T_0} = \int_{T_0}^{T_1} h_A(T) dT \quad (3.7)$$



Figure(3-4)

L'effet Seebeck peut être exprimé par la force électromotrice du couple A/B représenté par la figure (3-2).

Partant d'un point arbitraire de ce circuit et décrivant celui-ci dans un sens choisi, on remonte successivement les d.d.p. correspondants aux phénomènes :

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

On obtient la somme algébrique suivante :

$$E_{T_0}^{T_1}(A/B) = \pi_{A/B}(T_1) - \pi_{A/B}(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} [h_B(T) - h_A(T_0)] dT, \quad (3.8)$$

qui 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 :

$$\pi_{A/B} = -T \frac{dE_{A/B}}{dT} \quad (3.9)$$

$$h_A - h_B = T \frac{d^2 E_{A/B}}{dT^2} \quad (3.10)$$

3-3 - 2 Pouvoir thermoélectrique absolu

Notre but est de déterminer expérimentalement le pouvoir thermoélectrique absolu d'un corps. Il est obtenu à partir du pouvoir thermoélectrique d'un couple A/B.

Définition du pouvoir thermoélectrique d'un couple A/B :

Le pouvoir thermoélectrique, noté S_{AB} , d'un circuit constitué par deux conducteurs A et B est la dérivée par rapport à la température de la force électromotrice E_{AB} (équation(3-8)) délivrée par le couple A/B.

$$S_{AB} = \frac{dE_{AB}}{dT} \quad (3.11)$$

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

$$\frac{dE_{AB}}{dT} > 0 \quad \Rightarrow \quad S_{AB} = S_A - S_B > 0 \quad (3-12)$$

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.

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 . Alors que la température de l'autre jonction varie dans le but de créer un gradient de température

ΔT entre les deux jonctions. Le pouvoir thermoélectrique est obtenu directement par l'équation (3.11) en mesurant la courbe de la f.e.m. de Seebeck en fonction de ΔT . 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. Le pouvoir thermoélectrique du conducteur M (figure (3-6)) noté S_M est obtenu en faisant varier autour d'une température T , la différence de température entre les deux jonctions d'un gradient de 5 à 10° C.

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.

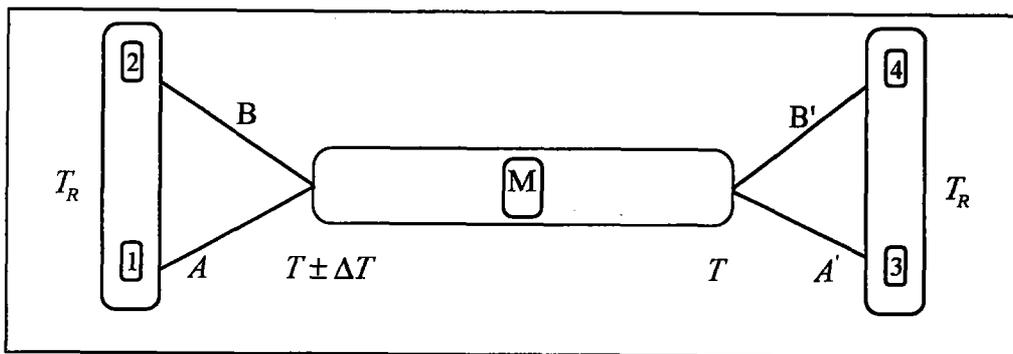


Figure (3-6)

Nous allons montrer comment obtenir le pouvoir thermoélectrique absolu S_M du métal M à partir du dispositif des conducteurs de la figure (3-6). C'est une méthode des petits ΔT avec deux conducteurs de référence.

La jonction de droite est maintenue à une température constante T et l'autre est soumise à un gradient de température (ΔT) d'environ $\pm 5^\circ \text{C}$ par rapport à la dernière.

la f.e.m. entre les fils de même nature (V_{13} et V_{24}) est mesurée pendant la variation de la température de la jonction gauche. 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 :

$$V_{13}(T_1) = \int_{T_R}^{T_1} h_A(T) dT + \pi_{AM}(T_1) + \int_{T_1}^T h_M(T) dT + \pi_{MA'}(T_1) + \int_T^{T_R} h_{A'} dT \quad (3.13)$$

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

$$V_{13}(T_2) = \int_{T_R}^{T_2} h_A(T) dT + \pi_{AM}(T_2) + \int_{T_2}^T h_M(T) dT + \pi_{MA'}(T_2) + \int_T^{T_R} h_{A'} dT \quad (3.14)$$

On adopte le même calcul pour déterminer $V_{24}(T_1)$ et $V_{24}(T_2)$.

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. parasite s'écrit :

$$V_{13}(T) = \pi_{AM}(T) + \pi_{MA'}(T) + \int_{T_R}^T (h_A(T) - h_{A'}(T)) dT \quad (3.15)$$

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 la même température.

Reprenons nos tensions et déterminons la pente de la droite $V_{24}=f(V_{13})$. Celle-ci prend l'expression suivante :

$$p = \frac{\Delta V_{24}}{\Delta V_{13}} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} (h_B(T) - h_M(T)) dT + \pi_{BM}(T_2) - \pi_{BM}(T_1)}{\int_{T_1}^{T_2} (h_A(T) - h_M(T)) dT + \pi_{AM}(T_2) - \pi_{AM}(T_1)} \quad (3.16)$$

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 :

$$h_B(T) - h_M(T) = 0 \quad (3.17)$$

$$S_{MB}(T_1) = S_{MB}(T_2) = S_{MB}(T_m) \quad (3.18)$$

avec $T_m = (T_1 + T_2) / 2$

et l'expression de la pente devient :

$$p = \frac{S_{MB}(T_m)(T_2 - T_1)}{S_{MA}(T_m)(T_2 - T_1)} \quad (3.19)$$

soit

$$p = \frac{S_{MB}(T_m)}{S_{MA}(T_m)} \quad (3.20)$$

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

$$S_M(T_m) = \frac{S_{BA}(T_m)}{p-1} + S_A(T_m) \quad (3.21)$$

Une autre approche de la méthode est décrite par Bath [3.4].

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 thermoélectrique AB, soit $E_{A/B}(T)$.

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

3-4 - DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

3-4 - 1 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) avec 26% de rhénium qui forment le couple thermoélectrique non standard (W/WR₂₆). Leur utilisation s'est imposée pour leur bon comportement dans toute la gamme de température parcourue (200 – 1200°C). Ils présentent peu de dérive au cours du temps et peuvent être mis en contact avec de nombreux alliages liquides, sans qu'ils ne réagissent ou ne contaminent l'alliage.

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 [3.5]. La référence de température est obtenue grâce au nouveau couple thermoélectrique (Nicrosil / Nisil) dont nous possédons les tables d'étalonnages.

Pour réaliser nos mesures, nous avons retenu la méthode des grands ∇T . Le dispositif est représenté par la figure (3-7).

Dans une perle multifilaire en alumine, on introduit les différents fils à étalonner avec le platine 67. La soudure est faite sous argon. Le thermocouple (Nicrosil / Nisil) est soudé séparément et les deux jonctions sont placées le plus près possible sur le

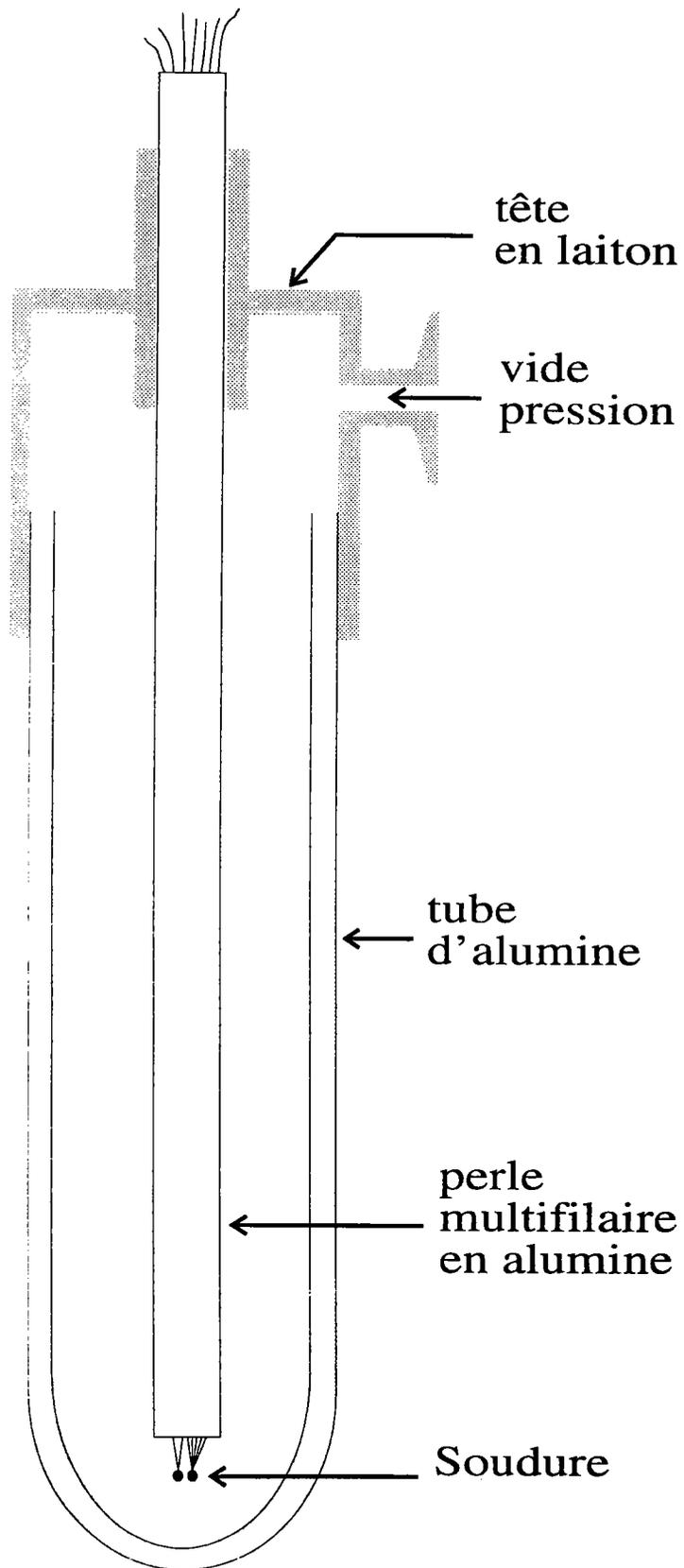


Figure (3-7) : cellule d'étalonnage des thermocouples

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.

L'ensemble est introduit dans un four à résistance électrique, dont la température est programmée de façon à progresser lentement de la température ambiante à 1200°C.

Les f.e.m. entre le platine et les fils à étalonner sont relevées à intervalles réguliers. La f.e.m. du couple (Nicrosil / Nisil) donne la température à laquelle s'est faite la mesure.

Après, par un traitement numérique des données, nous obtenons plusieurs polynômes liant :

- la température à la f.e.m. mesurée pour le couple (W/WR₂₆);
- le pouvoir thermoélectrique à la température pour le même couple;
- le pouvoir thermoélectrique absolu du tungstène (W) à la température.

Sur la figure (3-8) nous avons 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 [3.5]. Une légère différence apparaît à basse température qui devient importante au delà de 1000°C.

Sur la figure (3-7) la partie du dispositif soumise à des 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 considérablement les caractéristiques thermoélectriques du platine. Il est nécessaire de prendre certaines précautions lors de l'utilisation de ces fils.

3-4 - 2 Cellules de mesure

Nous avons retenu, deux types de cellules, en silice fondue, pour nos mesures du pouvoir thermoélectrique et de la résistivité.

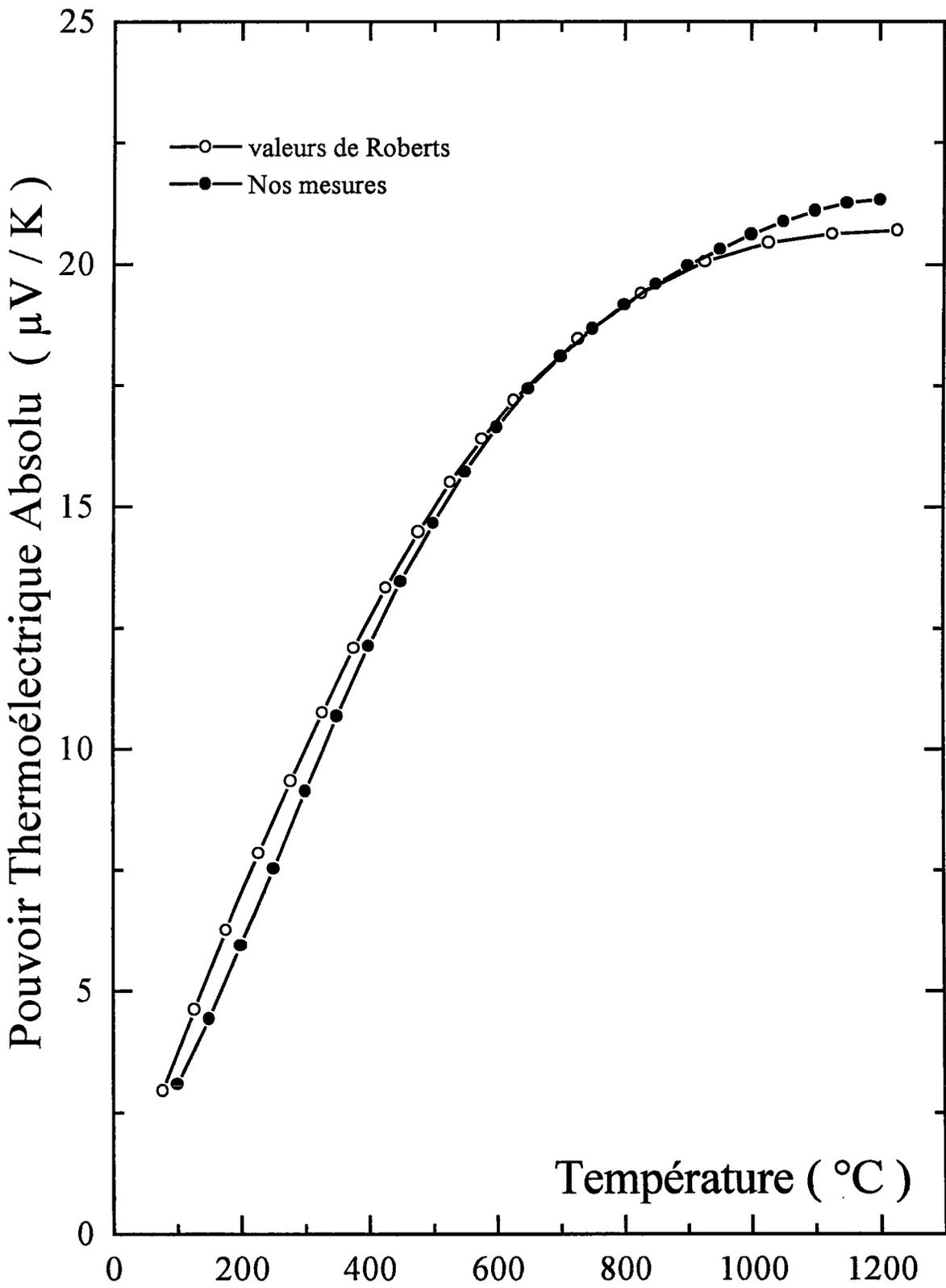


Figure (3-8) : l'étalonnage du fil de tungstène (W) comparé à celui de Roberts

- Cellule classique

C'est celle qui est le plus couramment utilisée pour les métaux qui ne réagissent pas avec la silice, pourvu que leur point de fusion soit inférieur à $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ et que leur tension de vapeur ne soit pas trop élevée.

Elle est représentée sur la figure (3-9) et est constituée 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 $\approx 10\text{ cm}$) à un réservoir secondaire (B) plus petit (de diamètre interne 4 mm , de hauteur $\approx 10\text{ mm}$).

Au sommet du petit réservoir et au bas du tube principal sont soudés deux tubes bifilaires (K) dans lesquelles sont introduits deux électrodes, l'une de tungstène W et l'autre de WRe_{26}

Les couples thermoélectriques (W/WRe_{26}) plongent directement dans le métal pour indiquer la température dans les réservoirs et jouent le rôle des électrodes pour mesurer la résistivité et le P.T.A.. L'étanchéité est obtenue par un scellement au niveau des réservoirs et par une résine époxy à la sortie des bifilaires.

- Cellule en U

Du fait de l'importance de la tension de vapeur du Zinc et du Cadmium ainsi que de la haute température de fusion du Germanium, nous avons été amenés à réaliser une cellule sans aucun scellement pour pouvoir travailler sous une haute pression ($\approx 6.5\text{ bar}$). La cellule en U est schématisée par la figure (3-10). Elle est constituée d'un capillaire en U (de diamètre interne 1 mm) relié des deux cotés par des tubes en silice (de diamètre 10 mm) sortant du four. Ceux-ci peuvent servir à rajouter le métal et

faire basculer l'alliage pour chasser les bulles et assurer l'homogénéité sans le mettre sous vide.

La mise en place des électrodes est assurée par deux tubes bifilaires qui sont percés de deux trous de façon à ce que le métal liquide n'y remonte pas lorsque la pression est appliquée. Le niveau du métal liquide est repéré et visualisé à l'extérieur du système (four et cellule) par un manomètre en U rempli d'huile à faible tension de vapeur, placé en parallèle avec la cellule sur les deux tubes sortant du four. Ce montage a été conçu et réalisé pour la première fois par L. Anno [3.6] (figure (3-11)).

La variation de la température, du petit réservoir par rapport à celle du grand réservoir avec un gradient de $\pm \frac{\Delta T}{2}$, est obtenue en fixant un enroulement chauffant blindé (Thermocoax) au niveau du petit réservoir.

Suivant le profil de température du four, on place la cellule (classique) de telle sorte que la différence de la température entre les deux réservoirs soit supérieure à ΔT .

L'échauffement du petit réservoir, pour créer le gradient $+\frac{\Delta T}{2}$, est obtenu en appliquant un courant électrique dans l'élément chauffant. Par contre le refroidissement pour avoir $-\frac{\Delta T}{2}$ se fait naturellement en coupant le courant.

Dans le cas de la cellule en U, les deux réservoirs sont à la même température, quelque soit le profil de température du four. Pour l'échauffement, on procède comme dans le cas de la cellule classique. Mais, le refroidissement est obtenu en faisant circuler de l'air comprimé au niveau du petit réservoir par un capillaire en U. L'ensemble, petit réservoir et Thermocoax, est isolé thermiquement du reste de l'atmosphère du four par la laine de Kerlane. Cela a pour effet, de ne pas perturber la température de l'autre extrémité du capillaire.

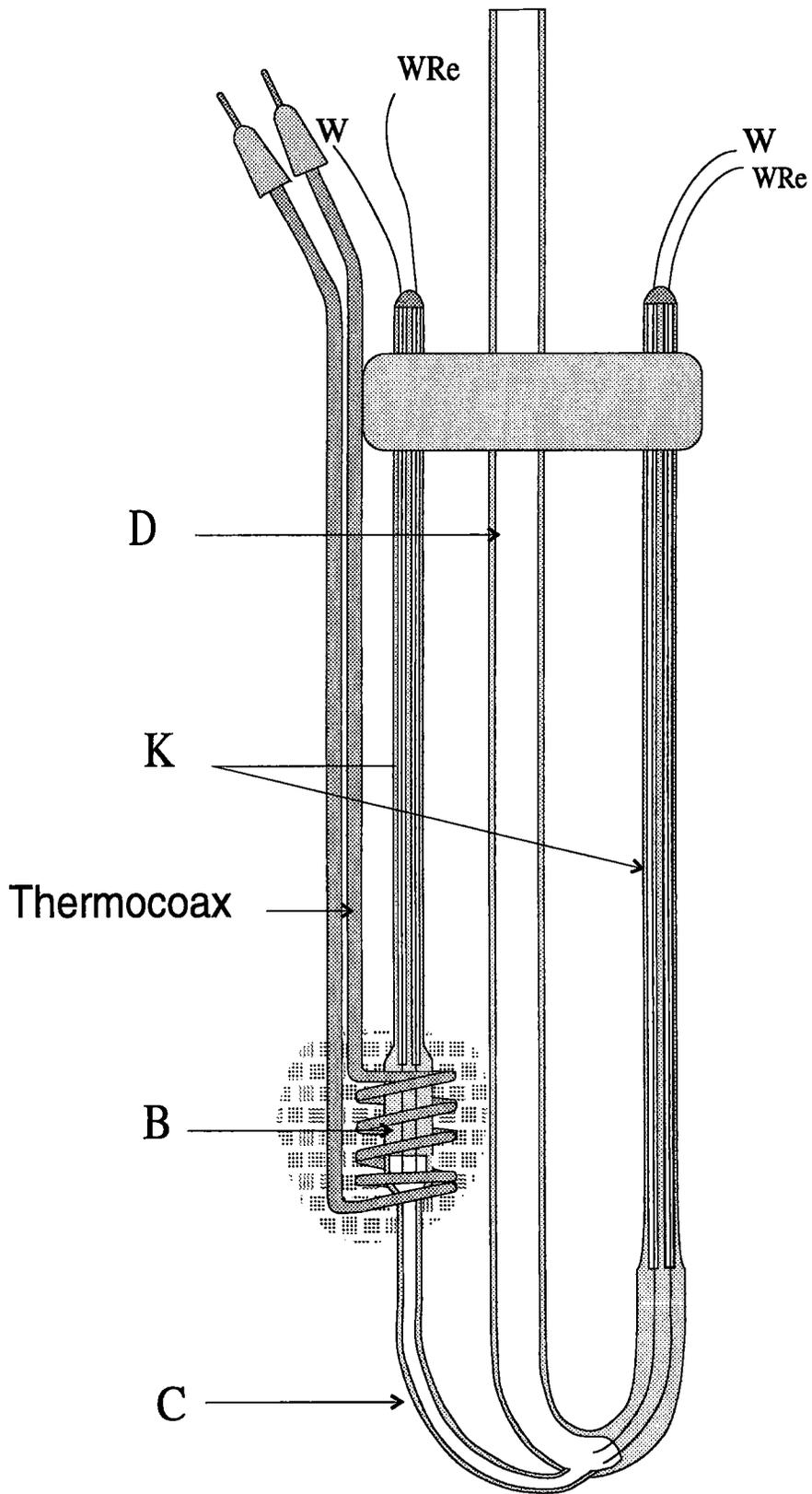


Figure (3-9) : cellule classique de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu et de la résistivité

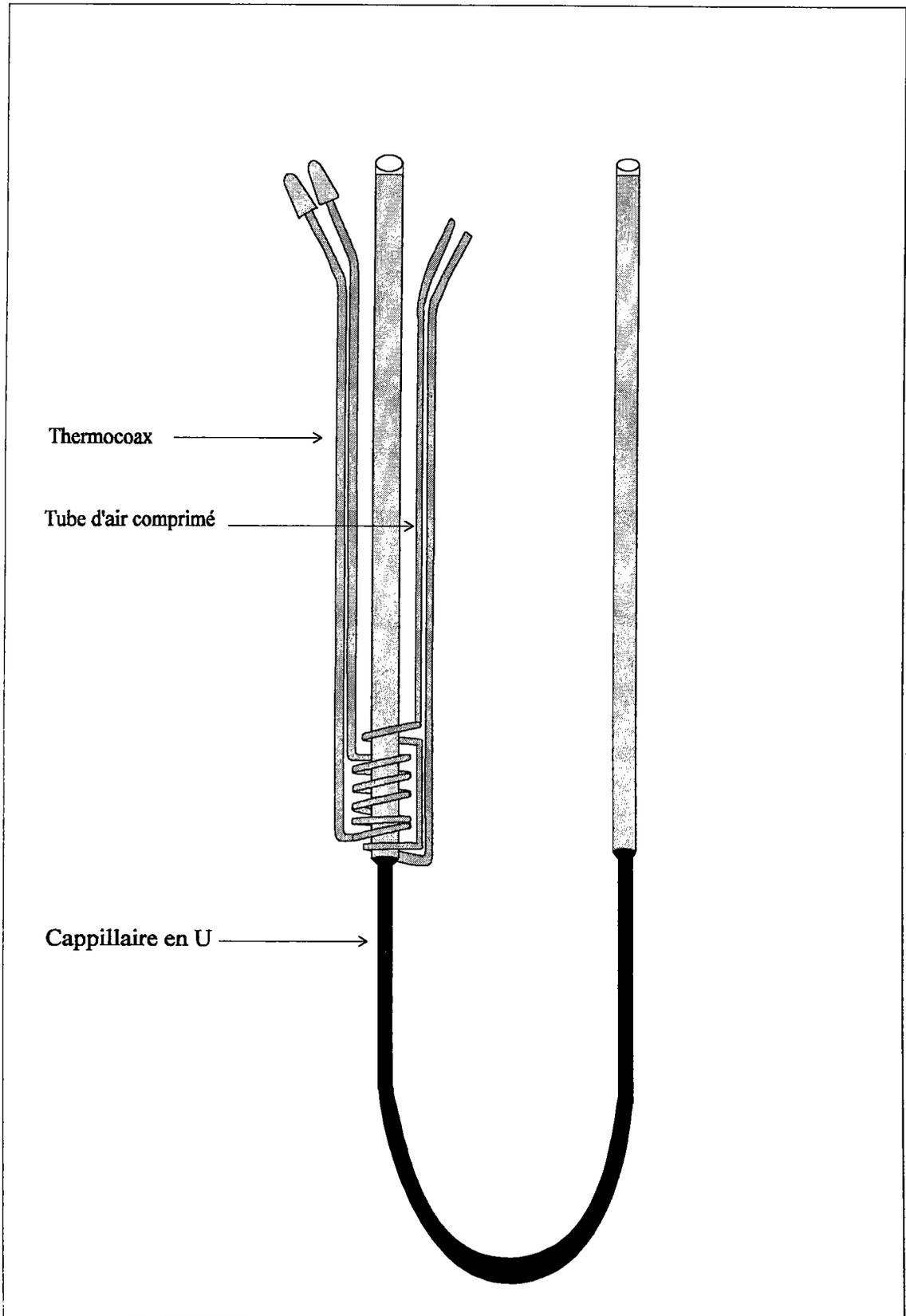


Figure (3.10) : Cellule en U de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu et de la résistivité

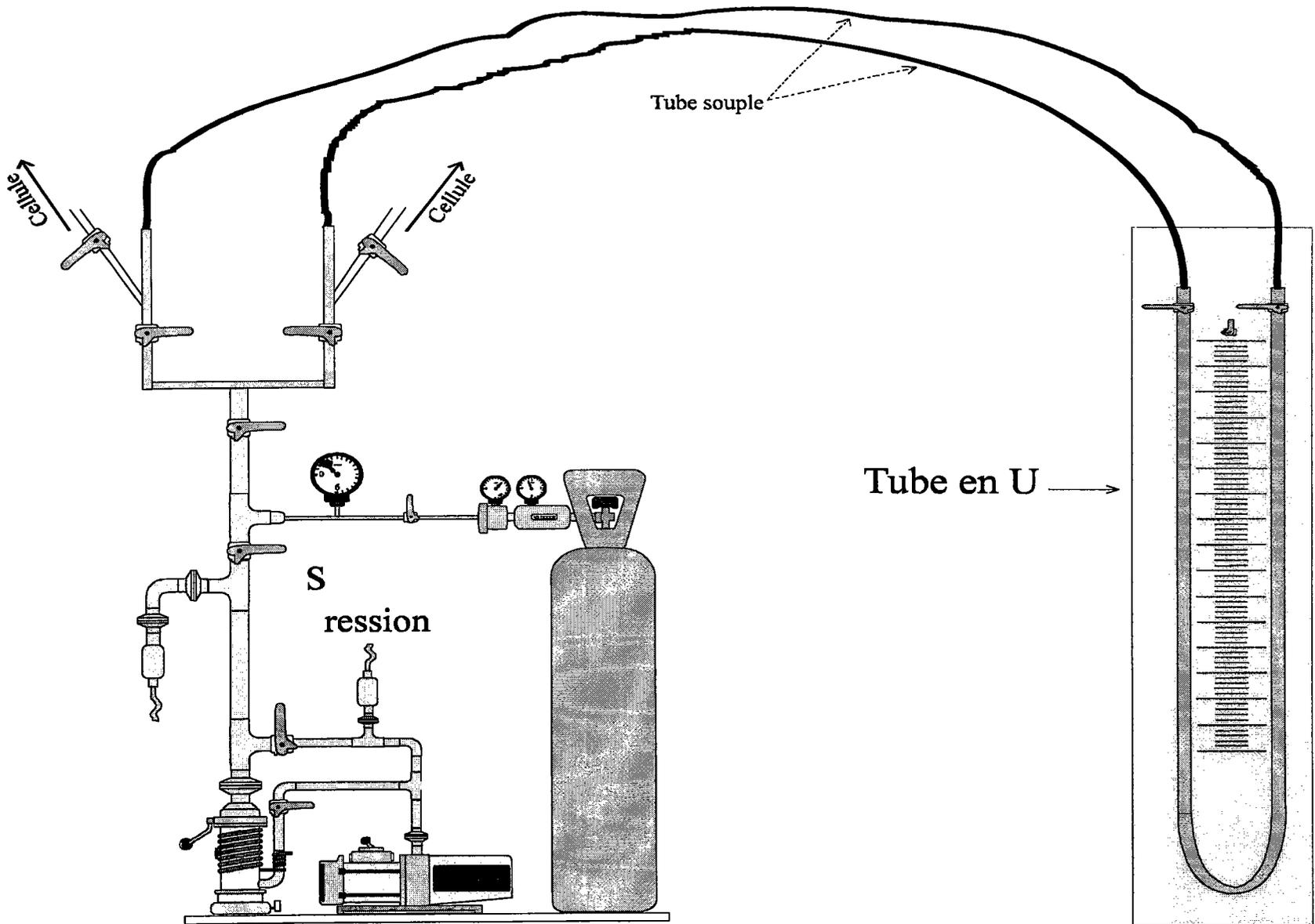


Figure (3-11) : Dispositif vide - pression

3-4 - 3 Chaîne de mesure

Toute la procédure de mesure, représentée sur la figure (3-12), se fait d'une manière automatique par le biais d'un logiciel d'automatisation élaboré par J. VINCKEL [3.7]. Elle comporte un ordinateur compatible P.C., gérant les différentes étapes d'une mesure, qui par l'intermédiaire d'une carte I.E.E.E. agit sur un scrutateur et un nanovoltmètre pour lire toutes les tensions nécessaires, pour déduire le P.T.A., la résistivité et la température.

Un circuit électrique constitué par des relais pilotés par une carte PCPIA permet :

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

Dans la mesure de la résistivité, le courant électrique provient d'un générateur de courant continu stabilisé. Elle passe par une résistance étalon de 0.1Ω 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 et de la résistance étalon.

3-5 - 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. Actuellement, il est possible d'obtenir des corps d'une grande pureté. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisés des corps purs (l'argent, cadmium, zinc et germanium) d'une pureté supérieure à 99,999 % .

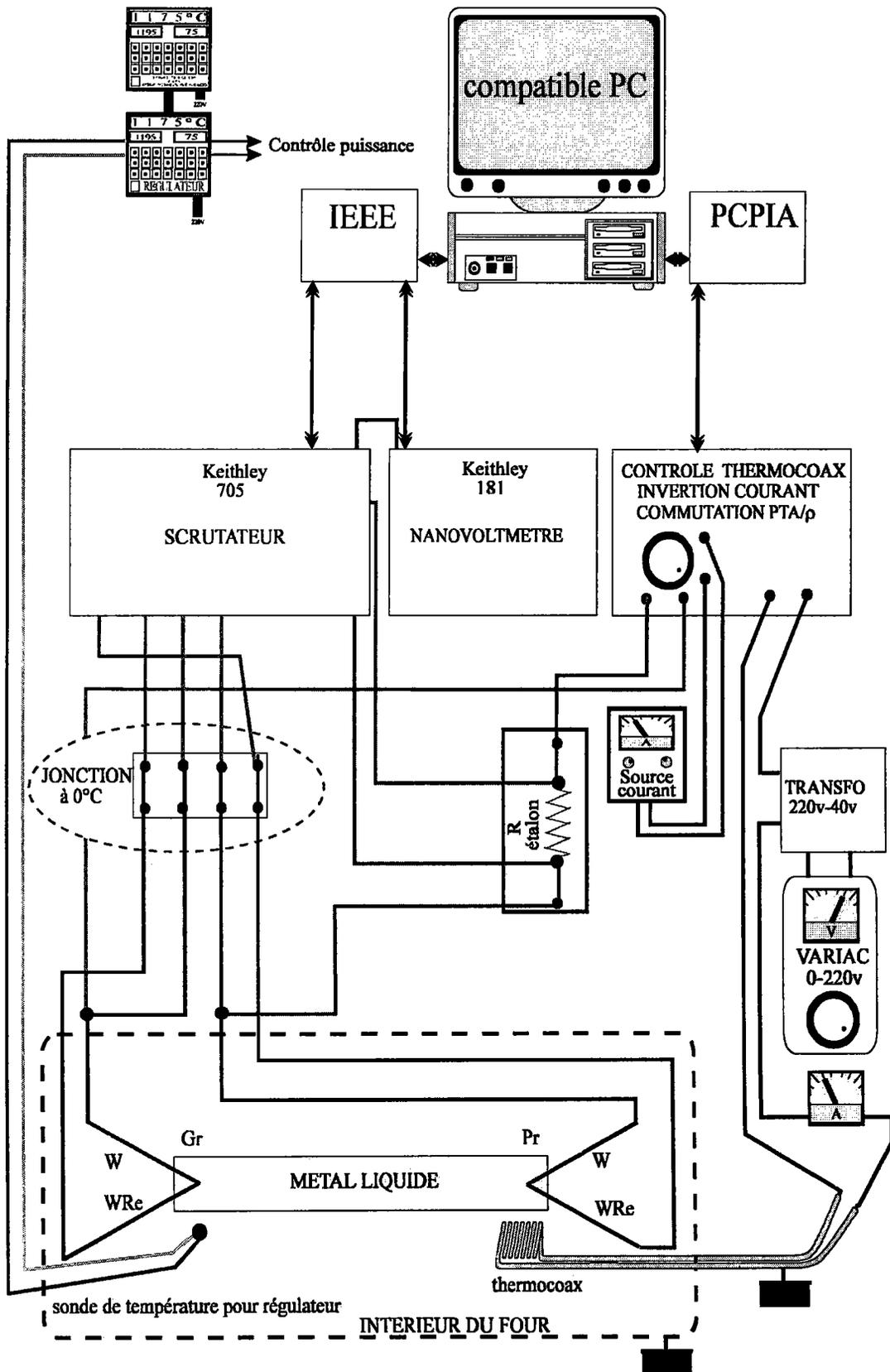


Figure (3-12) : Chaîne de mesure

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 est 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 :

$$\rho = \frac{1}{C} * \frac{\frac{U^+ + U^-}{2}}{\frac{I^+ + I^-}{2}} \quad (3.23)$$

un calcul d'incertitude nous donne la relation suivante :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta\rho_{Hg}}{\rho_{Hg}} + 2 \frac{\Delta U}{U} + 2 \frac{\Delta I}{I} \quad (3.24)$$

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 ($\approx 0,015\%$) et de celle liée à la détermination de la température du mercure ($\approx 0,018\%$). Finalement l'incertitude sur la mesure de la résistivité n'est que de ($\approx 0,05\%$). A cela se rajoute l'incertitude liée à la dilatation de la silice qui est de l'ordre de $0,06\%$. La température de notre alliage est connue avec une précision n'excédant pas 5°C . Soit à 1000°C , une incertitude de l'ordre de $0,5\%$.

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

Le pouvoir thermoélectrique absolu est déterminé par la relation (3.21). Le calcul d'erreur de cette expression nous donne :

$$\Delta S_M = \frac{S_{BA}}{(p-1)^2} \Delta p + \frac{1}{p-1} \Delta S_{BA} + \Delta S_A \quad (3.25)$$

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 $0,1 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. 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 $\Delta S \approx 0,5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$; $\Delta S_{BA} \approx 0,4 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Un calcul d'erreur maximale sur le P.T.A. du métal M donnerait comme valeur $\Delta S_M \approx 1 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DES MÉTAUX PURS

4-1 - GERMANIUM

4-1 - 1 Introduction

La transition du germanium de l'état semi-conducteur à l'état métallique au point de fusion, est accompagnée d'une contraction volumique d'environ 5% [4.1]. L'ordre local du germanium liquide est plus compact que celui du germanium cristal avec un nombre de coordination de 6,8 qui reste inférieur à celui des métaux liquides normaux ($Z \approx 11$).

Des investigations, par diffraction de neutrons et rayon X, montre que l'arrangement des atomes du germanium à l'état liquide diffère de celui des métaux monoatomiques. En effet, il y a apparition d'un minimum non habituel entre le premier et le deuxième pic de la fonction de distribution de paire (figure(4-2)) et un épaulement à droite du pic principal de la fonction d'interférence statique correspondante (figure(4-1)).

L'anomalie observée dans la structure atomique est liée à l'écrantage des ions par les

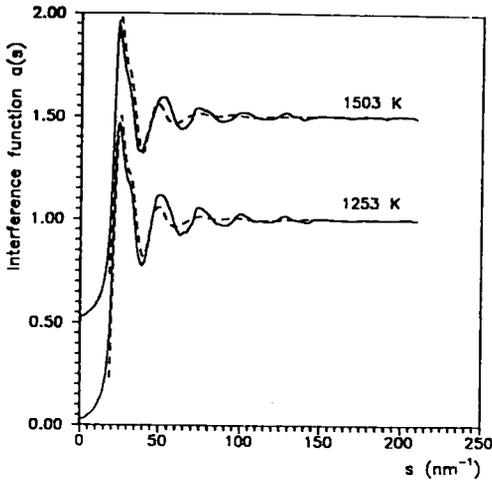


Figure (4-1) : fonction d'interférence statique.

— , résultats expérimentaux;
 , structure de type "white-tin"
 désordonnée topologiquement.

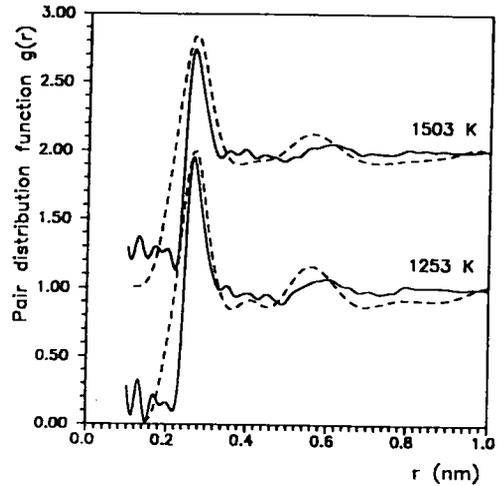


Figure (4-2) : fonction de distribution de paire.

— , résultats expérimentaux;
 , structure de type "white-tin"
 désordonnée topologiquement.

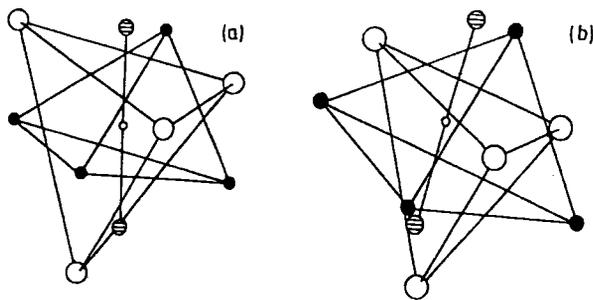


Figure (4-3) : (a) structure cristalline de type "white-tin"

(b) structure de type "white-tin" désordonnée topologiquement.

Les petits cercles indiquent les atomes centraux. les cercles pleins indiquent les premiers proches voisins. Les cercles hachurés indiquent les 2^{èmes} proches voisins. Les grands cercles vides indiquent les 3^{èmes} proches voisins.

électrons de conduction.

L'étude par photoémission de la structure électronique du germanium liquide montre la disparition des liaisons covalentes orientées sp^3 (présentes dans le germanium cristal), et l'apparition d'un minimum dans la bande de valence séparant les bandes s et p [4.2]. Cette séparation des bandes est due à la pénétration partielle des électrons 4s dans la bande 3d sous l'effet du potentiel attractif du coeur et le faible nombre de coordination qui réduit le recouvrement entre les orbitales des sites voisins. L'apparition de l'épaule à $q=kp_e \approx 2k_F$ est le résultat de la modulation des liaisons aléatoires des atomes par des oscillations de Friedel dans le potentiel interatomique effectif.

Le concept du pseudo-zone de Brillouin montre que le pic à $q=kp_e \approx 2k_F$ dans le facteur de structure est lié à un pseudo-gap dans la densité d'état électronique à l'énergie de Fermi E_F [4.3]. La diminution de l'amplitude de l'épaule constaté avec l'augmentation de la température est accompagné par la diminution du profondeur du pseudo-gap à l'énergie de Fermi E_F .

De nombreux modèles ont été proposés pour expliquer la structure atomique du germanium liquide. Une combinaison de deux types de sphères dures est proposée par Orton [4.4] (c'est à dire de deux distances caractéristiques). Selon Davidovic [4.5], la dissymétrie du premier pic du facteur de structure traduit l'existence dans le métal liquide de deux distances interatomiques, l'une liée au pic principal et l'autre plus courte résultante d'une interaction entre des sites vacants et les atomes qui les entoure. Ce qui est probablement une manière de dire un peu autrement la même chose que Orton.

Waseda et Suzuki [4.6] ont suggéré l'existence d'une structure de type " White-tin " (figure (4-3)a) incorporé dans une structure métallique simple. Bellissent-Funel et Bellissent [4.7] ont estimé que l'ordre local à l'état liquide est semblable à celui présent à l'état solide du germanium avec une structure de type diamant.

Les calculs récents de Petkov[4.8], ont montré un bon accord avec la structure expérimentale, en se basant sur une structure de type " White-tin " soumise a un désordre topologique (figure (4-3)b). Hafner et Heine [4.9].ont calculé la structure du germanium à partir d'un pseudopotentiel simple et ont expliqué la structure du germanium liquide par l'interrelation entre les dimensions des atomes (k_p) et le paramètre d'écrantage k_s

1 - 2 Résistivité et Pouvoir Thermoélectrique Absolu

Nous avons adopté la théorie des électrons presque libres de Ziman pour interpréter la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu du germanium liquide.

Nos calculs ont été effectués en utilisant le facteur de structure expérimental mesuré par M.C. Bellissent et al. [4.10] pour le Germanium à 950°C .

L'interaction électron-ion (ou facteur de forme) est décrite par la matrice t exprimée en fonction des déphasages.

Le déphasage entre une onde décrivant un électron libre et une onde décrivant un électron placé dans la matière, est calculé pour les trois premiers nombres quantiques ($l=0,1$ et 2). Les différents modèles de potentiels représentant un électron dans la matière sont décrits dans le chapitre I.

Compte tenu de l'importance de l'énergie du fond du bande (E_B) dans le cas du germanium, nous avons calculé l'énergie de Fermi (E_F) d'une façon autocohérente. Ceci consiste à faire varier le muffin-tin zéro pour annuler E_B déterminé par la

méthode de Ziman [2.7] et satisfaire la condition du limite libre de la théorie de diffusion à un seul site [2.8] (équation (2.48)).

Nous avons effectué les calculs des propriétés de transport électronique du germanium liquide en suivant deux approches :

- construction d'un potentiel atomique suivant l'approche de Herman-Skilmann et en utilisant la contribution d'échange de Slater (notée par la suite (H.S.S)).

- construction d'un potentiel atomique suivant l'approche de Herman-Skilmann-Slater et correction du terme d'échange suivant la méthode de Robinson et al. [1.7] pour tenir compte des effets de corrélation entre électrons.

- contribution d'un potentiel ionique écranté suivant l'approche de Ratti [1.9].

Nous avons représenté sur la figure (4-4) les déphasages obtenus en utilisant le potentiel de muffin tin de l'atome neutre (H.S.S). Nous avons tracé ceux obtenus en introduisant la correction d'échange de Robinson en choisissant la fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi qui est actuellement considéré comme l'une des meilleures. Nous avons utilisé la méthode décrite au paragraphe (1-3-1) (équation (1.14)) dans le cadre de l'approche d'Esposito. Celle ci ne nous satisfait pas totalement dans la mesure ou elle conduit à une bande de conduction dont le fond de bande a été arbitrairement ajusté sur le zéro du potentiel de muffin tin.

Dreirach et al. [2.5] utilisent une bande de conduction dont le fond est décalé de E_B par rapport à l'énergie de muffin tin zéro. Cette valeur est calculée suivant une méthode proposée par Ziman [2.7]. Cette méthode n'est pas non plus satisfaisante.

Nous nous sommes inspiré des réflexions de Delley et Beck [2.8] pour proposer une méthode effectuant une synthèse entre ces deux approches (signalée sur la figure (3-3) par " $E_B=0$ "). Partant de l'approche d'Esposito nous avons calculé les déphasages et l'énergie de fond de bande. Puis nous avons décalé l'énergie de muffin tin zéro de E_B

et recalculé de nouveaux déphasages et une nouvelle énergie de fond de bande. Nous avons répété cette procédure jusqu'à ce qu'elle converge (au bout de 5 à 6 itérations) à une valeur pour laquelle l'énergie E_B calculée soit inférieure à 0,001 Ryd. les résultats obtenus sont indiqués sur La figure (4-4).

Sur la figure (4-5) nous avons représenté la résistivité en fonction de l'énergie avec les 3 approches indiquées ci dessus. La prise en compte de la corrélation modifie beaucoup la courbe H.S.S. L'introduction de l'autocohérence réduit l'écart avec cette courbe. L'accord peut être considéré comme assez satisfaisant.

Nous avons représenté sur la figure (4-7) les déphasages du germanium avec l'approche de Ratti (potentiel ionique + potentiel des électrons). Nous avons tracé la courbe de l'atome neutre obtenue par la méthode de Hartree-Fock-Slater (H.S.S). Nous avons comparons ces résultats à ceux obtenus en calculant le potentiel de l'ion auquel on ajoute un potentiel du aux électrons (équation (1.18)) suivant la méthode de Ratti (paragraphe (1-3-2)).

Sur la figure (4-8) nous avons tracé la résistivité du germanium en fonction de l'énergie. Les résultats numériques sont également reportés sur le tableau (4.2). La courbe correspondant à l'atome neutre est la même que celle de la figure (4.5). le calcul du potentiel ionique et de la correction de Robinson, diminue considérablement la résistivité tandis que l'autocohérence décale la courbe vers des valeurs plus élevées. La résistivité obtenue avec correction de Ratti est $23\mu\Omega\text{cm}$ en dessous de la valeur expérimentale tandis que l'autocohérence rapproche la résistivité à $15\mu\Omega\text{cm}$ de la valeur expérimentale.

Le PTA en fonction de l'énergie est représenté sur la figure (4-9), les valeurs calculées sont indiquées dans le tableau (4.2). Le PTA présente un maximum plus faible (-

1 $\mu\text{V/K}$) à une énergie plus élevée ($\approx 0,7\text{Ryd}$). De ce fait les valeurs obtenues se rapprochent de la valeur expérimentale et ne sont qu'à 2,5 à 2,7 $\mu\text{V/K}$ de cette valeur.

Pour résumer, on arrive à obtenir des résultats que l'on peut considérer comme très satisfaisants avec deux approches différentes qui convergent vers des valeurs calculées proches des valeurs expérimentales à la fois pour la résistivité et pour le PTA.

L'autocoherence sur l'énergie de muffin tin zéro et l'énergie du fond de bande corrige de manière très satisfaisante une sous-estimation liée à l'introduction d'une correction de corrélation.

	H.S.S	Ichimaru-Utsumi.	Ichimaru-Utsumi ($E_B=0$)	expérience
N_C	3,452	4,381	3,942	
PTA	-3,69	-3,87	-4,11	-0,23
Résistivité	91,93	40,51	61,96	67,99

Tableau (4.1) : résultats théoriques comparés aux résultats expérimentaux pour le germanium à 950°C (écranage de Robinson).

	H.S.S	Ichimaru-Utsumi.	Ichimaru-Utsumi ($E_B=0$)	expérience
N_C	3,452	4,038	3,847	
PTA	-3,69	-2,94	-2,70	-0,23
Résistivité	91,93	45,26	52,89	67,99

Tableau (4.2) : résultats théoriques comparés aux résultats expérimentaux pour le germanium à 950°C (écranage de Ratti).

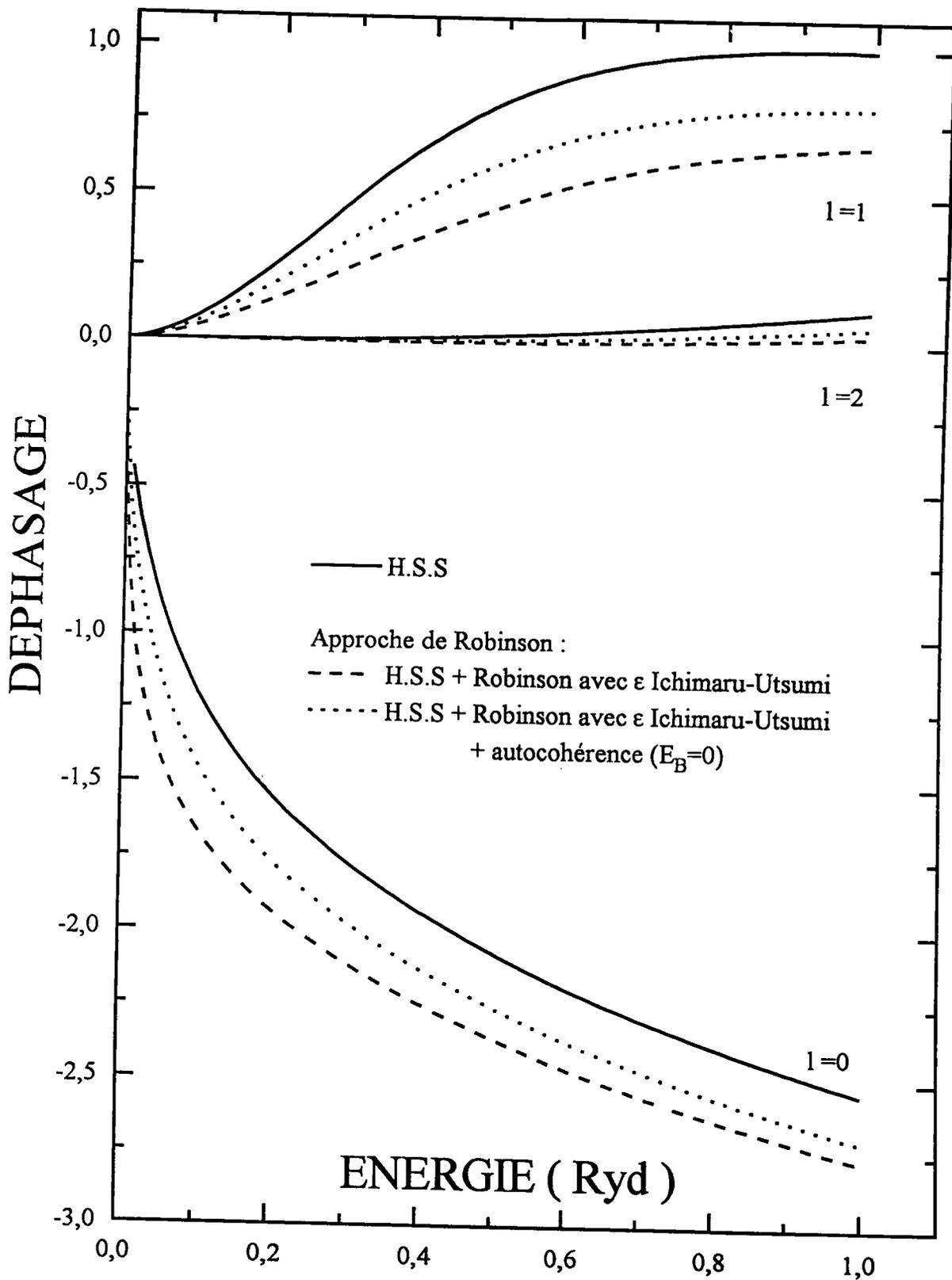
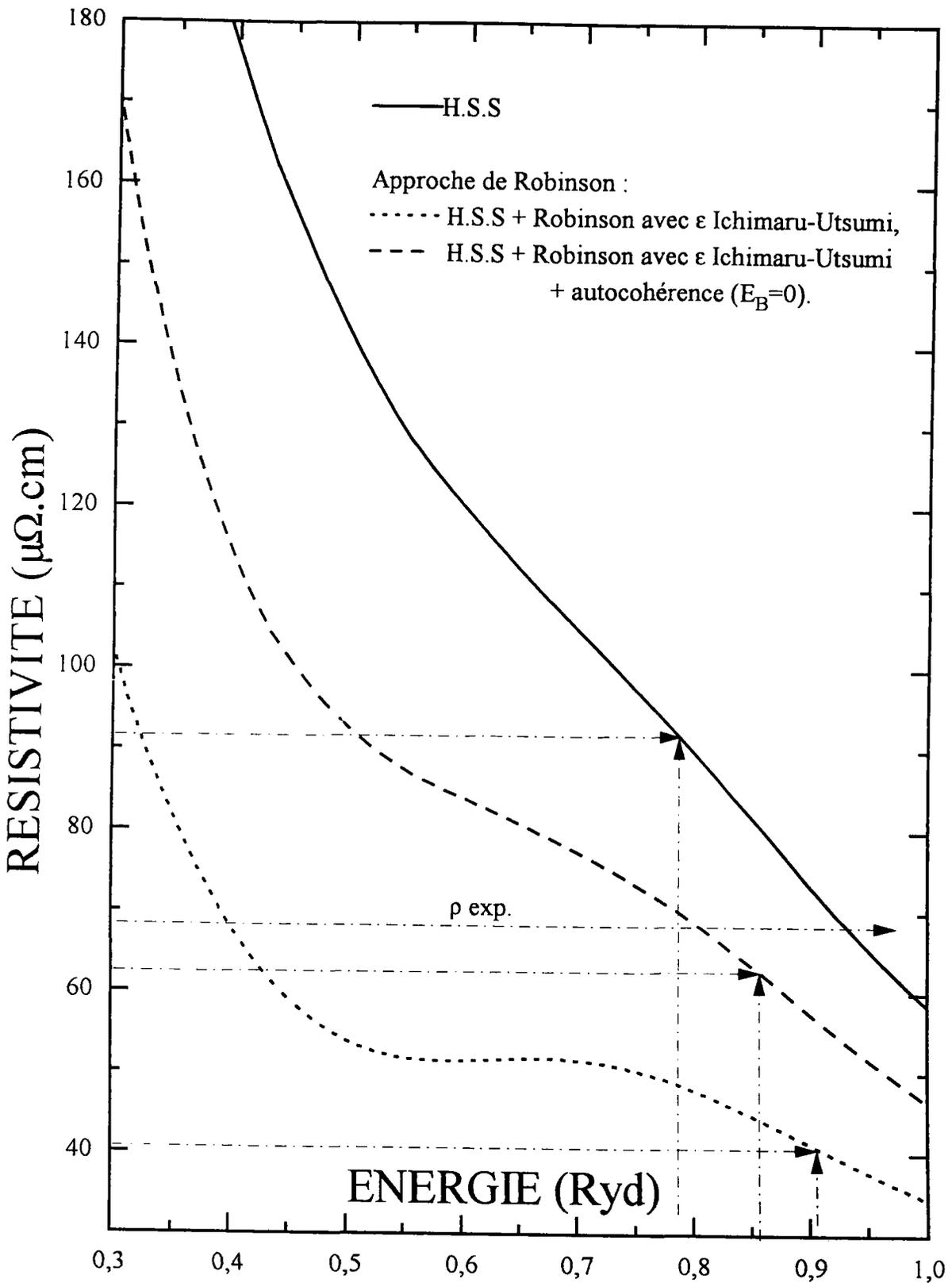


Figure (4-4) : déphasage du Germanium à 950°C pour l'atome neutre :
 - Approche de Herman-Skilmann-Slater (H.S.S),
 - approche H.S.S avec terme de corrélation de Robinson,
 - approche H.S.S avec terme de corrélation de Robinson et autocohérence.



Figure(4-5) : résistivité du Germanium à 950°C cas de l'atome neutre :
 - approche de Herman-Skilmann-Slater (H.S.S),
 - approach H.S.S avec terme de corrélation de Robinson,
 - approach H.S.S avec terme de corrélation de Robinson et autocohérence.

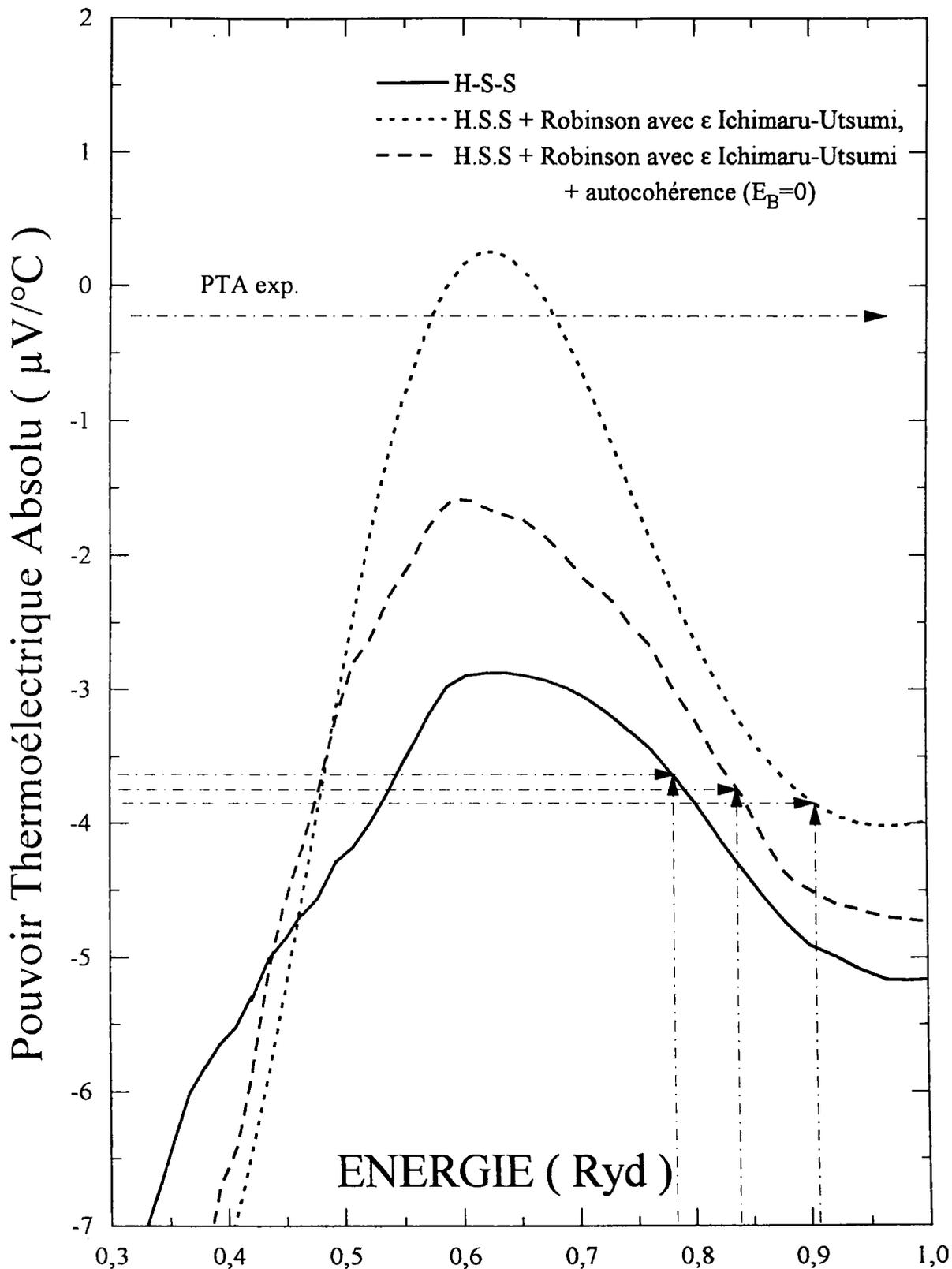
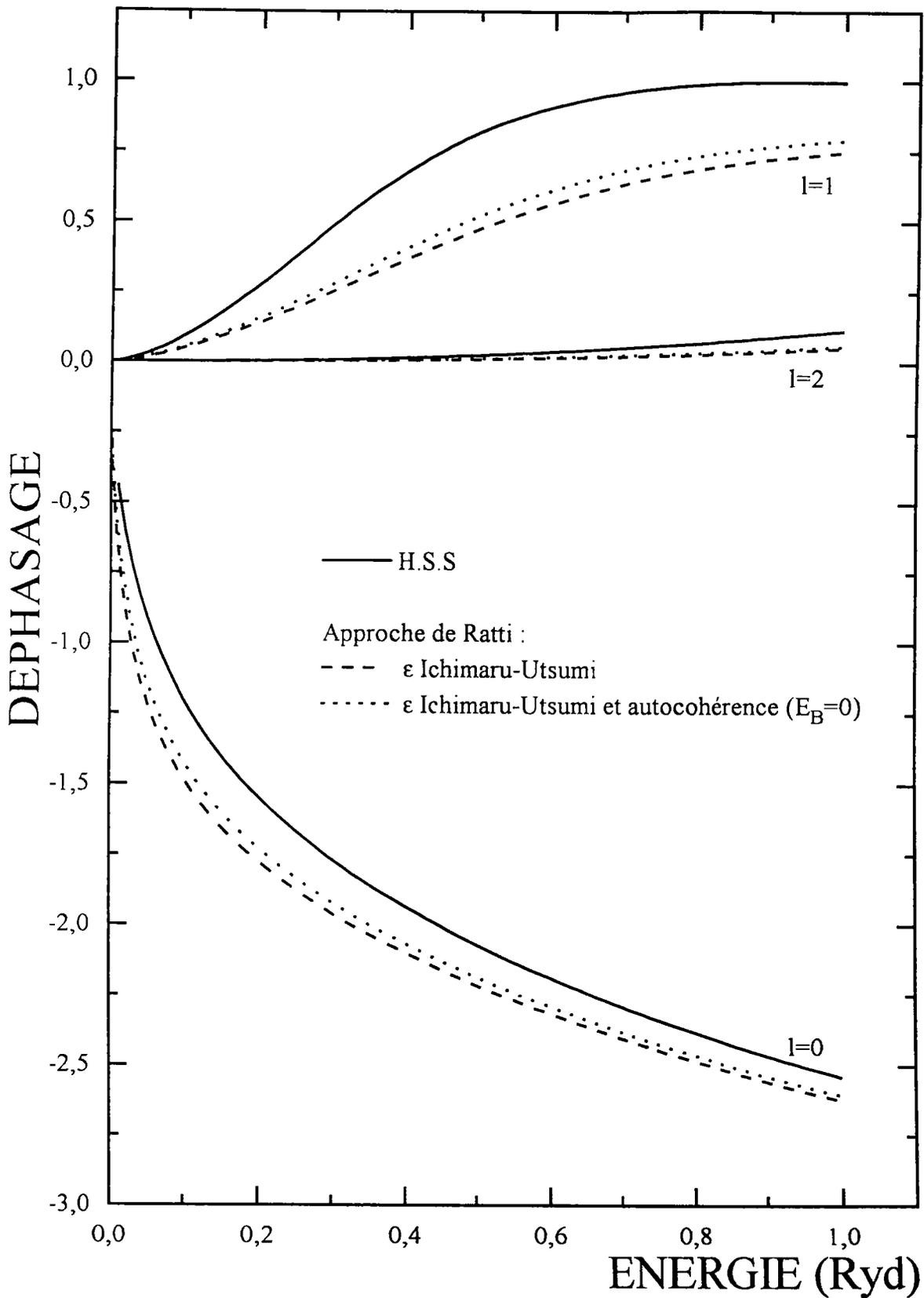
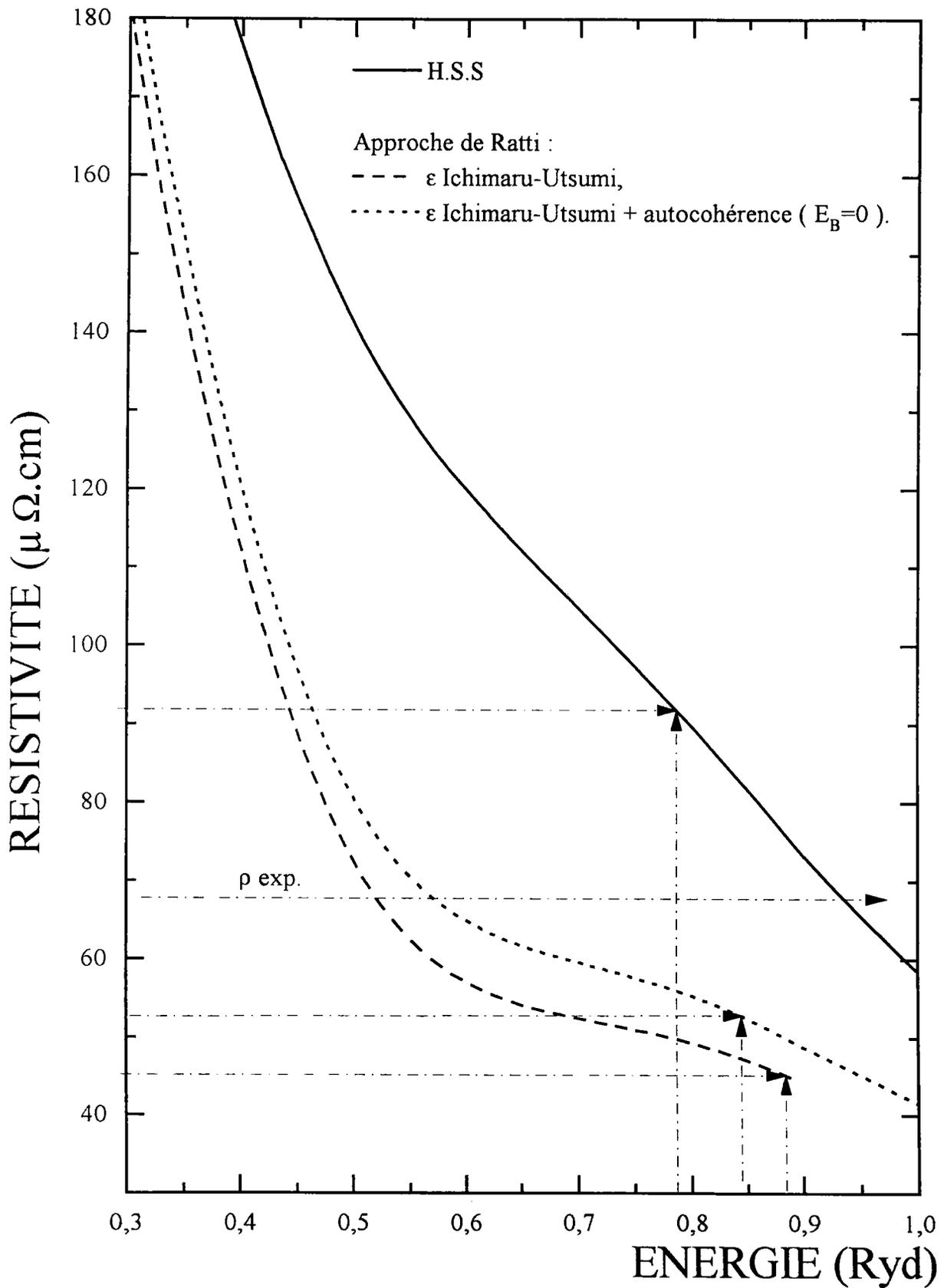


Figure (4-6) : pouvoir thermoélectrique absolu du Germanium à 950°C cas de l'atome neutre :

- approche de Herman-Skilmann-Slater (H.S.S),
- approche H.S.S avec terme de corrélation de Robinson,
- approche H.S.S avec terme de corrélation de Robinson et autocohérence.



Figure(4-7) : déphasage du Germanium à 950°C : cas de l'atome neutre (H.S.S) ; et du potentiel ionique écranté suivant la méthode de Ratti



Figure(4-8) : résistivité du Germanium à 950°C : cas de l'atome neutre (H.S.S) ; et du potentiel ionique écranté suivant la méthode de Ratti.

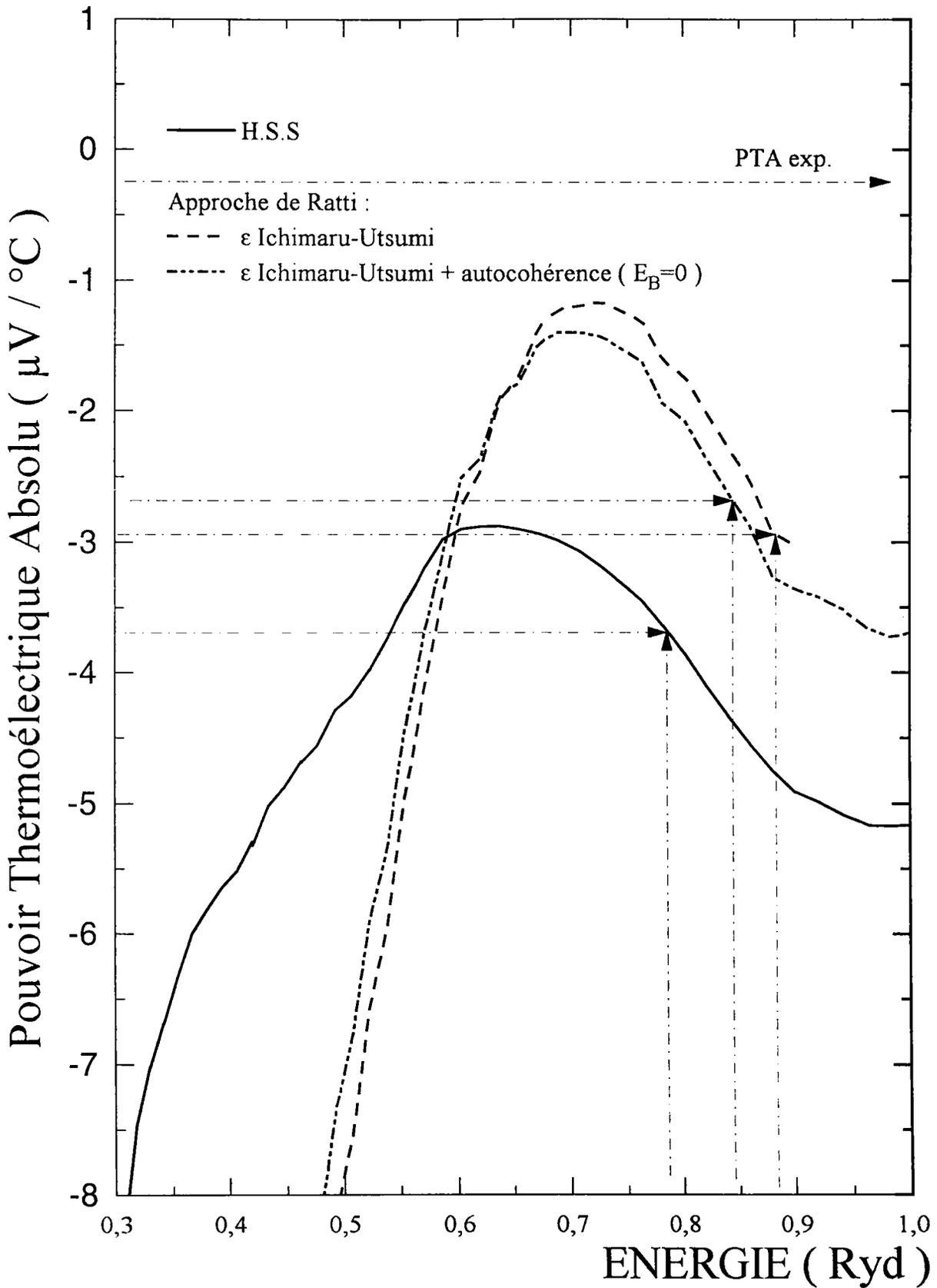


Figure (4-9) : pouvoir thermoélectrique absolu du Germanium à 950°C : cas de l'atome neutre (H.S.S) ; et du potentiel ionique écranté suivant la méthode de Ratti

4-2 - ARGENT

4-2 - 1 Introduction

L'étude de la structure électronique de l'argent liquide réalisée par Gardiner et al [4.11] et Williams et al. [4.12], conduit à un spectre d'émission photoélectronique dominé par une forte résonance de l'état d . Ce dernier est placé entre le fond de la bande de valence et l'énergie correspondante au niveau de Fermi. Le recouvrement des orbitales d (associés aux sites des premiers voisins) qui sont suffisamment étendus et le couplage de ces états avec les états s incomplets (hybridation ($s-d$)) rendent la simulation de l'interaction électron-ion différente de celle des métaux simples (s,p).

4-2 - 1 Résistivité et Pouvoir Thermoélectrique Absolu

La résistivité et le PTA de l'argent sont calculés à 1000°C avec les différents modèles de potentiel que nous avons traité dans le chapitre 1. La structure atomique expérimentale utilisée dans ce calcul est mesurée par Waseda à la même température. Les déphasages fonction de l'énergie correspondant aux ondes partielles de nombre quantique orbital ($l = 0, 1$ et 2) ont été calculé en utilisant respectivement l'approche de Robinson et celle de Ratti.

Nous avons représenté sur la figure (4-10) les déphasages calculé suivant l'approche de Robinson (atome neutre). La valeur obtenue par la méthode H.S.S est représentée en trait pleins. Les différentes autres courbes sont obtenues en nous servant de la correction de Robinson pour la corrélation et en utilisant différentes fonction diélectriques statiques (Ichimaru-Utsumi [4.13] ; Vashishta-Singwi [4.12] ; et LDA [4.14]). La valeur des déphasages est diminuée algébriquement dans tous les cas. Avec l'approche H.S.S, la résonance du niveau η_2 a lieu près de $E=0$. La correction

de Robinson fait apparaître une résonance du déphasage η_2 vers 0,5 Ryd. qui se trouve dans une zone où E_F peut raisonnablement se trouver.

Nous avons représenté sur la figure (4-11) la résistivité de l'argent avec l'approche de Robinson. Compte tenu des échelles nous n'avons pas représenté la courbe obtenue par H.S.S qui est reportée sur la figure (4-14). Nous constatons que les résistivités calculées sont proches de la résistivité expérimentale (tableau (4.3)) tandis que l'approche H.S.S donne un résultat 5 fois trop élevé.

Le PTA de l'argent en fonction de l'énergie est représenté sur la figure (4-12). Les valeurs obtenus sont proches de 27 $\mu\text{V/K}$ soit 16 $\mu\text{V/K}$ au dessus de la valeur expérimentale et ne sont pas très satisfaisantes par rapport au résultat obtenu avec la méthode de H.S.S.

Nous avons également déterminé les déphasages en les calculant à partir du potentiel ionique grâce à la méthode de Ratti. Les déphasages sont représentés sur la figure (4-13). Nous constatons une différence importante par rapport à la prise en compte de la corrélation par la méthode de Robinson. En effet, avec cette approche le déphasage η_2 ne présente pas de résonance pour les énergie voisine de l'énergie de Fermi. Ce ci se traduit pour la résistivité sur la figure (4-14) où la résistivité bien que présentant un maximum à 0,5 Ryd., améliore sensiblement le calcul par rapport au résultat de la méthode H.S.S (tableau (4.4)). Néanmoins les résistivités sont encore entre 2 et 3 fois plus élevée que l'expérience.

Le PTA est représenté sur la figure (4-15). Avec l'approche de Ratti et suivant la fonction diélectrique, il est compris entre 2 et 8 $\mu\text{V/K}$ relativement proche de la valeur expérimentale de 11 $\mu\text{V/K}$. Compte tenu de l'allure des courbes, on constate qu'un faible décalage de l'énergie de Fermi ($\approx 0,44\text{Ryd.}$) permettrait d'obtenir le PTA

expérimental et d'approcher ($\approx 30 \mu\Omega\text{cm}$) la résistivité expérimentale ($\approx 18 \mu\Omega\text{cm}$). Un tel décalage pourrait être obtenu en utilisant une densité d'état plus précise, prenant notamment en compte des contributions de diffusion multiple.

En conclusion nous avons pu montrer que :

- la méthode H.S.S sur estimait la résistivité d'un facteur 5 et sous-estimait le PTA.

- La correction de Robinson conduit à une résonance vers 0,55 Ryd.

- La résistivité est proche (par hasard ?) de l'expérience et qu'il conviendra d'examiner attentivement la résistivité d'alliages avec des polyvalents qui fait passer l'énergie de Fermi dans la résonance.

- La correction de Robinson n'est pas satisfaisante pour le PTA.

- La correction de Ratti améliore raisonnablement la résistivité et le PTA.

	H.S.S	Vashishta-Singwi	LDA	Ichumaru-Utsimu	expérience
Nc	1,498	0,902	0,939	0,859	
PTA	5,02	27,37	26,90	28,33	11,07
Résistivité	96,18	20,18	21,18	16,48	17,91

Tableau (4.3) : résultats théoriques comparés aux résultats expérimentaux l'argent à 1000°C (écranage de Robinson).

	H.S.S	Vashishta- Singwi	LDA	Ichumaru- Utsimu	expérience
Nc	1,498	1,499	1,411	1,597	
PTA	5,02	2,12	7,88	0,76	11,07
Résistivité	96,18	60,25	42,18	54,04	17,91

Tableau (4.4) : résultats théoriques comparés aux résultats expérimentaux de l'argent à 1000°C (écranage de Ratti).

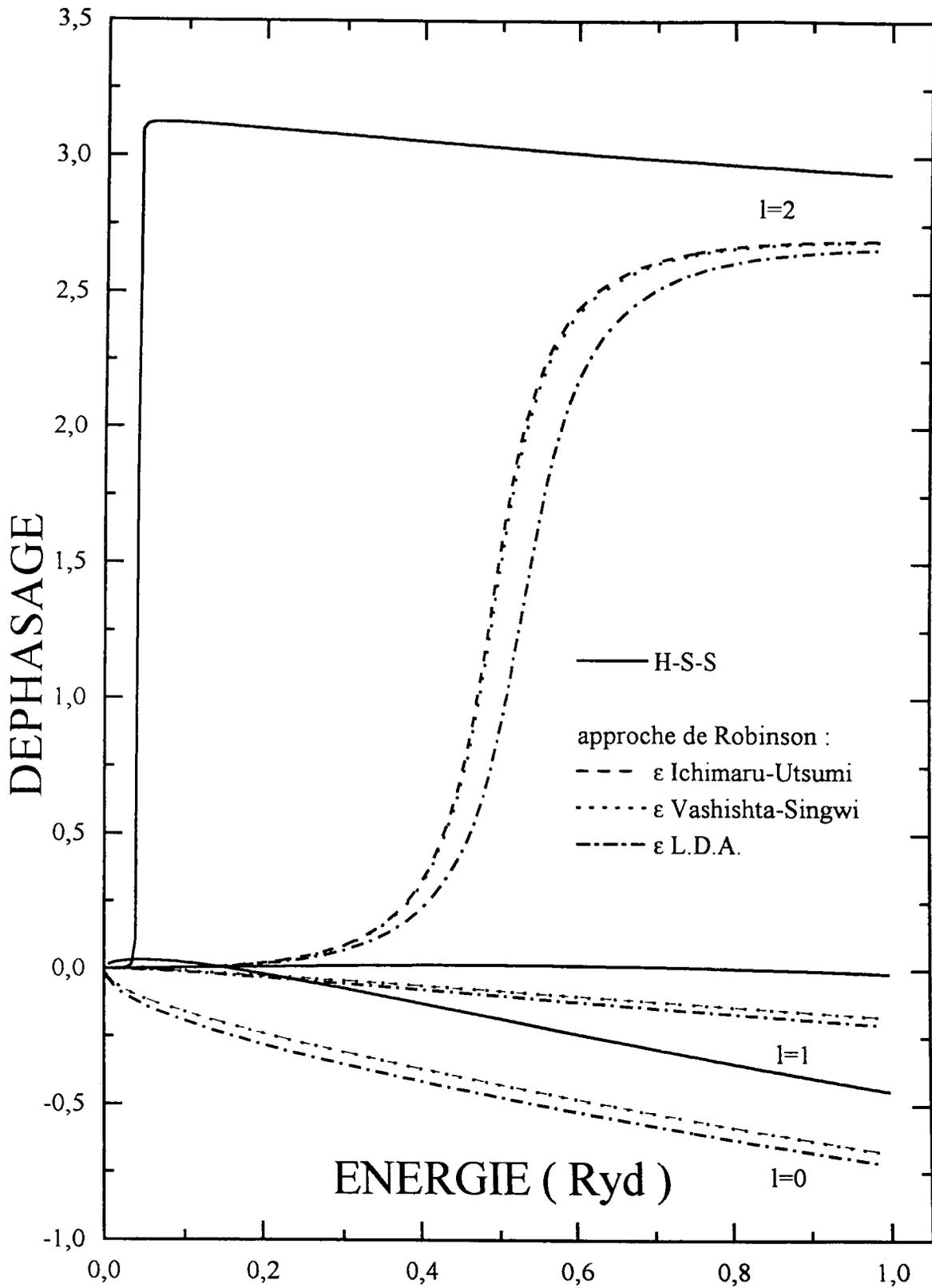


Figure (4-10) : déphasage de L'Argent à 1000°C pour l'atome neutre :
 - approche de Herman-Skilmann-Slater (H.S.S),
 - approche H.S.S avec terme de corrélation de Robinson.

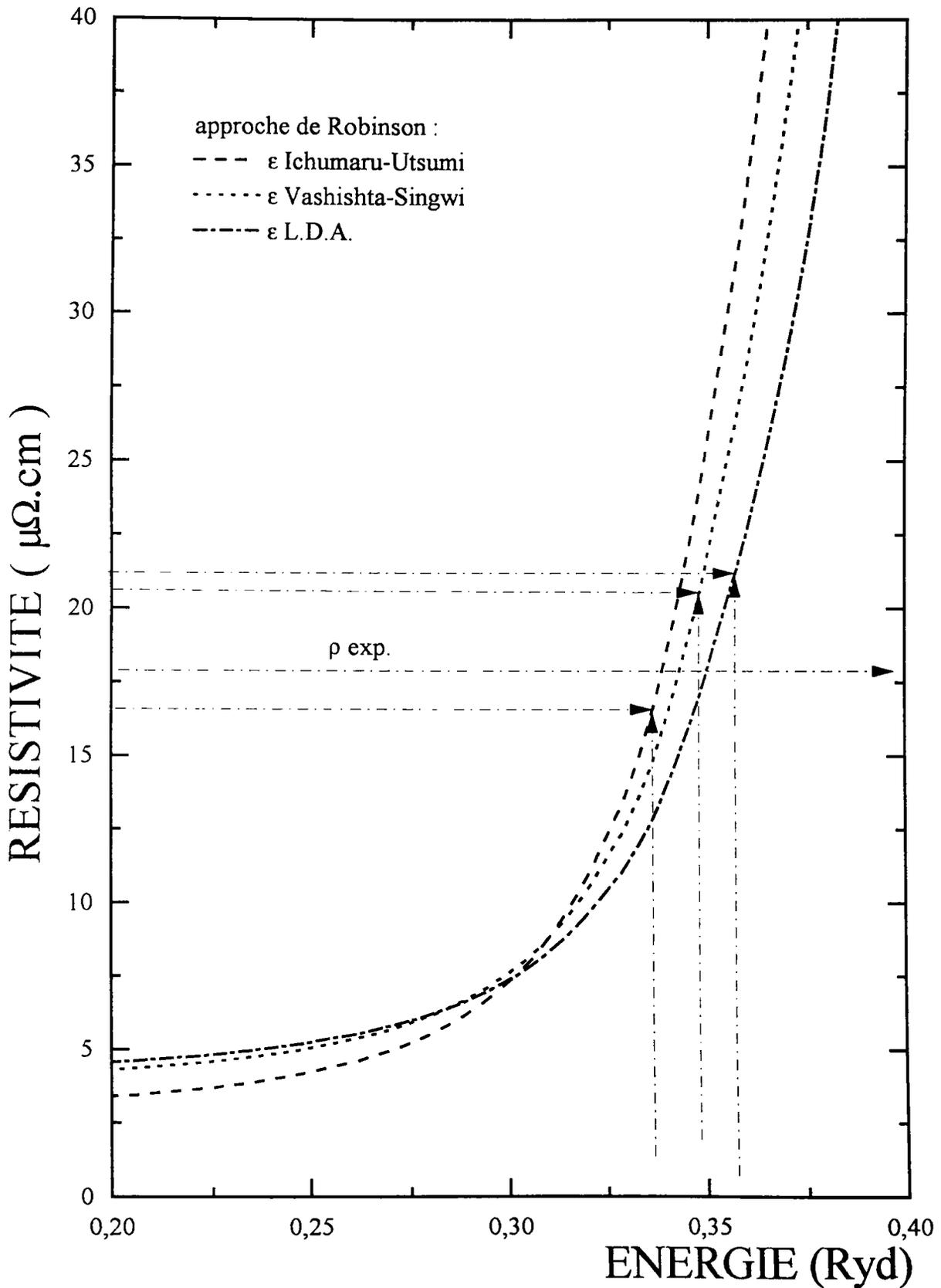


Figure (4-11) : résistivité de l'Argent à 1000°C pour l'atome neutre : approche de Herman-Skilman-Slater (H.S.S) avec terme de corrélation de Robinson.

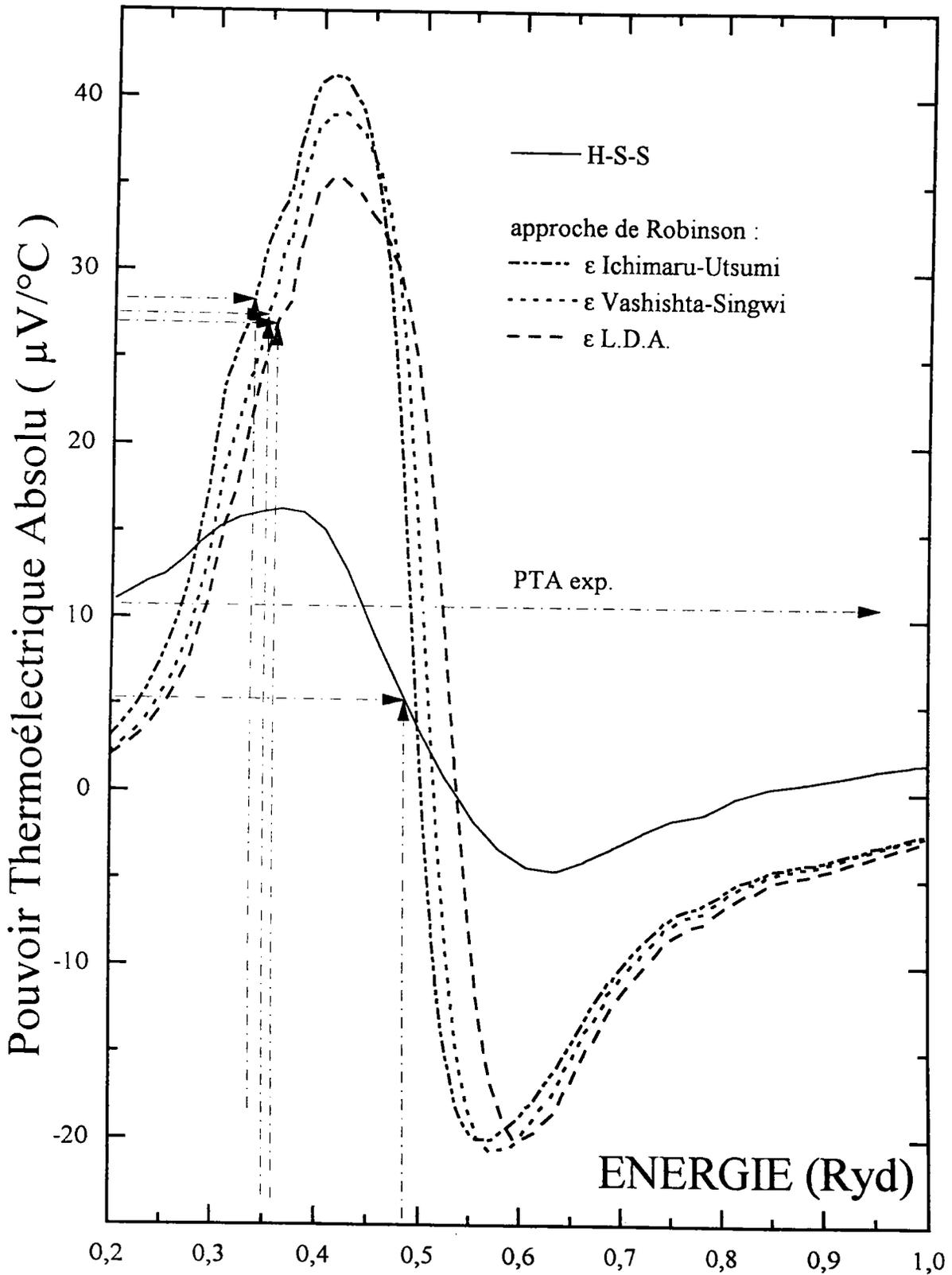


Figure (4-12) : pouvoir thermoélectrique absolu de l'Argent à 1000°C pour l'atome neutre :

- approche de Herman-Skilman-Slater (H.S.S),
- approche H.S.S avec terme de corrélation de Robinson.

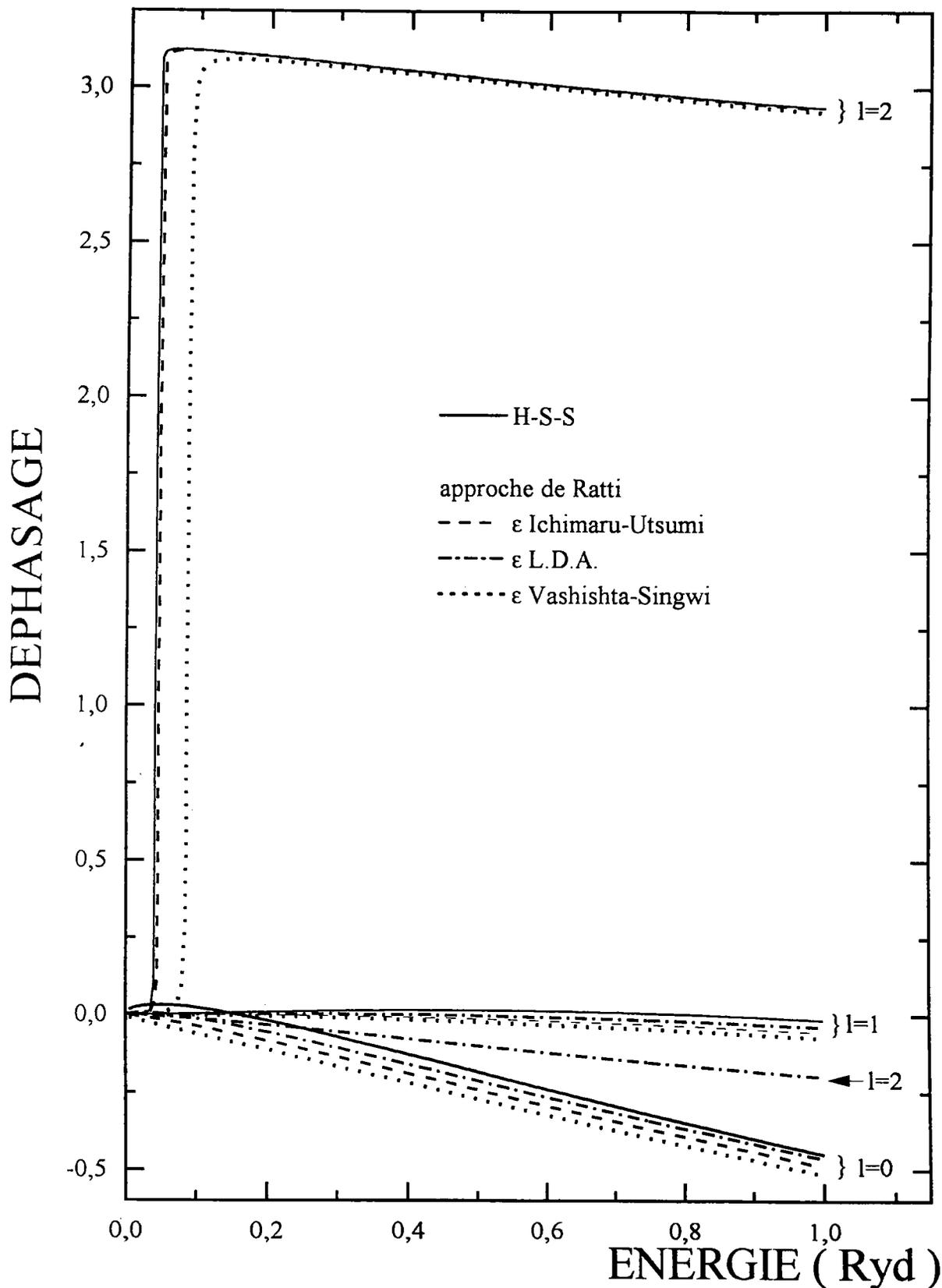


Figure (4-13) : déphasage de l'Argent à 1000°C : cas de l'atome neutre (H.S.S) ; et du potentiel ionique écranté suivant la méthode de Ratti.

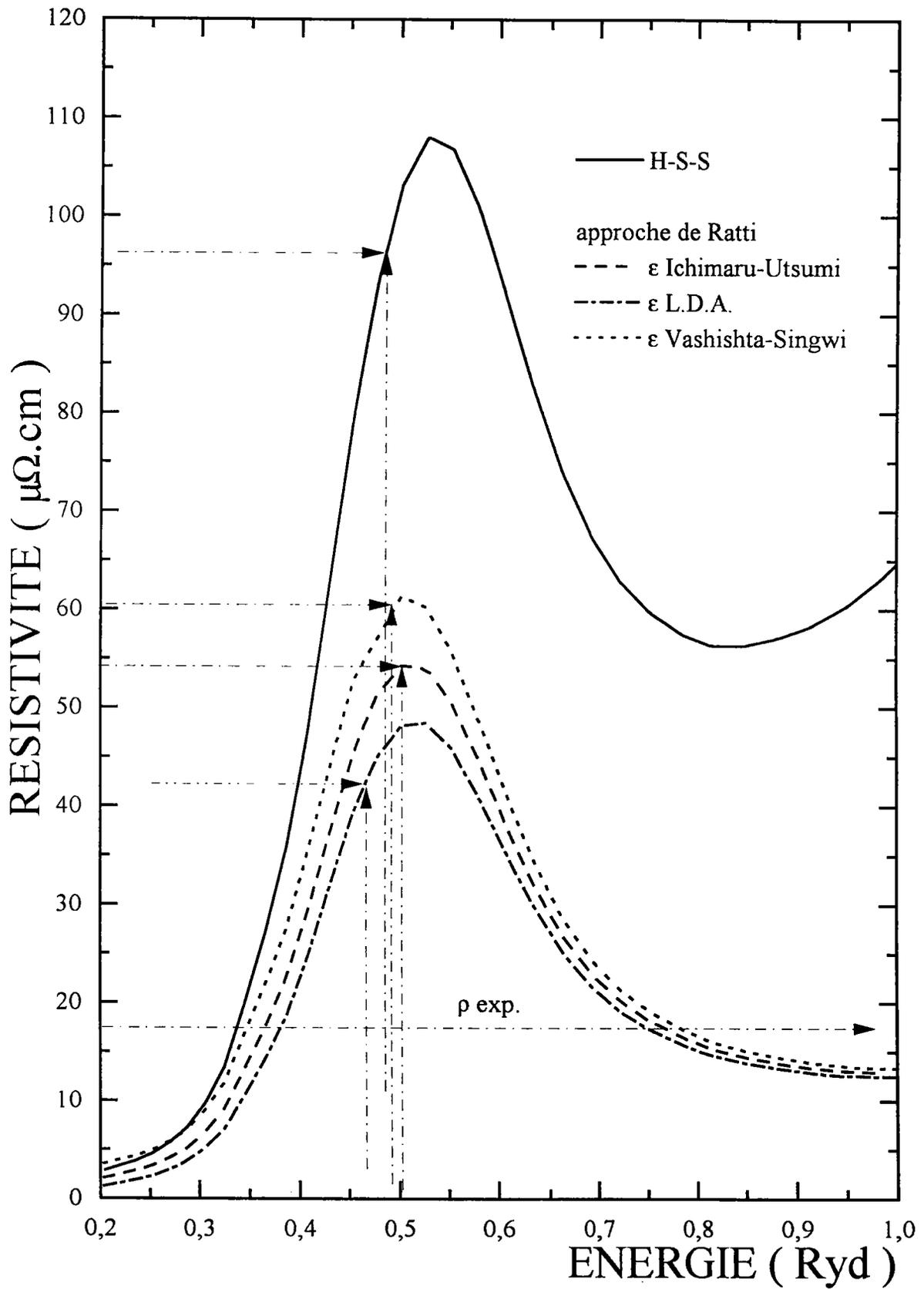


Figure (4-14) : résistivité de l'Argent à 1000°C : cas de l'atome neutre (H.S.S) ; et du potentiel ionique écranté suivant la méthode de Ratti.

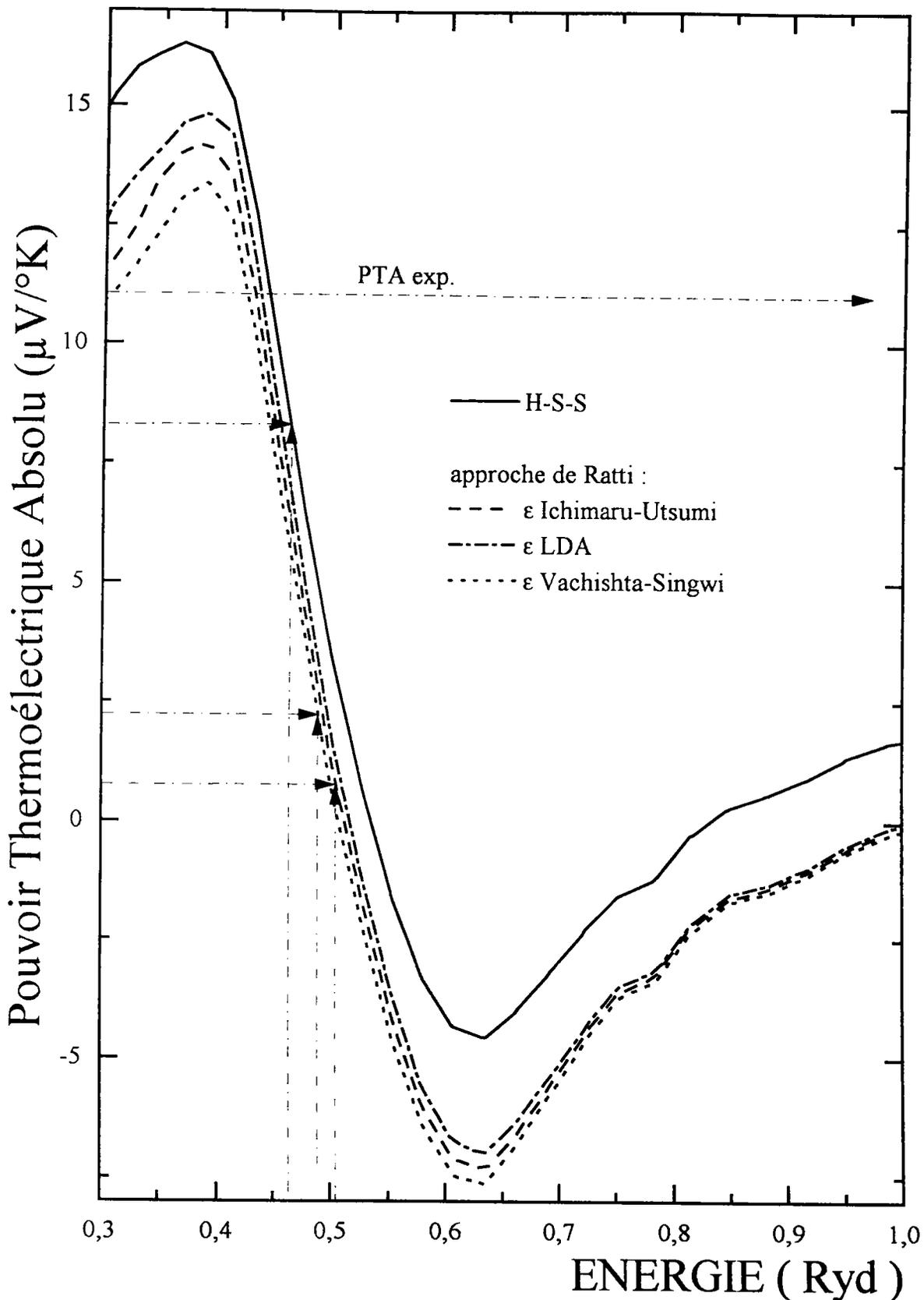


Figure (4-15) : pouvoir thermoélectrique absolu de l'Argent à 1000°C : cas de l'atome neutre (H.S.S) ; et du potentiel ionique écranté suivant la méthode de Ratti.

4 - 3 - ZINC - CADMIUM

4 - 3 - 1 Introduction

Le mécanisme physique responsable de la distorsion de la structure atomique est la modulation des liaisons aléatoires des atomes par les oscillations de Friedel dans le potentiel effectif interatomique. En effet, le décalage de la position du plus proche voisin par rapport au premier minimum du potentiel effectif conduit à une structure à faible nombre de coordination (exemple germanium). Par contre l'amortissement de ces oscillations en présence des effets relativistes (métaux lourds) a permis le retour à une structure métallique compacte.

Jank et al. [4.13] ont calculé le potentiel interatomique effectif pour le zinc et le cadmium, en tenant compte des effets relativistes. Les positions des premiers proches voisins sont décalées par rapport au premier minimum de la partie oscillante et sont situées sur les parties répulsives. Mais l'amortissement des oscillations par les effets relativistes réduit la distorsion de ces structures. L'étude de la corrélation entre la structure atomique et la structure électronique, en utilisant l'approche de la pseudo-zone de Brillouin, montre que l'apparition d'un maximum dans le facteur de structure $S(q)$ à $q=Q_p$ correspond à un minimum dans la densité d'état à l'énergie $\left(Q_p/2\right)^2$ mesurée par rapport au fond de la bande de valence.

Pour les métaux divalents (comme le zinc et cadmium) le minimum dans la densité d'état apparaît au voisinage de l'énergie de Fermi $\left(\left(Q_p/2\right)^2 \approx E_F\right)$ et le maximum correspondant dans la structure atomique coïncide avec le pic principal $(Q_p \approx k_F)$.

Les résultats expérimentaux de Indlekofer [4.14] réalisés sur les métaux divalents montrent des densités d'états sous-estimant le modèle de l'électron libre. La

profondeur du minimum de la densité d'état à l'énergie de Fermi augmente avec le numéro atomique. En effet, il y a déplacement des états s vers les états du coeur (déshybridation $s-p$) sous les effets relativistes. Cette tendance est parallèle à l'écart de la structure atomique par rapport au modèle de sphère dure.

4 - 3 - 2 Résistivité et Pouvoir Thermoélectrique Absolu

La résistivité et le PTA des métaux divalents sont difficiles à calculer au moyen des pseudopotentiels à cause de l'influence des niveaux d de la sous couche. Ceci se traduit par une très forte dépendance en énergie des paramètres, source d'importantes erreurs dans les calculs.

Les expressions de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu ont été donnée dans le chapitre 2. Dans nos calculs nous avons retenu la structure expérimentale mesurée par Waseda, (à 660°C pour le zinc et à 350°C pour le cadmium), pour décrire l'interaction ion-ion (facteur de structure) et la matrice t pour décrire l'interaction ion-électron.

Pour interpréter les résultats du zinc et du cadmium, nous avons décrit le zinc et le cadmium sous la forme d'un ion et d'un potentiel électronique (modèle de potentiel de Ratti). Puis avec le même modèle nous avons corrigé le terme d'échange du potentiel ionique par la méthode de Robinson et al. [1.7] Les déphasages fonction de l'énergie correspondants respectivement à ces deux approches sont représentés pour les trois premiers nombres quantiques ($l=0, 1$ et 2).

4 - 3 - 2 -1 Le zinc.

Nous avons représenté sur la figure (4-16) les déphasages du zinc à 660°C calculés à partir d'un potentiel de muffin tin, ionique de charge $Z-z$ ou z est la valence. Nous

avons utilisé la méthode de Ratti pour calculer le potentiel dû aux électrons, avec deux fonctions diélectriques. Le déphasage η_2 présente une résonance aux environs de 0,45 ou 0,65 Ryd selon la fonction diélectrique utilisée. L'énergie de Fermi se situe dans cette région. De ce fait les propriétés de transport électroniques seront extrêmement sensibles à la détermination précise de cette énergie. Nous avons aussi représenté à titre de comparaison les déphasages obtenus à partir de l'atome neutre par la méthode H.S.S. Sur la figure (4-17) nous avons tracé la résistivité du zinc dans le domaine d'énergie intéressant. La résistivité calculée avec l'approche de l'atome neutre (H.S.S) nous donne une résistivité de $20\mu\Omega\text{cm}$ (tableau (4.5)) à comparer à la valeur expérimentale de $35,56\mu\Omega\text{cm}$ (il convient de noter que dans tout le domaine d'énergie pertinent la résistivité $\rho(E)_{\text{H.S.S}}$ ne dépasse jamais $24\mu\Omega\text{cm}$ (figure (4-17))). Avec l'approche de Ratti et suivant la fonction diélectrique employée la résistivité est de $45\mu\Omega\text{cm}$ (Vashishta-Singwi[4.14]) ou $95\mu\Omega\text{cm}$ (Ichimaru-Utsumi [4.13]). Compte tenu de la résonance, une très faible variation de l'énergie de Fermi pourrait nous amener à la résistivité expérimentale.

Le PTA est représenté sur la figure (4-18). Le PTA expérimental est de $1.43\mu\text{V/K}$. Le PTA calculé au moyen de l'approximation H.S.S (figure (4-18) et (4-21)) présente un maximum de $21\mu\text{V/K}$ à 0,45Ryd. puis décroît à $-4\mu\text{V/K}$ à 0,82Ryd. A l'énergie de Fermi le PTA est de $8,7\mu\text{V/K}$ (tableau (4.5)). Le PTA calculé avec l'approche de Ratti donne des valeurs aberrantes de 48 et $105\mu\text{V/K}$ du à la résonance suivant la fonction diélectrique. Cette approche ne permet pas d'interpréter de manière satisfaisante les propriétés de transport électronique du zinc.

Sur la figure (4-19) nous avons représenté les déphasages du zinc avec l'approche de Ratti mai en incluant la corrélation de Robinson. La résonance du déphasage η_2 disparaît totalement dans le domaine d'énergie concerné.

La résistivité en fonction de l'énergie est représentée sur la figure (4-20). Elle augmente quasi linéairement avec l'énergie dans le domaine représenté. A l'énergie de Fermi on obtient une résistivité de 34 et 31 $\mu\Omega\text{cm}$ (tableau (4.6)) suivant la fonction diélectrique utilisée à comparer à la résistivité expérimentale de 35.57 $\mu\Omega\text{cm}$.

Le PTA est représenté sur la figure (4-21). Le PTA obtenu est de 1,6 et 3,2 $\mu\text{V/K}$ à comparer à la valeur expérimentale de 1,43 $\mu\text{V/K}$. L'accord entre le calcul et l'expérience est excellent avec cette approche à la fois pour la résistivité et le PTA.

	Atome neutre	Vashishta-Singwi	Ichumaru-Utsimu	expérience
Nc	1,761	1,537	1,104	
PTA	8,72	48,39	105,64	1,43
Résistivité	19,98	44,45	95,16	35,57

Tableau(4.5) : les résultats théoriques comparés aux résultats expérimentaux du Zinc à 660°C (écranage de Ratti sans correction de corrélation du potentiel ionique.

	Atome neutre	Vashishta-Singwi	Ichumaru-Utsimu	expérience
Nc	1,761	2,287	2,181	
PTA	8,72	1,59	3,16	1,43
Résistivité	19,98	34,03	31,19	35,57

Tableau(4.6) : les résultats théoriques comparés aux résultats expérimentaux du zinc à 660°C (écranage de Ratti avec correction de corrélation du potentiel ionique (écranage de Robinson et al.)).

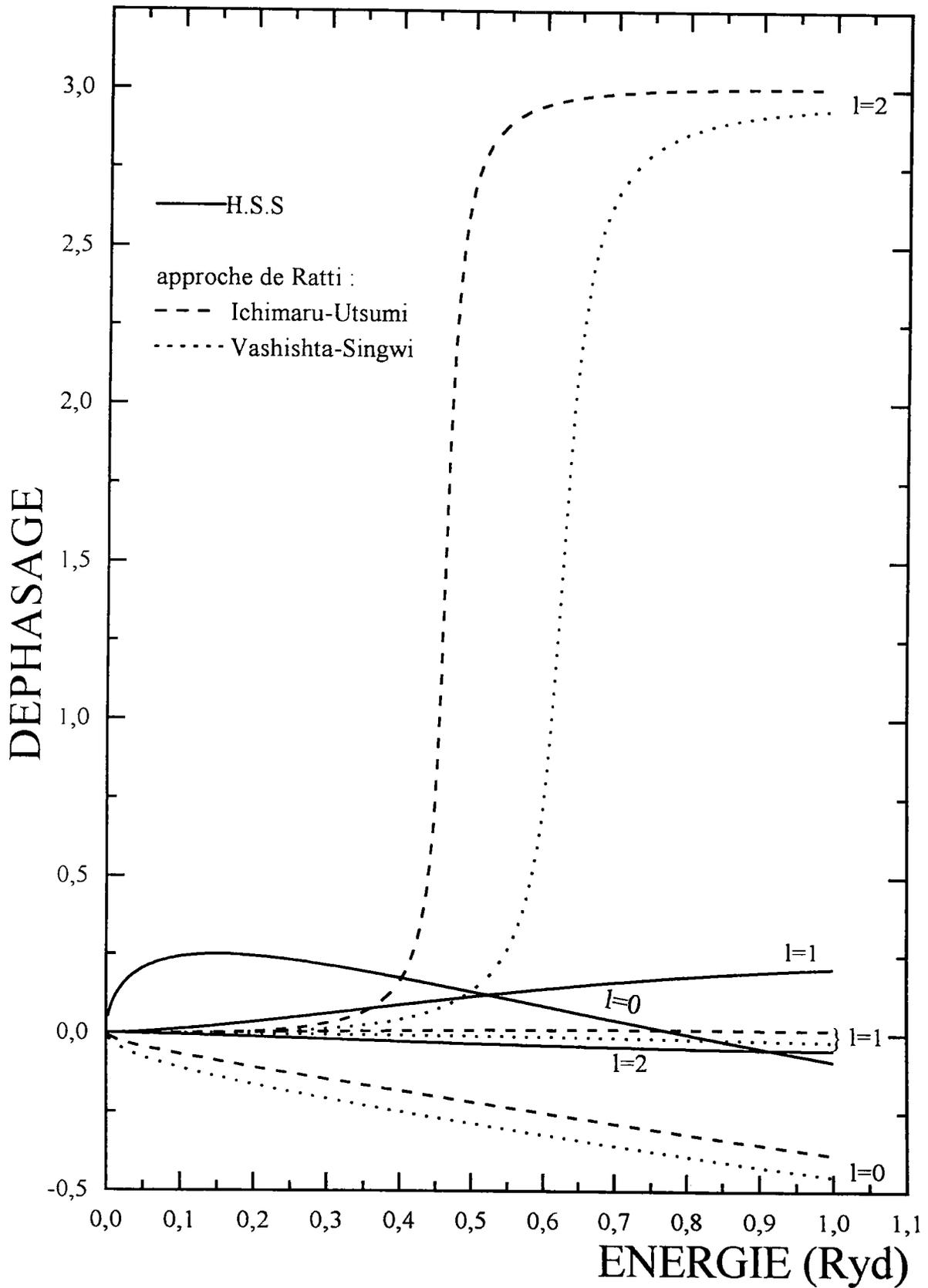


Figure (4-16) : déphasage du Zinc à 660°C (écranage de Ratti)

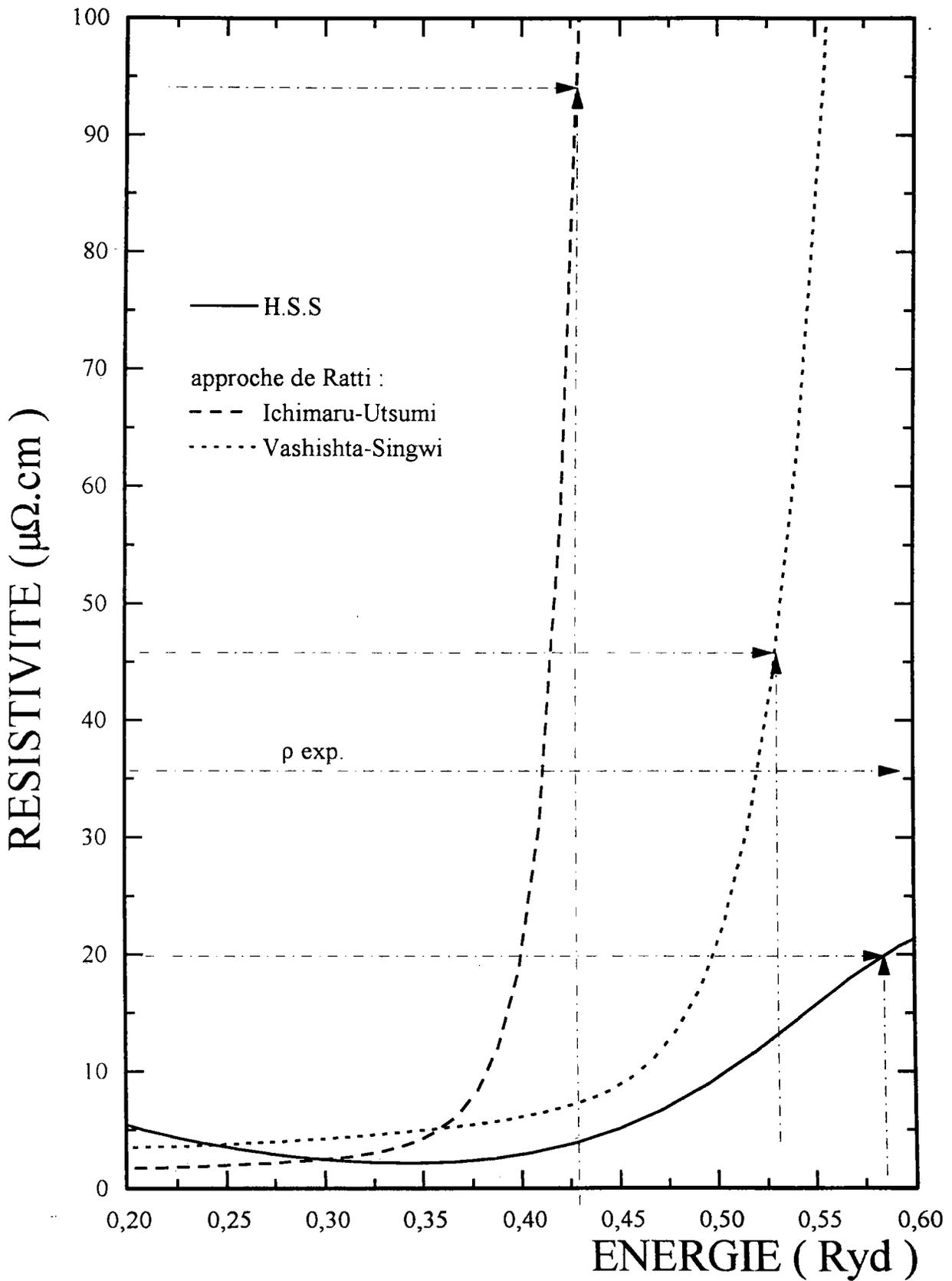


Figure (4-17) : résistivité du Zinc à 660°C (écranage de Ratti)

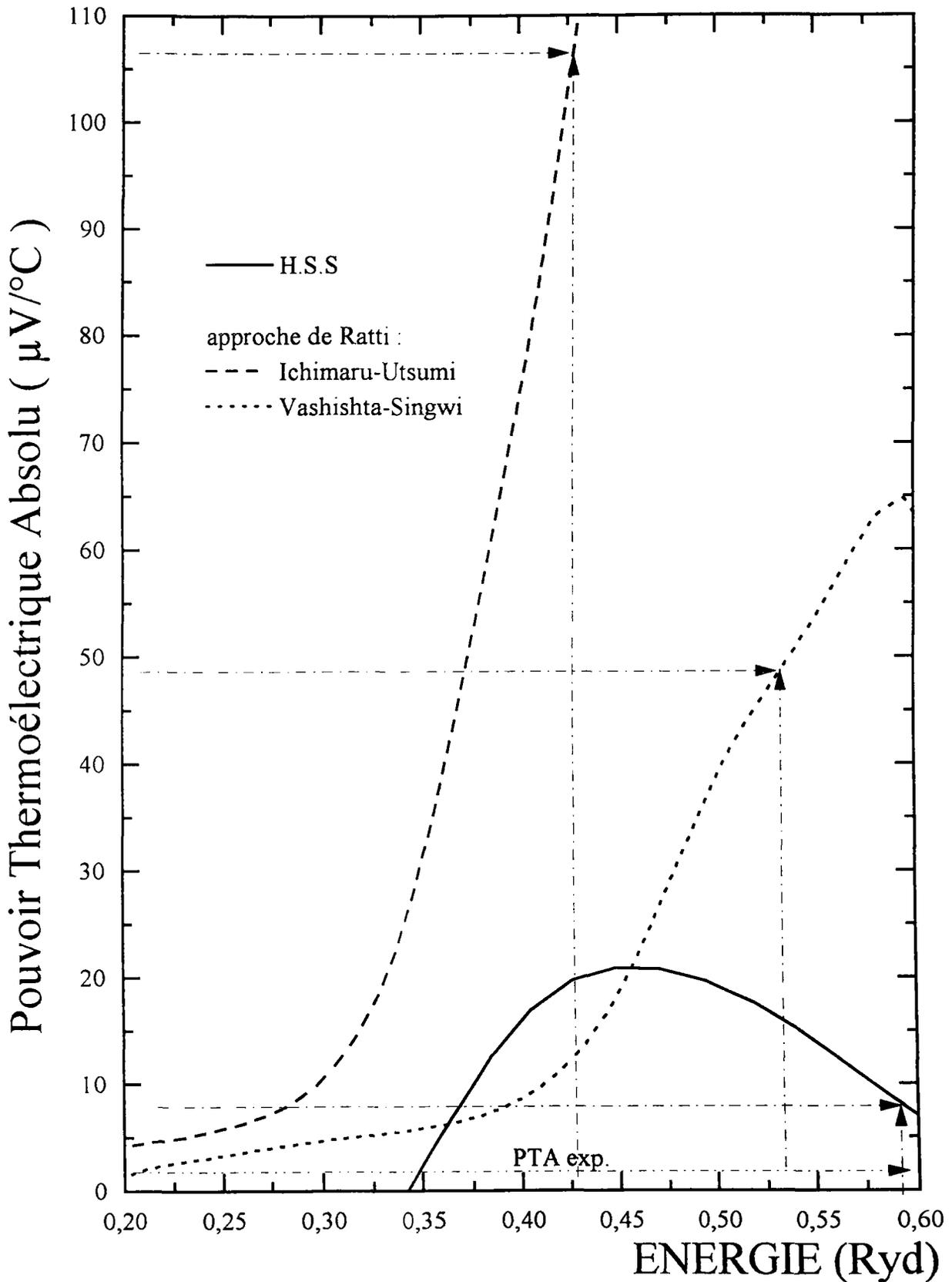


Fig (4-18) : pouvoir thermoélectrique absolu du Zinc à 660°C
(écranage de Ratti)

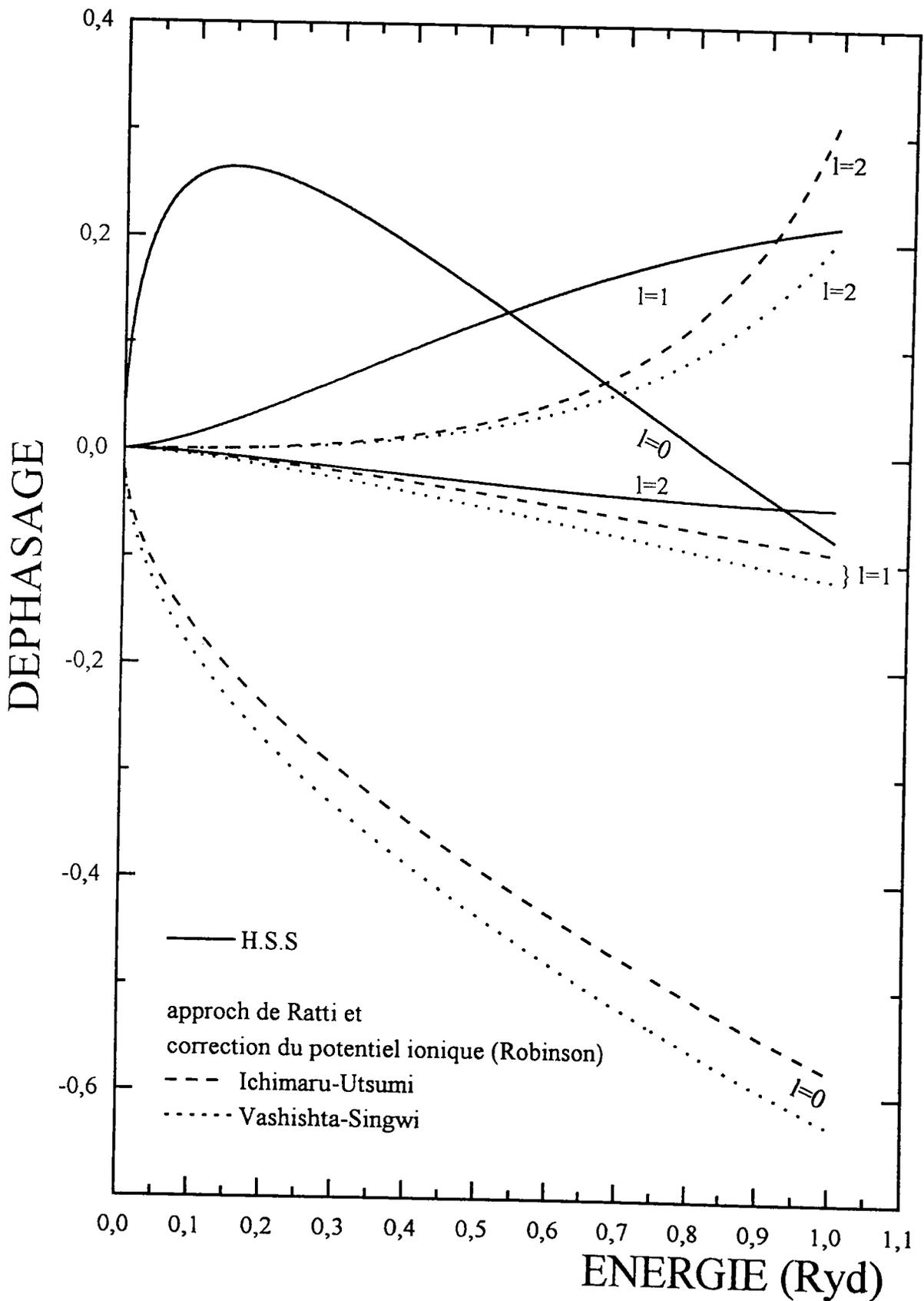


Fig (4-19) : déphasage du Zinc à 660°C (écrantage de Ratti avec la correction du potentiel ionique (écrantage de Robinson et al.))

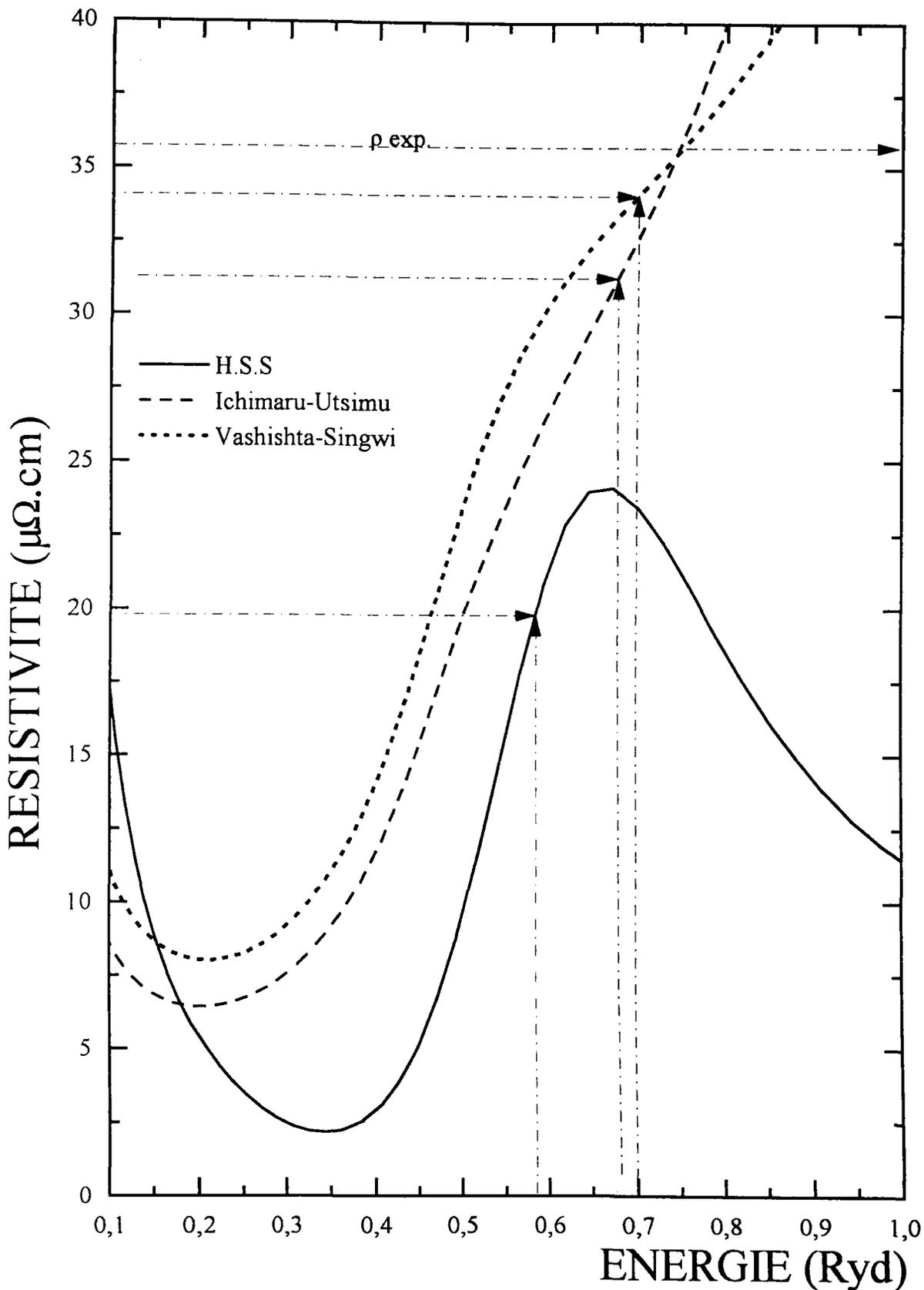


Figure (4-20) : résistivité du Zinc à 660°C (écrantage de Ratti avec la correction du potentiel ionique (écrantage de Robinson))

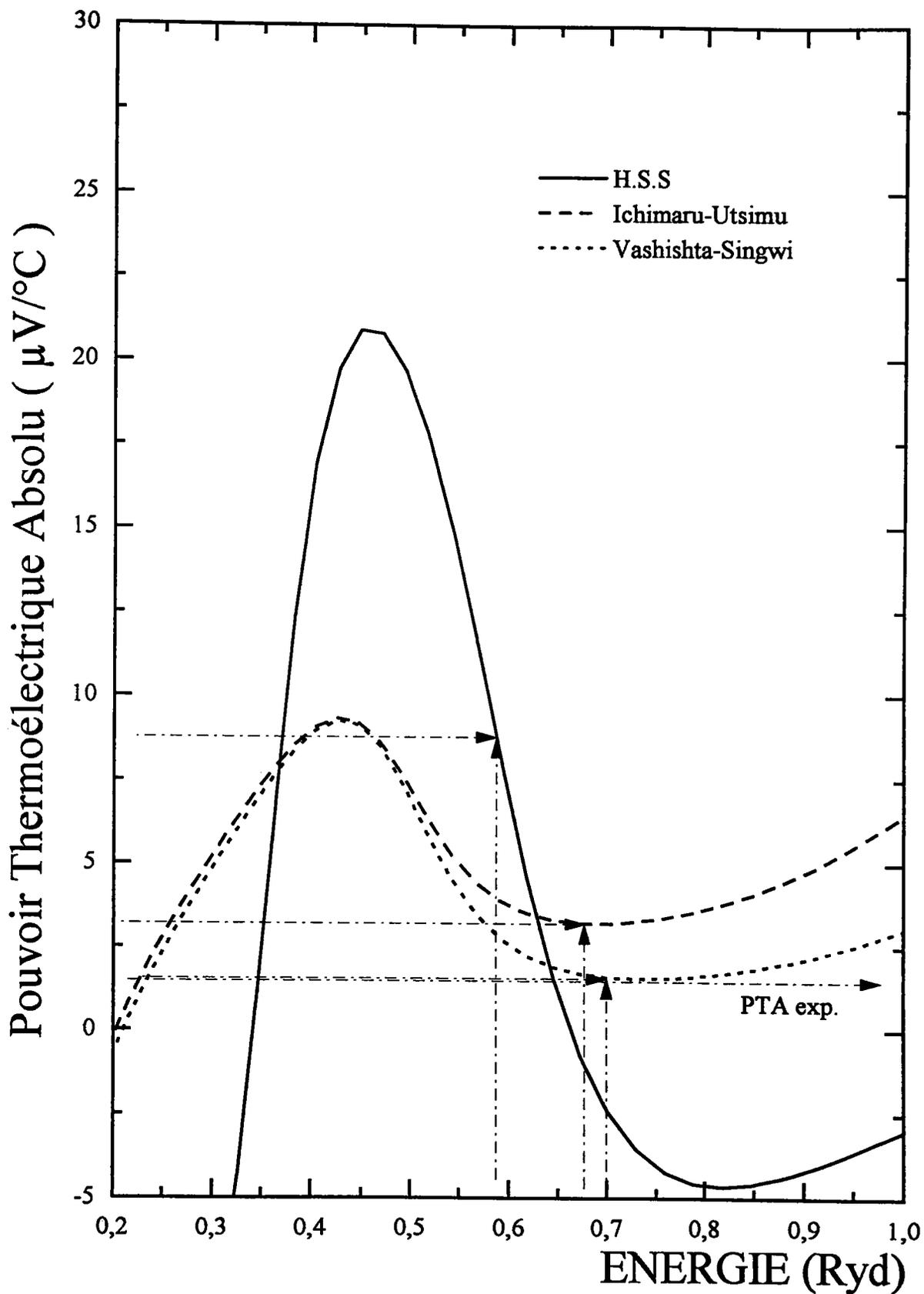


Figure (4-21) : PTA du Zinc à 660°C (écranage de Ratti avec la correction du potentiel ionique (écranage de Robinson))

4 - 3 - 2 - 2 Le cadmium

Les déphasages du cadmium à 350°C calculés à partir d'un potentiel muffin tin par l'approche de l'atome neutre (H.S.S) et par l'approche du potentiel ionique de charge $Z-z$ en utilisant la méthode de Ratti sont représentés sur la figure (4-22). Contrairement au zinc, il n'y a pas de résonance du paramètre η_2 . Les paramètres sont modifiés de façon importante ce qui se traduit sur la courbe (4-23) par une résistivité fonction de l'énergie dont la position du maximum est décalé de 0,52 à 0,45Ryd. et dont l'amplitude est jusqu'à 2,5 fois plus importante. Néanmoins à l'énergie de Fermi les résistivités sont (tableau (4.7)) de 20,6 et 18,9 $\mu\Omega\text{cm}$, moins bonnes que le calcul H.S.S de 22,7 $\mu\Omega\text{cm}$ à comparer à une valeur expérimentale de 34,61 $\mu\Omega\text{cm}$.

Le PTA est représenté sur la figure (4-24) là encore sans être dramatiquement mauvaises, les valeurs sont plus éloignées (-4,4 et -4,3 $\mu\text{V/K}$) de la valeur H.S.S (+2,4 $\mu\text{V/K}$) à comparer à une valeur expérimentale de 0,8 $\mu\text{V/K}$.

Lorsqu'on corrige l'approximation de Ratti par le terme d'échange de Robinson on obtient des déphasages sensiblement différents (figure (4-25)). La résistivité est représentée sur la figure (4-26) et à l'énergie de Fermi donne des valeurs élevées (tableau (4.8)) de 70 et 78 $\mu\Omega\text{cm}$ à comparer à une valeur expérimentale de 34,61 $\mu\Omega\text{cm}$. Cette approche, très satisfaisante pour le zinc se révèle décevante pour le cadmium. En ce qui concerne le PTA, les valeurs sont respectivement de 7,8 et 3,1 $\mu\text{V/K}$ (fonction diélectrique d'Ichimaru-Utsumi) à comparer à la valeur expérimentale de 0,8 $\mu\text{V/K}$. Le résultat peut être considéré comme assez satisfaisant, compte tenu de la précision de ce type de calcul.

	H.S.S	Vashishta-Singwi	Ichumaru-Utsimu	expérience
Nc	1,877	2,788	2,498	
PTA	2,43	-4,43	-4,34	0,77
Résistivité	22,69	20,64	18,91	34,61

Tableau(4.7) : les résultats théoriques comparés aux résultats expérimentaux du Cadmium à 350°C (écranage de Ratti sans correction de corrélation du potentiel ionique).

	H.S.S	Vashishta-Singwi	Ichumaru-Utsimu	expérience
Nc	1,877	2,031	2,365	
PTA	2,43	7,81	3,15	0,77
Résistivité	22,69	78,41	70,26	34,61

Tableau (4.8) : les résultats théoriques comparés aux résultats expérimentaux du Cadmium à 350°C (écranage de Ratti avec correction du potentiel ionique (écranage de Robinson et al.)).

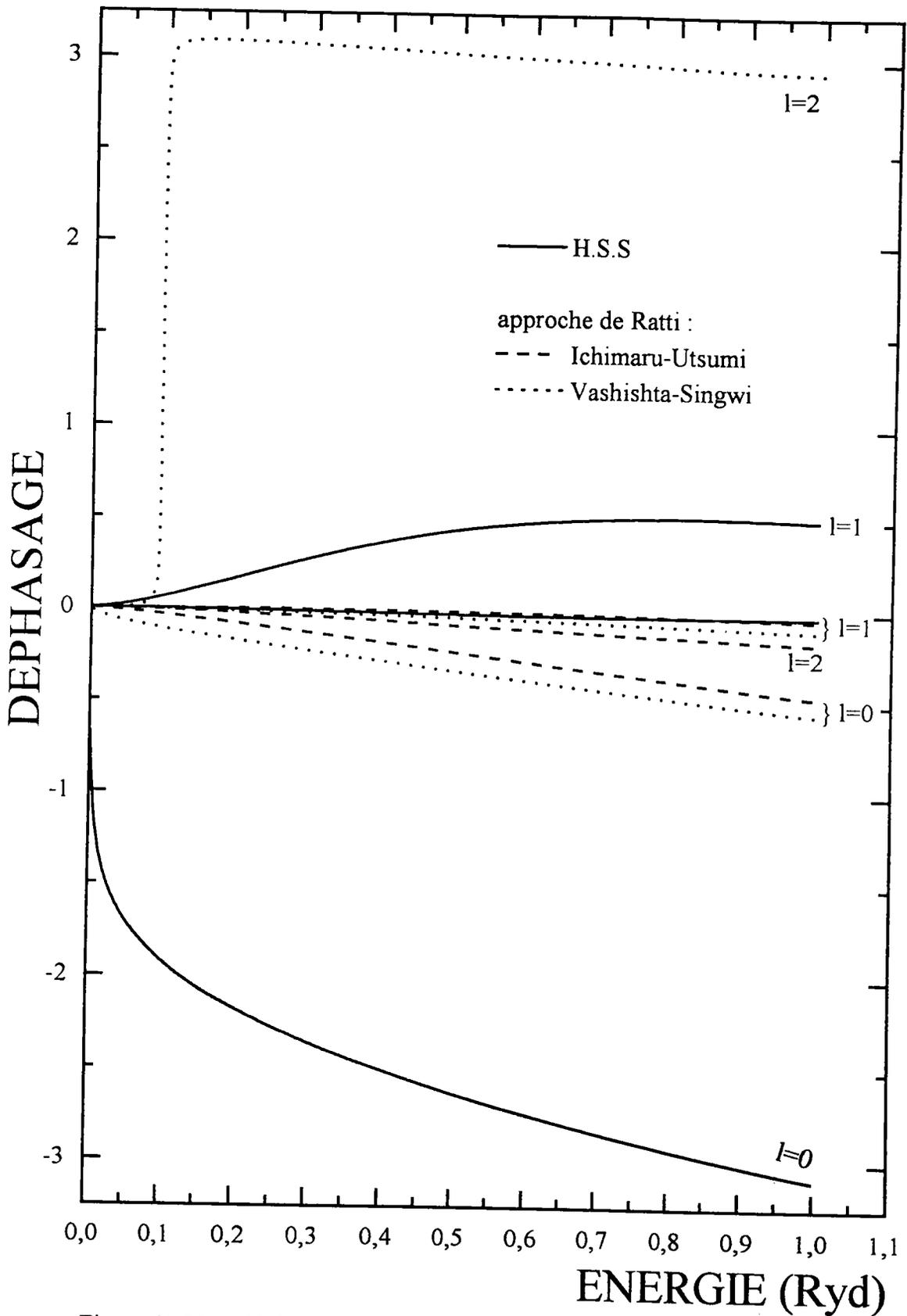


Figure (4-22) : déphasage du Cadmium à 350°C (écranage de Ratti)

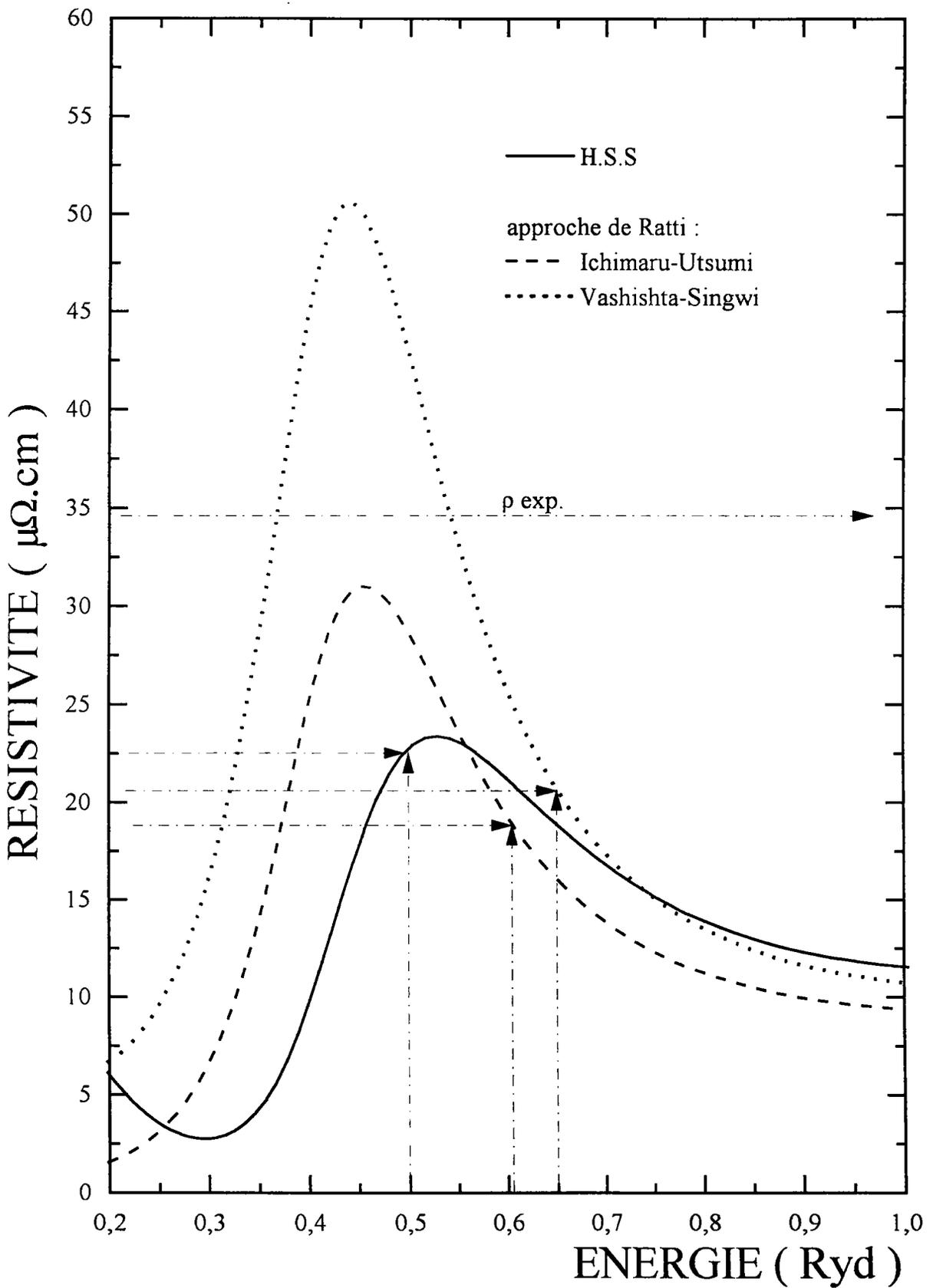


Figure (4-23) : résistivité du Cadmium à 350°C (écranage de Ratti)

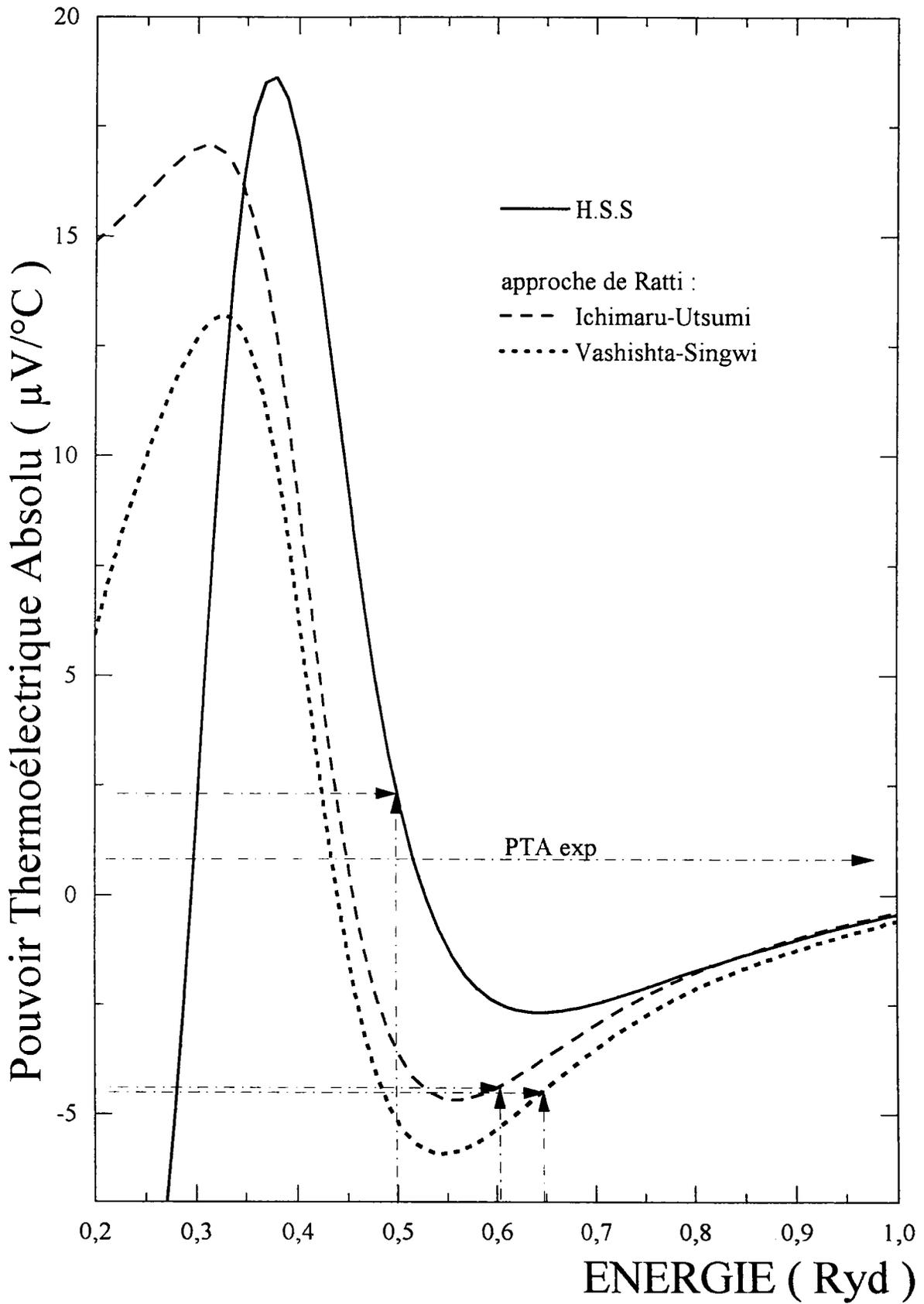


Figure (4-24) : pouvoir thermoélectrique absolu du Cadmium à 350°C
(écrantage de Ra tti)

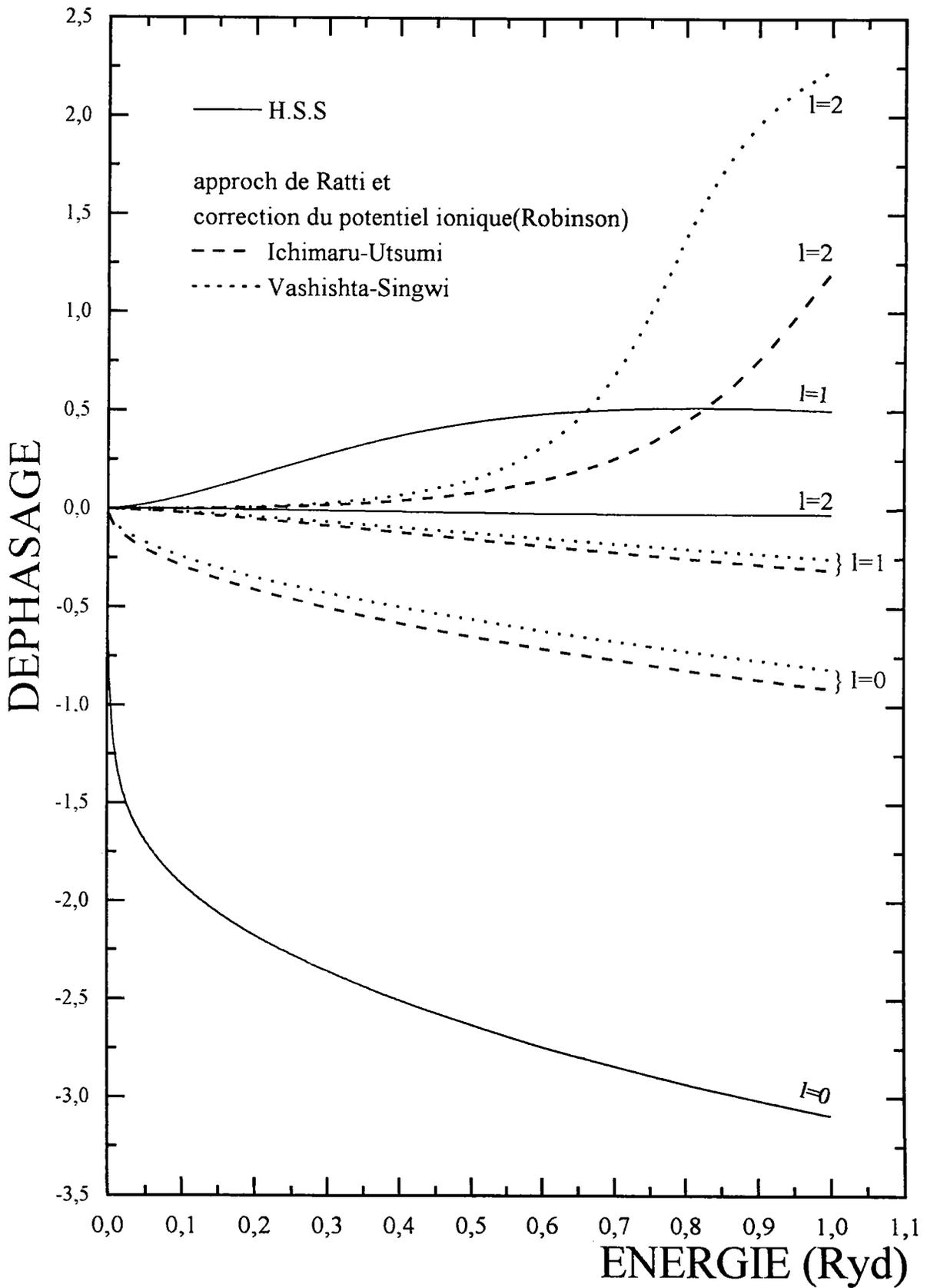


Figure (4-25) : déphasage du Cadmium à 350°C (écranage de Ratti avec la correction du potentiel ionique (écranage de Robinson))

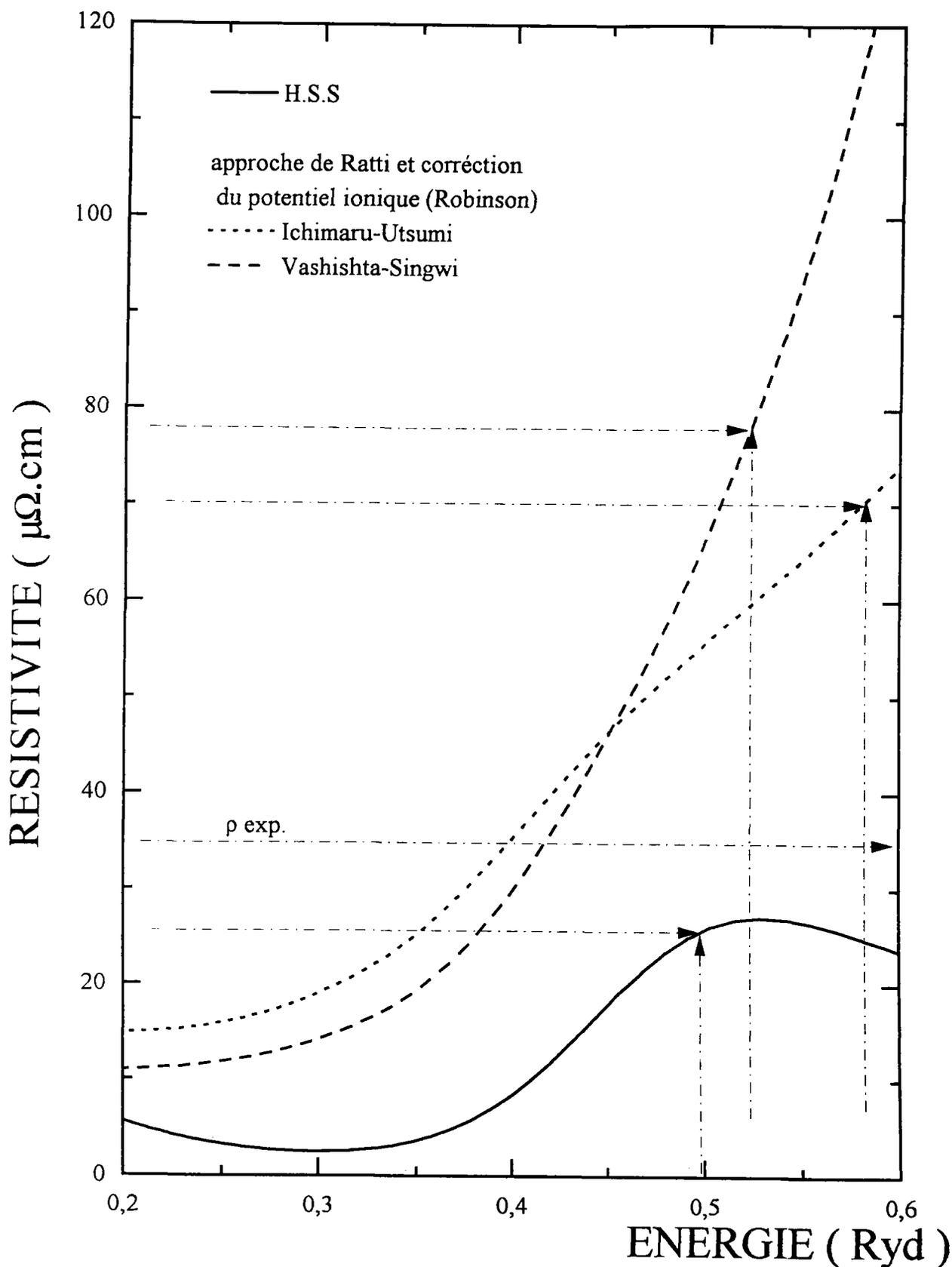


Figure (4-26) : Résistivité du Cadmium à 350°C (écranage de Ratti avec la correction du potentiel ionique (écranage de Robinson et al.))

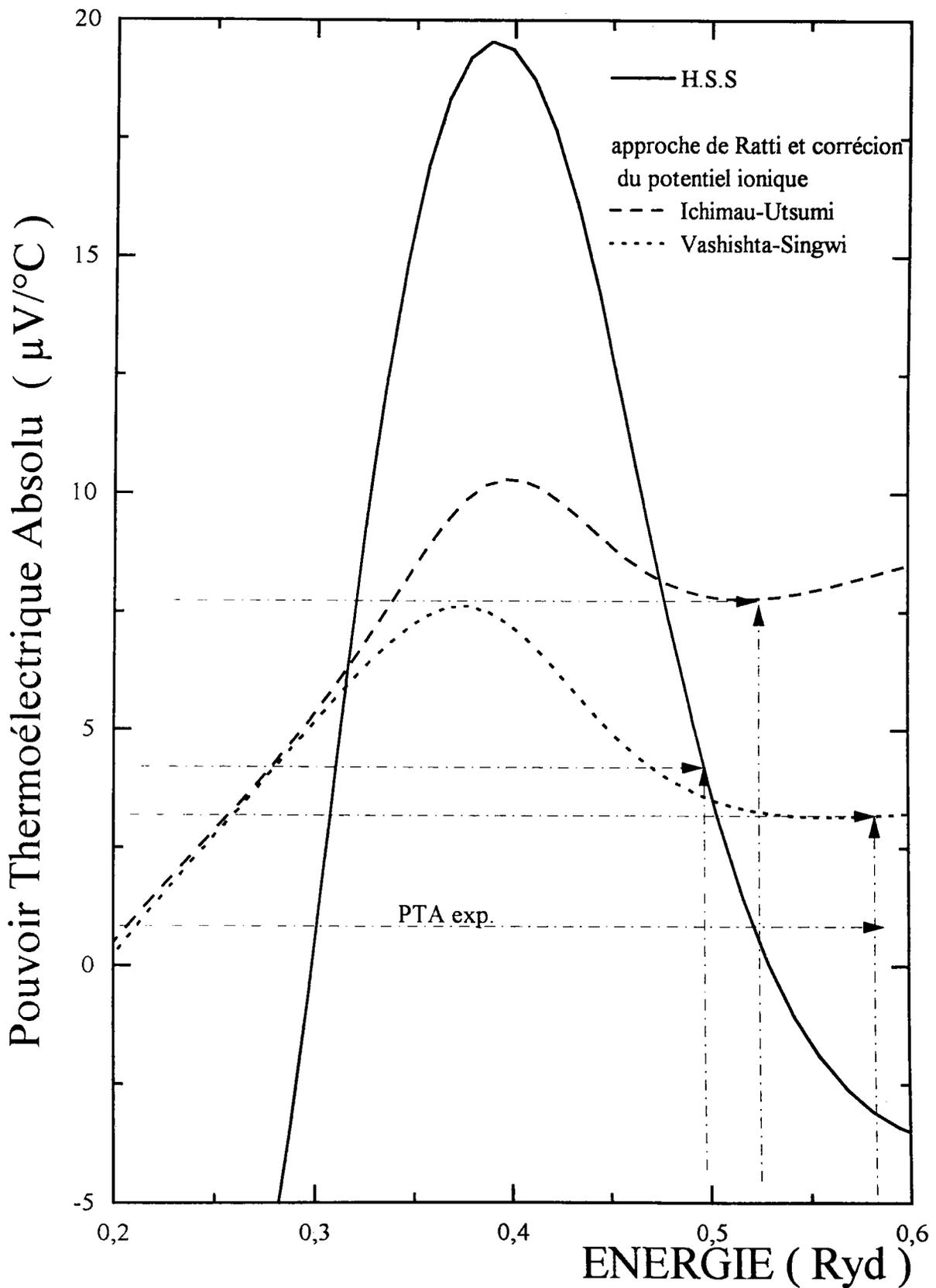


Figure (4-27) : pouvoir thermoélectrique absolu du Cadmium à 350°C (écranage de Ratti avec la correction du potentiel ionique (écranage de Robinson))

4 - 4 Conclusion

Nous avons abordé dans ce chapitre la description de métaux extrêmement différents. Nous avons examiné le cas d'un métal noble l'argent, celui de deux métaux divalents, le zinc et le cadmium et celui du germanium, semiconducteur à l'état solide et métallique à l'état liquide. Partant du principe qu'une bonne théorie doit être générale et s'appliquer à l'ensemble des métaux concernés et à l'ensemble des propriétés (résistivité et PTA), nous avons effectué les calculs au moyen de la seule théorie générale disponible à ce jour, la théorie de Faber-Ziman étendue. Nous avons d'abord constaté que si l'on refait les calculs proprement (avec les deux approches disponibles : celles de Dreirach et al.[2.6] et d'Esposito[2.7]), on ne peut pas contrairement à la littérature, obtenir de résultats généraux satisfaisants. En effet très souvent dans les travaux antérieurs on retrouve des paramètres plus au moins cachés telles la masse effective ou l'énergie du fond de bande qui permettent de donner une certaine "souplesse" à la théorie pour qu'elle puisse décentement être comparée à une valeur expérimentale. La méthode d'Esposito, intellectuellement plus rigoureuse, ne donnait pas toujours des résultats très satisfaisants.

Nous basant sur les approches de la littérature nous avons cherché à améliorer les calculs en essayant de les améliorer chaque fois que cela était possible. Nous avons ainsi :

- comparé l'approche de Dreirach ($E_B \neq 0$; le nombre d'électron de conduction effectif est égal au nombre d'électrons de valence) et l'approche d'Esposito ($E_B = 0$ $m^* = m_e$, le nombre d'électron de conduction est obtenu en remplissant la courbe de densité d'état par le nombre d'électrons de valence). Nous avons en plus et sur l'exemple du germanium (qui a une énergie de fond de bande très importante) essayé de faire une synthèse des deux méthodes en proposant une approche autocohérente.

- introduit une énergie de corrélation dans le calcul du potentiel d'échange par la méthode de Robinson. L'approche de Slater est en effet très rudimentaire si on la compare à la sophistication des calculs des fonctions diélectriques statiques que nous avons introduit ainsi. De plus différentes fonctions diélectriques ont été comparées.

- repris l'approche de Ratti qui considère qu'un métal est composé d'ions avec un potentiel de muffin tin ionique auquel on ajoute un potentiel électronique du aux électrons de conduction et exprimé à partir de la fonction diélectrique statique qui inclue l'échange et la corrélation entre électrons. Cette approche H.S.S de l'atome neutre qui construit le potentiel de l'atome dans la matière condensée en postulant que les électrons de conduction continuent d'appartenir à l'atome.

D'autres approximations n'ont pas pu être prises en compte notamment les phénomènes de diffusion multiples dans l'expression de la résistivité ainsi que dans la construction de la densité d'état. Les propriétés de transport électronique sont très sensibles à la structure expérimentale et pour certains métaux il subsiste encore une certaine imprécision sur la fonction de corrélation de paire. Enfin l'ensemble de ces calculs est effectué dans le cadre d'une approximation en moyenne sphérique (muffin tin).

De l'ensemble de cette étude il résulte néanmoins que ni l'approche de Dreirach, ni celle d'Esposito n'étaient totalement satisfaisantes. La synthèse des deux méthodes avec l'autocohérence sur E_B qui répond au problème posé par la méthode d'Esposito et une densité d'état plus réaliste qui est plus satisfaisante que la méthode de Dreirach a permis de comprendre les propriétés du germanium liquide. De plus nous avons pu montrer que le potentiel de l'atome neutre et celui de l'ion associé à un potentiel électronique conduisaient à des résultats calculés en accord raisonnable avec l'expérience.

Dans le cas des autres métaux étudiés, le problème de l'importance de l'énergie de fond de bande ne se pose pratiquement plus.

Dans le cas de l'argent, du zinc et du cadmium nous avons étudié l'influence de différentes fonctions diélectriques c'est à dire des différente manière d'expliciter l'énergie d'échange et de corrélation. Nous avons pu montrer, comme l'avait fait Brown pour l'atome neutre, que les différentes approche modifiaient considérablement les déphasages, notamment la position de la résonance du déphasage η_2 , mais que l'énergie de Fermi variait corrélativement ce qui, apparemment ne modifie pas de façon aussi drastique les propriétés de transport électronique.

Nous avons pu montrer que si l'approche de l'atome neutre avec la correction de Robinson ne conduisait pas à un résultat totalement aberrant, la résistivité situant dans le pied de la résonance, le fait d'allier le métal avec un métal polyvalent devrait faire passer la résistivité de l'alliage dans le pic de résonance. Or ceci n'est pas observé expérimentalement. Nous pensons que l'approche de Robinson ne doit pas être retenue pour décrire l'argent. Celle de Ratti, bien que donnant une résistivité moins bonne que celle de Robinson, nous semble plus réaliste et il nous semble que cette approche qui doit être encore travaillée pour s'approcher des valeurs expérimentales.

En ce qui concerne les métaux divalents, les propriétés de transport électronique ne sont pas très bien décrites par les pseudopotentiels "premiers principe" en raison de la proximité d'une bande d et de la très forte dépendance en énergie des paramètres des pseudopotentiels. Dans notre approche nous n'avons pas obtenu des résultats satisfaisant avec l'atome neutre corrigé par Robinson, probablement pour les mêmes raisons que pour l'argent. L'approche de Ratti n'est pas non plus satisfaisante car elle introduit une résonance au voisinage de l'énergie de Fermi. Grâce à la correction de

Robinson au potentiel de muffin tin de l'ion nous avons réussi à obtenir des propriétés de transport électronique raisonnablement proche de l'expérience.

**PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DES
ALLIAGES BINAIRES Ag-Ge, Zn-Ge et Cd-Ge**

ÉTUDE DU POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ABSOLU DE L'ALLIAGE BINAIRE ARGENT-GERMANIUM

5-1 INTRODUCTION

L'étude expérimentale de la structure atomique de l'alliage liquide argent-germanium (Ag-Ge) par diffraction de neutron aux petits angles [5.1] a été réalisée pour analyser les conséquences de la prédominance des interactions hétéroatomiques rencontrés dans les compositions à faible concentration de germanium.

Ces mesures se sont révélées contradictoires avec les prédictions théoriques des effets de fluctuations de la concentration et de la densité d'un alliage classique et ont été interprétées par la formation d'agrégats (chaînes de molécules hétéroatomiques) dans une matrice métallique désordonnée.

L'augmentation de la température et de la concentration en germanium fait disparaître ces agrégats, ce qui est en accord avec les mesures de Castanet et al. [5.2] concernant l'enthalpie de mélange.

Cette dernière est négative à forte concentration d'argent et devient positive au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en germanium et la température.

Cet arrangement atomique est confirmé théoriquement par Sinha et al. [5.3] qui a étudié les facteurs de structure de Bathia-Thornton aux petits angles (déduts des données thermodynamiques expérimentales). Ces auteurs ont conclu que dans les alliages Ag-Ge riche en germanium il y a tendance à la ségrégation entre les atomes d'argent et ceux du germanium. Par contre, il y a association entre ces derniers dans les alliages riche en argent.

Les travaux cités ci-dessus sont confirmés par ceux de Gardiner et al. [4.11]. Ces auteurs ont étudié la structure électronique de l'alliage Ag-Ge liquide par photoémission. Si on augmente la concentration en germanium, la bande 4d initialement associée à l'argent se déplace fortement vers les basses énergies et change de forme (la largeur à mi-hauteur croît avec l'augmentation de germanium), ces phénomènes peuvent être liés à l'hybridation des orbitales s et p du germanium avec l'orbitale d de l'argent. Au delà de la composition à l'eutectique, la vitesse de déplacement de la bande 4d devient moins importante et la largeur à mi-hauteur décroît progressivement. (le diagramme de phase de l'alliage Ag-Ge est reporté dans l'appendice 2)

Dans le chapitre précédent nous avons privilégié la discussion en nous basant sur les différentes manières de calculer le facteur de forme. Dans ce chapitre nous choisissons un facteur de forme donnant des résultats satisfaisants pour les métaux purs et nous nous intéresserons plutôt à l'influence du facteur de structure.

5-2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Le Pouvoir Thermoélectrique Absolu (PTA) de l'alliage argent-germanium a été mesuré en utilisant la cellule classique et la méthode des petites ΔT .

Nous avons représenté le PTA en fonction de la température sur la figure (5-1). L'ensemble de ces résultats peut se mettre sous la forme de polynômes de quatrième degré dont les coefficients pour chaque concentration sont donnés dans le tableau(5.1). Le PTA est tracée en fonction de la composition sur la figure (5-2), son coefficient de température sur la figure (5-3).

Le PTA du germanium est légèrement négatif avec une pente négative. A 20% d'argent, le PTA est nul ainsi que la pente correspondante (l'alliage $\text{Ge}_{80}\text{Ag}_{20}$ pourrait servir de référence de PTA entre 850°C et 1150°C !). En augmentant la concentration d'argent jusqu'à la composition eutectique (25,9% at.de Ge), le PTA devient positif avec des pentes légèrement positives. Au delà de cette composition, l'augmentation du PTA devient importante et les pentes redeviennent fortement négatives.

Cette variation du PTA en fonction de la concentration (figure (5-2)) au voisinage de l'eutectique est liée à la variation de la structure atomique d'une part, électronique d'autre part. D'autres propriétés varient de manière importantes à cette composition (eutectique). la résistivité présente un maximum [5.4] et la susceptibilité magnétique présente un minimum [5.5].

$\text{Ag}_{(1-x)}\text{Ge}_x$	a_0	$a_1 10^{-2}$	$a_2 10^{-5}$	$a_3 10^{-8}$	$a_4 10^{-10}$
x=0	-261.71842	104.96817	-105.18887	95.324686	-2.2824148
x=0.1	12.259980	-2.9284663	3.1413663	-1.1775684	0
x=0.2	0.4529453	0.92869655	-2.1394159	2.0741791	-732.33077
x=0.259	-6.6975188	3.8026807	-6.7820429	5.4019722	-16.143146
x=0.3	-5.0163725	3.0853178	-5.7695114	4.7508573	-14.489052
x=0.4	-12.671317	6.1018727	-10.417409	7.8897102	-22.328372
x=0.5	-4.9109513	2.7361258	-5.1333616	4.2237809	-12.862122
x=0.6	-24.108024	10.758026	-17.908436	13.323328	-37.229453

$\text{Ag}_{(1-x)}\text{Ge}_x$	a_0	$a_1 10^{-2}$	$a_2 10^{-5}$	$a_3 10^{-8}$	$a_4 10^{-10}$
$x=0.7$	-48.406067	21.943484	-36.925731	27.406174	-75.605479
$x=0.8$	-28.292714	12.110042	-19.437548	13.856165	-36.93376
$x=0.9$	19.078918	-7.1338388	9.8251122	-5.919966	13.120659
$x=1$	-356.002586	137.40494	-198.53034	127.23798	-3.0538438

Tableau (5.1) : PTA des alliages liquide Ag-Ge.

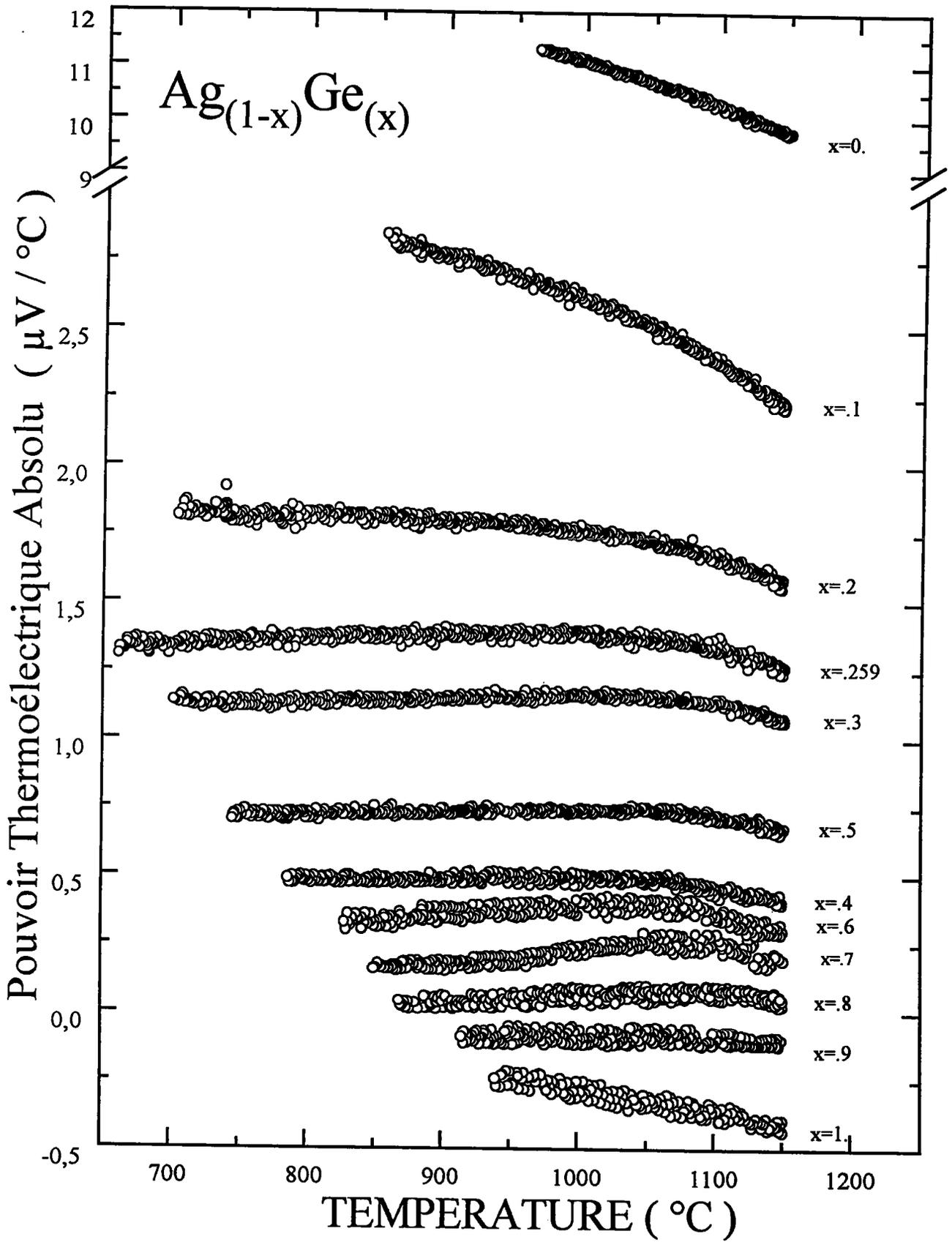


Figure (5-1) : pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage liquide Ag-Ge en fonction de la température

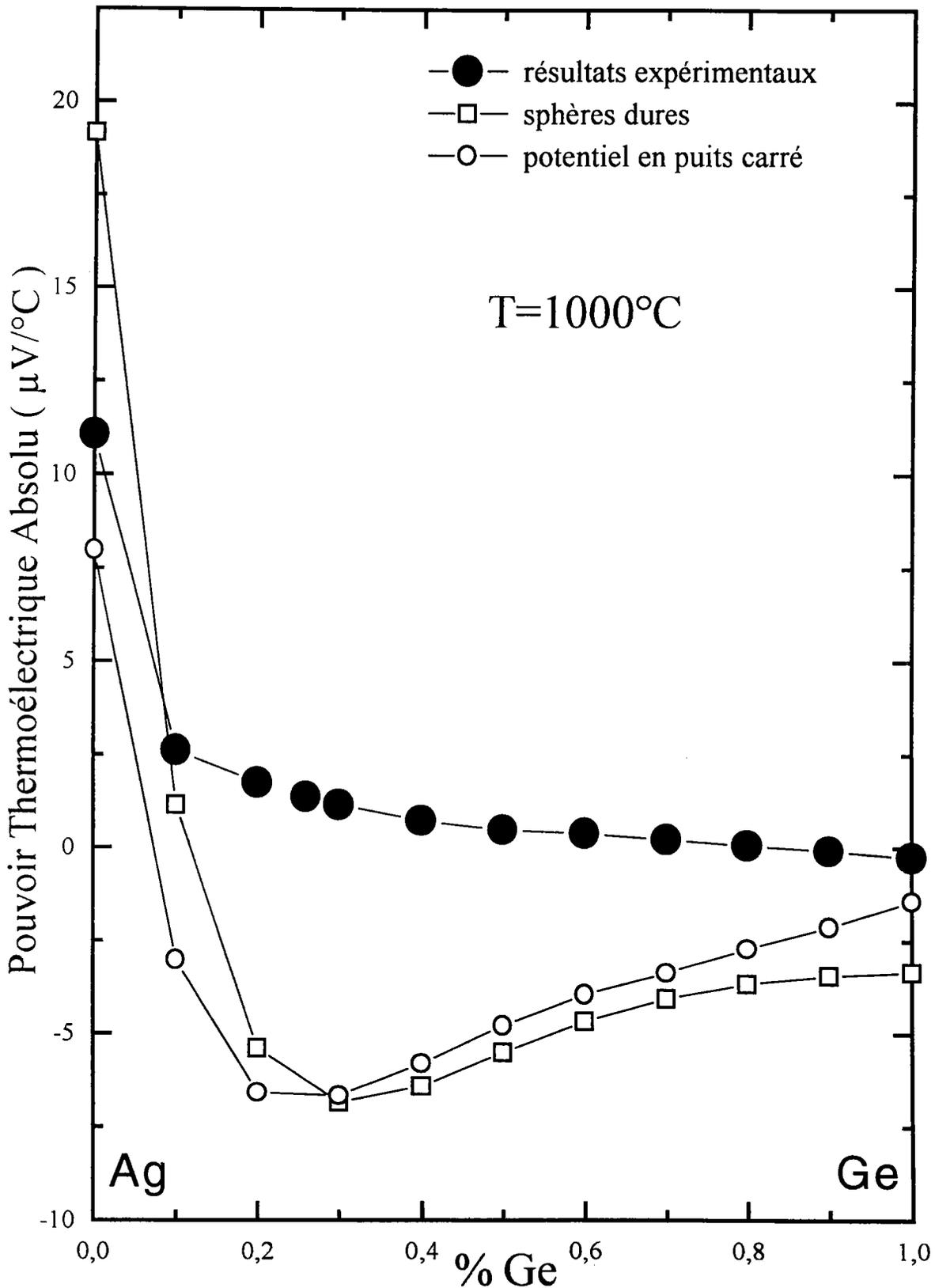


Figure (5-2) : dépendance en concentration du pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage liquide Ag-Ge à 1000°C . Les calculs ont été faits en utilisant l'approche de Ratti.

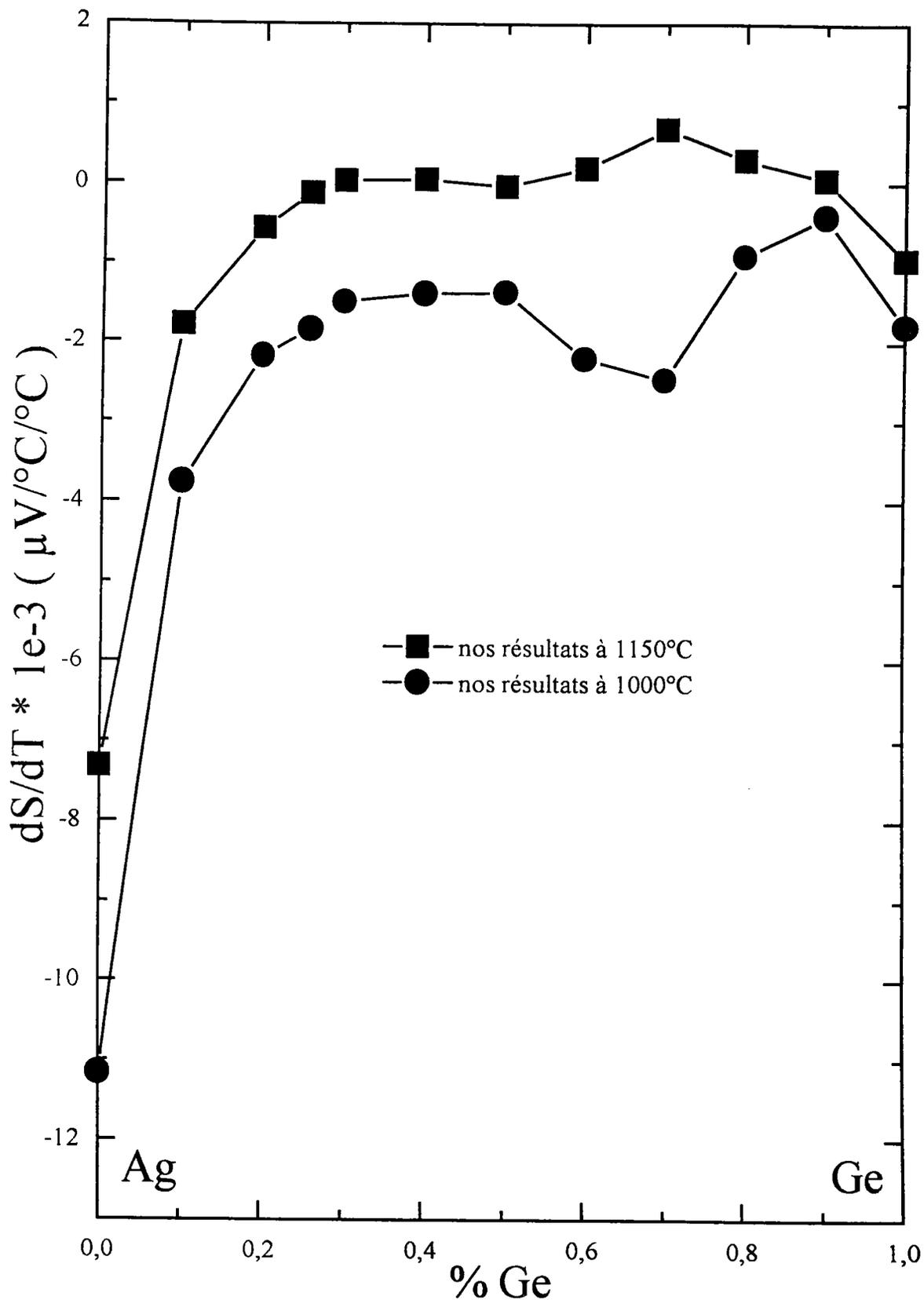


Figure (5-3) : coefficient de température du Pouvoir Thermoélectrique Absolu de l'alliage liquide Ag-Ge

5-3 RÉSULTATS THÉORIQUE ET DISCUSSION

Pour interpréter nos résultats expérimentaux, nous avons adopté le formalisme de Faber-Ziman étendu (Dreirach et al. [2.6]) en terme de la matrice t et du facteur de structure.

5-3-1 Facteur de structure

La dissymétrie du premier pic de la structure du germanium pur et des alliages Ag-Ge riche en germanium ne permet pas de reproduire l'expérience au moyen de la structure calculée à partir du modèle des sphères dures.

Pour reproduire la structure expérimentale, nous avons utilisé l'approche de Silbert-Young [2.14] pour les métaux purs et étendu par Gopala Rao et al. [2.15] pour les alliages binaires. Ce modèle de structure, appelé structure en puits carré, est donnée (Chapitre 2) en fonction des paramètres suivants : $\sigma_i, \varepsilon_{ii}$ et A_{ij} qui sont respectivement le diamètre de l'atome, la hauteur (profondeur) et la largeur du puits. Nous avons déterminé ces paramètres, en ajustant les données expérimentales de Waseda [5.6] pour l'argent et celles de Bellisent-Funel [5.7] pour le germanium. Ainsi, nous avons obtenu à 1000°C :

$$\varepsilon_{Ag-Ag}/k_B = -365,9^\circ K$$

$$\varepsilon_{Ge-Ge}/k_B = +227,5^\circ K$$

$$A_{Ag-Ag} = 1,700$$

$$A_{Ge-Ge} = 2,346$$

$$\sigma_{Ag} = 2,54 \text{ \AA}$$

$$\sigma_{Ge} = 2,38 \text{ \AA}$$

Les paramètres mixtes sont définis comme suit :

$$A_{ij} = \frac{A_{ii}\sigma_i + A_{jj}\sigma_j}{\sigma_i + \sigma_j}$$

$$\varepsilon_{ij} = -\frac{\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj}}{2}$$

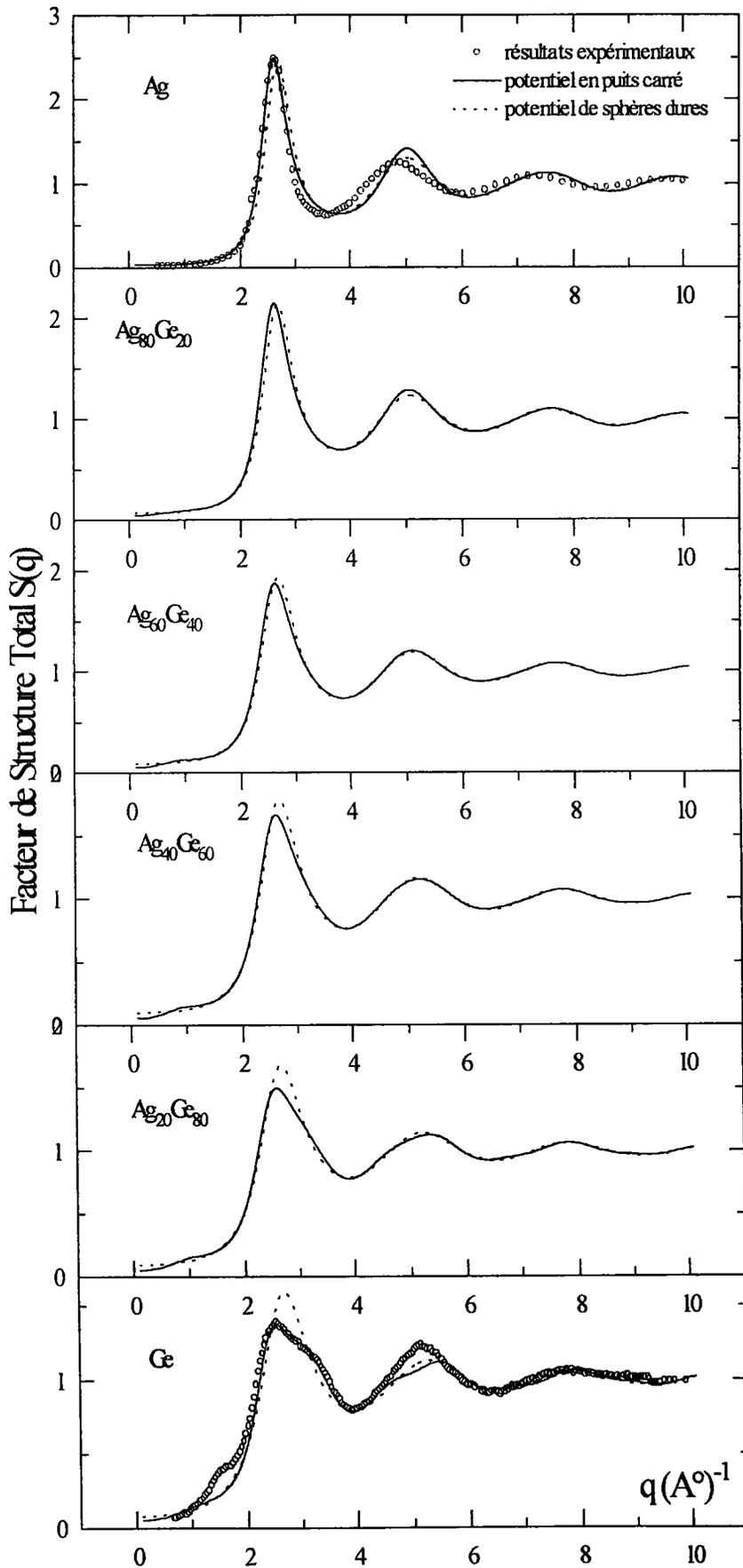


Figure (5-4)

Nous avons représenté sur la figure (5-4) les modèles de structure des alliages Ag-Ge à 1000°C. Nous avons comparé la structure expérimentale des corps purs (germanium à 950°C et l'argent à 1000°C) à la structure déduite des deux modèles de potentiel (en puits carré et en sphères dures) à 1000°C.

La structure de différentes alliages calculée à partir de l'approche de Silbert-Young montre une continuité entre la structure de l'argent et celle du germanium, ceci se manifeste par l'augmentation de l'amplitude du pic principal et la disparition de l'épaule en augmentant la concentration en argent (figure (5-5)).

5-2-1 Facteur de forme

Nous avons utilisé pour les alliages les déphasages du germanium et de l'argent qui donnaient des résultats satisfaisant pour les métaux purs (approche de Ratti).

5-2-3 Pouvoir thermoélectrique absolu

Le pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage liquide Ag-Ge en fonction de la concentration est comparé aux valeurs expérimentales sont représentés sur la figure (5-2). Le PTA théorique a été calculé à la fois en adoptant un arrangement atomique décrit par le modèle de potentiel en puits carré et a été comparé au PTA obtenu en utilisant un facteur de structure de sphères dures.

On observe sur la courbe (5-2) un PTA qui décroît très rapidement avec la concentration en germanium. Dans le cas de la courbe expérimentale, cette décroissance est rapide jusqu'à 10% de germanium, puis varie de manière quasilineaire jusqu'au PTA du germanium pur. Les deux courbes théorique présentent un minimum de $-8\mu\text{V/K}$ à environ 30% at. de germanium puis le PTA augmente jusqu'au germanium pur. L'allure de la dépendance en concentration est analogue. Un résultat surprenant est la grande différence entre le PTA calculé avec des facteurs de structure de sphères dures pour l'argent pur, compte tenu du fait que les différents facteurs de

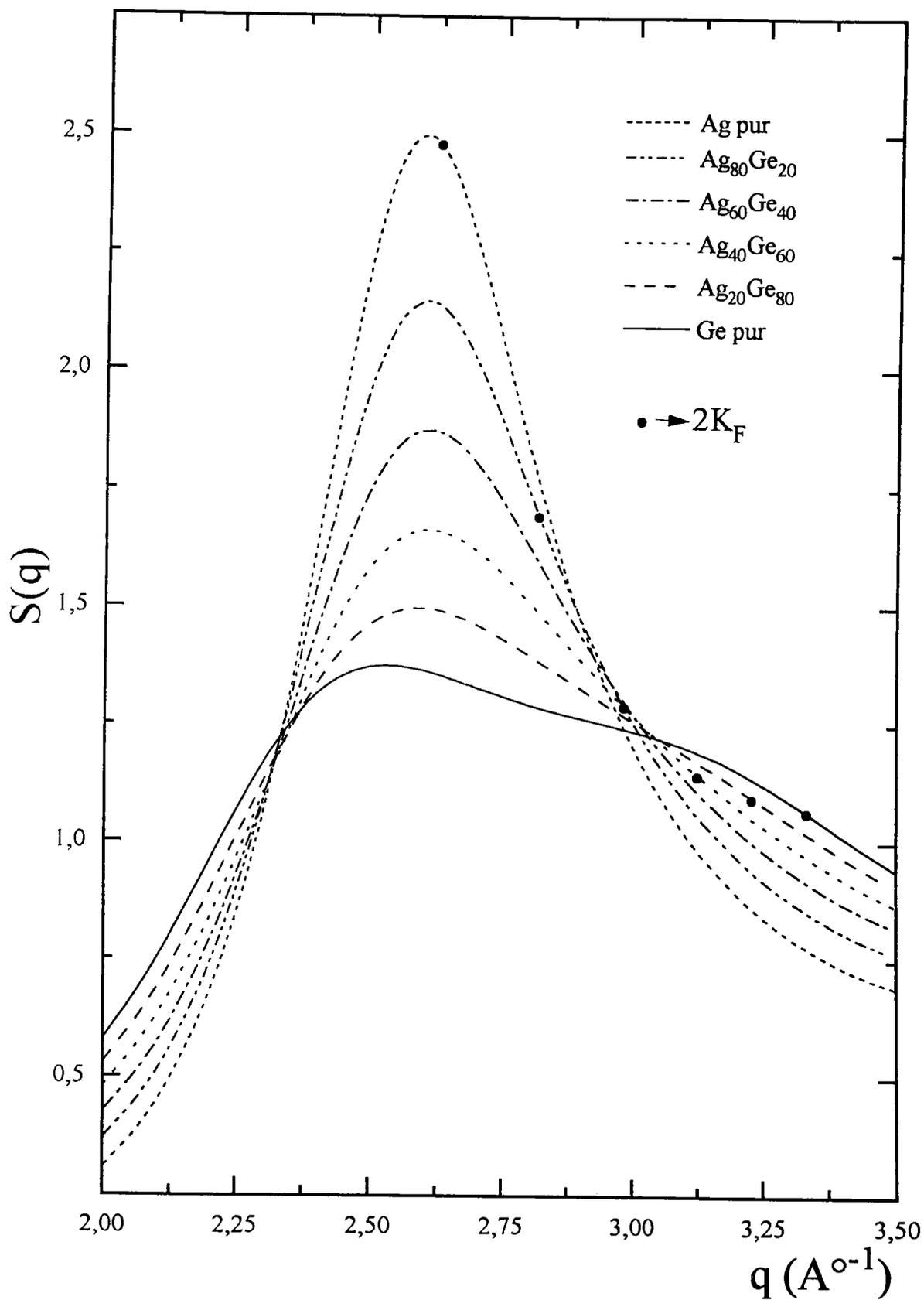


Figure (5-5) : pic principal de la structure théorique des alliages liquides Ag-Ge.
(potentiel en puits carré)

structures (figure (5-4)) de l'argent sont très voisins. Ceci indique la très grande influence du terme de dépendance en énergie dans l'expression du PTA de l'argent. Il subsiste un écart important entre expérience et calculs, notamment entre 10 et 70 at. % de germanium, l'écart est maximum au voisinage de la concentration eutectique (26% at. de germanium). Ce comportement est relié à la variation de la structure atomique et électronique de part et d'autre de la composition à l'eutectique. En effet, la structure expérimentale [5.1] et le spectre de photoémission [5.4] montrent qu'il y a tendance à la ségrégation entre les atomes d'argent et de germanium dans les alliages riche en germanium. Cependant, dans les alliages riche en argent il y a hybridation entre les orbitales de ces atomes qui donnent la possibilité au transfert de charge entre les sites correspondant et la formation des liaisons plus fortes. On observe que du côté riche en germanium, le PTA calculé au moyen du facteur de structure de Silbert Young donne de meilleurs résultats que celui obtenu à partir des sphères dures. Le PTA a été calculé en prenant les déphasages des corps purs et en faisant varier l'énergie de Fermi et autres paramètres entre les valeurs des corps purs. En toute rigueur il faudrait à chaque composition recalculer les déphasages des corps purs à la concentration considérée (ceci n'a jamais été fait jusqu'à présent).

La dépendance en température du PTA de l'argent est paradoxale. En effet le PTA

s'exprime (2. 43) $S = \frac{-\pi^2 k_B T}{3|e|E_F} \cdot \chi$ et l'on observe que le PTA varie linéairement avec

la température avec une pente négative quand le PTA est négatif ($\chi > 0$) et une pente positive quand le PTA est positif ($\chi < 0$). Le PTA de l'argent pur devrait avoir une pente positive, ce qui n'est pas le cas. Ceci ne peut être expliqué que si la dépendance en température de χ est prépondérante par rapport à celle du préfacteur.

Pour mieux comprendre la dépendance en température du PTA des alliages liquides Ag-Ge (figure (5-3)), nous avons représenté la position de $2k_F$ (k_F est le vecteur d'onde à la surface de Fermi) par rapport au pic principal de la structure atomique (figure (5-5)). Pour le germanium pur et les alliages riches en ce germanium, $2k_F$ est situé au voisinage de l'épaule. Lorsqu'on s'approche de l'argent pur, la position de $2k_F$ se rapproche du sommet du pic principal. Contrairement à l'état amorphe, l'amplitude de l'épaule du germanium liquide décroît légèrement avec la température, ce qui explique la faible dépendance en température du PTA du germanium. Pour, les alliages riches en argent et pour l'argent pur, les positions de $2k_F$ sont situées près de la zone sensible à la température (sommet du pic principal). Il est probable que la variation du facteur de structure à $2k_F$ est amplifiée par une dépendance en énergie importante dans l'expression du paramètre thermoélectrique χ .

PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DES ALLIAGES BINAIRES Zn-Ge et Cd-Ge

5-4- INTRODUCTION

Les propriétés de transport électronique de ces alliages n'ont pas été étudiés auparavant en raison des difficultés liées à la tension de vapeur élevée du zinc et du cadmium. En effet le point d'ébullition du cadmium est de 765°C et celui du zinc de 906°C tandis que le point de fusion du germanium n'est atteint qu'à 937°C.

La résistivité et le Pouvoir Thermoélectrique Absolu (PTA) du zinc du cadmium et de leurs alliages de germanium ont été mesurés à partir de leur point de fusion jusqu'à 950°C. Le coefficient de température de la résistivité de ces métaux liquides croît au fur et à mesure que l'on augmente la température.

Le zinc liquide est le métal pour lequel la théorie de Ziman a permis d'expliquer le coefficient de température négatif de la résistivité. Une analyse de l'évolution en température de la résistivité met en évidence le rôle du préfacteur, de la borne de l'intégration et de l'intégrant qui tous évoluent avec la température. La dépendance en température est par conséquent complexe. Dans le préfacteur apparaît un terme en

$\frac{1}{k_F^6}$ or $k_F^3 = \frac{3\pi^2 Z}{\Omega_0}$ ou Ω_0 est le volume atomique qui augmente avec la température ;

par conséquent le préfacteur contribue à l'augmentation de la résistivité. La borne d'intégration ($2k_F$) diminuant, la contribution de la borne supérieure de l'intégrale fait diminuer la résistivité. Dans l'intégrand apparaît un terme $a(q)|v(q)|^2 q^3$. Le facteur de forme $v(q)$ à pour limite en $q = 0$ la valeur $-\frac{2}{3}E_F$ proportionnelle à k_F^2 qui diminue avec la température. Ce terme est un facteur de normation du facteur de forme. Enfin le facteur de structure $a(q)$ tend vers 1 lorsque la température (et le désordre) augmente. Cela signifie que le facteur de structure contribue positivement avant le premier pic, négativement dans le premier pic et positivement à nouveau après (figure (5-6)).

Ziman avait expliqué la décroissance de la résistivité du zinc par la pondération importante prise par la diminution du facteur de structure lorsque la limite d'intégration $2k_F$ se situe à droite du maximum du premier pic du facteur de structure (c'est à dire pour les divalents). le même phénomène explique le coefficient de température négatif d'alliages dont la valence moyenne est de l'ordre de 2.

A ces contributions il convient d'en ajouter une autre qui correspond à la dépendance en énergie de la résistivité provenant de la variation des déphasages avec l'énergie qui n'avait pas été prise en compte jusqu'à présent. La dépendance en température de la résistivité est donc extrêmement complexe.

Dans le cas du zinc on constate qu'au dessus de 800°C le coefficient de température redevient positif ce qui s'explique probablement par une moindre variation du premier pic du facteur de structure par rapport aux autres contributions.

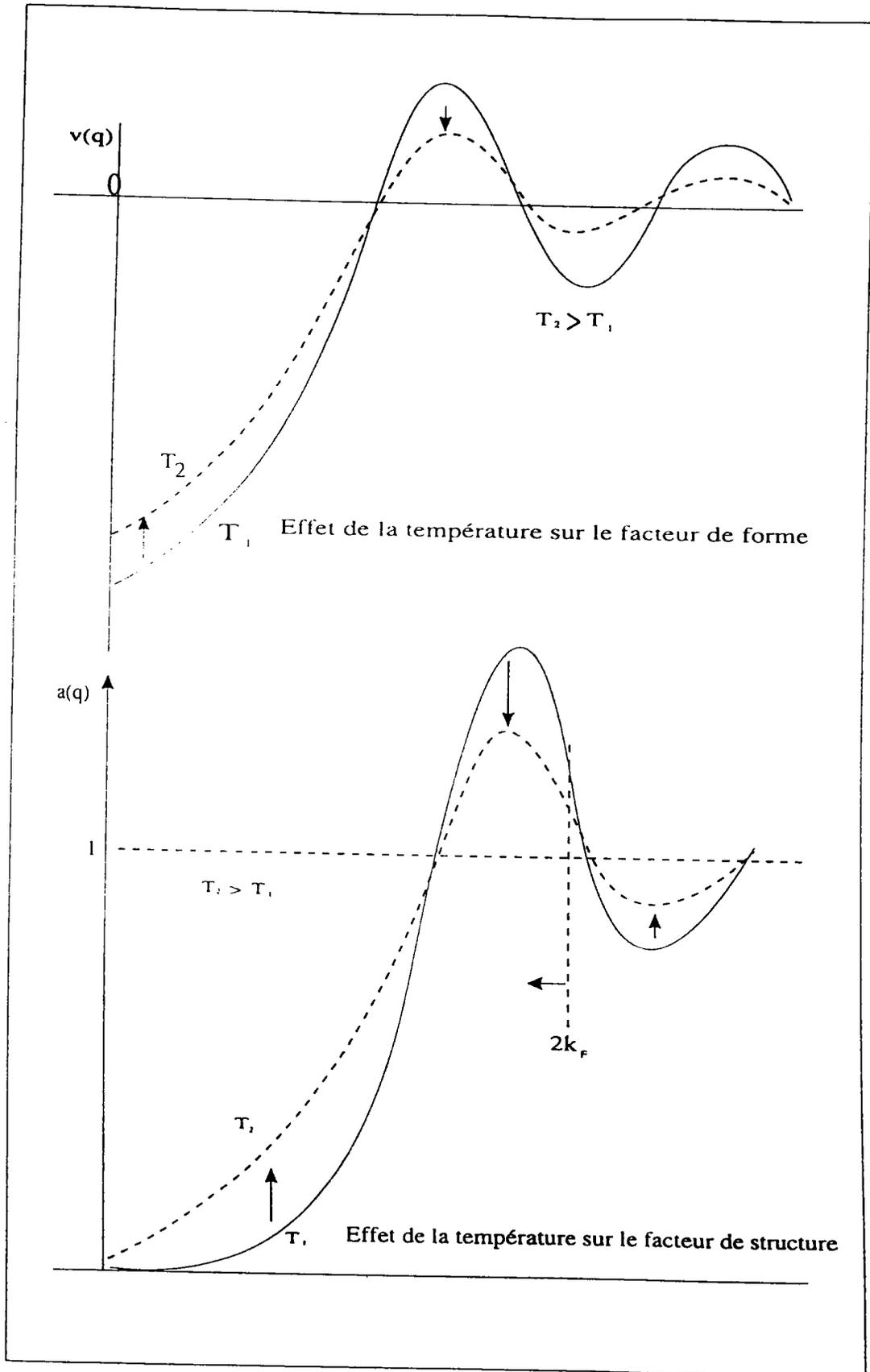


Figure (S-6)

Pour mieux comprendre l'évolution de la structure électronique et atomiques des métaux purs : zinc et cadmium en les mélangeant avec du germanium, nous avons effectué une l'étude expérimentale des propriétés de transport électronique des alliages Zn-Ge et Cd-Ge (les diagrammes de phase des alliages Zn-Ge et Cd-Ge sont reportés dans l'appendice 2)

La résistivité et le PTA des alliages Zn-Ge et Cd-Ge ont été mesurés entre le liquidus et 950°C. Le zinc et le cadmium présentent des hautes tensions de vapeur élevées et des basses températures de fusion. Le germanium quant à lui présente une température de fusion élevée. Compte tenu des caractéristiques de ces métaux purs à l'état liquide, les alliages correspondants ne peuvent pas être étudiés dans une cellule classique (figure (3-9)). La cellule utilisée est celle de tube en U (figure (3-10)) dont les détails sont indiqués dans le chapitre 3.

5-4- RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'ALLIAGE Zn-Ge

5-4-1- Résistivité de l'alliage liquide Zn-Ge

Les mesures de la résistivité de l'alliage Zn-Ge en fonction de la température sont reportées respectivement sur les figures (5-7).

La dépendance en concentration de la résistivité et de son coefficient de température de ces alliages à 950°C sont représentée sur la figure (5-8) et (5-9).respectivement.

La résistivité expérimentale peut se mettre sous la forme de polynôme de quatrième degré dont les coefficients pour chaque concentration sont donnés dans le tableau (5.2).

Au voisinage du point de fusion, la résistivité du zinc pur présente une pente négative. Cette dernière augmente algébriquement au fur et à mesure que la température augmente.

Le comportement parabolique de la courbe de la résistivité du zinc persiste dans les alliages riches en zinc, puis disparaît avec des concentration plus élevées en germanium.

La résistivité de l'alliage passe par un maximum à 60% at. de germanium puis décroît jusqu'au germanium pur. Le coefficient de température augmente jusqu'à 50% at. de germanium puis reste pratiquement constant.

Zn _(1-x) Ge _(x)	a ₀	a ₁ *1E-2	a ₂ *1E-5	a ₃ *1E-9	a ₄ *1E-11
x=0	49.569	-5.590	8.665	-65.767	2.173
x=0.05	49.687	-3.604	4.808	-26.217	61.498
x=0.1	50.401	-1.759	2.075	-4.827	0
x=0.2	56.281	-0.809	1.062	0	0
x=0.3	62.987	-0.788	1.121	0	0
x=0.4	91.922	-8.336	9.946	-33.395	0
x=0.5	69.624	-0.843	1.266	0	0
x=0.6	68.256	-0.315	93.955	0	0
x=0.7	67.680	-0.289	97.581	0	0
x=1	36.159	7.128	-6.061	21.955	0

Tableau (5.2) : les coefficients des polynômes ajustés sur les courbes expérimentales de la résistivité des alliages liquides Zn-Ge.

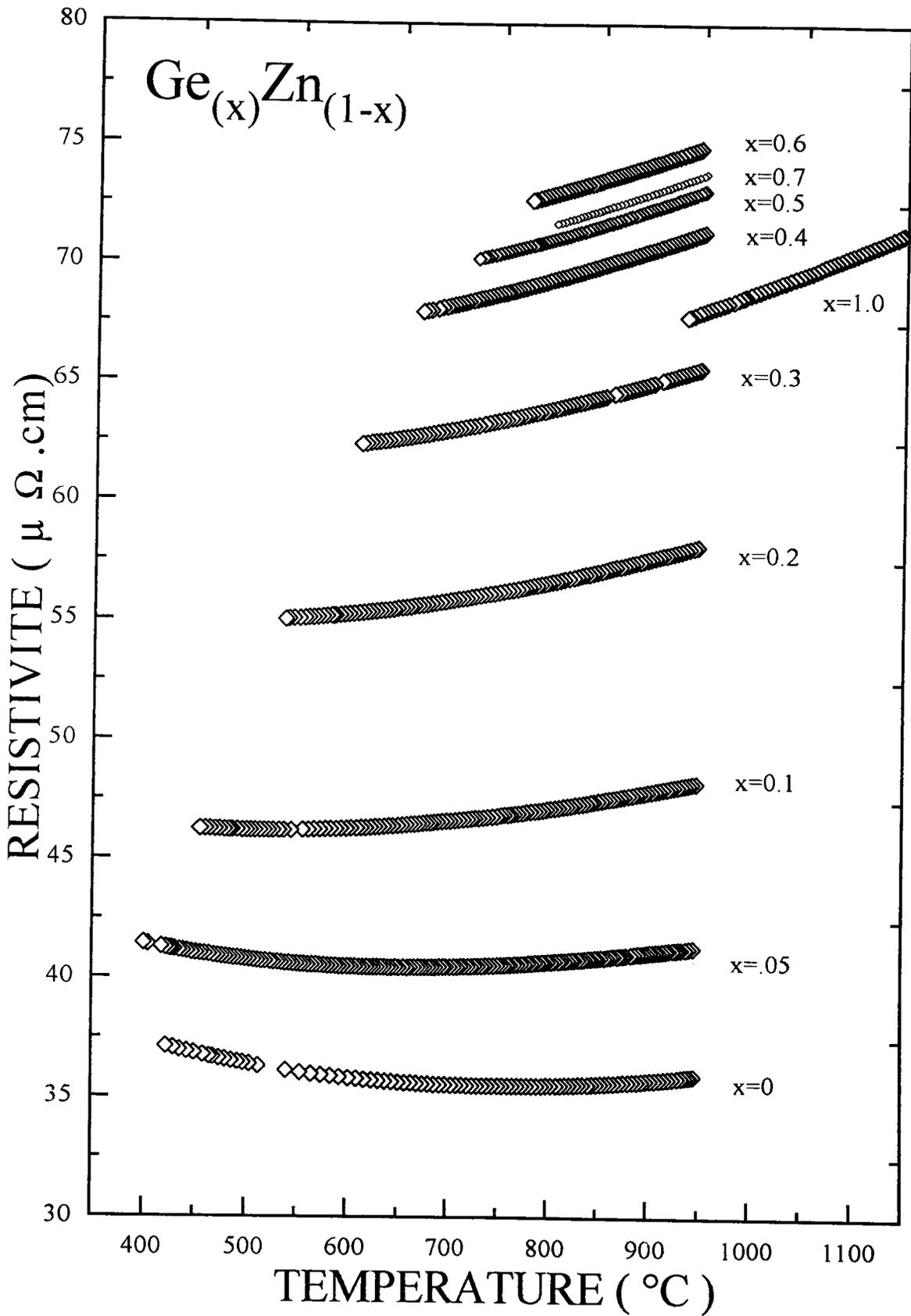


Figure (5-7) : résistivité électrique de l'alliage liquide Zn-Ge.

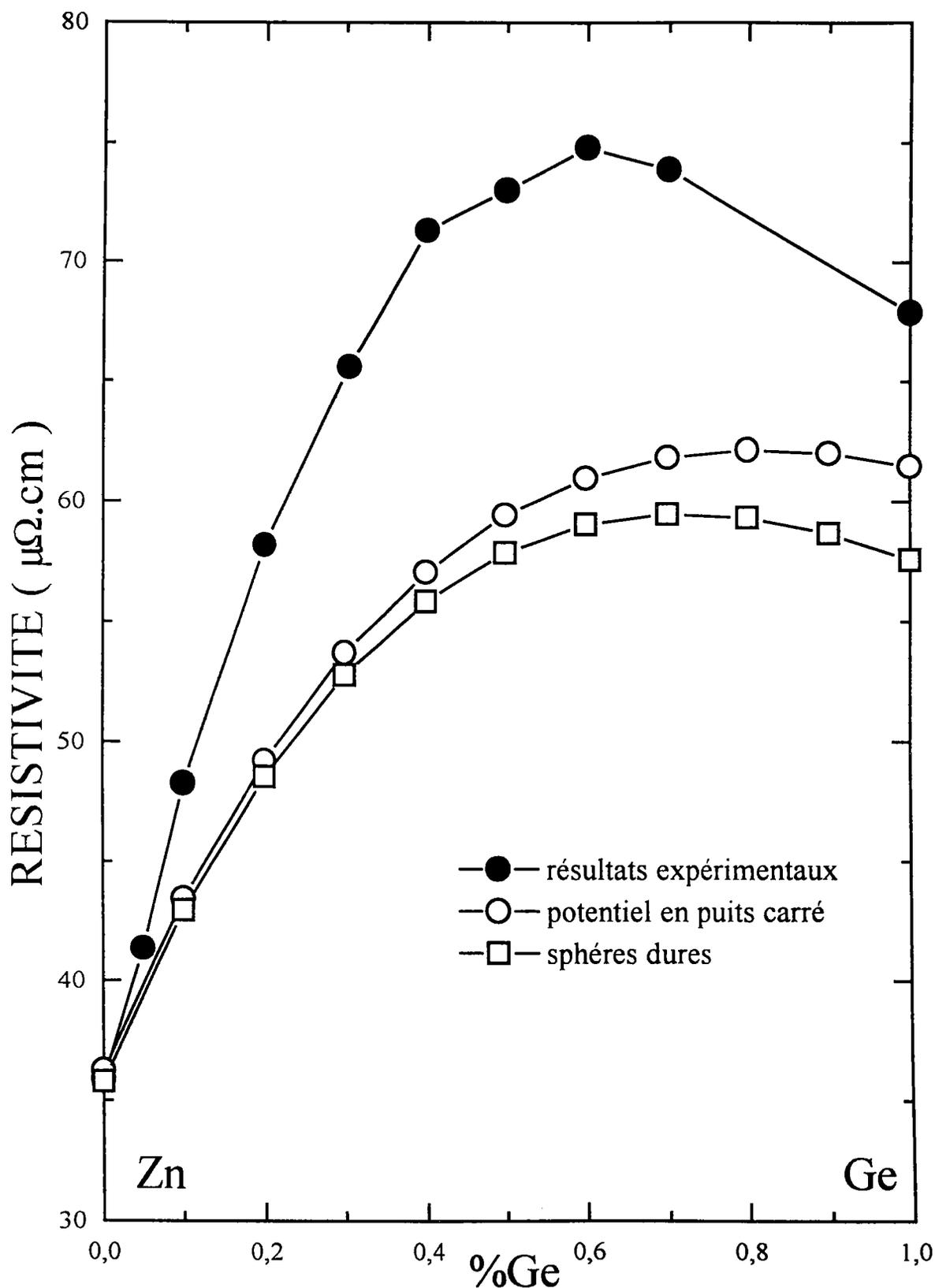


Figure (5-8) : dépendance en concentration de la résistivité de l'alliage liquide Zn-Ge à 950°C

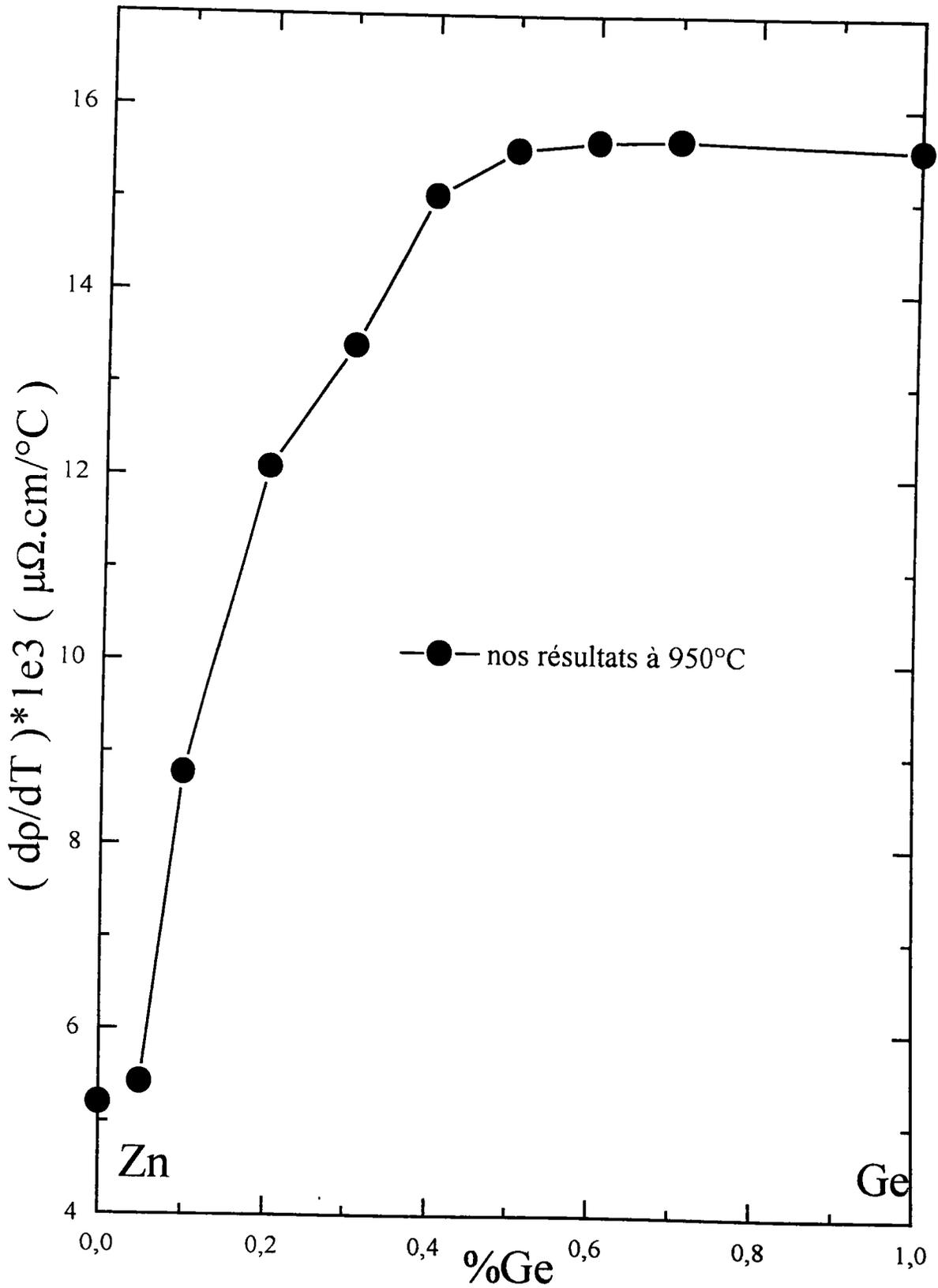


Figure (5-9) : dépendance en concentration du coefficient de température de la résistivité électrique de l'alliage liquide Zn-Ge à 950°C

5-4-2- Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage liquide Zn-Ge

Les résultats expérimentaux du PTA de l'alliage liquide Zn-Ge sont représentés sur la figure (5-10) et sont décrits par des polynômes de degré trois (tableau (5.3)).

La pente de la courbe du zinc ainsi que celle des alliages riches en ce dernier décroît légèrement avec la température. Elle devient constante au fur et à mesure que l'on s'approche du germanium pur. La dépendance en concentration du PTA et de son coefficient de température sont représentés respectivement sur les figures (5-11) et (5-12).

Zn _(1-x) Ge _(x)	a ₀	a ₁ *1E-2	a ₂ *1E-5	a ₃ *1E-9
x=0	-5.7491	2.0073	-1.7297	5.0072
x=0.05	-3.0390	9.2266	-55.6401	68.9316
x=0.1	-4.0657	1.4629	-1.6324	6.1439
x=0.2	-2.8534	1.0254	-1.1950	4.3678
x=0.3	-0.15414	-1.5713E-2	-	-
x=0.4	-0.03186	-4.584E-3	-	-
x=0.5	0.01753	5.2248E-3	-	-
x=0.6	0.03191	-5.455E-3	-	-
x=0.7	0.04705	-2.089E-2	-	-
x=1	0.54835	-8.336E-2		

Tableau (5.3) : coefficients des polynômes ajustés sur les courbes expérimentales du pouvoir thermoélectrique absolu des alliages liquides Zn-Ge.

Le PTA du zinc est positif avec une pente positive. A faible concentration de germanium, le PTA des alliages et son coefficient de température décroissent rapidement en fonction de la composition et passent par un minimum à 20% at. de Ge. Au delà de cette concentration, ils augmentent et passent par un maximum à 50% at. de Ge.

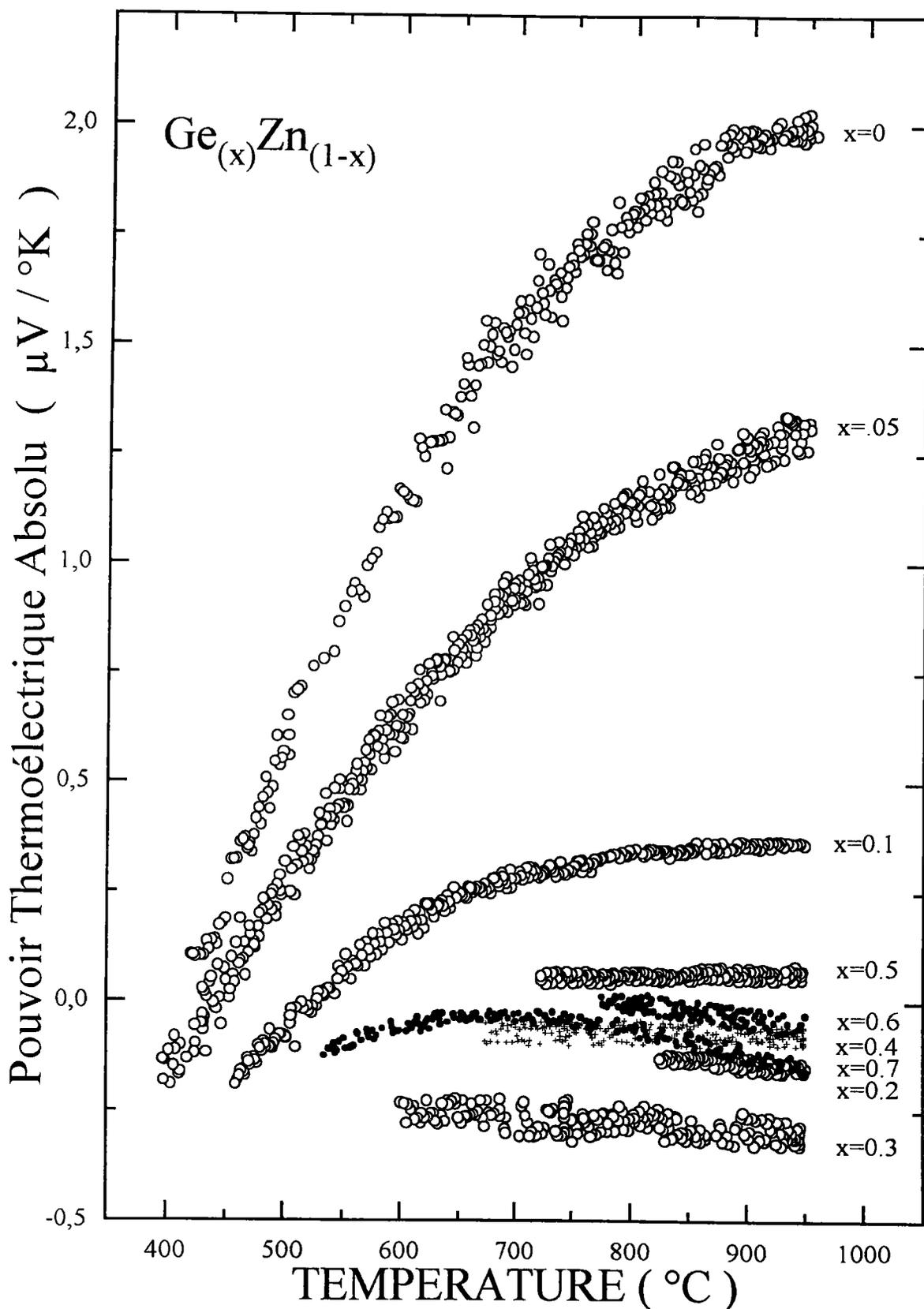


Figure (5-10) : pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage liquide Zn-Ge

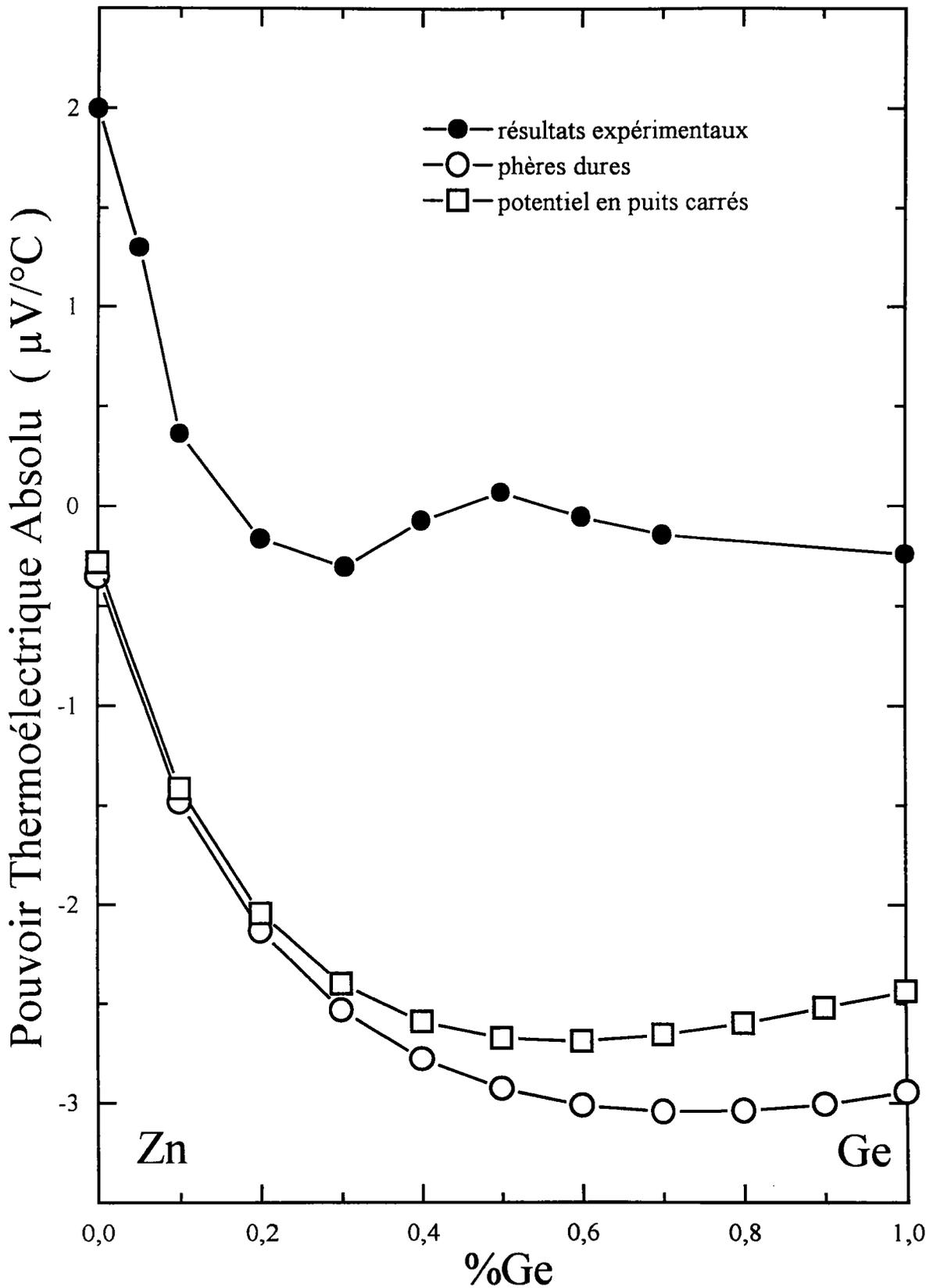


Figure (5-11) : dépendance en concentration du pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage liquide Zn-Ge à 950°C

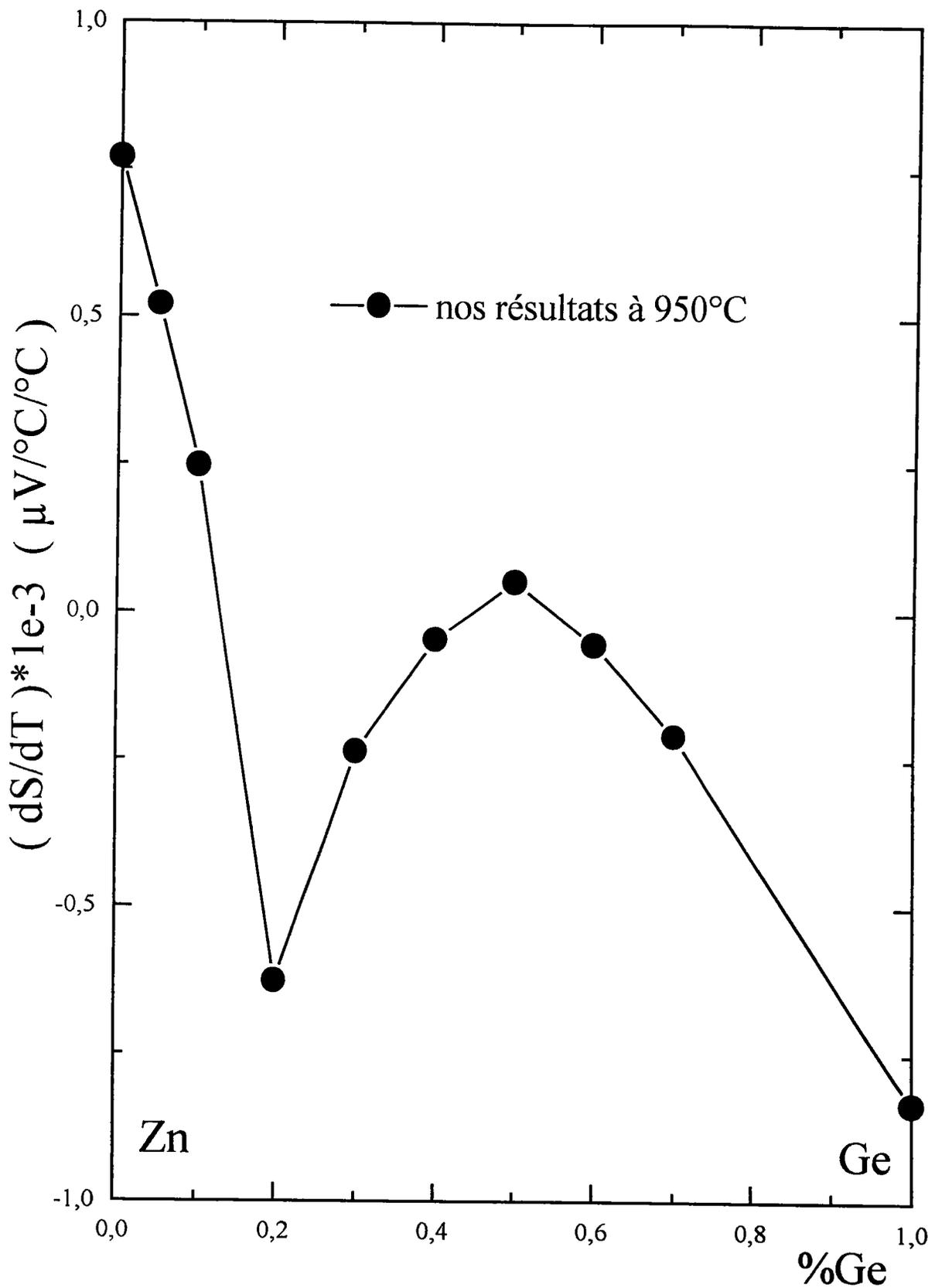


Figure (5-12) : coefficient de température du pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage liquide Zn-Ge à 950°C

5-6- RÉSULTATS THÉORIQUES ET DISCUSSION DE L'ALLIAGE Zn-Ge

Pour interpréter nos résultats expérimentaux nous avons adopté le formalisme de Faber-Ziman en terme de matrice t et de facteur de structure.

La structure atomique du germanium ainsi que celle du zinc calculée en utilisant le modèle de sphères dures s'est montrée inadaptée pour reproduire la dissymétrie du pic principal de la structure expérimentale. En conséquence, nous avons adopté le modèle de Silbert Young [2.14]. Les paramètres dont dépend ce dernier sont définis dans le paragraphe (5-2-1). Nous avons déterminé ces paramètres en ajustant les données expérimentales de Waseda [5.6] pour le zinc et celles de Bellissent-Funel [5.7] pour le germanium. Nous avons obtenu à 950°C les valeurs suivantes:

$$\varepsilon_{\text{Zn-Zn}}/k_B = -497.6 \text{ } ^\circ\text{K} \qquad \varepsilon_{\text{Ge-Ge}}/k_B = 216.1 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$A_{\text{Zn-Zn}} = 1.990 \qquad A_{\text{Ge-Ge}} = 2.346$$

$$\sigma_{\text{Zn}} = 2.4338 \text{ } \text{A}^\circ \qquad \sigma_{\text{Ge}} = 2.383 \text{ } \text{A}^\circ$$

Le facteur de structure total calculé en utilisant le modèle de Silbet-Young est tracé sur la figure (5-13).

L'interaction électron-ion (facteur de forme) des corps purs est interprétée par le modèle de potentiel ionique de Ratti.

Les résultats théoriques de la résistivité et du PTA sont comparés à l'expérience et sont représentés respectivement sur les figures (5-8) et (5-11). Les résistivité des corps purs sont en assez bon accord avec l'expérience. Le PTA est décalé de 2,5 à 4 μ V/K suivant la concentration. Ce qui peut être considéré comme satisfaisant compte tenu de la précision de ce type de calcul.

Certains auteurs ont noté que l'enthalpie de mélange des alliages Zn-Ge [5.8] [5.9] est négative à forte concentration du Germanium et devient positive au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en zinc et la température. Ceci conduit à une structure

atomique avec un certain ordre chimique dans les alliages riches en germanium qui pourrait peut être expliquer la remontée du PTA à côté du minimum à 30% atomique de germanium. Des expériences précises de diffusion neutronique pourraient peut être corroborer ce fait ; mais en tout état de cause le phénomène est relativement faible.

FACTEUR DE STRUCTURE TOTAL

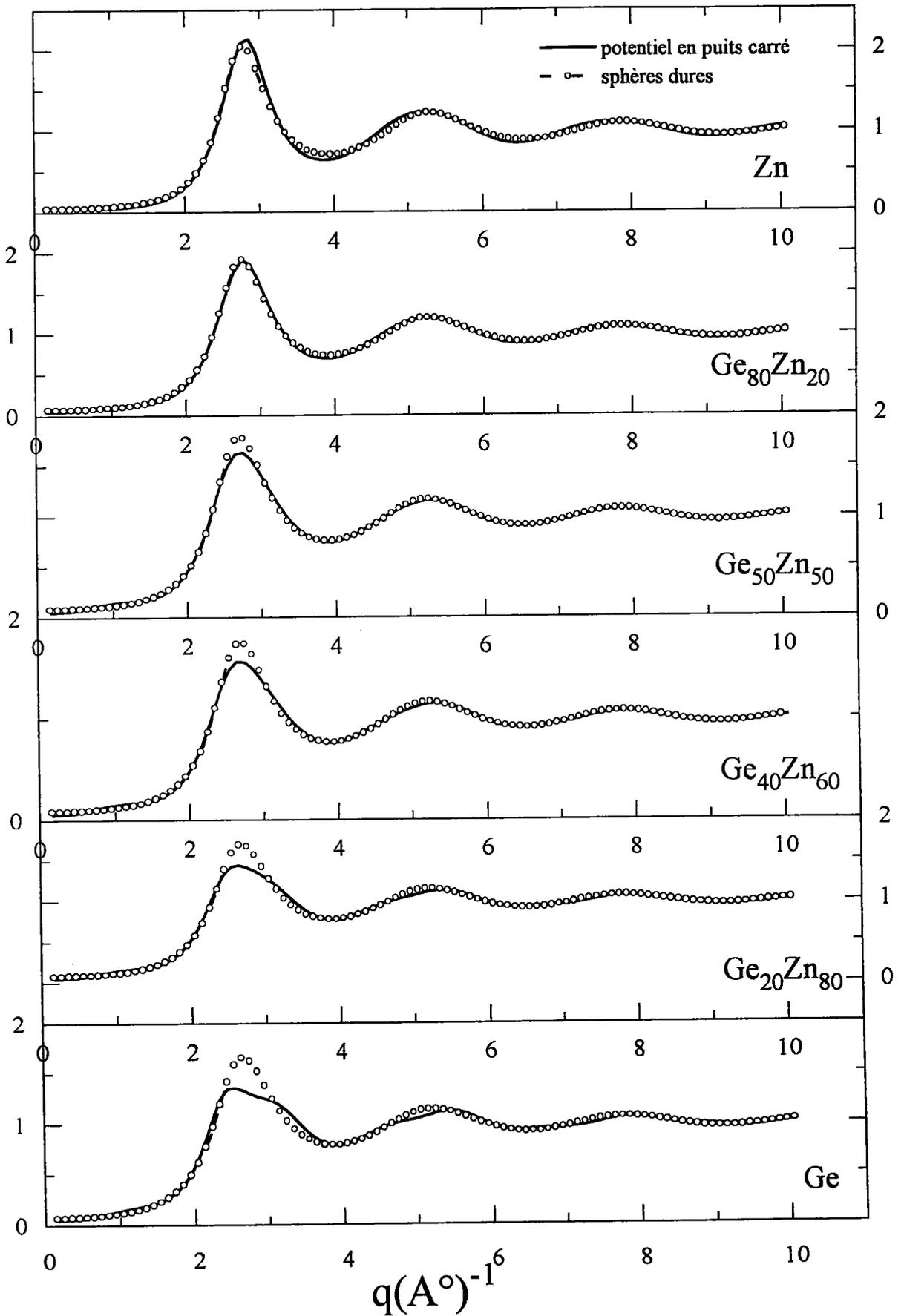


Figure (5-13) : facteur de structure total théorique des alliages liquides Zn-Ge à 950°C.

5-7- RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'ALLIAGE Cd-Ge

5-7-1 Résistivité de l'alliage liquide Cd-Ge

Les résultats expérimentaux de la résistivité de l'alliage liquide Cd-Ge en fonction de la température sont reportés sur la figure (5-14). Ils peuvent se mettre sous forme de polynômes dont les coefficients sont donnés dans le tableau (5.4). La résistivité et son coefficient de température sont tracés en fonction de la concentration sur les figures (5-15) et (5-16).

$\text{Cd}_x\text{Ge}_{(1-x)}$	a_0	$a_1 \cdot 1\text{E}-2$	$a_2 \cdot 1\text{E}-5$	$a_3 \cdot 1\text{E}-9$	$a_4 \cdot 1\text{E}-11$
x=1	41.706	-4.983	12.0604	-119.158	4.8706
x=0.95	34.6084	3.7816	-3.6359	17.619	0
x=0.9	52.175	-1.3035	3.4825	-14.461	0
x=0.8	51.973	1.464	0.1247	43.090	0
x=0.7	59.733	2.0468	-0.0758	0	0
x=0.6	97.825	-8.777	11.972	-44.353	0
x=0.5	58.907	4.818	-3.172	11.961	0
x=0.4	27.549	15.398	-15.088	55.613	0
x=0.3	68.718	-0.589	2.788	-10.054	0
x=0	36.159	7.128	-6.061	21.955	0

Tableau (5.4) : les coefficients des polynômes ajustés sur les courbes expérimentales de la résistivité des alliages liquides Cd-Ge.

La résistivité de ce système présente le même comportement que celle du système Zn-Ge (figure (5-7)). La concavité de la résistivité du cadmium pur en fonction de la température persiste dans les alliages riches en ce dernier, puis disparaît avec l'augmentation de la concentration en germanium. La résistivité passe par un maximum sensiblement plus marqué que pour l'alliage Zn-Ge à 50% at. de germanium.

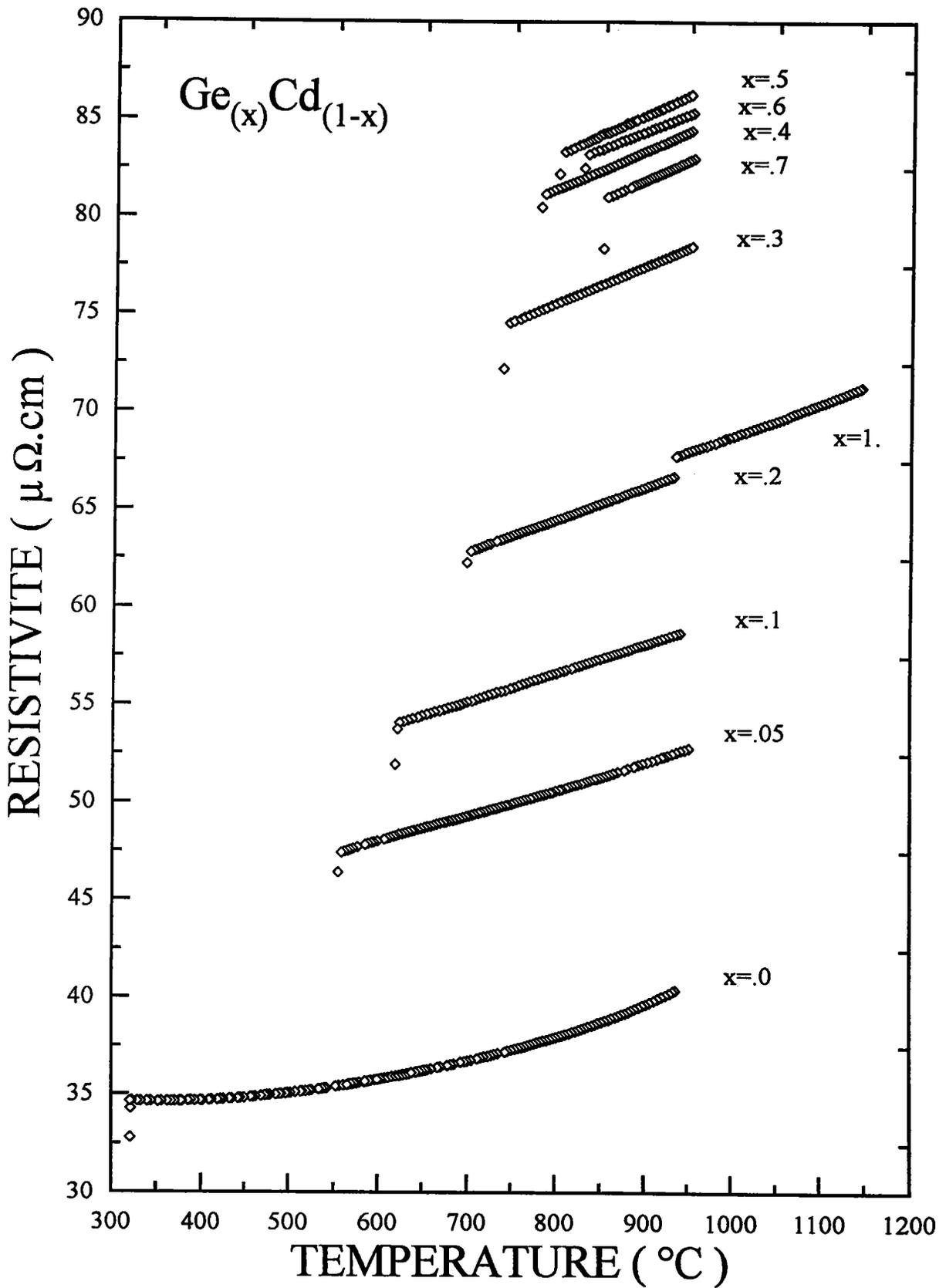


Figure (5-14) : résistivité électrique de l'alliage liquide Cd-Ge.

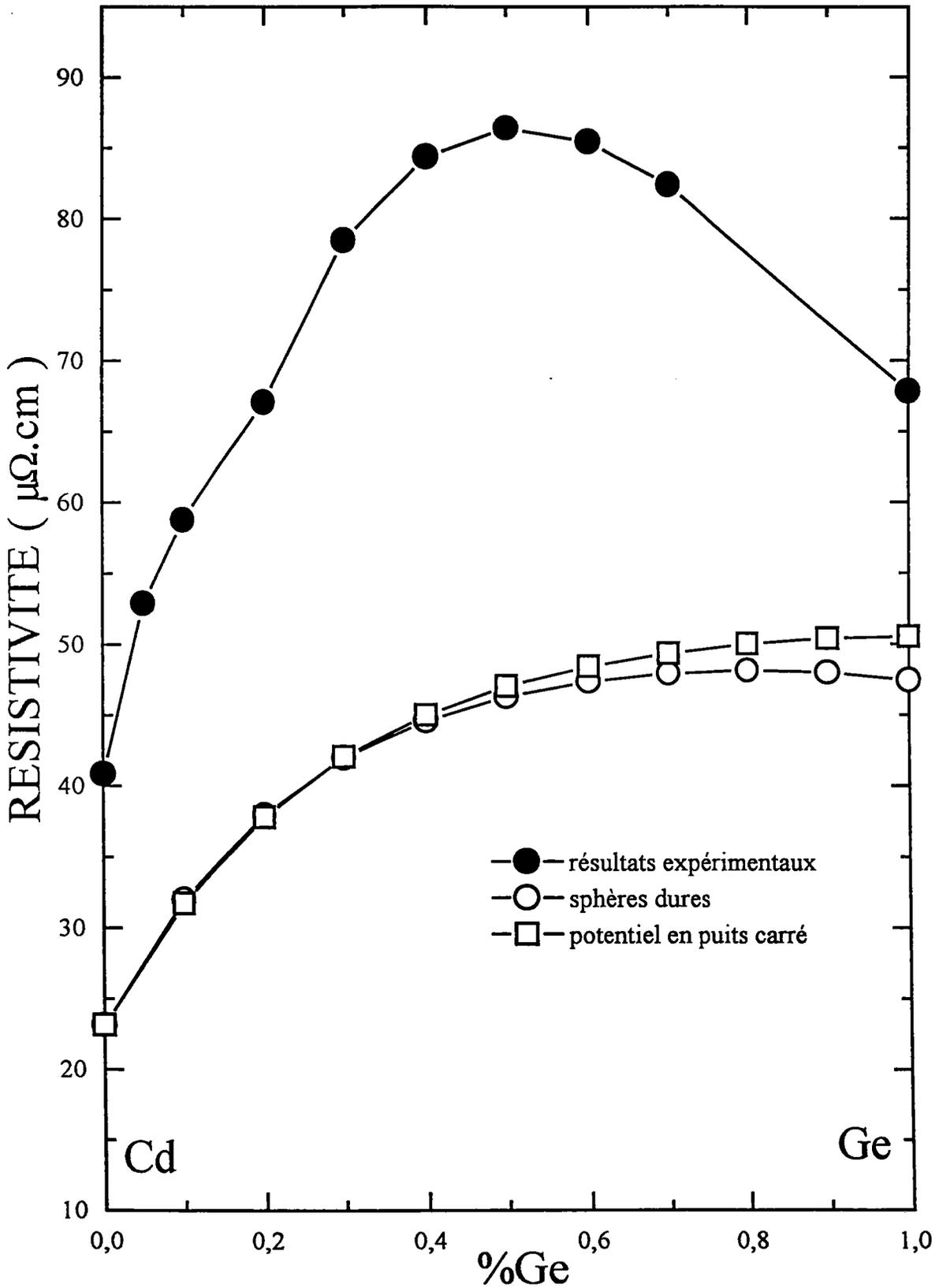


Figure (5-15) : dépendance en concentration de la résistivité électrique de l'alliage liquide Cd-Ge à 950°C

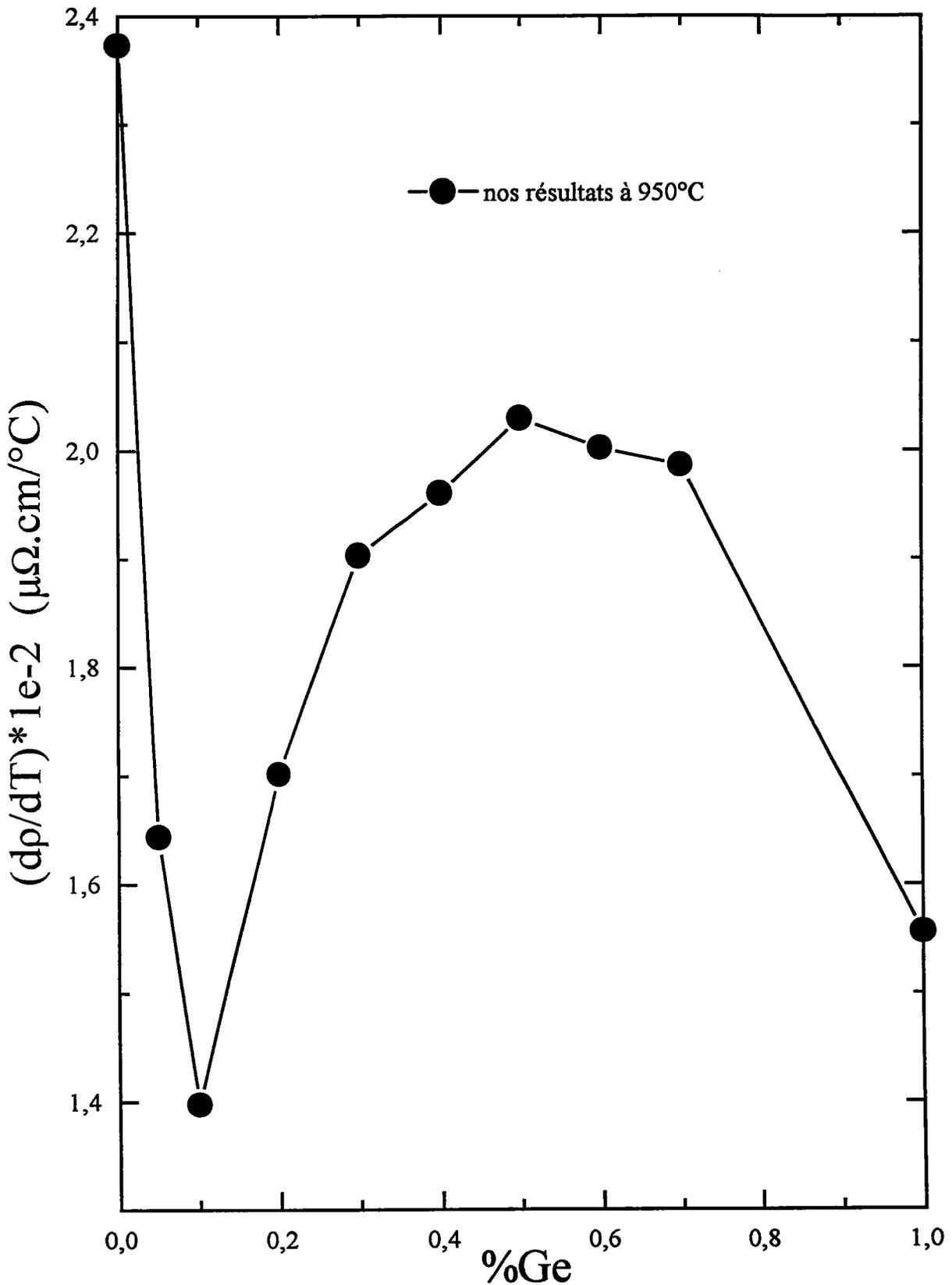


Figure (5-16) : coefficient de la température de la résistivité électrique de l'alliage liquide Cd-Ge à 950°C

Le coefficient de la température de la résistivité est représenté sur la figure (5-16). Il est sensiblement plus élevée que dans le cas de l'alliage Zn-Ge. La pente de la résistivité des alliages décroît rapidement à faible concentration du germanium, cela du à la disparition rapide de la concavité. A 10% at. de Ge, la pente remonte puis passe par un maximum à 50% at. de Ge.

5-7-2 Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage liquide Cd-Ge

Les résultats expérimentaux du pouvoir thermoélectrique absolu sont reportés la figure (5-17). L'ensemble de ces mesures sont regroupés sous forme de polynômes de quatrième degré dont les coefficients sont donnés dans le tableau (5.5).

$Cd_xGe_{(1-x)}$	a_0	a_1*1E-2	a_2*1E-5	a_3*1E-9	$a_4*1E-11$
x=1	-0.5537	0.269	0.9334	-21.468	0.9069
x=0.95	-29.127	17.567	-38.9001	373.554	-13.311
x=0.9	50.401	-1.759	2.075	-4.827	0
x=0.8	-4.161	0.9388	-0.7829	0	0
x=0.7	-6.320	1.316	-0.5889	-2.483	0
x=0.6	-4.466	1.055	-0.7276	0	0
x=0.5	-1.118	2.883	-26.093	0	0
x=0.4	0.7143	-0.1176	0	0	0
x=0.3	0.4234	-48.899	0	0	0
x=0	0.5483	-8.336E-2	0	0	0

Tableau (5.5) : les coefficients des polynômes ajustés sur les courbes expérimentales du pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage liquide Cd-Ge.

La pente du PTA du cadmium est positive à basse température, puis devient négative au delà de 550°C. Nous avons représenté sur la figure (5-18) le PTA en fonction de la concentration à 950°C. Nous observons un minimum à 10% at. de germanium, puis

une augmentation régulière jusqu'au germanium pur. Le coefficient de température (figure (5-19)) passe également par un minimum aux très faibles concentration (5% at.) de germanium puis augmente jusqu'au germanium pur.

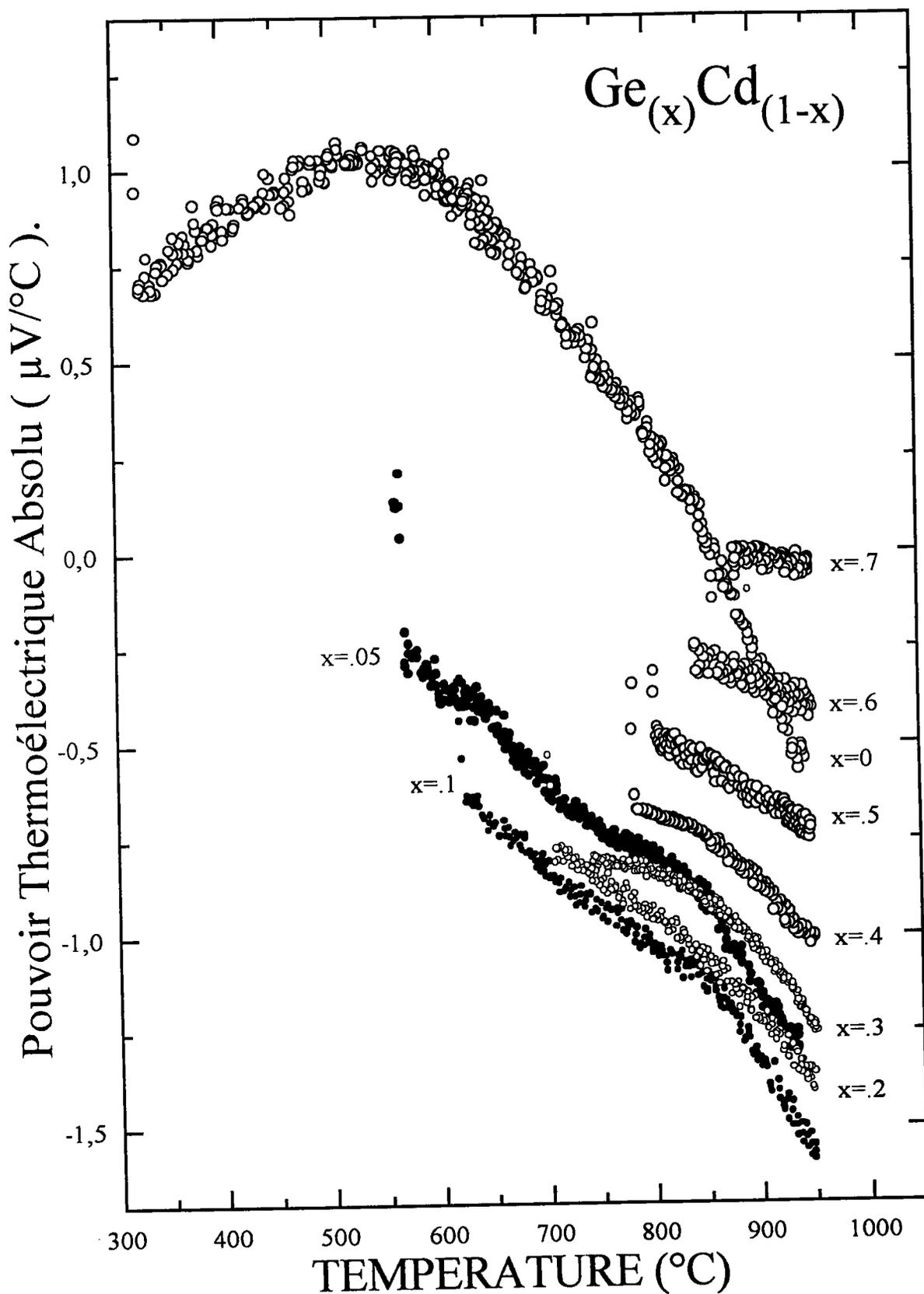


Figure (5-17) : pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage liquide Cd-Ge.

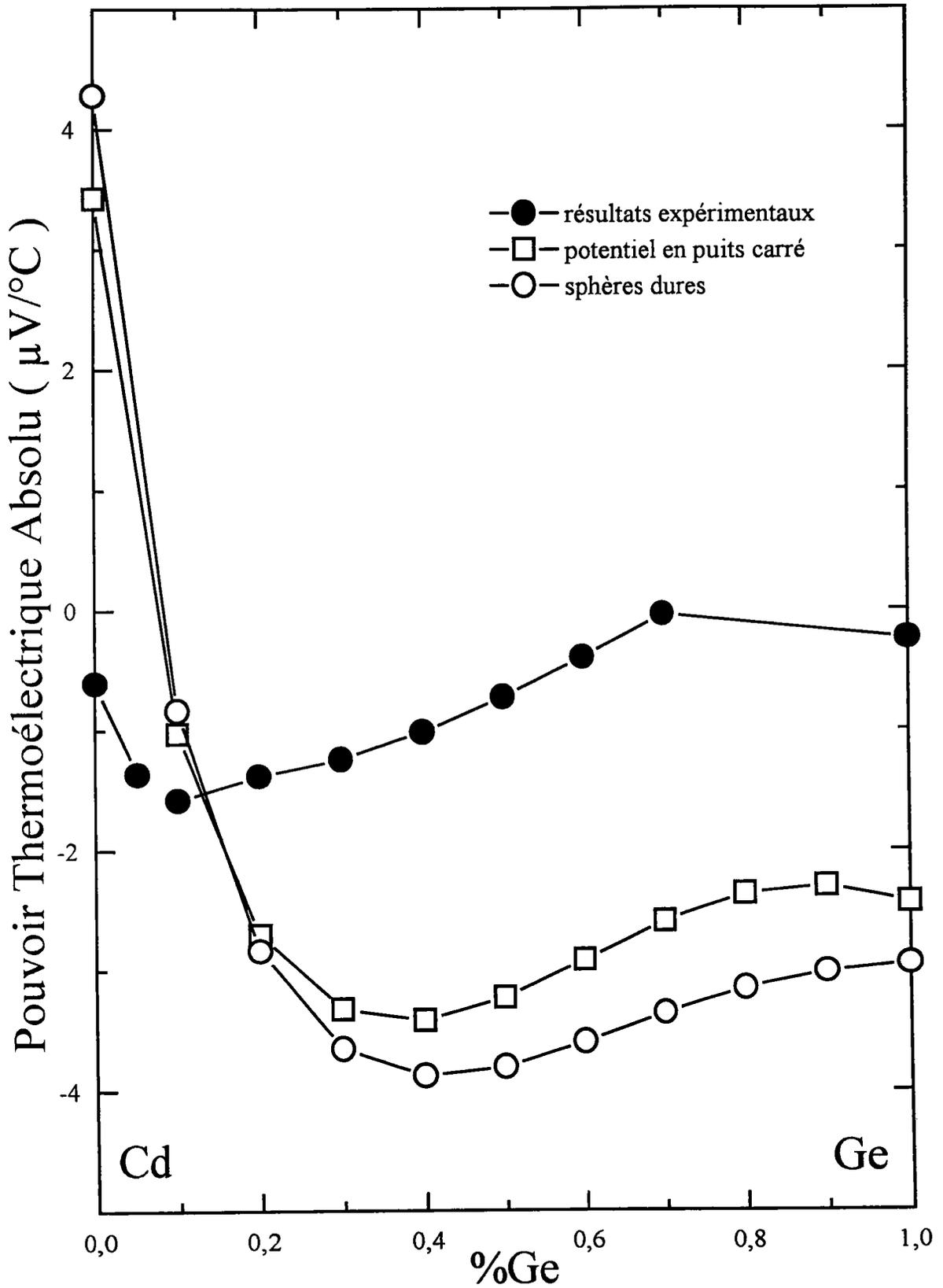


Figure (5-18) : dépendance en concentration du pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage liquide Cd-Ge à 950°C (modèle de Ratti)

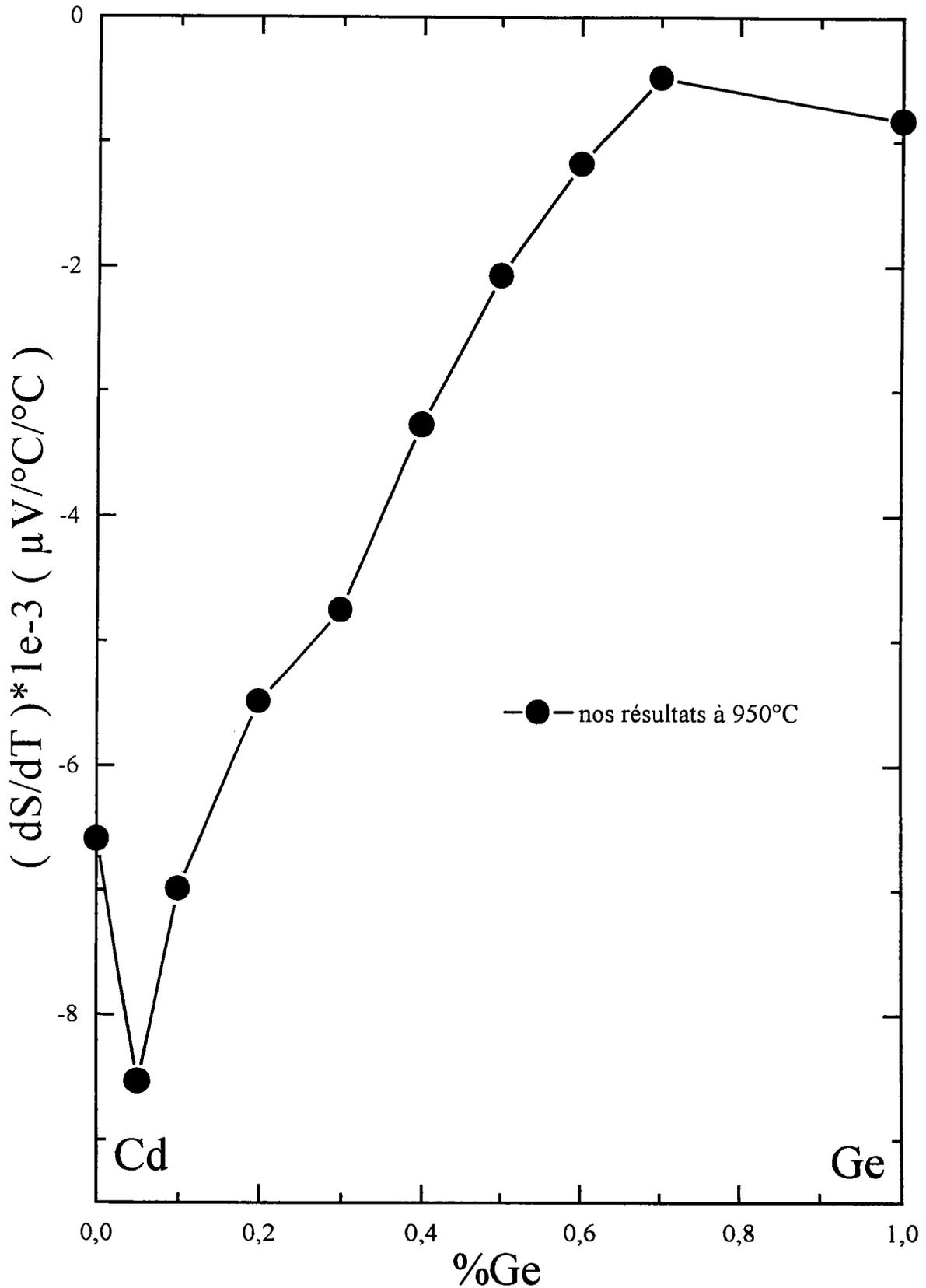


Figure (5-19) : coefficient de température du pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage liquide Cd-Ge

5-8- RÉSULTATS THÉORIQUE ET DISCUSSION DE L'ALLIAGE Cd-Ge :

Sur les figures (5-15) et (5-18) nous avons représenté respectivement les résultats calculés de la résistivité et du PTA de l'alliage liquide Cd-Ge et les résultats expérimentaux correspondants à l'isotherme de 950°C.

Nos calculs ont été effectués en utilisant le formalisme de Faber Ziman en terme de matrice t et de facteur de structure.

L'arrangement atomique de cet alliage est interprété en premier temps par le modèle de sphères dures puis comparé au modèle de potentiel en puits carré (figure (5-20)).

Les paramètres dont dépend ce dernier sont déterminés en ajustant les données expérimentales de Waseda [5.6] pour le Cadmium à 350°C et celles de Bellissent-Funnel [5.7] pour le Germanium à 950°C. Les valeurs obtenues à 950°C sont :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{Cd-Cd}}/k_B &= -128.1 \text{ } ^\circ\text{K} & \varepsilon_{\text{Ge-Ge}}/k_B &= 216.1 \text{ } ^\circ\text{K} \\ A_{\text{Cd-Cd}} &= 1.700 & A_{\text{Ge-Ge}} &= 2.346 \\ \sigma_{\text{Cd}} &= 2.541 \text{ } \text{A}^\circ & \sigma_{\text{Ge}} &= 2.383 \text{ } \text{A}^\circ \end{aligned}$$

les paramètres mixtes sont définis dans le paragraphe (5-2-1). Les facteurs de structure totaux sont tracés sur la figure (5-20). Comme précédemment il existe une différence importante pour les alliages riche en germanium.

Nous avons utilisé le modèle de Ratti pour interpréter l'interaction électron-ion dans le cas du Germanium et du cadmium. Nous constatons que l'allure générale de la résistivité théorique est voisine de la courbe expérimentale. Néanmoins un important décalage subsiste entre les deux courbes, le calcul sous estimant la résistivité. De plus la courbe expérimentale présente un net maximum que l'on n'arrive pas à reproduire par le calcul. Le PTA expérimental et théorique suivent une allure identique, la courbe théorique étant sensiblement amplifiée par rapport à la courbe expérimentale. Le minimum de PTA est observé à 10 at. % de germanium pour l'expérience et à 40% at.

de germanium pour le calcul. Néanmoins les écarts sont faibles (entre 2 et 3 $\mu\text{V/K}$ au maximum).

En adoptant le modèle de Silbert-Young, la résistivité du Germanium est améliorée de $3\mu\Omega\text{cm}$ (5%) et le PTA de $0,5\mu\text{V/K}$ (20%) par rapport à ceux calculés par le modèle de sphères dures. Dans le cas du Cadmium, la résistivité est pratiquement identique, par contre le PTA est légèrement plus proche de la valeur expérimentale (amélioré de $0,9\mu\text{V/K}$ soit 20%).

Le calcul de la résistivité et de PTA des alliages est effectué en supposant que les déphasages sont constants en fonction de la concentration. Les paramètres nécessaires au calcul (E_F , k_F ...) sont déterminés par combinaison linéaire des volume atomiques et des électrons de conduction effectifs des corps purs.

La résistivité de l'alliage Cd-Ge croit plus rapidement que celle de l'alliage Zn-Ge avec l'augmentation de la concentration en Germanium. Le maximum de la résistivité est à 50% at. de Ge alors que celui de l'alliage Zn-Ge est à 60% at. de Ge.

Le PTA de l'alliage Cd-Ge présente un minimum à 10% at. de Ge alors que celui du l'alliage Zn-Ge est à 30% at. de Ge.

Le décalage du maximum et du minimum respectivement de la résistivité et du PTA peut certainement être expliqué par la variation des interactions chimiques dans les deux alliages. Malheureusement nous ne disposons pas des enthalpies de mélange de Cd-Ge pour établir cette corrélation.

L'alliage Cd-Ge ne pourrait être décrit de manière satisfaisante par un modèle d'électron libre, nous suspectons un ordre chimique important qu'il faudrait confirmer par des mesures thermodynamiques.

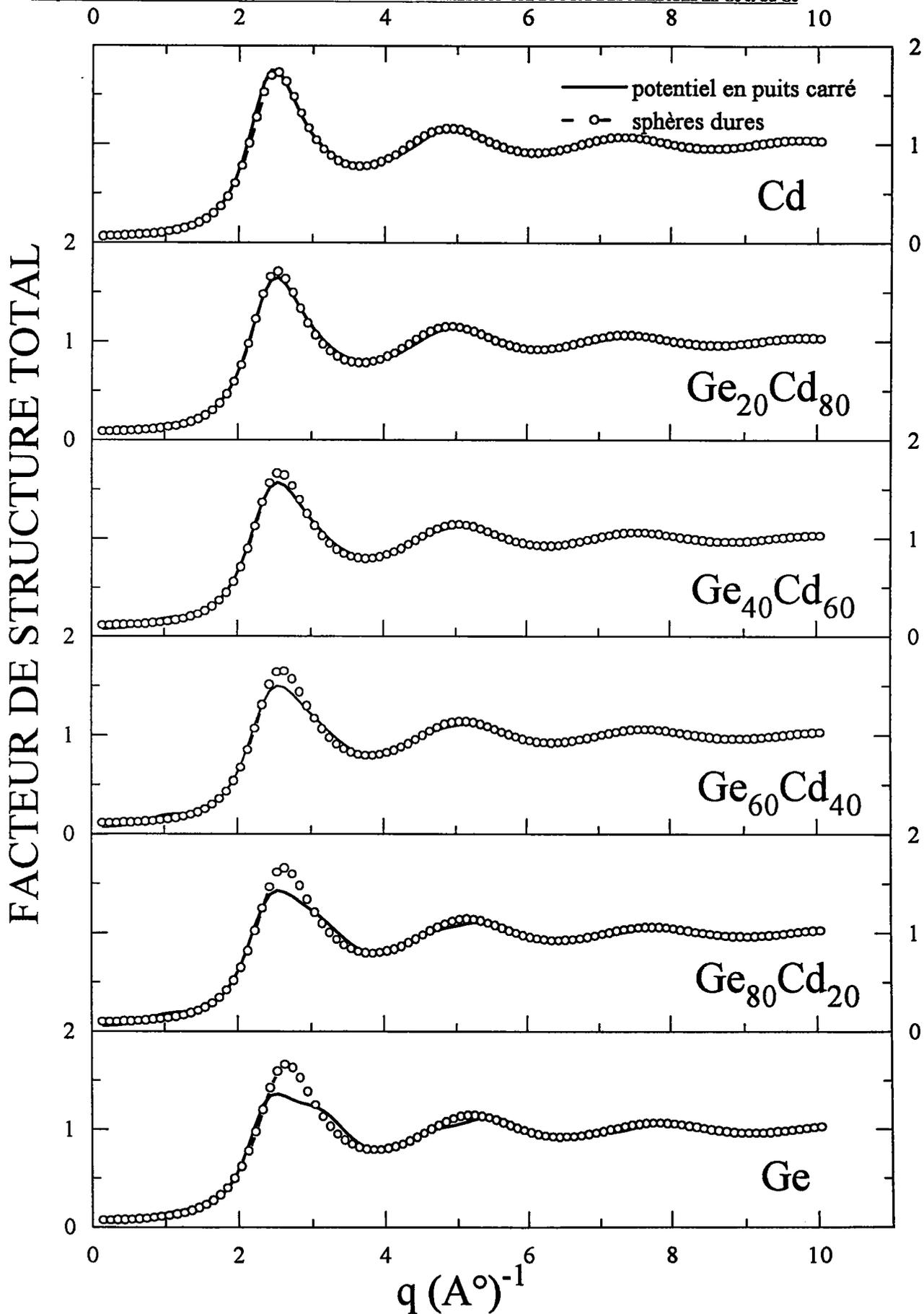


Figure (5-20) : facteur de structure total théorique de l'alliage liquide Cd-Ge à 950°C

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail a été consacré à l'étude expérimentale des propriétés de transport électronique d'alliages métalliques liquides binaires à base de germanium (Ag-Ge ; Zn-Ge et Cd-Ge).

L'ensemble des mesures est totalement original. Ces alliages n'ont pas été étudié antérieurement en raison des difficultés expérimentales liées à la tension de vapeur élevée des divalents (le point d'ébullition du cadmium est de 760°C alors que le point de fusion du germanium est de 937°C !!). Un dispositif expérimental permettant des mesures dans ces conditions a été utilisé. Une étude en fonction de la température et de la composition a été réalisée.

Nous avons interprété théoriquement la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu des métaux purs par la formule de Ziman étendue exprimée en fonction des déphasages dus à la diffusion par des potentiels muffin tin sur les métaux purs. Nous avons effectué une analyse critique sur les métaux purs des différentes méthode de construction des potentiels de muffin tin et de détermination de l'énergie de Fermi.

- construction du potentiel de l'atome neutre de Herman-Skilmann-Slater,
- correction de Robinson (proposée dans le cadre de ce travail),
- construction du potentiel ionique par la méthode de Herman-Skilmann-

Slater-Ratti.

- correction de Robinson du potentiel ionique (proposée dans le cadre de ce travail).

- construction d'un potentiel autocohérent qui ajuste le potentiel de muffin tin zéro sur le fond de la bande de conduction (proposée dans le cadre de ce travail).

- calcul de l'énergie de Fermi suivant la méthode de Dreirach.
- calcul de l'énergie de Fermi suivant la méthode d'Esposito.

- synthèse des deux méthodes avec autocohérence (proposée dans le cadre de ce travail)

Nous avons discuté les différentes approches pour obtenir à la fois la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu des différents métaux. Il est à noter que l'approche de la matrice t a été utilisée pour la première fois à notre connaissance pour le zinc et la cadmium. Avec le germanium qui a une énergie de fond de bande négative et importante, nous avons pu montrer que l'autocohérence du fond de bande et de l'énergie de muffin tin zéro améliorerait considérablement le calcul des propriétés de transport électronique. Avec les autres métaux nous avons pu expliquer les propriétés de transport électronique avec une précision raisonnable en utilisant l'approche de Ratti.

Le cas des alliages est plus complexe dans la mesure où il faudrait pour chaque composition déterminer les déphasages des deux corps dans l'alliage. Nous avons simplement utilisé les déphasages $\eta_1(E)$ des corps purs que nous avons supposé identiques dans l'alliage. Nous avons simplement recalculé l'énergie de Fermi pour l'alliage. Nous avons essayé de prendre en compte des facteurs de structures partiels de Silbert Young, plus réalistes que ceux des corps purs. Les calculs sont raisonnablement satisfaisants et permettent de comprendre de manière semi quantitative la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu des alliages liquides.

Appendice I :

P_0 , P_1 et P_2 sont les polynômes de Legendre.

θ : l'angle de diffusion.

$$P_0 = 1, P_{1k}(q) = \cos(\theta) = 1 - \frac{q^2}{2k^2} \text{ et } P_{2k}(q) = \frac{1}{2}(3\cos^2(\theta) - 1) = \frac{1}{2}(3(P_{1k}(q))^2 - 1).$$

$$P_{11k}(q) = \frac{\partial}{\partial(E(k))}(P_{1k}(q)) \text{ et } P_{22k}(q) = \frac{\partial}{\partial(E(k))}(P_{2k}(q)).$$

$$\frac{\partial}{\partial(E(k))}(t_i^* \cdot t_j + t_i \cdot t_j^*) =$$

$$\begin{aligned} & \left[P_0 P_0 \left\{ \sin(2(\eta_0(j) + \eta_0(i))) \left(\frac{\partial}{\partial(E)}(\eta_0(i) - \eta_0(j)) \right) + \sin(2\eta_0(i)) \left(\frac{\partial \eta_0(i)}{\partial(E)} \right) + \sin(2\eta_0(j)) \left(\frac{\partial \eta_0(j)}{\partial(E)} \right) \right\} + \right. \\ & 3P_0 P_1 \left\{ \sin(2(\eta_1(j) + \eta_0(i))) \left(\frac{\partial}{\partial(E)}(\eta_0(i) - \eta_1(j)) \right) + \sin(2\eta_0(i)) \left(\frac{\partial \eta_0(i)}{\partial(E)} \right) + \sin(2\eta_1(j)) \left(\frac{\partial \eta_1(j)}{\partial(E)} \right) \right\} + \\ & 9P_1 P_1 \left\{ \sin(2(\eta_1(j) + \eta_1(i))) \left(\frac{\partial}{\partial(E)}(\eta_1(i) - \eta_1(j)) \right) + \sin(2\eta_1(i)) \left(\frac{\partial \eta_1(i)}{\partial(E)} \right) + \sin(2\eta_1(j)) \left(\frac{\partial \eta_1(j)}{\partial(E)} \right) \right\} + \\ & 5P_0 P_2 \left\{ \sin(2(\eta_2(j) + \eta_0(i))) \left(\frac{\partial}{\partial(E)}(\eta_0(i) - \eta_2(j)) \right) + \sin(2\eta_0(i)) \left(\frac{\partial \eta_0(i)}{\partial(E)} \right) + \sin(2\eta_2(j)) \left(\frac{\partial \eta_2(j)}{\partial(E)} \right) \right\} + \\ & 15P_1 P_2 \left\{ \sin(2(\eta_2(j) + \eta_1(i))) \left(\frac{\partial}{\partial(E)}(\eta_1(i) - \eta_2(j)) \right) + \sin(2\eta_1(i)) \left(\frac{\partial \eta_1(i)}{\partial(E)} \right) + \sin(2\eta_2(j)) \left(\frac{\partial \eta_2(j)}{\partial(E)} \right) \right\} + \\ & 5P_0 P_2 \left\{ \sin(2(\eta_0(j) + \eta_2(i))) \left(\frac{\partial}{\partial(E)}(\eta_2(i) - \eta_0(j)) \right) + \sin(2\eta_2(i)) \left(\frac{\partial \eta_2(i)}{\partial(E)} \right) + \sin(2\eta_0(j)) \left(\frac{\partial \eta_0(j)}{\partial(E)} \right) \right\} + \\ & 15P_1 P_2 \left\{ \sin(2(\eta_1(j) + \eta_2(i))) \left(\frac{\partial}{\partial(E)}(\eta_2(i) - \eta_1(j)) \right) + \sin(2\eta_2(i)) \left(\frac{\partial \eta_2(i)}{\partial(E)} \right) + \sin(2\eta_1(j)) \left(\frac{\partial \eta_1(j)}{\partial(E)} \right) \right\} + \\ & 25P_2 P_2 \left\{ \sin(2(\eta_2(j) + \eta_2(i))) \left(\frac{\partial}{\partial(E)}(\eta_2(i) - \eta_2(j)) \right) + \sin(2\eta_2(i)) \left(\frac{\partial \eta_2(i)}{\partial(E)} \right) + \sin(2\eta_2(j)) \left(\frac{\partial \eta_2(j)}{\partial(E)} \right) \right\} + \\ & \left. \frac{15}{2} (P_1 P_{22} + P_{11} P_2) \left\{ \cos(2(\eta_1(i) + \eta_2(j))) - \cos(2\eta_1(i)) - \cos(2\eta_2(j)) + 1 \right\} + \right. \end{aligned}$$

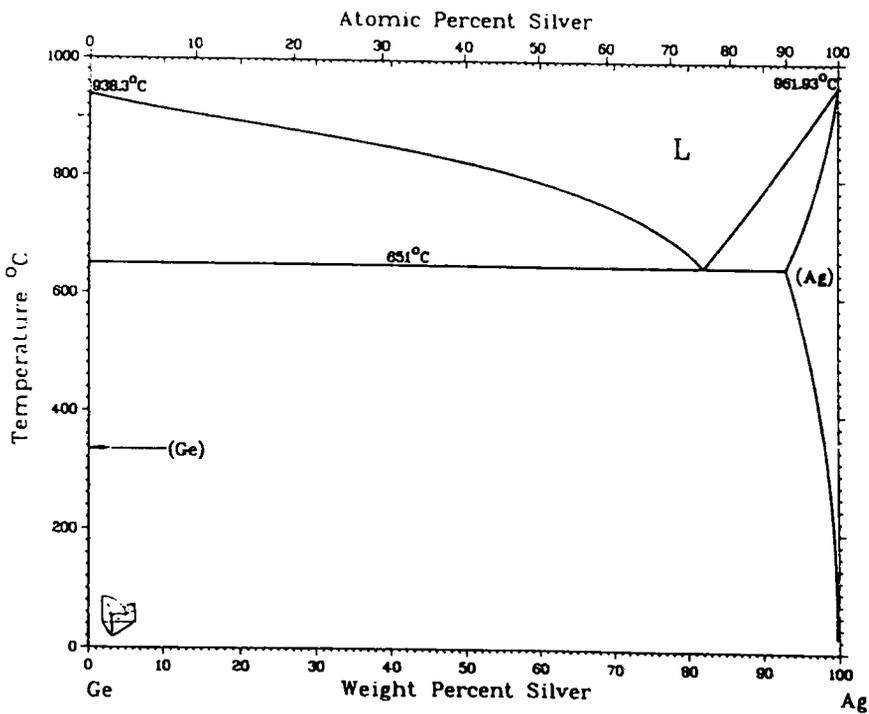
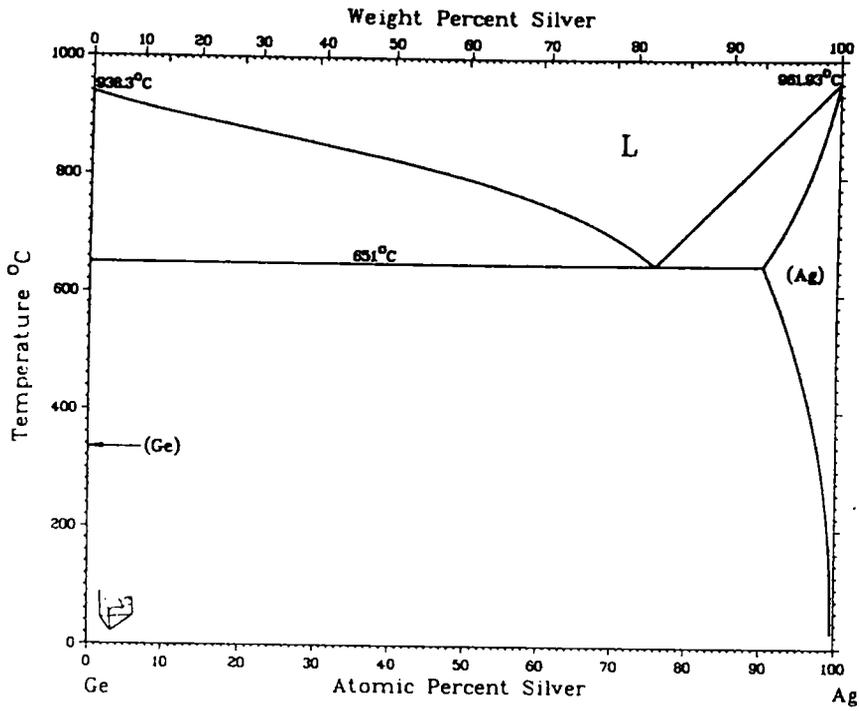
$$\begin{aligned} & \frac{15}{2}(P_{22}P_1+P_2P_{11})\{\cos(2(\eta_2(i)+\eta_1(j)))-\cos(2\eta_2(i))-\cos(2\eta_1(j))+1\}+ \\ & 25P_0P_{22}\{\cos(2(\eta_0(i)+\eta_2(j)))-\cos(2\eta_0(i))-\cos(2\eta_2(j))+1\}+ \\ & 15P_0P_{11}\{\cos(2(\eta_1(i)+\eta_0(j)))-\cos(2\eta_1(i))-\cos(2\eta_0(j))+1\}+ \\ & 9P_1P_{11}\{\cos(2(\eta_1(i)+\eta_1(j)))-\cos(2\eta_1(i))-\cos(2\eta_1(j))+1\}+ \\ & 25P_0P_{22}\{\cos(2(\eta_2(i)+\eta_0(j)))-\cos(2\eta_2(i))-\cos(2\eta_1(j))+1\}+ \\ & \left. \frac{5}{2}P_0P_{22}\{\cos(2(\eta_2(i)+\eta_0(j)))-\cos(2\eta_2(i))-\cos(2\eta_0(j))+1\} \right] \end{aligned}$$

$$(t_i \cdot t_j^* + t_i^* \cdot t_j) =$$

$$\begin{aligned} & \left[\frac{1}{2}P_0P_0\{\cos(2(\eta_0(i)-\eta_0(j)))-\cos(2\eta_0(i))-\cos(2\eta_0(j))+1\}+ \right. \\ & \frac{3}{2}P_0P_1\{\cos(2(\eta_0(i)-\eta_1(j)))-\cos(2\eta_0(i))-\cos(2\eta_1(j))+1\}+ \\ & \frac{5}{2}P_0P_2\{\cos(2(\eta_0(i)-\eta_2(j)))-\cos(2\eta_0(i))-\cos(2\eta_2(j))+1\}+ \\ & \frac{3}{2}P_1P_0\{\cos(2(\eta_1(i)-\eta_0(j)))-\cos(2\eta_1(i))-\cos(2\eta_0(j))+1\}+ \\ & \frac{9}{2}P_1P_1\{\cos(2(\eta_1(i)-\eta_1(j)))-\cos(2\eta_1(i))-\cos(2\eta_1(j))+1\}+ \\ & \frac{15}{2}P_1P_2\{\cos(2(\eta_1(i)-\eta_2(j)))-\cos(2\eta_1(i))-\cos(2\eta_2(j))+1\}+ \\ & \frac{5}{2}P_0P_2\{\cos(2(\eta_0(i)-\eta_2(j)))-\cos(2\eta_0(i))-\cos(2\eta_2(j))+1\}+ \\ & \frac{15}{2}P_2P_1\{\cos(2(\eta_2(i)-\eta_1(j)))-\cos(2\eta_2(i))-\cos(2\eta_1(j))+1\}+ \\ & \left. \frac{25}{2}P_2P_2\{\cos(2(\eta_2(i)-\eta_2(j)))-\cos(2\eta_2(i))-\cos(2\eta_2(j))+1\} \right]. \end{aligned}$$

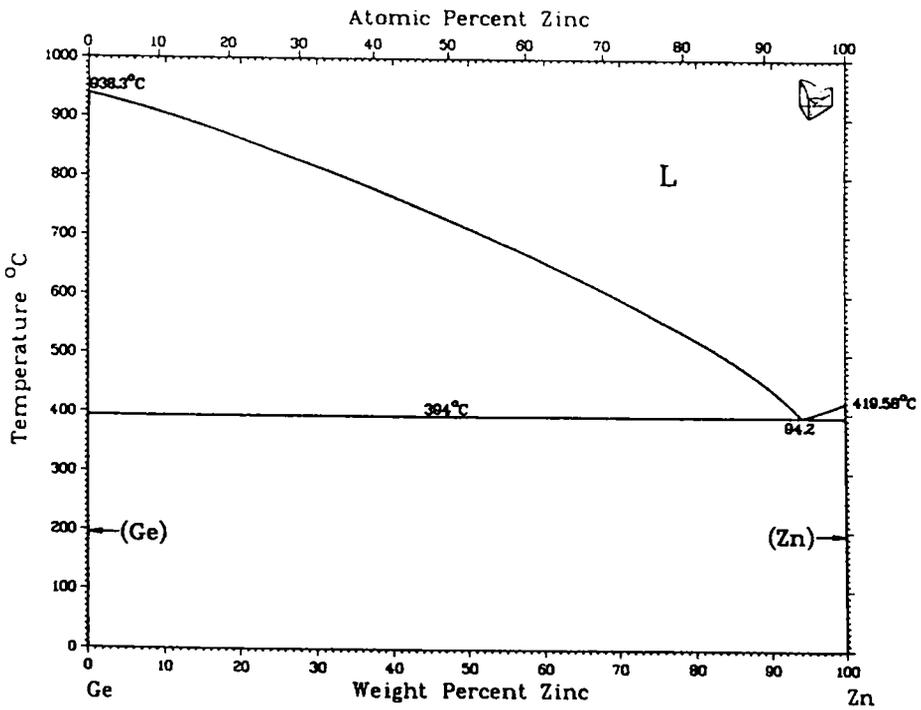
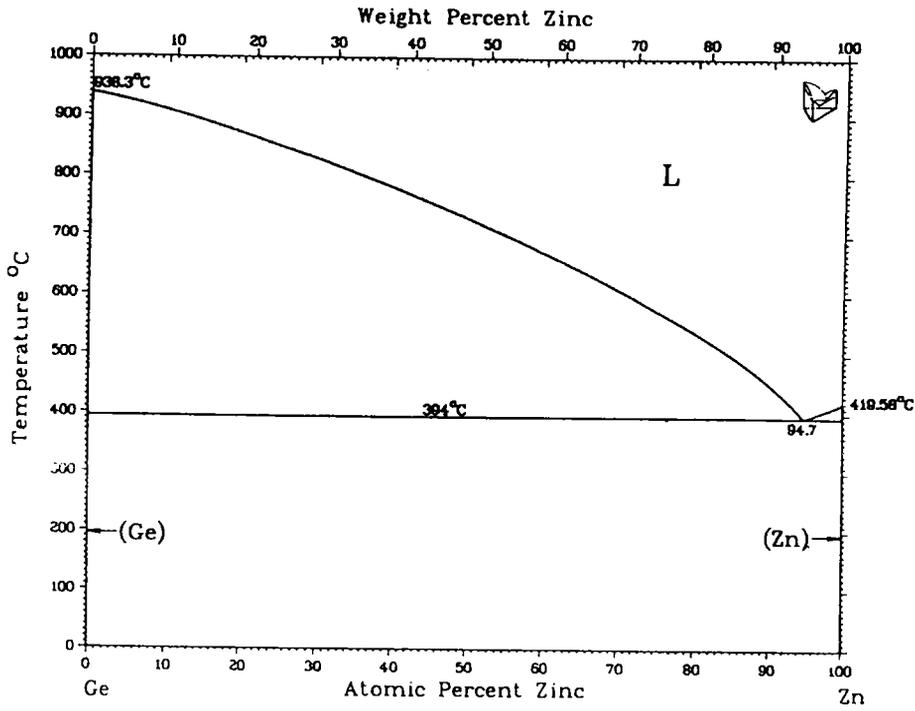
Diagrammes de phases

Assessed Ge-Ag Phase Diagram



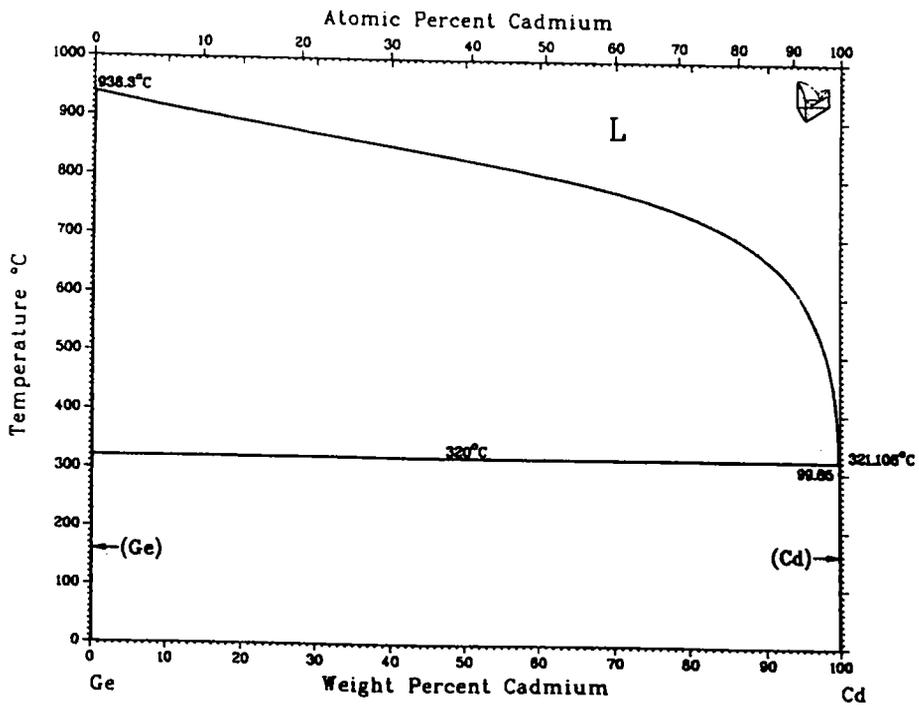
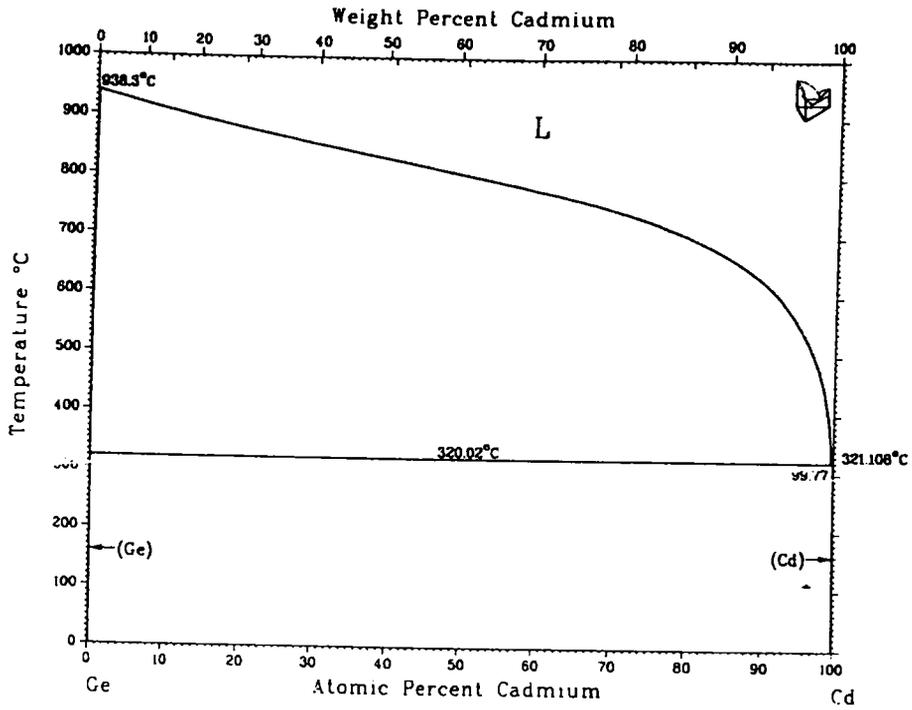
R.W. Olesinski and G.J. Abbaschian, submitted to the APD Program.

Assessed Ge-Zn Phase Diagram



R.W. Olesinski and G.J. Abbaschian, 1985

Assessed Ge-Cd Phase Diagram



R.W. Olesinski and G.J. Abbaschian, 1986.

BIBLIOGRAPHIE

- [I.1] J.HUGEL, *Thèse* (Uni.de Metz) (1982).
- [I.2] J.C.Slater; *Phys.Rev.* 82 (1951) 538.
- [I.3] W.Khon and L.J.Sham; *Phys.Rev* 140 4A (1965) 1133.
- [I.4] F.C.Herman and S.Skilman; *Atomic Structure calculations*,
(New Jercey: Pentice Hall 1963).
- [I.5] J.C.Philips and L.Kleinman; *Phys.Rev.*128 (1962) 2098.
- [I.6] W.Brinkman and B.Goodman; *Phys.Rev.* 149 (1966) 597.
- [I.7] J.E.Robinson, F. Bassani, R.S.Knox, and J.R.Schrieffer, *Phys.Rev.Letters*
9 n° :5 (1962) 251.
- [I.8] E.O.Kane, *Phys.Rev.B* 4 n° : 6 (1971) 1910.
- [I.9] Ratti and A.Jain, *J.Phys.F : Metal Phys.* 3 (1973) L69.
- [I.10] S.Olszewski, *Phys.Rev.* 121 (1961) 42.
- [I.11] W.A. Harrison, *Pseudopotentials in the theory of metals*, (Benjamin, New
York (1966)).
W.A. Harrison ; *Phys.Rev.* 181 1036 (1969).
- [I.12] J.Hubbard, *Proc.Roy.Soc.* A240 (1957) 539.
J.Hubbard, *Proc.Roy.Soc* A243 (1958) 336.
L.J.Sham ; *Proc.Roy.Soc* A283 (1963) 33.
- [I.13] S.Singwi, A.Sjolander, M.P.Tosi, and R.H.Land ; *Phys.Rev.* B 1 (1970) 1044.
- [I.14] L.F.Mattheiss ; *Phys. Rev.* 133 A (1964) 1399.

-
- [1.15] G.Mykopadyay, A.Jain, and K.Ratti, *Sol. St. Com.* 13 (1973) 1623.
- [1.16] P.O.Lowdin, *Adv.Phys* 5 (1956) 1.
- [2.1] M. Cutler ; *Liquid Semiconductors*, (Academic Press, Newyork 1970).
- [2.2] N.F. Mott, E.A. Davis ; *Electronic Process Cristalline Materials*, (Clarendon Press, Oxford 1971).
- [2.3] J.M. Ziman ; *Phil. Mag.* 6 (1961) 1013.
- [2.4] T.E. Faber and J.M. Ziman ; *Phil. Mag.* 11 (1965) 635.
- [2.5] N. W. Aschroft and D. C. Langreth ; *Phys. Rev.* 156 (1967) 685.
- [2.6] O. Dretrach, R. Evans, H. J. Güntherodt and H. U. Künzi ; *J. Phys. F* 2 (1972) 709.
- [2.7] E. Esposito, H. Ehrenreich and C. D. Gelatt ; *Phys. Rev. B* 18 (1978) 3913.
- [2.8] J.M. Ziman ; *Phil. Mag.* 6 (1967) 701.
- [2.9] B. Delley and H. J. Beck ; *Phys. F : Metal Phys.* 9 (1979)517.
- [2.10] P. Lloyd ; *Proc. Phys. Soc.* 90 (1967) 207.
- [2.11] J. K. Percus et G. J. Yevick ; *Phys Rev* 110 (1957) 1.
- [2.12] A. F. Crawly ; *Int. Met. Rev.* 19 (1974) 32.
- [2.13] K. Hiroike ; *J. Phys. Soc. Japan* 27 (1969)1415.]
- [2.14] M. Silbert et W. H. Young ; *Phys.Lett.* 58A (1976) 469.
- [2.15] R. V. Gopala Rao et Ratna Das; *Phys Rev. B* 36 (1987) 6325.
- [2.16] S. Saadeddine ; *Thèse* (Université. de Metz 1994).
- [3.1] M. Mayoufi ; *Thèse* (Uni.de Metz) (1985).
- [3.2] J. G. Gasser ; *Thèse* (Uni.de Metz) (1973).
- [3.3] P. Pascal ; *Nouveau traité de chimie minérale*, tome5 p 499 (Pris, Masson et Cie, 1962)

-
- [3.4] A. Bath et R. Kleim ; *Rev. Phys. Appl.* 14 (1979) 595
- [3.5] R. B. Roberts, F. Righini et R. C. Compton ; *Phil. Mag. B* 52 6 (1985) 1147.
- [3.6] L. Anno ; *Ingenieur C.N.A.M.* (Uni. de Metz) (1985)
- [3.7] J. Vinckel ; *Thèse* (Uni. de Metz) (1994)
- [4.1] H. J. Wilson ; *Met. Rev.* 10 (1965) 381.
- [4.2] G. Indlekofer, P. Oelhafen, R. Lapka, et H. J. Güntherodt ; *Z. Phys. Chem.* 157 (1988) 465.
- [4.3] W. Jank et J. Hafner ; *Rhys. Rev. B* 41 (1990) 1497.
- [4.4] B. R. Orton ; *J. Phy. Coll.* 41 C8 (1980) 280.
- [4.5] M. Davidovic, M. Stojic et DJ. Jovic ; *J. PHYS. C : Solid. State Phys.* 16 (1983) 2053.
- [4.6] Y. Waseda et K. Suzuki ; *Z. Phys. B* 20 (1975) 339.
- [4.7] M. C. Bellissent-Funel et R. Bellissent ; *J. Non-Cryst. Solids* 65 (1984) 383.
- [4.8] V. Petkov, S. Takeda, Y. Waseda et K. Sugiyama ; *J. Non-Cryst. Solids* 168 (1994) 97.
- [4.9] J. Hafner et V. Heine ; *J. Phys. F : Met. Phys.* 13 (1993) 236.
- [4.10] M.C. Bellissent-Funel et R. Bellissent ; Réunion des liquides et amorphes métalliques (1980) Grenoble et communication privé.
- [4.11] M. K Gardiner, D. Colbourne et C. Norris ; *Phil. Mag B* 54 2 (1986) 133.
- [4.12] G. P. Williams et C. Norris ; *Phil. Mag.* 34 (1976) 851
- [4.13] Ichimaru S. and Utsumi K. ; *Phys. Rev. B* 24 (1981) 7385.
- [4.14] Vashishta P. and Singwi K.S. ; *Phys. Rev. B* 6 (1972) 875.
- [4.15] Perdew J.P. and Zunger A. ; *Phys. Rev. B* 23 (1981) 1017.
- [4.16] W. Jank et J. Hafner ; *Rhys. Rev. B* 42 (1990) 6926.

-
- [5.1] M-C.Bellissent-Funel, M.Roth et P. Desré ; *J.Phys.F : Metal Phys.* 9 6 (1979) 987.
- [5.2] R. Castanet et M. Laffitte ; *C. R. Acad. SC. Paris, t.267* (1968) 204-Série C
- [5.3] S.K. Sinha et R.N. Singh ; *J.Phys : Condens. Matter* 3 (1991) 8745.
- [5.4] M. Mayoufi, G. Ginter, J.G. Gasser et R. Kleim ; *J. of Non-Crys. Sol.* 61 (1984) 1237.
- [5.5] O. Uemura, S. Ikeda ; *Trans. Jap. Inst. Met.* 14 (1973) 351.
- [5.6] Waseda Y. ; *The Structure of Non-Crystalline Materials* (1980) (New York : McGraw Hill) p.249
- [5.7] Bellissent-Funel M.C. ; *Thèse* (Uni. de Grenoble (France) (1977)
- [5.8] G. Uirich, L. Reinhard et P. Bruno ; *Z. Metallkde* 77 (1986) 489.
- [5.9] P. Bruno et S. Udo ; *Z. Metallkde* 63 (1986) 489.