



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>

THESE

DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ

EN GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE

Présentée par

Jacky AUCHET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE

D'ALLIAGES BINAIRES LIQUIDES A BASE D'ALUMINIUM

ET DE METAUX DE TRANSITION DE LA SERIE 3d.

Soutenue le 30 mars 1988, devant la commission d'examen:

Président: M. F. DAVOINE

Examineurs: MM. J-L. BRETONNET
C. CARABATOS-NEDELEC
J-J. FAVIER
M. GERL
R. KLEIM

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE -METZ	
N° inv.	19880105
Cote	S/M ₃ 88/5
Loc	M of asu

UNIVERSITE DE METZ

=====
President : M. DAVID Jean

U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"

Directeur : M. BONN Michel

Professeurs:

MATHEMATIQUES:

M. ARNAL Didier
M. CHIPOT Michel
M. DAX Jean-Michel
M. RHIN Georges
M. ROGER Claude
M. ROUX André
M. SCHMITT Bruno

INFORMATIQUE:

M. COUSOT Patrick
M. CARDAN Yvon
M. GOVAERT Gérard

MECANIQUE:

M. BERVEILLER Marcel
M. FERRON Gérard
M. MOLINARI Alain
M. PLUVINAGE Guy
M. POTIER-FERRY Michel
M. WEBER Daniel

ECOLOGIE:

M. NOURISSON Nourissier
M. PIHAN Jean-Claude

PHYSIQUE-ELECTRONIQUE:

M. BARO Raymond
M. BRETONNET Jean-Louis
M. CARABATOS Constantin
M. CERTIER Michel
M. CHARLIER Alphonse
M. DURAND Dominique
M. ESLING Claude
M. HEIZMANN Jean-Julien
M. HOCQUART Roger
M. KLEIM Roland
M. KUGEL Godefroy
M. LEPLEY Bernard
M. LONCHAMP Jean-Pierre
M. MUTEL Bernard
M. STEBE Bernard
M. TAVARD Claude
M. UZAN Edmond

CHIMIE:
Mme CAGNIANT Denise
M. FALLER Pierre
M. MULLER Jean-François
M. PAQUER Daniel
M. WENDLING Edgar

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Liquides Métalliques de l'Université de Metz, dirigé par Monsieur le Professeur R. KLEIM. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son équipe.

Monsieur F. DAVOINE, Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers à Paris, m'a fait l'honneur de bien vouloir accepter la présidence du jury de cette thèse. Je le prie d'accepter ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur C. CARABATOS-NEDELEC, Professeur à l'Université de Metz et Directeur de l'Institut Universitaire de Technologie, Monsieur M. GERL, Professeur à l'Université de Nancy I, Monsieur J.J. FAVIER, Directeur du Laboratoire d'Etudes de la Solidification au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, m'ont également fait l'honneur de participer à cette commission d'examen malgré leurs multiples obligations scientifiques et administratives. Qu'il me soit permis de leur exprimer toute ma gratitude.

Je voudrais de plus témoigner ma reconnaissance à Messieurs les Professeurs F. DAVOINE et R. KLEIM pour le soin avec lequel ils ont analysé ce mémoire et accepté d'en être les rapporteurs.

Monsieur J.L. BRETONNET, Professeur à l'Université de Metz, m'a initié au travail de recherche. Durant toutes ces années, il m'a guidé, conseillé et m'a constamment fait partager son souci de rigueur. Je suis particulièrement heureux de lui exprimer ici toute ma reconnaissance et mon amitié.

Je souhaite vivement adresser mes sincères remerciements aux nombreuses personnes qui m'ont fourni une aide précieuse pour ce travail, en particulier :

- à Monsieur GASSER, Maître de Conférences à l'Université de Metz, pour l'aide amicale qu'il m'a apportée et pour les nombreuses discussions et conseils qu'il m'a prodigués sur les différents aspects expérimentaux.

- à mes collègues stagiaires, Messieurs A. DEROUICHE et F. ROBIN, pour leur esprit de collaboration et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

- à Messieurs P.V. RIBOUD, Chef de la Division P.C.M., et C. GATELLIER, Chef de Service, à l'I.R.S.I.D. de Maizières les Metz, qui m'ont accueilli pendant plusieurs mois dans leur groupe et fait profiter de leur grande compétence dans le domaine des hautes températures.

- à Monsieur J.M. DIRHEIMER, Chef des Laboratoires du Centre de Recherches de Fonderie des Hauts Fourneaux Réunis de Saulnes et Uckange, pour m'avoir aimablement proposé d'effectuer les analyses des alliages solides Al-Ti, Al-V et Al-Fe.

- à Messieurs E. CEZARD et N. KRETZ pour leur aide technique et tout spécialement à Messieurs J.C. HUMBERT et N. LEGAY pour les améliorations qu'ils m'ont suggéré d'apporter aux dispositifs expérimentaux.

Je ne saurais oublier Monsieur P. ANDRE, Directeur du C.A.M.O.S., pour les encouragements qu'il m'a apporté au cours de mes études antérieures, ni Monsieur J.J. PARDONNET, Principal du Collège de Moulins les Metz, dans lequel j'enseigne actuellement, pour son soutien moral permanent.

La forme finale de ce document doit beaucoup à Monsieur P. BILLIG, Directeur de la S.E.D.I.B. à Nancy. Je le remercie d'avoir mis à ma disposition le matériel informatique nécessaire à l'édition de cette thèse.

Enfin, mes derniers remerciements, mais non les moindres, vont à mon épouse Nicole qui a contribué activement à la réalisation pratique de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
INTRODUCTION.....	1
 <u>CHAPITRE 1 - PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE.</u>	
1.1. Equation de Boltzmann.....	4
1.1.1. Fonction de distribution des électrons.....	4
1.1.2. Intégrale de collision.....	5
1.2. Temps de relaxation.....	7
1.2.1. Description du phénomène de relaxation.....	7
1.2.2. Expression de l'équation de Boltzmann concernant un état stationnaire.....	8
1.3. Densités du courant électrique, du flux d'énergie et du flux de chaleur.....	9
1.3.1. Définitions.....	9
1.3.2. Densité du flux de chaleur en présence d'un champ électrique: les coefficients cinétiques.....	10
1.3.3. Expression des densités du courant électrique et du flux de chaleur.....	13
1.4. Expression des principales grandeurs thermoélectriques..	14
1.4.1. Conductibilités thermique et électrique.....	14
1.4.2. Effets thermoélectriques.....	14
1.4.3. Relation entre le pouvoir thermoélectrique absolu et la résistivité.....	16
1.5. Calcul du temps de relaxation.....	18
1.5.1. Expression de la résistivité en fonction du temps de relaxation.....	18
1.5.2. Calcul du temps de relaxation.....	19
1.6. Elément de matrice du potentiel diffusant.....	22
1.6.1. Méthode des pseudopotentiels.....	22
1.6.2. Factorisation des éléments de matrice.....	24
1.6.3. Facteur de forme écranté du modèle D'ASHCROFT....	25
1.6.4. Matrice des déphasages.....	27
1.7. Facteur de structure.....	29
1.7.1. Fonction de corrélation de paire et facteur de structure.....	29
1.7.2. Facteur de structure du système de sphères dures.	31
1.8. Expressions de la résistivité et du PTA des métaux liquides	33
1.8.1. Les métaux Purs.....	33
1.8.2. Les alliages.....	34

CHAPITRE 2 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

2.1. Eléments communs aux deux manipulations.....	39
2.1.1. Le four et tube laboratoire.....	39
2.1.2. Dispositif de vide.....	40
2.1.3. La perle quadrifilaire.....	42
2.1.4. La régulation, le circuit de puissance.....	43
2.1.5. La chaîne de mesure.....	44
2.1.6. Déroulement et contrôle des essais.....	46
2.2. Dispositif expérimental de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu.....	49
2.2.1. Définition du P.T.A. et choix d'un corps de référence.....	49
2.2.2. Méthode de mesure du P.T.A.....	50
2.2.3. Description de la cellule de mesure.....	52
2.2.4. La chaîne de mesure.....	54
2.2.5. Problèmes liés à la présence des coupelles.....	57
2.2.6. Qualité de la mesure: P.T.A. de l'aluminium.....	61
2.3. Dispositif de mesure de la résistivité.....	66
2.3.1. Méthodes expérimentales.....	66
2.3.1.1. Méthodes "sans électrodes".....	66
2.3.1.2. Méthodes "avec électrodes".....	69
2.3.2. Dispositif expérimental: conception d'ensemble de la cellule de mesure....	71
2.3.3. Mode opératoire et problèmes spécifiques liés à la mesure de la résistivité.....	73
2.3.4. Chaîne de mesure - Dispositif pratique.....	73
2.3.5. Détermination de la constante de cellule.....	75
2.3.6. Résistivité de l'aluminium: méthode absolue.....	77
2.3.6. Résistivité des alliages: méthode relative.....	83

CHAPITRE 3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX - ETUDE DE QUELQUES ALLIAGES BINAIRES D'ALUMINIUM ET DE METAUX DE TRANSITION.

3.1. Alliages aluminium-nickel.....	85
3.1.1. Le pouvoir thermoélectrique absolu.....	85
3.1.2. La résistivité.....	87
3.2. Alliages aluminium-cobalt.....	90
3.2.1. Le pouvoir thermoélectrique absolu.....	90
3.2.2. La résistivité.....	92
3.3. Alliages aluminium-fer.....	94
3.3.1. Le pouvoir thermoélectrique absolu.....	94
3.3.2. La résistivité.....	96

3.4. Alliages aluminium-titane.....	98
3.4.1. Le pouvoir thermoélectrique absolu.....	98
3.4.2. La résistivité.....	100
3.4.3. Discussion des courbes de résistance.....	101
3.5. Alliages aluminium-vanadium.....	104
3.5.1. Le pouvoir thermoélectrique absolu.....	104
3.5.2. La résistivité.....	106
3.6. Alliages aluminium-chrome.....	108
3.6.1. Le pouvoir thermoélectrique absolu.....	108
3.6.2. La résistivité.....	110
3.7. Alliages aluminium-manganèse.....	111
3.7.1. Le pouvoir thermoélectrique absolu.....	111
3.7.2. La résistivité.....	112
3.8. Alliages aluminium-cuivre.....	114
3.8.1. Le pouvoir thermoélectrique absolu.....	114
3.8.2. La résistivité.....	117

CHAPITRE 4 - INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS.

4.1. Récapitulation des résultats expérimentaux.....	118
4.1.1. La résistivité.....	119
4.1.2. Le pouvoir thermoélectrique absolu.....	122
4.1.3. La susceptibilité magnétique.....	125
4.2. Calcul de la résistivité des métaux purs.....	127
4.2.1. Introduction.....	127
4.2.2. Calcul de la résistivité de l'aluminium avec $w(q)$ d'ASHCROFT.....	129
4.2.3. Calcul de la résistivité avec la matrice $t(q)$	131
4.3. Calcul de la résistivité des alliages.....	132
4.4. Mise en évidence d'un état lié virtuel.....	135

CONCLUSION.....	140
-----------------	-----

ANNEXE A - COMPLEMENTS SUR LE POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU

A.1. Relation entre la pente p et le P.T.A. du métal liquide...	142
A.2. Expression du P.T.A. en fonction du pseudopotentiel Le paramètre thermoélectrique.....	144
A.1.1. Définitions.....	144
A.2.2. Expression du pouvoir thermoélectrique en fonction du déphasage η_2	147
A.3. Pouvoir thermoélectrique du cuivre liquide.....	148

ANNEXE B - ANALYSE DES ALLIAGES SOLIDES Al-Fe, Al-Ti ET Al-V

B.1. Examen au binoculaire.....	150
B.2. Dosages.....	150
B.3. Examen micrographique.....	151

ANNEXE C - PROGRAMMES DE CALCUL

C.1. Résistivité de l'aluminium avec $w(q)$ D'ASHCROFT et $a(q)$ de WASEDA.....	154
C.2. Résistivité de l'aluminium avec $w(q)$ D'ASHCROFT et $a(q)$ de PERCUS YEVICK.....	155
C.3. Résistivité de l'aluminium et des métaux de transition avec la matrice des déphasages $t(q)$ et $a(q)$ de WASEDA.....	156

BIBLIOGRAPHIE.....	157
--------------------	-----

INTRODUCTION

La compréhension de l'état liquide est restée pendant longtemps en retard par rapport à celle des états solide et gazeux. La raison de ce retard réside dans le fait que les liquides n'ont ni la structure géométrique rigide des solides, ni le désordre des gaz. De ce fait, ils ne peuvent pas être traités par les méthodes classiques de la cristallographie ni par les méthodes purement statistiques utilisées pour les gaz. Cependant, depuis 25 ans, de grands progrès ont été faits pour mieux appréhender l'état liquide par le biais de la mécanique statistique classique. D'autre part, des techniques expérimentales ont été développées pour mesurer les propriétés de transport électronique dans les conducteurs solides. Les premiers travaux dans cette voie datent du début du vingtième siècle. Les plus importants ont été réalisés par DUPUY et PORTEVIN (1925) sur les aciers, par CHEVENARD (1928) sur les ferronickels, par CRUSSARD et AUBERTIN (1949) sur les alliages d'aluminium, et plus récemment par PELLETIER et al. (1977) sur le système cuivre-fer. Ces travaux ont montré que des traces d'impuretés modifient de façon appréciable le pouvoir thermoélectrique et que leur influence varie selon qu'elles sont dissoutes ou précipitées. De ce fait, l'étude systématique des phénomènes thermoélectriques en métallographie a été retardée jusqu'à ce qu'il soit possible d'utiliser des métaux de haute pureté.

Les mesures des propriétés de transport électronique des métaux et alliages métalliques à l'état liquide ont été stimulées, durant ces deux dernières décades par les travaux de FABER et ZIMAN (1965) qui ont élaboré une théorie de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique résultant de la conjugaison de la théorie électronique des métaux et de la théorie des fluides classiques. En 1972, ENDERBY et HOWE étudiaient de manière ponctuelle l'influence de faibles quantités de nickel, puis de manganèse, sur le pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A.) et sur la résistivité des alliages binaires à base de cuivre, d'or, d'étain et d'aluminium. Dans ce travail, c'est plus précisément l'influence de très faibles concentrations de métaux de la première série de transition, sur le pouvoir thermoélectrique absolu et la résistivité d'alliages binaires liquides à base d'aluminium, qui a été étudiée.

Pourquoi avoir choisi l'aluminium ? Parce que c'est le premier métal industriel non ferreux, et que son industrie a réalisé, au cours des vingt dernières années, des progrès considérables. De plus, les alliages d'aluminium et de métaux de transition, avec leurs propriétés particulières, sont des matériaux de choix employés dans tous les domaines de la construction, automobile, navale, aéronautique et aérospatiale. Par exemple, les réservoirs des deuxième et troisième étages du lanceur européen Ariane 1 sont en alliage d'aluminium 7020 contenant essentiellement des métaux de la première série de transition: 0,25% Ti+Zr, 0,35% Cr, 0,5% Mn, 0,4% Fe, 0,2% Cu, 5% Zn et 1,4% Mg.

Ce travail est développé de la façon suivante:

Le premier chapitre est consacré à l'exposé des propriétés de transport électronique. En utilisant la "théorie de ZIMAN étendue", nous établissons les expressions théoriques des deux grandeurs physiques que nous avons étudiées expérimentalement dans ce travail: le pouvoir thermoélectrique absolu et la résistivité. Nous exposons les différentes approximations utilisées pour calculer ces deux grandeurs et nous montrons qu'il est nécessaire d'ajuster certains paramètres sur les valeurs expérimentales.

Le deuxième chapitre est réservé à la présentation du dispositif expérimental qui a été conçu de manière à pouvoir être utilisé ultérieurement pour la mesure simultanée du P.T.A. et de la résistivité. Cette présentation se fait en trois parties. La première est consacrée aux éléments communs des manipulations tels que le four, le dispositif de vide et le circuit de puissance. Les deux autres décrivent respectivement les dispositifs expérimentaux employés pour la mesure du P.T.A. et la mesure de la résistivité. Dans chaque cas, nous évoquons les problèmes qui se sont posés, nous exposons les différentes solutions possibles et justifions les choix qui ont été faits pour améliorer la qualité des mesures. Nous montrons enfin comment les mesures du P.T.A. et de la résistivité, de l'aluminium pur, nous ont permis de tester et de mettre au point les dispositifs expérimentaux.

Dans le troisième chapitre, nous présentons nos résultats expérimentaux. Les résultats du P.T.A. et de la résistivité des alliages Al-Ti, Al-V, Al-Cr, Al-Mn, Al-Fe, Al-Co, Al-Ni, Al-Cu, sont discutés et fournis sous forme de courbes. Le P.T.A. a été étudié pour les concentrations 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1% atomique en métal de transition. La résistivité a été étudiée aux concentrations de 0,5 et 1% pour tous les systèmes, mais, lorsque le diagramme de phase le permettait, des mesures à des concentrations plus importantes ont été effectuées.

Le quatrième chapitre est consacré à l'interprétation des résultats. La récapitulation des valeurs expérimentales nous permet d'évaluer l'influence des différentes impuretés sur le P.T.A. et la résistivité de l'aluminium. La suite du chapitre est réservée aux calculs de la résistivité des corps purs, puis de la résistivité résiduelle des alliages d'aluminium faiblement dilués en métaux de transition de la série 3d. En décrivant le processus de diffusion par les états liés virtuels, nous avons effectué les calculs des déphasages d'ordre deux et de leur dépendance en énergie, ainsi que de l'énergie de résonance E_r et de la largeur Γ du pic, à partir de nos valeurs expérimentales.

Trois annexes nous ont permis d'apporter des compléments tant théoriques qu'expérimentaux à cette étude, et de présenter les listings des programmes de la résistivité des corps purs.

CHAPITRE I

PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE

INTRODUCTION

Les électrons d'un métal sont affectés par l'application de champs extérieurs tels que le champ électrique, le champ magnétique ou un gradient de température. Les phénomènes thermoélectriques provoquent l'apparition simultanée d'un courant électrique et d'un flux de chaleur. Ces processus irréversibles puisqu'ils concernent des systèmes "hors d'équilibre", sont appelés phénomènes de transport.

Dans ce chapitre* nous exposons les propriétés de transport électronique en utilisant la statistique de FERMI-DIRAC. Le mouvement des électrons sera décrit à l'aide de la fonction de distribution $f(\underline{r}, \underline{k}, t)$. Cette fonction, solution de l'équation cinétique de BOLTZMANN, ne pourra être déterminée qu'en faisant l'hypothèse de l'existence d'un temps de relaxation caractérisant la vitesse de retour à l'équilibre du système perturbé. Les coefficients cinétiques introduits dans l'expression de la densité du flux de particules et du flux de chaleur nous permettront de définir et de relier entre elles les grandeurs thermoélectriques telles que les conductibilités électrique et thermique, les coefficients de THOMSON et de PELTIER, la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu. Mais la détermination de ces différentes grandeurs ne pourra être faite qu'en introduisant et en calculant le temps de relaxation des processus en cause. Pour cela, nous emploierons la règle d'or de FERMI qui relie la probabilité de transition d'un électron d'un état \underline{k} dans un état \underline{k}' sur la sphère de FERMI, aux éléments de matrice du potentiel diffusant. Dans le cas des diffuseurs forts tels que les métaux de transition, le modèle des électrons libres ou presque-libres est mal adapté. La diffusion sera traitée en terme de déphasage entre l'onde incidente et l'onde réfléchie par un centre diffuseur. Dans le cadre de la théorie de ZIMAN, il conviendra de remplacer la matrice de diffusion par la matrice t des déphasages pour donner les expressions théoriques des deux grandeurs physiques qui ont été étudiées expérimentalement dans ce travail: la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique absolu.

* Je remercie Monsieur le Professeur BRETONNET de m'avoir permis de consulter ses notes personnelles pour effectuer la rédaction de ce chapitre.

1.1. EQUATION DE BOLTZMANN

Les forces F appliquées à un électron de conduction d'un métal sont de deux types:

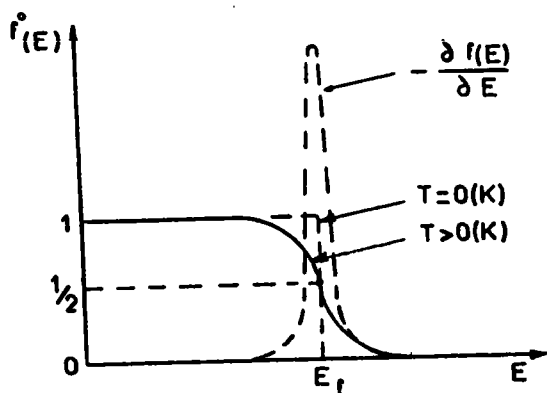
* Les forces extérieures F_e , dues à l'action des champs macroscopiques extérieurs, ont pour effet d'imposer un mouvement directionnel à l'électron.

* Les forces intérieures F_i , produites par les champs microscopiques internes et par tous les défauts du métal, ont une action locale, de courte durée, et qui dépend d'une manière complexe des coordonnées de l'électron. Il s'ensuit une variation brusque de la vitesse et de l'impulsion de la particule, analogue aux effets que provoque un choc en mécanique. C'est pourquoi ce type d'interaction est désigné sous le nom de choc ou de collision. Ce sont ces collisions qui tendent à ramener le système à l'équilibre, alors que le champ extérieur tend à pousser le système "hors d'équilibre".

L'action conjuguée de ces deux forces fait varier le nombre d'électrons ayant un mouvement directionnel imposé par le champ extérieur seul. Pour décrire ce phénomène, connu sous le nom de diffusion, il est nécessaire d'employer des procédés statistiques. Le mouvement des électrons est alors décrit au temps t , à l'aide de la fonction de distribution $f(\underline{r}, \underline{k}, t)$ où \underline{r} est le vecteur position et \underline{k} le vecteur d'onde. Cette fonction est solution de l'équation cinétique de BOLTZMANN.

1.1.1. Fonction de distribution des électrons

La statistique de FERMI-DIRAC s'applique aux électrons, particules de spin demi-entier qui doivent suivre le principe d'exclusion de PAULI. Cela signifie que le nombre d'électrons par niveau discret d'énergie ne peut être que 0 ou 1. Pour un métal en équilibre à 0K, tous les niveaux d'énergie sont remplis jusqu'à l'énergie de FERMI et la fonction de distribution (fig.1) se réduit à une fonction en escalier. La statistique de l'ensemble des électrons de conduction est régie par la fonction de FERMI-DIRAC $f^*(E_k)$



$$f^*(E_k) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E_k - E_c}{k_B T}\right)}} \quad (1.1)$$

où E_c est le potentiel chimique à la température absolue T et k_B la constante de BOLTZMANN.

fig.1: Fonction de FERMI-DIRAC

Lorsque la température augmente, certains électrons situés au voisinage de l'énergie de FERMI acquièrent un complément d'énergie leur permettant de passer à un état d'énergie supérieur. Pour les métaux liquides, le potentiel chimique est voisin de l'énergie de FERMI E_F . Dans la suite de cet exposé nous désignerons indifféremment par μ la valeur de chacune de ces quantités. La fonction $f^0(E_k)$ est symétrique par rapport au point $E = E_F$ et sa dérivée est un pic de DIRAC centré sur ce point (fig.1). La pente de la courbe en ce point, égale à $\left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{E=\mu} = -\frac{1}{4k_B T}$, est d'autant plus grande que la température est basse,

mais, en toute rigueur, le potentiel chimique dépend aussi de la température, de sorte que le point de symétrie de la courbe se déplace légèrement avec T .

En présence d'un champ extérieur, la variation de la fonction de distribution dans l'espace des phases à six dimensions $(\underline{r}, \underline{k})$ s'écrit

$$df(\underline{r}, \underline{k}, t) = \left\{ \frac{\partial f(\underline{r}, \underline{k}, t)}{\partial t} + \frac{\partial f(\underline{r}, \underline{k}, t)}{\partial \underline{r}} \cdot \frac{d\underline{r}}{dt} + \frac{\partial f(\underline{r}, \underline{k}, t)}{\partial \underline{k}} \cdot \frac{d\underline{k}}{dt} \right\} dt \quad (1.2)$$

Dans cette expression, $\frac{d\underline{r}}{dt}$ désigne la vitesse \underline{v} de l'électron et $\frac{d\underline{k}}{dt}$ est relié à F par la dérivée de la quantité de mouvement $\frac{d\underline{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar} F$ (avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ où h est la constante de PLANCK).

En utilisant les notations: $\nabla_{\underline{r}} f = \frac{\partial f(\underline{r}, \underline{k}, t)}{\partial \underline{r}}$; $\nabla_{\underline{k}} f = \frac{\partial f(\underline{r}, \underline{k}, t)}{\partial \underline{k}}$ et $(\underline{x}, \underline{y})$ pour le produit scalaire des vecteurs \underline{x} et \underline{y} , l'équation (1.2) s'écrit

$$\frac{df(\underline{r}, \underline{k}, t)}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + (\nabla_{\underline{r}} f \cdot \underline{v}) + \frac{1}{\hbar} (\nabla_{\underline{k}} f \cdot \underline{F}) \quad (1.3)$$

Mais en vertu du théorème de LIOUVILLE qui stipule que la densité des points de l'espace des phases est uniforme, la dérivée de la fonction de distribution est nulle. L'équation (1.3) devient

$$-\frac{\partial f}{\partial t} = (\nabla_{\underline{r}} f \cdot \underline{v}) + \frac{1}{\hbar} (\nabla_{\underline{k}} f \cdot \underline{F}) \quad (1.4)$$

Pour mieux faire ressortir les différences existant entre les actions exercées par les forces extérieures F_e et les forces d'origine intérieure F_i , il est utile de réécrire l'équation (1.4) en mettant en évidence ces deux types de forces. La variation de la fonction de distribution s'écrit alors sous la forme d'une somme de deux termes. Le premier caractérise les effets des champs extérieurs appliqués à l'électron

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ext.}} = (\underline{v} \cdot \nabla_{\underline{r}} f) + \frac{1}{\hbar} (F_e \cdot \nabla_{\underline{k}} f) \quad (1.5)$$

Le second terme caractérise les effets de champs intérieurs, c'est à dire la variation de f due aux seules collisions:

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = \frac{1}{\hbar} \left(\underline{F}_i \cdot \underline{\nabla}_k f \right) \quad (1.6)$$

La grandeur $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}}$ est appelée intégrale de collision, car elle se présente généralement sous une forme intégral-différentielle.

1.1.2. Intégrale de collision

Sous l'effet des collisions, les électrons passent de l'état $(\underline{r}, \underline{k})$ à l'état $(\underline{r}', \underline{k}')$. Mais l'action des champs locaux est de courte durée et les coordonnées de l'électron ne sont pratiquement pas modifiées. La probabilité de ces transitions peut donc être considérée comme indépendante des coordonnées spatiales de l'électron. Désignons par $P(\underline{k}, \underline{k}')$ la probabilité de ces transitions par unité de temps et exprimons de deux manières différentes la variation du nombre d'états occupés dans le volume d^3k pendant le temps dt . Dans le volume élémentaire d^3k , le nombre d'états permis est $\Omega \frac{d^3k}{8\pi^3}$, où Ω est le volume de l'échantillon. En tenant compte du spin, le nombre d'électrons dans le volume élémentaire est alors $f(\underline{r}, \underline{k}, t) \cdot 2\Omega \frac{d^3k}{8\pi^3}$. La variation de ce nombre due aux collisions pendant le temps dt s'écrit

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} \Omega \frac{d^3k}{4\pi^3} dt \quad (1.7)$$

Considérons d'autre part deux volumes élémentaires d^3k et d^3k' entourant les points k et k' . Les collisions provoquent le passage d'électrons de d^3k dans d^3k' et inversement. Le nombre de ces transitions doit dépendre non seulement de la probabilité de transition par unité de temps $P(\underline{k}, \underline{k}')$, mais aussi du nombre d'électrons $f(\underline{r}, \underline{k}) \cdot 2\Omega \frac{d^3k}{8\pi^3}$ dans les états occupés de d^3k permettant la diffusion,

et du nombre d'états libres $(1-f(\underline{r}, \underline{k}')) \cdot \Omega \frac{d^3k'}{8\pi^3}$ de d^3k' pouvant recevoir deux

électrons. La diminution du nombre d'électrons dans d^3k due aux transitions vers d^3k' s'écrit pendant ce temps dt

$$-\left\{ P(\underline{k}, \underline{k}') f(\underline{r}, \underline{k}) \cdot 2\Omega \frac{d^3k}{8\pi^3} [1-f(\underline{r}, \underline{k}')] \cdot \Omega \frac{d^3k'}{8\pi^3} \right\} dt$$

Dans le même temps, l'augmentation de ce nombre due aux transitions inverses est

$$+ \left\{ P_{(\underline{k}', \underline{k})} f(\underline{r}, \underline{k}') \cdot \Omega \frac{d^3 k'}{8\pi^3} [1 - f(\underline{r}, \underline{k})] - 2\Omega \frac{d^3 k}{8\pi^3} \right\} dt$$

En intégrant la somme des deux équations précédentes à tout le volume V_k (domaine de variation de k) on obtient la variation totale du nombre d'états occupés dans le volume $d^3 k$ pendant le temps dt . En identifiant cette nouvelle expression avec (1.7), l'intégrale de collision prend la forme

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{V_k} \left\{ P_{(\underline{k}', \underline{k})} f(\underline{r}, \underline{k}') [1 - f(\underline{r}, \underline{k})] - P_{(\underline{k}, \underline{k}')} f(\underline{r}, \underline{k}) [1 - f(\underline{r}, \underline{k}')] \right\} d^3 k' \quad (1.8)$$

Cette relation se simplifie si l'on admet que les collisions sont parfaitement élastiques. Dans ce cas, les probabilités des transitions directes et inverses sont égales et (1.8) devient

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{V_k} P_{(\underline{k}, \underline{k}')} [f(\underline{r}, \underline{k}') - f(\underline{r}, \underline{k})] d^3 k' \quad (1.9)$$

En reportant les relations (1.9), (1.6) et (1.5) dans (1.4), la variation de la fonction de distribution s'écrit

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) = - (\underline{v} \cdot \nabla_{\underline{r}} f) - \frac{1}{\hbar} (\underline{F} \cdot \nabla_{\underline{k}} f) + \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{V_k} P_{(\underline{k}, \underline{k}')} [f(\underline{r}, \underline{k}') - f(\underline{r}, \underline{k})] d^3 k' \quad (1.10)$$

L'équation intégral-différentielle (1.10) est appelée équation de BOLTZMANN pour les électrons.

Il est difficile de trouver une solution générale à l'équation de BOLTZMANN, cependant, cette tâche est considérablement allégée lorsqu'on introduit un temps de relaxation des processus en cause.

1.2. TEMPS DE RELAXATION

1.2.1. Description du phénomène de relaxation

Supposons qu'à l'instant $t=0$, l'action du champ extérieur soit supprimée, de sorte que la variation de la fonction de distribution n'est due qu'aux seules collisions. Le système de particules qui se trouvait dans un état hors d'équilibre caractérisé par la fonction de distribution $f(\underline{r}, \underline{k}, 0)$ va revenir, grâce aux collisions, à un état d'équilibre caractérisé par la fonction de FERMI $f^0(\underline{r}, \underline{k})$. L'hypothèse la plus simple que l'on puisse imaginer est de poser qu'à tout instant, la vitesse de rétablissement de l'équilibre est proportionnelle à l'écart $(f(\underline{r}, \underline{k}, t) - f^0(\underline{r}, \underline{k}))$ qui caractérise le déséquilibre subsistant.

En désignant par $\left(-\frac{1}{\tau}\right)$ le coefficient de proportionnalité, cette vitesse s'écrit

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = -\frac{f(\underline{r}, \underline{k}, t) - f^0(\underline{r}, \underline{k})}{\tau} \quad (1.11)$$

La solution de cette équation est

$$f(\underline{r}, \underline{k}, t) - f^0(\underline{r}, \underline{k}) = \left(f(\underline{r}, \underline{k}, 0) - f^0(\underline{r}, \underline{k})\right) e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)} \quad (1.12)$$

Le nombre positif τ caractérise la vitesse à la quelle se rétablit l'équilibre, aussi l'appelle-t-on temps de relaxation. En identifiant les relations (1.9) et (1.11), on peut l'exprimer en fonction de la probabilité de transition

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{V_k} P(k, k') \left(\frac{f(\underline{r}, \underline{k}, t) - f(\underline{r}, \underline{k}', t)}{f(\underline{r}, \underline{k}, t) - f^0(\underline{r}, \underline{k})} \right) d^3k \quad (1.13)$$

1.2.2. Expression de l'équation de BOLTZMANN concernant un état stationnaire

Pour ne pas introduire de transitions interbandes, le champ électrique doit être faible. La fonction de distribution peut alors être décrite à tout instant par une perturbation au premier ordre $f^1(\underline{r}, \underline{k})$ telle que

$$f(\underline{r}, \underline{k}) \approx f^0(\underline{r}, \underline{k}) + f^1(\underline{r}, \underline{k}) \quad (1.14)$$

Pour arriver à une solution de l'équation de BOLTZMANN en régime stationnaire $\left(\frac{\partial f}{\partial t} = 0\right)$, nous devons encore faire une hypothèse: le temps de relaxation caractérise pleinement l'interaction des électrons avec le milieu dans lequel ils se déplacent, aussi bien lors du processus de relaxation que lors de l'action d'un champ extérieur. En utilisant les relations (1.11), (1.13) et (1.14), l'équation de BOLTZMANN (1.10) devient

$$\left\{ \underline{v} \cdot \left(\nabla_r f^0(\underline{r}, \underline{k}) + \nabla_r f^1(\underline{r}, \underline{k}) \right) \right\} + \frac{1}{\hbar} \left\{ \underline{F}_e \cdot \left(\nabla_k f^0(\underline{r}, \underline{k}) + \nabla_k f^1(\underline{r}, \underline{k}) \right) \right\} = -\frac{f^1(\underline{r}, \underline{k})}{\tau} \quad (1.15)$$

Calculons $\nabla_r f^0(\underline{r}, \underline{k})$ et $\nabla_k f^0(\underline{r}, \underline{k})$ à partir de (1.1), en observant que μ et T sont fonction de \underline{r} , alors que E ne dépend que de \underline{k} .

$$\nabla_r f^0(\underline{r}, \underline{k}) = -\frac{\partial f^0}{\partial E} \left(\nabla_r \mu + (E - \mu) \frac{\nabla_r T}{T} \right) \quad \text{et} \quad \nabla_k f^0(\underline{r}, \underline{k}) = \frac{\partial f^0}{\partial E} \cdot \nabla_k E = \frac{\partial f^0}{\partial E} \cdot \hbar \underline{v}$$

Reportons ces expressions dans (1.15) en négligeant les termes du second ordre $\nabla_r f^1(\underline{r}, \underline{k})$ et $\nabla_k f^1(\underline{r}, \underline{k})$

$$-\frac{f^1(\underline{r}, \underline{k})}{\tau} = - \left\{ \underline{v} \cdot \left(\nabla_r \mu + (E - \mu) \frac{\nabla_r T}{T} \right) \right\} \frac{\partial f^0}{\partial E} + \frac{1}{\hbar} \left(\underline{F} \cdot \hbar \underline{v} \right) \cdot \frac{\partial f^0}{\partial E} \quad (1.16)$$

Si l'on suppose que la force extérieure n'est due qu'au champ extérieur $\underline{\xi}$, l'équation (1.16) s'écrit

$$f^1(\underline{r}, \underline{k}) = - \tau \left\{ \underline{v} \cdot \left(e \underline{\xi} - \nabla_r \mu - (E - \mu) \frac{\nabla_r T}{T} \right) \right\} \frac{\partial f^0}{\partial E} \quad (1.17)$$

L'équation (1.17) montre que la variation de la fonction de distribution des électrons d'un métal, peut être provoquée, en absence de champ magnétique, par l'application d'un champ électrique $\underline{\xi}$, ou par un gradient de potentiel chimique $\nabla_r \mu$, ou encore par un gradient de température $\nabla_r T$. La perturbation provoque une circulation dirigée des électrons que l'on peut caractériser, par exemple, par le vecteur densité de courant.

1.3. DENSITES DU COURANT ELECTRIQUE, DU FLUX D'ENERGIE ET DU FLUX DE CHALEUR

1.3.1. Definitions

* Densité du courant électrique

Dans le volume élémentaire d^3k , le nombre dn d'électrons par unité de volume de l'échantillon, à l'instant t , est égal à $f(\underline{r}, \underline{k}) \frac{2 d^3k}{8\pi^3}$. Ces électrons,

animés d'une vitesse $\underline{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\underline{k}}$, créent une densité élémentaire de courant $d\underline{J}$

définie par $d\underline{J} = e \underline{v} \cdot dn = e \underline{v} \cdot f(\underline{r}, \underline{k}) \frac{d^3k}{4\pi^3}$. En intégrant sur tout le volume V_k ,

puis en utilisant la relation (1.14), la densité totale de courant est

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

La première intégrale est nulle, car l'intégrant est une fonction impaire de k . Le sens physique de ce résultat est que, dans un conducteur à l'état d'équilibre thermodynamique, il ne peut circuler aucun courant électrique. On peut donc exprimer la densité de courant par la relation

$$\underline{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int_{V_k} \underline{v} \cdot f^1(\underline{r}, \underline{k}) d^3k \quad (1.18)$$

Mais la densité de courant peut s'exprimer aussi en fonction de l'énergie, car la vitesse en dépend. Cela veut dire qu'un mouvement dirigé d'électrons crée non seulement un courant électrique, mais assure également un transfert d'énergie.

* Densité du flux d'énergie, densité du flux de chaleur

La densité du flux d'énergie \underline{W} , est la quantité d'énergie transférée par unité de temps et par section droite unité. En tenant compte des remarques précédentes, elle s'écrit

$$\underline{W} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_k} E \underline{v} \cdot f^1(\underline{r}, \underline{k}) d^3k \quad (1.19)$$

Pour les métaux liquides, les transitions électroniques se situent au niveau de FERMÍ μ et on préfère, dans ce cas, employer la densité du flux de chaleur \underline{Q} définie par

$$\underline{Q} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_k} (E - \mu) \underline{v} \cdot f^1(\underline{r}, \underline{k}) d^3k \quad (1.20)$$

Cette nouvelle quantité est reliée aux deux précédentes (1.18) et (1.19) par la relation

$$\underline{Q} = \underline{W} - \frac{\mu}{e} \underline{J} \quad (1.20')$$

1.3.2. Densité du flux de chaleur en présence d'un champ électrique:

Les coefficients cinétiques.

Après avoir négligé $\nabla_{\underline{r}} \mu$ et $\nabla_{\underline{r}} T$ et reporté (1.17) dans (1.20), la densité du flux de chaleur s'écrit

$$\underline{Q} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_k} (E - \mu) \cdot \underline{v} \cdot \left\{ -\tau \frac{\partial f^0}{\partial E} (e \underline{\mathcal{E}} \cdot \underline{v}) \right\} d^3k$$

Afin de donner une forme plus explicite à cette expression, décomposons la dans un repère $(0, x, y, z)$ de vecteurs directeurs $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$.

$$\underline{Q} = - \frac{e}{4\pi^3} \int_{V_k} (E - \mu) \cdot \tau \cdot \frac{\partial f^0}{\partial E} \left(v_x \vec{i} + v_y \vec{j} + v_z \vec{k} \right) \cdot \left\{ \left(\mathcal{E}_x \vec{i} + \mathcal{E}_y \vec{j} + \mathcal{E}_z \vec{k} \right) \cdot \left(v_x \vec{i} + v_y \vec{j} + v_z \vec{k} \right) \right\} d^3k$$

En tenant compte des propriétés du produit scalaire, les composantes de \underline{Q} suivant les trois axes sont

$$\underline{Q}_x = - \frac{e}{4\pi^3} \int_{V_k} (E - \mu) \frac{\partial f^0}{\partial E} \tau [v_x \mathcal{E}_x v_x + v_x \mathcal{E}_y v_y + v_x \mathcal{E}_z v_z] \vec{i} d^3k$$

$$\underline{Q}_y = - \frac{e}{4\pi^3} \int_{V_k} (E - \mu) \frac{\partial f^0}{\partial E} \tau [v_y \mathcal{E}_x v_x + v_y \mathcal{E}_y v_y + v_y \mathcal{E}_z v_z] \vec{j} d^3k$$

$$\underline{Q}_z = - \frac{e}{4\pi^3} \int_{V_k} (E - \mu) \frac{\partial f^0}{\partial E} \tau [v_z \mathcal{E}_x v_x + v_z \mathcal{E}_y v_y + v_z \mathcal{E}_z v_z] \vec{k} d^3k$$

Pour simplifier, nous emploierons l'écriture $[Q] = e \bar{K} [\xi]$ où \bar{K} est un tenseur ayant pour composantes

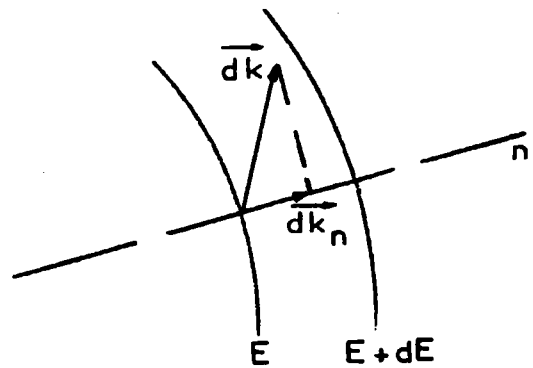
$$K^{ab} = - \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_k} (E-\mu) \frac{\partial f^0}{\partial E} \tau v_a v_b d^3k \quad (1.21)$$

d'où

$$\begin{bmatrix} Q_x \\ Q_y \\ Q_z \end{bmatrix} = e \begin{bmatrix} K^{xx} & K^{xy} & K^{xz} \\ K^{yx} & K^{yy} & K^{zy} \\ K^{zx} & K^{zy} & K^{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \xi_x \\ \xi_y \\ \xi_z \end{bmatrix} \quad (1.22)$$

Nous allons calculer les composantes de ce tenseur en ramenant l'intégrale sur le volume à une intégrale sur l'énergie.

Pour cela, établissons la relation existant entre le volume élémentaire d^3k et l'élément d'énergie dE . Désignons par dk_n la projection du vecteur dk sur la normale à une surface d'égale énergie (fig.2).

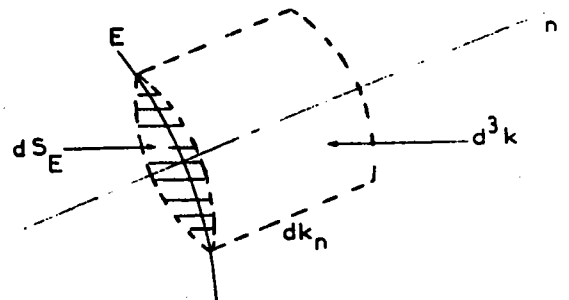


$$dE = \left| \nabla_{\underline{k}} E \right| dk_n = \left| \frac{\hbar^2 \underline{k}}{m} \right| dk_n = \hbar |\underline{v}| dk_n$$

$$d'où \quad dk_n = \frac{dE}{\hbar |\underline{v}|} \quad (1.23)$$

fig.2: Représentation de dk

Le calcul de l'élément de volume est immédiat. Si $dS_{(E)}$ est un élément de la surface d'égale énergie sphérique (fig.3) on a



$$d^3k = dS_{(E)} \frac{dE}{\hbar |\underline{v}|} \quad (1.24)$$

fig.3: Représentation de d^3k

Les composantes du tenseur définies par (1.21), sont maintenant des intégrales sur l'énergie et sur les surfaces d'égale énergie.

$$K_{ab} = - \frac{1}{4\pi^3} \int_E (E-\mu) \frac{\partial f^0}{\partial E} \tau dE \int_{S_{(E)}} \frac{v_a v_b}{\hbar |\underline{v}|} dS_{(E)} \quad (1.25)$$

L'intégrale étendue à la surface peut être réduite à une intégration dans l'angle solide $d\Omega$ puisque $dS_{(E)} = k^2 d\Omega$. Le calcul de cette intégrale se simplifie en se rapportant à un système de coordonnées sphériques (fig.4).

Nous avons alors les relations suivantes

$$\vec{k} \begin{cases} k_x = k \sin \theta \cos \varphi \\ k_y = k \sin \theta \sin \varphi \\ k_z = k \cos \theta \end{cases}$$

$$dS_{(E)} = (k d\theta)(k \sin \theta d\varphi)$$

$$\Rightarrow d\Omega = \frac{dS_{(E)}}{k^2} = \sin \theta d\theta d\varphi$$

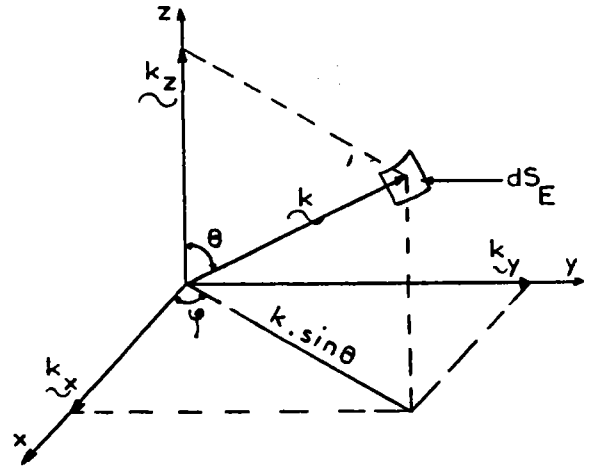


fig.4: Système de coordonnées sphériques

$$d'où \int_{S_{(E)}} \frac{v_a v_b}{\hbar |v|} dS_{(E)} = \int_{S_{(E)}} \frac{\hbar k_a \hbar k_b}{m m} k^2 d\Omega = \frac{k^3}{m} \int_{S_{(E)}} \frac{k_a k_b}{k^2} d\Omega \quad (1.26)$$

Calculons la solution de (1.26) dans deux cas particuliers:

$$* \int_{S_{(E)}} \frac{k_x k_y}{k^2} d\Omega = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} (\sin \varphi \cos \varphi) (\sin \theta \sin \varphi) (\sin \theta d\theta d\varphi) = 0$$

On montre de même qu'on a toujours $\int_{S_{(E)}} \frac{k_a k_b}{k^2} d\Omega = 0$ si $a \neq b$. Ce premier résultat signifie que le tenseur des coefficients cinétiques est diagonal.

$$* \int_{S_{(E)}} \frac{k_x k_x}{k^2} d\Omega = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} (\sin \theta \cos \varphi)^2 (\sin \theta d\theta d\varphi) = \frac{4\pi}{3} = \int_{S_{(E)}} \frac{k_x k_y}{k^2} d\Omega = \int_{S_{(E)}} \frac{k_z k_z}{k^2} d\Omega$$

Ce second résultat montre que le tenseur des coefficients cinétiques est un scalaire que nous noterons K_1 . La relation (1.22) devient: $\underline{Q} = e K_1 \underline{\xi}$

En généralisant cette démonstration lorsque le métal liquide est soumis à la fois à un champ électrique, à un gradient de potentiel chimique et à un gradient de température, on montre que le tenseur des coefficients cinétiques est toujours un scalaire. Dans la suite de cet exposé, nous désignerons par K_n les quantités, appelées coefficients cinétiques, définies par

$$K_n = \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_k} (E - \mu)^n \tau \left(- \frac{\partial f^0}{\partial E} \right) v_a v_b d^3k \quad (1.27)$$

1.3.3. Expression des densités du courant électrique et du flux de chaleur

La densité de courant et de flux de chaleur prennent une forme plus simple lorsqu'on les exprime en fonction des coefficients cinétiques. En injectant la relation (1.17) dans (1.18) et dans (1.20), puis en utilisant (1.27), on trouve

$$\underline{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int_{V_k} \tau \left(- \frac{\partial f^*}{\partial E} \right) \underline{v} \cdot \{ (e\underline{\xi} - \nabla\mu) \cdot \underline{v} \} d^3k - \frac{e}{4\pi^3} \int_{V_k} (E-\mu) \cdot \tau \cdot \left(- \frac{\partial f^*}{\partial E} \right) \cdot \underline{v} \cdot \left(\frac{\nabla T}{T} \cdot \underline{v} \right) d^3k$$

$$\underline{J} = eK_0(e\underline{\xi} - \nabla\mu) - eK_1 \frac{\nabla T}{T} \quad (1.28)$$

$$\underline{Q} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_k} \tau \cdot (E-\mu) \left(- \frac{\partial f^*}{\partial E} \right) \underline{v} \cdot \{ (e\underline{\xi} - \nabla\mu) \cdot \underline{v} \} d^3k - \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_k} \tau \cdot (E-\mu)^2 \left(- \frac{\partial f^*}{\partial E} \right) \underline{v} \cdot \left(\frac{\nabla T}{T} \cdot \underline{v} \right) d^3k$$

$$\underline{Q} = K_1(e\underline{\xi} - \nabla\mu) - K_2 \frac{\nabla T}{T} \quad (1.29)$$

Les équations (1.28) et (1.29) ont bien la forme des relations d'ONSAGER (1931) obtenues par la thermodynamique des phénomènes irréversibles. Dans cette théorie, basée sur le couplage des flux et des forces généralisées (\underline{Q} , $-T^{-2}\nabla T$) et (\underline{J}_n , $-\frac{1}{T}\nabla U$), les équations phénoménologiques s'écrivent (dans le cas où on ne s'écarte pas trop de l'équilibre)

$$\underline{J}_n = -L_{11} \frac{\nabla U}{T} - L_{12} \frac{\nabla T}{T^2} \quad (1.30)$$

$$\underline{Q} = -L_{21} \frac{\nabla U}{T} - L_{22} \frac{\nabla T}{T^2} \quad (1.31)$$

où J_n est le nombre d'électrons par unité de volume ($\underline{J} = e\underline{J}_n$), et U désigne le potentiel généralisé: c'est la somme du potentiel chimique E_c (ou μ) et de l'énergie potentielle eV d'un électron de charge $e = -|e|$ dans le potentiel électrostatique V .

$$U = \mu + eV \Rightarrow \nabla U = \nabla\mu + e\nabla V \quad \text{or } \underline{\xi} = -\nabla V \implies \nabla U = \nabla\mu - e\underline{\xi} = -(e\underline{\xi} - \nabla\mu)$$

ONSAGER a montré que les coefficients phénoménologiques croisés L_{12} et L_{21} sont égaux. Vérifions que nous obtenons le même résultat en réécrivant (1.28) et (1.29) puis en identifiant avec les relations (1.30) et (1.31).

$$\left. \begin{aligned} \underline{J}_n = \frac{\underline{J}}{e} &= -K_0 T \frac{\nabla U}{T} - K_1 T \frac{\nabla T}{T^2} = -L_{11} \frac{\nabla U}{T} - L_{12} \frac{\nabla T}{T^2} \\ \underline{Q} &= -K_1 T \frac{\nabla U}{T} - K_2 T \frac{\nabla T}{T^2} = -L_{21} \frac{\nabla U}{T} - L_{22} \frac{\nabla T}{T^2} \end{aligned} \right\} \text{d'où } L_{12} = L_{21} = K_1 T$$

1.4. EXPRESSION DES PRINCIPALES GRANDEURS THERMOELECTRIQUES

1.4.1. Conductibilités thermique et électrique

* Conductibilité thermique

Si on soumet un conducteur homogène à un gradient de température ∇T , il s'établit un flux d'énergie \underline{W} dirigé en sens contraire de celui du gradient de température, qui tend à rétablir l'équilibre thermique. Le coefficient de proportionnalité χ est appelé coefficient de conductibilité thermique.

$$\underline{W} = -\chi \nabla T \quad (1.32)$$

A courant nul, le flux d'énergie est égal au flux de chaleur, et l'expression (1.28) s'écrit $e\underline{\xi} - \nabla\mu = \frac{K_1}{K_0} \frac{\nabla T}{T}$. En injectant cette nouvelle relation dans

(1.29) et en identifiant avec (1.32), on trouve

$$\underline{W} = \underline{Q} = \frac{K_1^2}{K_0} \frac{\nabla T}{T} - K_2 \frac{\nabla T}{T} = -\chi \nabla T \quad \text{d'où} \quad \chi = \frac{-K_1^2 + K_0 K_2}{K_0 T} \quad (1.33)$$

* Conductibilité électrique

Si on applique un champ extérieur $\underline{\xi}$, à un conducteur homogène maintenu à température constante, les électrons libres du métal, soumis à la force électrique $e\underline{\xi}$, sont animés d'un mouvement directionnel. La densité du courant ainsi créée, est proportionnelle à l'intensité du champ électrique. Le coefficient de proportionnalité est appelé coefficient de conductibilité électrique σ . Si $\nabla\mu = \nabla T = 0$, (1.28) devient $\underline{J} = e^2 K_0 \underline{\xi} = \sigma \underline{\xi}$, d'où

$$\sigma = e^2 K_0 \quad (1.34)$$

Expérimentalement, la conductibilité thermique est difficile à mesurer. Il est préférable de mesurer la conductibilité électrique et d'en déduire le coefficient de conductibilité thermique en employant la loi de WIEDMANN-FRANTZ : $\chi = L\sigma T$. L désigne le coefficient de LORENZ et il s'exprime en fonction des

coefficients cinétiques par la relation
$$L = \frac{K_0 K_2 - K_1^2}{e^2 K_0^2 T^2}$$

1.4.2. Effets thermoélectriques

* Pouvoir thermoélectrique absolu

A courant nul ($\underline{J} = 0$), le champ électrique qui apparaît dans un métal homogène ($\nabla_r \mu = 0$), soumis à un gradient de température, est proportionnel à ce gradient de température. Le coefficient de proportionnalité S est appelé pouvoir thermoélectrique absolu. L'équation (1.28) s'écrit

$$S = \frac{\underline{\xi}}{\nabla_r T} = \frac{K_1}{e K_0 T} \quad (1.35)$$

* Effet PELTIER

Le passage d'un courant électrique de densité \underline{J} dans un conducteur homogène ($\nabla_r \mu = \underline{0}$), maintenu à température constante ($\nabla_r T = \underline{0}$), provoque un dégagement ou une absorption de chaleur proportionnelle à la densité de courant. Le coefficient de proportionnalité Π , appelé coefficient de PELTIER est fourni par les équations (1.28) et (1.29)

$$\Pi = \frac{\underline{Q}}{\underline{J}} = \frac{K_1}{eK_0} \quad (1.35)$$

En exprimant le coefficient de PELTIER en fonction du pouvoir thermoélectrique absolu, on obtient la première relation de KELVIN $\Pi = T S$ (1.36')

* Effet THOMSON

Pour déterminer le coefficient de THOMSON, nous devons établir le bilan énergétique au sein d'un conducteur non homogène ($\nabla_r \mu \neq \underline{0}$), soumis à un gradient de température ($\nabla_r T \neq \underline{0}$), mais en absence de champ extérieur ($\underline{\xi} = \underline{0}$). A cause de son hétérogénéité et du gradient de température, le conducteur est parcouru par un courant \underline{J} . Ecrivons les relations (1.28) et (1.29) sous une forme plus transparente à l'aide des relations (1.33), (1.34) et (1.36).

$$\underline{J} = -eK_0 \nabla_r \mu - eK_1 \frac{\nabla_r T}{T} = -\frac{\sigma}{e} \Delta \mu - S \sigma \nabla_r T \quad (1.37)$$

$$\underline{Q} = -K_1 \Delta \mu - K_2 \frac{\nabla_r T}{T} = -K_1 \Delta \mu - \left(\chi + \frac{K_1^2}{K_0 T} \right) \nabla_r T = ST \underline{J} - \chi \nabla_r T \quad (1.38)$$

La densité du flux d'énergie s'écrit d'après (1.20'): $\underline{\nabla W} = \underline{\nabla Q} + \nabla \left(\frac{\mu}{e} \underline{J} \right)$, puis en explicitant \underline{Q} au moyen de la relation (1.38), nous obtenons

$$\underline{\nabla W} = \underline{\nabla}(ST \underline{J}) - \underline{\nabla}(\chi \nabla_r T) + \nabla \left(\frac{\mu}{e} \underline{J} \right) \quad (1.39)$$

Mais comme les charges se conservent à l'intérieur du métal, la divergence de la densité de courant est nulle et la relation (1.39) devient

$$\underline{\nabla W} = \underline{J} \left\{ S \nabla_r T + \nabla \left(\frac{\mu}{e} \right) \right\} - \underline{\nabla}(\chi \nabla_r T) + T \underline{J} \nabla S$$

En introduisant dans le premier terme du second membre de cette expression la relation (1.37), nous avons alors

$$\underline{J} \left\{ S \nabla_r T + \nabla \left(\frac{\mu}{e} \right) \right\} = -\frac{J^2}{\sigma}$$

De plus, en transformant ∇S , le troisième terme s'écrit aussi

$$\underline{TJ} \cdot \underline{\nabla S} = T \frac{\partial S}{\partial T} \underline{J} \cdot \underline{\nabla T}$$

En tenant compte de ces développements, le bilan énergétique prend la forme

$$\underline{\nabla W} = - \frac{J^2}{\sigma} - \underline{\nabla}(\chi \underline{\nabla T}) + T \frac{\partial S}{\partial T} \underline{J} \cdot \underline{\nabla T} \quad (1.40)$$

En plus de l'effet Joule, correspondant au premier terme de (1.40), et de la conductibilité thermique, correspondant au deuxième terme, il apparaît une contribution énergétique, appelée chaleur de THOMSON, proportionnelle à la densité de courant et au gradient de température. Le coefficient de proportionnalité h est le coefficient de THOMSON : $h = T \frac{\partial S}{\partial T}$ (1.41)

Cette expression est la deuxième relation de KELVIN.

Les relations de KELVIN (1.36') et (1.41) montrent qu'il suffit de connaître l'un des coefficients S , Π ou h en fonction de la température, pour déterminer les deux autres. C'est pourquoi nous avons choisi de mesurer le pouvoir thermoélectrique absolu qui est une grandeur facilement accessible par l'expérience.

1.4.3. Relation entre le pouvoir thermoélectrique absolu et la résistivité

Pour établir une relation entre le pouvoir thermoélectrique $S = \frac{K_1}{eK_0T}$ et

la résistivité $\rho = \frac{1}{e^2 K_0}$, nous devons exprimer K_1 en fonction de K_0 . Les calculs

faits au paragraphe (1.3.2) permettent d'écrire K_n sous la forme

$$K_n = \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_k} (E - \mu)^n \tau \left(- \frac{\partial f^*}{\partial E} \right) v_a v_b d^3k = \frac{1}{4\pi^3} \int_E (E - \mu)^n \tau \left(- \frac{\partial f^*}{\partial E} \right) \left(\frac{k^3}{m} \cdot \frac{4\pi}{3} \right) dE \quad (1.42)$$

Mais k est une fonction de l'énergie. Si on considère un gaz d'électrons libres,

l'énergie s'écrit $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Pour les métaux tels que les métaux de transition,

on ne peut plus considérer les électrons comme "libres"; mais l'énergie conserve la même forme si on remplace la masse m par une masse effective m^* qui caractérise en quelque sorte le comportement des électrons du métal réel par

rapport au modèle des électrons libres. Introduisons alors $k^3 = \left(\frac{2m^*E}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ dans la

relation (1.42).

$$K_n = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\mu}^{\infty} (E-\mu)^n \tau \left(-\frac{\partial f^*}{\partial E} \right) \cdot \frac{4\pi}{3m^*} \cdot \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{3}{2}} dE \quad (1.43)$$

Lorsque le métal est isotrope, τ est constant et le calcul de K_n fait appel à la théorie des métaux lorsque $\frac{k_B T}{\mu} \ll 1$, ce qui est le cas pour les métaux liquides.

Comme nous l'avons montré au paragraphe (1.1.1), $\left(-\frac{\partial f^*}{\partial E} \right)$ est une distribution de DIRAC lorsque la température tend vers 0 K. Les coefficients K_n se présentent donc sous la forme d'une intégrale de FERMI-DIRAC.

$$K_n = \int Q_{(E)} \left(-\frac{\partial f^*}{\partial E} \right) dE = Q_{(\mu)} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{\partial^2 Q_{(E)}}{\partial E^2} \right)_{E=\mu} + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \left(\frac{\partial^4 Q_{(E)}}{\partial E^4} \right)_{E=\mu} + \dots$$

K_1 et K_0 s'écrivent alors

$$K_1 = \frac{1}{4\pi^3} \cdot \frac{4\pi}{3m^*} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \tau \int (E-\mu) E^{\frac{3}{2}} \left(-\frac{\partial f^*}{\partial E} \right) dE = \frac{4}{3} \int (E-\mu) E^{\frac{3}{2}} \left(-\frac{\partial f^*}{\partial E} \right) dE$$

$$\frac{K_1}{\frac{4}{3}} = \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \cdot 3E^{\frac{1}{2}} \Big|_{\mu} + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \cdot \left(-\frac{3}{2} \right) E^{-\frac{3}{2}} \Big|_{\mu} + \dots \quad (1.44)$$

$$\frac{K_0}{\frac{4}{3}} = \int E^{\frac{3}{2}} \left(-\frac{\partial f^*}{\partial E} \right) dE = E^{\frac{3}{2}} \Big|_{\mu} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{3}{4} \right) E^{-\frac{1}{2}} \Big|_{\mu} + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \cdot \frac{9}{16} E^{-\frac{5}{2}} \Big|_{\mu} + \dots$$

$$d'où \quad \frac{1}{\frac{4}{3}} \frac{\partial K_0}{\partial E} \Big|_{E=\mu} = \frac{3}{2} \mu^{\frac{1}{2}} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(-\frac{3}{8} \right) \mu^{-\frac{3}{2}} + \dots \quad (1.45)$$

En combinant les relations (1.44) et (1.45), nous aboutirons à la relation cherchée entre K_1 et K_0

$$\frac{K_1}{\frac{4}{3}} = \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \cdot \frac{1}{\frac{4}{3}} \frac{\partial K_0}{\partial E} \Big|_{E=\mu} - \frac{\pi^4}{120} (k_B T)^4 \mu^{-\frac{3}{2}} + \dots$$

En reportant cette expression dans celle du pouvoir thermoélectrique (relation 1.35) on obtient

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \cdot \frac{1}{K_0} \cdot \frac{\partial K_0}{\partial E} \Bigg|_{E=\mu} + \frac{\frac{1}{2} \pi^4 (k_B T)^4}{e K_0 T} \left(-\frac{1}{120} \right) \mu^{-\frac{3}{2}} + \dots \quad (1.46)$$

Compte tenu que $\sigma = e^2 K_0$, S s'écrit en première approximation

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \cdot \frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \Bigg|_{E=\mu} = - \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \cdot \frac{\partial \ln \rho}{\partial E} \Bigg|_{E=\mu} \quad (1.47)$$

Pour évaluer la précision de cette approximation, calculons le terme du premier ordre dans le cas du cuivre à 800K. A cette température, son P.T.A. est $S_{exp.} \approx 15 \mu V/K$. L'énergie de FERMI est fournie par l'expression $\mu = k_B T_F$ et la température de FERMI est de l'ordre de $T_F = 80000 K$. Le terme négligé est donc

$$\Delta S \approx \frac{\frac{1}{2} \pi^4 (k_B T)^4}{e K_0 T} \left(-\frac{1}{120} \right) \mu^{-\frac{3}{2}}$$

En tenant compte des approximations $\frac{1}{K_0} \approx \mu^{-\frac{3}{2}}$ et $\frac{1}{K_0} \cdot \frac{\partial K_0}{\partial E} \Bigg|_{\mu} \approx \frac{3}{2} \mu^{-1}$

$$\frac{\Delta S}{S} \approx \pi^2 (k_B T)^2 \left(-\frac{1}{60} \right) \mu^{-2} \quad \text{soit} \quad \frac{\Delta S}{S} \approx \pi^2 \left(-\frac{1}{60} \right) \left(\frac{k_B T}{k_B T_F} \right)^2 \approx -4,2 \cdot 10^{-5}$$

On commet donc une erreur de 0,004% en négligeant le deuxième terme de S, ce qui est négligeable compte tenu de l'erreur expérimentale qui est de l'ordre de 2%. Cette erreur est multipliée par un facteur de 10^{-4} si on néglige le troisième terme et ainsi de suite. Notre approximation pour S dans l'expression (1.47) se trouve donc tout à fait justifiée.

Pour déterminer S, il faut tout d'abord calculer ρ par l'intermédiaire de K_0 , donc du temps de relaxation.

1.5. CALCUL DU TEMPS DE RELAXATION

1.5.1. Expression de la résistivité en fonction du temps de relaxation

La résistivité est inversement proportionnelle au coefficient cinétique K_0 qui lui même est fonction du temps de relaxation. Un moyen simple pour obtenir directement la résistivité en fonction du temps de relaxation, consiste à exprimer le nombre total n d'électrons de conduction de l'échantillon au moyen de la densité d'états d'énergie $N_{(E)}$. Entre les énergies E et $(E+dE)$ se trouvent $N_{(E)} dE$ niveaux d'énergie distincts et le nombre d'électrons (parmi les n) qui se trouvent dans cette tranche d'énergie est $2f_{(E)} N_{(E)}$ où $f_{(E)}$ est la fonction de distribution des électrons (relation 1.1). Le coefficient 2 provient du fait que chaque niveau d'énergie peut être occupé par deux électrons de spin opposé.

Le nombre total d'électrons de conduction, qui est $n = 2 \int_0^{\infty} f_{(E)} N_{(E)} dE$, s'écrit encore à OK $n = 2 \int_0^{\mu} N_{(E)} dE$. Avec la densité d'états d'énergie des électrons

"presque-libres" $N_{(E)} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$, le nombre total d'électrons de conduction

$$\text{est } n = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2} \mu^{\frac{3}{2}} \quad (1.48)$$

Par ailleurs, le coefficient K_0 peut s'exprimer en fonction de n . En effet, si on assimile la fonction $\left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right)$ à une distribution de DIRAC $\delta(\mu)$, K_0 s'écrit

$$K_0 = \frac{\tau}{4\pi^3} \int \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \frac{4\pi}{3m^*} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE = \frac{\tau}{3\pi^2 m^*} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2} \mu^{\frac{1}{2}} \implies K_0 = \frac{\tau n}{m^*}$$

En reportant dans (1.34) on arrive à la forme bien connue de la résistivité

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2} \frac{1}{\tau} \quad (1.49)$$

Pour calculer la conductibilité, il faut maintenant évaluer le temps de relaxation au niveau de FERMI.

1.5.2. Calcul du temps de relaxation

L'introduction d'un temps de relaxation unique, ne dépendant que de l'énergie, est pleinement justifiée lorsque les collisions sont essentiellement élastiques. Dans ce cas les probabilités des transitions directes et inverses sont égales. Pour un conducteur isotrope, le temps de relaxation (rel. 1.13) est

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{\mathbf{v}_k} P_{(\underline{k}, \underline{k}')} \left(1 - \frac{f_{(k')} - f^0}{f_{(k)} - f^0} \right) d^3k = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{\mathbf{v}_k} P_{(\underline{k}, \underline{k}')} \left(1 - \frac{f^1_{(k')}}{f^1_{(k)}} \right) d^3k$$

Pour calculer le temps de relaxation, supposons que l'échantillon est soumis à un champ électrique $\underline{\mathcal{E}}$, dirigé suivant la direction Ox. Par ailleurs, choisissons le vecteur \underline{k} dans le plan (0, x, z) faisant un angle α avec Oz et le vecteur \underline{k}' faisant un angle θ avec \underline{k} , comme indiqué sur la figure 5.

$$\text{En utilisant la relation (1.17): } f^1_{(k)} = \tau_k \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \underline{v} \cdot e \underline{\mathcal{E}} = \tau_k \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) v_{x(k)} e \mathcal{E}_x$$

On peut écrire le temps de relaxation sous la forme

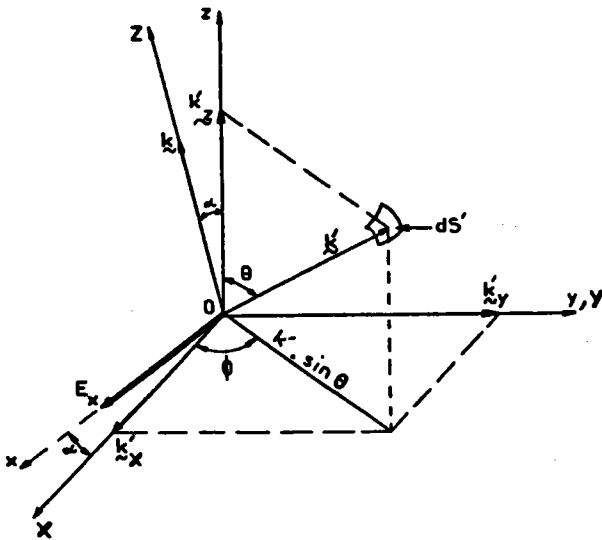
$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{V_k} P(\underline{k}, \underline{k}') \left(1 - \frac{\tau_{k'} \left(-\frac{\partial f^*}{\partial E} \right) v_{x(k')} e \mathcal{E}_x}{\tau_k \left(-\frac{\partial f^*}{\partial E} \right) v_{x(k)} e \mathcal{E}_x} \right) d^3 k' = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{V_k} P(\underline{k}, \underline{k}') \left(1 - \frac{\tau_{k'} v_{x(k')}}{\tau_k v_{x(k)}} \right) d^3 k' \quad (1.50)$$

Cette expression se simplifie encore, car dans un métal liquide, les surfaces d'égale énergie sont sphériques et les transitions n'affectent que les électrons situés au voisinage du niveau de FERMI. On a alors

$$|\underline{k}| = |\underline{k}'| = |\underline{k}_F| \quad \text{et} \quad \frac{v_{x(k')}}{v_{x(k)}} = \frac{\left(\hbar \frac{k'_x}{m^*} \right)}{\left(\hbar \frac{k_x}{m^*} \right)} = \frac{k'_x}{k_x}$$

Pour un métal isotrope, le temps de relaxation τ est unique et la relation (1.50) devient

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{V_k} P(\underline{k}, \underline{k}') \left(1 - \frac{k'_x}{k_x} \right) d^3 k' \quad (1.51)$$



En coordonnées polaires (fig.5)

$$k_x = k \sin \alpha$$

$$\underline{k}' = k \cos \theta \underline{z} + k' \sin \theta (\cos \varphi \underline{x} + \sin \varphi \underline{y})$$

$$k'_x = k \cos \theta \sin \alpha + k' \sin \theta \cos \varphi \cos \alpha$$

$$dS' = (k \, d\theta)(k \sin \theta \, d\varphi)$$

fig.5: Représentation de dS'

Après le changement de variable $\int_{V_k} d^3 k = \int_S dS' \int dk'$, le temps de relaxation est

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

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} P_{(\underline{k}, \underline{k}')} (1 - \cos\theta) \sin\theta k'^2 d\theta d\varphi dk'$$

or $\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$

$$- \frac{\Omega}{8\pi^3} \int \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} P_{(\underline{k}, \underline{k}')} k'^2 \sin^2\theta \cot\alpha \sin\varphi d\theta d\varphi dk'$$

or $\int_0^{2\pi} \sin\varphi d\varphi = 0$

d'où

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi \frac{\Omega}{8\pi^3} \int \int_{\theta=0}^{\pi} P_{(\underline{k}, \underline{k}')} (1 - \cos\theta) \sin\theta d\theta k'^2 dk' \quad (1.52)$$

Lorsque le métal est soumis à la fois : à un champ électrique $\underline{\xi}$, à un gradient de température ∇T et à un gradient de potentiel chimique $\nabla \mu$, on peut montrer que le temps de relaxation τ se met encore sous la forme de (1.51) et que la relation (1.52) est générale.

Pour déterminer complètement le temps de relaxation, il faut maintenant expliciter la probabilité de transition. Celle-ci est fournie par la règle d'or de FERMI qui découle de la théorie des transitions quantiques.

$$P_{(\underline{k}, \underline{k}')} = \frac{2}{\hbar^2} |\langle \underline{k}' | W | \underline{k} \rangle|^2 \frac{\sin \Delta\omega t}{\Delta\omega t} \quad (1.53)$$

avec $\Delta\omega = \frac{E_{\underline{k}'} - E_{\underline{k}}}{\hbar}$ et où $\langle \underline{k}' | W | \underline{k} \rangle$ représente les éléments de matrice du potentiel perturbateur W . Mais pour des intervalles de temps suffisamment grands, $\frac{\sin \omega t}{\omega t} \approx \pi \delta(\Delta\omega)$, de sorte que la probabilité de transition devient

$$P_{(\underline{k}, \underline{k}')} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \underline{k}' | W | \underline{k} \rangle|^2 \delta(E_{\underline{k}'} - E_{\underline{k}}) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \underline{k}' | W | \underline{k} \rangle|^2 \frac{2m^*}{\hbar^2} \delta(k^2 - k'^2) \quad (1.54)$$

Comme dans le paragraphe 1.4.3., nous avons utilisé la masse effective m^* . Si l'on introduit, d'autre part, la variable d'intégration (k'^2) dans (1.52), le temps de relaxation est donné par la relation

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega}{4\pi^2} \int \int \frac{2\pi \cdot 2m^*}{\hbar \cdot \hbar^2} |\langle \underline{k}' | W | \underline{k} \rangle|^2 \delta(k^2 - k'^2) \cdot (1 - \cos\theta) \sin\theta d\theta k'^2 \cdot \frac{d(k'^2)}{2k'}$$

Il se trouve que les transitions ne sont possibles qu'entre états $|\underline{k}|$ et $|\underline{k}'|$ extrêmement proches. Etant donné que les électrons diffusés sont essentiellement ceux qui sont situés au voisinage de la surface de FERMI, nous pouvons poser, au moment de l'intégration, $|\underline{k}| = |\underline{k}'| = |\underline{k}_F|$, d'où

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega m^*}{2\pi \hbar^3} k_F \int (|\langle \underline{k}' | W | \underline{k} \rangle|^2 (1 - \cos\theta) \sin\theta d\theta \quad (1.55)$$

Lorsque les transitions sont parfaitement élastiques, la probabilité de transition dépend seulement de l'angle de diffusion θ entre \underline{k} et \underline{k}' et il est plus intéressant d'exprimer le temps de relaxation en fonction du vecteur de diffusion \underline{q} (fig.6).

$$|\underline{k}| = |\underline{k}'| = |\underline{k}_F|$$

$$|\underline{q}| = |\underline{k}' - \underline{k}| = 2 |\underline{k}_F| \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

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

$$\left(\frac{q}{2k_F}\right) d\left(\frac{q}{2k_F}\right) = \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) d\theta = \frac{1}{4} \sin\theta d\theta$$

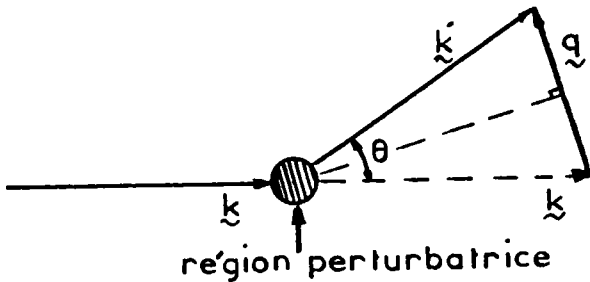


fig.6: Représentation du phénomène de diffusion.

En remarquant que $(1 - \cos\theta)\sin\theta d\theta = 8 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)$, l'expression (1.55) du temps de relaxation devient

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4\Omega m^* k_F}{\pi \hbar^3} \int_0^1 |\langle \underline{k}' | W | \underline{k} \rangle|^2 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad (1.56)$$

1.6. ELEMENTS DE MATRICE DU POTENTIEL DIFFUSANT

L'interaction électron-ion est caractérisée par un potentiel coulombien infini au voisinage immédiat de l'ion, ce qui exclut un traitement du problème en perturbation. Pourtant, en déterminant, pour différents métaux liquides, le rapport entre la valeur expérimentale et la valeur calculée du coefficient de HALL des électrons libres, on a constaté que ce rapport est relativement constant et voisin de 1. Il paraît donc raisonnable d'assimiler un métal liquide à un gaz d'électrons "presque libres". Cette contradiction apparente entre le comportement réel et le comportement "théorique" d'un électron de conduction au voisinage d'un ion, est levée grâce à l'introduction des pseudopotentiels par PHILLIPS et KLEINMANN (1959).

1.6.1. Méthode des pseudopotentiels

Nous nous proposons de déterminer les valeurs propres, c'est-à-dire l'énergie E_k , de l'équation de SCHRÖDINGER à un électron

$$\hat{H} \psi_k = E_k \psi_k \quad (1.57)$$

Dans l'équation (1.57), l'hamiltonien \hat{H} est la somme des opérateurs énergie cinétique T et énergie potentielle U de l'électron de conduction. La fonction d'onde ψ_k est inconnue, mais on sait qu'entre les ions elle ressemble à une fonction d'électron libre, tandis qu'au voisinage de l'ion elle ressemble à une fonction d'onde atomique d'électron du coeur. Un développement d'une telle fonction d'onde sur la base des ondes planes convient mal à sa représentation, la convergence d'un tel développement est lente, et on l'accélère en utilisant la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W). On utilise alors une "pseudo-fonction d'onde χ_k " constituée d'une onde plane à laquelle on retranche une combinaison linéaire de fonctions d'onde des états internes, les coefficients étant obtenus par la condition d'orthogonalisation avec les fonctions d'ondes des états de coeur. De ce fait, on ajoute au potentiel réel un potentiel répulsif rendant le potentiel total W plus faible. Le "pseudo-potentiel" qui en résulte convient à l'emploi de la théorie des perturbations. Nous aboutissons alors à une nouvelle équation de SCHRÖDINGER qui a les mêmes valeurs propres que l'équation (1.57) à condition de remplacer la fonction d'onde ψ_k par la "pseudo-fonction d'onde χ_k " solution de

$$(T + W) \chi_k = E_k \chi_k \quad (1.58)$$

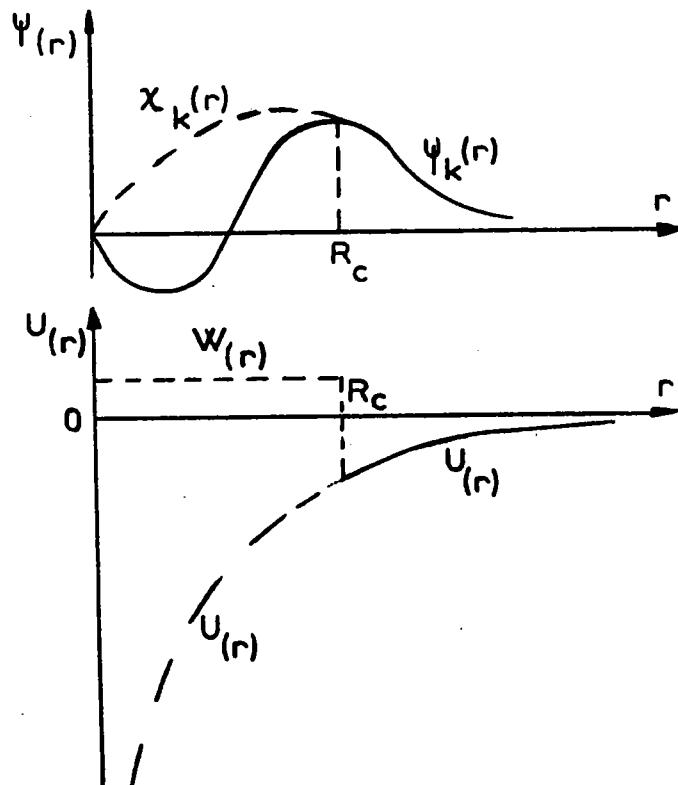


fig.7: Représentation, centrée sur un site atomique, de la fonction d'onde et de la pseudofonction d'onde radiale, puis du potentiel réel et du pseudo-potentiel, de part et d'autre du rayon de coeur R_c .

Cette méthode présente l'avantage de permettre une interprétation physique. si l'on introduit le concept des pseudo-atomes (ZIMAN-1961). Le pseudo-atome est constitué par un ion, comportant le noyau et les électrons de coeur qui y sont fortement liés, entourés d'un écran d'électrons libres, l'ensemble étant contenu dans une sphère excluant tout autre ion. Le potentiel que ressent un électron de conduction, lorsqu'il est au voisinage d'un ion que l'on supposera ponctuel, se compose

- 1) du potentiel coulombien de l'ion de valence Z: $-Z \frac{e^2}{r}$
- 2) du potentiel répulsif dû aux électrons de coeur de l'ion et qui est une conséquence du principe de PAULI. La forme analytique d'un tel potentiel peut varier. Par exemple, HARRISON (1966) suggère qu'il soit proportionnel à un pic de DIRAC $\beta\delta(r)$.
- 3) du potentiel additionnel dû aux autres électrons de conduction répartis autour de l'ion et qui constituent un écran.

Les deux premières contributions fournissent le modèle de "potentiel nu" ou "non écranté" w_0 , par rapport au modèle de potentiel "écranté" qui inclut également la troisième contribution.

1.6.2. Factorisation des éléments de matrice

Il s'agit maintenant de relier le pseudopotentiel aux éléments de matrice nécessaires au calcul de E_k et de χ_k par la théorie des perturbations. Les ions étant localisés aux points R_α dans une configuration donnée de l'échantillon de volume Ω_k . On peut facilement admettre que le potentiel total $w(r)$ est la somme, sur les pseudo-atomes, des potentiels élémentaires $w(r)$

$$w(\underline{r}) = \sum_{\alpha} w(\underline{r} - \underline{R}_{\alpha}) \quad (1.59)$$

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

$$\langle \underline{k} + \underline{q} | w | \underline{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int e^{-i(\underline{k} + \underline{q}) \cdot \underline{r}} \sum_{\alpha} (|\underline{r} - \underline{R}_{\alpha}|) e^{i \underline{k} \cdot \underline{r}} d^3 r \quad (1.60)$$

soit

$$\langle \underline{k} + \underline{q} | w | \underline{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{\alpha} e^{-i \underline{q} \cdot \underline{R}_{\alpha}} \int e^{-i \underline{q} \cdot \underline{x}} w(|\underline{x}|) d^3 x \quad (1.61)$$

Dans cette dernière équation, nous avons remplacé $\underline{r} - \underline{R}_{\alpha}$, par la variable muette \underline{x} , et l'intégrale est prise sur tout le volume de l'échantillon qui contient N ions. Mais nous pouvons remplacer aussi \underline{x} par \underline{r} car $d\underline{x} = d\underline{r}$. L'équation (1.61) s'écrit

$$\langle \underline{k} + \underline{q} | w | \underline{k} \rangle = \left(\frac{1}{N} \sum_{\alpha} e^{-i \underline{q} \cdot \underline{R}_{\alpha}} \right) \left(\frac{N}{\Omega} \int e^{-i(\underline{k} + \underline{q}) \cdot \underline{r}} w(r) e^{i \underline{k} \cdot \underline{r}} d^3 r \right) \quad (1.62)$$

Dans cette nouvelle expression, l'élément de matrice s'écrit sous la forme d'un produit de deux termes.

* Le premier, appelé facteur de structure $S(q) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} e^{-i \underline{q} \cdot \underline{R}_{\alpha}}$, ne dépend que de la position des ions.

* Le second: $w(q) = \frac{N}{\Omega} \int e^{-i \underline{q} \cdot \underline{r}} w(\underline{r}) d^3 r$, appelé facteur de forme, est indépendant de la position individuelle des ions. C'est la transformée de FOURIER du potentiel dû à un ion.

En fait, dans la théorie des métaux liquides, on utilise le plus souvent les carrés des éléments de matrice

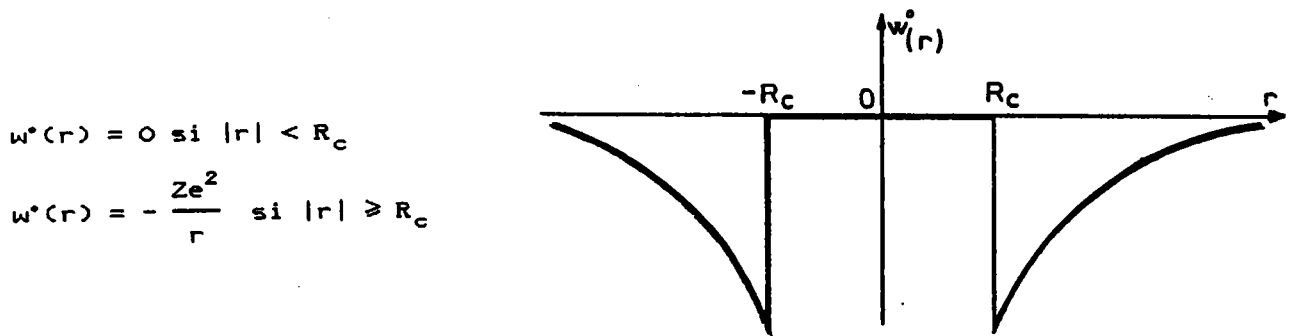
$$\left| \langle \underline{k} + \underline{q} | w | \underline{k} \rangle \right|^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{\alpha, \beta} e^{-i \underline{q} \cdot (\underline{R}_{\alpha} - \underline{R}_{\beta})} \left| \langle \underline{k} + \underline{q} | w | \underline{k} \rangle \right|^2 = \frac{1}{N} a(q) \left| \langle \underline{k} + \underline{q} | w | \underline{k} \rangle \right|^2$$

où $a(q) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha, \beta} e^{-i \underline{q} \cdot (\underline{R}_{\alpha} - \underline{R}_{\beta})} = N |S(q)|^2$ est appelé indifféremment "facteur de structure ionique" ou "fonction d'interférence". L'élément de matrice s'écrit alors

$$\left| \langle \underline{k} + \underline{q} | w | \underline{k} \rangle \right|^2 = \frac{1}{N} a(q) |w(q)|^2 \quad (1.63)$$

1.6.3. Facteur de forme écranté du modèle d'ASHCROFT

Dans le paragraphe précédent, nous avons défini le facteur de forme $w(k)$ comme étant la transformée de FOURIER du potentiel, ou pseudopotential, ressenti par l'électron au voisinage d'un ion. Dans le modèle d'ASHCROFT (1966), ce pseudopotential est représenté sur la figure 8.



$$w^*(r) = 0 \text{ si } |r| < R_c$$

$$w^*(r) = -\frac{Ze^2}{r} \text{ si } |r| \geq R_c$$

fig.8: Modèle de pseudopotential d'ASHCROFT.

R_c est un paramètre qui dépend de la nature de l'atome et dont la valeur est différente du rayon de l'ion. Il est souvent ajusté sur une valeur expérimentale telle que la résistivité. Le facteur de forme non écranté du modèle d'ASHCROFT est

$$w^*(q) = -\frac{4\pi Ze^2 N}{q^2 \Omega} \cos(qR_c) \quad (1.64)$$

Mais dans cette discussion, l'interaction entre les électrons de conduction n'a pas été prise en compte et l'expression complète du facteur de forme doit être modifiée pour inclure cette nouvelle contribution. La théorie de l'écrantage, montre que cette interaction électron-électron peut être introduite au moyen d'une fonction diélectrique $\epsilon(q)$, de manière que le facteur de forme écranté soit

$$w(q) = \frac{w^*(q)}{\epsilon(q)} \quad (1.65)$$

Dans la théorie la plus simple de l'écrantage, de THOMAS-FERMI, le potentiel nu d'un ion est $w^*(r) = -\frac{Ze^2}{r}$, et la forme écrantée est $w(r) = -\frac{Ze^2}{r} e^{-q_s r}$ où q_s est la longueur d'écran. La transformée de FOURIER de $w(r)$ permet alors de définir la fonction diélectrique de THOMAS-FERMI $\epsilon_{T.F.}(q) = 1 + \frac{q_s^2}{q^2}$.

Dans une théorie de l'écrantage plus élaborée, on peut montrer que la fonction diélectrique est de la forme

$$\epsilon_H(q) = 1 + \frac{2me^2 k_F}{\pi \hbar^2 q^2} \left(1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \operatorname{Ln} \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right) \quad (1.66)$$

C'est la fonction diélectrique de HARTREE, qui est souvent associée au modèle de potentiel de ASHCROFT (fig.9).

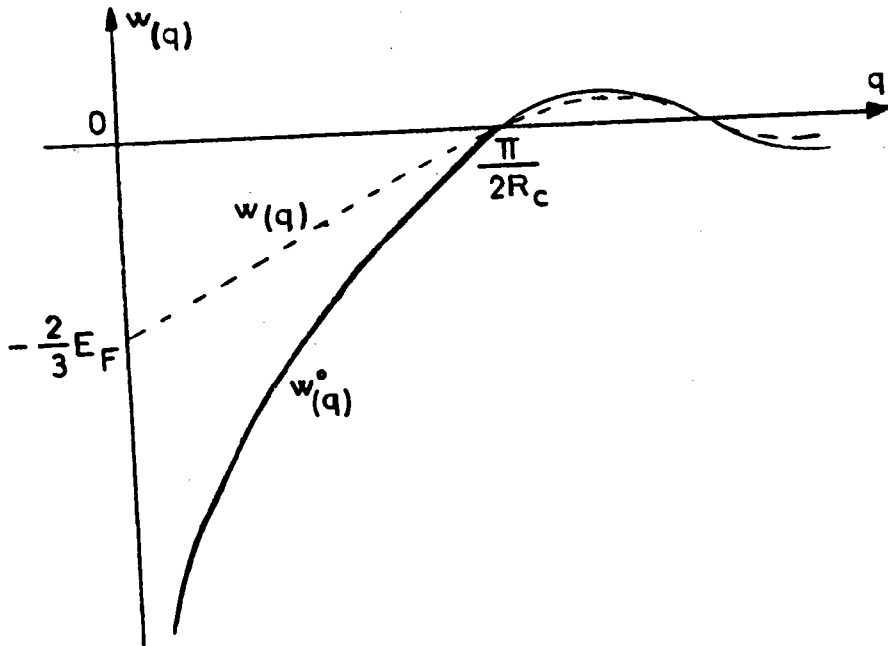


fig.9: Modèle de potentiel de ASHCROFT, avec écrantage par la fonction diélectrique de HARTREE.

En particulier, un calcul simple montre que lorsque $q = 0$, le facteur de forme

$$\text{tend vers la limite } w(0) = \langle k_F | W | k_F \rangle = - \frac{\hbar^2 k_F^2}{3m^*} = - \frac{2}{3} E_F \quad (1.67)$$

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

$$\frac{\Omega}{N} = \frac{3\pi^2 Z}{k_F^3} \quad (1.68)$$

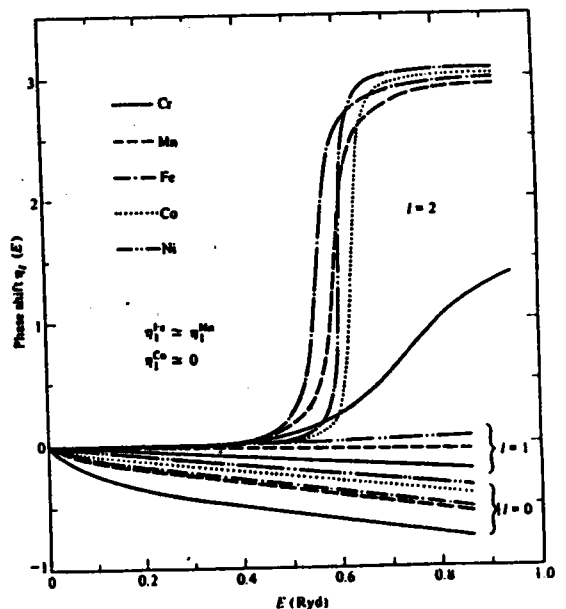
1.6.4. Matrice des déphasages

Pour certains éléments tels que les métaux de transition, les métaux de terres rares et les métaux nobles, la théorie développée précédemment s'est révélée inadéquate. En effet pour ces métaux, dont les ions sont des diffuseurs forts, il faut tenir compte de l'influence des électrons d lorsque leurs niveaux d'énergie sont voisins de l'énergie de FERMI. Dans ce cas, l'approximation de BORN, c'est à dire la théorie des perturbations adaptée à la méthode des pseudo-potentiels, ne peut plus être employée et il faut recourir à une autre méthode qui permet de traiter les potentiels forts à portée limitée. Cette méthode consiste à remplacer le facteur de forme, dans l'expression du temps de relaxation, par la matrice t qui est obtenue à partir des déphasages η_l caractérisant le comportement des ondes partielles diffusées par rapport aux ondes incidentes. Les déphasages, qui peuvent être calculés par intégration de l'équation de SCHRODINGER, sont liés au vrai potentiel électron-ion. La figure 10 montre la loi de variation des déphasages de quelques métaux de transition, en fonction de l'énergie. Néanmoins, en remplaçant le vrai potentiel par le pseudopotentiel, on retrouve l'approximation de BORN, et par conséquent, la matrice t devrait être identique au facteur de forme. Il se trouve que, dans l'approximation de BORN, les déphasages sont donnés au premier ordre par

$$\eta_l(k) = - \frac{2mk}{\hbar^2} \int_0^\infty r^2 j_l(kr) w_l(r) j_l(kr) dr \quad (1.69)$$

où $j_l(kr)$ sont les fonctions de BESSEL.

fig.10: Dépendance en énergie des déphasages pour quelques métaux de transition à l'état liquide.



Afin d'exprimer le facteur de forme qui apparaît dans la relation (1.62) en fonction des déphasages, utilisons le développement des ondes planes en harmoniques sphériques

$$e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} = \sum_l (2l+1) i^l P_l(\cos\theta) j_l(kr) \quad (1.70)$$

où $P_l(\cos\theta)$ sont les polynômes de LEGENDRE. Après avoir utilisé un certain nombre de propriétés relatives aux polynômes de LEGENDRE, on aboutit à l'expression suivante du facteur de forme (BRETONNET, 1982, thèse P.41)

$$w(\mathbf{q}) = \frac{N}{\Omega} \sum_l (2l+1) P_l(\cos\theta) \int_0^\infty 4\pi r^2 j_l(kr) w_l(r) j_l(kr) dr \quad (1.71)$$

où θ est l'angle entre les vecteurs \mathbf{k} et $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$. En remarquant que l'intégrale dans l'expression précédente est la même que celle de la relation (1.69), nous pouvons réécrire le facteur de forme en fonction de η_l .

$$w(\mathbf{q}) = - \frac{2\pi\hbar^2}{mk_F} \cdot \frac{N}{\Omega} \sum_l (2l+1) \eta_l(k_F) P_l(\cos\theta) \quad (1.72)$$

Naturellement, cette relation n'est pas générale, puisqu'elle découle de l'approximation de BORN. Elle n'est vraie que pour des déphasages faibles par rapport à π . Nous admettrons que dans le cas général, la matrice t , qui doit remplacer le facteur de forme, se présente sous la forme

$$t(\mathbf{q}) = - \frac{2\pi\hbar^3}{m^*(2m^*E)^{1/2}} \cdot \frac{N}{\Omega} \sum_l (2l+1) \sin\eta_l \cdot e^{i\eta_l} \cdot P_l(\cos\theta) \quad (1.73)$$

On peut vérifier que l'expression générale de la matrice t est identique à celle du facteur de forme, en posant: $m^* = m$, $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$, et en prenant $\eta_l \ll \pi$. Pour

les métaux normaux, cette équivalence des formalismes est particulièrement intéressante, puisqu'elle permet de tirer les déphasages $\eta_l(k_F)$, du facteur de forme. En combinant les relations (1.69) et (1.72), on aboutit à

$$\eta_l(k_F) \simeq - \frac{mk_F}{4\pi\hbar^2} \cdot \frac{\Omega}{N} \int_0^\pi w(\mathbf{q}) P_l(\cos\theta) \sin\theta d\theta \quad (1.74)$$

Par ailleurs, on peut vérifier que les déphasages, calculés dans l'approximation de BORN, satisfont à la règle de somme de FRIEDEL. En effet, après avoir rappelé

que $\sum_l (2l+1) P_l(\cos\theta) = 2\delta(\cos\theta - 1)$, avec $\cos\theta = 1 - \frac{q^2}{2k_F^2}$ (fig.6),

nous pouvons calculer la quantité

$$\begin{aligned} \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \cdot \eta_l(k_F) &= - \frac{2}{\pi} \cdot \frac{mk_F}{4\pi\hbar^2} \cdot \frac{\Omega}{N} \int_0^\pi w(q) \cdot 2\delta(\cos\theta - 1) \cdot \sin\theta \, d\theta \\ &= - \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} \cdot \frac{\Omega}{N} \int_0^2 w(q) \cdot \delta\left(\frac{q^2}{2k_F^2}\right) \cdot d\left(\frac{q^2}{2k_F^2}\right) = - \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} \cdot \frac{\Omega}{N} \cdot w(0) \end{aligned}$$

Compte tenu des relations (1.67) et (1.68), la somme devient

$$\frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \cdot \eta_l(k_F) = - \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} \cdot \frac{\Omega}{N} \left(- \frac{\hbar^2 k_F^2}{3m} \right) = Z \quad (1.75)$$

Cette relation qui lie la charge du diffuseur aux valeurs des déphasages des ondes partielles, au niveau de FERMI, constitue la règle de FRIEDEL.

1.7. FACTEUR DE STRUCTURE

1.7.1. Fonction de corrélation de paire et facteur de structure

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

A la fusion d'un solide, l'ordre à grande distance est détruit, mais un résidu d'ordre persiste dans l'état liquide, 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 fonction de corrélation de paire $g(R)$, comme le montre la figure 11. Celle-ci est définie comme le quotient de la densité atomique $\rho(R)$ à la distance R d'un atome arbitraire considéré comme origine, par la densité atomique moyenne ρ_0 du liquide

$$g(R) = \frac{\rho(R)}{\rho_0} \quad (1.76)$$

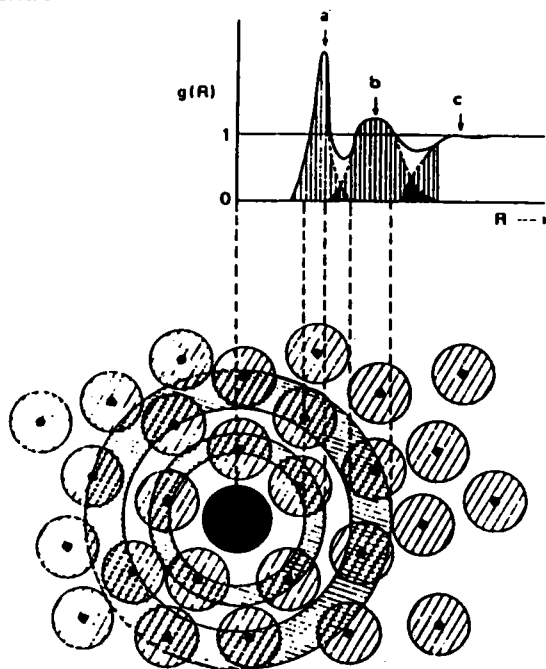


Fig.11: Ordre local et fonction de corrélation de paire.

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'une molécule. Pour un liquide monoatomique, la courbe $g(R)$ oscille autour de la valeur unité avec une amplitude rapidement amortie. La position du premier pic correspond à peu près à la distance entre deux proches voisins.

La fonction de distribution radiale $g(R)$ est déterminée expérimentalement par diffraction d'ondes cohérentes en différents points du liquide. Parce que $g(R)$ diffère de l'unité seulement pour les petites valeurs de R , la cohérence ne peut être obtenue qu'avec des longueurs d'ondes inférieures aux distances inter-atomiques, c'est-à-dire avec des rayons X ou des neutrons thermiques, dont les longueurs d'onde sont comprises entre 0,5 et 3 Å. Le rapport de l'intensité du rayonnement diffracté $I(q)$ sur le rayonnement incident est le facteur de structure $a(q)$. C'est aussi la transformée de FOURIER de $g(R) - 1$. Son allure est représentée sur la figure 12 et son expression est:

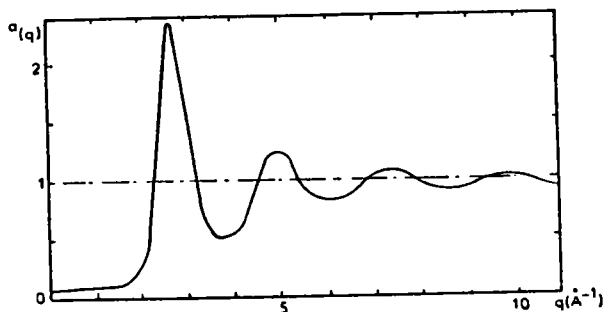


fig.12: Facteur de structure.

$$a(q) = \frac{I(\theta)}{Nf^2} = 1 + \int \rho_0 [g(R) - 1] e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} d^3R \quad (1.77)$$

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

Lorsque q tend vers zéro, c'est-à-dire pour les grandes longueurs d'onde (car $q = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}$), $a(q)$ tend vers une limite non nulle donnée par la relation

$$a(0) = k_B T \rho_0 \chi_T \quad (1.78)$$

où k_B est la constante de BOLTZMANN et χ_T la compressibilité isotherme à la température absolue T . Malheureusement, les expériences de diffraction pour accéder à $a(q)$ étant peu nombreuses, une approche beaucoup plus prometteuse de la théorie des liquides consiste à calculer directement $g(R)$ à partir du potentiel de paire $u(R)$ sans qu'il soit fait appel à un modèle particulier. Mais la principale difficulté réside dans la recherche d'une relation liant $g(R)$ à $u(R)$. Du fait que deux atomes interagissent par l'intermédiaire de tous les autres, toute équation rigoureuse pour $g(R)$ dépend des fonctions de corrélation d'ordre supérieur à deux. A cause de leur complexité, aucune solution analytique de ces équations n'est connue, et, si on désire calculer $g(R)$, une intégration numérique s'impose. La seule exception cependant concerne l'équation de PERCUS-YEVICK (1958) appliquée au modèle de sphères dures par ASHCROFT et LEKNER (1966). A ce jour, ce modèle est encore généralement utilisé pour l'étude des systèmes métalliques à l'état liquide.

1.7.2. Facteur de structure du système de sphères dures

Bien que très simple, le modèle des sphères dures rend bien compte de la structure des métaux liquides. A la distance $R = \sigma$ d'un atome arbitrairement choisi comme origine, on observe une accumulation de sphères à l'endroit où $g(R)$ passe par un maximum très net (fig.13). L'occupation de l'espace à des distances de plus en plus grandes conduit à une série de maxima et de minima successifs oscillants autour de la valeur 1. Cette valeur est atteinte à grande distance où la densité moyenne des atomes est égale à ρ_0 .

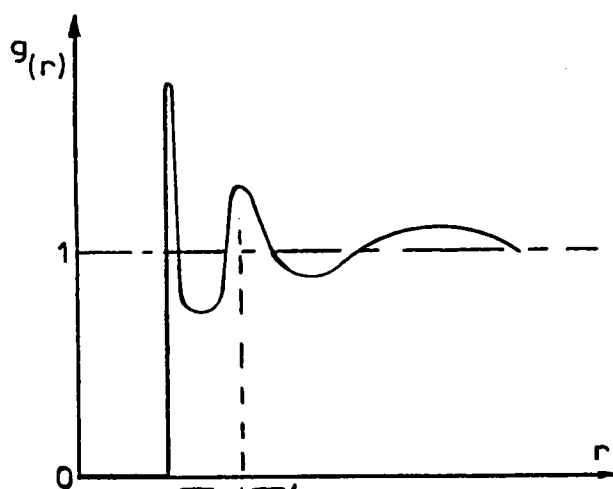


fig.13a:

Fonction de distribution radiale pour un système de sphères dures

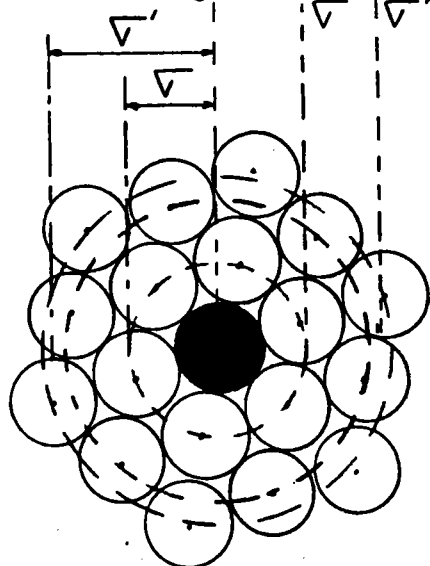


fig.13b:

Assimilation d'un métal liquide à un système de sphères dures

Dans le cas d'un système à un seul constituant, l'équation de PERCUS-YEVICK reliant la fonction de corrélation directe $c(R)$ à la fonction de corrélation de paire $g(R)$ s'écrit

$$c(R) = g(R) \left[1 - \exp \frac{U(R)}{k_B T} \right] \quad (1.79)$$

où $U(R)$ est le potentiel de paire.

WERTHEIM (1963) et THIELE (1963) ont donné une solution exacte de l'équation précédente dans le cas où $U(R)$ est un potentiel de sphères dures, soit

$$\begin{cases} U(R) = +\infty & \text{pour } R > \sigma \\ U(R) = 0 & \text{pour } R < \sigma \end{cases} \quad \text{où } \sigma \text{ représente le diamètre des sphères dures.}$$

Dans l'espace des moments, la transformée de FOURIER de (1.79) est

$$c(q) = -4\pi\sigma^3 \int_0^1 ds s^2 \frac{\sin(sq\sigma)}{sq\sigma} [\alpha + \beta s + \gamma s^2] \quad (1.80)$$

$$\text{avec } s = \frac{R}{\sigma} \quad \text{et } \alpha = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4} ; \quad \beta = -\frac{6\eta \left(1 + \frac{\eta}{2}\right)^2}{(1 - \eta)^4} ; \quad \gamma = \frac{\eta(1 + 2\eta)^2}{2(1 - \eta)^4}$$

où η , représentant le rapport du volume occupé par les sphères dures sur le volume total, est appelé paramètre de remplissage: $\eta = \frac{1}{6} \pi \rho_0 \sigma^3$

La transformée de FOURIER de la relation d'ORNSTEIN-ZERNIKE (1914) permet d'exprimer $a(q)$ en fonction de $c(q)$.

$$a(q) = [1 - \rho_0 c(q)]^{-1} \quad (1.81)$$

ce qui s'écrit en utilisant (1.80)

$$a(q) = [1 + 24\eta(\alpha J_1 + \beta J_2 + \gamma J_3)]^{-1} \quad (1.82)$$

où η , α , β , γ ont été précédemment définis et J_1 , J_2 , J_3 désignent les fonctions suivantes

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

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

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

En particulier pour $q = 0$ nous avons $a(0) = \frac{(1 - \eta)^4}{(1 + 2\eta)^2}$, ce qui permet en

connaissant la limite thermodynamique $a(0) = \rho_0 k_B T \chi_T$, de calculer η , puis le diamètre des sphères dures σ .

1.8. EXPRESSION DE LA RESISTIVITE ET DU P.T.A. DES METAUX LIQUIDES

1.8.1. Métaux purs

Ayant à notre disposition le facteur de forme (rel. 1.65), ou la matrice t (rel. 1.73), ainsi que le facteur de structure (rel. 1.77), nous sommes en mesure de calculer la résistivité (rel. 1.49) et le P.T.A. (rel. 1.47) par l'intermédiaire du temps de relaxation (rel. 1.56) et de la factorisation des éléments de matrice (rel. 1.63). Cet ensemble de relations constitue la théorie de ZIMAN (1964). Puisque nous nous intéressons essentiellement aux métaux de transition, nous allons choisir le formalisme de la matrice t pour écrire la résistivité, où $\Omega_0 = \frac{\Omega}{N}$ désigne le volume atomique.

$$\rho = \frac{3\pi m^* \Omega_0}{\hbar^3 e^2 k_F^2} \int_0^1 a(q) |t(q)|^2 \cdot 4 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right) \quad (1.83)$$

avec

$$|t(q)|^2 = t(q) \cdot t^*(q) = \left\{ \frac{2\pi \hbar^3}{m^* (2m^* E_F)^{3/2} \Omega_0} \right\}^2 \left\{ \begin{aligned} &25 P_2^2 \sin^2 \eta_2 + 9 P_1^2 \sin^2 \eta_2 + P_0^2 \sin^2 \eta_0 \\ &+ 30 P_1 P_2 \sin \eta_1 \sin \eta_2 \cos(\eta_1 - \eta_2) + 10 P_0 P_2 \sin \eta_0 \sin \eta_2 \cos(\eta_2 - \eta_0) \\ &+ 6 P_0 P_1 \sin \eta_0 \sin \eta_1 \cos(\eta_0 - \eta_1) \end{aligned} \right\} \quad (1.84)$$

Pour les métaux nobles ou de transition purs, EVANS et al. (1971) ont proposé une simplification importante en remarquant que les déphasages η_0 et η_1 étaient négligeables et que seul η_2 contribuait à la diffusion. Dans ce cas, la résistivité s'écrit

$$\rho \approx \frac{24\pi^3 \hbar^3}{m^* e^2 k_F^2 \Omega_0 E_F} \int_0^1 x^3 dx \cdot 25 (\sin^2 \eta_2) P_2^2 \cdot a(q) \quad (1.85)$$

En remplaçant $P_2 = \frac{3\cos^2 \theta - 1}{2}$ par $1 - 6x^2 + 6x^4$, on trouve

$$\rho \approx \frac{24\pi^3 \hbar^3}{m^* e^2 k_F^2 \Omega_0 E_F} 25 \sin^2 \eta_2 \int_0^1 \frac{(x^3 - 12x^5 + 48x^7 - 72x^9 + 36x^{11}) \cdot a(q) dx}{= f(x)} \quad (1.86)$$

Comme l'indique la figure 14, $f(x)$ ressemble à un pic de DIRAC et

$$\int_0^1 f(x) dx = 0,05 \quad \text{avec } f(1) = 1$$

on peut donc remplacer $f(x)$ par $0,05 \delta(x-1)$

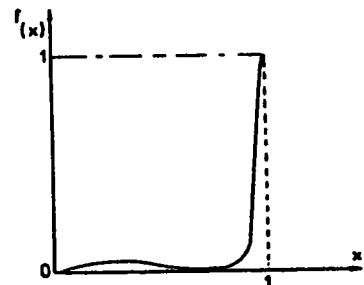


fig.14: Représentation de $f(x)$

Par suite $\int_0^1 a(q) 0,05 \delta(x-1) dx = 0,05 a_{(2k_F)}$, et la résistivité devient

$$\rho \simeq \frac{30\pi^3 \hbar^3}{m^* e^2 k_F^2 \Omega_0 E_F} \sin^2 \eta_2 a_{(2k_F)} \quad (1.87)$$

Le pouvoir thermoélectrique qui est défini par la relation (1.47) prend une forme particulièrement simple si on utilise l'expression précédente de ρ .

$$S \simeq \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 |e| E_F} \left[-2 + \frac{E_F}{a_{(2k_F)}} \left(\frac{\partial a}{\partial E} \right)_{E_F} + 2E_F \cot \eta_2 \left(\frac{\partial \eta_2}{\partial E} \right)_{E_F} \right] \quad (1.88)$$

C'est cette expression que nous avons utilisée pour calculer le P.T.A. du cuivre liquide (annexe 1).

1.8.2. Les alliages

* La résistivité

L'extension de la formule de ZIMAN au calcul de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique des alliages, a été faite par FABER (1972). Les potentiels utilisés pour les corps purs restent valables à condition de tenir compte des modifications de volume atomique, de l'énergie de FERMI, de la fonction diélectrique, et des nouveaux paramètres du pseudo-potential. Si l'indice 0 désigne le solvant et 1 le soluté, de concentrations respectives c_0 et c_1 , les matrices t des deux constituants sont t_0 et t_1 . Le volume atomique devient $\Omega_0 = \frac{\Omega}{N} = c_0 \Omega_{00} + c_1 \Omega_{11}$ et la valence $\bar{Z} = c_0 Z_0 + c_1 Z_1$. Il est alors possible de calculer l'énergie de FERMI de l'alliage conformément à la relation (1.68)

$$k_F^3 = \frac{3\pi^2 \bar{Z}}{\Omega_0} \quad \text{et} \quad E_F = \frac{\hbar k_F^2}{2m^*}$$

Comme précédemment, nous donnons la résistivité en fonction de la matrice t . Son expression est plus complexe puisqu'elle fait intervenir deux matrices t et trois facteurs de structure partiels.

Les mesures des facteurs de structure sont délicates à réaliser et le manque de résultats expérimentaux ont amené ASHCROFT et LANGRETH (1967) à les calculer à partir d'un empilement de sphères dures de deux diamètres différents. Dans le formalisme de la matrice t et avec les trois facteurs de structure partiels d'ASHCROFT et LANGRETH à $\frac{AL}{ij}$, l'expression de la résistivité d'un alliage liquide binaire est

$$\rho = \frac{12\pi m^* \Omega_0}{\hbar^3 e^2 k_F^2} \int_0^1 x^3 dx \left[c_0 |t_0|^2 a_{00}^{AL} + c_1 |t_1|^2 a_{11}^{AL} + \sqrt{c_0 c_1} (t_0^* t_1 + t_0 t_1^*) a_{01}^{AL} \right] \quad (1.89)$$

La résistivité s'écrit alors sous la forme d'une somme de trois termes.

$$\rho = \rho_{00} + \rho_{11} + \rho_{01} \quad (1.90)$$

avec

$$\rho_{\alpha\alpha} = \frac{12\pi m^* \Omega_0}{\hbar^3 e^2 k_F^2} \int_0^1 x^3 dx c_\alpha |t_\alpha|^2 a_{\alpha\alpha}^{AL} \quad \text{si } \alpha = 0 \text{ ou } 1 \quad (1.91)$$

et

$$\rho_{01} = \frac{12\pi m^* \Omega_0}{\hbar^3 e^2 k_F^2} \int_0^1 x^3 dx \sqrt{c_0 c_1} (t_0^* t_1 + t_0 t_1^*) a_{01}^{AL} \quad (1.92)$$

Les deux premiers termes ρ_{00} et ρ_{11} caractérisent respectivement la contribution du solvant et du soluté à la résistivité, alors que le dernier ρ_{01} représente en quelque sorte la contribution du mélange.

Mais dans le cadre de ce travail, où nous ne nous intéressons qu'aux alliages faiblement dilués en métal de transition, l'expression générale (1.89) de la résistivité peut être considérablement simplifiée. En effet, ASHCROFT et LANGRETH (1967) montrent que pour de tels alliages, les valeurs moyennes des facteurs de structure partiels a_{01} et a_{11} sont respectivement 0 et 1. Dans ces conditions, $\rho_{01} \approx 0$ et la résistivité s'écrit $\rho \approx \rho_{00} + \rho_{11}$. De plus, pour les alliages faiblement dilués, la concentration du solvant c_0 reste toujours très proche de la valeur 1, de sorte que le terme ρ_{00} , qui représente la quantité $c_0 \rho_0$, peut être assimilé à la résistivité du solvant pur ρ_0 . En tenant compte de ces deux simplifications, l'expression (1.90) de la résistivité de l'alliage devient alors $\rho \approx \rho_0 + \rho_{11}$, et sa variation par rapport à la résistivité du solvant pur prend la forme

$$\Delta\rho = \rho - \rho_0 \approx \rho_{11} \quad (1.93)$$

Pour calculer $\Delta\rho$, exprimons ρ_{11} en fonction de l'angle de diffusion θ . Un calcul classique de trigonométrie fournit

$$x = \frac{q}{2k_F} = \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \text{ et } x^3 dx = \frac{1}{8} (1 - \cos\theta) \sin\theta d\theta$$

Les bornes d'intégration de ρ_{11} deviennent 0 et π . En remplaçant t_1 par son expression (1.73), et en utilisant la deuxième approximation de ASHCROFT et LANGRETH $a_{11} \approx 1$, la variation de résistivité s'écrit

$$\Delta\rho \approx \frac{12\pi m^* \Omega_0}{\hbar^3 e^2 k_F^2} \int_0^\pi \left[\frac{1}{8} (1 - \cos\theta) \sin\theta d\theta \right] c_1 \left[- \frac{2\pi \hbar^3}{m^* \sqrt{2m^* E}} \frac{1}{\Omega_{01}} \sum (2l+1) \sin^l \eta_1^i \cdot e^{i\eta_1^i} \cdot P_l(\cos\theta) \right]^2$$

et puisque

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^1 (1 - \cos\theta) d(\cos\theta) \left[\sum_l (2l+1) \sin\eta_l^1 e^{i\eta_l^1} P_l(\cos\theta) \right]^2 = \sum_l (l+1) \sin^2(\eta_l^1 - \eta_{l+1}^1)$$

la variation de résistivité prend la forme

$$\Delta\rho \approx \frac{4\pi\hbar c_1}{e^2 \bar{z} k_F} \sum_{l=0} (l+1) \sin^2(\eta_l^1 - \eta_{l+1}^1) \quad (1.94)$$

où les déphasages, pris à l'énergie de FERMI, sont fournis pour les métaux de transition par HIRITA (1977), WASEDA (1978) ou par DREIRACH et al. (1972).

Pour les alliages faiblement dilués en métaux de transition, TAMAKI (1972) propose tout comme EVANS (1971), de décrire le processus de diffusion en employant uniquement le déphasage η_2^1 . La relation (1.94) s'écrit alors

$$\Delta\rho \approx \left(\frac{20\pi\hbar c_1}{\bar{z} e^2 k_F} \right) \sin^2 \eta_2^1(E_F) \quad (1.95)$$

* Le pouvoir thermoélectrique absolu

D'après la relation (1.47) le P.T.A. s'écrit $S_0 = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho_0}{\partial E} \Big|_{E_F}$ pour

le solvant, $S_{all.} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{1}{\rho_{all.}} \frac{\partial \rho_{all.}}{\partial E} \Big|_{E_F}$ pour l'alliage, et la variation de

P.T.A. est

$$\Delta S = S_{all.} - S_0 = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{1}{\rho_{all.}} \frac{\partial \rho_{all.}}{\partial E} \Big|_{E_F} - \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho_0}{\partial E} \Big|_{E_F} \right]$$

qui s'écrit en faisant apparaître l'augmentation de résistivité: $\Delta\rho = \rho_{all.} - \rho_0$

$$\Delta S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{1}{(\rho_0 + \Delta\rho)} \frac{\partial(\rho_0 + \Delta\rho)}{\partial E} \Big|_{E_F} - \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho_0}{\partial E} \Big|_{E_F} \right]$$

$$\Delta S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{1}{(\rho_0 + \Delta\rho)} \left(\frac{\partial \rho_0}{\partial E} + \frac{\partial(\Delta\rho)}{\partial E} \right) \Big|_{E_F} - \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho_0}{\partial E} \Big|_{E_F} \right]$$

$$\Delta S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[- \frac{\Delta \rho}{\rho_0 (\rho_0 + \Delta \rho)} \cdot \frac{\partial \rho_0}{\partial E} \Big|_{E_F} + \frac{1}{(\rho_0 + \Delta \rho)} \cdot \frac{\partial \Delta \rho}{\partial E} \Big|_{E_F} \right]$$

$$\Delta S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \cdot \frac{\Delta \rho}{(\rho_0 + \Delta \rho)} \left[- \frac{1}{\rho_0} \cdot \frac{\partial \rho_0}{\partial E} \Big|_{E_F} + \frac{1}{\Delta \rho} \cdot \frac{\partial \Delta \rho}{\partial E} \Big|_{E_F} \right] \quad (1.96)$$

Dans cette expression, on voit apparaître le P.T.A. du corps pur S_0 et un terme $\Delta'S$ qui représente la variation du P.T.A. due à la variation de résistivité

$$S_0 = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \cdot \frac{1}{\rho_0} \cdot \frac{\partial \rho_0}{\partial E} \Big|_{E_F}$$

$$\Delta'S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \cdot \frac{1}{\Delta \rho} \cdot \frac{\partial \Delta \rho}{\partial E} \Big|_{E_F} \quad (1.97)$$

En introduisant nos valeurs expérimentales $\Delta \rho$, $(\rho_0 + \Delta \rho)$, ΔS et S_0 , on peut calculer $\Delta'S$

$$\Delta S^{\text{exp.}} = \frac{\Delta \rho^{\text{exp.}}}{\rho_{\text{all.}}^{\text{exp.}}} \left[\Delta'S - S_0^{\text{exp.}} \right] \quad (1.98)$$

et la connaissance de $\Delta'S$ permet d'accéder à la dépendance du déphasage η_2 en énergie dans l'approximation d'EVANS et al. En effet, en dérivant la relation (1.95) par rapport à l'énergie et en l'introduisant dans (1.97), $\Delta'S$ s'exprime bien en fonction de $\left(\frac{\partial \eta_2}{\partial E} \right)$

$$\Delta'S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \cdot \left\{ \frac{2}{\tan \eta_2} \cdot \left(\frac{\partial \eta_2}{\partial E} \right)_{E_F} - \frac{1}{2E_F} \right\} \quad (1.99)$$

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Pour étayer la théorie, de nombreux résultats expérimentaux sont encore nécessaires. En ce qui concerne les métaux et alliages liquides, le pouvoir thermoélectrique absolu et la résistivité sont deux grandeurs particulièrement intéressantes à mesurer. Le but de ce travail est de mettre au point les dispositifs expérimentaux permettant de mesurer la variation du P.T.A. et la variation de résistivité provoquée par l'addition d'une faible quantité de métal de transition à l'aluminium.

La conception du dispositif expérimental, sera liée à un certain nombre de problèmes pratiques inhérents aux techniques de mesure qui se posent à haute température, ainsi qu' au choix des matériaux. Par exemple, l'aluminium qui a une forte affinité chimique pour l'oxygène devra être fondu sous vide et maintenu sous atmosphère neutre ou légèrement réductrice. Il ne pourra pas être contenu dans une cellule en quartz, qui présente l'avantage d'être confectionnée en forme et en dimensions au laboratoire, car les alliages à base d'aluminium réagissent vivement avec la silice. En outre, la compatibilité des pièces en contact devra toujours être vérifiée. Nous ne perdrons pas de vue que les différentes parties sont souvent interdépendantes et que le choix d'un dispositif ou d'un matériau, conditionnera le choix de l'élément voisin.

Les cellules de P.T.A. et de résistivité ont été conçues séparément, mais de manière à pouvoir être utilisées ultérieurement pour la mesure simultanée de ces deux grandeurs. La description du dispositif expérimental que nous allons donner dans ce chapitre, commencera donc par la présentation des éléments communs aux deux manipulations, tels que le four, le tube laboratoire, le circuit de chauffe et de régulation.... Les deux paragraphes suivants sont consacrés à la description des dispositifs de mesure du P.T.A. puis de la résistivité. Dans chaque cas, nous exposerons les différentes solutions possibles et justifierons les choix qui ont été faits pour améliorer la qualité des essais. Nous montrerons enfin, comment l'étude du P.T.A. et de la résistivité de l'aluminium liquide, nous a permis de tester et de mettre au point nos dispositifs de mesure.

2.1. DISPOSITIFS COMMUNS AUX DEUX MANIPULATIONS

2.1.1. Le four et le tube laboratoire

* Le four horizontal que nous utilisons se compose de trois parties:

- un tube chauffant, en sillimantin 60, de 20 mm d'épaisseur, 500 mm de long et 60 mm de diamètre intérieur. Le sillimantin 60 (Doc.Céra-Labo:1983) est une céramique poreuse qui résiste bien aux chocs thermiques et qui peut être portée à des températures supérieures à 1000°C sans précautions particulières.

- l'élément chauffant, est un ruban de Kanthal de 5 mm de large et de 0,3 mm d'épaisseur, bobiné puis cimenté sur le tube chauffant. D'une longueur de 20m environ, sa résistance électrique, très stable, est de 18 Ω . En limitant la puissance à 1,5 kW sous 9 A, il est possible d'atteindre 1200°C.

- l'isolation calorifique, est obtenue par une couche de 60 mm de laine de Kerlane, maintenue autour du tube chauffant par un châssis métallique en acier inoxydable.

* Le tube chauffant étant perméable aux gaz, il faut introduire à l'intérieur de celui-ci un deuxième tube, le "tube laboratoire", fermé aux deux extrémités, dans lequel est placée la nacelle. Le matériau à employer doit être étanche aux gaz, posséder une bonne résistance aux chocs thermiques, ainsi qu'une bonne résistance mécanique. Le pythagoras est une céramique qui répond à ces trois conditions, mais il demande néanmoins quelques précautions d'emploi:

- sa résistance spécifique à 50 Hz chute rapidement avec la température, de $10^{13} \Omega \text{ cm}$ à 20°C à $10^4 \Omega \text{ cm}$ à 1000°C. Si aucune précaution n'est prise, on constate qu'il peut exister une tension de mode commun d'une centaine de volts entre la masse du four et un fil de mesure pouvant ainsi détériorer les appareils (cette question sera développée au paragraphe 2.1.5.).

- si le tube est déplacé dans le four à 1000°C, il se fissure après quelques manipulations. Par contre, s'il est fixe, il peut être utilisé pendant plusieurs mois à des températures ne dépassant pas 1200°C.

- pour les alliages que nous étudions, il faut veiller à ce qu'il n'y ait pas de projection ou de coulée de métal, car le pythagoras en s'alliant à l'aluminium liquide devient poreux. Nous avons supprimé cet inconvénient en introduisant dans le tube laboratoire un manchon de protection en alumine d'une trentaine de centimètres de long.

Le tube laboratoire épais de 5 mm, long de 900 mm et de 55 mm de diamètre intérieur est fermé à ses extrémités par deux têtes en duralumin refroidies par un circuit d'eau. L'une, par laquelle se font les amenées de gaz, est munie d'un disque en quartz qui permet d'observer la nacelle en cours de manipulation. L'autre comporte un orifice permettant le passage des fils de thermocouple et de la perle quadrifilaire, dont le rôle est aussi de maintenir la nacelle.

2.1.2. Dispositif de vide

Il est nécessaire de placer l'enceinte laboratoire sous vide pendant la chauffe afin de s'assurer que

- l'espace laboratoire est parfaitement étanche,
- la vapeur d'eau ainsi que les gaz dissous dans les métaux ont disparu.

De plus, il est indispensable d'obtenir un bon vide pour éviter l'oxydation des métaux et des fils de thermocouples.

* Conditions d'obtention d'un bon vide

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

- 1) à réduire les dégazages,
- 2) à avoir une enceinte étanche,
- 3) à augmenter la vitesse d'extraction de la pompe en diminuant les pertes de charge du circuit.

Avec une pompe de débit donné, il est possible de réduire la différence de pression en augmentant la conductance, c'est-à-dire

- en employant des tuyaux et des vannes de gros diamètres,
- en ramenant au minimum la longueur des canalisations qui séparent la pompe de l'enceinte à vider.

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

* Description et améliorations apportées au dispositif de vide

Une pompe primaire à palettes dont la pression limite est 10^{-1} torr, indique si le tube laboratoire est étanche. Cette condition réalisée, le vide primaire amorce le vide secondaire qui est produit par une pompe LEYBOLD HERRAEUS à diffusion d'huile. L'huile chauffée est pulvérisée puis envoyée dans la partie froide de la pompe où elle se condense en retenant des molécules de gaz, puis retombe dans le collecteur (fig.15).

Pour obtenir un bon vide avec le matériel existant, il fallait lui donner un rendement maximum. C'est en appliquant les conclusions obtenues au paragraphe précédent (propreté, fort diamètre et faible longueur des canalisations) que nous avons conçu notre dispositif. Afin d'éviter les pertes de charge, les canalisations ont un diamètre égal à celui de la sortie de la pompe à diffusion, soit 32 mm. Pour diminuer la longueur des canalisations, toute la distribution du circuit de vide ou d'amenée de gaz est centrée autour d'une vanne trois voies LEYBOLD HERRAEUS. Le fonctionnement de la vanne trois voies ainsi que les différentes opérations qu'elle permet de réaliser sont rassemblées dans le tableau suivant:

Vanne trois voies		Vannes du circuit		Position de la cloche de la pompe secondaire	Opérations réalisées
Position du levier	Sorties fermées	V ₂	V ₁		
II	2 et 4	F	O	F	Vérification du bon fonctionnement de la pompe primaire à l'aide de la jauge J ₁
		O	O	F	Permet de purger la canalisation d'amenée de gaz et de vérifier son étanchéité
I	4	F	O	F	Vide primaire dans le tube laboratoire
		O	F	F	Vérification de l'étanchéité de la pompe à diffusion avant sa mise en fonctionnement amenée de gaz
III	2	F	O	F	Amorçage de la pompe à diffusion
		F	O	O	Vide secondaire dans le tube laboratoire

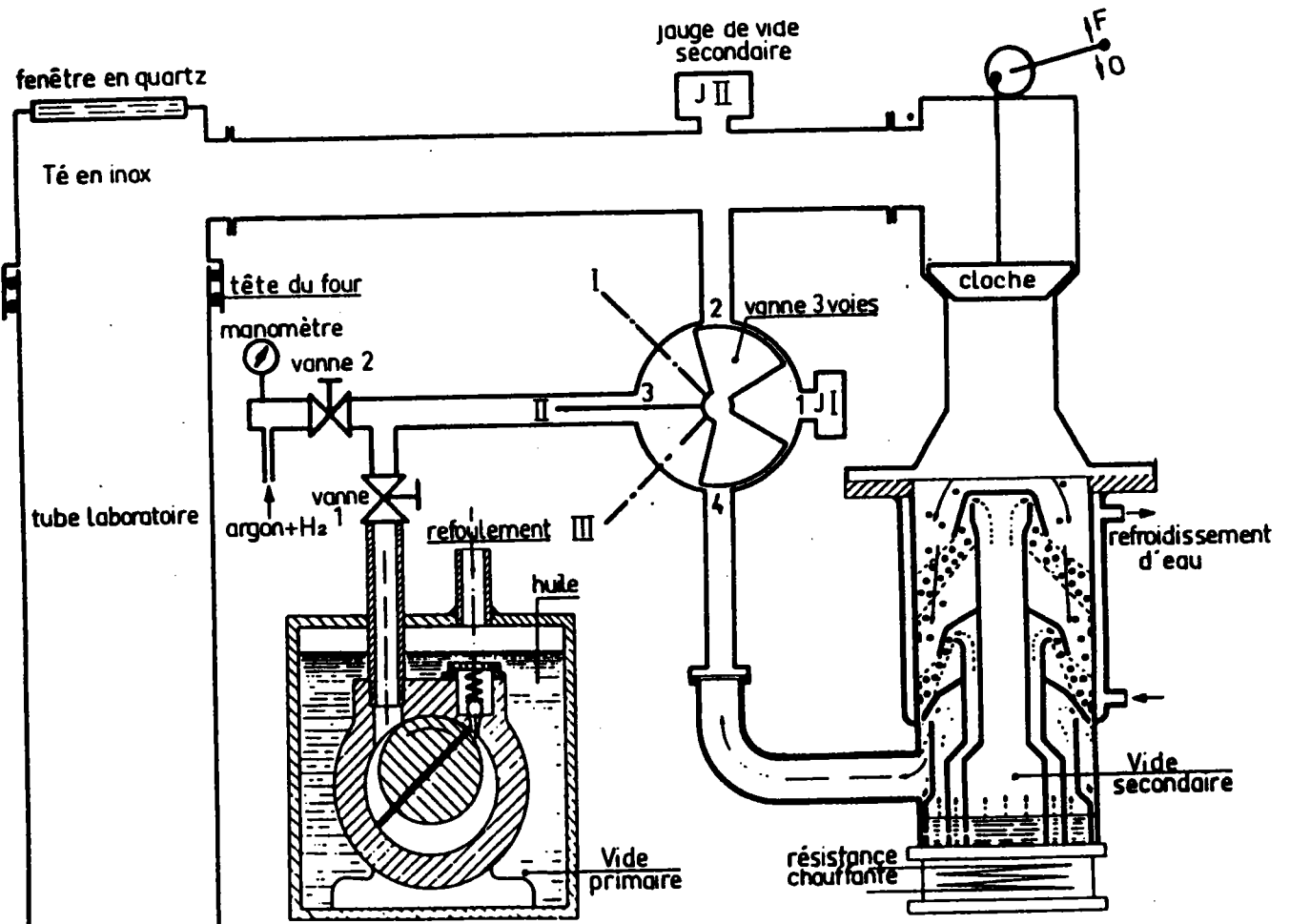


fig.15: Schéma du dispositif de vide.

2.1.3. La Perle quadrifilaire

Dans la seconde tête refermant le tube laboratoire est aménagé un orifice permettant le passage d'une perle quadrifilaire en alumine de 700 mm de long et de 8 mm de diamètre. Cette perle a une triple fonction

- son extrémité à l'intérieur du four sert de support à la nacelle qui est fixée par des clips en acier inoxydable,
- elle amène les quatre fils de thermocouple de la cellule vers les appareils de mesure,
- elle permet de déplacer la nacelle depuis l'extérieur pour y provoquer l'inversion du gradient thermique lors de la mesure du P.T.A.

La mise en place d'un tel dispositif nécessite une bonne étanchéité au niveau des sorties des fils de thermocouple et de la perle, ainsi qu'un guidage doux de celle-ci lors du déplacement en translation. Profitant des travaux antérieurs de BIANCHIN (1980) et de ROWDO (1981), nous avons apporté deux modifications importantes aux passages des fils de thermocouple et au guidage de la perle assujettie à la nacelle.

* Etanchéité des fils de thermocouple à la sortie de la perle

Elle peut être réalisée par une colle époxy du type "araldite". Ce procédé, qui manque de souplesse, est long à mettre en oeuvre puisqu'un séchage de 24 heures à température ambiante est préconisé. D'autre part, les fils de thermocouple sont rendus inutilisables à moins que de brûler la colle au chalumeau, mais ce traitement est délicat car

- un chauffage excessif peut provoquer des microfissures dans la perle,
- la combustion de la colle peut polluer les fils de thermocouple,
- un recuit local des fils modifie la texture du métal et risque de créer une différence de potentiel de contact.

Nous avons recherché un procédé simple qui, tout en assurant une bonne étanchéité, ne pollue pas les fils de thermocouple et permette, dans le cas d'une pollution locale, d'effectuer la réparation proprement et rapidement, en retirant la longueur de fil nécessaire. Pour cela, nous avons adopté le principe du presse étoupe. Les fils de thermocouple traversent une rondelle de caoutchouc qui est écrasée contre l'extrémité de la perle par un écrou vissé sur un manchon fileté. De l'autre côté, l'étanchéité et le maintien du manchon sur la perle sont obtenus par pression du deuxième écrou sur une olive en téflon de 8 mm de diamètre intérieur.

* Guidage de la Perle

Pour améliorer la qualité de la mesure du P.T.A., il nous a semblé indispensable de diminuer les frottements et de réduire les "à-coups" du manchon d'alumine qui risquent de modifier la position des coupelles de thermocouple dans la nacelle. Comme nous pouvons le voir sur la figure 16, un dispositif adaptable à la tête existante du four a été conçu et réalisé à cet effet.

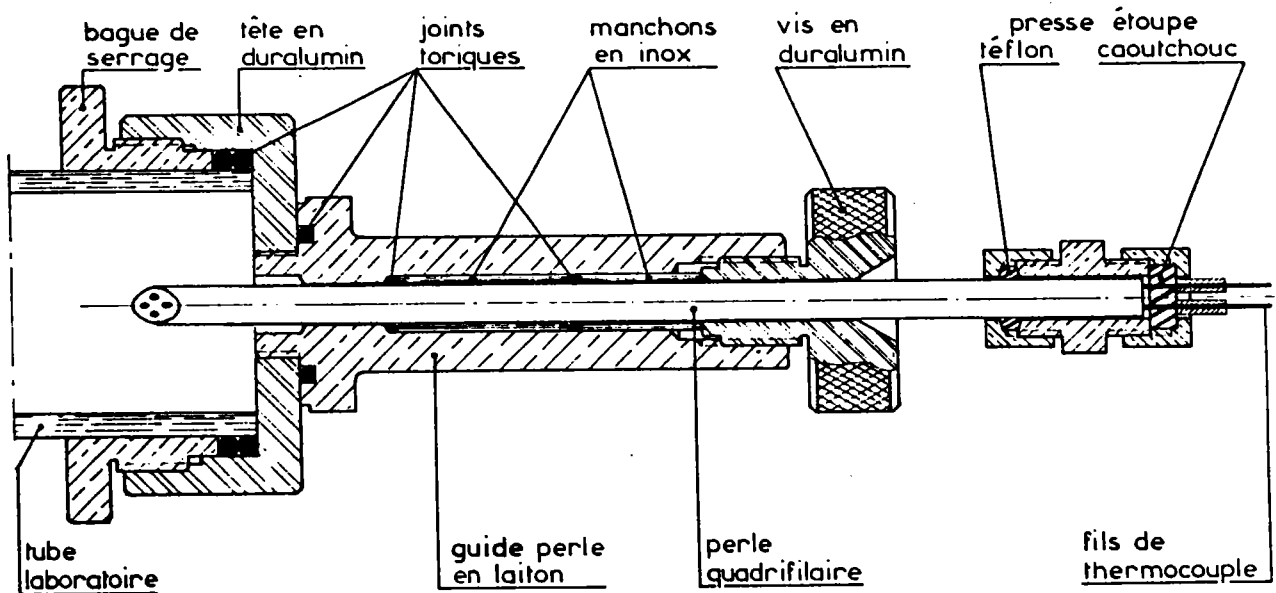


fig.16: Dispositif de guidage et d'étanchéité de la perle.

2.1.4. La régulation, le circuit de puissance:

Un équipement de régulation (fig.17) ne rend pleinement service que si le matériel, de bonne qualité, est parfaitement adapté à l'installation et convenablement monté.

Un détecteur, thermocouple, permet de mesurer à tout instant la valeur de la grandeur à régler et d'introduire sa mesure dans le régulateur, dont la valeur instantanée est comparée à la valeur de consigne. En fonction de l'écart observé, le régulateur élabore un ordre transmis à un organe de commande (thyristor). Cet organe de commande fait varier les caractéristiques d'une source d'énergie appelée "grandeur de commande". C'est en effet cette grandeur qui permet de commander à l'installation les variations d'allure nécessaires pour rétablir la grandeur à régler à la valeur de consigne.

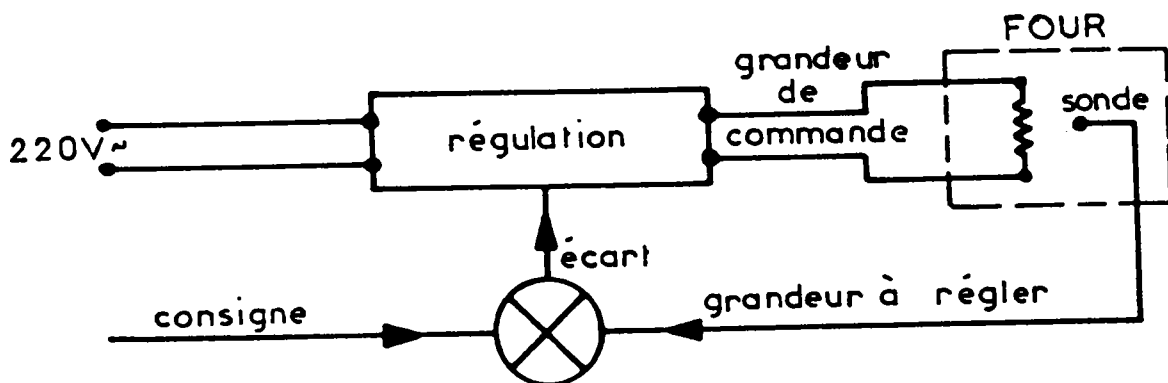


fig.17: Schéma du dispositif de régulation.

En régulation thermique, aucune réaction n'est instantanée. Il s'écoule un laps de temps non négligeable entre une action et son résultat, qui provient essentiellement de l'effet d'accumulation des capacités calorifiques de l'installation. De ce fait, la régulation automatique d'installations thermiques consiste toujours à faire "la chasse aux retards" et à obtenir des réponses anticipées, destinées justement à compenser les retards de transmission.

Lorsque l'installation comporte un temps de réponse dépassant 5 à 10 minutes, ce qui est souvent le cas avec nos fours, on doit recourir au mode de commande proportionnel. Si aucun écart permanent n'est permis, on doit recourir à une action complémentaire, appelée action intégrale, combinée à l'action proportionnelle. Lorsque les variations de charge sont grandes et que l'installation présente un temps mort important, il convient de compléter les modes d'action proportionnel et intégral, par une action complémentaire, l'action dérivée. Ainsi, au moment d'une variation brusque de l'écart, l'action dérivée fournit immédiatement l'essentiel de la correction. Cette dernière est brève et s'annule rapidement. Ensuite, l'action proportionnelle se substitue à l'action dérivée pour fournir un écart permanent. Enfin, l'action intégrale poursuit l'action proportionnelle jusqu'à l'annulation de l'écart.

Compte tenu des caractéristiques du four, nous avons choisi comme détecteur, un thermocouple nickel-chrome/nickel-allié placé entre le tube laboratoire et l'élément chauffant, ainsi qu'une régulation P.I.D. (proportionnelle, intégrale, dérivée) de marque CORECI qui répond parfaitement aux exigences imposées, c'est à dire une bonne sensibilité, une grande vitesse de réponse, une bonne stabilité et l'absence d'erreur statique. L'alimentation de l'élément chauffant est effectuée au moyen d'un thyristor commandé par la régulation. Mais il est indispensable d'évaluer l'effet de ce dispositif de chauffe sur la chaîne de mesure. Les qualités recherchées, ainsi que les solutions qui ont été apportées, vont être exposées dans le paragraphe suivant.

2.1.5. La chaîne de mesure

Le rôle de la chaîne de mesure est de prélever le signal délivré par les différents capteurs que sont les thermocouples, et de le véhiculer jusqu'à l'enregistreur en évitant de le perturber. Les techniques de mesure par thermocouple, bien que relativement simples, nécessitent une étude systématique des facteurs qui risquent de dégrader la qualité de la chaîne. Les difficultés proviennent du fait que, pour le P.T.A., le signal est extrêmement faible (de l'ordre du μV) et que les mesures sont effectuées à haute température.

Un des facteurs pouvant modifier les qualités de la chaîne de mesure est le diamètre des fils de thermocouple. Un mauvais choix d'impédance étant à l'origine d'une perte de niveau du signal ou d'apparition de bruit, on doit donner aux fils des sections suffisantes pour que leur résistance soit négligeable devant celle des instruments de mesure. Cependant, un compromis doit être trouvé, car le diamètre des fils conditionne aussi la vitesse de réponse.

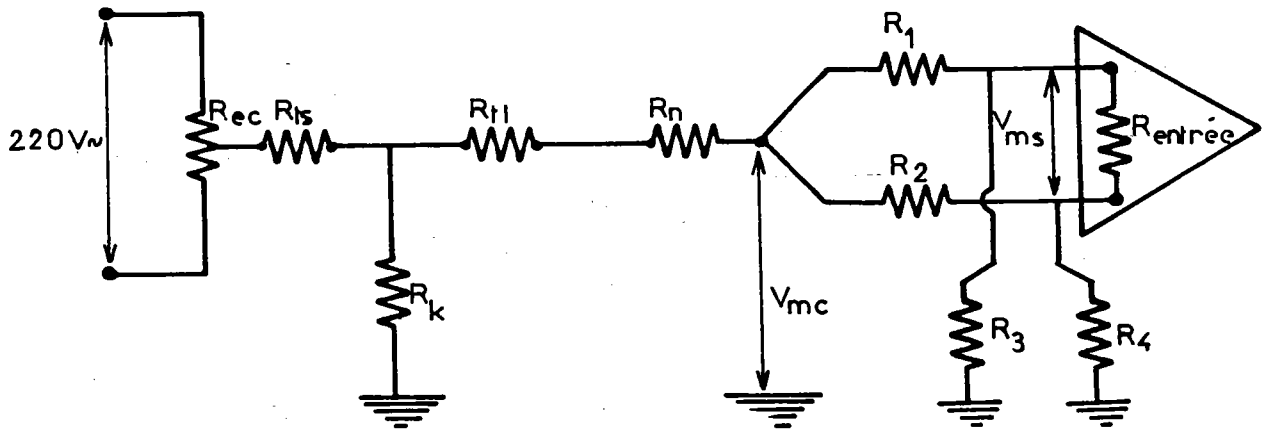
Nous devons également veiller à préserver la qualité du signal lors de son transport vers les appareils de mesure. Pour cela, nous essaierons de minimiser les effets dus aux couplages inductifs avec les signaux alternatifs, ainsi qu'aux couplages capacitifs. Lorsque la ligne qui transporte le signal de mesure est à proximité d'un câble de transport de puissance alternative, ce dernier induit dans la ligne une tension proportionnelle à la surface de la boucle fermée par le câble transportant la mesure. De plus, si deux câbles sont juxtaposés, il apparaît entre eux un champ de couplage qui parasite le signal de mesure. Pour neutraliser ce champ, les câbles de mesure sont isolés électrostatiquement par un blindage relié à la masse. Il est alors impératif de disposer d'un potentiel de référence, auquel seront connectés les différents blindages. Un tel point de référence, que nous appellerons "masse mesure", est réalisé en effectuant une bonne connexion avec le sol, la terre constituant un condensateur de capacité infinie, donc à potentiel constant.

Un autre point délicat à résoudre est celui de la tension de mode commun, dont l'origine provient d'une mauvaise isolation électrique des thermocouples. En effet, les jonctions des thermocouples ne sont jamais parfaitement isolées de l'élément chauffant, car la résistance de passage des oxydes réfractaires chute rapidement lorsque la température dépasse une certaine limite. Pour le pythagoras, elle passe de 10^{13} à $10^4 \Omega$ quand la température s'élève de 20 à 1000°C. On peut vérifier alors qu'il existe une tension alternative d'une centaine de volts, appelée tension de mode commun entre un fil de thermocouple et la masse du four, lorsque celui-ci est porté à 1000°C. Notre dispositif de guidage de la perle à l'extérieur du four, évitant tout contact entre le tube laboratoire atténué cet effet. De plus, en plaçant un écran de Kanthal relié à la masse entre le tube laboratoire et l'élément chauffant qui possède une résistance très supérieure à celle de l'écran, la tension de mode commun chute considérablement. Celle-ci ne pouvant être complètement annulée, nous sommes amenés à considérer un nouveau problème, celui d'une mauvaise réjection de mode commun.

En effet, la différence de nature des fils constituant les thermocouples (cuivre et alumel), et donc la différence de leur résistance de ligne, transforme la tension de mode commun V_{mc} en une tension différentielle appliquée à l'entrée des voltmètres, appelée tension de mode série V_{ms} (fig.18). Si R_1 et R_2 désignent les résistances de ligne et R_3 et R_4 les résistances d'isolement entre les entrées et la masse, V_{ms} s'écrit

$$V_{ms} \approx V_{mc} \left[\frac{R_3}{R_3 + R_1} - \frac{R_4}{R_4 + R_2} \right] \quad (2.1)$$

Ne pouvant annuler la résistance de déséquilibre ($R_1 - R_2$), nous emploierons des voltmètres ayant un fort taux de réjection de mode commun.



Resistances:

R_{ec} : de l'élément chauffant
 R_{ts} : du tube en sillimantins
 R_k : de l'écran de kanthal
 R_{tl} : du tube laboratoire

R_n : de la nacelle
 R_1, R_2 : des lignes de thermocouple
 R_3, R_4 : d'isolement entre les entrées
 du voltmètre et la masse

fig.18: Schéma électrique équivalent du four

2.1.6. Déroulement et contrôle des essais

La mise en oeuvre des différents éléments qui constituent le dispositif expérimental précédemment décrit, est conditionnée par le montage de la cellule de mesure, et il faut pour le bon déroulement des essais, que le mode opératoire soit parfaitement défini.

* Préparation des alliages

Les compositions des alliages peuvent être exprimées en pourcentage pondéral, mais pour l'étude du P.T.A. et de la résistivité, qui font appel aux propriétés atomiques et électroniques des métaux, il est préférable d'exprimer la composition de l'alliage en pourcentage atomique. Dans le cas d'un alliage binaire AB, le pourcentage atomique de A est défini par l'expression

$$\% \text{ at. A} = 100 \left[1 + \frac{m_B M_A}{m_A M_B} \right]^{-1} \quad (2.2)$$

dans laquelle m_A et m_B représentent respectivement les masses de A et de B, M_A et M_B leurs masses molaires. Il est alors possible de calculer la masse de soluté nécessaire à l'obtention d'une composition donnée de l'alliage par la relation

$$m_A = \frac{\% \text{ at. A}}{\% \text{ at. B}} \cdot \frac{M_A}{M_B} \cdot m_B \quad (2.3)$$

Toutes les compositions d'alliages sont exprimées, dans ce travail, en pourcentage atomique. La précision sur les concentrations peut atteindre 0,01% dans la plupart des cas.

Malgré l'amélioration du dispositif de vide et le soin apporté à l'étanchéité de l'enceinte laboratoire, nous avons constaté que l'aluminium, bien que fondu, est recouvert d'une fine couche d'oxyde. On peut réduire cette couche en employant de l'aluminium en lingots, mais il n'est pas possible de la supprimer complètement. La difficulté de réaliser des alliages se trouve accrue par la température de fusion élevée des métaux de transition qui, allant de 1244°C pour le manganèse à 1902°C pour le vanadium, est supérieure à la température maximale d'utilisation du four. En fondant les métaux dans des fours plus performants (à induction, à enroulement de molybdène), nous avons réalisé des alliages très propres, mais ceux-ci étaient inutilisables car la nacelle ne supportait pas les chocs thermiques trop importants.

Pour préparer les alliages "in-situ", il est nécessaire que le soluté, compte tenu de sa température de fusion élevée, soit introduit dans la masse d'aluminium. Cela semble possible par gravité, car la densité des métaux de transition, de 4,5 pour le titane à 8,9 pour le cobalt et le nickel, est supérieure à celle de l'aluminium qui est de 2,7. Mais le métal d'apport traverse difficilement la pellicule d'oxyde qui recouvre l'aluminium. La solution que nous avons finalement retenue, est d'ajouter le soluté directement au sein du métal en pratiquant des trous dans l'échantillon solide. Les petites quantités de métal ainsi introduites dans la matrice, peuvent diffuser normalement, sans être freinées par la fine couche d'oxyde.

L'estimation du temps nécessaire à l'homogénéisation de l'alliage, peut d'ailleurs être faite en utilisant la formule approximative $x \approx 2\sqrt{Dt}$, qui découle de la seconde loi de FICK. En prenant comme coefficient de diffusion $D \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, qui est l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion dans les métaux liquides, et comme distance $x \approx 1,5 \text{ cm}$, correspondant à la demi-distance entre trous, nous trouvons un temps d'homogénéisation voisin de trois heures.

* Mode opératoire

Lorsque le montage est réalisé, l'enceinte laboratoire est placée sous vide pour vérifier la bonne étanchéité du dispositif. Une première chauffe opérée jusqu'à 200°C permet de libérer les gaz occlus dans les différents matériaux et d'éliminer la vapeur d'eau. Après dégazage, on effectue un lent balayage avec le mélange argon-hydrogène, puis l'ensemble est à nouveau placé sous vide jusqu'à l'obtention d'une pression de $9 \cdot 10^{-5}$ torr, correspondant au meilleur vide fourni par l'installation. Le four peut être remis en chauffe.

L'évolution de la température, suivie sur l'enregistreur X(t) au moyen d'un thermocouple, permet de vérifier qu'elle s'effectue sans anomalie. En effet, on observe bien un palier horizontal sur la courbe d'enregistrement de la température en fonction du temps, qui correspond à la fusion du métal. Il suffit alors de noter la température au début du palier et de la comparer avec celle

fournie par la littérature. Pour l'étude de l'aluminium pur, l'écart entre ces deux valeurs est inférieure à 2°C, ce qui correspond à l'incertitude sur la mesure des températures. Appliquée aux alliages, cette méthode permet de vérifier la composition de l'alliage, en comparant la température du palier avec la température de fusion indiquée sur le diagramme de phase.

Pour homogénéiser l'alliage, la température du four est portée pendant quelques heures à une centaine de degrés au-delà de la température de fusion de l'alliage, puis le mélange argon-Hydrogène est introduit en légère surpression dans le tube laboratoire. L'amenée de gaz à température ambiante provoque un déplacement de l'équilibre du système. Il faut alors attendre la stabilisation pendant une quinzaine de minutes avant le début des mesures. Celles-ci, effectuées en montée jusqu'à 1000°C puis en descente, ne peuvent être réalisées que si la température est parfaitement stabilisée.

2.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MESURE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU

Dans le chapitre précédent, nous avons défini les principaux effets thermoélectriques des métaux sur la base de la théorie électronique. Dans ce paragraphe, nous montrons tout d'abord qu'il est possible de mesurer directement le P.T.A. si on dispose d'un corps de référence. Le choix de la méthode employée conditionne la conception du dispositif expérimental et l'élaboration du mode opératoire. Mais en pratique, il faut tenir compte d'un certain nombre de facteurs spécifiques liés à la nature des matériaux en contact, tels que la dissolution des électrodes et l'emploi de coupelles de protection. En testant notre dispositif expérimental sur des corps purs, nous avons apporté des solutions originales à ces problèmes et défini des critères de qualité pour les mesures obtenues.

2.2.1. Définition du P.T.A. et choix d'un corps de référence

Le pouvoir thermoélectrique S_{BA} d'un couple AB constitué par deux conducteurs homogènes A et B est la dérivée par rapport à la température de la force électromotrice E_{AB} fournie par ce couple:

$$S_{BA}(T) = \frac{dE_{AB}(T)}{dT} \quad (2.4)$$

Le pouvoir thermoélectrique (P.T.E.) est donc une grandeur algébrique qui ne dépend que de la température et de la nature des conducteurs A et B. Pour une température donnée, le P.T.E. s'écrit alors:

$$S_{BA}(T) = S_A(T) - S_B(T) \quad (2.5)$$

S_A et S_B sont appelés pouvoirs thermoélectriques absolus des conducteurs A et B. La mesure du P.T.E. d'un couple AB permet de calculer le P.T.A. d'un des conducteurs, si le P.T.A. de l'autre est connu. Il est donc nécessaire de disposer d'un corps de référence, de P.T.A. connu.

Les relations de KELVIN (1.36') et (1.41) permettent aussi de relier le P.T.E. au coefficient de THOMSON h et à la différence de potentiel de PELTIER Π . On constate alors que la détermination du P.T.A. d'un corps pur peut se réduire à une mesure du coefficient de THOMSON et à l'intégration définie ci-après:

$$h = T \frac{dS}{dT} \implies S_H(T) = \int_0^T \frac{h_H(T)}{T} dT \quad (2.6)$$

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

Dans des travaux anciens, CHRISTIAN et al.(1958) avaient déjà mesuré directement le P.T.A. du plomb dans un domaine restreint de température, avec le couple Pb-Nb₃Sn. La méthode employée repose sur le fait que le P.T.A. d'un corps supraconducteur maintenu en dessous de sa température de transition est nul. Le plomb étant supraconducteur jusqu'à 7,25 K et l'alliage Nb₃Sn jusqu'à 17 K, il est alors possible de mesurer directement le P.T.A. du plomb entre 7,25 K et 17K au moyen du couple Pb-Nb₃Sn. Mais depuis les récentes mesures du coefficient de THOMSON du plomb, effectuées entre 10 K et 903 K par ROBERTS (1977), il devient maintenant possible d'utiliser le plomb comme corps de référence jusqu'à 903 K en utilisant la relation (2.6) sous la forme

$$S_{Pb}(T) = S_{Pb}(10) + \int_{10}^T \frac{h_{Pb}(T)}{T} dT \quad (2.7)$$

où $S_{Pb}(10)$ provient des résultats de CHRISTIAN et al.

A des températures supérieures à 300 K, on utilise encore fréquemment le platine ou le cuivre comme métal de référence. Pour le platine, la relation valable entre 300 K et 1200 K qui a été proposée par LAUBITZ (1969), résulte d'une moyenne de trois déterminations, dont l'écart maximum n'excède pas 1,5%.

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

Pour des raisons pratiques (grande stabilité structurale - atmosphère réductrice), c'est le cuivre que nous utiliserons comme métal de référence. L'expression de son P.T.A. entre la température ambiante et 1000°C, due à CUSACK (1963), provient d'une compilation de plusieurs mesures du coefficient de THOMSON

$$S_{Cu} = (5,45 \cdot 10^{-3} T + 0,05) \pm 0,15 \mu V \cdot K^{-1} \quad (2.8)$$

Les mesures les plus récentes de ROBERTS (1981) remettent quelque peu en cause les résultats précédents, mais l'écart maximum ne devrait pas dépasser 0,3 $\mu V K^{-1}$

2.2.2. Méthode de mesure du P.T.A.

Les relations (2.4) et (2.5), nous indiquent comment procéder pour déterminer expérimentalement le P.T.A. des métaux et alliages liquides. La mesure est réalisée à partir du montage classique du thermocouple. L'un des conducteurs est constitué par le métal liquide à étudier, auquel est appliqué un gradient thermique ΔT et l'autre conducteur est le corps de référence, de P.T.A. connu.

On peut créer un gradient thermique entre les soudures, en fixant la température d'une soudure et en augmentant progressivement celle de l'autre: c'est la méthode des "grands ΔT " couramment employée pour étalonner les couples thermoélectriques. Mais pour mesurer le P.T.A des alliages métalliques liquides, la méthode des "petits ΔT " est préférable, car un gradient thermique trop important peut provoquer une diffusion des atomes de natures différentes et

modifier localement la composition de l'alliage. Le principe de la méthode que nous utilisons (fig.19) est celui décrit par BRADLEY (1962), IVORY (1962) ou plus récemment par VALIANT et FABER (1974) et BATH et KLEIM (1979), le métal liquide est en contact électrique à chaque extrémité avec un thermocouple AB. Le fil A, dont le P.T.A. est connu, sert de matériau de référence.

Chaque thermocouple AB mesure les températures de l'échantillon liquide aux contacts métal-thermocouples et dont la différence dépasse rarement 5 K. Cette faible différence de température est difficile à mesurer avec précision si les deux thermocouples ne sont pas parfaitement étalonnés et stables. Pour améliorer la précision sur la mesure de ΔT , le procédé suivant est utilisé:

- A l'instant t_1 , le métal étant soumis à un gradient thermique, on mesure les tensions $V_{24(1)} = V_2 - V_4$ et $V_{13(1)} = V_1 - V_3$ fournies par les circuits BMB et AMA.

- A l'instant t_2 , en déplaçant la nacelle, le gradient thermique est pratiquement inversé si le déplacement s'effectue autour du maximum du profil thermique du four (fig.20). On note les nouvelles tensions $V_{24(2)}$ et $V_{13(2)}$.

Si l'on admet que les P.T.A. des matériaux en présence sont des fonctions linéaires de la température dans le domaine étudié, le tracé de V_{24} en fonction de V_{13} est une droite de pente p , indépendante des tensions parasites, supposées constantes en fonction du temps et de la température.

$$p = \frac{V_{24(2)} - V_{24(1)}}{V_{13(2)} - V_{13(1)}} = \frac{\Delta V_{24}}{\Delta V_{13}} \quad (2.9)$$

La mesure de la pente p permet de déterminer le P.T.A. S_M du métal liquide en fonction de celui du corps de référence S_A et du P.T.E. du couple AB (annexe A, §1):

$$S_M = \frac{1}{p-1} S_{BA}(T) + S_A(T) \quad (2.10)$$

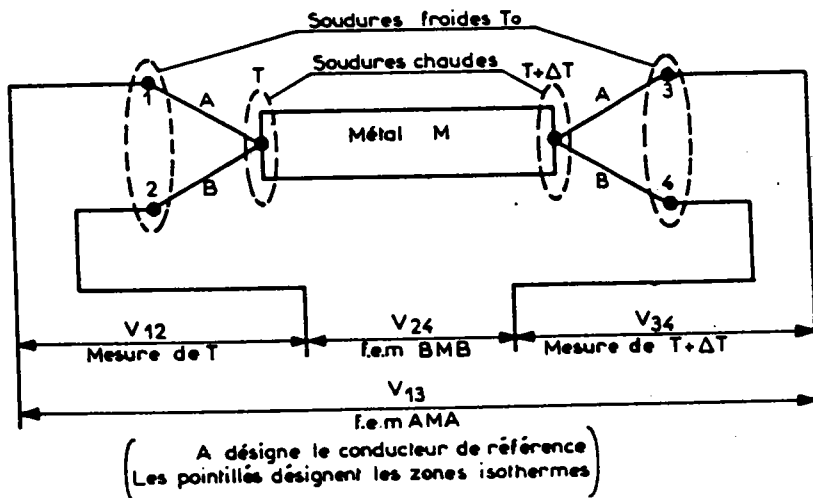


fig.19: Schéma de principe de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu.

2.2.3. Description de la cellule de mesure

Trois types de cellules sont utilisées dans le laboratoire. Ce sont les propriétés physiques et chimiques des métaux et alliages étudiés ainsi que leur compatibilité avec les différents matériaux et gaz, en présence dans l'espace laboratoire, qui permettront de choisir la cellule la mieux adaptée. Les cellules en quartz qualifiées "d'étanches et non conductrices" ont été employées par GASSER (1982) pour mesurer le P.T.A. des métaux et alliages à forte tension de vapeur. Bien qu'ayant l'avantage d'être confectionnées en forme et en dimensions au laboratoire, ce type de cellule n'a pas pu être utilisé dans ce travail, car les alliages à base d'aluminium réagissent vivement avec le quartz.

Le diagramme de phase carbone - aluminium ne mentionnant pas d'incompatibilité entre ces deux éléments pour des températures inférieures à 2000°C, les cellules non étanches en graphite peuvent être employées pour l'étude du P.T.A. de l'aluminium et de ses alliages. Le graphite qui a un excellent comportement aux chocs thermiques, est conducteur de courant. Par conséquent, il est nécessaire de procéder à un étalonnage des nacelles vides et le calcul du pouvoir thermoélectrique qui en découle doit être légèrement modifié (BRETONNET-1982).

Les difficultés de mise en oeuvre d'une telle cellule, ainsi que le nombre important de facteurs à prendre en compte pour le calcul du P.T.A. et de son incertitude, nous ont amené à faire un compromis en recherchant un creuset non conducteur, réagissant peu avec l'aluminium à haute température. De ce point de vue, l'alumine est un bon réfractaire situé entre la thoria, qui est excellente, et la silice.

Qualifiée de "non étanche et non conductrice", la nacelle en alumine est bien adaptée à l'étude des métaux à faible tension de vapeur et ne nécessite pas d'étalonnage. Comme nous le verrons plus loin, elle est facile à mettre en oeuvre. Par contre, l'alumine résiste mal aux chocs thermiques. La montée en température ne doit pas être effectuée trop rapidement, c'est pourquoi la puissance du four est limitée à 1,5 kW (sous 9 A.). Alimentation coupée, les déperditions du four sont très importantes et une descente en température par paliers est nécessaire si on veut éviter que les nacelles se cassent. Dans l'intervalle de 1000°C à 400°C, les paliers ont lieu tous les 200°C. De même, des paliers sont pratiqués de part et d'autre de la température de solidification de l'alliage, afin de diminuer les contraintes métal-alumine qui se produisent à cette température. En prenant ces précautions, la même nacelle peut être utilisée pour effectuer une dizaine d'essais, ce qui dans notre travail correspond à l'étude complète d'un alliage aux faibles dilutions.

Obtention du gradient thermique

Le gradient thermique aux bornes de l'échantillon pourrait être obtenu dans un four à profil thermique plat à l'aide d'une résistance chauffante bobinée autour de la cellule au niveau d'une des jonctions métal-thermocouple. Nous avons écarté cette solution car il aurait fallu résoudre des problèmes annexes de fixation de cette résistance, d'étanchéité et d'isolation thermique. On aurait dû ensuite adjoindre au circuit existant un nouveau dispositif d'alimentation et de régulation, ainsi qu'un thermocouple de régulation supplémentaire. De plus, une mauvaise isolation électrique du chauffage auxiliaire pourrait perturber la mesure en parasitant les tensions thermoélectriques. Enfin, la faible différence de température entre les jonctions nécessiterait un temps de stabilisation très long.

La méthode que nous employons (fig.20) est plus simple et plus rapide, mais la connaissance du profil thermique du four est alors nécessaire pour fixer l'écartement des deux jonctions de thermocouple. Celles-ci sont distantes de 8 cm environ et permettent d'obtenir une différence de température inférieure à 5°C. Avec cette configuration, la nacelle contenant le métal doit avoir une longueur d'une dizaine de centimètres.

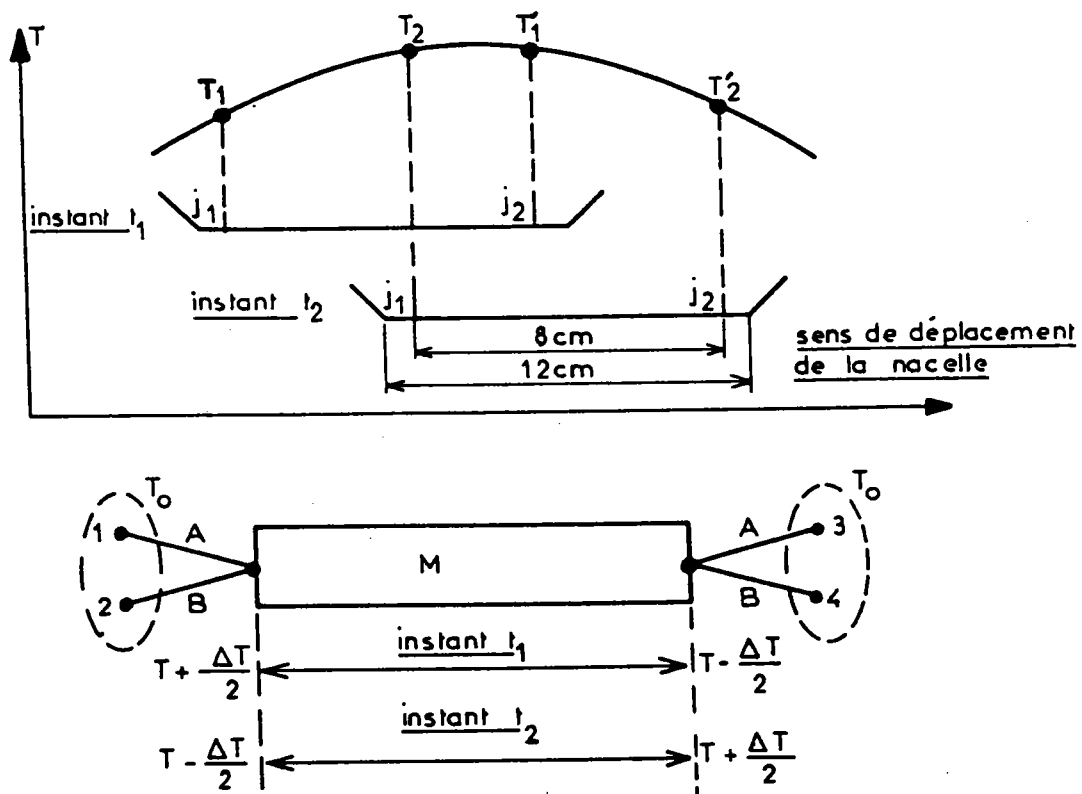


fig.20: Méthode d'inversion du gradient thermique utilisée pour la mesure du P.T.A.

Les thermocouples

Les métaux étudiés dans ce travail étant d'une grande pureté (99,995 %) et donc d'un coût élevé, il est important de fixer la quantité minimale de métal nécessaire pour obtenir une mesure de bonne qualité. C'est le mode d'introduction des thermocouples dans le bain liquide qui impose la quantité de métal à utiliser. Avec les nacelles en alumine, les fils de thermocouple et le bain métallique sont placés dans la même phase gazeuse qui doit être inerte ou légèrement réductrice. Nous avons choisi le mélange argon 95 %-hydrogène 5 % et ce sont les thermocouples Cuivre/Nickel-allié, avec le cuivre comme métal de référence, qui se sont avérés les mieux adaptés. Mais le cuivre est soluble dans l'aluminium avec lequel il forme des bronzes d'aluminium, par ailleurs très appréciés dans l'industrie navale pour leur excellente résistance à la corrosion, ce qui nécessite l'emploi de coupelles de protection.

Les soudures des thermocouples doivent donc être protégées contre toute attaque du métal liquide, par des coupelles qui les isolent chimiquement mais non électriquement. Le graphite correspond à cette double condition. Les problèmes techniques qui seront discutés en détail au paragraphe 2.2.5. montrent que la forme et les dimensions de ces coupelles par rapport à celle de la nacelle et aussi par rapport à la quantité de métal qu'elle contient, sont primordiales si l'on veut des mesures reproductibles. D'autres facteurs peuvent aussi modifier les qualités de la chaîne de mesure, tels que la nature et le diamètre des fils de thermocouple.

2.2.4. La chaîne de mesure

La capacité calorifique de la sonde doit être aussi faible que possible pour que sa vitesse de réponse soit maximale. Une étude insuffisante de ce point est à l'origine d'une anomalie de l'enregistrement de V_{24} en fonction de V_{13} , que l'on peut appeler "effet d'hystérésis" et qui se traduit par une relation non linéaire entre V_{24} et V_{13} . Cette anomalie provient, selon DORDOR (1980), d'un défaut d'appariement des voies de mesure, c'est à dire d'une différence entre les constantes de temps des circuits AMA et BMB. La constante de temps d'un thermocouple est proportionnelle à sa capacité calorifique et inversement proportionnelle à son coefficient d'échange de chaleur. Si l'on étudie le transfert de chaleur à partir d'une jonction, la température en tout point des fils évolue en fonction du temps, suivant une loi exponentielle caractéristique des systèmes du premier ordre. En écrivant les expressions des tensions V_{24} et V_{13} engendrées par les circuits BMB et AMA, on constate qu'elles sont proportionnelles si les constantes de temps sont identiques. Les points de la courbe $V_{24} = f(V_{13})$ à utiliser pour déterminer la pente $p = \frac{\Delta V_{24}}{\Delta V_{13}}$ sont donc ceux qui s'alignent sur une droite.

Dispositif Pratique

La chaîne de mesure (fig.21) a été conçue en tenant compte des impératifs qui viennent d'être évoqués.

Les jonctions de référence des thermocouples sont maintenues à 0°C dans un vase DEWAR contenant un mélange de glace et d'eau déminéralisée. Elles sont ensuite reliées par des conducteurs en cuivre à un système de commutateurs qui permet de sélectionner alternativement les tensions V_{12} et V_{34} qui donneront le gradient thermique ΔT , et les tensions V_{13} et V_{24} qui fourniront la pente. Les tensions sont mesurées avec deux nano voltmètres "KEITHLEY, modèle 180" qui possèdent de bonnes qualités de stabilité et de précision, ainsi qu'un fort taux de réjection de mode commun (190 dB). Les sorties analogiques, amplifiant les tensions V_{13} et V_{24} mille fois environ, sont envoyées sur les entrées x et y d'une table traçante "SERVOGOR type RE 551". L'étude détaillée des courbes obtenues, et en particulier des anomalies constatées, nous informe sur la qualité de la mesure effectuée.

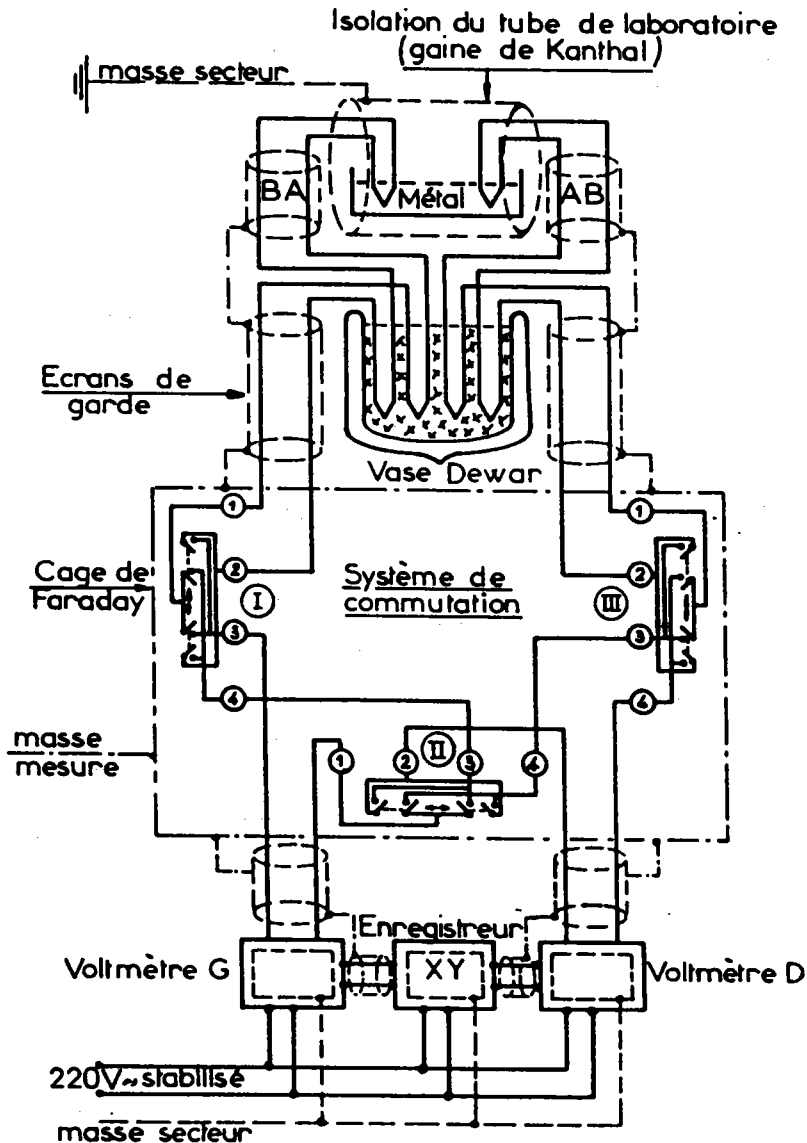


fig.21: Schéma du circuit de mesure.

Le choix d'un système de commutation est une opération délicate qui doit être menée de façon à améliorer la qualité des mesures. La technologie à employer dépend du niveau du signal à mesurer et de la vitesse d'acquisition. Dans notre montage, les tensions thermoélectriques sont de l'ordre de quelques μV et les commutateurs électroniques, caractérisés par leur grande vitesse de réponse, se prêtent mal à ce genre de commutation à cause de leur bruit parasite et de leur tension résiduelle. La vitesse de commutation n'étant pas primordiale, les inverseurs à lame souple sont mieux adaptés à ce type de signal. Notre dispositif est constitué par trois doubles inverseurs A.O.I.P. le commutateur central II (fig. 21) envoie alternativement les signaux correspondants aux températures en position H et au P.T.E. en position B, sur les voltmètres. Les inverseurs latéraux I et III ont pour fonction soit d'inverser la polarité des tensions appliquées, soit d'envoyer alternativement le même signal sur chacun des voltmètres.

Les tensions relevées lorsque les températures sont stabilisées à l'instant t_1 , puis après inversion du gradient thermique de l'échantillon et stabilisation à l'instant t_2 sont notées dans le tableau suivant.

Instant t_1			Instant t_2		
Position des inverseurs	Lecture sur les voltmètres		Position des inverseurs	Lecture sur les voltmètres	
II I III	gauche	droit	II I III	gauche	droit
H H H	$V_{G1} = V_{121}$	$V_{D1} = V_{341}$	H H H	$V_{G2} = V_{122}$	$V_{D2} = V_{342}$
H B B	$V'_{G1} = -V_{121}$ + ε	$V'_{D1} = -V_{341}$ + ε	H B B	$V'_{G2} = -V_{122}$ + ε	$V'_{D2} = -V_{342}$ + ε
B H H	V_{241}	V_{131}	B H H	V_{242}	V_{132}
B B B	V'_{131}	V'_{241}	B B B	V'_{132}	V'_{242}

A partir de ces indications, il est possible de calculer la température du métal, le gradient thermique ΔT entre les deux sources, et la pente de la droite $V_{24} = f(V_{13})$.

Mesure des températures

En effectuant la moyenne des températures, nous éliminons les tensions parasites ε , supposées constantes dans l'intervalle de temps d'une mesure. La température moyenne de la jonction gauche est:

$$T_1 = \frac{V_{G1} - V'_{G1} + V_{G2} - V'_{G2}}{4} = \frac{V_{12(1)} + V_{12(2)}}{2}$$

De même T_2 s'obtient en remplaçant G par D : $T_2 = \frac{V_{34(1)} + V_{34(2)}}{2}$

La température moyenne T_m du métal pendant la mesure est: $T_m = \frac{T_1 + T_2}{2}$, et le gradient thermique est $\Delta T = |T_2 - T_1|$.

Mesure de la pente

La pente p dépend du rapport des gains G_D et G_G des voltmètres servant à mesurer les tensions V_{13} et V_{24} . Si l'on suppose que les gains restent constants dans le domaine de variation de ces tensions, la mesure du gain différentiel tel

que $G = \frac{G_G}{G_D}$ sert à corriger la pente mesurée à l'aide des formules

$$P_{mes} = \frac{G_G \Delta V_{24}}{G_D \Delta V_{13}} = \frac{G \Delta V_{24}}{\Delta V_{13}} = G \cdot p \quad \text{d'où} \quad p = \frac{P_{mes}}{G}$$

Lorsque les inverseurs latéraux sont en position haute, la pente mesurée P_{mH}

s'écrit

$$P_{mH} = \frac{G_G \Delta V_{24}}{G_D \Delta V_{13}} = G \frac{\Delta V_{24}}{\Delta V_{13}} = G \cdot p$$

De même en position basse

$$P_{mB} = \frac{G_D \Delta V_{24}}{G_G \Delta V_{13}} = \frac{1}{G} \frac{\Delta V_{24}}{\Delta V_{13}} = \frac{p}{G}$$

d'où

$$P_{mH} P_{mB} = p^2 \quad \text{et} \quad p = \sqrt{P_{mH} P_{mB}}$$

L'avantage de notre méthode est d'éliminer, dans le calcul de p , l'influence du gain différentiel des voltmètres.

2.2.5. Problèmes liés à la présence des coupelles:

Coupelles et thermocouples:

Nous avons déjà justifié le choix du cuivre comme métal de référence. Le second fil du thermocouple est en nickel-allié car il possède une grande stabilité structurale et une résistance élevée à la corrosion. De plus, le pouvoir thermoélectrique du couple cuivre-nickel allié, d'environ $30 \mu\text{V} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, lui confère une grande sensibilité. La résistance à la corrosion des alliages de nickel résulte de la formation d'une fine couche protectrice d'oxyde. Ces alliages seront donc altérés par toute cause provoquant la destruction de cette couche. Cependant, nous n'avons jamais observé d'attaque sur ces fils qui soit due à l'atmosphère. Par contre, nous avons constaté que le fil de cuivre pouvait être attaqué, vraisemblablement par les vapeurs d'aluminium qui le rendent cassant. Le dispositif d'étanchéité et d'amenée des fils de thermocouple dans la perle trouve ici toute sa justification lors du remplacement des fils:

en dévissant l'écrou qui exerce la pression de la rondelle en caoutchouc sur la perle, il est facile de retirer la longueur de fil désirée. Les essais peuvent reprendre normalement lorsqu'une nouvelle jonction des fils est réalisée et que l'écrou est resserré.

Les jonctions des thermocouples sont confectionnées par soudage autogène en veillant à ce que le bulbe soit aussi petit que possible pour en augmenter la sensibilité. Les fils de $0,5 \text{ mm}^2$, isolés entre eux, prolongent le bulbe de quelques millimètres et sont recourbés en forme de crochets pour garantir un bon contact électrique. Les jonctions sont introduites en force dans le fond des coupelles garnies au préalable de laine de carbone. Ces dernières doivent donc être percées d'un trou borgne de 3,5 mm de diamètre pour compenser la différence de dilatation thermique du graphite et de l'alumine.

Nous avons indiqué au paragraphe 2.2.3 que les jonctions des thermocouples sont protégées contre toute attaque du métal liquide par des coupelles conductrices. L'ensemble jonction-coupelle est à la fois un détecteur de température et, dans certains cas, une source de tension parasite provenant des contacts entre les différents matériaux. Dans le choix des coupelles, il est donc primordial de s'assurer de la compatibilité des matériaux entre eux et avec l'atmosphère afin de réduire les f.e.m. de contact et l'inertie thermique. Avec des échantillons métalliques à base d'aluminium, c'est le graphite qui semble le mieux adapté compte tenu de ces impératifs.

Cependant des essais préliminaires ont permis d'observer que la surface du métal était recouverte par une très fine couche de couleur jaune, caractéristique du carbure d'aluminium. L'attaque de l'aluminium par le carbone, étudiée par PATERNOSTO et SANTIBANES (1937), est supposée mettre en jeu la réaction réversible: $6\text{Al} + 3 \text{CO} \rightleftharpoons \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$. De plus selon BRINER et SINGLET (1915), la combinaison débute entre 550°C et 750°C . Or, dans ce même domaine de température, le carbone placé en atmosphère oxydante peut former, selon DUBOIS et al. (1972) du monoxyde de carbone, ce qui explique la présence dans certaines conditions, de carbure d'aluminium à la surface du métal. Néanmoins, après avoir amélioré notre dispositif de vide, nous n'avons plus observé ce phénomène. De même, il ne faut pas négliger dans la conception des coupelles, en forme et en dimension, les problèmes pratiques comme celui de l'introduction des thermocouples ou celui de la fixation de l'ensemble. Il est évident que par raison de symétrie, les coupelles seront cylindriques et auront mêmes dimensions.

Positionnement des coupelles dans le métal

Compte tenu du diamètre intérieur qui est imposé par les fils de thermocouple, nous avons réduit le plus possible l'épaisseur des coupelles pour diminuer l'inertie thermique. Les mesures obtenues avec des coupelles de 4 mm de diamètre extérieur sont de très bonne qualité, mais la difficulté d'usinage et leur grande fragilité nous ont amené à les remplacer par des coupelles de 6,8 mm

de diamètre. Il est évident que le transfert de chaleur de l'échantillon métallique aux thermocouples à travers les coupelles, sera dépourvu de variations aléatoires et rapides si les coupelles sont bien positionnées dans le bain métallique. Empiriquement, nous savons qu'un volume de métal d'au moins 12 cm^3 correspond à une hauteur suffisante pour immerger correctement les coupelles. Cependant, un facteur très important à prendre en compte est la tension interfaciale métal-graphite $\gamma_{\text{Al-C}}$ dont l'effet est primordial sur l'angle de raccordement θ , et par conséquent sur le mouillage.

Selon KONONENKO (1976), l'angle de raccordement Al-C, constant dans l'intervalle $660^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$, est de 155° . Pour augmenter la surface de contact, nous avons été contraint d'usiner les coupelles en forme de tronc de cône et de faire flotter à la surface une plaque d'alumine (fig.22), dont le poids exerce une pression uniforme sur le métal et améliore artificiellement le mouillage.

Par ailleurs, la plaque d'alumine réduit les courants de convection dans le métal et permet de maintenir les coupelles qui, sans cela, surnageraient. En effet, lors de nos premiers essais, les coupelles n'étaient pas maintenues avec rigidité, elles pouvaient se déplacer au cours de l'opération d'inversion du gradient thermique dans le bain métallique. De ce fait, la surface de contact entre le métal et les coupelles en graphite se modifiait et il pouvait apparaître des f.e.m. parasites qui venaient perturber les résultats du P.T.A. Une étude détaillée de ce nouvel aspect du problème nous a conduit à améliorer le système de fixation des coupelles comme le montre la figure 23.

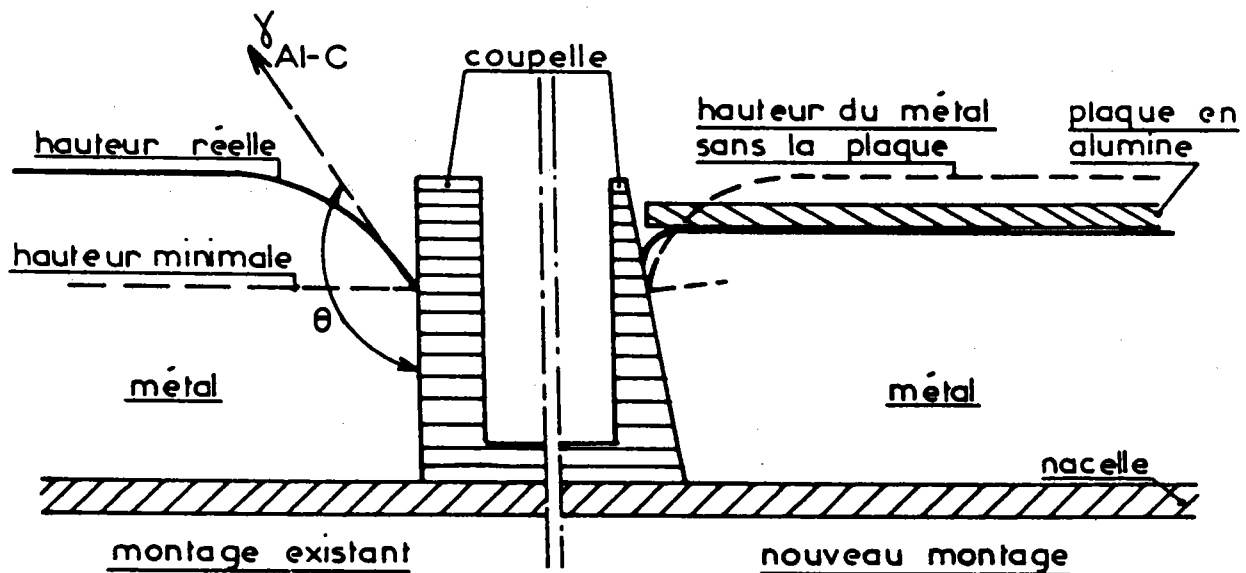


fig.22: Solutions apportées pour augmenter la surface de contact entre Al et C.

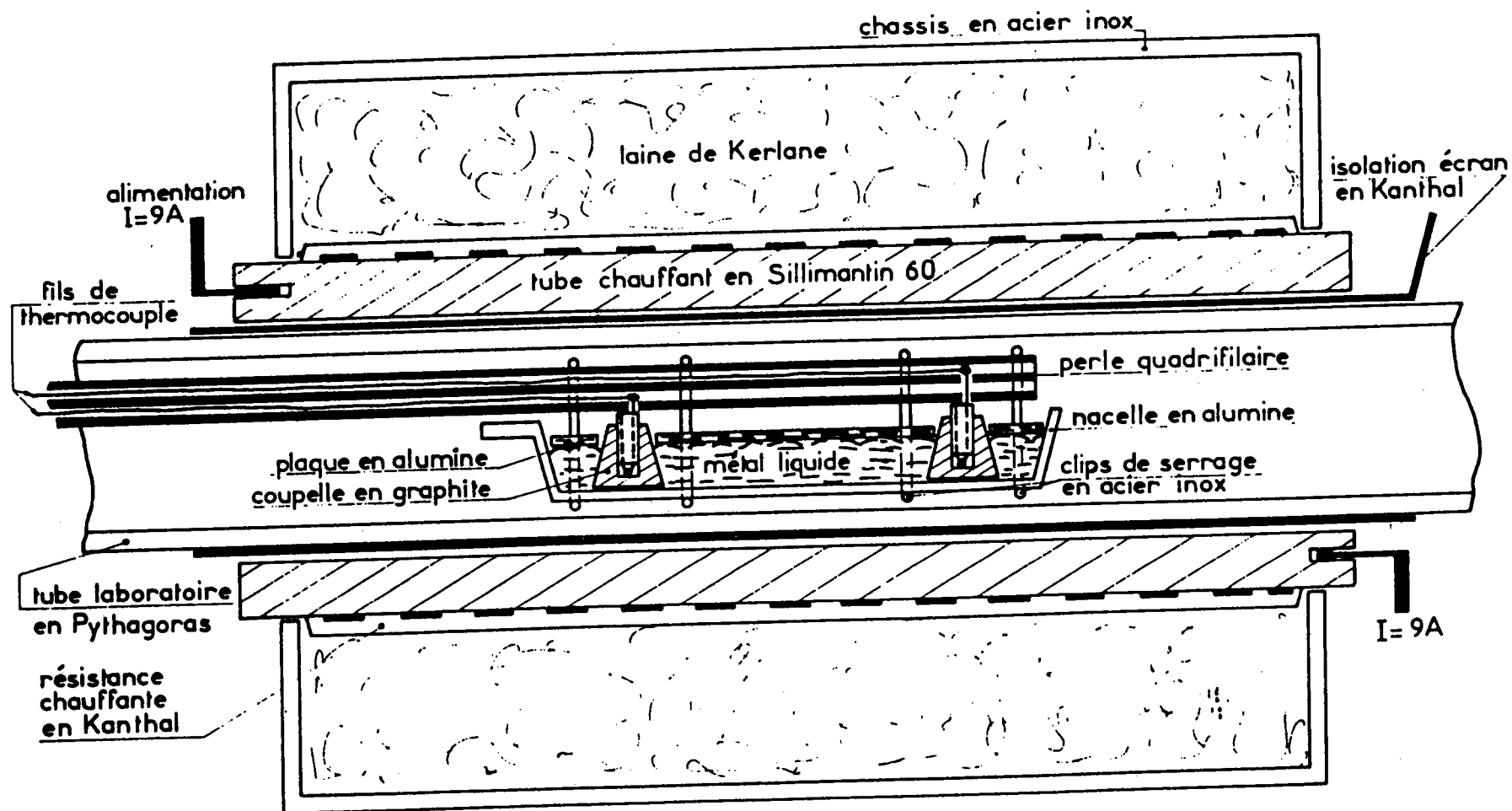


fig. 23: Coupe du four et du tube laboratoire.

2.2.6. Qualité de la mesure: P.T.A. de l'aluminium

C'est le soin apporté au montage qui conditionne le succès de la mesure. Pour que les mesures soient reproductibles, les fils de thermocouple sont prélevés d'un même lot. De plus, la portion de fil non isolée, située au-dessus du bain métallique, doit être aussi petite que possible pour réduire les gradients thermiques parasites dus au rayonnement.

Outre les précautions que nous venons de mentionner, la qualité de la mesure, liée à la présence de potentiels de contact parasites, sera testée à tous les stades du déroulement des essais:

Tout d'abord au montage, en mesurant la résistance à température ambiante des deux thermocouples et dont la différence ne doit pas excéder 0,2 Ω . Puis à la fusion où l'enregistrement de la température ne doit pas laisser apparaître d'oscillations au voisinage du palier de fusion, car cela indiquerait un mauvais positionnement des coupelles et donc un potentiel de contact parasite. D'autre part, en mesurant la résistance des circuits cuivre-métal-cuivre et alumel-métal-alumel, car plus la résistance est faible et meilleur est le contact électrique. De plus, en cours de mesure, la résistance de ligne doit être constante. En effet, si elle augmente, les mesures sont interrompues et on constate au démontage que les coupelles sont souvent mal positionnées. Enfin, la détermination graphique de la pente des enregistrements $V_{24} = f(V_{13})$ permet, après avoir calibré les voltmètres, de vérifier leurs indications. L'écart entre la pente mesurée et celle calculée ne doit pas excéder 1 %.

Mais, c'est surtout l'étude des courbes $V_{24} = f(V_{13})$ qui nous renseigne sur la qualité des mesures. Les différents types de courbes rencontrés sont représentés sur les figures 24 et 25. L'étude du P.T.A. de l'aluminium nous permettra d'évaluer leur incidence sur les mesures.

Afin de vérifier la reproductibilité de nos résultats, plusieurs essais ont été effectués, du point de fusion de l'aluminium (660°C) jusqu'à 1000°C, en montée puis en descente. En poursuivant la descente en température, nous avons aussi mesuré le P.T.A. de l'aluminium solide de 500°C à 660°C. Ces essais nous ont permis d'obtenir un grand nombre de points de mesure. Bien que tous les points aient été groupés dans une bande de 0,4 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ de largeur, leur interprétation était délicate. Deux possibilités nous étaient offertes, soit prendre en compte tous les points et effectuer une régression par la méthode des moindres carrés, soit faire un choix parmi les essais. La première méthode a été écartée, car le nombre de mesures n'est pas le même à chaque température, ce qui tend à opérer des pondérations importantes pour certaines températures. De plus, au-delà de 800°C, apparaît une plus grande dispersion des résultats due aux dilatations des différents matériaux. La deuxième méthode consiste à faire une interprétation physique des résultats. Une étude critique de la qualité des mesures, et donc des courbes d'enregistrement de V_{24} en fonction de V_{13} , nous a permis de sélectionner trois essais à partir desquels nous avons déterminé le P.T.A. de l'aluminium liquide.

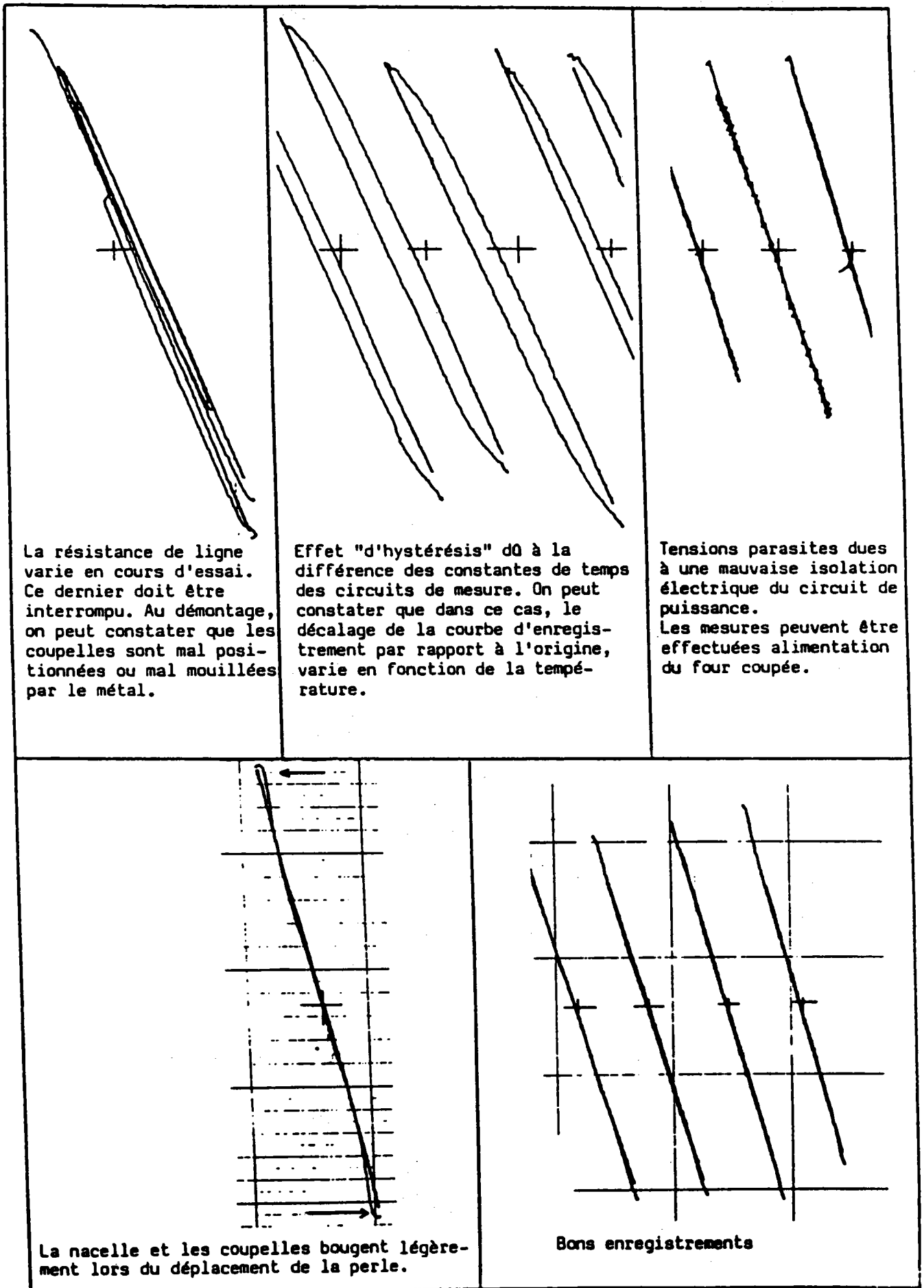


fig.24: Différents types d'enregistrement de V_{24} en fonction de V_{13} .

Pour chaque essai reporté sur la figure 25, l'observation des droites d'enregistrement $V_{24} = f(V_{13})$ montre qu'il existe une corrélation entre leur décalage par rapport à l'origine et la valeur du pouvoir thermoélectrique absolu. Pour l'essai n°1, les droites d'enregistrement représentées sur la figure 25, sont décalées vers la gauche d'environ $7\mu V$ par rapport à l'origine. Au contraire, pour l'essai n°3, les droites d'enregistrement sont décalées vers la droite par rapport à l'origine, d'une valeur de $6,6\mu V$. Les points a et b de l'essai n°2 sont obtenus avec des enregistrements qui passent par l'origine. Ils se situent entre les droites de régression des essais n°1 et n°3. Les droites d'enregistrement correspondant aux points c et d sont décalées par rapport à l'origine:

- de $5,4\mu V$ vers la gauche pour le point c. On constate qu'il se situe sur la droite de régression n°1.
- de $6,1\mu V$ vers la droite pour le point d. On constate qu'il se situe sur la droite de régression n°3.

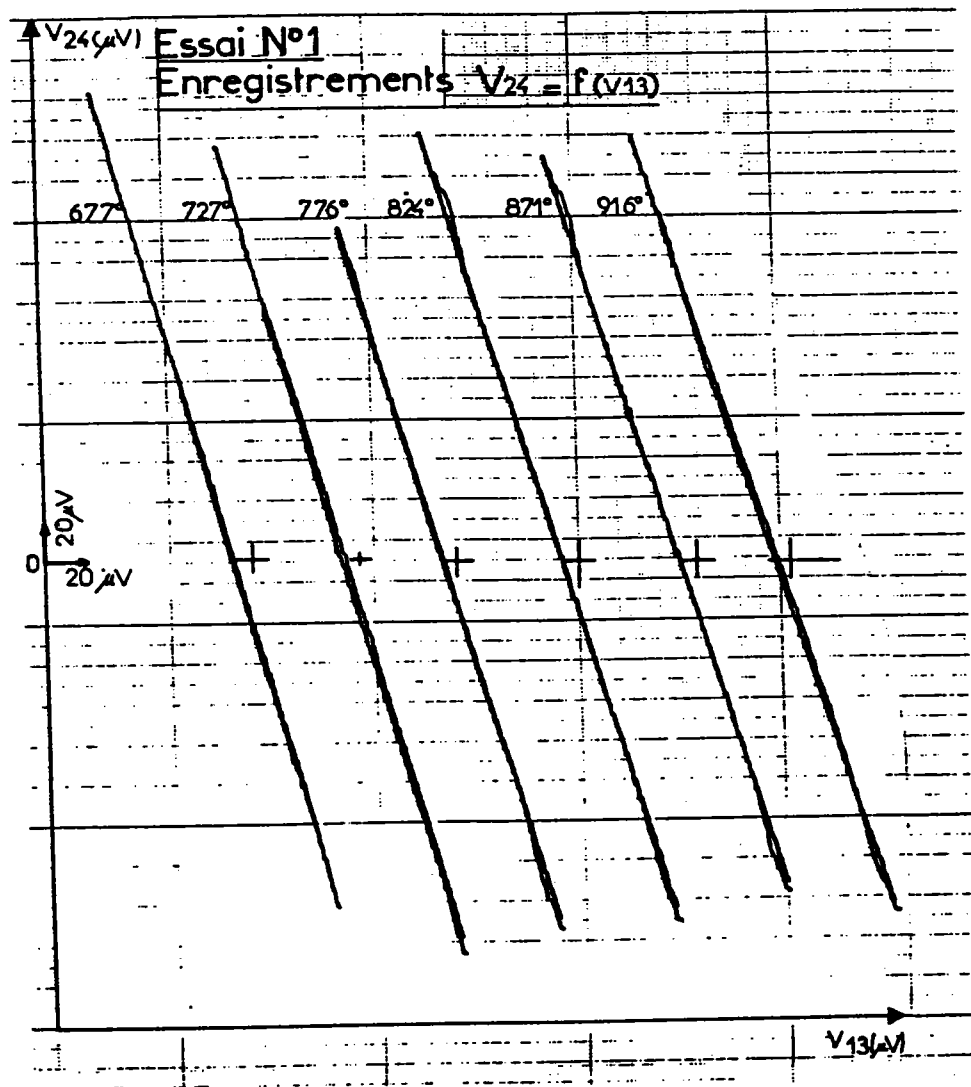


fig.25: Courbes d'enregistrement de V_{24} en fonction de V_{13} pour l'essai n°1.

L'étude que nous venons d'effectuer montre que les tensions parasites, qui provoquent les décalages des droites d'enregistrement de V_{24} en fonction de V_{13} , ont une influence sur la mesure du P.T.A. Les droites de régression du P.T.A. correspondant aux essais n°1 et n°3 ont des pentes pratiquement identiques et l'écart entre ces deux droites n'excède pas $0,2 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. De plus, la pente de ces droites est la même que celle de la droite qui passe par les points a et b, considérés comme les meilleurs.

Nous avons effectué le calcul d'incertitude du P.T.A. à partir de la relation (2.10), en tenant compte de l'influence des tensions parasites que nous évaluons à $0,1 \mu\text{V}$. Les tensions étant mesurées à $\frac{1}{2}$ digit près, l'incertitude sur la pente se réduit à

$$\Delta p = \frac{\left(V_{13(2)} - V_{13(1)} \right) \cdot \Delta \left| V_{24(2)} - V_{24(1)} \right| + \left(V_{24(2)} - V_{24(1)} \right) \cdot \Delta \left| V_{13(2)} - V_{13(1)} \right|}{\left(V_{13(2)} - V_{13(1)} \right)^2}$$

Dans le cas de l'aluminium, les pentes sont voisines de -3 . Pour tout l'intervalle de variation de V_{24} (entre $-200 \mu\text{V}$ et $+200 \mu\text{V}$), on trouve $\frac{\Delta p}{p} = 1\%$. Quant à l'influence de la température, on peut l'estimer à $\pm 2^\circ\text{C}$ tandis que les effets ΔS_{BA} et de ΔS_A sont négligeables dans le calcul d'incertitude.

En tenant compte de tous les éléments que nous venons d'évoquer, l'incertitude sur le P.T.A. de l'aluminium peut être évaluée à $0,3 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. C'est cette valeur que nous prendrons dans toute la suite de ce travail. Mais pour les alliages, il faut inclure l'incertitude sur la composition, que nous évaluons à $0,5\%$. L'incertitude sur le P.T.A. de l'alliage est alors estimée à $0,45 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Si t désigne la température en $^\circ\text{C}$, le P.T.A. de l'aluminium liquide (fig.26) est

$$S_{Al} = (-3,395 \cdot 10^{-3} t + 0,6779) \pm 0,3 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$$

Comparaison avec les travaux antérieurs :

Nos résultats sont en bon accord avec les travaux de YATSENKO et GOLOVIN (1972) qui donnent $S_{Al} = -1,9 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$, et ils se situent entre les valeurs proposées par ENDERBY et HOWE (1973) et par MARWAHA et CUSACK (1966). ENDERBY et HOWE n'indiquent qu'une valeur du P.T.A. de l'aluminium à 847°C , soit $-1,4 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Par contre, MARWAHA et CUSACK donnent l'équation $S_{Al} = -2,24 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0$, T désignant la température absolue. Nous avons obtenu une pente supérieure, mais notre domaine d'incertitude contient la droite fournie par MARWAHA et CUSACK dans l'intervalle $900^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$.

Les premiers essais pour mesurer le P.T.A. de l'aluminium ont été effectués dans notre laboratoire par ROWDO (1981). En utilisant des électrodes en tungstène, plongeant directement dans le bain métallique, il a obtenu la fonction empirique: $S_{Al} = -1,7 \cdot 10^{-3} t - 1,112$. Bien que nous obtenions une pente deux fois plus grande et une ordonnée à l'origine positive, nos résultats sont en bon accord à 1000°C . A cette température, nous trouvons $S_{Al} = -2,72 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ alors que la valeur fournie par ROWDO est $-2,81 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

P.T.A. de l'aluminium solide

L'équation du P.T.A. de l'aluminium solide a été obtenue dans l'intervalle 500°C - 660°C à partir de l'essai n°1. Compte tenu du mode de détermination du P.T.A. de l'aluminium liquide, nous avons retranché la valeur de 0,1 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ provenant du décalage des droites d'enregistrement par rapport à l'origine, ce qui conduit à l'équation :

$$S_{\text{Al solide}} = (-2,633 \cdot 10^{-3}t - 0,2546) \mu\text{V}/^\circ\text{C}$$

A la température de fusion de l'aluminium (660°C), l'écart entre les P.T.A. de l'aluminium solide et liquide est : $S_{\text{Al.l}} - S_{\text{Al.s}} = -0,43 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

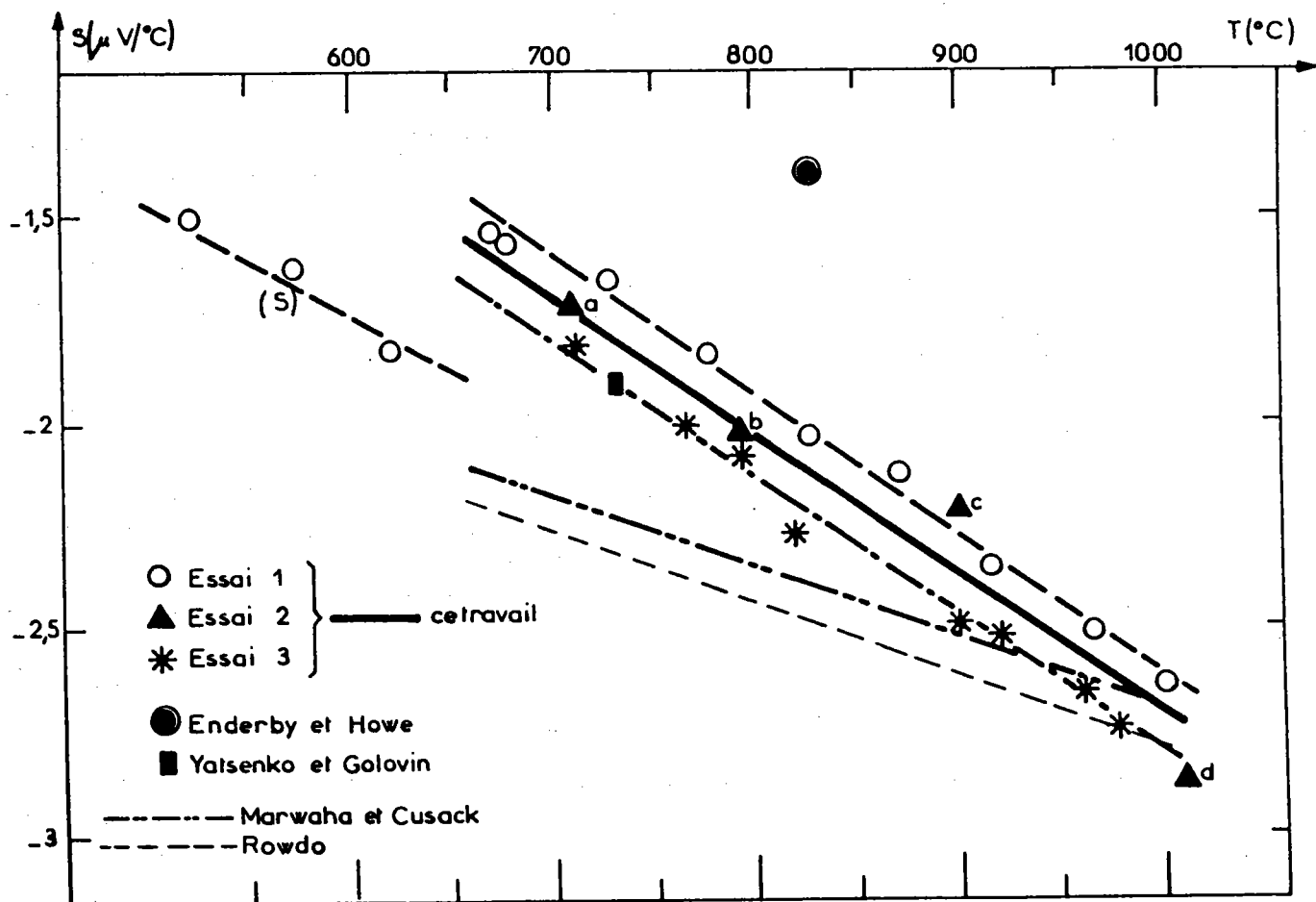


fig.26: P.T.A. de l'aluminium.

2.3. DISPOSITIF DE MESURE DE LA RESISTIVITE

En ce qui concerne les métaux et alliages liquides que nous avons étudiés, la résistivité est une grandeur particulièrement intéressante qui permet de mieux comprendre le rôle des éléments de transition dans les propriétés de transport de l'aluminium. Le but de ce travail était de mettre au point une cellule en alumine afin de mesurer la variation de résistivité provoquée par l'addition d'une faible quantité de métal de transition à l'aluminium. Dans cette partie, nous indiquons comment nous avons conçu et réalisé une cellule, à partir du choix de la méthode de mesure. Nous montrons dans le cas de l'aluminium que notre cellule, destinée initialement à effectuer des mesures "relatives", peut fournir, moyennant une correction sur la résistance de l'échantillon métallique, des "mesures absolues" de résistivité.

2.3.1. Méthodes expérimentales

Dans un article de synthèse, BRETONNET (1987) a exposé les principales méthodes destinées à mesurer la résistivité des métaux et alliages liquides. Suivant la nature du dispositif de mesure, celles-ci sont classées en "méthode sans électrodes" et en "méthode avec électrodes". Dans ce paragraphe nous rappelons les trois méthodes "sans électrodes" les plus couramment employées: la méthode du champ tournant, la méthode du couplage inductif et la méthode de décroissance des courants induits. Nous exposons ensuite la méthode avec "électrodes" que nous avons utilisée, ainsi que ses difficultés de mise en oeuvre. Enfin, nous mentionnons l'existence d'une méthode dynamique "avec électrodes", particulièrement bien adaptée à l'étude des métaux à très haut point de fusion tels que les métaux de transition.

2.3.1.1. Méthodes "sans électrodes"

Elles consistent généralement à étudier le comportement des courants induits dans un échantillon soumis à un champ électromagnétique variable. La résistivité est déduite de ces mesures en utilisant certaines lois physiques ou leurs conséquences.

* Méthode du champ tournant

Le principe est comparable à celui d'un moteur triphasé avec induit en court-circuit. Le champ tournant est appliqué au bain métallique contenu dans une cellule cylindrique, qui tient lieu d'induit. En présence du champ alternatif H , de fréquence ω , les courants de FOUCAULT engendrent dans l'échantillon des forces qui soumettent la cellule à un moment de torsion. Mais pour un échantillon liquide, la rotation propre du bain dans la cellule réduit sensiblement le moment de torsion.

D'après BRAUNBECK (1932) qui a indiqué ce mode de mesure, l'expression complète du moment de torsion M est:

$$M = \frac{\pi}{4} \sigma \omega h R^4 H^2 - \frac{\pi \beta}{\eta} \sigma^2 \omega h R^6 H^4$$

où β est une constante qui dépend des unités choisies, σ est la conductibilité, η est la viscosité, R et h sont respectivement le rayon et la hauteur de l'échantillon. Si la cellule est accrochée à un fil de torsion de constante de rappel C , le moment de torsion s'écrit aussi en fonction de l'angle de rotation θ du système

$$M = C\theta$$

Par conséquent, lorsque les facteurs géométriques et mécaniques sont connus, on peut réaliser une mesure absolue de la conductibilité σ , en mesurant l'angle θ , mais en pratique, on effectue souvent une mesure relative de σ par rapport à un corps de conductibilité connue. Dans une étude sur les erreurs de mesure dans la méthode du champ tournant, ROLL et MOTZ (1957) montrent que la précision de la méthode ne devrait pas excéder 1 %.

* Méthode du couplage inductif

Cette méthode qui a été décrite par NYBERG et BURGESS (1962) nécessite l'emploi d'une bobine d'impédance Z , dans laquelle est produit un champ magnétique alternatif. Lorsque l'échantillon est placé à l'intérieur de la bobine, la présence des courants induits provoque une variation d'impédance et plus précisément une augmentation de la résistance R et une diminution de l'inductance L . Si l'échantillon et la bobine qui le contient sont cylindriques et ont même axe de symétrie, NYBERG et BURGESS ont montré que la variation d'impédance est reliée à la conductibilité σ par la relation

$$\Delta R + j\omega \Delta L = j\omega L_0 K [y(\sigma, u, r) - 1]$$

où ω est la pulsation du courant qui circule dans la self, L_0 est la valeur de l'inductance en l'absence d'échantillon et K est le rapport du volume de l'échantillon sur celui de la bobine. Enfin $y(\sigma, u, r)$ est une fonction imaginaire contenant les fonctions de BESSEL, ainsi que leurs dérivées. Les relations entre la conductibilité électrique et la variation d'impédance de la self, sont explicitées dans l'article de LEE et LICHTER (1972). Il ressort de leur étude que la méthode du couplage inductif est une méthode absolue. Malheureusement, elle manque de précision car le rapport K qui est caractéristique de la géométrie du dispositif, est difficile à mesurer. Pour cette raison, il est préférable d'introduire K comme constante d'étalonnage à définir au moyen d'un élément de résistivité connue. La méthode relative ainsi décrite, est plus précise que la méthode du champ tournant, car elle fait intervenir la mesure d'une seule grandeur, le rayon r de l'échantillon.

* Méthode de décroissance des courants induits

Proposée par BEAN (1976), cette méthode est basée sur la disparition des courants induits dans l'échantillon placé à l'intérieur d'un solénoïde alimenté à courant constant. Lorsqu'on coupe le circuit, la brusque variation du courant fait naître dans le métal liquide des courants induits qui tendent à s'opposer à la variation du champ magnétique. L'enregistrement de la décroissance des courants induits au cours du temps est observée par l'intermédiaire d'une seconde bobine, coaxiale à l'échantillon. La tension qui apparaît à ses bornes est donnée par la relation

$$v(t) = A \sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{\alpha_i^2 t}{B}\right)$$

où les α_i sont les zéros de la fonction de BESSEL $J_0(\alpha)$, explicitées par exemple dans le livre d'ANGOT (1957), et A et B sont deux constantes caractéristiques de

l'échantillon et du dispositif expérimental. En posant $\frac{\alpha_i^2}{B} = \frac{1}{\tau}$, l'erreur faite en assimilant la fonction $v(t)$ au premier terme de la somme, est très faible quand le temps augmente (0,02 % à $t = \tau_1$), de sorte que la fonction $\ln\left(\frac{v(t)}{A}\right) = -\frac{t}{\tau_1}$

est une droite dont la pente $\left(-\frac{1}{\tau}\right)$ permet de calculer la résistivité ρ .

$$\rho = \frac{4\pi \cdot 10^{-7} \mu_r R^2}{\tau_1}$$

où R est le rayon de l'échantillon cylindrique et μ_r la perméabilité relative. En utilisant un analyseur de signaux transitoires, qui stocke un signal et le restitue à une cadence plus lente, CONTAMIN et MARQUET (1979) ont vérifié la reproductibilité et la linéarité de la fonction $\ln\left(\frac{v(t)}{A}\right)$.

La méthode de décroissance des courants induits, peu utilisée jusqu'à présent, devrait être amenée à se développer, car c'est la seule parmi les méthodes "sans électrodes" qui soit vraiment une méthode absolue.

Les techniques de mesure de la résistivité "sans électrodes" permettent de s'affranchir à la fois des raccordements d'électrodes, toujours difficiles à réaliser à haute température, des phénomènes d'oxydation ou de dissolution des électrodes par des agents corrosifs et enfin des tensions thermoélectriques parasites. Néanmoins ces techniques demandent souvent un étalonnage minutieux où de nombreuses corrections sont nécessaires. De plus, la détermination de la résistivité est conditionnée par la connaissance d'autres grandeurs telles que la viscosité ou la perméabilité relative, ainsi que de leur variation en fonction de la température. Les résultats manquent de précision et de nombreux chercheurs se sont orientés vers l'utilisation de la méthode "avec électrodes".

2.3.1.2. Méthodes "avec électrodes"

* Les méthodes élongationnelles

Les bonnes qualités de stabilité et de précision des instruments numériques, permettent d'effectuer des mesures extrêmement précises de la résistivité d'échantillons, au moyen de méthodes élongationnelles. La mesure d'une résistance se réduit à une mesure simultanée de la différence de potentiel qui existe entre ses bornes et de l'intensité qui la traverse. Pour mesurer la résistivité des métaux solides ou liquides, il existe un grand nombre de dispositifs expérimentaux basés sur cette méthode dite "avec électrodes" car elle nécessite toujours l'emploi d'électrodes d'aménées de courant et de prises de potentiel.

Le principe de la méthode (présenté à la figure 27) consiste à placer en série, dans un circuit alimenté à courant constant, l'échantillon liquide de résistance R_m et une résistance étalon connue R_e . En comparant les tensions V_m et V_e , on calcule la résistance R_m .

$$R_m = R_e \cdot \frac{V_m}{V_e} \quad (2.11)$$

Si le métal liquide, est contenu dans une cellule de longueur l et de section s , la résistivité s'écrit $\rho = R_m \cdot \frac{s}{l}$. La cellule idéale doit donc être constituée de deux réservoirs séparés par un capillaire, afin que la résistance R_m , la plus élevée possible, soit peu affectée par la présence des électrodes. Dans la pratique, les cellules diffèrent par leur forme, leurs dimensions et la nature du matériau, de sorte qu'il est préférable d'utiliser une "constante de cellule" $C = \frac{l}{s}$ qui est caractéristique de la géométrie de l'échantillon liquide. La précision avec laquelle on connaît cette constante conditionne celle de la résistivité $\rho = \frac{R_m}{C}$. Suivant son mode de détermination, on distinguera la méthode absolue et la méthode relative.

*** La méthode élongationnelle absolue consiste à calculer la constante C à partir de la mesure directe des dimensions de la cellule. Pour un échantillon solide, les dimensions peuvent être connues avec précision et la méthode absolue est bien adaptée au calcul de la résistivité. Dans le cas d'un métal liquide, il est indispensable de lui donner une forme géométrique en le faisant pénétrer dans un capillaire dont le diamètre est par ailleurs difficile à déterminer sur toute la longueur. De plus, il faut tenir compte de la dilatation du capillaire en fonction de la température. La méthode absolue manque alors de précision et un étalonnage s'impose.

*** La méthode élongationnelle relative consiste à déterminer la constante géométrique de la cellule par un étalonnage à partir d'un métal liquide, dont la résistivité est parfaitement connue, et qui permet de réutiliser la cellule. Dans notre laboratoire, nous utilisons le mercure, liquide à température ambiante, qui répond parfaitement à cette double condition. Avec les précautions d'usage et avec les techniques de mesure utilisées à l'heure actuelle, on peut atteindre une précision de 0,3 % sur les mesures de la résistivité d'un métal liquide pur (GASSER- 1982).

Dans la suite de ce travail, nous emploierons ces deux modes de détermination de la résistivité: la méthode absolue nous permettra de calculer la résistivité de l'aluminium pur alors que la méthode relative sera employée pour calculer la résistivité des alliages après avoir étalonné chaque cellule avec de l'aluminium pur.

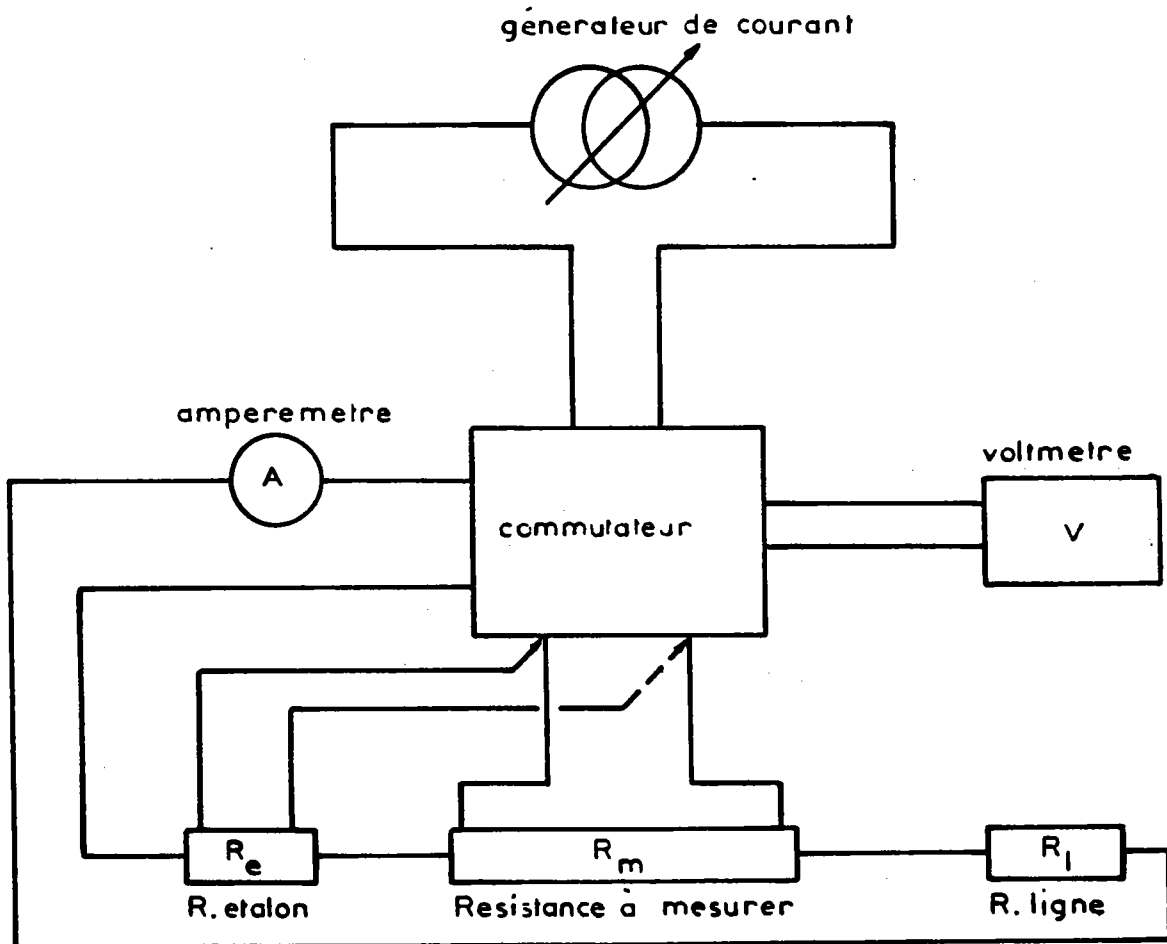


fig.27: Schéma de principe pour la mesure de la résistivité.

* Méthode dynamique "avec électrodes"

Les méthodes conventionnelles avec électrodes sont généralement limitées à des températures de 1600°C. Cependant, cette limite a été récemment repoussée par l'emploi d'une méthode dynamique basée sur une technique de chauffage extrêmement rapide de l'échantillon, dans lequel circule un courant intense. SEYDEL et FUCKE (1980) ont employé cette méthode pour déterminer la résistivité de Ti, V, Mo et W à l'état liquide. Les échantillons, en forme de fils de 44 mm de long et de 0,02 mm² de section, sont placés dans un circuit RLC. Leur fusion est réalisée par la décharge d'un condensateur de 5,1 µF préalablement alimenté sous 10 kV. Celle-ci s'opère à la vitesse de 10¹⁰ K/s et il s'ensuit que le laps de temps qui s'écoule pour atteindre la température d'ébullition est de 1 à 2µs. Les échantillons sont placés dans un récipient pour que le processus de fusion ait lieu à pression constante et pour qu'il ne s'amorce pas d'arc à la surface du métal. Afin de déterminer la variation en température de la résistivité, SEYDEL et FUCKE mesurent simultanément la tension aux bornes de l'échantillon et le courant qui le traverse. La température est mesurée avec un pyromètre optique et les dimensions de l'échantillon sont obtenues avec un appareil de prises de vues ayant une résolution meilleure que 8 ns. De plus, les mesures optiques et les mesures électriques sont synchronisées, ce qui permet de déterminer aussi le coefficient d'expansion thermique et la densité en fonction de la température. Bien qu'elle soit moins précise que les méthodes classiques, cette technique constitue un outil puissant pour l'étude des propriétés thermophysiques des métaux à haut point de fusion tels que les métaux de transition.

2.3.2. Dispositif expérimental: conception de la cellule de mesure

Dans le paragraphe précédent, nous avons exposé les différentes méthodes de mesure de la résistivité des métaux liquides. Les ordres de grandeur de la résistivité des alliages d'aluminium nous a conduit à utiliser une méthode classique de mesure de résistance.

La cellule de mesure a été conçue de manière à pouvoir être utilisée ultérieurement pour la mesure simultanée du pouvoir thermoélectrique absolu et de la résistivité. Nous avons donc conservé les caractéristiques essentielles des cellules de mesure du P.T.A. (AUCHET-1984). La nacelle horizontale est en alumine. Ce réfractaire qui est encore un isolant électrique à haute température est particulièrement bien adapté à contenir des métaux liquides bons conducteurs d'électricité. La résistance R_m du métal liquide doit être la plus élevée possible, c'est pourquoi nous avons choisi de le faire pénétrer dans un bifilaire en alumine de 2 mm de rayon et dont les canaux ont un diamètre de 1 mm. Ce tube qui constitue le capillaire de mesure, aboutit à chacune de ses extrémités dans un réservoir de métal liquide (fig.28). Pour concevoir les séparations de ces réservoirs, nous nous sommes basé sur deux constatations que nous avons faites lors de nos précédents travaux: d'une part, avec un angle de raccordement de 155°, l'aluminium mouille mal le graphite, et d'autre part, bien que fondu sous vide, l'aluminium liquide reste toujours "emprisonné" dans une fine couche d'alumine qui réduit son expansion quand la température augmente.

C'est pourquoi les séparations des réservoirs ont été usinées dans des blocs de graphite, mis aux dimensions trapézoïdales de la section de la nacelle et percées d'un trou permettant le passage du capillaire. Pour compléter ce dispositif présenté à la figure 28, nous avons placé dans chaque réservoir une coupelle en graphite protégeant les électrodes de mesure de toute contamination du métal liquide.

Lorsqu'on utilisait le même mode d'introduction des fils que dans les manipulations de P.T.A., nos mesures présentaient des fluctuations. Nous avons alors introduit en force chacune des électrodes dans les coupelles percées d'un trou borgne aux dimensions du fil. En choisissant le cuivre comme fil d'amenée de courant et l'alumel comme fil de prise de potentiel, on réalise ainsi un thermocouple. En effet, la proximité des extrémités des électrodes permet de penser qu'il n'existe pas de gradient thermique entre elles. Le thermocouple ainsi formé indique la température réelle du métal liquide.

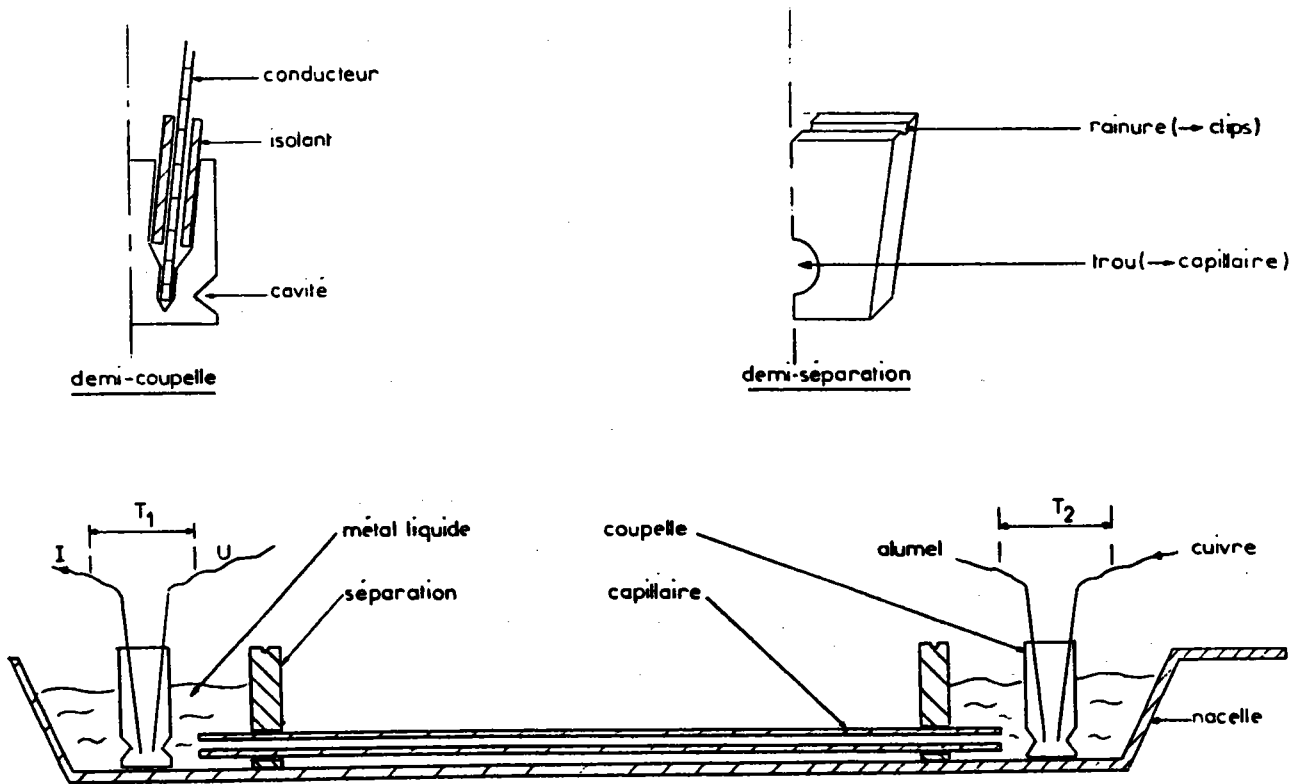


fig.28: Cellule de mesure de la résistivité.

2.3.3. Mode opératoire et problèmes spécifiques liés à la mesure de la résistivité

La principale difficulté consiste à donner une forme géométrique parfaitement définie au métal liquide, c'est à dire à remplir le capillaire de mesure. Cette opération est réalisée en utilisant le même mode opératoire que pour la mesure du P.T.A. Lorsque la cellule est confectionnée, les coupelles et les séparations sont rendues solidaires de la nacelle au moyen de clips en acier inoxydable. La nacelle est fixée de la même manière au quadrifilaire d'amenée des fils. Il convient alors de remplir les deux réservoirs avec du métal en lingot, puis de placer le dispositif dans le tube laboratoire. Après dégazage, l'ensemble est à nouveau placé sous vide. Lorsque la pression obtenue est voisine de 10^{-4} torr, le four est remis en chauffe. A la fusion, l'aluminium liquide vient obturer les extrémités du capillaire de mesure. Il suffit alors d'appliquer une légère pression d'argon-hydrogène dans le tube laboratoire pour que le métal liquide soit aspiré dans le capillaire.

Le contact établi, on doit s'assurer de la qualité des mesures et de leur reproductibilité. Celle-ci est tributaire de la présence de bulles de gaz et d'impuretés dans le capillaire. C'est le soin apporté au montage qui conditionne le succès de la mesure. En particulier, il faut veiller à la propreté du métal, des pièces réfractaires et des fils de thermocouples. Le mode de remplissage du capillaire que nous utilisons, évite que les impuretés superficielles ne pénètrent dans celui-ci. En effet, le métal qui est aspiré dans le capillaire provient de la masse du liquide et, si celle-ci est assez importante, les impuretés qui flottent à la surface ne sont pas introduites dans le bifilaire.

Pour éviter la présence de bulles, la propreté du métal n'est pas suffisante. Il faut réaliser une série de dégazages et la montée en température par paliers. La détection des bulles est effectuée par la mesure de la résistance à température stabilisée, lorsqu'on applique à l'échantillon des pressions croissantes. Avec notre cellule, nous n'avons pas observé d'augmentation significative de la résistance de l'aluminium dans le domaine de pression qu'il nous était possible d'appliquer (jusqu'à 1,8 bar). Néanmoins, pour d'autres liquides, il n'en est pas toujours ainsi, comme nous le montrerons au paragraphe 2.3.5.

2.3.4. Chaîne de mesure - Dispositif pratique

L'ordre de grandeur des résistances à mesurer est de 15 m Ω . Le principe de la mesure à quatre électrodes permet de s'affranchir des résistances des électrodes qui sont incluses dans les branches du circuit où elles ne peuvent pas fausser les mesures car elles sont faibles par rapport à l'impédance d'entrée du voltmètre.

Le courant électrique est amené aux extrémités de la cellule, où la section du conducteur est grande, tandis que les prises de potentiel se font le plus près possible du capillaire. La différence de potentiel est mesurée par un

voltmètre "SCHLUMBERGER 7015", dont la précision est de l'ordre de 0,015 % pour les mesures faites. L'impédance d'entrée de ce voltmètre est très grande et ne perturbe donc pas les lignes de courant. Le générateur de courant "FONTAINE MC 2030" permet de régler le courant à $5 \cdot 10^{-5}$ A près. Sa stabilité en temps et en température est excellente. L'intensité est mesurée par un multimètre "SCHLUMBERGER 7015", dont la précision relative est de 0,01 %. Une résistance étalon AOIP de 1Ω à 20°C est placée en série avec la résistance à mesurer et permet de vérifier l'indication de l'ampèremètre. Néanmoins, si le courant est important ou s'il est appliqué pendant une durée trop longue, il se produit un échauffement sensible de la résistance étalon. L'expression de celle-ci est : $R_{\text{et.}} = R_{\text{et}(20)} [1 + \alpha(t - 20)]$ avec $R_{\text{et}(20)} = 1,00002 \pm 2 \cdot 10^{-5} \Omega$ et t la température en $^\circ\text{C}$ mesurée avec un thermomètre à mercure au dixième de degré près. Pour déterminer le coefficient α nous avons mesuré pour différentes températures la tension aux bornes de la résistance étalon dans laquelle passe un courant I constant. L'exploitation de la droite des moindres carrés $U=f(t)$ dans le domaine de température de 17°C à 30°C nous donne $\alpha = -18,9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

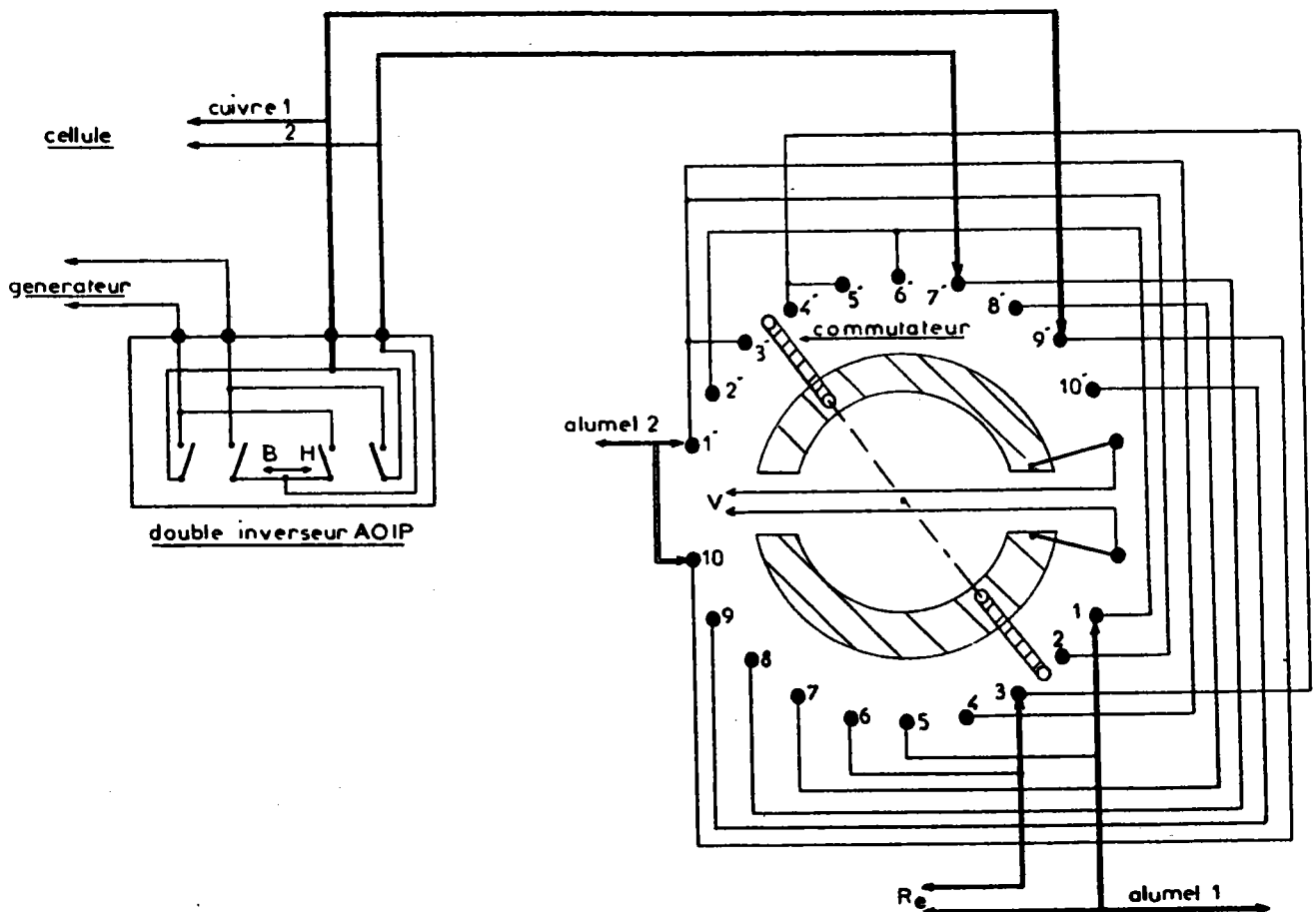


fig.29: Schéma du dispositif de commutation.

Les températures du métal le long de la cellule de résistivité sont relevées par trois thermocouples cuivre-alumel. Les deux premiers, constitués par les fils d'amenée de courant et de prise de potentiel sont placés dans les coupelles en graphite situées dans les réservoirs de métal liquide. Le troisième est fixé contre le capillaire, en son milieu.

Enfin, un dispositif nous sert à inverser le sens du courant dans le circuit. Cela élimine les f.e.m. parasites, supposées constantes durant la durée d'une mesure, qui résultent d'un effet thermoélectrique entre le métal liquide et l'électrode. La conception de ce dispositif de commutation a été faite en tenant compte des remarques mentionnées aux paragraphes 2.1.5. et 2.2.4. Il se compose de deux commutateurs à lame souple placés à l'intérieur d'une cage de FARADAY reliée à la masse. Les différentes fonctions de ces commutateurs sont indiquées sur la figure 29.

2.3.5. Détermination de la constante de cellule

La détermination précise de la résistivité est liée à la connaissance de la géométrie de la cellule. Or, si la longueur l peut être mesurée avec une bonne précision, il n'en est pas de même pour la section s qui ne peut être mesurée qu'aux extrémités du capillaire. De plus, ces mesures effectuées à température ambiante t_0 doivent être corrigées à chaque température pour tenir compte du coefficient de dilatation linéaire β de l'alumine. Pour le bifilaire en alumine, la constante de cellule à t_0 est $C_0 = \frac{l_0}{s_0}$ et à la température t elle

est

$$C(t) = \frac{l(t)}{2s(t)} = \frac{l_0(1 + \beta\Delta t)}{\frac{d_0^2}{2\pi} (1 + \beta\Delta t)^2} = \frac{l_0}{2s_0(1 + \beta\Delta t)} = \frac{C_0}{1 + \beta\Delta t} \quad (2.12)$$

où $\beta = 8,6 \cdot 10^{-6} \cdot \text{C}^{-1}$, d_0 est le diamètre d'un canal du bifilaire et $\Delta t = (t - t_0)$ est l'écart entre la température t du four et la température ambiante t_0 .

C'est pourquoi, la constante de cellule est souvent déterminée à partir de la mesure de la résistance d'un métal liquide dont la résistivité est parfaitement connue, comme le mercure. Dans ce cas, la constante de cellule est

$$C(t) = \frac{R_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{Hg}}(t)} \quad \text{où } R_{\text{Hg}} \text{ est mesurée et } \rho_{\text{Hg}}(t) \text{ est la résistivité du mercure. Cette}$$

dernière est fournie par la littérature. PASCAL (1962) indique la valeur

$$\rho_{\text{Hg}}(t) = \rho_{\text{Hg}}(20 \cdot \text{C}) [1 + \gamma(t - 20)] \quad \text{avec } \rho_{\text{Hg}}(20 \cdot \text{C}) = 95,783 \mu\Omega\text{cm} \text{ et } \gamma = 0,89 \cdot 10^{-3} \cdot \text{C}^{-1}.$$

La variation de la résistance, mesurée en fonction de la pression d'argon appliquée, est représentée sur la figure 30. Les différentes valeurs sont reportées dans le tableau suivant.

P (kgf/cm ²)	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6
R (m Ω)	56,0054	55,9865	55,945	55,9103	55,8897	55,8696
C _(19.5°C) (cm ⁻¹)	584,972	584,774	584,341	583,978	583,763	583,553

Nous observons une diminution de la résistance en fonction de l'augmentation de la pression. Ceci indique la présence de bulles, dans le capillaire, dont les dimensions se modifient par la variation de pression. Pour tenter de les éliminer, nous avons placé la cellule sous un vide poussé pendant 12 heures mais nos mesures n'ont pas été modifiées. Si ce procédé convient bien pour éliminer les bulles occluses dans les métaux de faible densité, comme l'aluminium (2,7 kg/dm³), il n'a aucun effet sur le mercure dont la densité est plus élevée. La réduction des dimensions des bulles ne peut avoir lieu que si on augmente la pression dans le tube laboratoire.

Pour un autre type de cellule, MAYOUFI (1985) a montré que la stabilisation de ses valeurs de résistance était obtenue à partir d'une pression de 3,5 bars absolu, valeur que nous ne pouvons pas appliquer à notre dispositif sous peine de voir les têtes se déboîter du tube laboratoire.

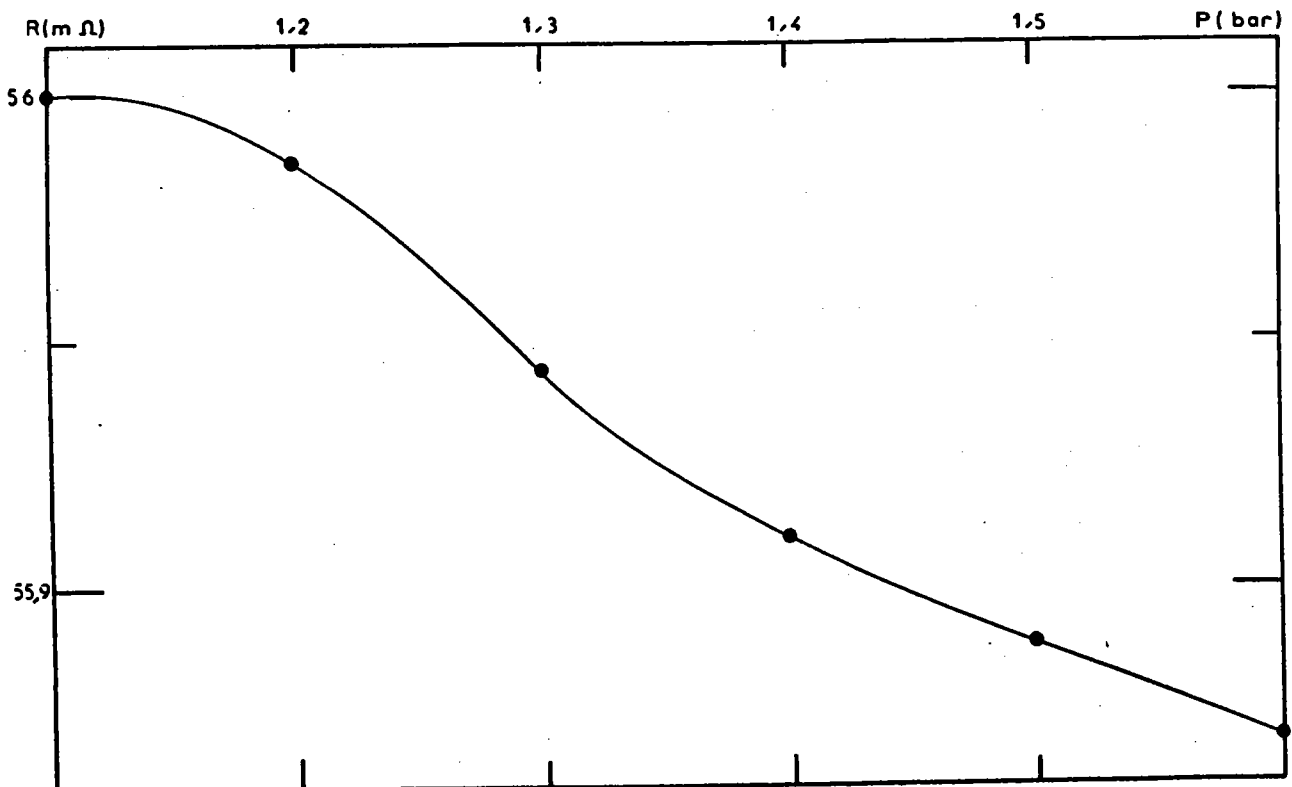


fig.30: Courbe d'étalonnage de la cellule de résistivité (avec du mercure).

Ces remarques nous ont conduit à effectuer tous nos essais sous la pression de 1,6 bar, mais nous étudions un dispositif qui puisse supporter des pressions plus importantes. Pour les alliages, seul l'écart de la résistivité par rapport à l'aluminium pur nous intéresse, c'est pourquoi l'étalonnage est effectué avec l'aluminium pur.

Des relations $\left[R_{Al.} = \rho_{Al.} \left(\frac{l}{s} \right) \right]_{(t)}$ et $\left[R_{all.} = \rho_{all.} \left(\frac{l}{s} \right) \right]_{(t)}$, nous déduisons

$$\rho_{all.} = \frac{R_{all.}}{R_{Al.}} \rho_{Al.} \implies \frac{\Delta \rho}{\rho_{Al.}} = \frac{\Delta R}{R_{Al.}} \quad (2.13)$$

La valeur de $\rho_{Al.}$ est fournie par la littérature, mais il nous est possible également de la calculer à partir de mesures directes des dimensions du capillaire, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

2.3.6. Résistivité de l'aluminium : méthode absolue

Nous avons montré au chapitre précédent que notre cellule ne se prêtait pas à un étalonnage au mercure. Nous avons donc calculé la constante de cellule d'après des mesures de la géométrie du capillaire, effectuées à température ambiante. A la température t , elle est fournie par la relation (2.12)

$$C(t) = \frac{l_{20} [1 + \beta(t-20)]}{\frac{d_{20}^2}{4} [1 + \beta(t-20)]^2} = \frac{C(20)}{1 + \beta(t-20)}$$

où l_{20} et d_{20} désignent respectivement la longueur et le diamètre d'un canal du bifilaire à température ambiante (20°C).

En mesurant à température stabilisée la tension $U(t)$ aux bornes du bifilaire traversé par le courant $I(t)$, la résistance de l'aluminium liquide s'écrit

$$R(t) = \frac{U(t)}{I(t)} = \rho(t) C(t) \quad (2.14)$$

$$\text{d'où l'expression de la résistivité } \rho(t) = \frac{U(t)}{I(t)} \cdot \frac{1}{C(t)} = \frac{U(t)}{I(t)} \cdot \frac{[1 + \beta(t-20)]}{C(20)} \quad (2.15)$$

Pour prendre en compte les effets des f.e.m. parasites sur la valeur de la résistance de l'aluminium, nous pouvons poser: $R(t) = R_0(t) + \rho \cdot \left(\frac{l}{s} \right)_{(t)}$ (2.16)

où $R_0(t)$ représente les résistances dues à la fois aux effets de bords et aux contacts. L'évaluation de la valeur de R_0 peut être effectuée de deux manières différentes.

* La première méthode consiste à mesurer la résistance R_1 du capillaire lorsqu'un seul canal est rempli de métal, puis à mesurer la nouvelle résistance R_2 lorsque les deux canaux sont remplis. En faisant l'hypothèse que dans les deux cas la résistance $R_0(t)$ est identique, pour une température donnée, nous pouvons écrire

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{avec un seul canal: } R_{1(t)} = R_{0(t)} + \rho(t) \frac{l(t)}{s(t)} \\ \text{avec deux canaux: } R_{2(t)} = R_{0(t)} + \rho(t) \frac{l(t)}{2s(t)} \end{array} \right.$$

Des deux équations précédentes, nous déduisons

$$R_{0(t)} = 2 R_{2(t)} - R_{1(t)} \tag{2.17}$$

En employant un bifilaire de longueur 10,2 cm à 20°C, nous avons trouvé sur une série de mesures, les valeurs moyennes suivantes:

$$\begin{array}{l} * \text{ à } 1000^\circ\text{C} \left\{ \begin{array}{l} R_1 = 0,036901 \Omega \\ R_2 = 0,018325 \Omega \end{array} \right. \Rightarrow R_0(1000) = 2,52 \cdot 10^{-4} \Omega \\ * \text{ à } 700^\circ\text{C} \left\{ \begin{array}{l} R_1 = 0,031546 \Omega \\ R_2 = 0,015871 \Omega \end{array} \right. \Rightarrow R_0(700) = 1,96 \cdot 10^{-4} \Omega \end{array}$$

d'où
$$R_{0(t)} = 1,87 \cdot 10^{-7} t + 6,52 \cdot 10^{-5}$$

L'incertitude sur R_0 peut être évaluée à partir de la relation (2.17)

$$\frac{\Delta R_0}{R_0} = \frac{\Delta R}{R} \cdot \left(\frac{2R_2 + R_1}{R_0} \right) \quad \text{avec} \quad \frac{\Delta R_1}{R_1} = \frac{\Delta R_2}{R_2} = \frac{\Delta R}{R}$$

L'incertitude relative sur la mesure de la tension est estimée à 0,015 %. La valeur du courant est déterminée par la mesure de la différence de potentiel aux bornes de la résistance étalon de 1Ω au moyen du même voltmètre. Par conséquent, l'incertitude sur la valeur de l'intensité est du même ordre de grandeur que celle sur la tension et l'incertitude sur la mesure de la résistance est donc de 0,03 %. On trouve alors

$$\frac{\Delta R_0}{R_0} = 8,8 \% \text{ à } 1000^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta R_0}{R_0} = 9,7 \% \text{ à } 700^\circ\text{C}.$$

* La seconde méthode pour déterminer R_0 consiste à tracer la courbe $R_{(t)}$ en fonction de la constante géométrique de la cellule $\left(\frac{l}{2s}\right)_{(t)}$ pour différentes

longueurs du bifilaire: $R_{(t)} = R_{0(t)} + \rho_{(t)} \left(\frac{l_{(t)}}{2s_{(t)}}\right)$

La longueur du capillaire et son diamètre sont mesurés à température ambiante. Les dimensions varient en fonction de la température car il faut tenir compte du coefficient de dilatation de l'alumine.

$$C_{(t)} = \frac{l_{(t)}}{2s_{(t)}} = \frac{l_{20} [1 + \beta(t-20)]}{2 \cdot \frac{\pi}{4} d_{20}^2 [1 + \beta(t-20)]^2} = \frac{2l_{20}}{\pi d_{20}^2 [1 + \beta(t-20)]}$$

Nous avons effectué plusieurs essais avec des capillaires de longueur différente ce qui nous a permis de tracer la courbe $R_{(t)} = R_{0(t)} + \rho_{(t)} C_{(t)}$, représentée sur la figure 31, et d'évaluer $R_{0(t)}$ avec les valeurs $\beta = 8,6 \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ et $d = 1 \text{ mm}$ à 1 % près. Les différentes valeurs obtenues, reportées dans les tableaux suivants, sont représentées sur la figure 31.

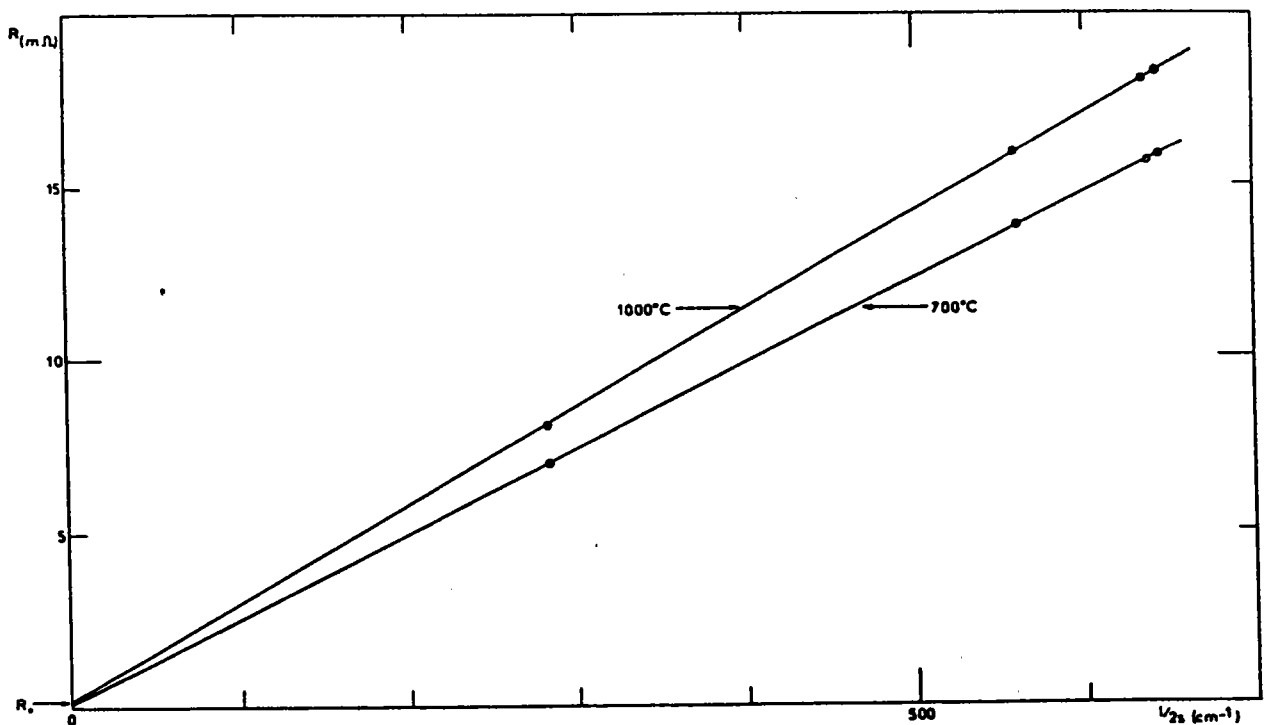


fig.31: Représentation de R_0 en fonction de la constante de cellule.

à 1000°C

l_{20} (cm)	4,48	8,555	10,07	10,2	
C_{1000} (cm ⁻¹)	282,795	558,96	635,718	643,863	
R_{1000} (Ω)	0,008126	0,016010	0,018073	0,018325	0,018248
ρ_{1000} sans R_0 (μΩ·cm)	28,735	28,642	28,429	28,461	28,341
ρ_{1000} avec R_0 (μΩ·cm)	27,739	28,138	27,986	28,023	27,904
$\frac{\Delta\rho}{\rho}$	3,7%	1,8%	1,58%	1,57%	

à 700°C

l_{20} (cm)	4,48	8,555	10,07	10,2	
C_{700} (cm ⁻¹)	283,528	560,411	637,349	645,533	
R_{700} (Ω)	0,007059	0,01385	0,01564	0,015871	0,015754
ρ_{700} sans R_0 (μΩ·cm)	24,897	24,728	24,545	24,586	24,405
ρ_{700} avec R_0 (μΩ·cm)	24,149	24,349	24,212	24,257	24,076
$\frac{\Delta\rho}{\rho}$	3%	1,53%	1,36%	1,35%	

En effectuant une régression linéaire, à chaque température, sur ces résultats expérimentaux, on trouve avec un coefficient de corrélation de 0,9999:

$$R_{1000} = 2,8 \cdot 10^{-5} \left(\frac{l}{2s} \right) + 2,82 \cdot 10^{-4} \Omega \quad \text{et} \quad R_{700} = 2,4 \cdot 10^{-5} \left(\frac{l}{2s} \right) + 2,12 \cdot 10^{-4} \Omega$$

$$\text{soit} \quad \begin{cases} R_0(1000) = 2,82 \cdot 10^{-4} \Omega \\ R_0(700) = 2,12 \cdot 10^{-4} \Omega \end{cases}$$

* **Conclusion** : ces deux méthodes de détermination de R_0 , différentes dans leur principe, nous fournissent des valeurs identiques, compte tenu des incertitudes expérimentales. Pour la suite de ce travail, nous prendrons les valeurs moyennes

$$\begin{cases} R_0(1000) = 2,67 \cdot 10^{-4} \Omega \\ R_0(700) = 2,04 \cdot 10^{-4} \Omega \end{cases}$$

* Résistivité de l'aluminium

Pour diminuer l'influence de R_0 , nous emploierons donc des bifilaires de grande longueur, mais, compte tenu des dimensions des cellules de mesure, la longueur maximale du capillaire ne peut excéder 10 cm. Dans ces conditions, si la correction de R_0 n'est pas effectuée, nous commettons un écart systématique sur la résistivité de l'aluminium d'environ 2% au maximum dans le domaine de température étudié. Nous obtenons les valeurs moyennes:

$$\text{sans correction: } \left\{ \begin{array}{l} \rho(1000) = 28,522 \mu\Omega \cdot \text{cm} \\ \rho(700) = 24,632 \mu\Omega \cdot \text{cm} \end{array} \right\} \Rightarrow \rho_{Al} = 12,965 \cdot 10^{-3} t + 15,557 \mu\Omega \cdot \text{cm}$$

$$\text{avec correction: } \left\{ \begin{array}{l} \rho(1000) = 27,958 \mu\Omega \cdot \text{cm} \\ \rho(700) = 24,209 \mu\Omega \cdot \text{cm} \end{array} \right\} \Rightarrow \rho_{Al} = 12,497 \cdot 10^{-3} t + 15,461 \mu\Omega \cdot \text{cm}$$

La correction de R_0 diminue sensiblement la valeur de la pente de ρ .

Pour calculer l'incertitude $\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta U}{U} + \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta C}{C}$, nous prendrons $\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta U}{U} = 0,015 \%$ car d'une part, nous avons travaillé à intensité constante et d'autre part la variation de U en fonction de la température est faible dans le domaine étudié. L'incertitude sur la constante de cellule dépend de l'incertitude sur les mesures de la géométrie du capillaire et sur la détermination des températures (Δt est évalué à 4°C).

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta C_{20}}{C_{20}} + \frac{\beta \Delta t}{1 + \beta(t-20)} = \frac{\Delta l_{20}}{l_{20}} + 2 \frac{\Delta d_{20}}{d_{20}} + \frac{\beta \Delta t}{1 + \beta(t-20)}$$

Dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire à 660°C , on trouve $\frac{\Delta C}{C} = 2,1\%$ pour une cellule dont le capillaire a une longueur de $(10 \pm 0,1)$ cm et un diamètre de 1 mm à 1% près. L'incertitude sur la résistivité de l'aluminium est alors de 2,4%.

Bien que notre mode de détermination directe de la constante de cellule manque de précision, nos résultats, représentés sur la figure 32, sont en bon accord avec ceux que nous avons trouvés dans la littérature. Ils se situent entre les valeurs récentes de MAYOUFI (1985) et celles de KEITA et al. (1977). A 720°C , BATALIN et KHAKONOV (1970) indiquent $24,7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, valeur qui est très proche de celle que nous avons obtenue de $24,46 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Nous avons également reporté sur la figure 32, les valeurs plus anciennes de MATUYAMA (1927) et de ROLL et MOTZ (1957).

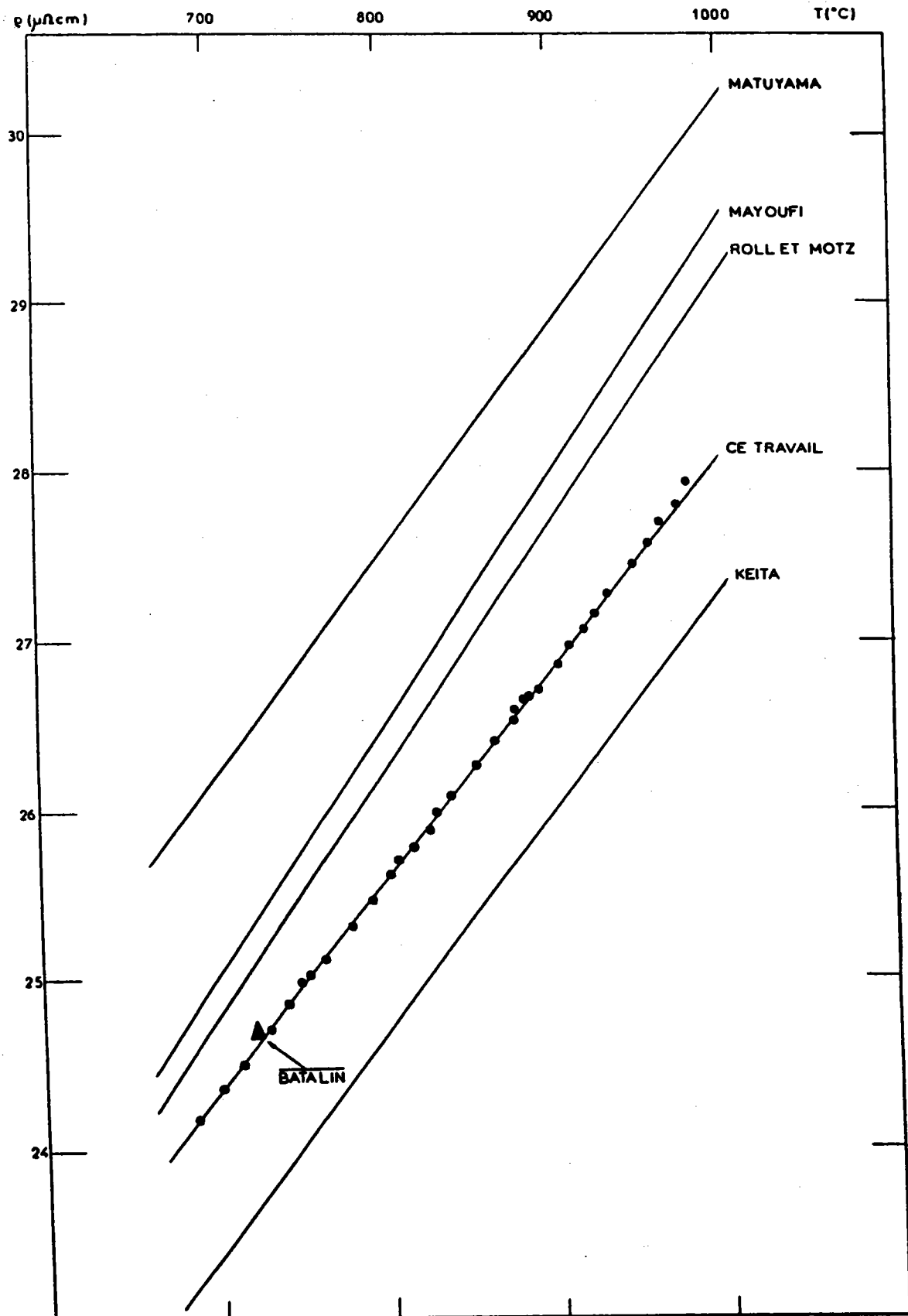


fig.32: Résistivité de l'aluminium.

2.3.7. Résistivité des alliages: méthode relative

L'étude que nous avons effectuée au paragraphe précédent, nous indique la façon de procéder pour mesurer l'écart de résistivité $\Delta\rho$ provoqué par l'ajout de métal de transition à l'aluminium. La cellule de mesure est étalonnée pour chaque alliage avec l'aluminium pur.

Comme le montre la relation (2.13) $\frac{\rho_{all.}}{\rho_{Al.}} = \frac{R_{all.}}{R_{Al.}}$, la méthode que nous

employons permet de s'affranchir de la détermination de la constante de cellule qui constituait la principale source d'incertitude sur la résistivité de l'aluminium. Par contre, il n'est pas possible de négliger l'influence de R_0 sur les résistances mesurées $R_{Al.}$ de l'aluminium et $R_{all.}$ de l'alliage. La résistivité de l'alliage s'écrit

$$\rho_{all.} = \rho_{Al.} \cdot \frac{R_{all.} - R_0}{R_{Al.} - R_0} \quad (2.18)$$

où la résistivité de l'aluminium est fournie par l'expression:

$$\rho_{Al.} = 12,497 \cdot 10^{-5} t + 15,461 \mu\Omega \text{ cm}$$

Cette valeur étant utilisée pour étalonner les cellules de mesure, son incertitude est nulle et l'incertitude sur la résistivité de l'alliage est

$$\frac{\Delta(\rho_{all.})}{\rho_{all.}} = \frac{\Delta R_{all.} + \Delta R_0}{R_{all.} - R_0} + \frac{\Delta R_{Al.} + \Delta R_0}{R_{Al.} - R_0} \quad (2.19)$$

En prenant comme valeurs moyennes à 700°C: $R_0 = 0,2 \text{ m}\Omega$ à 9 %; $R_{Al.} = 15,2 \text{ m}\Omega$ à 0,03 % et $R_{all.} = 18,2 \text{ m}\Omega$ à 0,03 %, nous trouvons $\frac{\Delta(\rho_{all.})}{\rho_{all.}} = 0,28 \%$.

Pour compléter ce calcul, nous devons encore évaluer les incertitudes sur la concentration et sur la température, car leurs valeurs n'apparaissent pas de façon explicite dans la relation (2.19). L'incertitude sur la mesure des températures provient à la fois de l'inhomogénéité de la température du métal liquide le long de la cellule et de la dérive dans le temps des valeurs fournies par les thermocouples. La précision globale sur la température du métal qui est estimée à $\pm 4^\circ\text{C}$, induit sur la résistivité de l'alliage une incertitude que nous évaluons à 0,02 %. En fixant à 0,5 % l'incertitude sur la concentration, la résistivité des alliages étudiés dans le chapitre III sera donnée avec une précision de 0,8 %.

III RESULTATS EXPERIMENTAUX

ETUDE DE QUELQUES ALLIAGES BINAIRES D'ALUMINIUM ET DE METAUX DE TRANSITION

Les propriétés qui nous intéressent sont les propriétés physiques et les propriétés chimiques.

En ce qui concerne les propriétés physiques, les alliages que nous pouvons étudier, ne doivent pas avoir un point de fusion supérieur à 1000°C, ni une tension de vapeur trop élevée. Pour cette dernière propriété, une compilation de différents travaux effectuée par RIST et al. (1974), nous indique que la tension de vapeur pour la totalité des corps purs utilisés dans ce travail est inférieure à 10^{-7} atm. à 1000°C.

Quant aux propriétés chimiques, nous vérifierons dans chaque cas qu'il n'y a pas de réaction entre le métal et les coupelles en graphite, le gaz contenu dans le tube laboratoire (hydrogène en particulier), le creuset lui-même, grâce aux renseignements soit du groupe de l'I.R.S.I.D. (Institut de Recherche pour la Sidérurgie) précédemment cité, soit des traités de PASCAL, soit des ouvrages de HANSEN et coll. (1958).

3.1. ALLIAGES ALUMINIUM-NICKEL

Le nickel pur est un métal malléable. Les tables de constantes du nickel sont très nombreuses. Cela tient au rôle qu'il joue en métallurgie. Son influence sur les propriétés physiques de l'alliage solide sont considérables, surtout s'il a subi des traitements thermiques et mécaniques.

Le nickel n'a aucune action sur le graphite pour des températures inférieures à 1320°C, et compte tenu du diagramme de phase du système aluminium - nickel, nous avons étudié les alliages Al-Ni jusqu'à la concentration de 20 % atomique de nickel.

3.1.1. Le pouvoir thermoélectrique absolu

Les résultats obtenus dans la phase liquide, peuvent se résumer par les formules empiriques suivantes

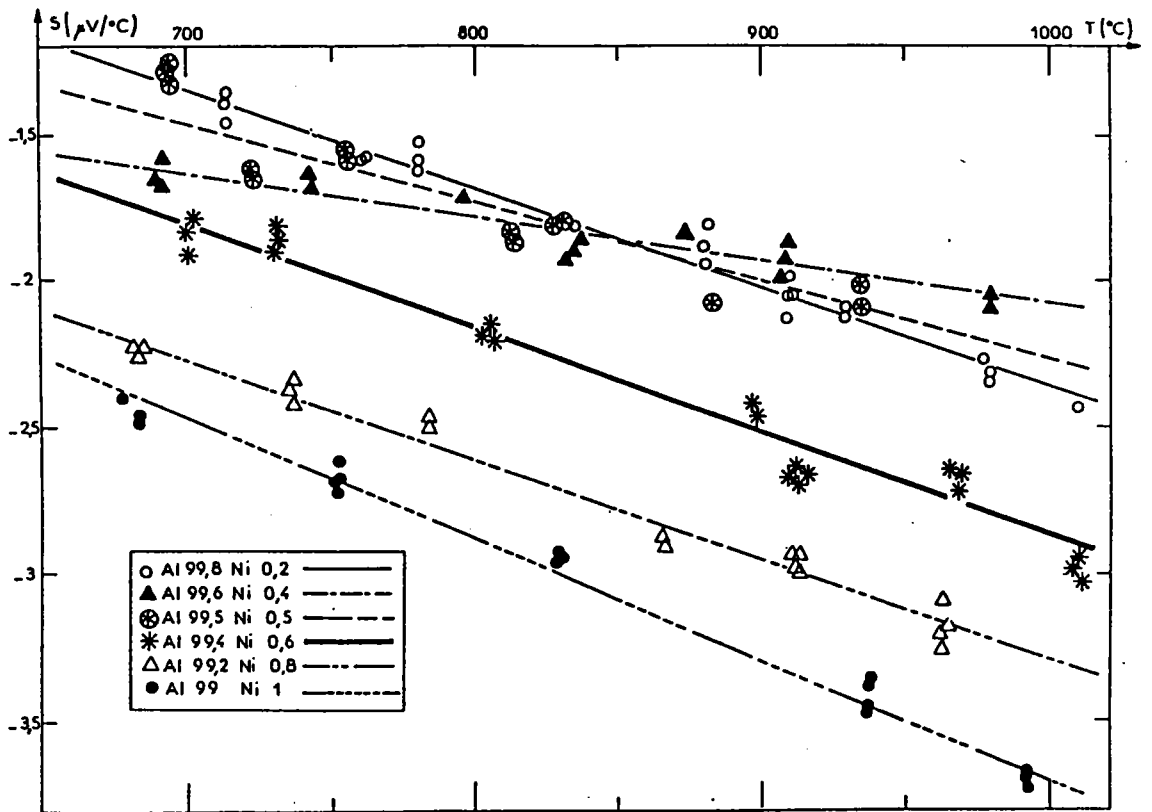
$$\begin{aligned}
 S_{(Al_{99,8}Ni_{0,2})} &= - 3,331 \cdot 10^{-3} t + 0,933 \text{ } \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{99,6}Ni_{0,4})} &= - 1,654 \cdot 10^{-3} t - 0,433 \text{ } \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{99,5}Ni_{0,5})} &= - 2,628 \cdot 10^{-3} t + 0,348 \text{ } \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{99,4}Ni_{0,6})} &= - 3,878 \cdot 10^{-3} t + 1,018 \text{ } \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{99,2}Ni_{0,8})} &= - 3,455 \cdot 10^{-3} t + 0,153 \text{ } \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{99}Ni_1)} &= - 4,117 \cdot 10^{-3} t + 0,418 \text{ } \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{97,5}Ni_{2,5})} &= - 3,366 \cdot 10^{-3} t - 1,041 \text{ } \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{95}Ni_5)} &= - 7,313 \cdot 10^{-3} t + 1,425 \text{ } \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{90}Ni_{10})} &= - 9,698 \cdot 10^{-3} t + 2,369 \text{ } \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{85}Ni_{15})} &= - 9,832 \cdot 10^{-3} t + 0,595 \text{ } \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{80}Ni_{20})} &= - 8,622 \cdot 10^{-3} t - 1,456 \text{ } \mu V/^{\circ}C
 \end{aligned}$$

Les deux compositions étudiées dans le solide, juste en dessous de la température de solidification de l'alliage, donnent pour le P.T.A.

$$\begin{aligned}
 S_{(Al_{90}Ni_{10})_{sol}} &= - 14,695 \cdot 10^{-3} t + 6,13 \text{ } \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{80}Ni_{20})_{sol}} &= - 13,424 \cdot 10^{-3} t + 3,448 \text{ } \mu V/^{\circ}C
 \end{aligned}$$

Les représentations graphiques (fig.33 et 34) montrent que:

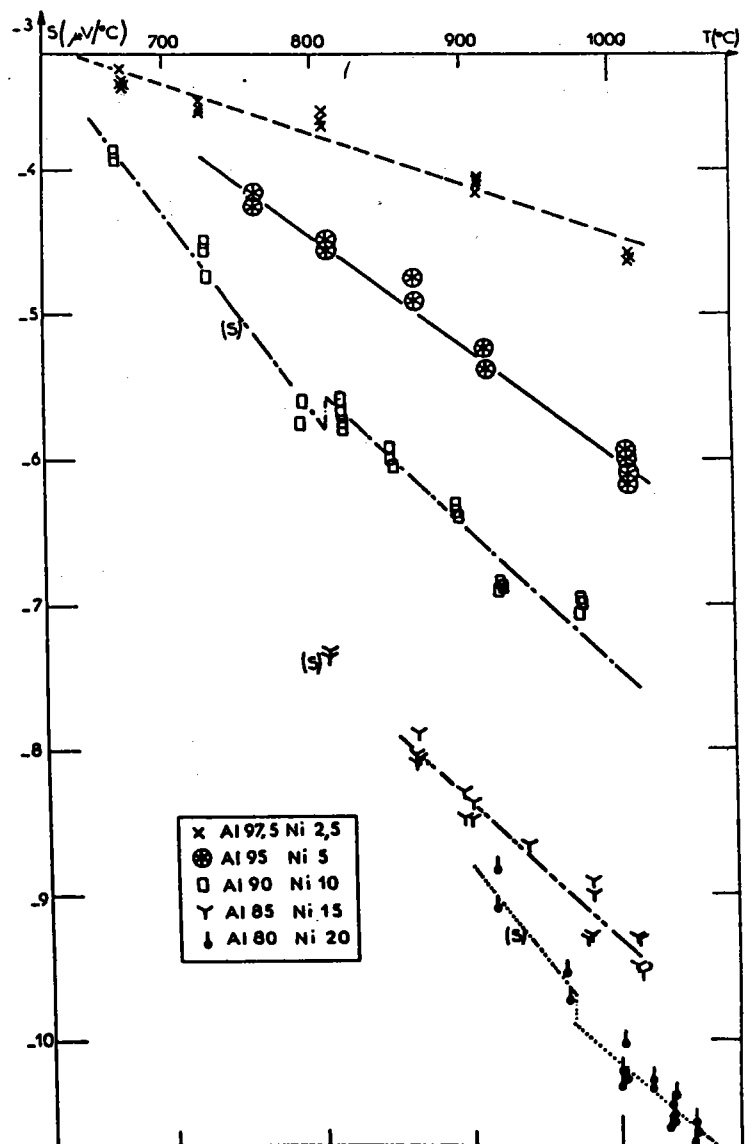
- à 850°C, le P.T.A. des alliages contenant 0,2 ; 0,4 ; 0,5 % at. de nickel a la même valeur (- 1,9 $\mu V/^{\circ}C$).
- jusqu'à l'eutectique (à 2,7 % at. Ni), les pentes des droites de régression ont pratiquement la même valeur, et au delà de cet eutectique, leur valeur double. Dans le solide, la pente est encore plus importante.



P.T.A. DU SYSTEME Al-Ni

fig.33: jusqu'à 1%

fig.34: pour des concentrations supérieures à 1% at. Ni.



Sur le tracé des isothermes (fig. 35) on peut constater que les très faibles concentrations en nickel augmentent le P.T.A. de l'aluminium. L'étude du système Al-Ni a permis de préciser la valeur du maximum du P.T.A. qui est atteint pour 0,4% de nickel et d'observer ensuite une brusque diminution jusqu'à 1% atomique. Un nouveau changement de pente se produit à 1% et au-delà, l'allure des isothermes est à peu près linéaire. En prolongeant alors l'isotherme à 1000°C, on trouverait pour le corps pur $S_{Ni} = -39,6 \mu V/^{\circ}C$, qui correspond bien à la valeur $-36 \mu V/^{\circ}C$, obtenue pour le nickel par ENDERBY et HOWE (1972).

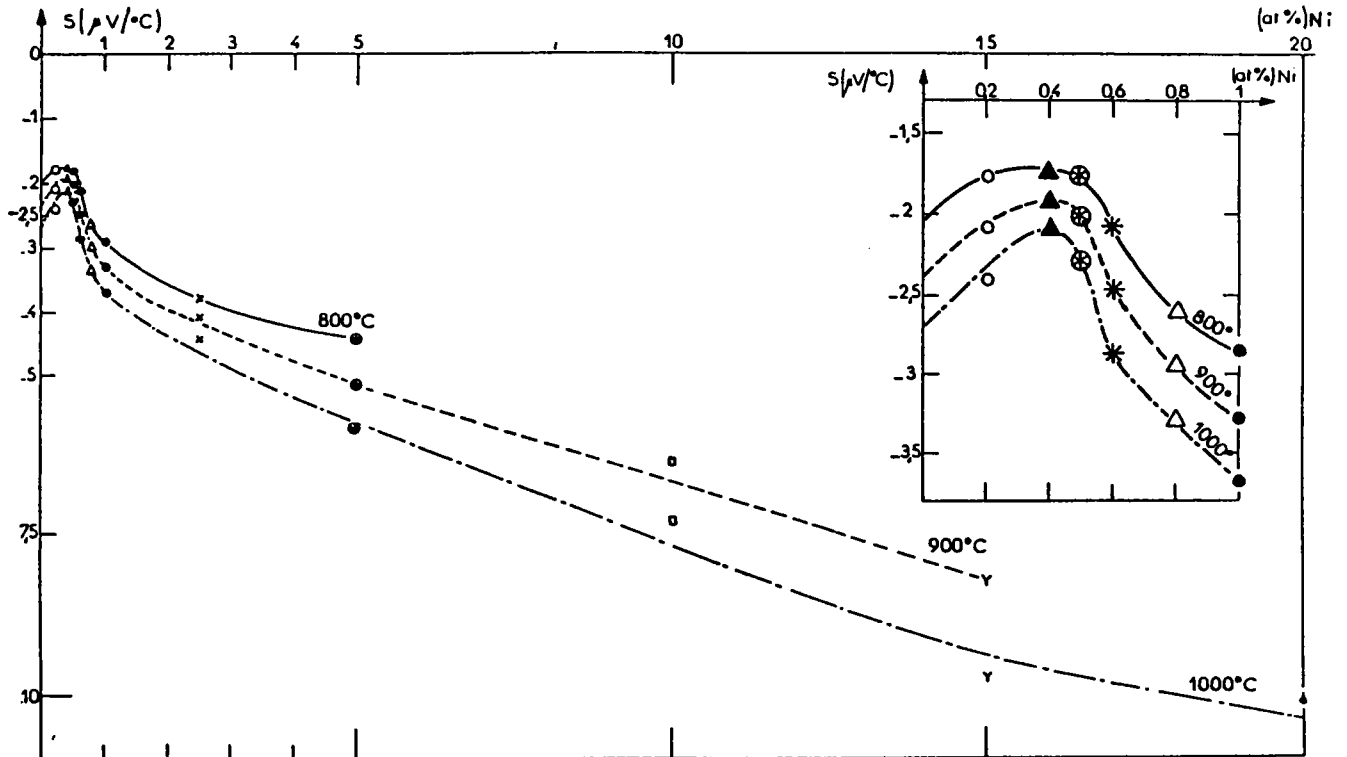


fig.35: Isothermes du P.T.A. du système Al-Ni.

3.1.2. La résistivité

Les résultats obtenus sont fournis par les équations

$$\rho(\text{Al}_{99,8}\text{Ni}_{0,2}) = 12,38 \cdot 10^{-3}t + 15,847 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\rho(\text{Al}_{99,6}\text{Ni}_{0,4}) = 12,643 \cdot 10^{-3}t + 15,816 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\rho(\text{Al}_{99,4}\text{Ni}_{0,6}) = 12,477 \cdot 10^{-3}t + 16,16 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\rho(\text{Al}_{99,2}\text{Ni}_{0,8}) = 12,813 \cdot 10^{-3}t + 16,147 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\rho(\text{Al}_{99}\text{Ni}_1) = 12,83 \cdot 10^{-3}t + 16,361 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\rho(\text{Al}_{95}\text{Ni}_5) = 6,837 \cdot 10^{-3}t + 28,047 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\rho(\text{Al}_{90}\text{Ni}_{10}) = 7,77 \cdot 10^{-3}t + 38,803 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\rho(\text{Al}_{85}\text{Ni}_{15}) = 7,327 \cdot 10^{-3}t + 50,203 \mu\Omega\text{cm}$$

Les représentations graphiques de la résistivité (figures 36 et 37) montrent que les valeurs des pentes des droites de régression sont pratiquement égales à $12,5 \cdot 10^{-3} \mu\Omega \text{cm} \cdot \text{C}^{-1}$ lorsque la teneur en nickel est inférieure à 1 %. Au delà de 1 %, la pente décroît brusquement pour atteindre la valeur de $7 \cdot 10^{-3} \mu\Omega \text{cm} \cdot \text{C}^{-1}$, alors que l'ordonnée à l'origine augmente avec la concentration.

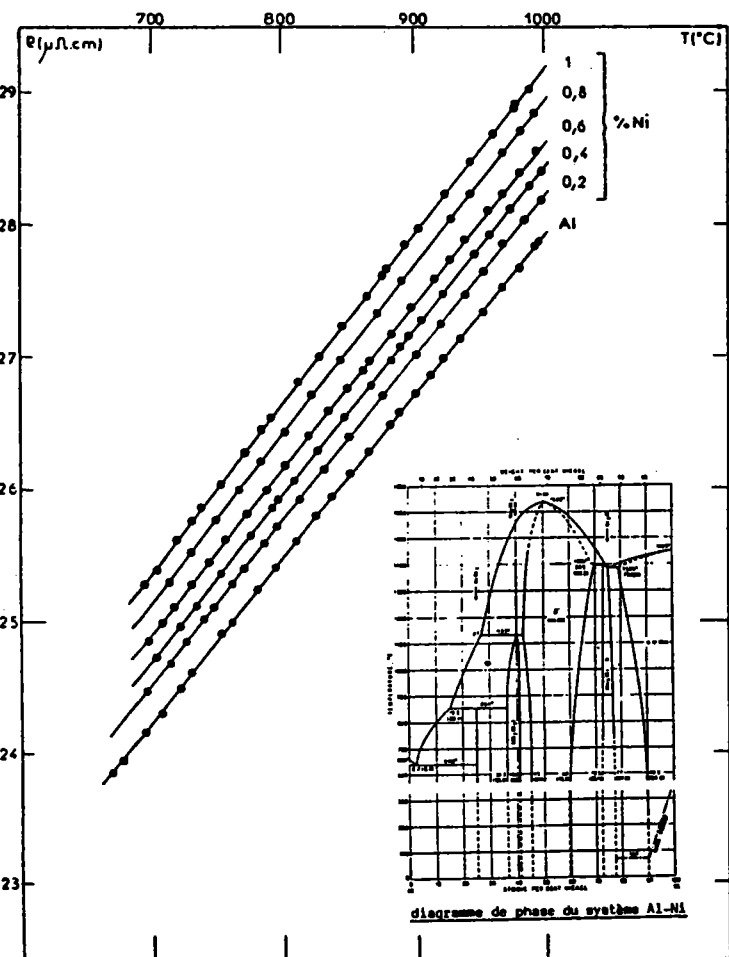


fig.36:

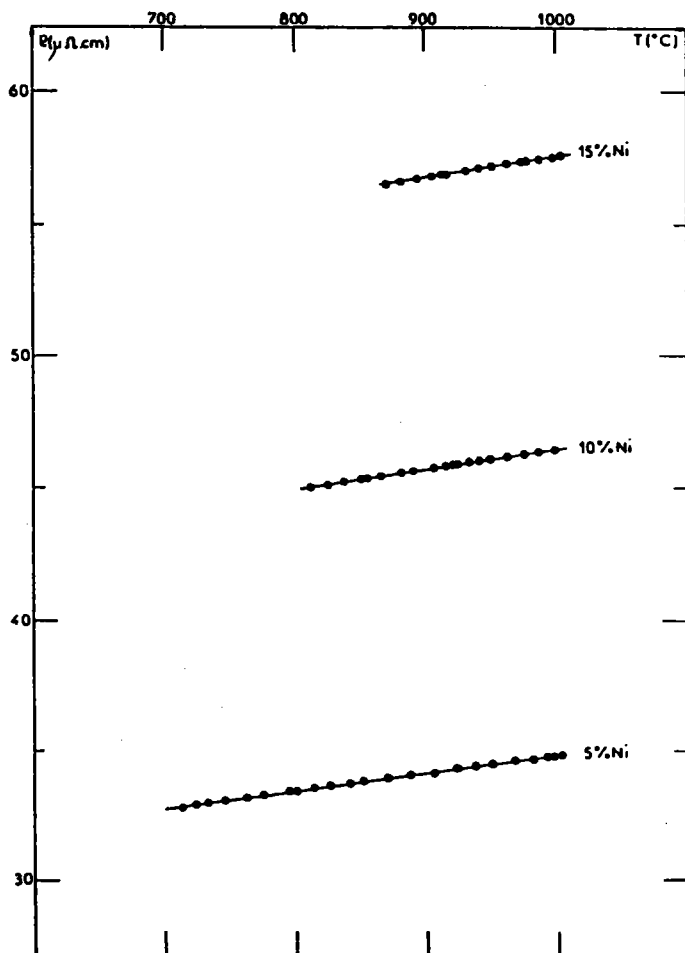


fig.37:

RESISTIVITE DU SYSTEME Al-Ni

Comme pour l'étude du P.T.A., les isothermes tracées sur la figure 38, laissent apparaître deux zones bien distinctes. Dans ces deux domaines, la dépendance de la résistivité en fonction de la concentration en métal d'apport est linéaire, mais la pente est différente et le changement de pente se situe au voisinage de l'eutectique (2,7 % at. Ni). En effet, jusqu'à cette concentration, l'écart de résistivité est de l'ordre de $1,2 \mu\Omega\text{cm}$ par 100°C et la pente moyenne est de l'ordre de $1,17 \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, alors qu'il se réduit à $0,73 \mu\Omega\text{cm} / 100^\circ\text{C}$ et que la pente passe à $2,25 \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ pour des concentrations supérieures.

C'est pourquoi il sera intéressant, dans un prochain travail, de procéder à une étude plus fine du P.T.A. et de la résistivité pour des concentrations se situant au voisinage de l'eutectique.

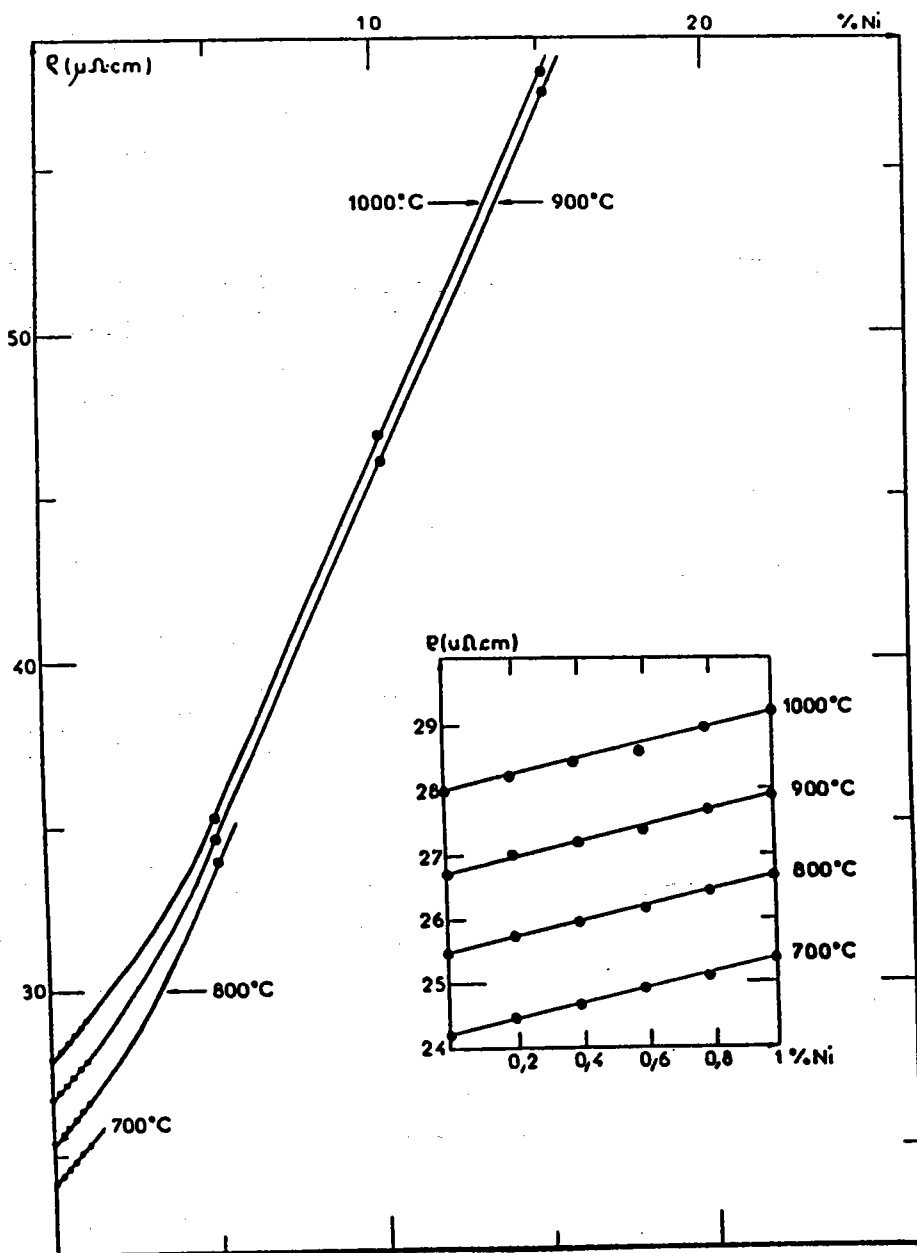


fig.38: Isothermes des résistivités du système Al-Ni.

3.2. ALLIAGES ALUMINIUM-COBALT

Le cobalt obtenu par réduction de l'oxyde est une poudre grise. Après la fusion, le métal est blanc, sa teinte est intermédiaire entre celle de l'argent et celle du fer. Le cobalt qui est un métal plus dur que le nickel ou le fer, entre dans la composition de nombreux alliages. Parmi ceux-ci, les alliages de Kanthal contenant: 68 % Fe , 25 % Cr , 5 % Al et 2 % Co sont employés pour confectionner des résistances chauffantes qui sont caractérisées, comme nous l'avons indiqué dans le précédent chapitre, par leur résistance électrique très stable. Ajouté en très faible quantité (inférieure à 1 %) à l'aluminium, le cobalt en augmente la dureté et combat l'influence nuisible des traces de fer.

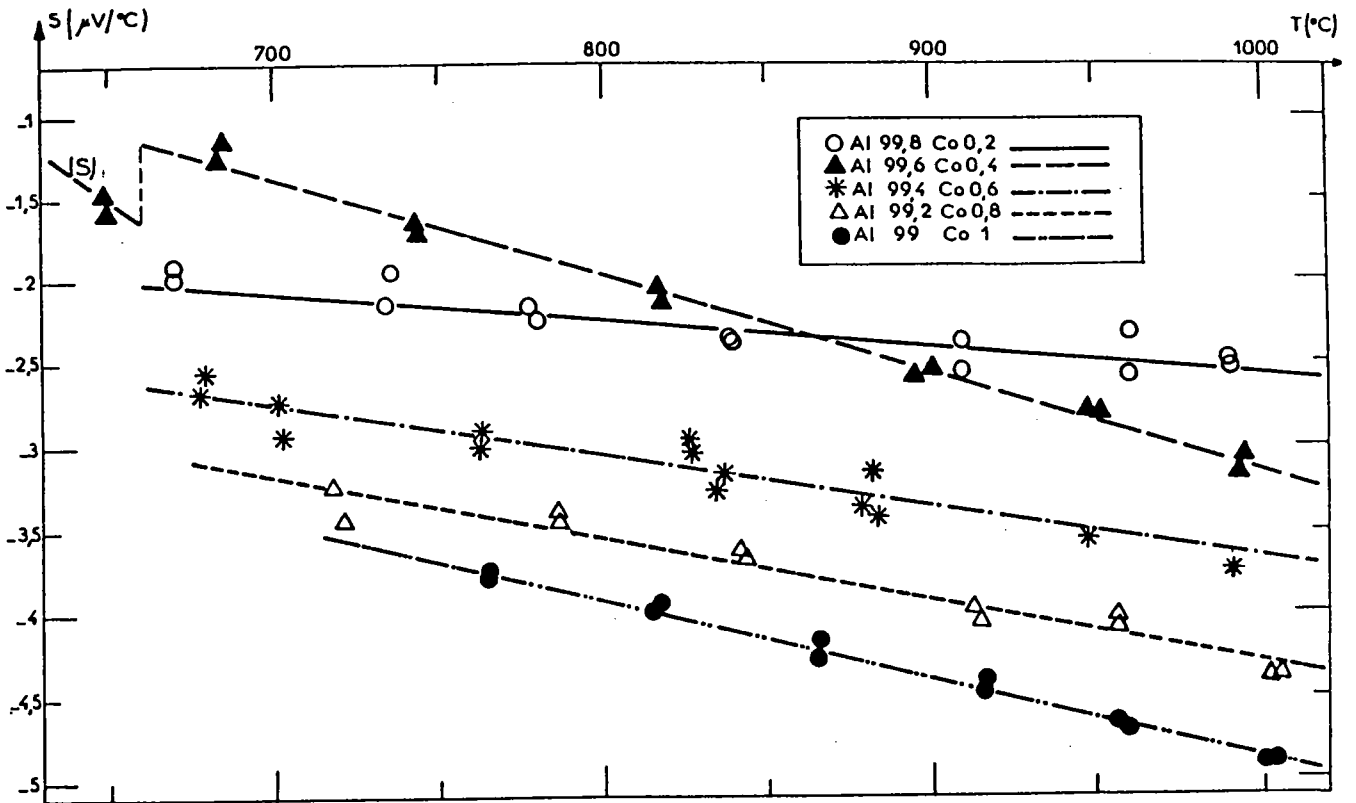
3.2.1. Le pouvoir thermoélectrique absolu

Les résultats du P.T.A que nous avons obtenus pour ces alliages, à l'état liquide sont représentés sur les figures 39 et 40 et fournis par les équations

$$\begin{aligned}
 S_{(Al_{99,8} Co_{0,2})} &= - 1,562 \cdot 10^{-3} t - 0,975 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{99,6} Co_{0,4})} &= - 5,501 \cdot 10^{-3} t + 2,422 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{99,4} Co_{0,6})} &= - 2,528 \cdot 10^{-3} t - 0,990 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{99,2} Co_{0,8})} &= - 3,718 \cdot 10^{-3} t - 0,553 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{99} Co_1)} &= - 4,775 \cdot 10^{-3} t - 0,066 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{97,5} Co_{2,5})} &= - 6,705 \cdot 10^{-3} t - 0,706 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{92,75} Co_{7,25})} &= - 8,572 \cdot 10^{-3} t - 1,281 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{90} Co_{10})} &= - 11,889 \cdot 10^{-3} t - 2,619 \mu V/^{\circ}C
 \end{aligned}$$

L'isotherme à 1000°C (fig.41) indique une très légère augmentation du P.T.A. en fonction de la concentration en cobalt jusqu'à 0,2 % et un changement de concavité se produit aux environs de l'eutectique à 0,45 % at. Ni. Pour des concentrations supérieures, le P.T.A. décroît fortement. Toutefois, en comparant la valeur obtenue avec $Al_{90}Co_{10}$ à 1000°C ($S = - 14,5 \mu V/^{\circ}C$), au P.T.A. du cobalt pur ($S = - 18 \mu V/^{\circ}C$) fourni par ENDERBY et HOWE (1973), nous pouvons supposer qu'au-delà de 10 % de cobalt, l'isotherme devrait être horizontale, ou passera par un minimum. Dans le solide, les pentes des droites de régression obtenues, sont toujours négatives et beaucoup plus accentuées que dans le liquide:

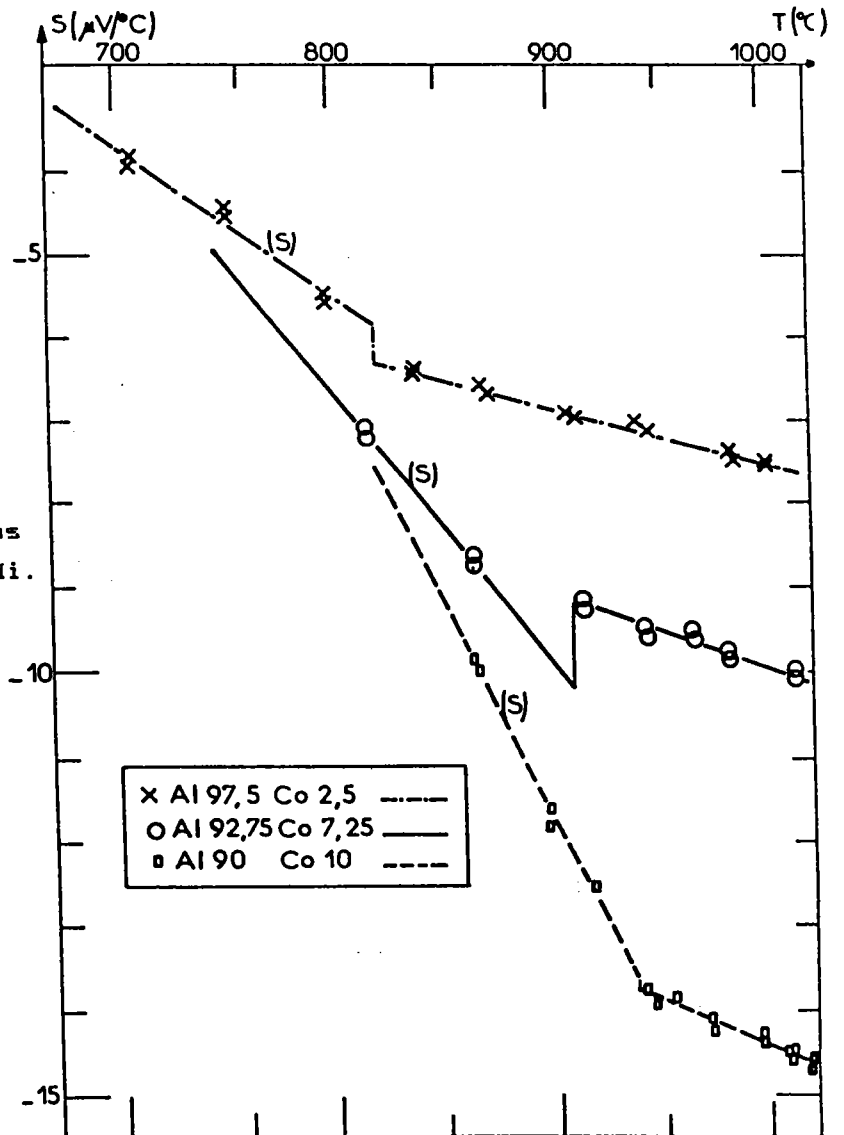
$$\begin{aligned}
 S_{(Al_{99,6} Co_{0,4})_{sol.}} &= - 14,512 \cdot 10^{-3} t + 7,937 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{97,5} Co_{2,5})_{sol.}} &= - 17,442 \cdot 10^{-3} t + 8,691 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{92,75} Co_{7,25})_{sol.}} &= - 31,159 \cdot 10^{-3} t + 18,221 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{90} Co_{10})_{sol.}} &= - 56,573 \cdot 10^{-3} t + 39,564 \mu V/^{\circ}C
 \end{aligned}$$



P.T.A. DU SYSTEME Al-Co

fig.39: jusqu'à 1%

fig.40: pour des concentrations supérieures à 1% at. Ni.



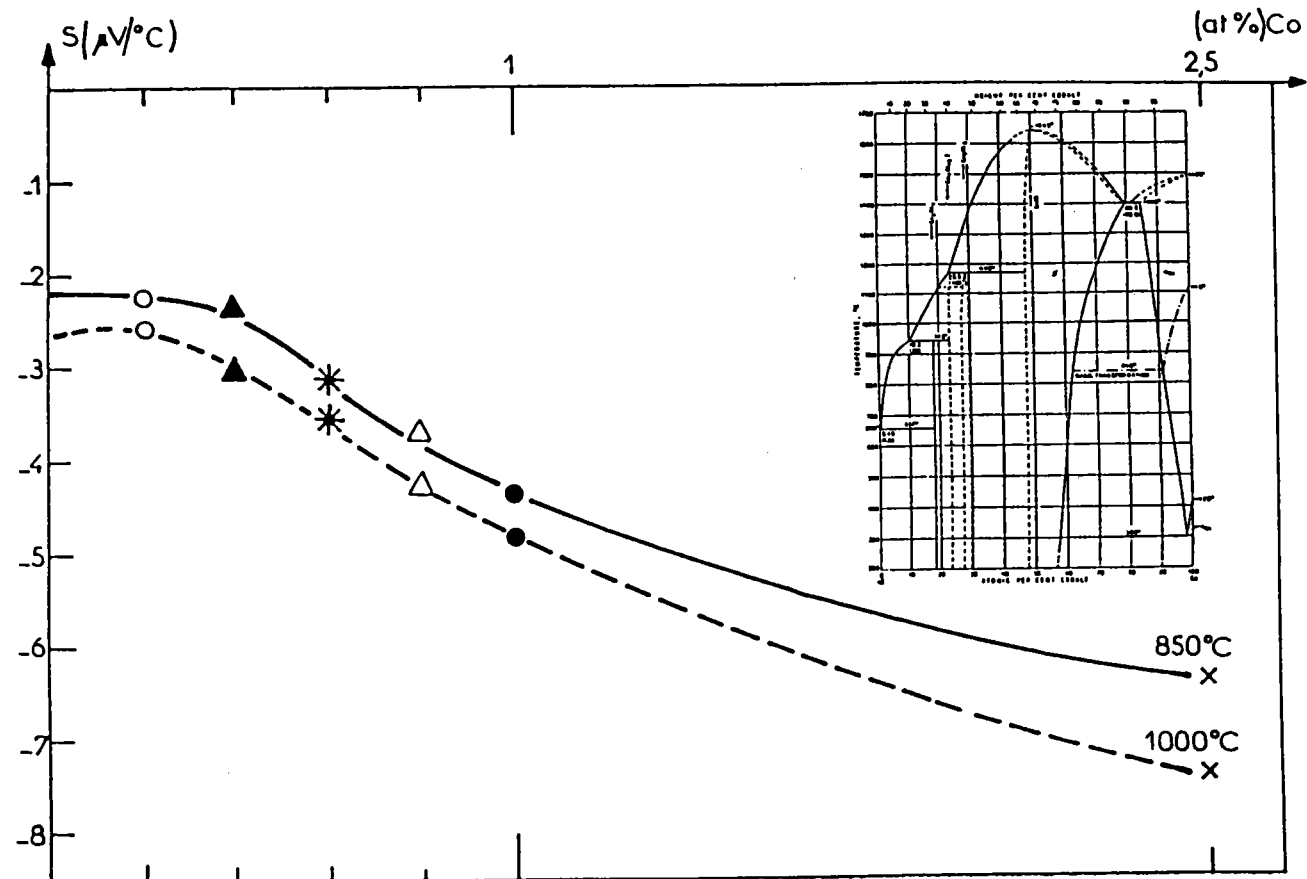


fig.41: Isothermes du P.T.A. du système Al-Co.

3.2.2. La résistivité

Pour les trois concentrations étudiées, la résistivité est donnée par les formules

$$\rho(\text{Al}_{99.5}\text{Co}_{0.5}) = 12,31 \cdot 10^{-3} t + 16,947 \mu\Omega \text{ cm}$$

$$\rho(\text{Al}_{99}\text{Co}_1) = 12,29 \cdot 10^{-3} t + 18,18 \mu\Omega \text{ cm}$$

$$\rho(\text{Al}_{97.5}\text{Co}_{2.5}) = 8,8 \cdot 10^{-3} t + 26,542 \mu\Omega \text{ cm}$$

On constate sur la figure 41, une diminution constante de la pente qui passe de $12,5 \cdot 10^{-3} \mu\Omega \text{ cm} \cdot \text{C}^{-1}$ pour l'aluminium pur à $12,29 \cdot 10^{-3} \mu\Omega \text{ cm} \cdot \text{C}^{-1}$ pour une addition de 1 % de cobalt. Pour la concentration 2,5 % Co, la pente diminue fortement et prend la valeur $8,8 \cdot 10^{-3} \mu\Omega \text{ cm} \cdot \text{C}^{-1}$. Le même phénomène est observé pour les ordonnées à l'origine, mais dans le sens d'une augmentation.

Le tracé des isothermes (fig.42) montre que l'augmentation de résistivité est linéaire en fonction de la concentration en cobalt jusqu'à 1 % atomique. Aucune anomalie ne se produit aux environs de l'eutectique à 0,45 % at.Co, par contre, l'allure des courbes est identique à celle des courbes de résistivité du système Al-Ni précédemment étudié, avec une cassure au voisinage de 2 % de soluté.

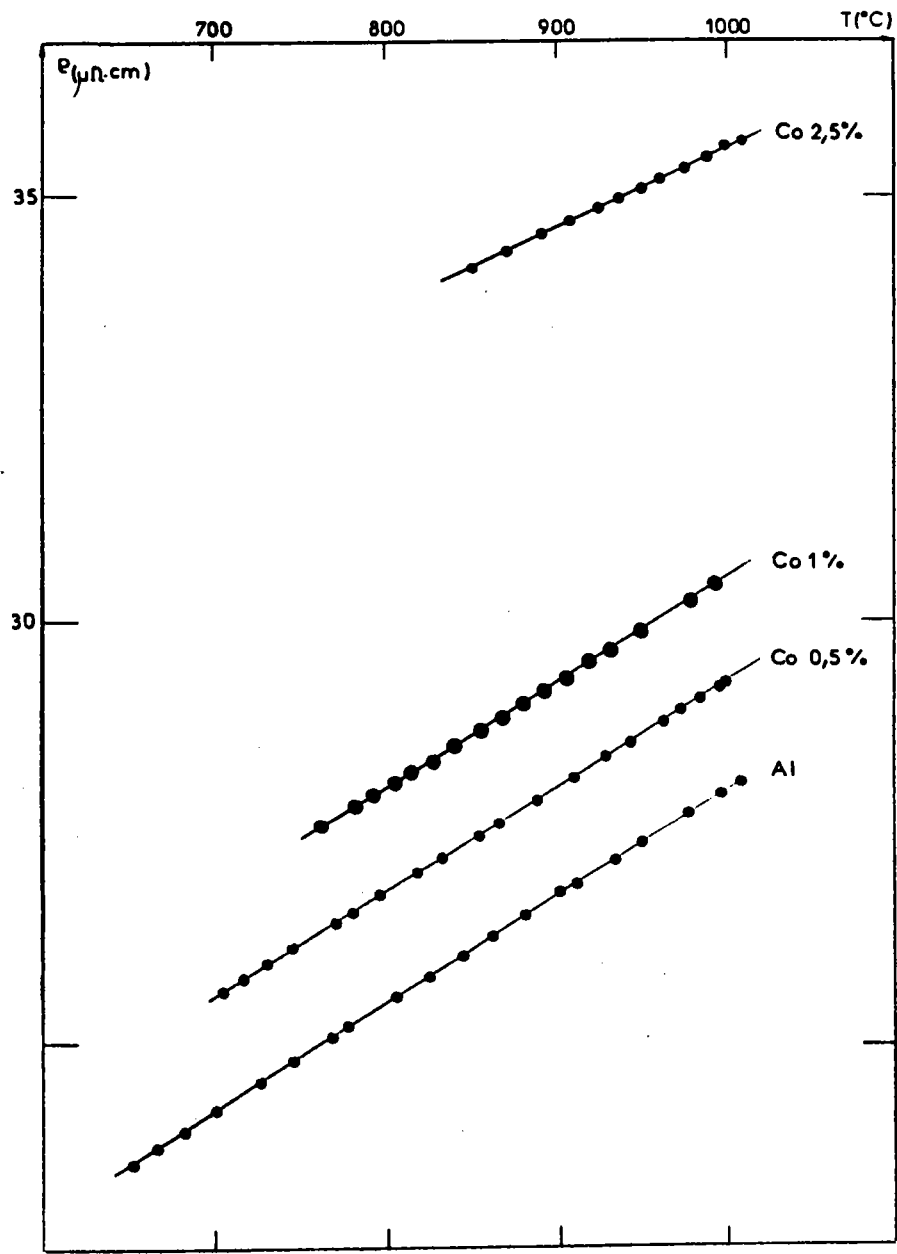


fig.41: Résistivité du système Al-Co.

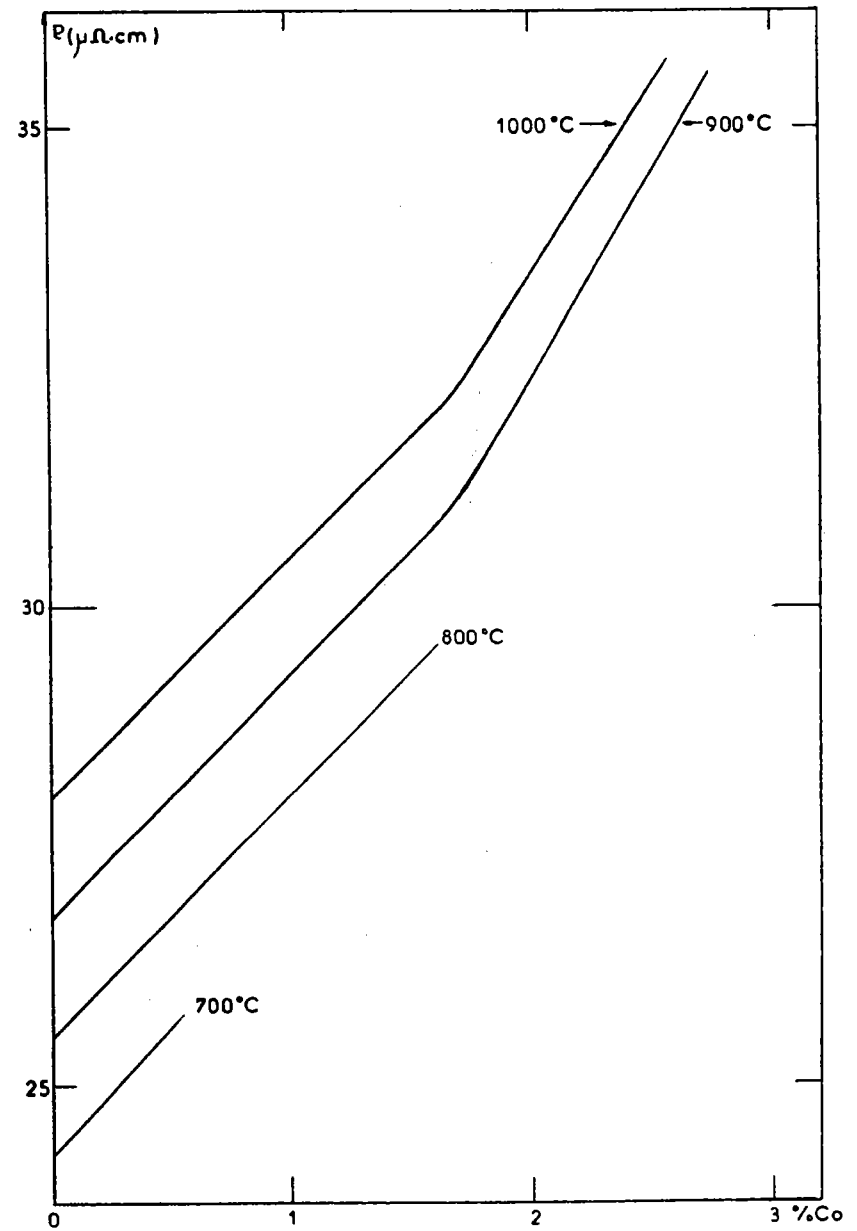


fig.42: Isothermes des résistivités du système Al-Co.

3.3. ALLIAGES ALUMINIUM-FER

L'abondance du fer le met au quatrième rang, après l'oxygène le silicium et l'aluminium, dans les éléments constituant la croûte terrestre. Les minerais de fer sont essentiellement des oxydes, alors que les minerais de cobalt et de nickel sont surtout des sulfures. En outre, le fer est le seul métal de la première série de transition qui subit une corrosion importante dans l'air. En sidérurgie, il est indispensable de connaître le degré d'oxydation du métal à tous les stades de son élaboration. Dans une récente étude sur les aciers calmes, que nous avons réalisée dans les laboratoires de l'I.R.S.I.D. (1983), nous avons constaté que l'aluminium est un puissant désoxydant pour les aciers.

Le diagramme de phase du système Al-Fe (fig.46) montre que la température de fusion des alliages dépasse rapidement 1000°C pour des concentrations supérieures à dix pour cent atomique de fer.

3.3.1. Le Pouvoir thermoélectrique absolu

Les résultats pour ces alliages à l'état liquide (fig.43 et 44) sont

$$S_{(Al_{99,8}Fe_{0,2})} = - 3,421 \cdot 10^{-3}t - 0,358 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{99,6}Fe_{0,4})} = - 5,266 \cdot 10^{-3}t + 1,195 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{99,4}Fe_{0,6})} = - 6,751 \cdot 10^{-3}t + 2,234 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{99,2}Fe_{0,8})} = - 5,584 \cdot 10^{-3}t + 0,592 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{99}Fe_1)} = - 3,908 \cdot 10^{-3}t - 1,575 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{97,5}Fe_{2,5})} = - 4,341 \cdot 10^{-3}t - 4,865 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{95}Fe_5)} = - 0,442 \cdot 10^{-3}t - 13,68 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{92,5}Fe_{7,5})} = - 7,871 \cdot 10^{-3}t - 10,07 \mu V/^{\circ}C$$

L'isotherme à 1000°C (fig.45) montre que l'addition de fer diminue fortement le P.T.A. de l'aluminium.

Dans le solide, les valeurs absolues des pentes des droites de régression ainsi que leurs ordonnées à l'origine (fig.44) augmentent en fonction de la concentration en fer, comme nous le montrent les résultats suivants:

$$S_{(Al_{97,5}Fe_{2,5})_{sol.}} = - 21,859 \cdot 10^{-3}t + 9,82 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{95}Fe_5)_{sol.}} = - 38,519 \cdot 10^{-3}t + 21,585 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{92,5}Fe_{7,5})_{sol.}} = - 45,068 \cdot 10^{-3}t - 26,573 \mu V/^{\circ}C$$

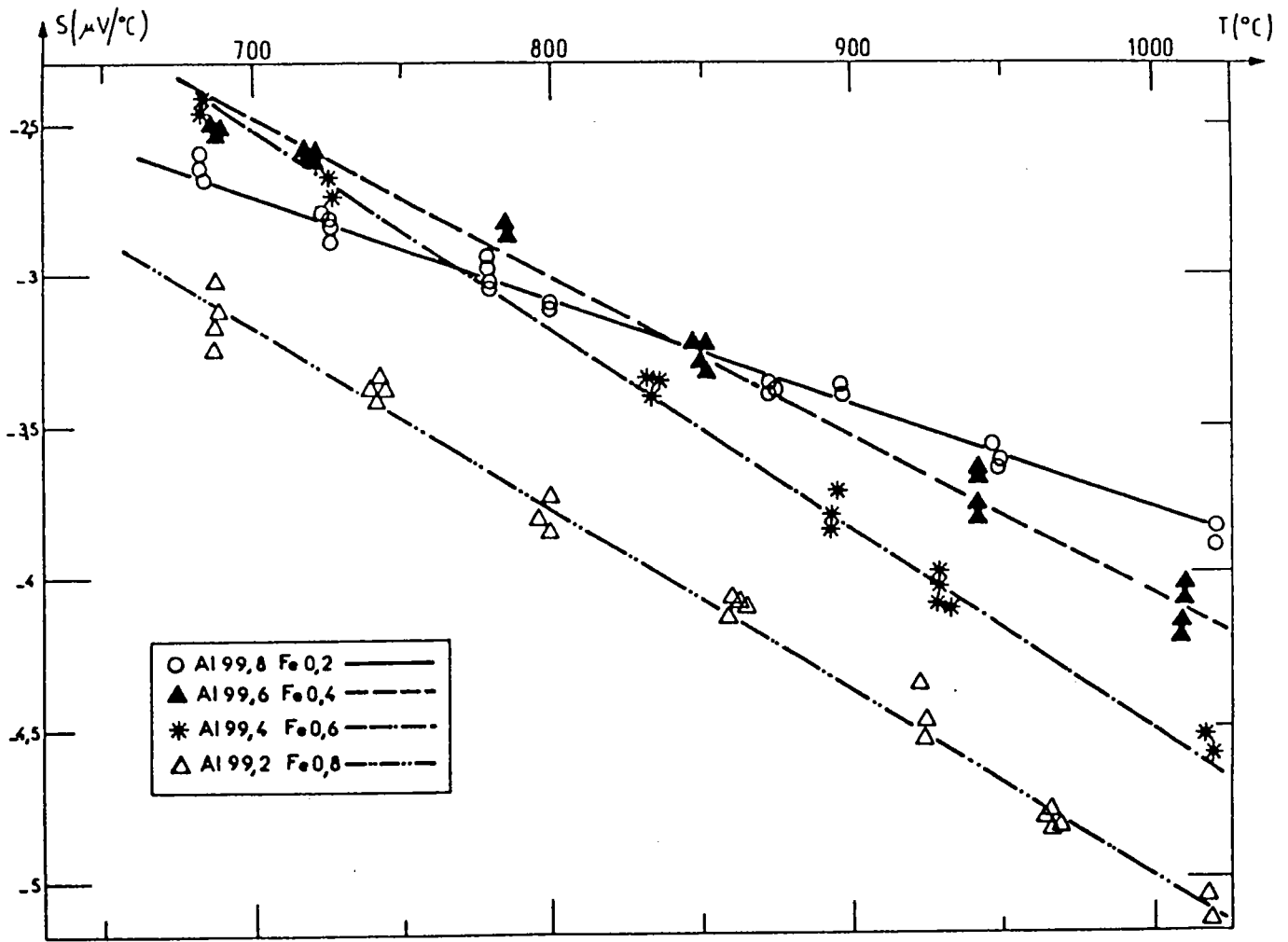


fig.43: P.T.A. du système Al-Fe ($c < 1$).

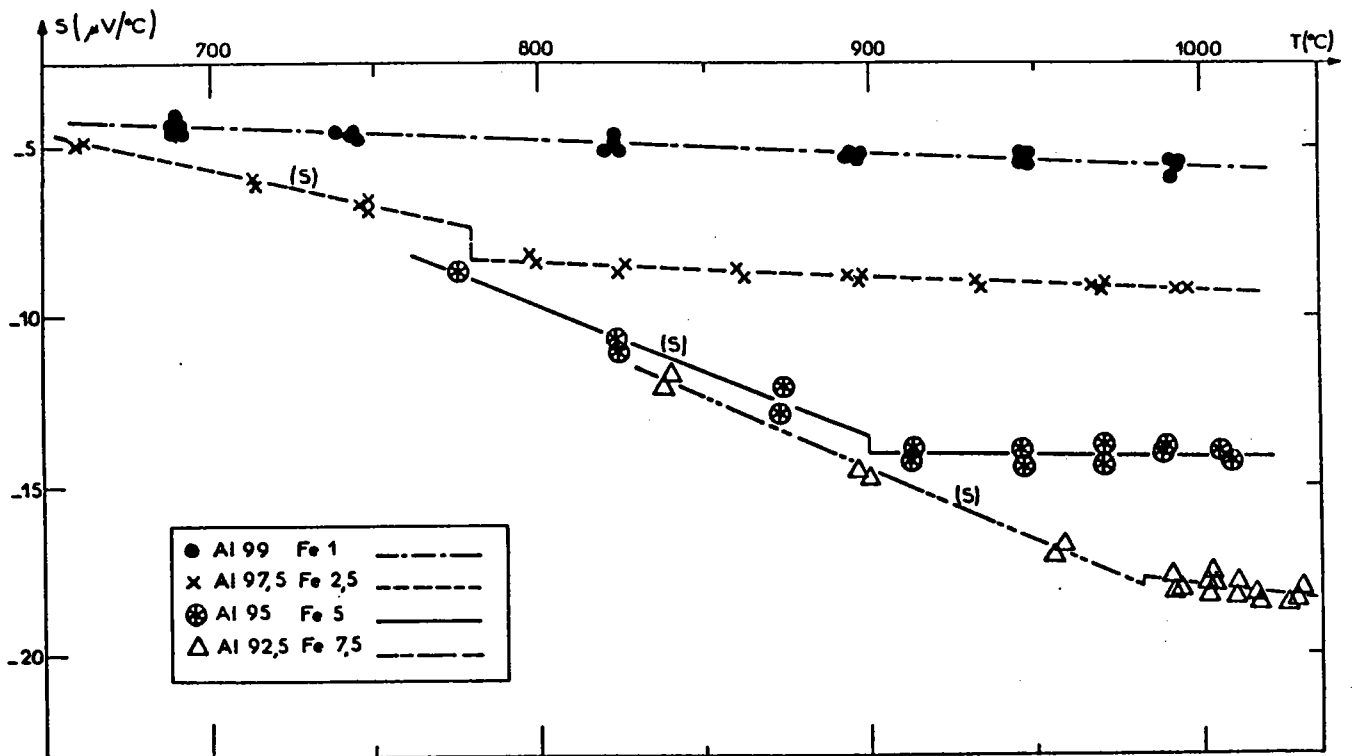


fig.44: P.T.A. du système Al-Fe ($c > 1$).

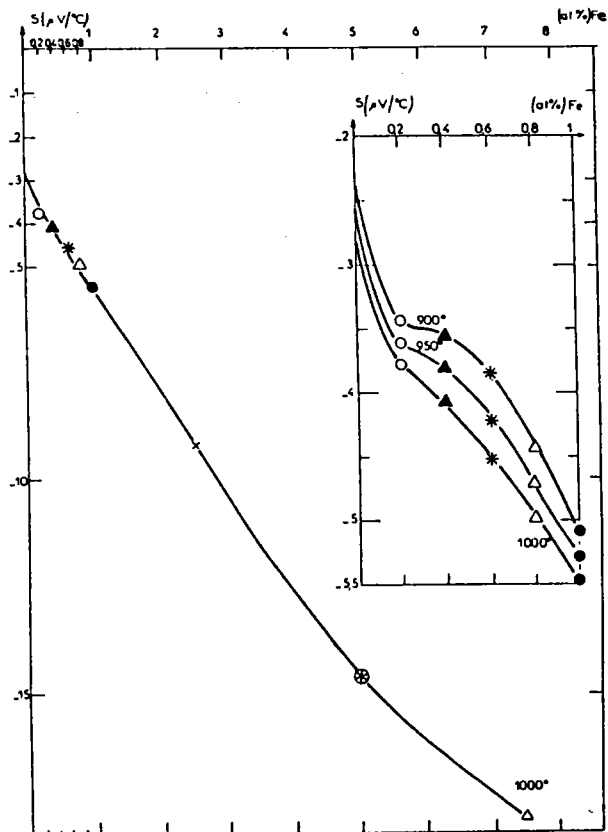


fig.45: Isothermes des P.T.A.
du système Al-Fe.

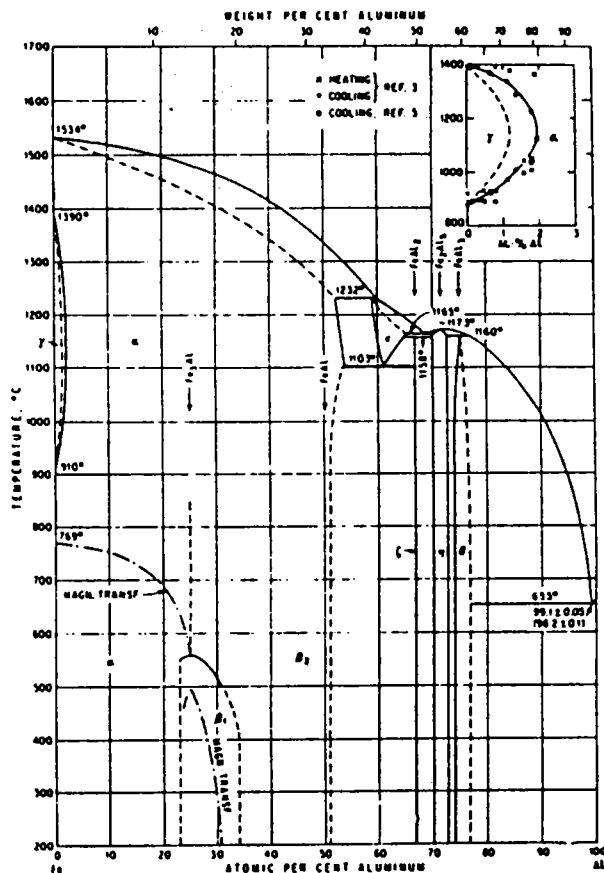


fig.46: Diagramme de phase
du système Al-Fe.

3.3.2. La résistivité est fournie par les formules

$$\begin{aligned} \rho(\text{Al}_{99,8}\text{Fe}_{0,2}) &= 12 \cdot 10^{-3}t + 16,787 \mu\Omega \text{ cm} \\ \rho(\text{Al}_{99,6}\text{Fe}_{0,4}) &= 12,953 \cdot 10^{-3}t + 16,907 \mu\Omega \text{ cm} \\ \rho(\text{Al}_{99,4}\text{Fe}_{0,6}) &= 12,213 \cdot 10^{-3}t + 18,156 \mu\Omega \text{ cm} \\ \rho(\text{Al}_{99,2}\text{Fe}_{0,8}) &= 12,04 \cdot 10^{-3}t + 19,435 \mu\Omega \text{ cm} \\ \rho(\text{Al}_{99}\text{Fe}_{1}) &= 10,877 \cdot 10^{-3}t + 21,284 \mu\Omega \text{ cm} \\ \rho(\text{Al}_{97,5}\text{Fe}_{2,5}) &= 10,42 \cdot 10^{-3}t + 28,909 \mu\Omega \text{ cm} \\ \rho(\text{Al}_{95}\text{Fe}_{5}) &= 10,45 \cdot 10^{-3}t + 41,343 \mu\Omega \text{ cm} \\ \rho(\text{Al}_{92,5}\text{Fe}_{7,5}) &= 10,74 \cdot 10^{-3}t + 53,599 \mu\Omega \text{ cm} \end{aligned}$$

Les droites de la figure 47, représentant la résistivité en fonction de la température, sont parallèles jusqu'à 0,8 % at. de fer. Leur pente est voisine de $12 \cdot 10^{-3} \mu\Omega \text{ cm} \cdot \text{C}^{-1}$ alors qu'à partir de 1 %, elles prennent une valeur voisine de $10,5 \cdot 10^{-3} \mu\Omega \text{ cm} \cdot \text{C}^{-1}$. Ce changement de pente, qui devrait se produire très exactement à la composition de l'euctectique (0,9 % at. Fe), s'observe également sur la courbe des isothermes représentées à la figure 48. En effet, les isothermes se composent de deux parties linéaires. Jusqu'à 1 %, l'augmentation est de $4,23 \mu\Omega \text{ cm} \cdot (\text{at.}\%)^{-1}$ et passe ensuite à $4,99 \mu\Omega \text{ cm} \cdot (\text{at.}\%)^{-1}$, alors que pour une élévation de température de 100°C (entre 900°C et 1000°C), l'écart de résistivité est d'environ $1 \mu\Omega \text{ cm}$ dans tout le domaine de concentration exploré.

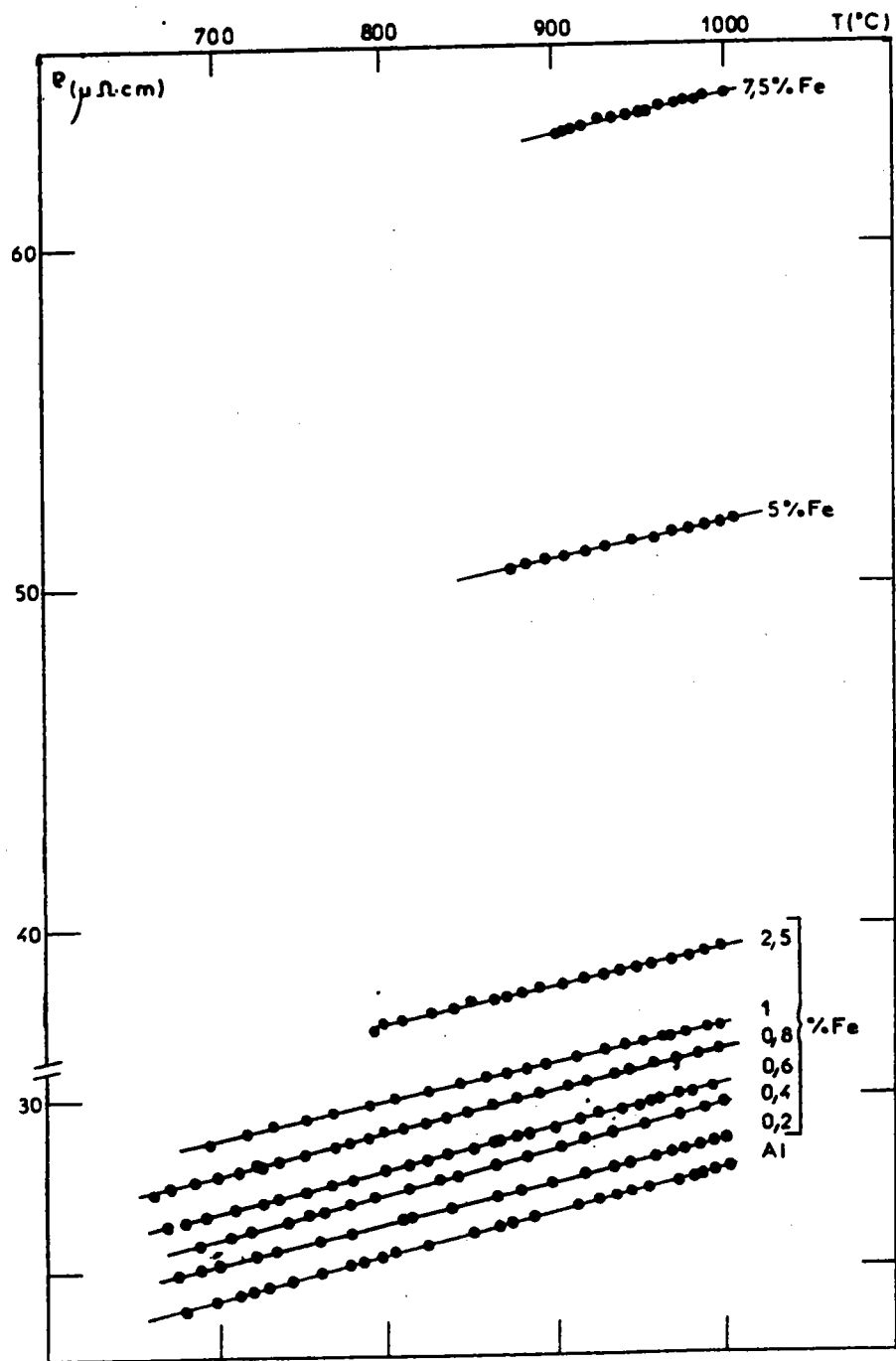


fig.47: Resistivité du système Al-Fe.

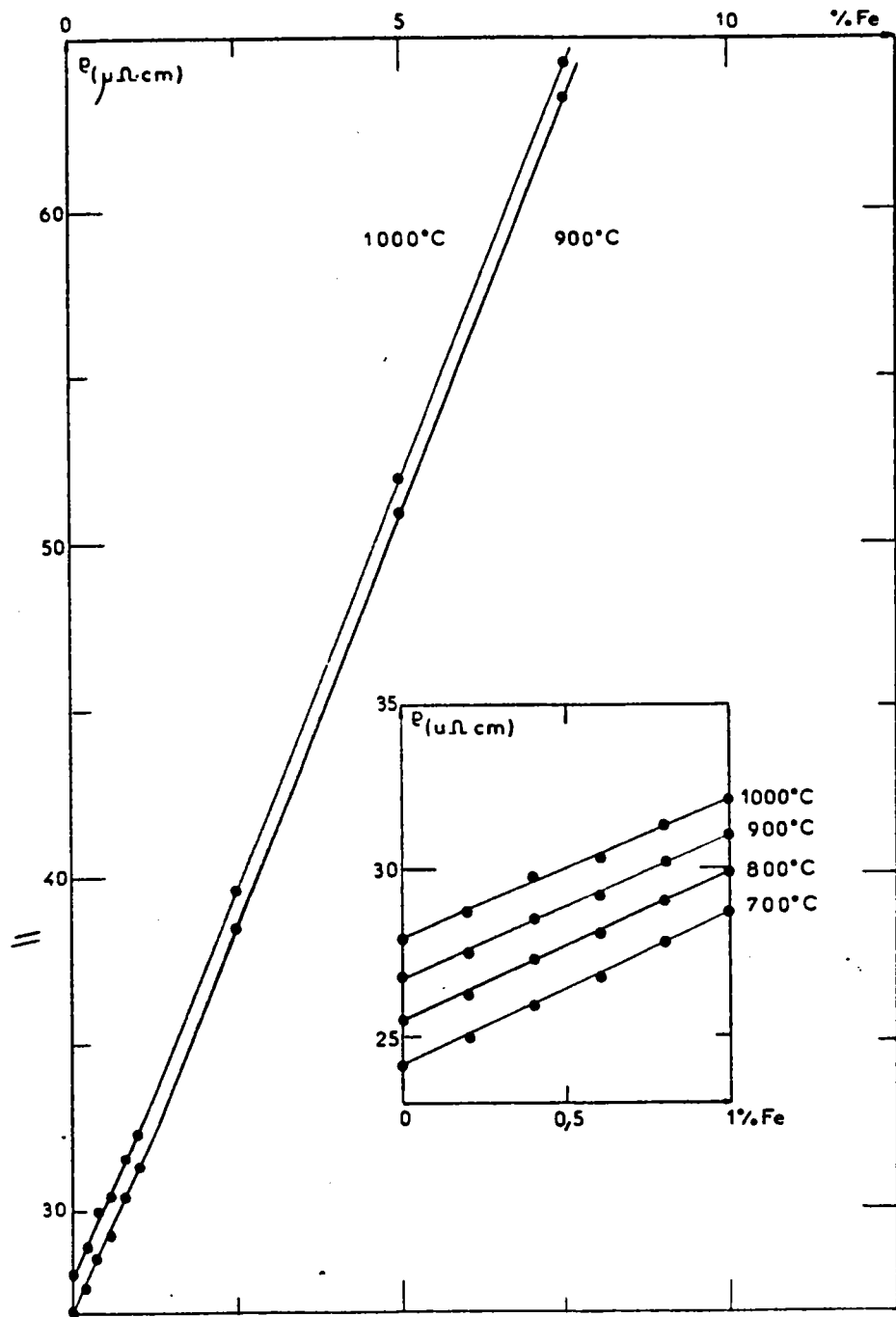


fig.48: Isothermes des resistivités du système Al-Fe.

3.4. ALLIAGES ALUMINIUM-TITANE

Les variations discontinues des propriétés physiques du titane sont provoquées par la transformation allotropique $\alpha \rightleftharpoons \beta$ qui a lieu à 882,5°C. Cette transformation amène des modifications des propriétés électriques. Pour le P.T.A. du titane (fig.49), elles ont été mises en évidence par NORNER (1951).

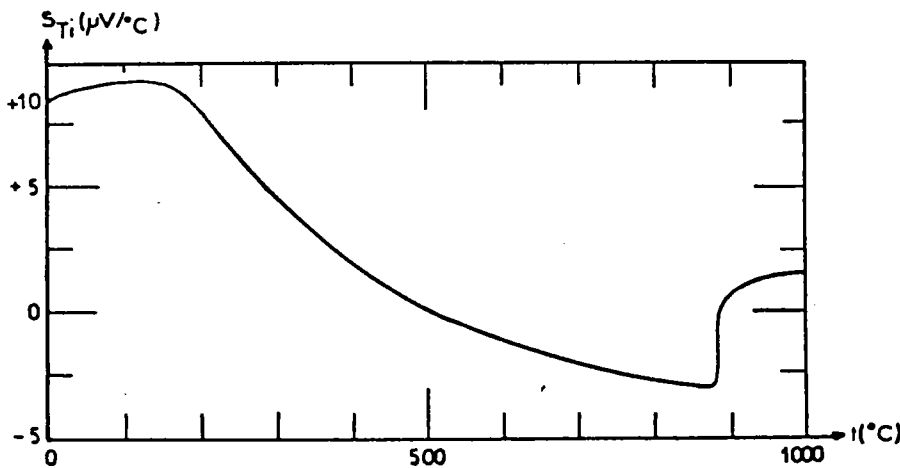


fig.49: P.T.A. du titane.

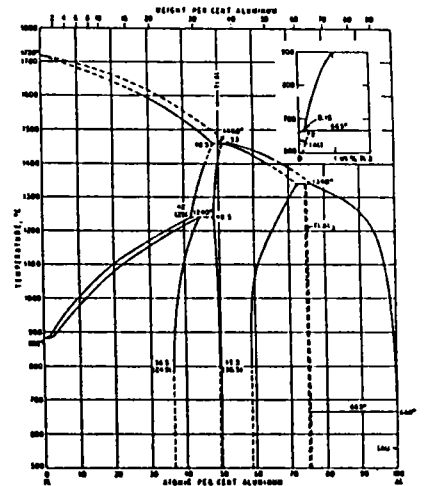


fig.50: Diagramme de phase du système Al-Ti.

Nous avons été attentifs au comportement de nos alliages au voisinage de la température de transformation du titane α en titane β , mais aucune variation de P.T.A. ou de résistivité n'a été enregistrée. Compte tenu du point de fusion élevé des alliages Al-Ti (fig.50), nous n'avons pas pu étudier des concentrations supérieures à 1,25 pour cent atomique en titane.

3.4.1. Le pouvoir thermoelectrique absolu

En cours d'essai, nous avons constaté qu'une réaction avait lieu entre le titane et l'aluminium, se traduisant par des projections de minuscules gouttes de mélange. Afin de protéger le tube laboratoire, nous avons introduit l'ensemble perle - nacelle dans un manchon en alumine. Mais ce manchon ayant alourdi notre dispositif, il ne nous a pas été possible d'effectuer des mesures de bonne qualité dans le solide. Pour la phase liquide nous trouvons

$$S(\text{Al}_{99,8}\text{Ti}_{0,2}) = -2,280 \cdot 10^{-3}t - 0,006 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$$

$$S(\text{Al}_{99,6}\text{Ti}_{0,4}) = -2,083 \cdot 10^{-3}t - 0,005 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$$

$$S(\text{Al}_{99,4}\text{Ti}_{0,6}) = -2,928 \cdot 10^{-3}t + 1,122 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$$

$$S(\text{Al}_{99,2}\text{Ti}_{0,8}) = -2,644 \cdot 10^{-3}t + 1,107 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$$

$$S(\text{Al}_{99}\text{Ti}_1) = -2,784 \cdot 10^{-3}t + 1,634 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$$

Les figures 51 et 52 montrent que le titane a pour effet d'augmenter le P.T.A. de l'aluminium.

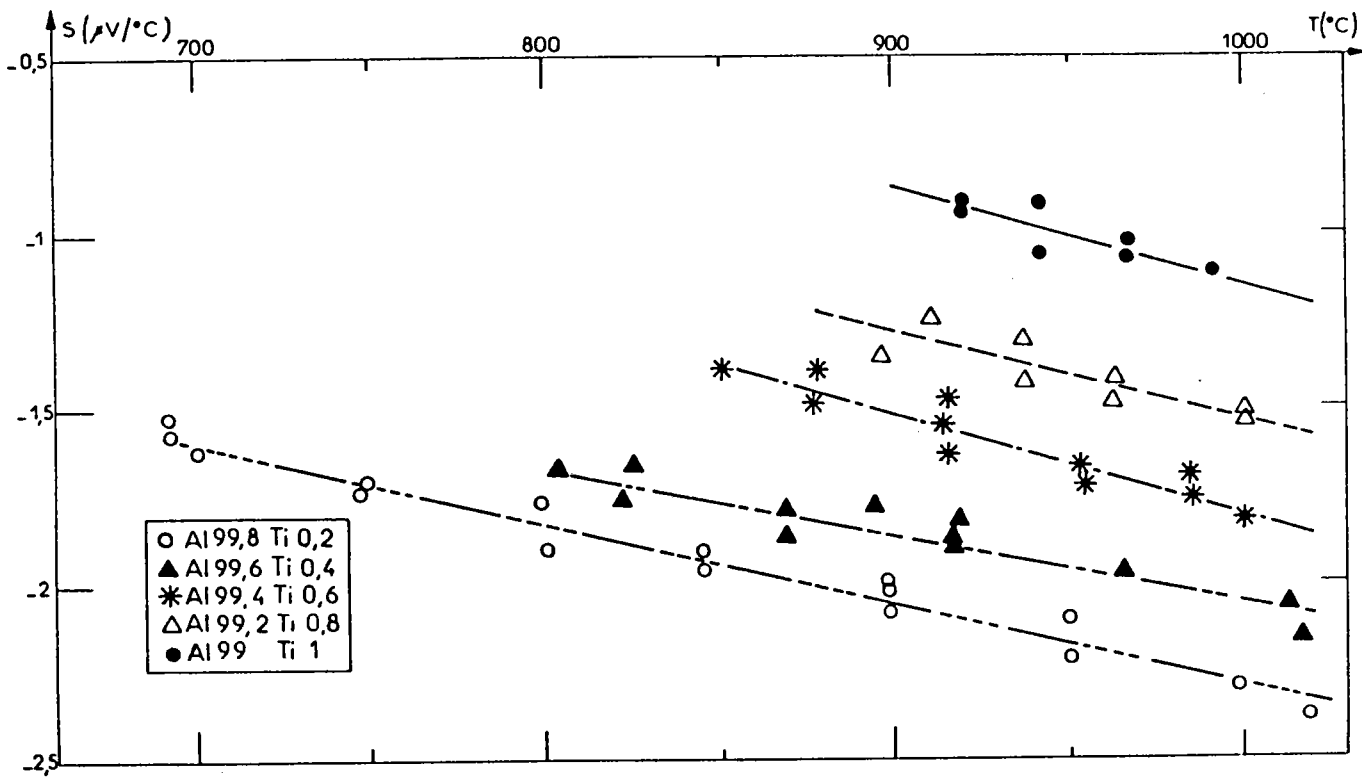


fig.51: P.T.A. du système Al-Ti.

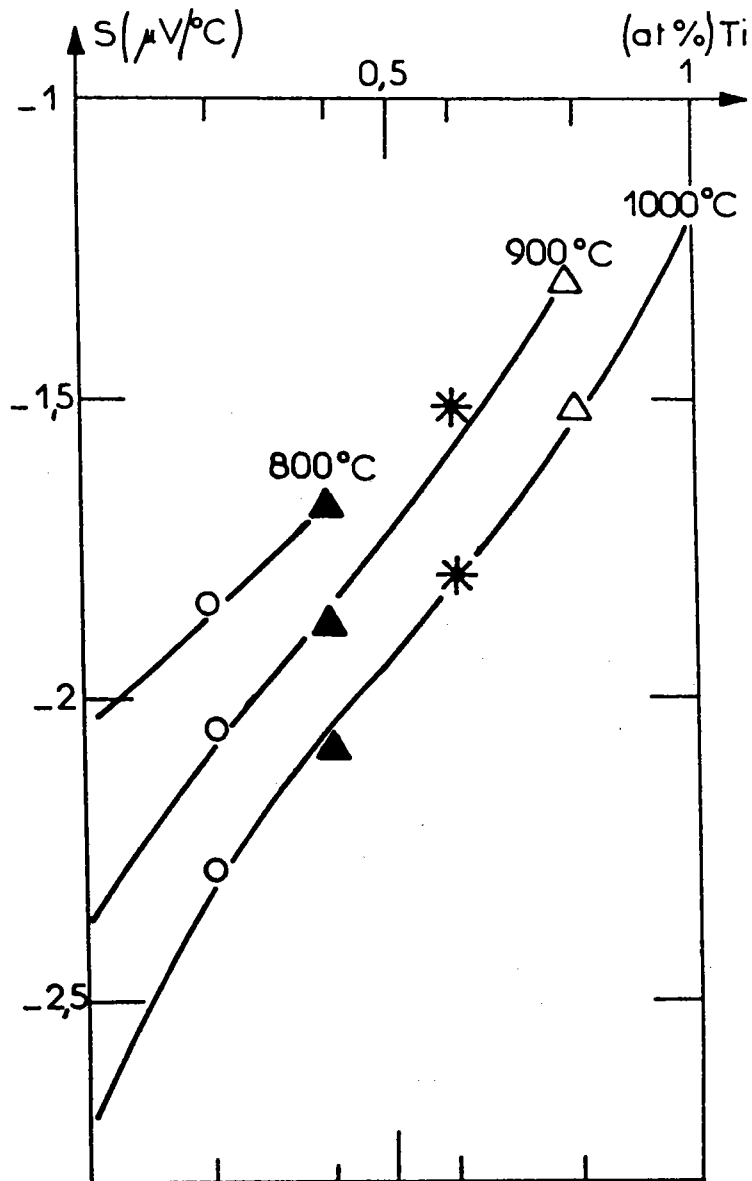


fig.52: Isothermes de P.T.A. du système Al-Ti.

3.4.2. La résistivité

Trois concentrations ont été étudiées en résistivité. Les résultats sont reportés ci-dessous

$$\rho_{(Al_{99,5}Ti_{0,5})} = 11,987 \cdot 10^{-3}t + 16,838 \mu\Omega \text{ cm}$$

$$\rho_{(Al_{99}Ti_1)} = 11,633 \cdot 10^{-3}t + 17,009 \mu\Omega \text{ cm}$$

$$\rho_{(Al_{98,75}Ti_{1,25})} = 11,333 \cdot 10^{-3}t + 16,294 \mu\Omega \text{ cm}$$

Le tracé des isothermes (fig.53) indique un comportement non linéaire de la résistivité en fonction de la concentration en titane. La résistivité augmente jusqu'aux environs de 0,7 %, puis décroît rapidement pour atteindre la même valeur que celle de l'aluminium pur, à 1,2 % de titane. Ce comportement nous a amené à faire une étude plus approfondie des résistances mesurées, présentée au paragraphe 3.4.3. ainsi qu'à tracer des courbes dans le solide.

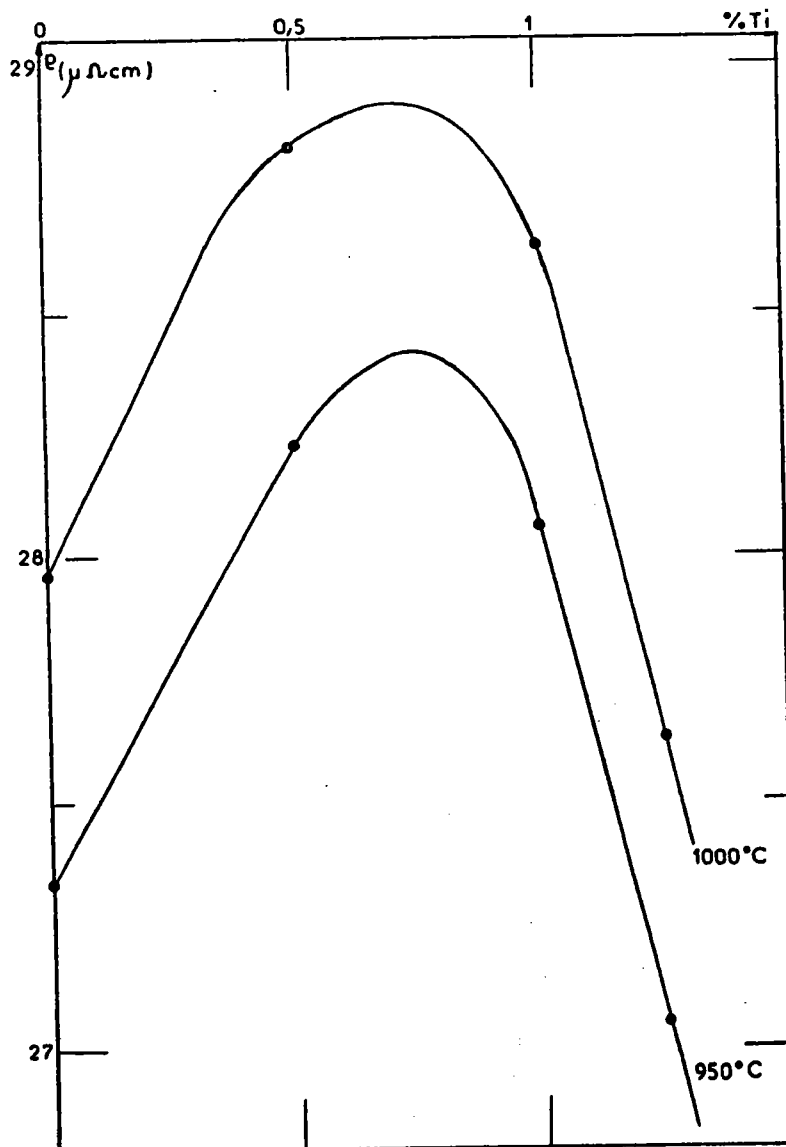


fig.53: Isothermes de résistivité du système Al-Ti.

Dans le solide nous trouvons

$$\begin{aligned} \rho_{Al} &= 12,447 \cdot 10^{-3} t + 2,275 \mu\Omega \text{ cm} \\ \rho_{(Al_{99,5}Ti_{0,5})} &= 12,22 \cdot 10^{-3} t + 2,999 \mu\Omega \text{ cm} \\ \rho_{(Al_{99}Ti_1)} &= 13,131 \cdot 10^{-3} t + 2,579 \mu\Omega \text{ cm} \\ \rho_{(Al_{98,75}Ti_{1,25})} &= 13,087 \cdot 10^{-3} t + 1,83 \mu\Omega \text{ cm} \end{aligned}$$

A la température de fusion, le rapport des résistivités à l'état liquide et à l'état solide est pratiquement constant pour les trois concentrations étudiées. Pour l'aluminium pur, nous trouvons 2,26 alors que CUSACK et ENDERBY (1963) indiquent une valeur de 2,2. Dans le cas des alliages à 0,5 ; 1 ; 1,25 % de titane, le rapport $\left(\frac{\rho_{liq.}}{\rho_{sol.}}\right)$ est respectivement égal à 2,18 ; 2,14 ; 2,2 .

3.4.3. Discussion des courbes de résistance

La résistance de l'aluminium (fig.54) varie linéairement en fonction de la température. Entre 643°C et 663°C, il ne nous a pas été possible de déterminer la résistivité car la résistance fluctue considérablement pendant la transition liquide-solide.

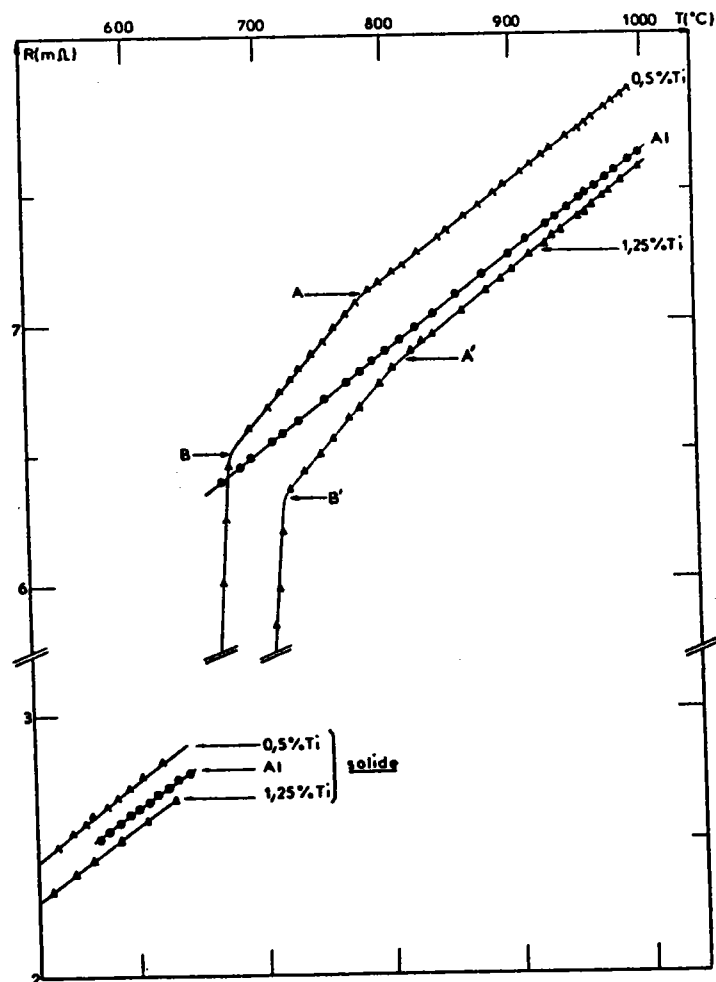


fig.54: Résistances du système Al-Ti.

Pour les alliages, nous observons le même phénomène à ce point de transition. Les courbes dans le solide sont des droites parallèles à celle de l'aluminium pur et ayant la même pente. Il n'en est pas de même dans le liquide. Pour une addition de 0,5% de titane, la résistance décroît linéairement avec la température jusqu'à 790°C, puis une variation de pente apparaît sur la courbe à 680°C et la résistance chute brusquement. Les mesures peuvent néanmoins être poursuivies jusqu'à 664°C environ, température à laquelle les fluctuations les rendent impossibles jusqu'à ce que la solidification soit effectuée. L'alliage à 1,25% présente le même comportement et, dans les quatre zones que nous venons de définir, les pentes des droites sont parallèles, mais les points de raccordement sont très légèrement décalés sur l'échelle de température.

Afin de mieux comprendre la variation de la résistance de ces alliages en fonction de la température, nous avons effectué une étude plus approfondie de la résistance de l'alliage $Al_{99}Ti_1$ (fig.55).

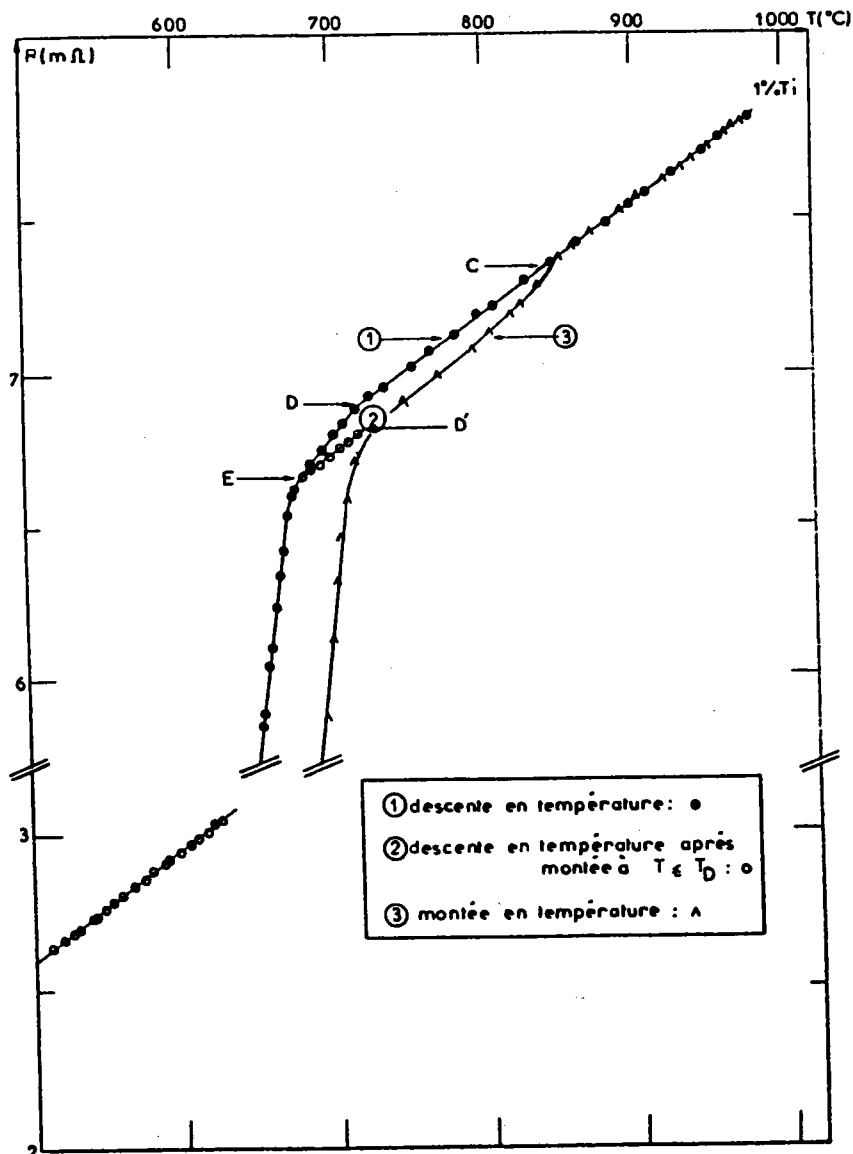


fig.55: Résistances de l'alliage $Al_{99}Ti_1$.

* La courbe 1, obtenue en descente de température à partir de 1000°C, présente des changements de pente aux points D et E.

* Lorsque nous portons l'alliage qui vient d'être solidifié à une température T_D , légèrement inférieure à la température du point de raccordement D, la résistance de l'alliage est alors inférieure à la résistance mesurée en D. En poursuivant nos mesures en descente de température (courbe 2), nous retrouvons encore le changement de pente en E, puis les courbes 1 et 2 se superposent.

* Pour compléter cette étude, nous avons déterminé la position, par rapport aux deux courbes précédentes, des points obtenus en montée de température à partir du solide (courbe 3). Dans le solide nous avons encore la même droite, mais pour des températures supérieures à 660°C, la courbe 3 est tout d'abord décalée par rapport à la partie commune aux deux premières, tout en lui étant parallèle, puis rejoint la courbe 2 au point D' où elle change de pente. En poursuivant la montée en température, nous obtenons des valeurs de résistance inférieures à celles de la courbe 1 jusqu'au point C. Les courbes 1 et 3 se rejoignent en ce point, puis se confondent pour de plus hautes températures.

Nous constatons que la courbe des résistances de l'alliage $Al_{99}Ti_1$ a la forme d'une courbe d'hystérésis lorsqu'on décrit un cycle de montée et de descente en température dans l'intervalle 500-1000°C. La partie commune se situe d'une part dans le solide et d'autre part pour des températures supérieures à 870°C (point C sur la figure 54), c'est-à-dire dans le liquide. Dans la partie intermédiaire, nous constatons que pour une même température, la résistance de l'alliage dépend de son état initial. Si nous effectuons nos mesures à partir de l'état liquide (courbe 1), nous n'enregistrons pas de changement de pente à la température de solidification de l'alliage (point C). L'état liquide semble subsister bien en dessous de cette température et nous pouvons penser que nous sommes en présence d'un phénomène de surfusion. Mais les changements de pente, observés aux points D et E sur la courbe 1, nous indiquent une modification de la composition de l'alliage, tout comme si la solidification se produisait en passant par deux composés intermétalliques définis. Or le diagramme de phase du système Al-Ti n'indique pas l'existence de tels composés dans le domaine de concentration étudié, ce qui nous amène à penser que le passage du liquide au solide peut s'effectuer selon un processus de ségrégation. L'allure des courbes 2 et 3, ainsi que l'analyse de la composition et de la structure de nos alliages (annexe B), tendent à confirmer cette hypothèse.

3.5. ALLIAGES ALUMINIUM-VANADIUM

L'obtention du vanadium pur revêt un grand intérêt car ses propriétés physiques sont tributaires de son degré de pureté. Sa résistance à la traction, par exemple, chute considérablement quand il contient des traces d'impuretés telles que l'oxygène ou l'azote. De même, le vanadium pur est un métal ductile et malléable, mais il suffit qu'il contienne une très faible quantité d'impuretés pour qu'il devienne fragile et cassant. Sous forme de composé, le carbure de vanadium joue un rôle important dans la structure des aciers au vanadium, dont il est responsable de la dureté.

Le diagramme de phase (fig.60), indique une augmentation très rapide de la température de fusion des alliages en fonction de la concentration en vanadium, c'est pourquoi seules les faibles dilutions (jusqu'à 2,5 %) ont été étudiées dans ce travail.

3.5.1. Le pouvoir thermoelectrique absolu

Les résultats du P.T.A. des alliages Al-V à l'état liquide (fig.56) sont donnés par les formules empiriques suivantes:

$$S_{(Al_{99,8}V_{0,2})} = - 1,9198 \cdot 10^{-3} t - 0,4221 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{99,6}V_{0,4})} = - 3,0413 \cdot 10^{-3} t + 1,1552 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{99,4}V_{0,6})} = - 3,4152 \cdot 10^{-3} t + 1,3465 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{99,2}V_{0,8})} = - 3,6762 \cdot 10^{-3} t + 2,0005 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{99}V_1)} = - 3,3339 \cdot 10^{-3} t + 1,7708 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{98,5}V_{1,5})} = - 5,233 \cdot 10^{-3} t + 4,1789 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{97,5}V_{2,5})} = - 5,1442 \cdot 10^{-3} t + 4,6486 \mu V/^{\circ}C$$

Le tracé des isothermes (fig.57) montre que le vanadium augmente le P.T.A. de l'aluminium à toute température et que cette augmentation est plus importante à 800°C qu'à 1000°C. Elle est quasi-linéaire jusqu'à 1,5 % et devient plus faible au-delà. Les problèmes rencontrés au cours de l'étude de ces alliages ont été de deux types:

* Le temps de diffusion a été beaucoup plus long que pour les autres alliages. Nous avons été souvent obligé de recommencer les premiers points de mesure, dont les valeurs correspondaient à celles de l'alliage précédemment étudié. L'emploi de vanadium en poudre pourrait fournir une explication à ce problème.

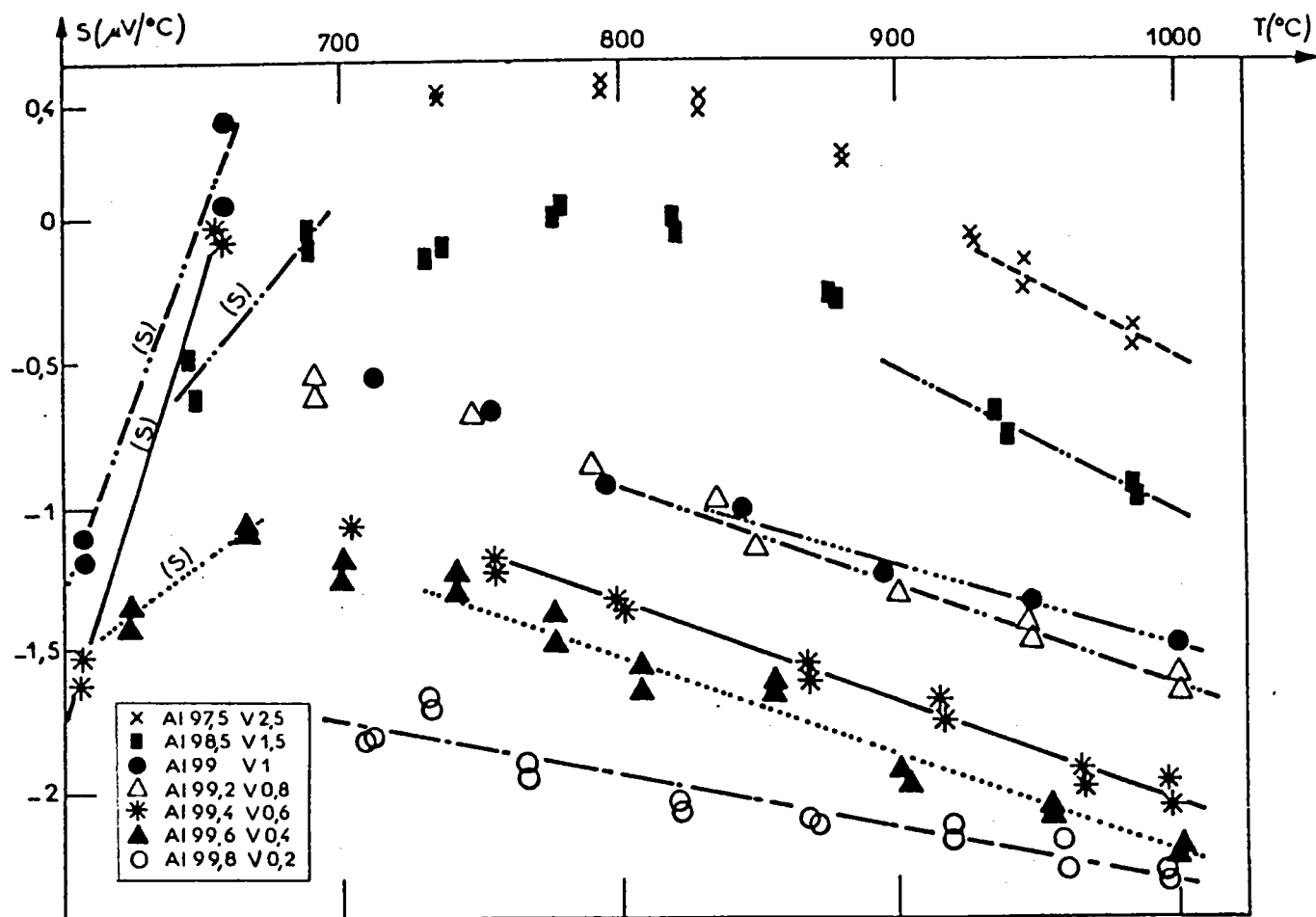


fig.56: P.T.A. du système Al-V

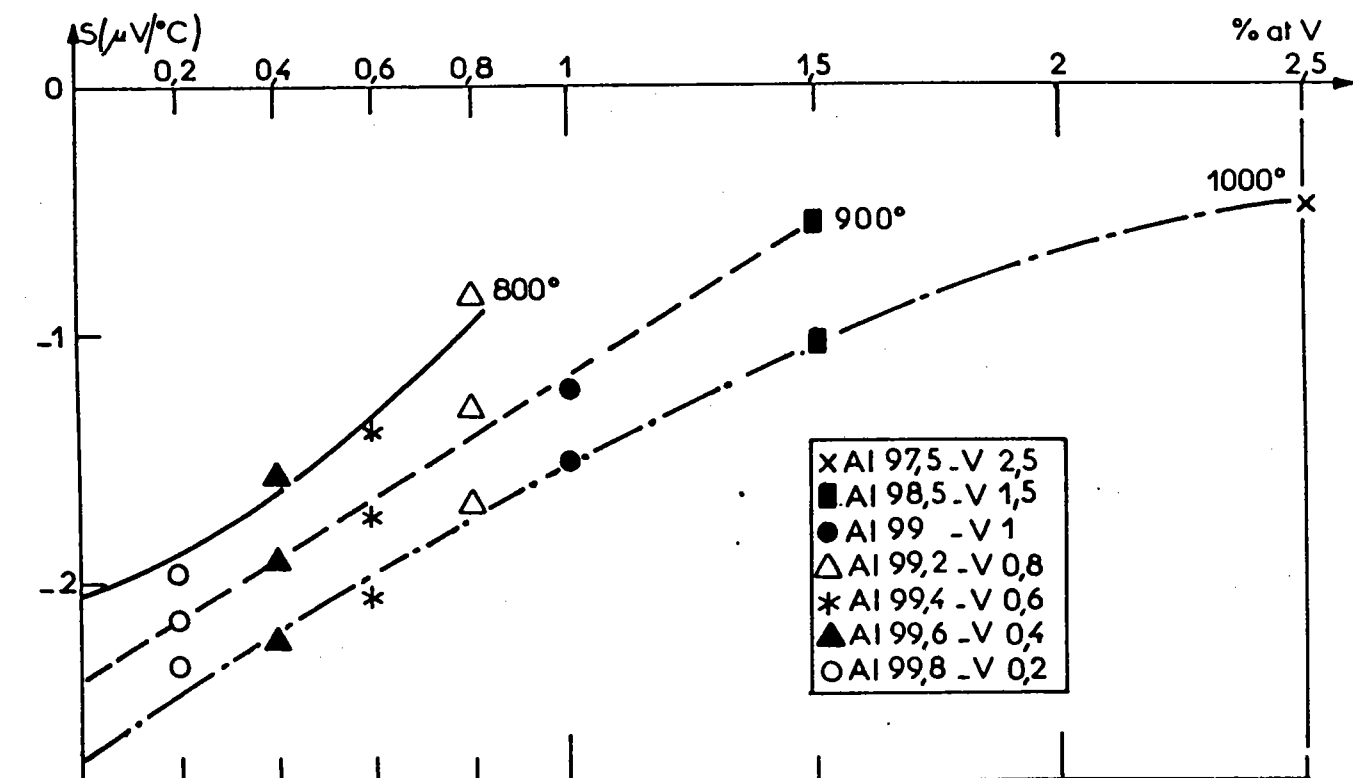


fig.57: Isothermes de P.T.A. du système Al-V

En effet, bien que le vanadium ait une densité supérieure à celle de l'aluminium, les grains de vanadium en poudre peuvent se trouver emprisonnés dans une couche protectrice qui ne peut pas être rompue à la température de fusion. Une montée en température plus importante est alors nécessaire pour favoriser leur diffusion.

* Nos résultats expérimentaux semblent indiquer qu'il se produit une surfusion pour les alliages Al-V, quoique les températures de fusion soient difficiles à déterminer sur le diagramme de phase (fig.60). En effet, les points correspondant au P.T.A. des alliages "en surfusion", que nous n'avons pas relié par des tirets sur la figure 57, sont situés sur le prolongement des droites de régression représentant le P.T.A. de l'alliage liquide. Par ailleurs, nous sommes certains que ces points de mesure sont obtenus dans la phase liquide, car les variations des tensions V_{24} et V_{13} , enregistrées après inversion du gradient thermique dans l'échantillon, s'effectuent beaucoup plus lentement dans le solide que dans le liquide.

Compte tenu de cette dernière remarque, il nous a été possible de mesurer le P.T.A. d'alliages Al-V à l'état solide. Nous avons obtenu les résultats suivants:

$$S_{(Al_{99}V_1)_{sol.}} = + 27,802 \cdot 10^{-3}t - 18,008 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{98,5}V_{1,5})_{sol.}} = + 10,9 \cdot 10^{-3}t - 7,579 \mu V/^{\circ}C$$

3.5.2. La resistivité

Pour les trois alliages étudiés, nous obtenons les régressions suivantes (représentées à la figure 58).

$$\rho_{(Al_{99,5}V_{0,5})} = 13,267 \cdot 10^{-3}t + 15,915 \mu\Omega cm$$

$$\rho_{(Al_{99}V_1)} = 13,897 \cdot 10^{-3}t + 16,558 \mu\Omega cm$$

$$\rho_{(Al_{98,5}V_{1,5})} = 14,878 \cdot 10^{-3}t + 16,857 \mu\Omega cm$$

L'augmentation de la pente et de l'ordonnée à l'origine est proportionnelle à la concentration en vanadium, ce qui est confirmé sur le tracé des isothermes à la figure 59. Pour essayer d'approfondir l'étude des phénomènes évoqués lors de l'étude du P.T.A., nous avons soumis les alliages contenant 1 % et 1,5 % de vanadium à une série importante de mesures dans l'intervalle 600°C-1000°C. Les résultats sont reproductibles et les points sont bien regroupés, ce qui est confirmé par les coefficients de corrélation des droites de régression, supérieurs à 0,9999. Les courbes des résistances mesurées sont du même type que celles obtenues lors de l'étude de la résistivité du système Al-Ti (fig.55). La solidification est marquée par un changement de pente de la courbe: à 840°C pour $Al_{99}V_1$ et à 880°C pour l'alliage à 1,5 %, ce qui correspond aux températures de solidification mentionnées sur le diagramme de phase. Mais il se produit un nouveau changement de pente respectivement à 800 et à 820°C, et on obtient pour les températures inférieures, une droite parallèle à celle obtenue dans la phase liquide, droite qui se prolonge jusqu'aux environs de 670°C.

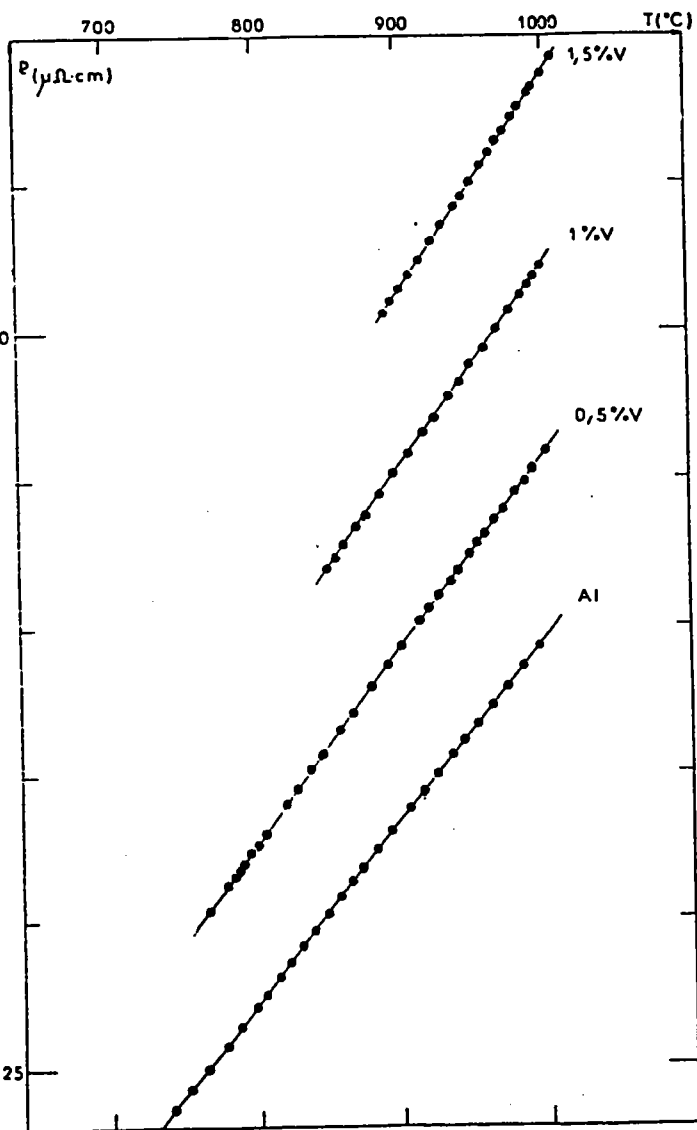


fig.58: Resistivité du système Al-V.

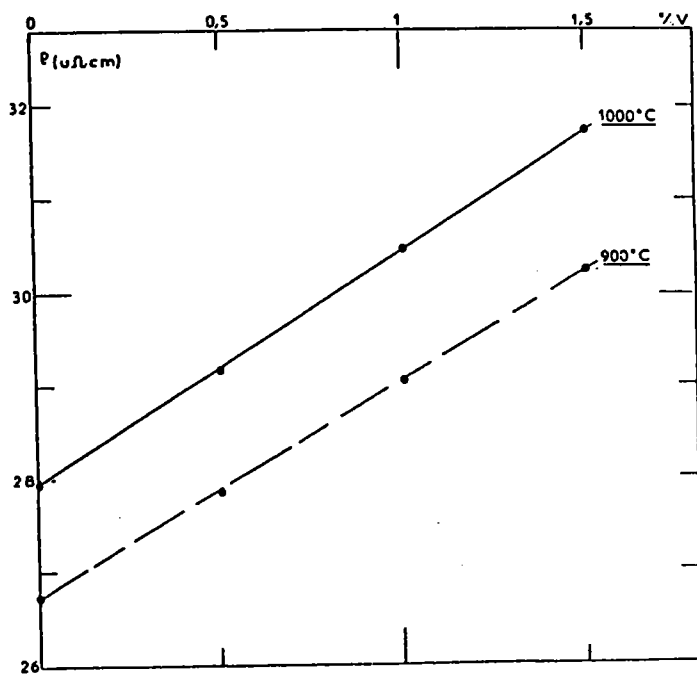


fig.59: Isothermes des resistivités du système Al-V.

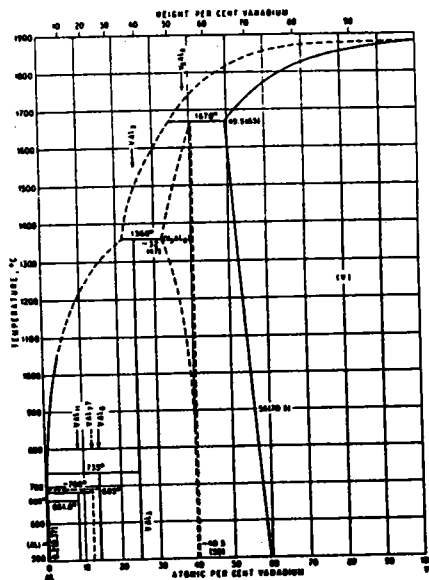


fig.60: Diagramme de phase du système Al-V.

Conclusion: Les résultats du P.T.A. et de la résistance des alliages Al-Ti, ainsi que l'analyse de la structure et de la composition des échantillons solides (annexe B), nous amènent à penser qu'il se produit, à la solidification, une ségrégation des atomes en présence. Les atomes de vanadium doivent se regrouper en "amas" qui se répartissent dans l'aluminium toujours liquide, formant ainsi de nouveaux centres diffuseurs.

3.6. ALLIAGES ALUMINIUM-CHROME

Le chrome est un métal blanc, dur et inoxydable. Ces deux dernières propriétés en font un élément de choix pour la confection d'alliages. Nous avons déjà signalé au paragraphe 3.2 que les alliages Fe-Cr (25%)-Al sont caractérisés par leur résistivité élevée et possèdent un faible coefficient de température. En outre, il est facile de réaliser des alliages fer α -chrome, car ces deux métaux cristallisent dans le même système (cubique centré) et leurs rayons métalliques sont très voisins. On réalise ainsi des aciers inoxydables tels que Fe-Cr₁₂ ou Fe-Cr₁₈. Mais au lieu de rendre le métal inoxydable dans la masse, il est possible pour des raisons d'économie, de n'en traiter que la surface pour y déposer une fine couche par électrolyse (chromage).

3.6.1. Le pouvoir thermoelectrique absolu

A l'état liquide, le chrome affecte peu le P.T.A. de l'aluminium. Comme nous le montrent les figures 61 et 62, les droites de régression obtenues aux faibles dilutions sont pratiquement toutes confondues et très proches de la droite représentant le P.T.A. de l'aluminium ($S_{Al} = - 3,395.10^{-3}t + 0,678 \mu V/^{\circ}C$).

$$S_{(Al_{99,8}Cr_{0,2})} = - 3,18.10^{-3}t + 0,475 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{99,6}Cr_{0,4})} = - 3,751.10^{-3}t + 0,943 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{99,4}Cr_{0,6})} = - 3,634.10^{-3}t + 0,839 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{99,2}Cr_{0,8})} = - 3,738.10^{-3}t + 0,895 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{99}Cr_1)} = - 2,875.10^{-3}t - 0,033 \mu V/^{\circ}C$$

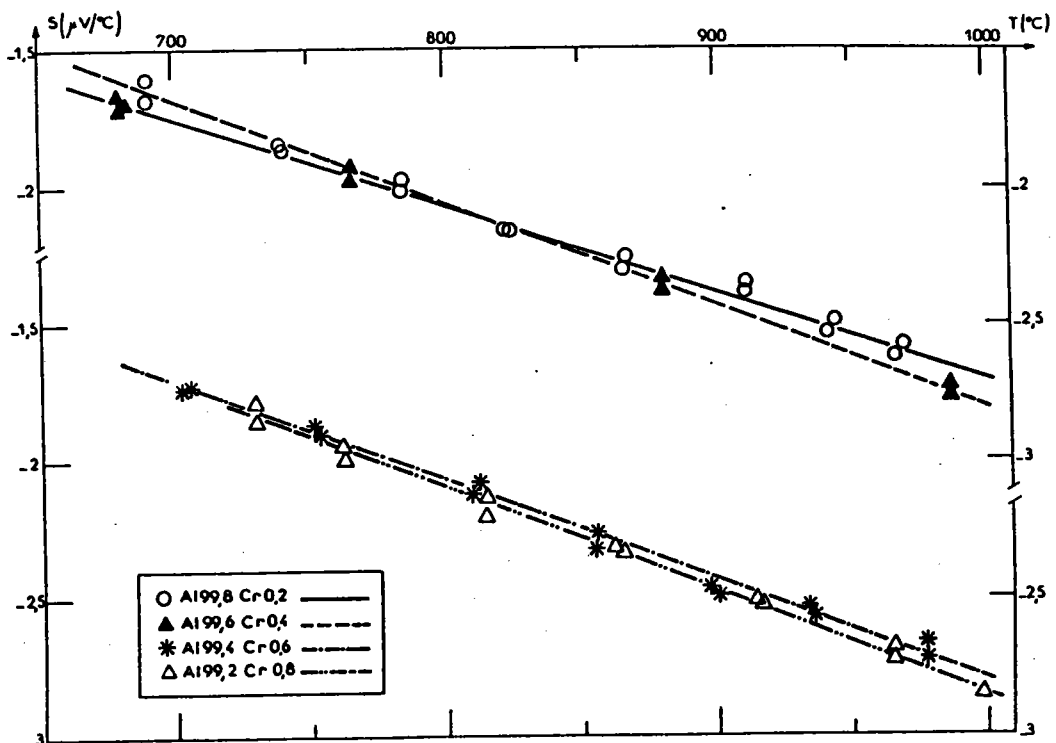


fig.61: P.T.A. du système Al-Cr.

$$S_{(Al_{98}Cr_2)} = -6,077 \cdot 10^{-3}t + 2,839 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{96}Cr_4)} = -6,655 \cdot 10^{-3}t + 3,494 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{94}Cr_6)} = -10,03 \cdot 10^{-3}t + 6,721 \mu V/^{\circ}C$$

Les isothermes tracées sur la figure 63, montrent que l'augmentation de P.T.A. est linéaire pour les faibles concentrations en chrome (jusqu'à 1% environ).

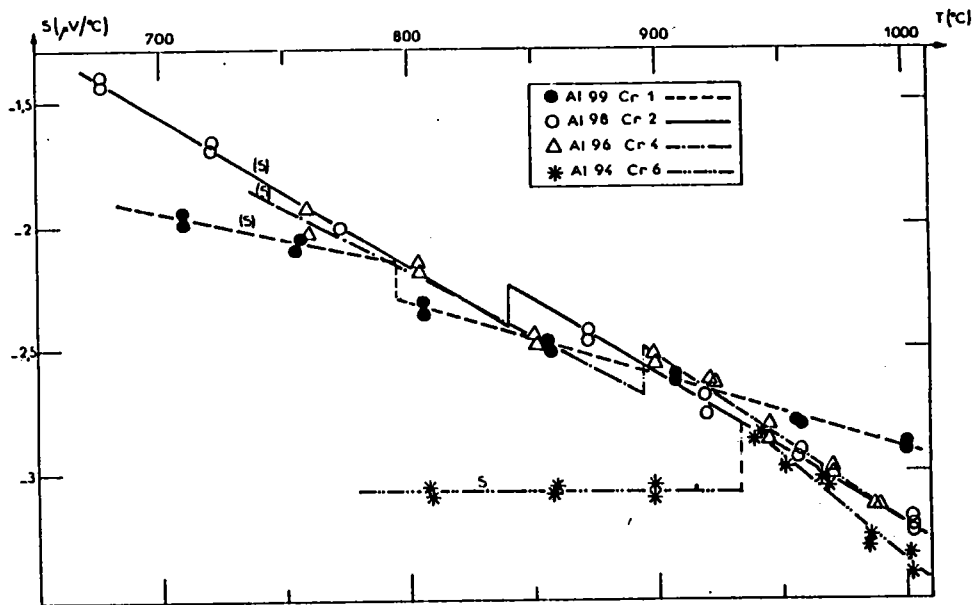


fig.62: P.T.A. du système Al-Cr.

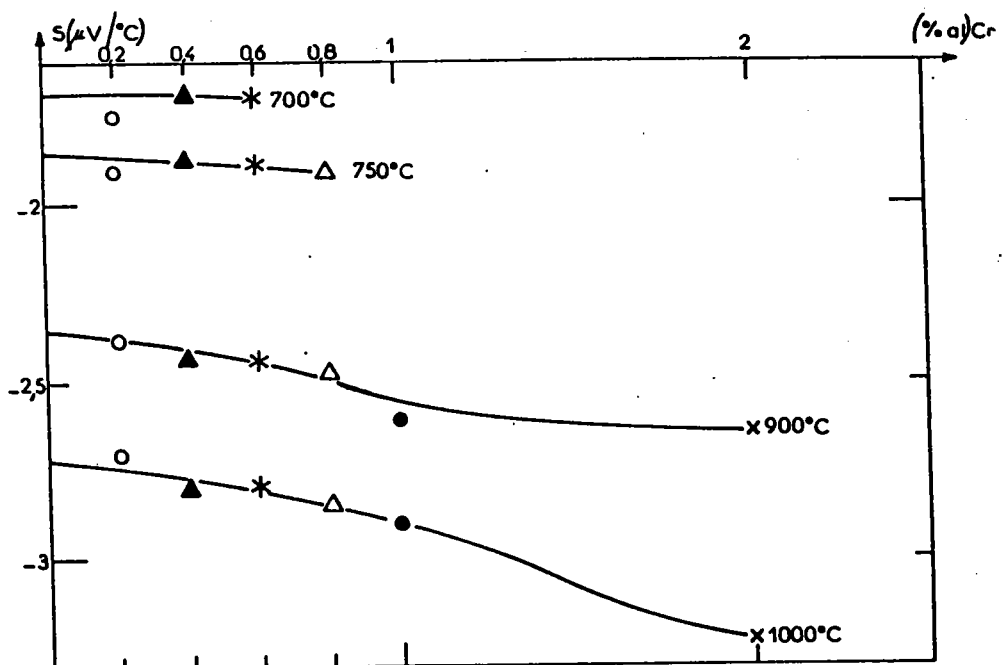


fig.63: Isothermes de P.T.A. du système Al-Cr.

3.6.2. La résistivité

Pour la résistivité aussi, nous constatons une augmentation linéaire en fonction de la concentration, mais dans un domaine plus important que pour le P.T.A. puisqu'elle se produit jusqu'au-delà de 3% (fig.65). La dépendance en température de la résistivité, représentée à la figure 64 diminue en fonction de la concentration. Elle est pratiquement nulle pour l'alliage à 6% de Chrome, comme nous le montrent les régressions ci-après.

$$\rho(\text{Al}_{99,5}\text{Cr}_{0,5}) = 10,857 \cdot 10^{-3} t + 19,32 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\rho(\text{Al}_{99}\text{Cr}_1) = 10,613 \cdot 10^{-3} t + 20,777 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\rho(\text{Al}_{97}\text{Cr}_3) = 3,39 \cdot 10^{-3} t + 35,578 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\rho(\text{Al}_{94}\text{Cr}_6) = 0,35 \cdot 10^{-3} t + 54,997 \mu\Omega\text{cm}$$

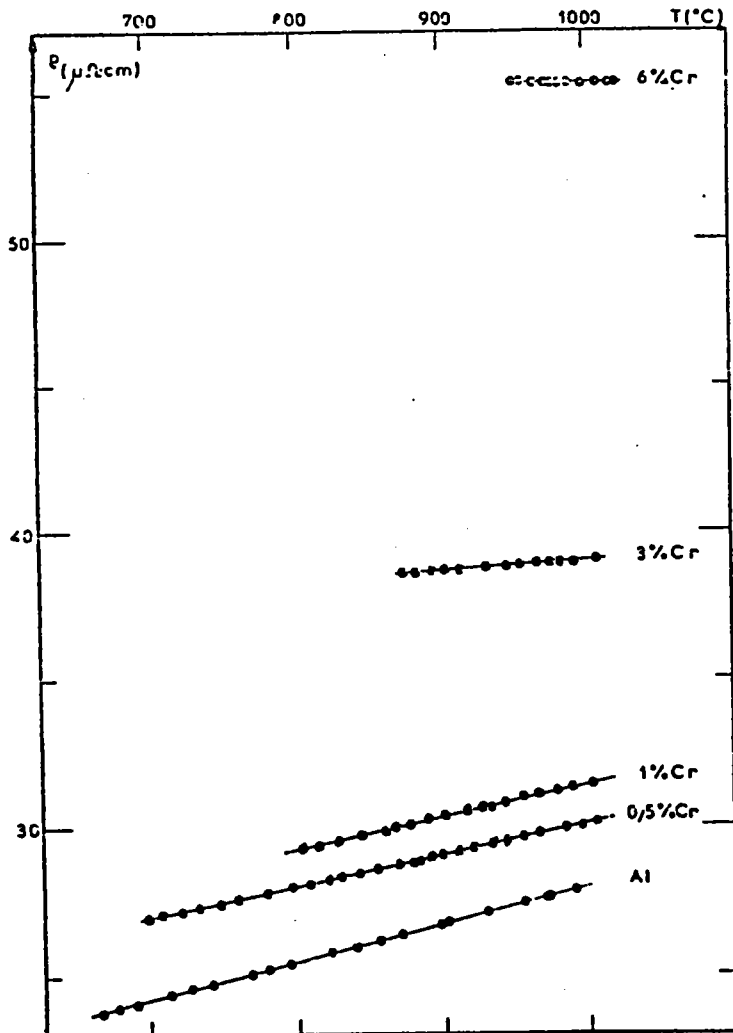


fig.64: Résistivité du système Al-Cr.

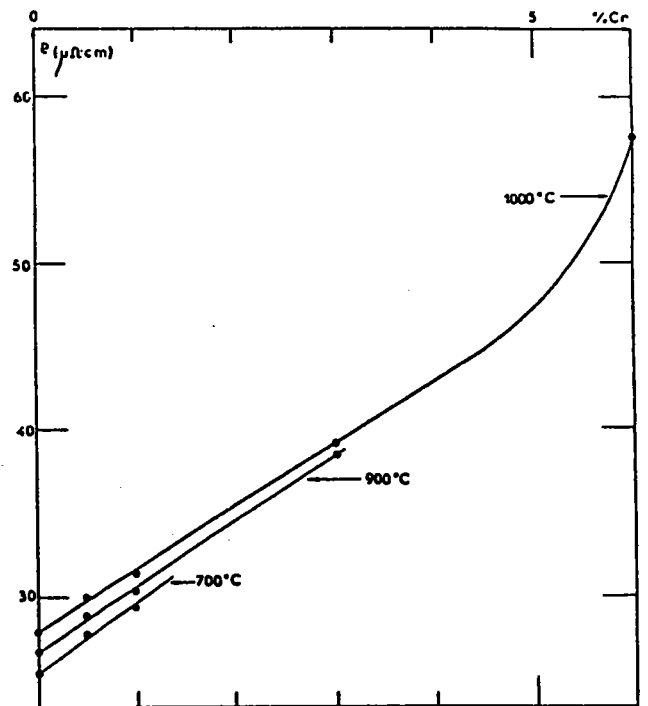


fig.65: Isothermes de résistivité du système Al-Cr.

3.7. ALLIAGES ALUMINIUM-MANGANÈSE

Les premiers essais que nous avons effectués pour réaliser les alliages Al-Mn se sont soldés par un échec. Le manganèse ne s'alliait pas à l'aluminium et prenait une couleur verdâtre caractéristique de l'oxyde de manganèse. De plus le four était pollué. En introduisant le manganèse directement dans l'aluminium, à température ambiante, et après avoir amélioré notre dispositif de vide, ces difficultés ont été supprimées. Nous avons alors étudié les alliages Al-Mn jusqu'à 15 pour cent atomique de manganèse. Pour ce dernier, la température de fusion est de 920°C. comme nous le montre le diagramme de phase (fig.69).

3.7.1. Le pouvoir thermoelectrique absolu

Les résultats présentés sur les figures 66 et 67 montrent que pour le P.T.A. des alliages Al-Mn, les pentes des droites sont négatives et de l'ordre de -2 pour les alliages dont la composition est inférieure à un pour cent atomique de manganèse. Pour des concentrations supérieures, la pente devient positive et augmente linéairement en fonction de la concentration en manganèse.

fig.66: P.T.A. du système Al-Mn ($c \leq 1$).

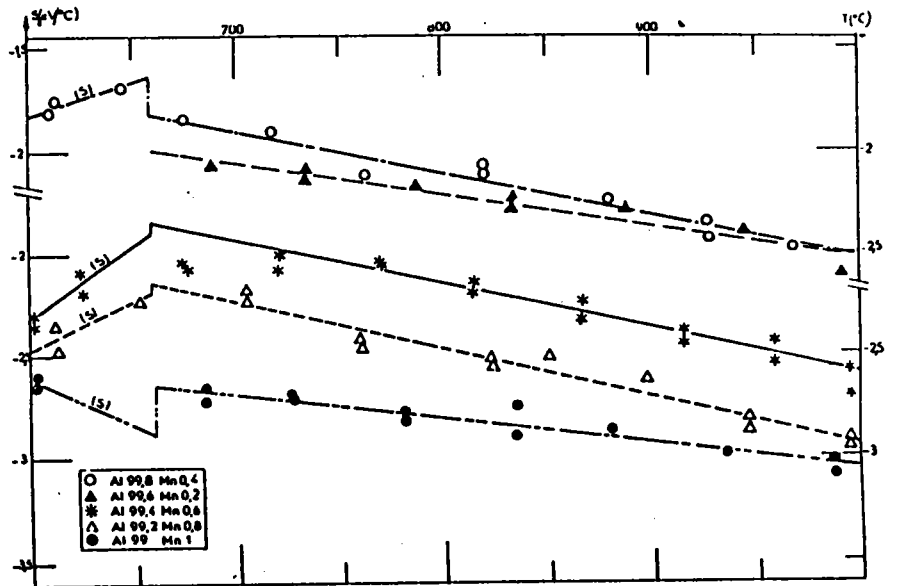
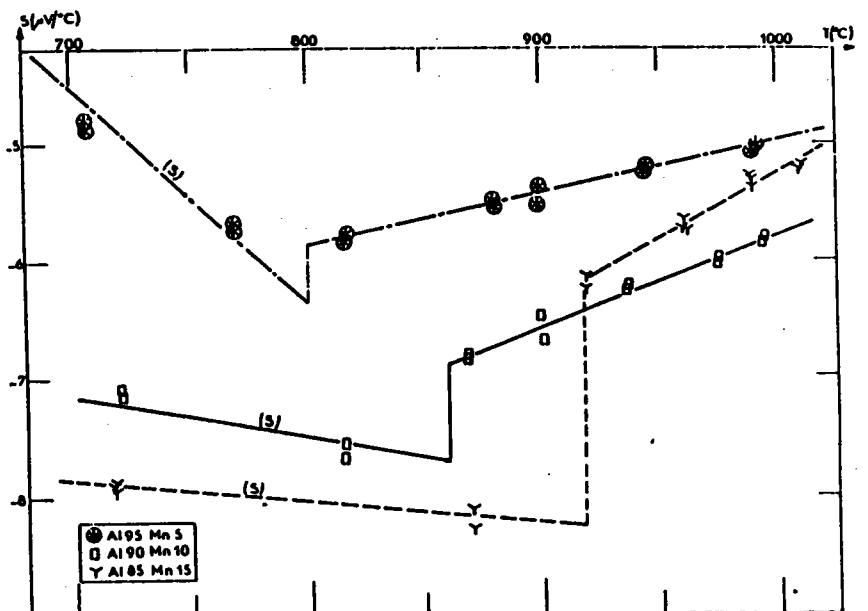


fig.67: P.T.A. du système Al-Mn ($c > 1$).



Sur la figure 68, représentant les isothermes, on constate que pour les faibles concentrations (inférieures à 0,6%), le manganèse augmente le P.T.A. de l'aluminium à 1000°C, le diminue à 700°C alors qu'aucune variation significative ne se produit à 850°C. Pour de plus fortes concentrations, le P.T.A. est fortement diminué comme nous le montrent les résultats suivants.

$$S_{(Al_{99,8}Mn_{0,2})} = -1,6045 \cdot 10^{-3}t - 0,9222 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{99,6}Mn_{0,4})} = -2,0284 \cdot 10^{-3}t - 0,4924 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{99,4}Mn_{0,6})} = -2,2444 \cdot 10^{-3}t - 0,3605 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{99,2}Mn_{0,8})} = -2,2953 \cdot 10^{-3}t - 0,6372 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{99}Mn_{1})} = -1,1915 \cdot 10^{-3}t - 1,8567 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{95}Mn_5)} = +4,4243 \cdot 10^{-3}t - 9,4069 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{90}Mn_{10})} = +7,7572 \cdot 10^{-3}t - 13,5665 \mu V/^{\circ}C$$

$$S_{(Al_{85}Mn_{15})} = +11,27237 \cdot 10^{-3}t - 16,5056 \mu V/^{\circ}C$$

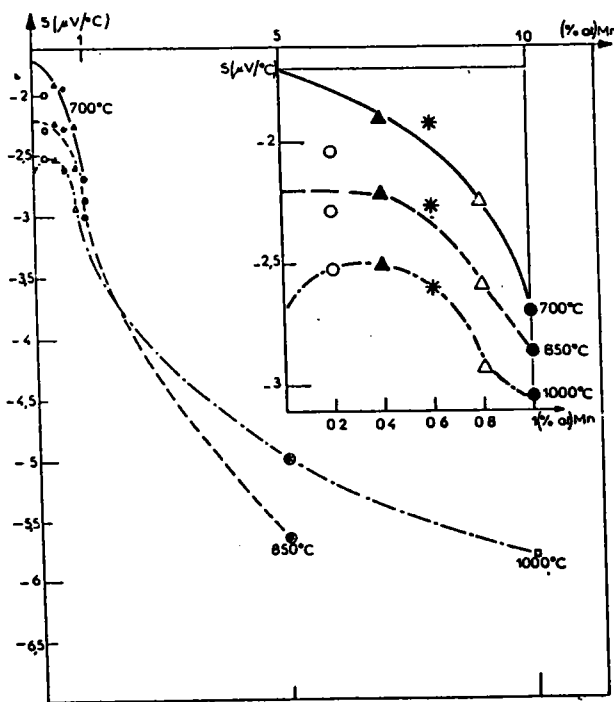


fig.68: isothermes de P.T.A. du système Al-Mn.

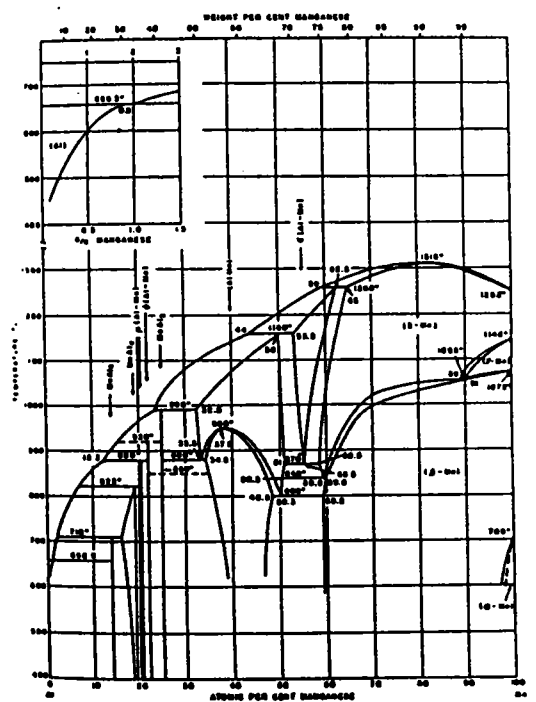


fig.69: diagramme de phase.

3.7.2. La résistivité

L'augmentation de la résistivité est linéaire en fonction de la concentration en manganèse jusqu'à 1,5 %. Les isothermes représentées sur la figure 70, font apparaître comme pour le P.T.A., une dépendance de la résistivité en température, nulle au voisinage de 2,5 % at. Mn. Il pourrait exister un alliage liquide à composition fixe (~ 2,5 %) conservant les valeurs de P.T.A. et de résistivité constantes à toute température.

En effet, les régressions présentées ci-dessous montrent que la pente est faible pour l'alliage contenant 2,5 % de manganèse.

$$\rho(\text{Al}_{99,5}\text{Mn}_{0,5}) = 10,903 \cdot 10^{-3}t + 18,608 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\rho(\text{Al}_{99}\text{Mn}_1) = 10,78 \cdot 10^{-3}t + 19,938 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\rho(\text{Al}_{97,5}\text{Mn}_{2,5}) = 1,337 \cdot 10^{-3}t + 35,607 \mu\Omega\text{cm}$$

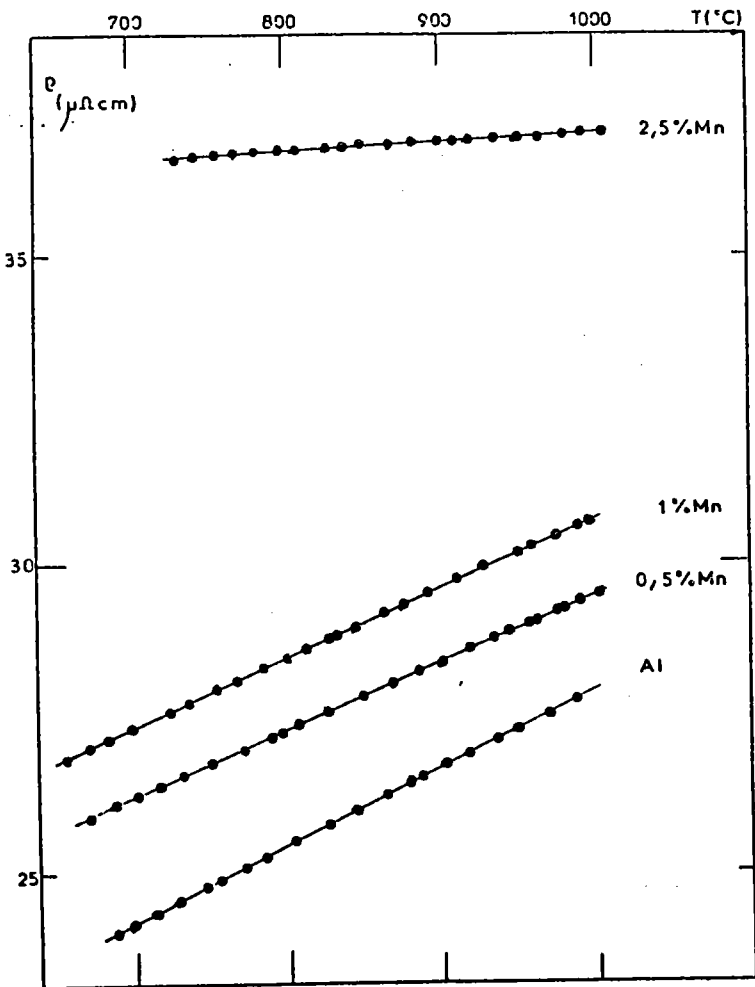


fig.70: Résistivité du système Al-Mn.

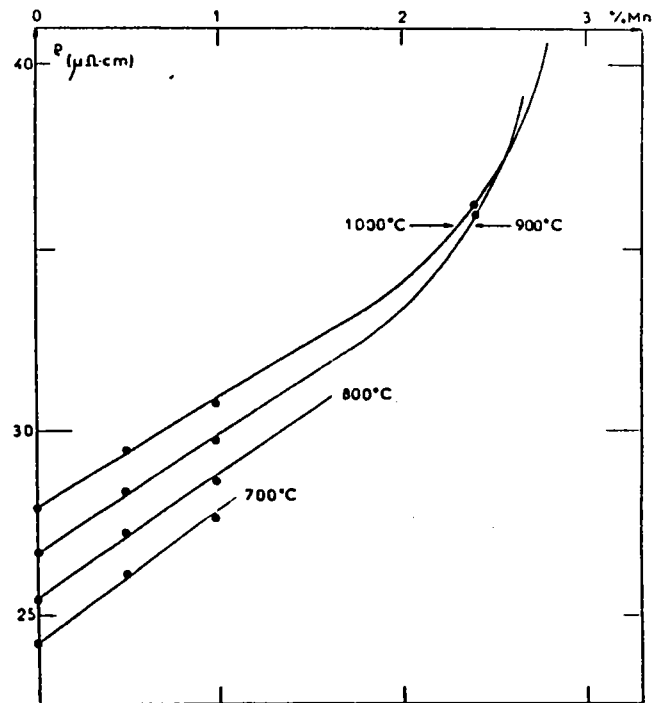


fig.71: Isothermes de résistivité du système Al-Mn.

3.8. ALLIAGES ALUMINIUM-CUIVRE

Bien que le cuivre ne soit pas un métal de transition, il nous a paru judicieux de joindre l'étude du système Al-Cu à ce travail, car le cuivre est l'élément situé juste après la première série de transition dans la classification périodique. La théorie exposée au chapitre I pour les alliages aluminium-métaux de transition et en particulier l'approximation fournie par EVANS, s'applique aussi au système Al-Cu, car le cuivre est un métal noble. De plus, les températures de fusion de ces alliages étant inférieures à 1083°C, il nous sera possible d'en étudier toutes les compositions avec le dispositif expérimental existant. Mais pour les alliages riches en cuivre, le diagramme de phase du système Al-Cu indique qu'il est nécessaire de dépasser 1000°C, et pour ces alliages, il n'est plus possible d'utiliser des thermocouples Cu/Ni-Al. Dans le but d'effectuer ultérieurement cette étude, nous avons mesuré le P.T.A. et la résistivité du cuivre pur au moyen de thermocouples W-Re 5% / W-Re 26% plongeant directement dans le métal liquide. Les résultats pour le P.T.A. ont fait l'objet d'une publication présentée en annexe A.

3.8.1. Le pouvoir thermoélectrique absolu

L'objectif de notre travail a été de mesurer le P.T.A. d'alliages dilués en cuivre, puis d'explorer avec la même cellule, un domaine de concentration plus important. Les résultats sont reportés ci-dessous.

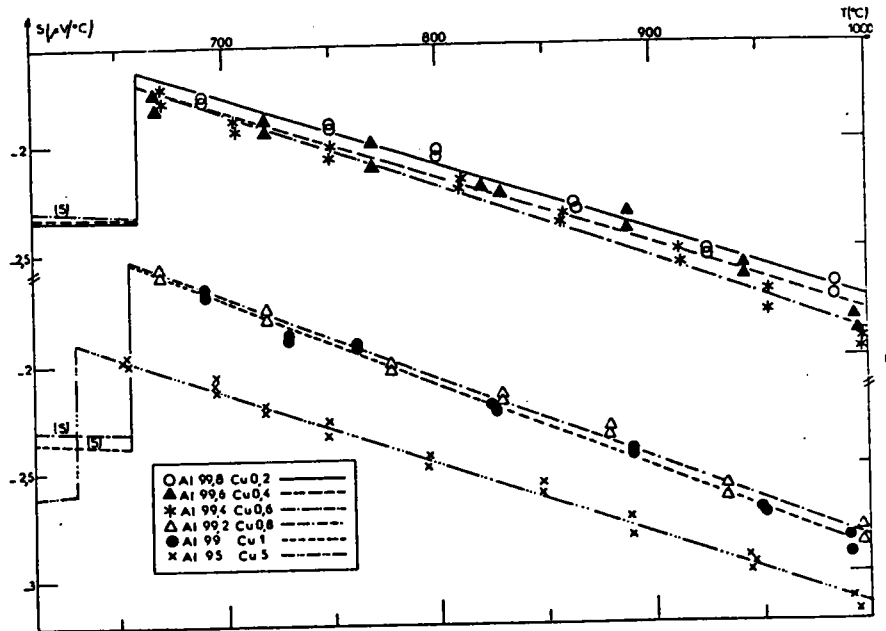
$$\begin{aligned}
 S_{(Al_{99,8}Cu_{0,2})} &= - 3,179.10^{-3}t + 0,4464 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{99,6}Cu_{0,4})} &= - 3,1159.10^{-3}t + 0,3287 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{99,4}Cu_{0,6})} &= - 3,4072.10^{-3}t + 0,528 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{99,2}Cu_{0,8})} &= - 3,7861.10^{-3}t + 0,9514 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{99}Cu_1)} &= - 3,9337.10^{-3}t + 1,0402 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{95}Cu_5)} &= - 3,3593.10^{-3}t + 0,2206 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{80}Cu_{20})} &= - 3,418.10^{-3}t - 0,93 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{60}Cu_{40})} &= - 1,712.10^{-3}t - 2,333 \mu V/^{\circ}C
 \end{aligned}$$

Dans le solide, nous obtenons

$$\begin{aligned}
 S_{(Al_{99,8}Cu_{0,2})_{sol.}} &= - 0,164.10^{-3}t - 2,2308 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{99,6}Cu_{0,4})_{sol.}} &= - 0,2993.10^{-3}t - 2,1432 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{99,4}Cu_{0,6})_{sol.}} &= - 0,4663.10^{-3}t - 2,2395 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{99,2}Cu_{0,8})_{sol.}} &= - 0,2308.10^{-3}t - 2,163 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{99}Cu_1)_{sol.}} &= - 0,176.10^{-3}t - 2,2395 \mu V/^{\circ}C \\
 S_{(Al_{95}Cu_5)_{sol.}} &= + 0,6913.10^{-3}t - 3,0354 \mu V/^{\circ}C
 \end{aligned}$$

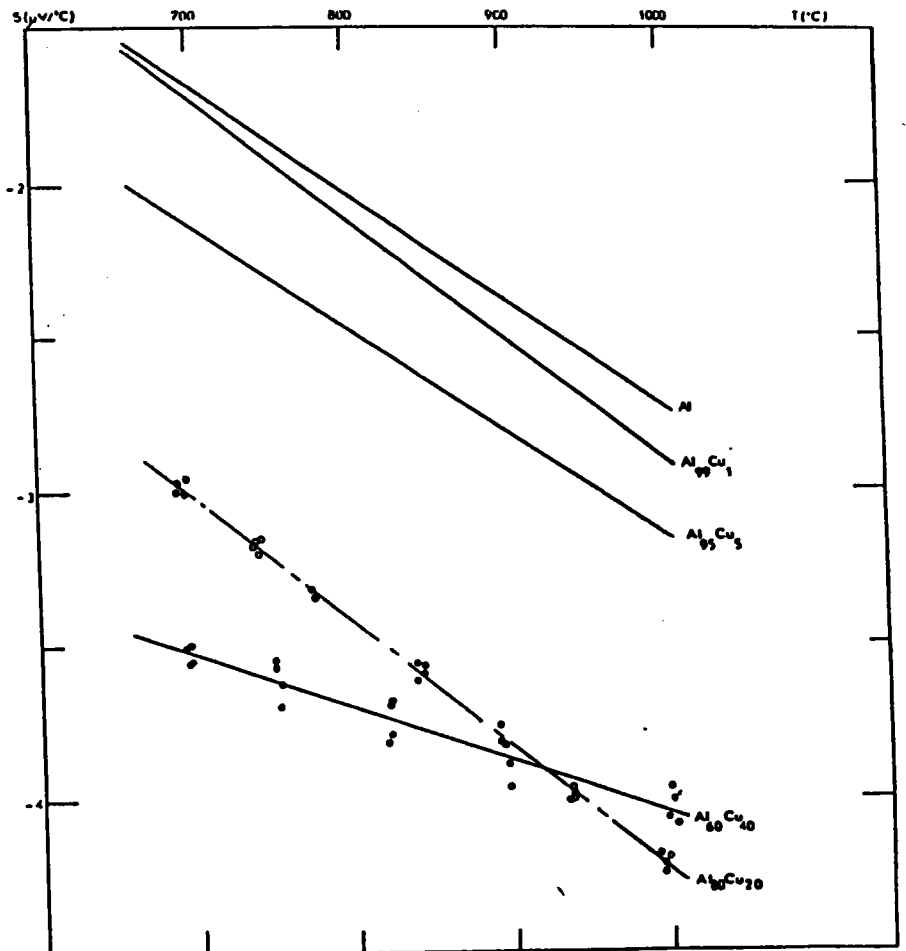
Ces résultats, représentés sur les figures 72 et 73, montrent que le cuivre diminue le P.T.A. de l'aluminium liquide. Cette baisse est bien marquée jusqu'à 0,6% at.Cu, puis les isothermes (fig.74) ont une pente moins importante qui s'annule à partir de l'eutectique (17,3%) jusqu'à environ 35% de cuivre. Lors de nos essais, nous avons observé un dépôt uniforme de cuivre sur les fils de thermocouple pour l'alliage $Al_{60}Cu_{40}$.

fig.72



P.T.A. DU SYSTEME Al-Cu

fig.73



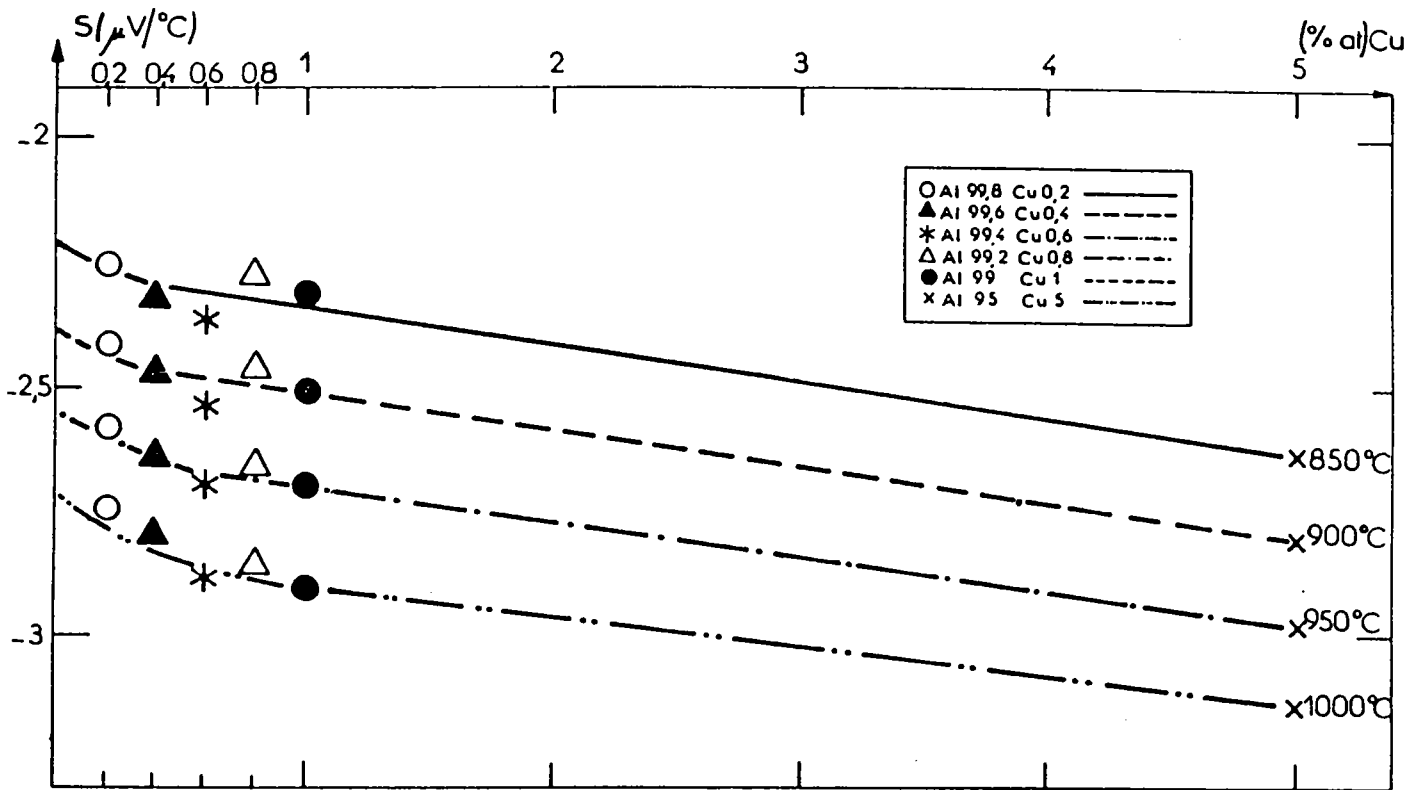
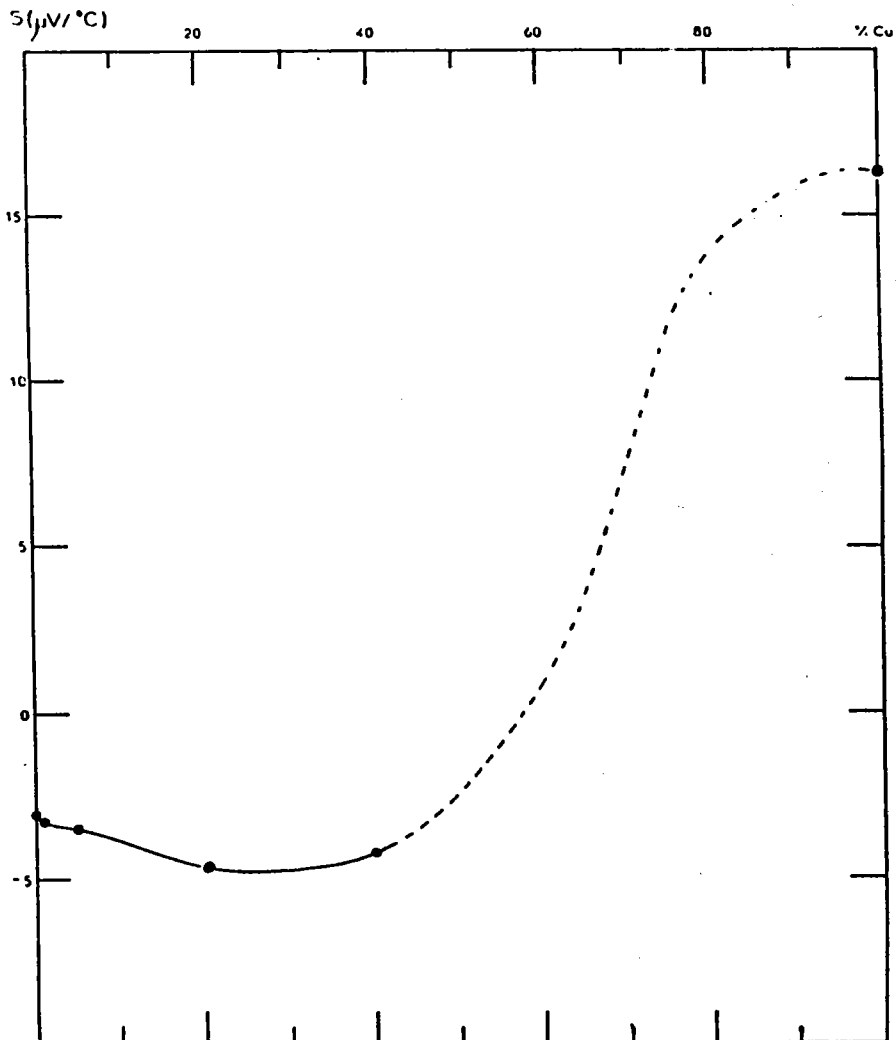


fig. 74-75: Isothermes de P.T.A. du système Al-Cu.



3.8.2 La résistivité

Elle a été mesurée jusqu'à la concentration de 40 % en cuivre avec des thermocouples cuivre-alumel. Les résultats obtenus correspondent aux équations:

$$\rho(\text{Al}_{99}\text{Cu}_1) = 11,867 \cdot 10^{-3} t + 15,366 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\rho(\text{Al}_{95}\text{Cu}_5) = 10,63 \cdot 10^{-3} t + 17,765 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\rho(\text{Al}_{80}\text{Cu}_{20}) = 4,41 \cdot 10^{-3} t + 30,223 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\rho(\text{Al}_{60}\text{Cu}_{40}) = - 3,902 \cdot 10^{-3} t + 50,095 \mu\Omega\text{cm}$$

Le tracé de ces droites de régression en fonction de la concentration en cuivre, est donné à la figure 76. Lorsque la concentration augmente, la pente de ces droites diminue et atteint la valeur zéro aux environs de 30 % de cuivre. Ceci est observé sur les isothermes à 1000°C et à 700°C (fig.77) qui se coupent aux environs de la concentration 32% de cuivre.

On doit également signaler que nous n'avons pas fourni la droite de régression de l'alliage contenant 0,5% de cuivre, car le comportement irrégulier de la pente et des valeurs des résistances mesurées, devra être confirmé par d'autres essais.

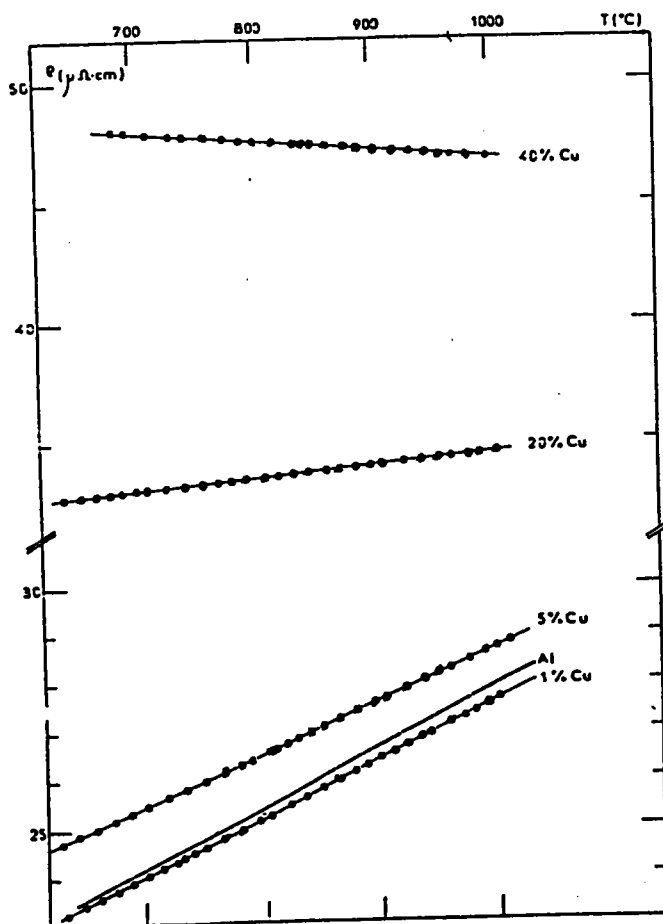


fig.76: Résistivité du système Al-Cu.

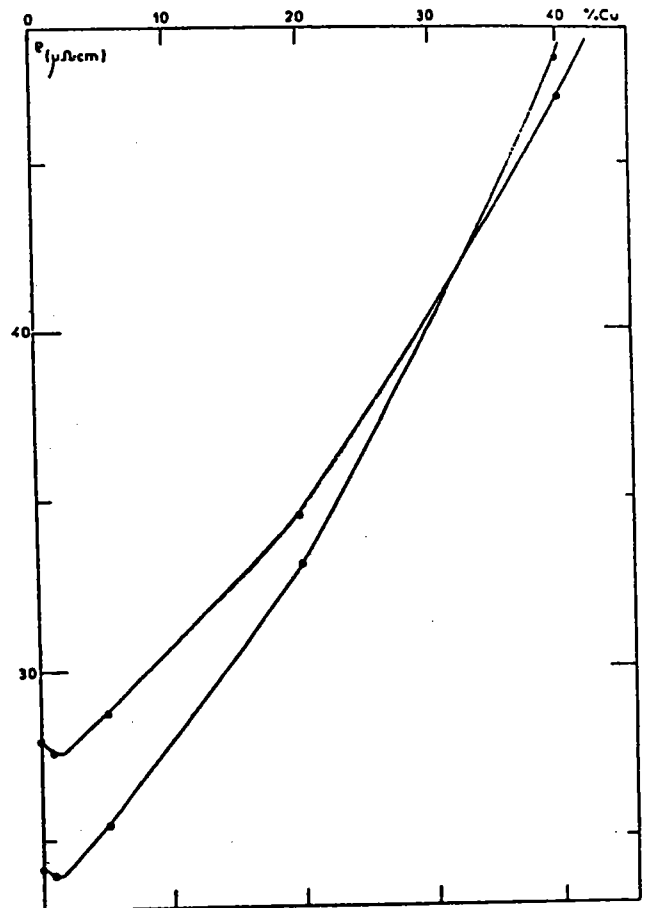
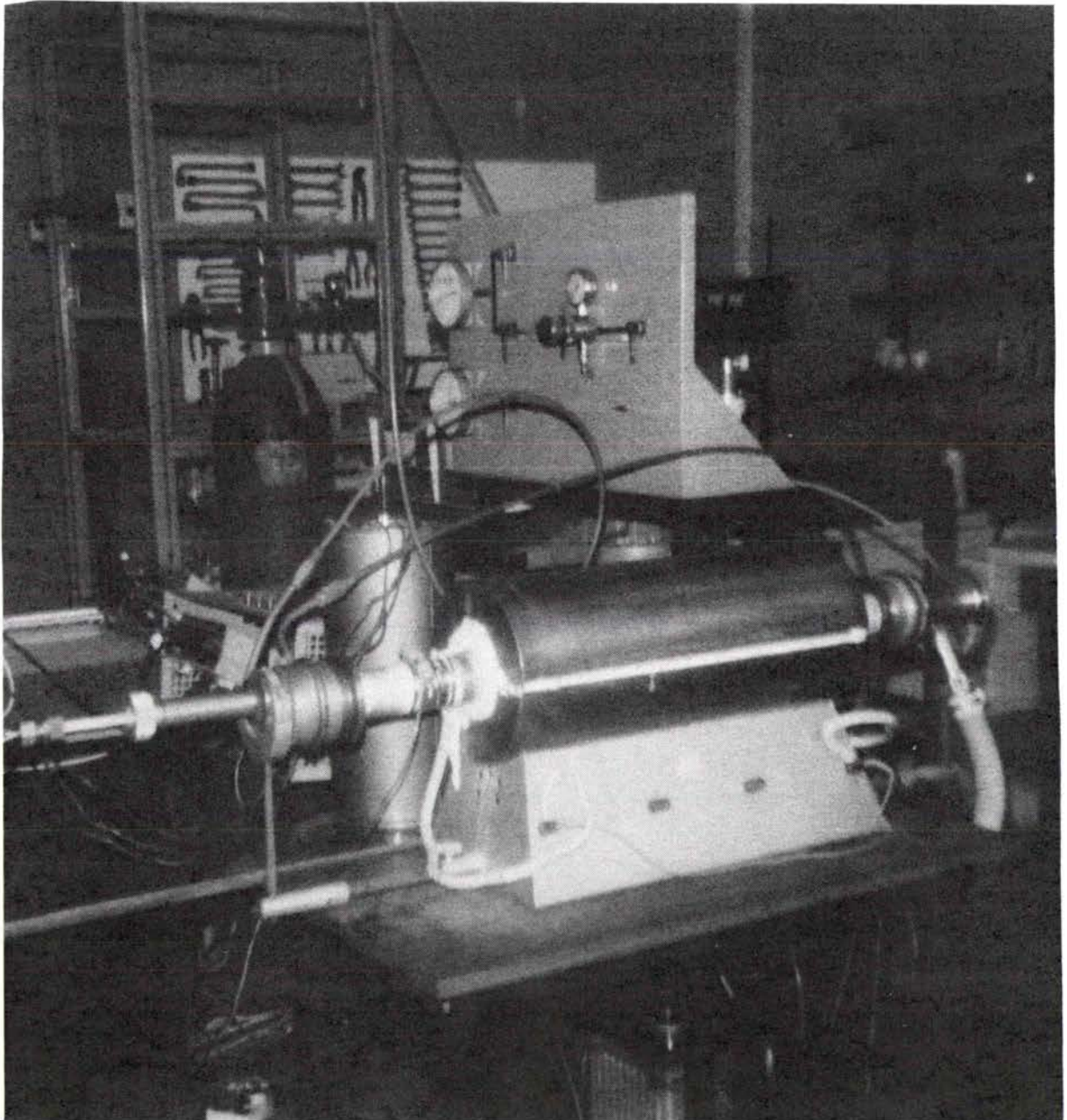


fig.77: Isothermes de résistivité du système Al-Cu.

VUE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL



CHAPITRE IV

INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

INTRODUCTION

Nous avons présenté au chapitre III nos résultats expérimentaux en indiquant pour chaque système les valeurs obtenues et en exposant les problèmes que nous avons rencontrés et les solutions que nous y avons apportées. Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord récapituler nos résultats de P.T.A. et de résistivité afin de faire apparaître l'évolution de ces deux grandeurs à travers la série 3d. Les variations qu'elles subissent quand on modifie la composition des alliages, nous amèneront à évoquer les différences entre les métaux normaux et les métaux de transition.

Nous évaluerons ensuite la résistivité des corps purs utilisés dans ce travail. La résistivité résiduelle des alliages sera calculée à partir des valeurs des déphasages données par PUSKA et NIEMINEN (1983). Enfin, nos résultats expérimentaux nous permettront de déterminer les valeurs des paramètres de dépendance en énergie des déphasages, et nous fourniront des informations sur les états liés virtuels.

4.1. RECAPITULATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce paragraphe, nous avons rassemblé nos résultats expérimentaux de résistivité et de P.T.A. obtenus pour les faibles concentrations de métaux de transition dans l'aluminium. Nous en discutons l'évolution en fonction de la température, de la concentration et de la place du soluté dans la classification périodique. Nous comparons aussi nos valeurs expérimentales avec celles trouvées dans la littérature, mais à part deux résultats ponctuels de P.T.A. fournis par ENDERBY et HOWE (1972), nous n'avons pas trouvé de résultats expérimentaux de P.T.A. ou de résistivité résiduelle d'alliages d'aluminium et de métaux de transition à l'état liquide. C'est pourquoi la comparaison n'a été faite qu'avec des travaux effectués dans le solide. Par contre, au cours de l'étude bibliographique, nous avons trouvé des mesures effectuées par FLYNN et al. (1967) de la susceptibilité magnétique des alliages liquides d'aluminium et de métaux de transition de la série 3d.

4.1.1. La résistivité

Le tracé sur la figure 78 des isothermes à 1000°C indique, qu'à l'exception du cuivre, la résistivité de l'aluminium est augmentée par l'introduction d'une faible quantité de métal de transition. Dans le domaine des faibles concentrations, cette augmentation est très importante pour le fer et le chrome, et plus faible pour le nickel et le titane. Pour ce dernier élément, l'augmentation de résistivité n'est pas une fonction linéaire de la concentration. Nous retrouvons le même phénomène bien marqué sur le système Al-Cr, plus atténué sur Al-Mn, mais pour des pourcentages supérieurs à 0,5 seulement. Ainsi que l'ont indiqué TOYODA et al. (1977) à propos de la dissolution, à très basse température, des métaux de transition 4d et 5d dans l'aluminium, ce phénomène est peut-être un critère de "non solubilité" de ces métaux dans l'aluminium.

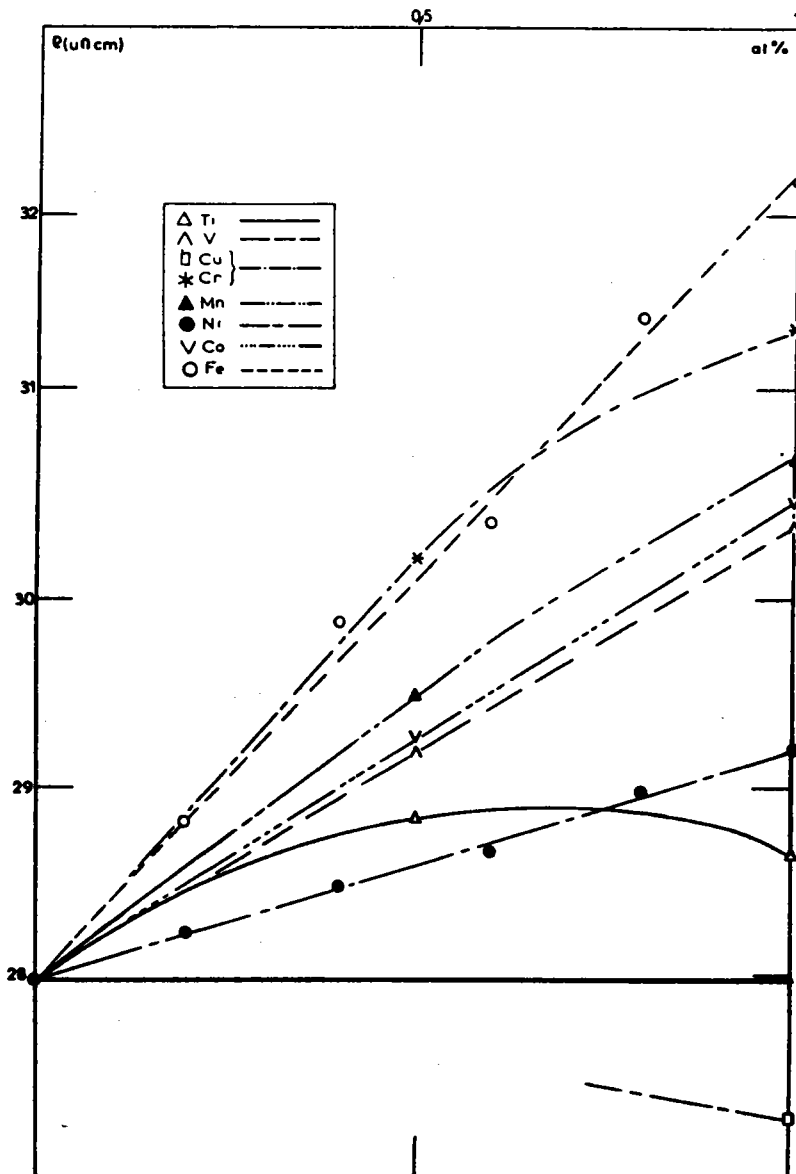


fig.78: Résistivité résiduelle des systèmes étudiés

La représentation de nos valeurs expérimentales ramenées à 1 % (fig.79), laisse apparaître à l'exception du titane, des courbes dont les changements de pente se situent aux environs de 1 % atomique. Pour des concentrations supérieures, la résistivité résiduelle est proportionnelle à la concentration en soluté.

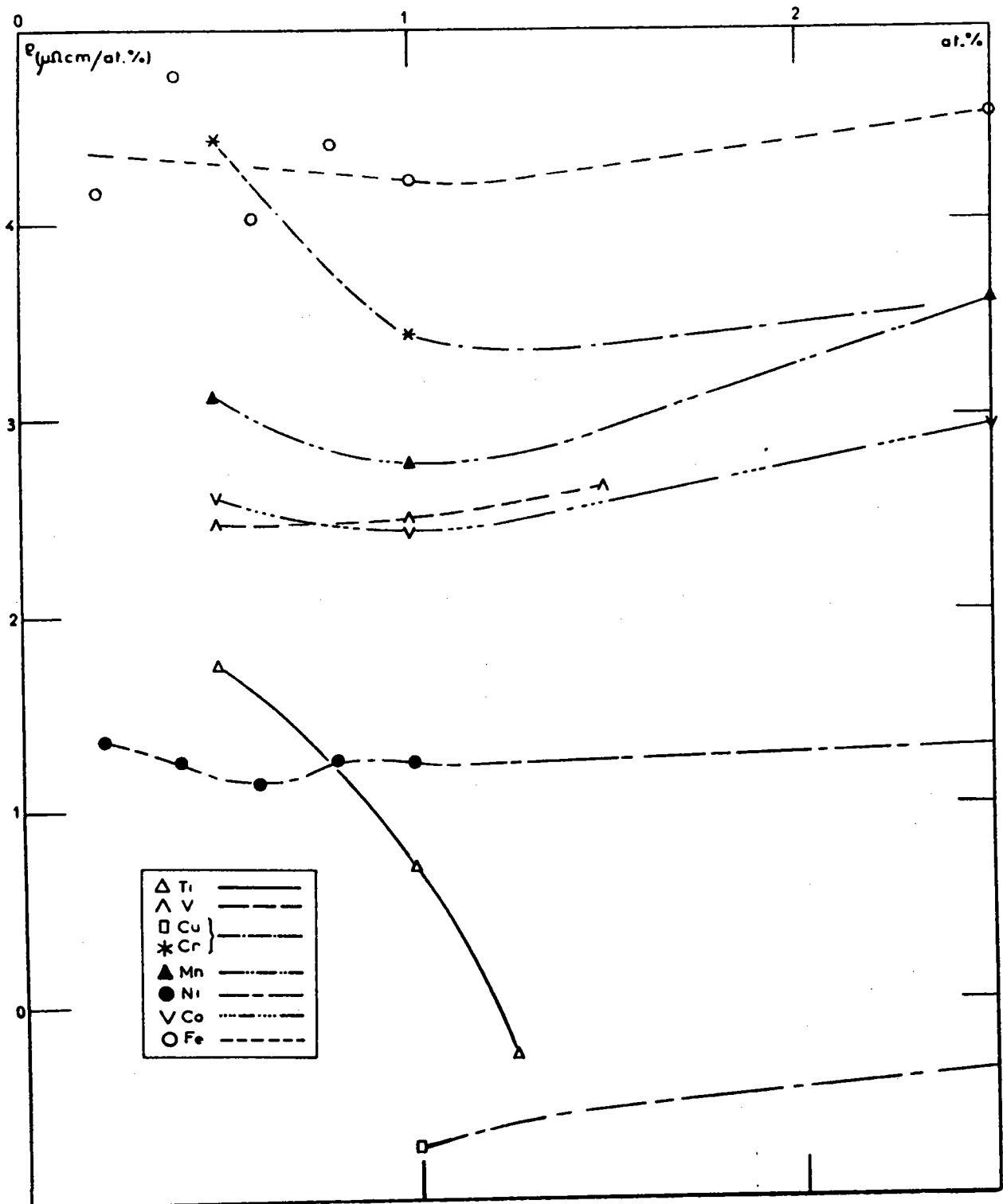


fig.79: Résistivité résiduelle par pour cent.

Les représentations graphiques à 1273 K de nos valeurs de résistivité résiduelle, pour les concentrations 0,5 et 1 %, en fonction de la place du soluté dans la série de transition, passent par deux maximums pour le fer et le cobalt séparés par un minimum pour le manganèse. L'écart entre ces graphes est important en milieu de série où les valeurs sont dans un rapport de deux et diminue aux extrémités. Pour le titane, la résistivité résiduelle à 0,5 % est d'ailleurs supérieure à celle à 1 %.

Nous avons reporté à côté de nos valeurs, obtenues dans le liquide, celles de BABIC et al. (1972) provenant d'expériences réalisées dans le solide. Les deux diagrammes correspondants à 4,2 K et à 500 K, se rejoignent pour les éléments situés aux extrémités de la série, et ont un aspect différent au milieu de la série. Le graphe à 4,2 K, passe par un seul maximum pour le chrome et le manganèse, tandis qu'à 500K, il a la même forme que la notre, avec deux pics pour le chrome et le fer. Par contre, l'amplitude double sensiblement lorsqu'on passe de 500K à 1273K, à l'exception du fer. En comparant les trois valeurs de résistivité résiduelle du fer dont nous disposons, nous constatons que $\Delta\rho$ passe par un maximum lorsque la température augmente de 4,2 à 1273K.

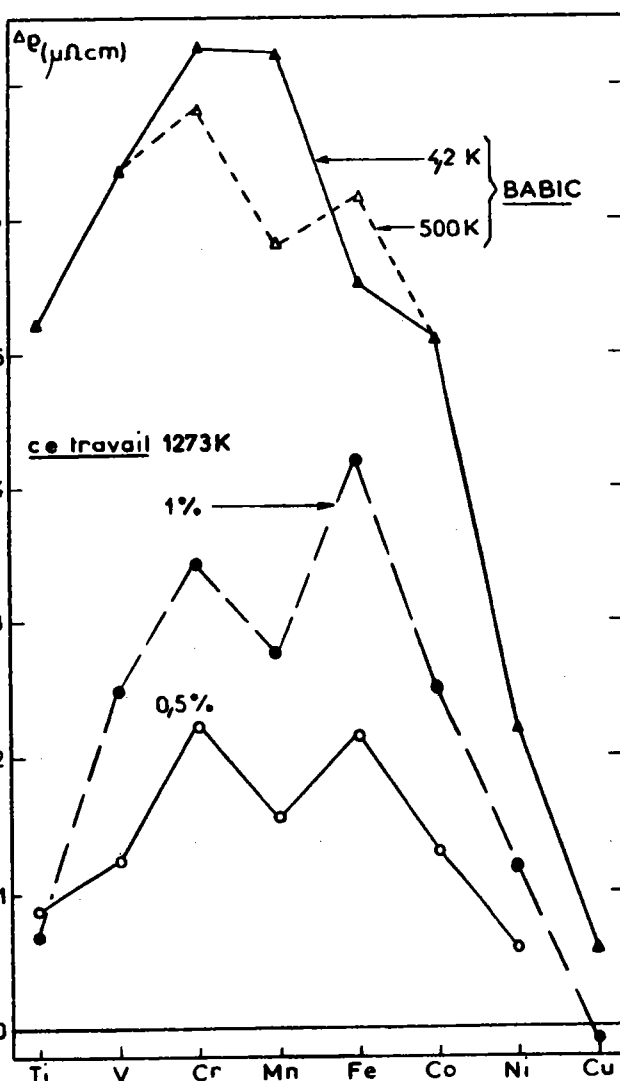


fig.80: Résistivités résiduelles en fonction de la position du soluté dans la classification périodique.

4.1.2. Le pouvoir thermoélectrique absolu

Les figures 81, 82, 83 et 84 rassemblent nos résultats du P.T.A.

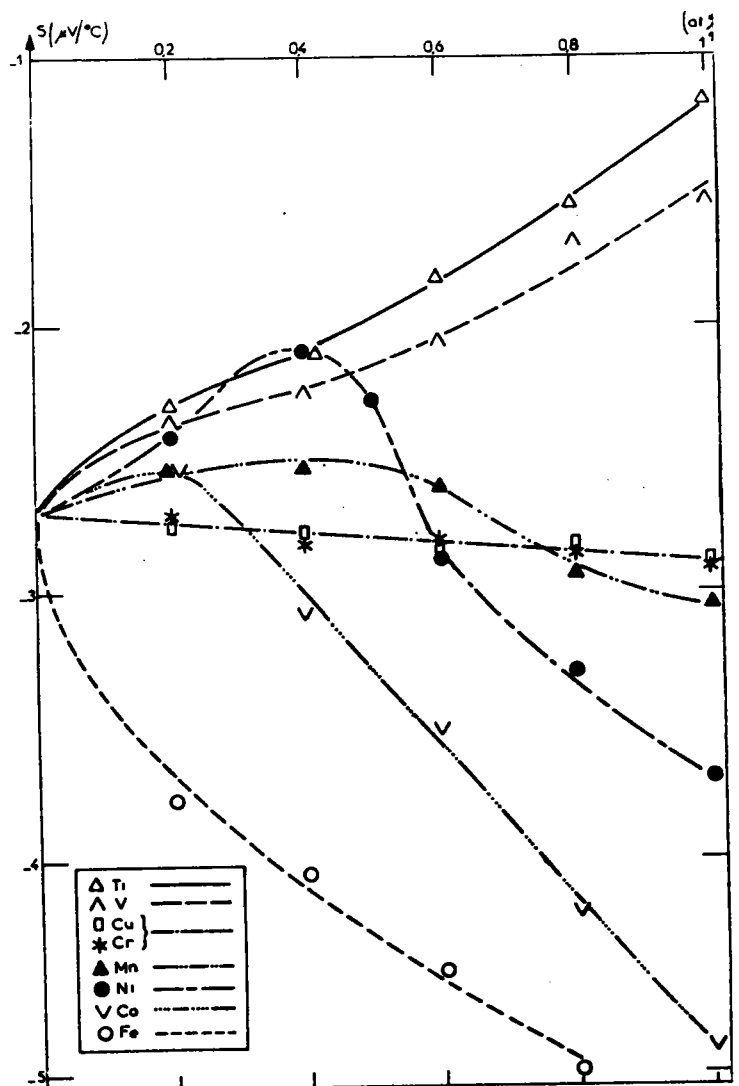
La figure 81 représente le réseau d'isothermes à 1000°C. Elle permet de constater que l'introduction d'une faible quantité de métal de transition a une influence importante sur les propriétés thermoélectriques de l'aluminium:

* à très faible concentration, le cobalt, le nickel et le manganèse augmentent le P.T.A. de l'aluminium, pour ensuite le diminuer à plus forte concentration,

* le titane et le vanadium augmentent à toutes concentrations le P.T.A. de l'aluminium, alors que le fer le diminue fortement. En effet, le P.T.A. de l'aluminium pur est $-2,71 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ à 1000°C alors qu'à cette même température, il est de $-5,5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ pour l'alliage $\text{Al}_{99}\text{Fe}_1$,

* le cuivre et le chrome ne modifient pratiquement pas le pouvoir thermoélectrique de l'aluminium. On peut constater que ces deux métaux ont une couche 4s incomplète, le chrome possédant la structure externe $4s^1 3d^5$ et le cuivre $4s^1 3d^{10}$, alors que les autres solutés de la série 3d des métaux de transition ont une structure $4s^2 3d^n$ (avec $n < 9$).

fig.81: Isothermes de P.T.A. à 1000°C.



La figure 82 fournit l'écart à 1000°C, ramené à un pour cent de soluté, du pouvoir thermoélectrique de l'alliage par rapport à celui de l'aluminium, en fonction de la concentration en métal d'apport. Comme pour la résistivité, la variation de P.T.A. est très forte pour les faibles concentrations puis diminue rapidement pour atteindre un palier au delà de 1 %.

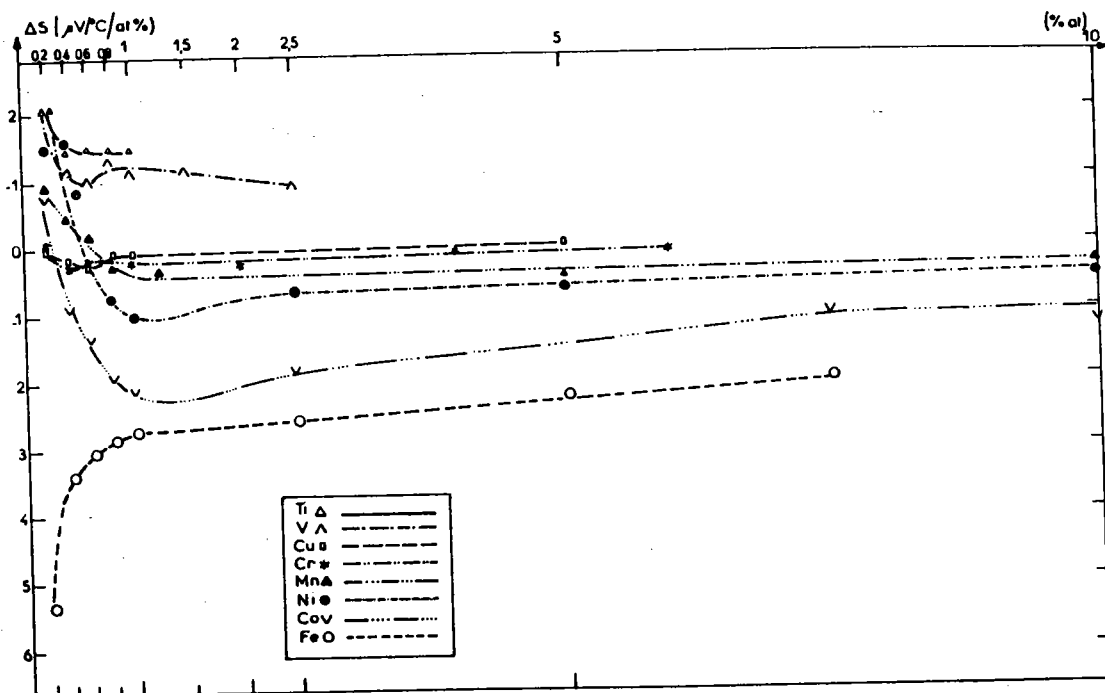


fig.82: Ecart de P.T.A. à 1000°C et par pour cent.

Le graphique représentant le P.T.A. des alliages en fonction de la place de l'élément d'addition dans la classification périodique (fig.84), permet de mieux voir l'action de chaque élément sur le P.T.A. de l'aluminium liquide. L'écart, positif pour le titane, s'annule pour le chrome puis devient fortement négatif pour le fer. On peut remarquer aussi que les courbes présentent une certaine continuité lorsqu'on passe des métaux de transition aux métaux nobles.

Sur la figure 83, nous comparons nos résultats avec les travaux antérieurs. Ceux-ci sont peu nombreux et portent essentiellement sur des alliages solides à l'exception de deux résultats qui ont été obtenus par ENDERBY et HOWE (1973) sur Al-Mn et Al-Ni liquides pour des concentrations variant jusqu'à 10% atomique.

Les premiers à mesurer les propriétés thermoélectriques des alliages de métaux de transition dans l'aluminium, sont CRUSSARD et AUBERTIN (1949). Ces auteurs ont cherché à voir l'influence de ces impuretés (0,1% at.) dans l'aluminium solide, sur le P.T.A. en liaison avec les propriétés mécaniques.

Pour les besoins de la comparaison, nous avons rapporté les valeurs du P.T.A. à un pour cent en soluté. Le graphique reproduisant nos résultats expérimentaux à 1000°C a sensiblement la même allure que celui de CRUSSARD et AUBERTIN. Bien que les domaines de température soient éloignés, l'écart entre les résultats est faible aux extrémités de la série de transition, mais devient plus important pour les éléments situés au milieu de la série. On observe la plus grande différence pour le manganèse. Dans l'état solide, le P.T.A. de l'aluminium est particulièrement modifié par des traces de Mn, comme cela apparaît également dans le travail de BOATO et VIG (1967). Ces auteurs ont mesuré le P.T.A. de très faible concentration de Ti, V, Cr, Mn et Fe, à 4,2K. Il ne nous a pas été possible de recalculer la valeur résiduelle du P.T.A., mais d'après les auteurs, la différence entre leurs résultats et ceux de CRUSSARD et AUBERTIN est assez faible. Dans l'état liquide ceci n'est pas le cas.

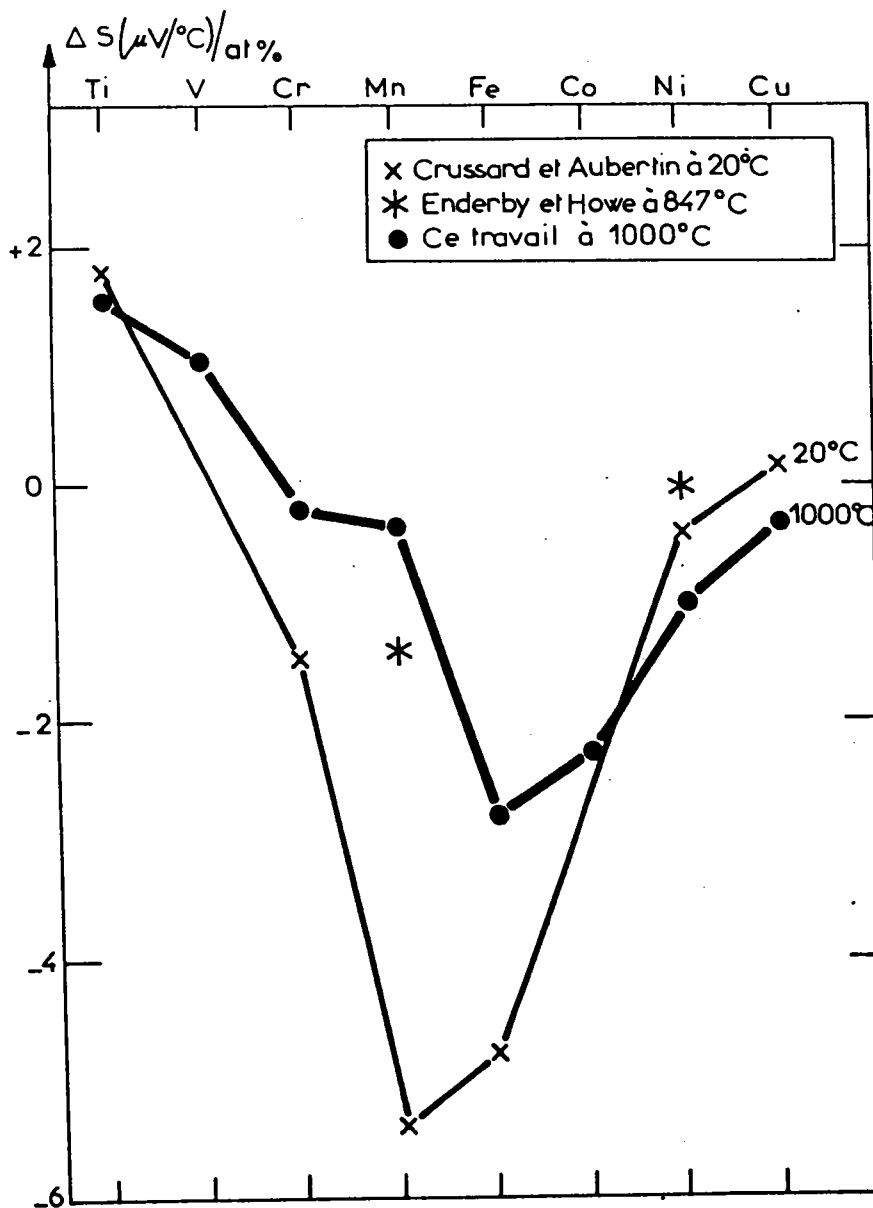


fig.63: Comparaison des résultats avec les travaux antérieurs.

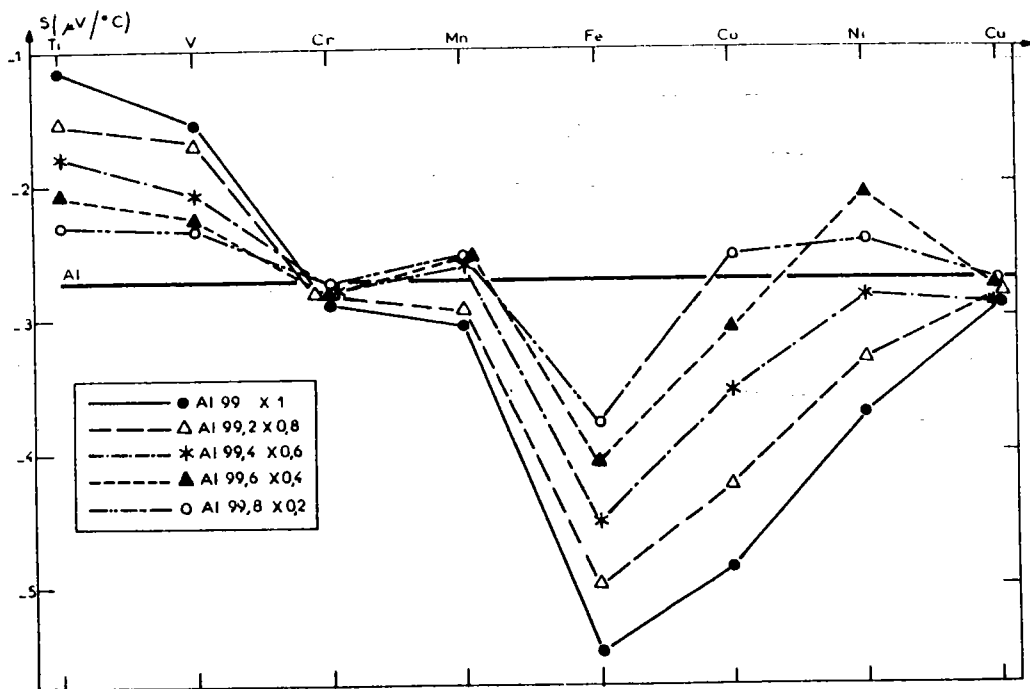


fig.84: Variation du P.T.A. en fonction de la place du soluté.

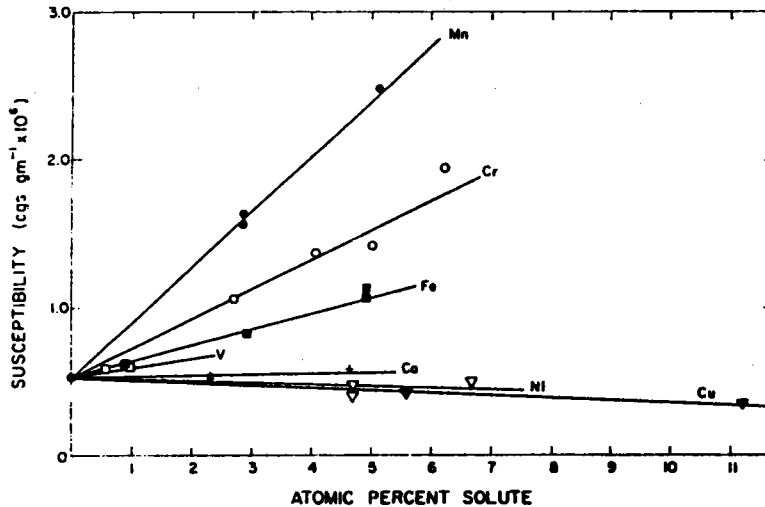
4.1.3. La susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique est une grandeur physique qui caractérise, comme le P.T.A. et la résistivité, les propriétés de transport électronique dans les métaux. L'action d'un champ magnétisant affecte le mouvement des particules chargées dans un échantillon, et induit à l'intérieur de celui-ci un champ propre, proportionnel au champ extérieur appliqué. Le coefficient de proportionnalité, appelé susceptibilité magnétique, peut être relié à la résistance du métal. Il n'est donc pas surprenant de retrouver sur les courbes fournies par FLYNN et al. (1967) à 1090°C, la même allure générale que nos courbes de résistivité à 1000°C. La figure 85, représentant la susceptibilité magnétique en fonction de la concentration en soluté est à comparer avec la figure 78. La proportionnalité est respectée pour tous les éléments. Le graphique de la figure 86 représente la susceptibilité magnétique des diverses impuretés lorsqu'elles sont placées dans l'aluminium. Celle-ci est définie par la relation:

$$X_i = \frac{1}{c} (X_{all.} - (1-c)X_{Al.})$$

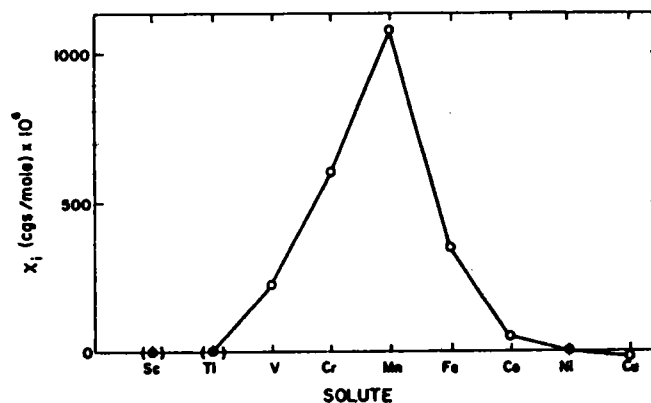
dans laquelle $X_{Al.} = 0,54 \cdot 10^{-6} \text{ c.g.s. g}^{-1} = 14,56 \text{ c.g.s. mole}^{-1}$ et $X_{all.}$ est la susceptibilité magnétique des alliages, indiquée sur la figure 85.

La susceptibilité magnétique passe par un maximum très marqué pour le manganèse. Les auteurs attribuent cette augmentation aux interactions entre électrons qui peuvent, dans certains cas, accroître la susceptibilité de PAULI des électrons de coeur d'un ordre de grandeur ou plus. Le paramagnétisme dans les alliages d'aluminium et de métaux de transition, n'est pas comparable à celui des alliages de manganèse ou de fer dans les métaux nobles. La susceptibilité magnétique observée dans de tels alliages, deux ou trois fois supérieure à celle qui est obtenue dans l'aluminium, est qualitativement similaire à celle du paramagnétisme des ions libres, car elle subit une variation en $(1/T)$ en conformité avec la loi de CURIE. Dans les alliages Al-Mn, la susceptibilité magnétique a également été mesurée à basse température par HEDGECOCK et LI (1970). Il y a peu de similitude entre les comportements de χ dans les deux domaines de température étudiés. A basse température, χ reste approximativement constant (paramagnétisme de PAULI), tandis que dans l'état liquide χ augmente avec la température. La raison de la différence du comportement de χ , à basse et à haute température, ne semble pas encore être bien connue.



d'après
FLYNN et al.
(1967)

fig.85: Susceptibilité magnétique des alliages à 1090°C



d'après
FLYNN et al.
(1967)

fig.86: Représentation de la susceptibilité magnétique à dilution infinie, en fonction de la place du soluté dans la classification.

4.2. CALCUL DE LA RESISTIVITE DES METAUX PURS

4.2.1. Introduction

Les métaux simples comme l'aluminium, pour lesquels les électrons de conduction sont bien séparés des électrons du coeur de l'ion, peuvent être traités sans restriction par la théorie des pseudopotentiels. La résistivité (relation 1.83), mais aussi de nombreuses autres grandeurs physiques, peuvent être calculées au moyen du facteur de forme $w(q)$. Pour la plupart des métaux simples, le concept de pseudopotentiel fournit de bons résultats pour les grandeurs physiques calculées. Mais il est nécessaire de connaître les limitations fondamentales de la méthode qui la rendent pratiquement inutilisable pour une grande variété de systèmes familiers.

Les différences du pseudopotentiel deviennent intolérables dans les métaux où les électrons de conduction ne peuvent pas être séparés des autres états électroniques de l'ion. Dans les métaux de transition par exemple, les niveaux atomiques d ne sont pas complètement occupés et les électrons d participent aussi à la conduction. Les métaux de transition se répartissent en trois classes: la série des $3d$ contenant les éléments de Sc à Ti, la série $4d$ allant de Y à Pd et la série $5d$ des éléments compris entre La et Pt. Avec une largeur de 4 eV à la fin de la série $3d$ et de 11 eV pour les éléments du début de la série $5d$, la bande d qui est relativement étroite et partiellement remplie est la cause de propriétés particulières, telles qu'une forte diffusion des électrons d par les atomes et une résistivité électrique plus élevée que celle des métaux simples. Les électrons d passent un temps plus long que les électrons s à proximité des atomes. Les électrons d ne peuvent donc pas être traités comme des électrons de coeur ni comme des électrons libres, mais ils doivent être inclus explicitement dans le modèle.

Notons qu'il existe également des pseudopotentiels pour les métaux de transition (HARRISON 1980, MORIARTY 1985) qui sont compliqués à mettre en oeuvre. Aussi est-il plus satisfaisant de traiter les métaux de transition en postulant que les états d sont fortement liés au coeur et qu'il existe une interaction ou une hybridation avec les états s libres; ceci constitue un modèle à deux bandes. La vertu du modèle à deux bandes est de fournir une description simple de l'interaction électron-ion. Les développements mathématiques du pseudopotentiel sont ainsi évités par la représentation du cristal comme un ensemble de potentiels atomiques à symétrie sphérique, chacun situé dans une sphère de WIGNER-SEITZ. Ces potentiels (muffin-tin potentials) ne se recouvrent pas et sont constants dans les régions interstitielles. La solution au problème de l'écrantage des ions, par le gaz d'électrons libres, n'a pas la rigueur du traitement de la réponse linéaire, et la construction de ce potentiel en muffin-tin, qui est une succession de compromis, repose sur un calcul auto-cohérent. Puisque chaque potentiel est un potentiel à symétrie sphérique

centré dans la cellule de WIGNER-SEITZ, mais indépendant de ses voisins, et immergé dans un milieu uniforme de potentiel constant, il peut être caractérisé par ses déphasages η_i . Les déphasages η_i sont de véritables invariants mathématiques du potentiel de muffin-tin et le lien entre la représentation des déphasages et celle des pseudopotentiels peut être compris en comparant les figures 87 et 88 ci-dessous.

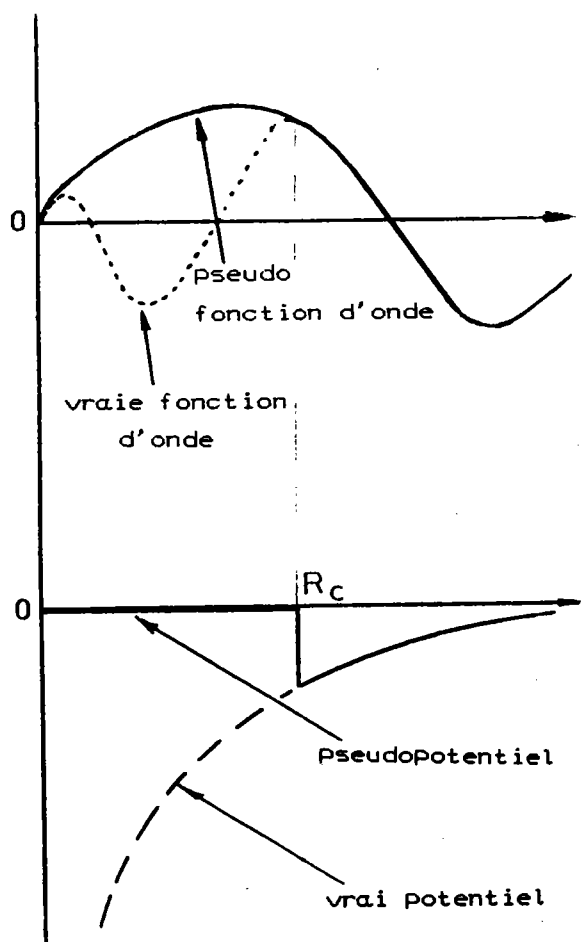


fig.87: Représentation du pseudopotentiel

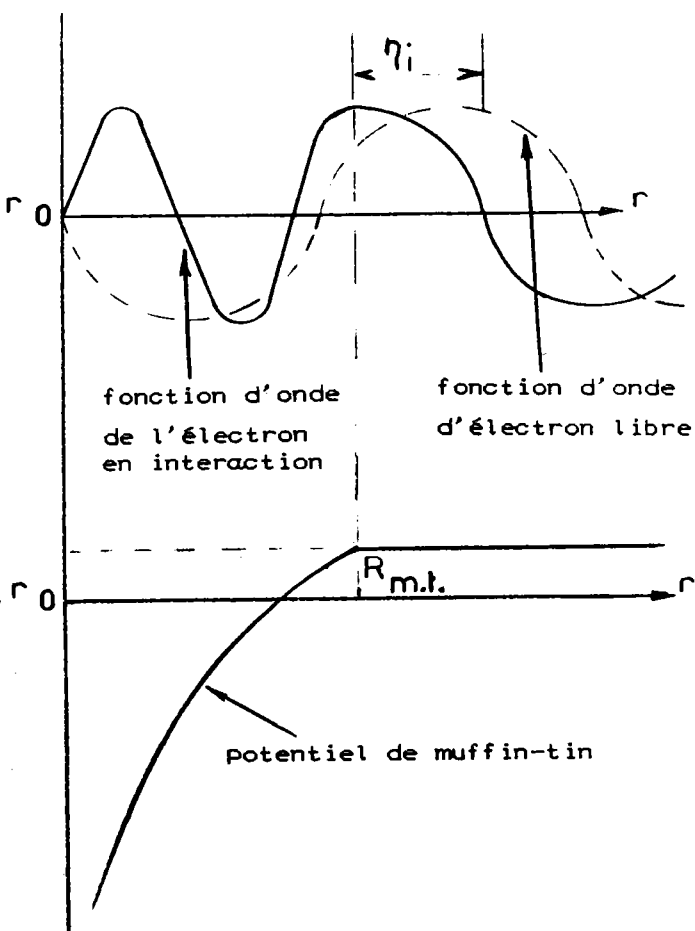


fig.88: Représentation du potentiel de muffin-tin.

Dans la suite de ce paragraphe, nous calculons la résistivité des corps purs, au moyen du modèle de potentiel et de la matrice t . Nous n'avons pas effectué le calcul du P.T.A. qui nécessite la connaissance de la dépendance des déphasages en énergie. Signalons qu'il y a encore peu de résultats du P.T.A. des métaux de transition, à l'exception du fer, du cobalt et du nickel dont les valeurs, fournies par ENDERBY et DUPREE (1977), sont respectivement: $(-4 \pm 2) \mu\text{V/K}$, $(-4 \pm 2) \mu\text{V/K}$ et $(-38 \pm 3) \mu\text{V/K}$. Par contre, nous calculerons dans le paragraphe 4.3 la résistivité résiduelle des alliages d'aluminium faiblement dilués en métaux de transition de la série 3d, et, avec les valeurs expérimentales du P.T.A., nous évaluerons les quantités $(\partial \eta_i / \partial E)$ des métaux de transition.

La résistivité des corps purs est donnée par la relation générale (1.83)

$$\rho = \frac{12\pi m^* \Omega_0}{\hbar^3 e^2 k_F^2} \int_0^1 a(q) |X(q)|^2 \left(\frac{q}{2k_F}\right) d\left(\frac{q}{2k_F}\right)$$

Dans cette expression, $a(q)$ désigne le facteur de structure et $X(q)$ peut être remplacé soit par le facteur de forme $w(q)$, soit par la matrice des déphasages $t(q)$. Nous avons effectué les calculs de la résistivité de l'aluminium en utilisant successivement ces deux expressions de $X(q)$. Les valeurs du facteur de structure $a(q)$ peuvent être calculées à partir de l'équation de PERCUS YEVICK pour un empilement de sphères dures, ou tirées directement des résultats expérimentaux de WASEDA (1980).

4.2.2. Calcul de la résistivité de l'aluminium avec $w(q)$ d'ASHCROFT

D'après HARRISON (1980), la valeur du paramètre R_c de l'aluminium, est 1,15 u.a. dans le modèle d'ASHCROFT. Pour prendre en compte les effets d'échange et de corrélation, le facteur de forme non écranté $w^0(q)$ (relation 1.64) doit être divisé par la fonction diélectrique $\epsilon(q)$.

$$\epsilon(q) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi_0(q) \cdot (1 - G(q)) \quad (4.1)$$

où $\chi_0(q)$ est la fonction réponse de la densité électronique dans l'approximation de HARTREE.

$$\chi_0(q) = -\frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{4 - \left(\frac{q}{k_F}\right)^2}{8 \left(\frac{q}{k_F}\right)} \text{Ln} \left| \frac{2 + \left(\frac{q}{k_F}\right)}{2 - \left(\frac{q}{k_F}\right)} \right| \right\} \quad (4.2)$$

$G(q)$ est une fonction caractéristique des effets d'échange et de corrélation. Dans le cas présent, nous avons utilisé la relation de GELDART et VOSKO (1966).

$$G(q) = \left(\frac{q}{2k_F}\right)^2 \left\{ 2 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^2 + \left(1 + \frac{0,153}{\pi k_F}\right)^{-1} \right\}^{-1} \quad (4.3)$$

En introduisant dans le programme de calcul présenté en annexe C.1 les valeurs expérimentales du facteur de structure $a(q)$ tabulées dans le livre de WASEDA, nous trouvons 24,637 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ pour la résistivité de l'aluminium à 670°C. Mais on peut aussi calculer directement les valeurs de $a(q)$ à partir de l'équation de PERCUS YEVICK appliquée au modèle de sphères dures (rel.1.82). Avec une compacité η de 0,45 et en tenant compte des effets d'échange et de corrélation, le programme de calcul présenté en annexe C.2, fournit la valeur 24,109 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ pour la résistivité de l'aluminium à 670°C.

Ces deux calculs donnent des résultats de résistivité extrêmement voisins, ce qui indique que le fluide de sphères dures, avec $\eta = 0,45$, est un excellent système de référence pour l'aluminium, puisqu'il décrit correctement le facteur de structure. En outre les résultats sont en très bon accord avec l'expérience (paragraphe 2.3.6).

La figure 87 représente les courbes de la fonction diélectrique $\epsilon(q)$, du facteur de structure $a(q)$ et du facteur de forme $w(q)$.

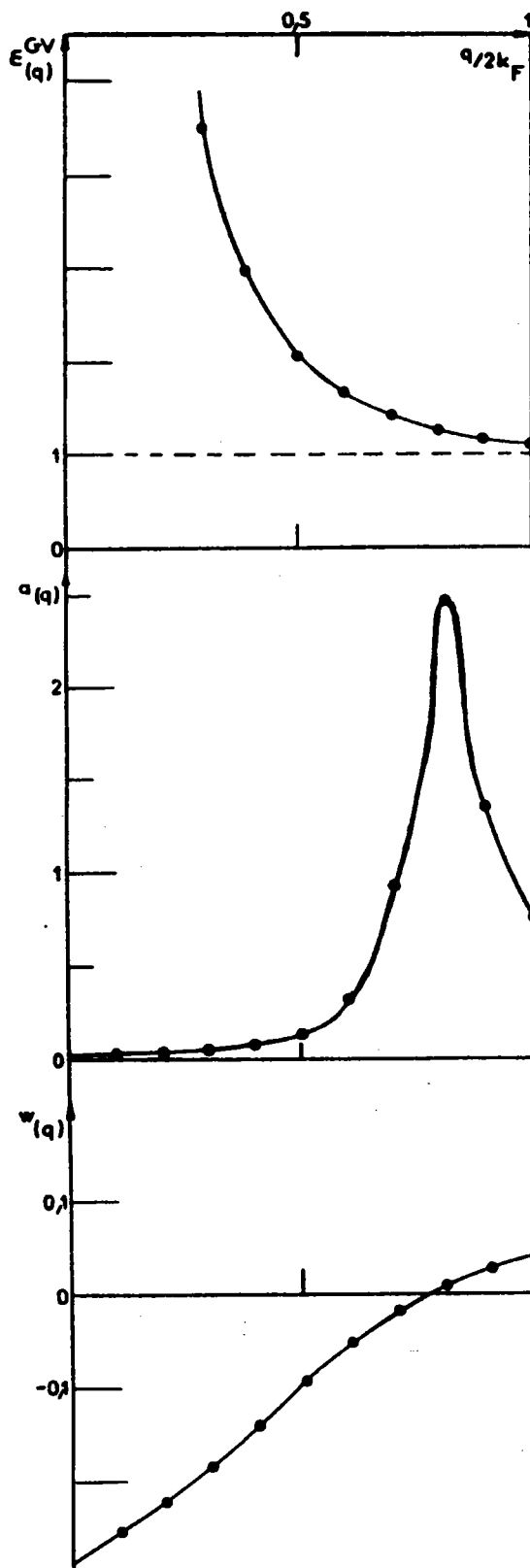


fig.87: Représentation de $\epsilon(q)$,
de $a(q)$ et de $w(q)$.

4.2.3. Calcul de la résistivité avec la matrice des déphasages $t(q)$

Les déphasages nécessaires à la détermination de la matrice t ont été calculés directement à partir du modèle de potentiel avec la relation (1.74). En choisissant comme facteur de forme de l'aluminium celui de BRETONNET et REGNAUT (1985), on obtient: $\eta_0 = 0,7411$; $\eta_1 = 0,7005$ et $\eta_2 = 0,2336$. Nous pouvons observer que les déphasages, pris à l'énergie de FERMI, satisfont à la règle de FRIEDEL $Z = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1)\eta_l(k_F)$, dans laquelle Z désigne le nombre d'électrons de valence. Nous trouvons 2,573 au lieu de 3, car nous avons négligé les déphasages d'ordre supérieur à 2.

En prenant ces déphasages, les valeurs expérimentales de WASEDA pour $\alpha(q)$ et en utilisant la méthode d'intégration de SIMPSON, nous trouvons avec le programme présenté en annexe C.3, 24,747 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ pour la résistivité de l'aluminium. Cette valeur est encore très proche du résultat expérimental (23,834 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ à 670°C).

La méthode que nous venons d'utiliser s'applique aussi au calcul de la résistivité des métaux de transition à l'état pur, à condition d'introduire la masse effective m^* . En employant les valeurs de m^* et les déphasages de HIRITA (1977) et de WASEDA et al. (1978), nous retrouvons les résultats de ces auteurs qui sont regroupés dans le tableau suivant. Les valeurs expérimentales sont tirées de BRETONNET (1988).

	T(°C)	d(g/cm ³)	E _F (u.a)	η_0	η_1	η_2	m^*	$\rho_{\text{calc.}} (\mu\Omega \cdot \text{cm})$	$\rho_{\text{exp.}} (\mu\Omega \cdot \text{cm})$
Ti	1700	4.15	0.232	-0.631	-0.157	0.426	0.81	350	167
V	1900	5.36	0.238	-0.653	-0.146	0.410	0.90	281	134
Cr	1900	6.27	0.269	-0.630	-0.139	0.475	0.87	120	150
Mn	1260	5.97	0.273	-0.449	-0.053	2.654	0.84	188	(180)
Fe	1560	7.01	0.301	-0.392	-0.029	2.748	0.80	182	137
Co	1550	7.70	0.301	-0.304	-0.001	2.881	0.82	83.3	120
Ni	1500	7.72	0.299	-0.243	0.025	2.894	0.83	54.9	87

4.3. CALCUL DE LA RESISTIVITE RESIDUELLE DES ALLIAGES

La résistivité résiduelle des alliages peut être calculée soit avec la formule (1.94) si on dispose des valeurs de tous les déphasages η_l^1

$$\Delta\rho \approx \frac{4\pi\hbar c_1}{Ze^2k_F} \sum_{l=0} (l+1) \sin^2(\eta_l^1 - \eta_{l+1}^1)$$

soit avec la formule (1.95) qui ne prend en compte que le seul déphasage η_2^1 :

$$\Delta\rho = \frac{20\pi\hbar c_1}{Ze^2k_F} \sin^2\eta_2^1$$

En se basant sur la méthode de la densité fonctionnelle, PUSKA et NIEMINEN (1983) ont effectué les calculs des déphasages d'un certain nombre d'éléments, correspondant à des valeurs du rayon r_s , de la sphère disponible autour d'un électron, variant de 1,5 à 5 u.a. Pour les alliages à base d'aluminium ($r_s \approx 2$ u.a.), ces auteurs ont tabulé les valeurs des déphasages des éléments allant de $Z = 1$ à $Z = 40$. Les différentes valeurs des déphasages qui nous intéressent sont reportées dans le tableau ci-dessous. Nous avons également inscrit dans ce tableau les valeurs de Z , obtenues pour chaque élément par la règle de somme de FRIEDEL. Afin d'étudier le comportement de la résistivité résiduelle à travers la série, nous étendrons les calculs à la résistivité des alliages Al-K, Al-Ca, Al-Sc, Al-Ga et Al-Ge.

élément	numéro atomique	η_0^1	η_1^1	η_2^1	η_3^1	η_4^1	η_5^1	somme de FRIEDEL
K	19	8.1526	5.6659	.8635	0.0438	0.0073	0.0024	19.014
Ca	20	8.3292	5.8290	1.0581	0.0363	0.0064	0.0023	20.018
Sc	21	8.4753	5.9532	1.2821	0.0286	0.0056	0.0021	21.021
Ti	22	8.5970	6.0488	1.5244	0.0224	0.0050	0.0019	22.019
V	23	8.7028	6.1262	1.7768	0.0183	0.0047	0.0016	23.016
Cr	24	8.8002	6.1941	2.0328	0.0167	0.0047	0.00130	24.013
Mn	25	8.8962	6.2601	2.2852	0.0173	0.0050	0.0012	25.008
Fe	26	8.9991	6.3329	2.5290	0.0203	0.0055	0.0011	26.004
Co	27	9.1193	6.4223	2.7542	0.0257	0.0062	0.0009	26.996
Ni	28	9.2695	6.5459	2.9491	0.0338	0.0077	0.0012	27.993
Zn	30	9.6742	6.9249	3.2330	0.0519	0.0100	0.0014	29.974
Ga	31	9.9036	7.1721	3.3407	0.0610	0.0115	0.0018	30.987
Ge	32	10.1287	7.4352	3.4391	0.0687	0.0123	0.0020	31.986

Tableau des déphasages pour $r_s = 2$ u.a. (PUSKA et NIEMINEN-1983).

Les calculs de résistivité résiduelle d'alliages contenant 0,01 % de soluté ont été effectués à la température de 1000°C. Pour ces alliages dilués, les valeurs de \bar{Z} et de k_F restent très proches de celles de la matrice, soit $\bar{Z} = 3$ et $k_F(1000^\circ\text{C}) = 0,87254$. Dans le tableau ci-après, nous avons reporté nos valeurs expérimentales $\Delta\rho_{\text{exp}}$, ainsi que les résultats des calculs de résistivité résiduelle $\Delta\rho_1(\eta_1^1)$ et $\Delta\rho_2(\eta_2^1)$ effectués d'une part avec les six déphasages (rel.1.94) et d'autre part avec le seul déphasage η_2^1 (rel.1.95).

élément	$\Delta\rho_1(\eta_1^1)$ en $\mu\Omega\text{cm}$ (rel.1.94)	$\Delta\rho_2(\eta_2^1)$ en $\mu\Omega\text{cm}$ (rel.1.95)	$\Delta\rho_1 - \Delta\rho_2$ (en $\mu\Omega\text{cm}$)	$\Delta\rho_{\text{exp.}}$ $\left(\begin{array}{l} T=1000^\circ\text{C} \\ c=1\% \text{ at.} \end{array} \right)$ (en $\mu\Omega\text{cm}$)
K	4.1342	3.0138	1.1204	/
Ca	4.7338	3.9610	0.7728	/
Sc	5.2616	4.7933	0.4683	/
Ti	5.4551	5.2048	0.2502	0.684
V	5.1437	4.9978	0.1458	2.497
Cr	4.3355	4.1797	0.1558	3.432
Mn	3.2279	2.9771	0.2508	2.760
Fe	2.1033	1.7245	0.3788	4.203
Co	1.2285	0.7444	0.4841	2.512
Ni	0.7358	0.1909	0.5449	1.233
Zn	0.7356	0.0434	0.6622	/
Ga	1.0808	0.2041	0.8767	/
Ge	1.5575	0.4482	1.1093	/

Tableau des résistivités résiduelles expérimentales et calculées.

Nous avons tracé sur la figure 88 les courbes correspondant à ces différentes valeurs, ainsi que les résultats expérimentaux obtenus par BABIC et al. (1972) à 4,2K. La théorie donne bien l'allure générale de $\Delta\rho$ en fonction de la position des éléments dissous dans l'aluminium, avec apparition d'un maximum et d'un minimum. Mais il reste deux points essentiels de désaccords:

* L'amplitude du maximum, est intermédiaire entre les résultats expérimentaux obtenus dans le solide et dans le liquide.

* La courbe de $\Delta\rho$ calculé est déphasée, par rapport aux résultats expérimentaux, vers la gauche du tableau périodique. La cause de ce désaccord peut provenir de la trop faible valeur $r_s (= 2 \text{ u.a.})$ utilisée et qui est en réalité $r_s = 2,18 \text{ u.a.}$ pour l'aluminium. Il ne nous a malheureusement pas été possible d'interpoler les valeurs de η_i^1 en fonction de r_s , car les tableaux, autres que celui de $r_s = 2 \text{ u.a.}$, ne contiennent pas les éléments de transition. Par ailleurs, les calculs effectués par PUSKA et NIEMINEN, sont basés sur un choix de potentiels atomiques à symétrie sphérique centrés aux noeuds du réseau cristallin; les potentiels ne devant pas se recouvrir et le potentiel dans les

régions interstitielles étant supposé constant. Mais il n'y a pas de raison de supposer que ce choix soit approprié pour les systèmes désordonnés, tels que les métaux liquides, où la symétrie locale et les distances interatomiques ne sont pas tout à fait les mêmes que dans le cristal régulier.

Nous pouvons remarquer que les déphasages du cuivre ($Z = 29$) ne sont pas fournis par PUSKA et NIEMINEN car, d'après ces auteurs, un pic de résonance dans la densité d'état, très prononcé, conduit à des résultats incohérents. Par contre, en utilisant les valeurs de WASEDA et CHEN (1978), ($\eta_0 = -0,109$; $\eta_1 = 0,035$; $\eta_2 = 2,996$), nous trouvons pour l'alliage à 1% de cuivre une résistivité résiduelle de $0,11 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, valeur qui est peu éloignée de celle que nous avons mesurée ($-0,318 \mu\Omega \cdot \text{cm}$), mais néanmoins jamais négative.

On observe un écart entre les valeurs de $\Delta\rho$ calculées avec les six déphasages et celles qui sont calculées avec le déphasage η_2^1 seulement. Cet écart se retrouve tout au long de la série. Les valeurs $\Delta\rho_1 - \Delta\rho_2$ indiquées dans le tableau précédent montrent qu'il est faible au milieu de la série et qu'il augmente graduellement lorsqu'on se déplace vers les extrémités. L'approximation qui permet de remplacer la relation (1.94) par (1.95), est d'autant meilleure que l'on est au centre de la série 3d.

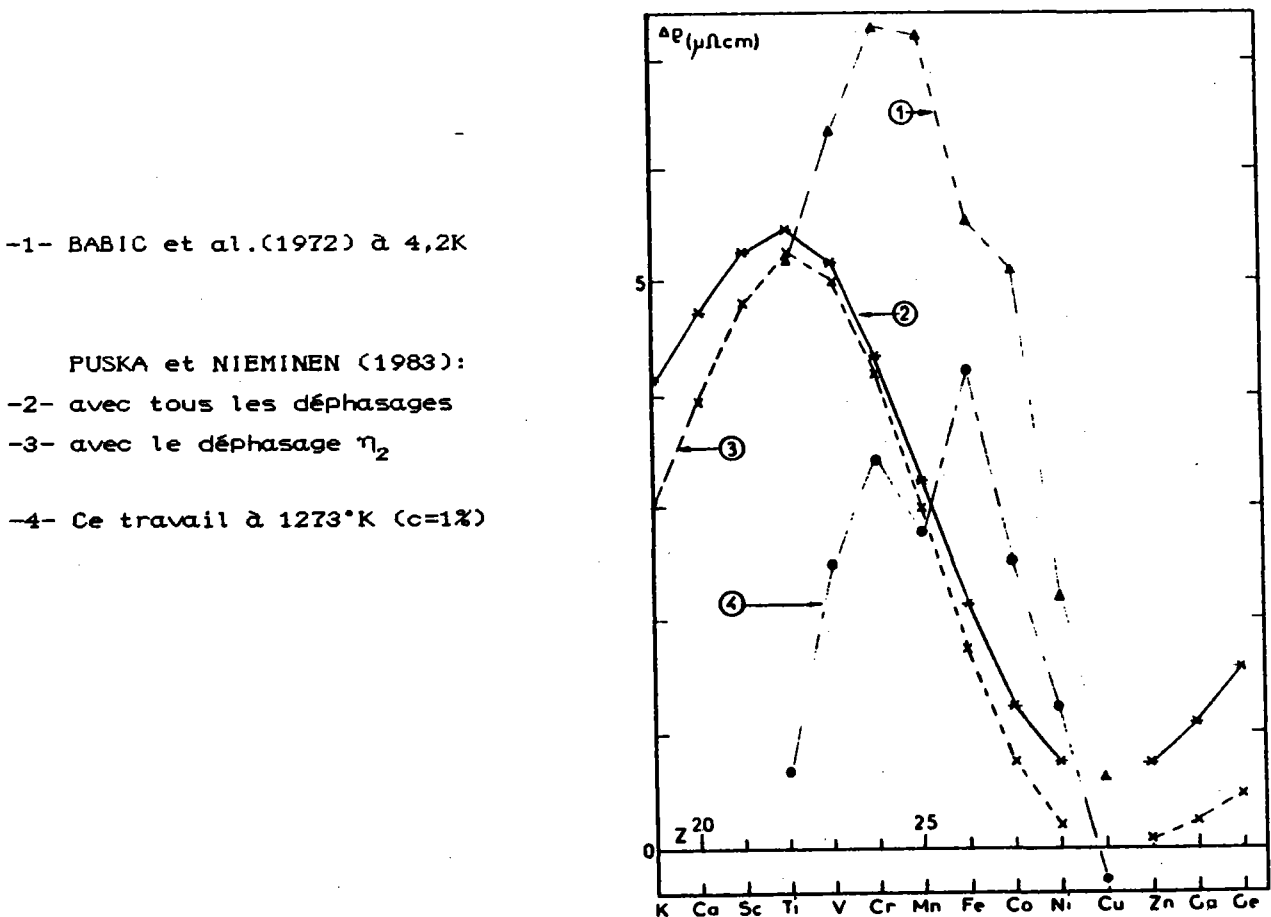


fig.88: Résistivités résiduelles expérimentales et calculées.

4.5. MISE EN EVIDENCE D'UN ETAT LIE VIRTUEL

La théorie des collisions (MESSIAH Ch.10), nous apprend qu'à proximité d'un potentiel devenant brusquement très attractif, dans une certaine région de l'espace, une particule se comporte de manière différente suivant la valeur E de son énergie. Pour illustrer la discussion, choisissons le cas d'une particule d'énergie E en interaction avec un puits carré sphérique (fig.89)

$$\begin{cases} U(r) = -U_0 & \text{si } r < a \\ U(r) = 0 & \text{si } r > a \end{cases}$$

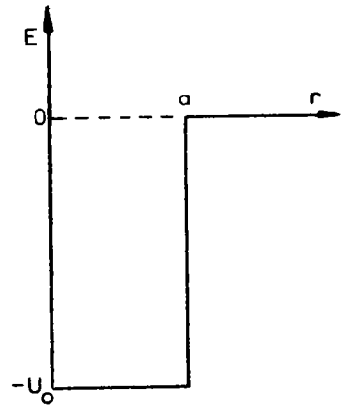


fig.89: Puits de potentiel

La résolution de l'équation de SCHRÖDINGER indique que:

- * si $E > 0$, les fonctions d'onde représentent des états non liés et le spectre des valeurs propres est continu.
- * si $-U_0 < E < 0$, les fonctions d'onde représentent des états liés et le spectre des valeurs propres est discret.

Par ailleurs, considérant la diffusion d'une particule par un potentiel central du type précédent, la fonction d'onde est généralement utilisée sous forme d'une décomposition en ondes partielles, de sorte que l'on peut étudier chacune d'elles séparément lors du phénomène de diffusion.

Lorsque l'énergie de la particule est faiblement positive ($E \ll |U_0|$), il apparaît un phénomène connu sous le nom de résonance de diffusion. Dans l'intervalle d'énergie qui nous intéresse, la dérivée logarithmique de certaines ondes partielles, qui permet d'effectuer le raccordement entre les fonctions d'ondes internes et externes en $r = a$, subit des variations très rapides en fonction de l'énergie. La dérivée logarithmique de l'onde partielle d'ordre l , est une fonction décroissante de l'énergie et présente une succession d'asymptotes verticales situées à intervalles réguliers. Corrélativement, l'amplitude de diffusion de l'onde partielle d'ordre l en question, subit une violente variation au cours de laquelle elle passe par des maximums, de sorte que nous sommes en présence d'un véritable phénomène de résonance autour d'une valeur particulière E_r de l'énergie, appelée énergie de résonance.

Pour caractériser l'acuité de la résonance, qui dépend de la forme particulière du potentiel attractif, on utilise généralement la largeur Γ du pic de résonance à mi-hauteur (fig.90). La théorie mathématique de la résonance fournit l'expression du déphasage η_l de l'onde partielle l en fonction de E_r et de Γ :

$$\eta_l(E) = \text{Arctg} \frac{\Gamma}{2(E_r - E)} \quad (4.4)$$

Naturellement, dans l'intervalle d'énergie étudié, le spectre est continu et on ne rencontre pas d'état lié. Cependant, cette image de diffusion résonnante est due à ce que le niveau d'énergie positif avec $l \neq 0$, s'il n'est pas un vrai niveau discret, est cependant un niveau "quasi-discret" à cause de la barrière de potentiel centrifuge $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}$ qui s'ajoute à l'énergie potentielle U_0 dans l'équation d'onde radiale:

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E + U_0) \chi = 0 \quad \text{si } r < a$$

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right) \chi = 0 \quad \text{si } r > a$$

Les états correspondant à ces niveaux quasi-discrets, sont appelés états liés virtuels. Là est la différence de caractère entre la diffusion résonnante pour $l \neq 0$ et la résonance dans l'état s ($l = 0$), où la barrière de potentiel est absente (fig.91). Ceci montre également l'importance qu'acquiert les électrons d des métaux de transition dans les phénomènes de transport électronique.

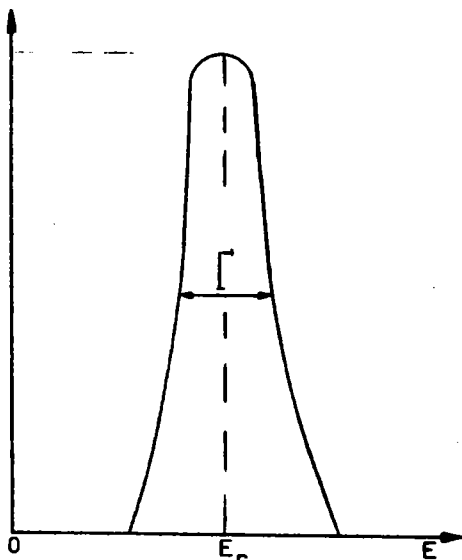


fig.90: Variation de l'amplitude de diffusion en fonction de l'énergie

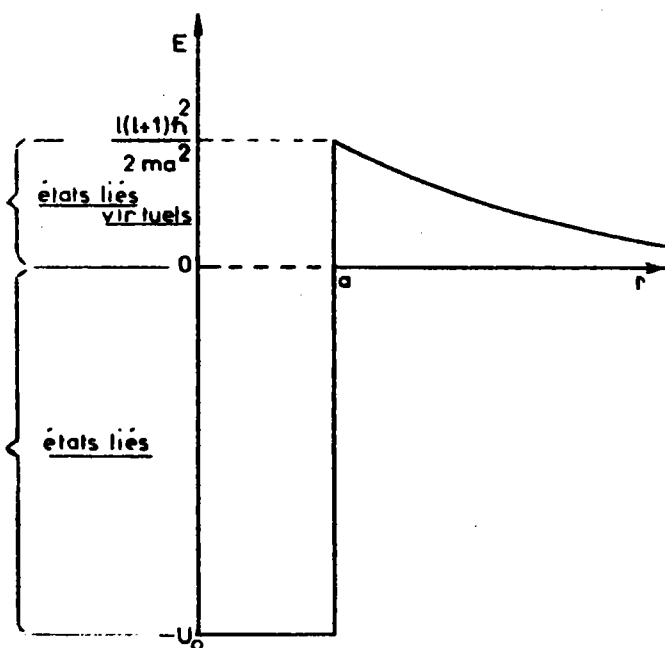


fig.91: Mise en évidence des états liés virtuels.

On peut donc se représenter le phénomène de diffusion résonnante de la manière suivante:

* Lorsque l'onde partielle incidente d'ordre l possède une énergie E , loin d'un état lié virtuel, telle que $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m a^2} > E > 0$, cette onde ne pénètre

pratiquement pas dans la région interne. Seule une fraction négligeable se trouve diffusée et la diffusion s'effectue quasiment sans déphasage.

* Par contre, si l'onde partielle possède une énergie E voisine de l'énergie de résonance E_r , correspondant à un état lié virtuel, elle pénètre profondément dans la région interne. La majeure partie de cette onde se trouve retenue à l'intérieur pendant un certain temps avant d'être réémise sous forme d'onde diffusée. Ceci explique la grande amplitude de diffusion, donc la forte valeur de la matrice t et l'augmentation de la résistivité, qui en découle. Pendant toute la durée qui précède la réémission, la probabilité de présence de l'onde partielle dans la région interne est très grande, comme dans un état lié. Mais alors qu'un état lié est un état stationnaire, dont le temps de vie est infini, l'état lié virtuel est un état métastable, possédant un temps de vie limité.

La variation rapide du déphasage avec la concentration électronique au voisinage d'un niveau lié virtuel, rend un alliage particulièrement sensible à la concentration électronique, s'il possède une énergie de FERMÍ à proximité d'une énergie de résonance E_r . C'est pourquoi les alliages d'aluminium dilués en métaux de transition de la série 3d devraient être intéressants à cet égard. En effet, dans ces alliages, le titane qui se trouve au début de la série doit avoir une couche d relativement instable, comparée à celle du nickel qui est situé en fin de série. Quand on dissout dans l'aluminium les éléments de transition 3d en passant progressivement du titane au nickel, les états d de l'impureté doivent donc descendre, traverser le niveau de FERMÍ de l'aluminium et donner naissance à des états liés d virtuels. Si le niveau résonnant d est bien au dessus du niveau de FERMÍ (titane), la charge d'écran comprend toutes les composantes l nécessaires pour satisfaire à la règle de FRIEDEL. S'il est bien en dessous (nickel), la plus grande partie de la charge d'écran provient des électrons d ($l = 2$) et le déphasage η_2 est important.

Afin d'évaluer l'énergie de résonance E_r de l'état lié d virtuel, nous avons effectué les calculs suivants, selon la méthode indiquée par TAMAKI et CUSACK (1972). Grâce aux résultats expérimentaux de la résistivité résiduelle $\Delta\rho$, nous calculons tout d'abord le déphasage $\eta_2(E_F)$ au moyen de la relation (1.95)

$$\eta_2(E_F) = \text{Arcsin} \left(\left(\frac{(Ze^2 k_F \cdot \Delta\rho_{\text{exp}})^{1/2}}{20\pi\hbar c_1} \right) \right) \quad (4.5)$$

puis en introduisant les valeurs $\Delta\rho$, $(\rho_0 + \Delta\rho)$, ΔS et S_0 dans la relation (1.97), et en l'identifiant à l'expression (1.99), on obtient la dépendance en énergie

$\left(\frac{\partial \eta_2}{\partial E}\right)_{E_F}$ du déphasage η_2 , à l'énergie de FERMÍ :

$$\left(\frac{\partial \eta_2}{\partial E}\right)_{E_F} = \frac{\text{tg} \eta_2}{2} \cdot \left(\frac{3e \Delta' S}{\pi^2 k_B^2 T} + \frac{1}{2E_F} \right) \quad (4.6)$$

Par ailleurs, il est aisé de calculer le paramètre de dépendance en énergie de η_2 avec la relation (4.4),

$$\left(\frac{\partial \eta_2}{\partial E}\right)_{E_F} = \frac{1}{2\Gamma} \cdot \frac{\Gamma^2}{4(E_r - E)^2 + \Gamma^2} = \frac{1}{2\Gamma} \sin^2 \eta_2(E_F) \quad (4.7)$$

de sorte qu'avec les valeurs de $\Delta p^{\text{exp.}}$ et de $\Delta S^{\text{exp.}}$ nous pouvons calculer Γ , puis l'énergie de résonance E_r .

Comme nous l'avons déjà signalé, lorsque l'état d de l'impureté traverse le niveau de FERMÍ, Δp passe par un maximum, mais simultanément $\Delta' S$ (rel.1.99) doit changer de signe. Il est positif en début de série et négatif à la fin. C'est bien le comportement observé sur les courbes expérimentales de P.T.A. et de résistivité (fig.80 et 83).

Dans le tableau ci-après, nous avons reporté les résultats de nos calculs, effectués à 1000°C, sur les alliages dilués à 1 %. A cette température la densité de l'aluminium est de 2,263 g/cm³ (LUCAS-1972). En tenant compte d'une remarque antérieure, nous avons également calculé la charge d'écran pour les éléments de la fin de la série 3d, avec la relation de FRIEDEL simplifiée: $Z_d = \frac{10}{\pi} \cdot \eta_2(E_F)$. La valeur du déphasage η_2 , solution de la relation (4.5), a été choisie de façon à fournir un nombre réaliste d'électrons d. Pour les trois premiers éléments du tableau (Ti, V, Cr) l'absence des déphasages autres que η_2 se fait particulièrement sentir et cela se traduit par une valeur de Z_d trop faible. Les déphasages que nous obtenons sont en bon accord avec ceux de HIRITA et al.(1977) et de WASEDA et al. (1978), notés dans notre tableau par η_2^{***} .

Les valeurs de $(\partial \eta_2 / \partial E)_{E_F}$ qui ont été calculées à l'aide de la relation 4.6. ont été également indiquées dans le tableau. Celles-ci varient fortement quand on traverse la série d des métaux de transition. Notons la valeur négative de $(\partial \eta_2 / \partial E)_{E_F}$ pour Al-Cr. Nous pensons que ce résultat aberrant doit provenir du manque de précision de la mesure du P.T.A. de cet alliage. Le chrome modifie très peu le P.T.A. de l'aluminium et nous avons calculé qu'une valeur du P.T.A. résiduel $\Delta S^{\text{exp.}}$ de + 0,135 μVK^{-1} (au lieu de - 0,191 μVK^{-1}) suffirait pour que $(\partial \eta_2 / \partial E)_{E_F}$ devienne positif. Cet écart sur les valeurs de $\Delta S^{\text{exp.}}$ se situe précisément dans le domaine d'incertitude.

	Al-Ti	Al-V	Al-Cr	Al-Fe	Al-Co	Al-Ni
$\Delta'S$ ($\mu V/K$)	62.890	11.357	- 4.463	- 23.881	- 28.481	-25.961
$\Delta\rho$ ($\mu\Omega\cdot cm$)	0.684	2.497	3.432	4.203	2.512	1.233
$\eta_2^{exp.}$ (rd.)	0.371	0.764	0.946	2.027	2.375	2.634
η_2^{**} (rd.)	0.426	0.410	0.475	2.748	2.881	2.894
Z_d	1.18	2.43	3.01	6.45	7.56	8.38
$\left(\frac{\partial\eta_2}{\partial E}\right)_{E_F}$ (rd/u.a)	10.946	5.392	(-)1.798	19.950	11.369	5.955
Γ (u.a)	0.0060	0.0444	/	0.0202	0.0241	0.0199
$E_r - E_F$ (u.a)	0.0077	0.0232	/	- 0.0050	- 0.0125	- 0.0178
E_r (u.a)	0.3888	0.4038	/	0.3757	0.3681	0.3628

Nous n'avons pas reporté dans le tableau les résultats des alliages Al-Cu et Al-Mn, car pour le premier la relation 4.5 est inapplicable, étant donné que $\Delta\rho$ est négatif, et pour le second il n'est pas possible d'ajuster la valeur de η_2 sur Z_d . Signalons que pour étudier l'alliage Sn-Mn, TAMAKI(1968) a préconisé de tenir compte du spin des électrons d en utilisant deux déphasages $\eta_2\uparrow$ et $\eta_2\downarrow$. Nous pensons qu'une étude plus approfondie du système Al-Mn devrait être entreprise pour s'assurer que les impuretés de manganèse ne sont pas magnétiques dans l'aluminium, alors qu'elles le sont dans les autres métaux liquides polyvalents (BRUNNHUBER et al.-1979).

Dans les dernières lignes du tableau, nous avons indiqué les valeurs de l'énergie de résonance E_r et la largeur Γ du pic, calculées avec les relations 4.4 et 4.7. Nos calculs font apparaître clairement que le titane et le vanadium possèdent des niveaux d, au-dessus du niveau de FERMÍ de l'aluminium et que les niveaux d du fer, du cobalt et du nickel, sont en dessous de E_F . La résonance de diffusion des électrons est provoquée lorsque les niveaux de la couche d élargie de l'impureté traversent le niveau de FERMÍ de l'aluminium.

CONCLUSION

Les propriétés particulières des alliages solides aluminium-métaux de transition telles que leur faible masse, leurs très bonnes conductibilités électrique et thermique, et surtout leur excellente résistance à la corrosion, en font des matériaux de choix dans de nombreux domaines de l'industrie. Néanmoins, l'obtention d'alliages de plus en plus fiables et performants nécessite un contrôle rigoureux du processus d'élaboration et donc une meilleure connaissance de leurs propriétés à l'état liquide. Les liquides métalliques sont des systèmes désordonnés dont la théorie comporte encore de nombreux points d'interrogation et un grand effort, tant théorique qu'expérimental, reste à faire avant que les propriétés de ces systèmes soient vraiment comprises. C'est précisément l'étude des propriétés de transport électronique des alliages binaires liquides, à base d'aluminium et de métaux de transition de la série 3d, que nous avons entrepris dans ce travail.

Les dispositifs de mesure, du pouvoir thermoélectrique absolu et de la résistivité, ont été conçus et mis au point en tenant compte des contraintes imposées. En raison de l'incompatibilité entre l'aluminium et le quartz, les cellules en silice fondue ont été abandonnées au profit de nacelles en alumine. Qualifiées de "non étanches et non conductrices", les cellules en alumine sont bien adaptées à l'étude des propriétés thermoélectriques des métaux à faible tension de vapeur tels que les alliages d'aluminium et de métaux de transition. L'aluminium, qui a une forte affinité chimique pour l'oxygène, y est fondu sous vide et maintenu sous atmosphère légèrement réductrice. Compte tenu des phases métalliques et gazeuses en présence, une attention particulière a été réservée au choix des matériaux réfractaires et des électrodes de mesure. Une étude systématique des facteurs risquant de perturber les résultats, tout au long de la chaîne de mesure, a été entreprise et des critères de qualité des mesures ont été définis à partir d'observations expérimentales, pour les deux grandeurs étudiées.

La mesure du pouvoir thermoélectrique absolu a été réalisée à partir du montage classique du thermocouple. L'un des conducteurs est constitué par le métal liquide à étudier, auquel est appliqué un faible gradient thermique, et l'autre conducteur est le cuivre, dont le P.T.A. est connu. Mais le cuivre est soluble dans l'aluminium et son utilisation, en tant que métal de référence, nécessite l'emploi de coupelles de protection en graphite. C'est le mode d'introduction des fils de thermocouple dans les coupelles, ainsi que le positionnement de celles-ci dans le métal liquide, qui conditionnera le succès de la mesure. En effet, les faibles signaux délivrés par les couples thermoélectriques, sont fortement modifiés par la présence de f.e.m. parasites aux interfaces des différents matériaux. Mais malgré le soin apporté au montage, des potentiels de contacts peuvent aussi apparaître en cours d'essai. L'étude du P.T.A. de l'aluminium a permis de montrer que leur présence provoque une modification de la résistance de ligne et décale, par rapport à l'origine, la courbe d'enregistrement des tensions thermoélectriques.

La cellule de mesure de la résistivité a été conçue en tenant compte des impératifs que nous venons d'évoquer. La résistivité du métal liquide est déterminée à partir de la résistance de l'échantillon, mesurée par la méthode classique, dite à quatre fils. Pour obtenir une résistance importante, le métal liquide est introduit dans un capillaire, séparant deux réservoirs. La réalisation d'un tel montage à partir d'une cellule "horizontale et non étanche" constitue une originalité de ce travail. De plus, le choix d'un double capillaire de mesure a permis d'évaluer et de prendre en compte les effets des f.e.m. parasites dans la mesure de la résistivité.

Les mesures du pouvoir thermoélectrique et de la résistivité résiduelle des alliages Al-Ti, Al-V, Al-Cr, Al-Mn, Al-Fe, Al-Co, Al-Ni, Al-Cu, ont été effectuées dans l'intervalle de température 660-1000°C. Le P.T.A. des alliages a été mesuré aux concentrations comprises entre 0,2 et 1 % atomique, mais les mesures de la résistivité n'ont été réalisées qu'à 0,5 et 1 % atomique. Cependant, lorsque le diagramme de phase le permettait, des mesures à des concentrations plus importantes ont été effectuées. Les résultats expérimentaux permettent de constater que l'introduction d'une faible quantité de métal de transition a une influence importante sur les propriétés thermoélectriques de l'aluminium. Les résistivités résiduelles sont toujours positives, et le graphique représentant ces valeurs en fonction de la place du soluté dans la série de transition possède deux pics, pour le fer et le cobalt, séparés par un minimum pour le manganèse. Le titane et le vanadium augmentent à toute concentration le P.T.A. de l'aluminium liquide, alors que le fer le diminue fortement, sa valeur à 1000°C passant de - 2,71 $\mu\text{V/K}$ à - 5,5 $\mu\text{V/K}$ pour l'alliage $\text{Al}_{99}\text{Fe}_1$.

La discussion et l'interprétation des résultats sont effectuées sur la base des états liés virtuels. Cette théorie prédit correctement l'allure générale des variations de la résistivité et du P.T.A. résiduels des alliages d'aluminium et de métaux de transition de la série 3d, en fonction de leur place dans le tableau périodique. Lorsque l'état d de l'impureté traverse le niveau de FERMÍ de l'alliage, la résistivité résiduelle passe par un maximum, et le P.T.A. résiduel décroît constamment, avec changement de signe, quand on traverse la série du titane au nickel. Malheureusement, pour l'alliage Al-Mn, le désaccord entre la théorie et l'expérience n'est pas encore bien compris. La variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température reste encore une intrigue. Une étude plus approfondie de cet alliage devrait être entreprise pour essayer d'expliquer son comportement particulier. Afin d'explorer les propriétés du manganèse, nous envisageons par la suite d'étudier, en résistivité et en P.T.A., les alliages de manganèse avec des métaux polyvalents.

ANNEXE A

COMPLEMENTS SUR LE POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU

A.1. RELATION ENTRE LA PENTE P ET LE P.T.A. DU METAL LIQUIDE

En tenant compte des remarques faites au paragraphe 2.2.2, il est possible de simplifier le schéma de principe pour la mesure du P.T.A. de la manière suivante.

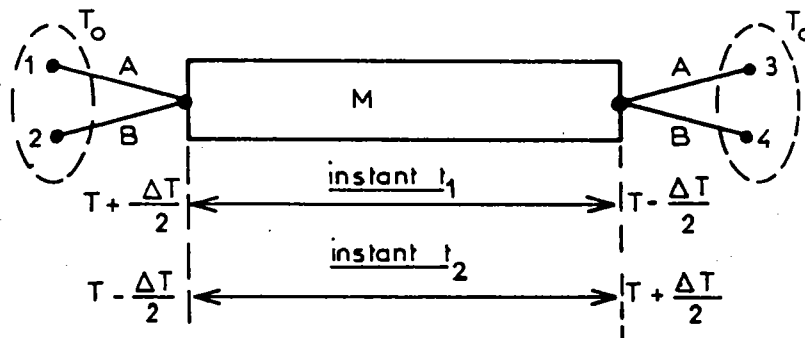


fig.A1: Schéma de principe pour la mesure du P.T.A.

Si ε_A représente une tension parasite supposée constante lors de la mesure, et si T_0 est la température de référence, on peut écrire à l'instant t_1

$$V_{13(1)} = \int_{T_0}^{T + \frac{\Delta T}{2}} S_A dT + \int_{T + \frac{\Delta T}{2}}^{T - \frac{\Delta T}{2}} S_M dT + \int_{T - \frac{\Delta T}{2}}^{T_0} S_A dT + \varepsilon_A$$

En utilisant la définition du pouvoir thermoélectrique absolu $S_{MA} = S_A - S_M$, l'expression s'écrit

$$V_{13(1)} = \int_{T - \frac{\Delta T}{2}}^{T + \frac{\Delta T}{2}} S_A dT + \int_{T + \frac{\Delta T}{2}}^{T - \frac{\Delta T}{2}} S_M dT + \varepsilon_A = \int_{T - \frac{\Delta T}{2}}^{T + \frac{\Delta T}{2}} S_{MA} dT + \varepsilon_A$$

De même à l'instant t_2

$$V_{13(2)} = \int_{T + \frac{\Delta T}{2}}^{T - \frac{\Delta T}{2}} S_{MA} dT + \varepsilon_A$$

En effectuant la différence des deux expressions précédentes, le terme ε_A disparaît et ΔV_{13} devient

$$\Delta V_{13} = V_{13(1)} - V_{13(2)} = 2 \int_{T - \frac{\Delta T}{2}}^{T + \frac{\Delta T}{2}} S_{MA} dT \quad (A.1)$$

On obtient l'expression de V_{24} en remplaçant dans la relation A.1, l'indice A par l'indice B.

$$\Delta V_{24} = 2 \int_{T - \frac{\Delta T}{2}}^{T + \frac{\Delta T}{2}} S_{MB} dT \quad (A.2)$$

Nous pouvons effectuer le développement de S_{MA} en série de TAYLOR autour de la température moyenne T , car S_{MA} est pratiquement une fonction linéaire de la température dans le faible intervalle de température ΔT ($< 5K$).

$$\int_{T - \frac{\Delta T}{2}}^{T + \frac{\Delta T}{2}} S_{MA} dT = \left[S_{MA}(T) \Delta T + \frac{1}{24} \left(\frac{\partial^2 S_{MA}}{\partial T^2} \right) (\Delta T)^2 + \dots \right] \Delta T \approx S_{MA}(T) \Delta T \quad (A.3)$$

En utilisant cette approximation dans les expressions (A.1) et (A.2), puis la définition du P.T.A. $S_{BA} = S_A - S_B$, la pente p s'écrit

$$p = \frac{\Delta V_{24}}{\Delta V_{13}} = \frac{2 S_{MB} \Delta T}{2 S_{MA} \Delta T} = \frac{S_{MB}(T)}{S_{MA}(T)}$$

Le pouvoir thermoélectrique absolu du métal liquide s'exprime alors en fonction de la pente p , du pouvoir thermoélectrique S_{BA} du couple AB, et du P.T.A. S_A du métal de référence.

$$S_M(T) = \frac{1}{p-1} S_{BA}(T) + S_A(T) \quad (A.4)$$

A.2. EXPRESSION DU P.T.A. EN FONCTION DU PSEUDOPOTENTIEL:

LE PARAMETRE THERMOELECTRIQUE

A.2.1. Définitions

En utilisant la relation (1.47), nous avons démontré au chapitre 1 que le P.T.A. s'écrivait

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \cdot \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial E} \right)_{E=E_F} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \cdot \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho(E)}{\partial k} \right)_{k=k_F} \cdot \left(\frac{\partial k}{\partial E} \right)_{E=E_F}$$

$$\text{or } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \implies \left(\frac{\partial k}{\partial E} \right)_{E=E_F} = \left(\frac{2m^*}{2\hbar^2 k} \right)_{E=E_F} = \frac{k_F}{2} \cdot \frac{1}{E_F}$$

d'où

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|E_F} \cdot \frac{k_F}{2\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial k} \right)_{k=k_F} = - \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|E_F} \cdot \chi \quad (A.5)$$

Le terme $\chi = - \frac{k_F}{2\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial k} \right)_{k=k_F}$, appelé paramètre thermoélectrique, dépend de la

résistivité (relation 1.83). Pour calculer son expression, faisons apparaître la borne $2k_F$ dans l'intégrale de la résistivité.

$$\rho = \frac{3\pi m^* \Omega_0}{4e^2 \hbar^3 k_F^2} \cdot \frac{1}{k_F^6} \int_0^{2k_F} |w(q, k_F)|^2 a(q) q^3 dq \quad (A.6)$$

Dans l'expression A.6, le facteur de structure $a(q)$ ne dépend que du vecteur diffusion \underline{q} . Le facteur de forme $w(q, k_F)$ ne dépend théoriquement pas de l'énergie, mais on peut y faire apparaître une dépendance en énergie par l'intermédiaire de k_F qui est fonction de la température.

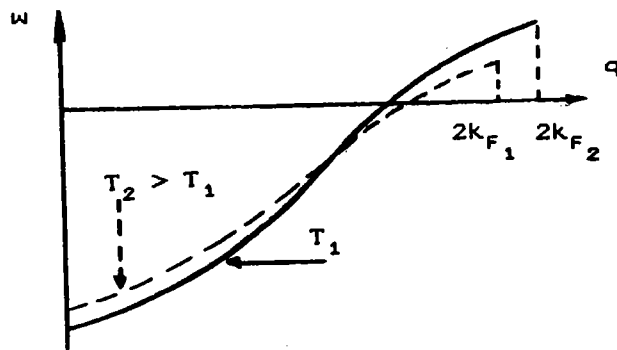


fig.A.2: Variation de w en fonction de q , à deux températures différentes.

Pour calculer le P.T.A. à partir de la relation (A.6) de la résistivité, il est donc nécessaire d'utiliser l'expression de la dérivée d'une intégrale dont la borne supérieure varie. Celle-ci est donnée par la relation

$$\frac{\partial}{\partial k} \int_0^{2k} f(k, q) dq \simeq \int_0^{2k} \frac{\partial f}{\partial k} dq + 2f(2k, k) \quad (A.7)$$

Appliquons la relation (A.7) au calcul de $\left(\frac{\partial \rho}{\partial k}\right)_{k=k_F}$ et de $\chi = -\frac{k}{2\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial k}\right)_{k=k_F}$.

Posons
$$\rho(k) = \frac{3\pi m^* \Omega_0}{4e^2 \hbar^3} \cdot \frac{1}{k^6} \int_0^{2k} |w(q, k)|^2 a(q) \cdot q^3 dq = \frac{1}{k^6} \int_0^{2k} f(q, k) dq$$

avec
$$\frac{1}{k^6} = \frac{3\pi m^* \Omega_0}{4e^2 \hbar^3} \quad \text{et} \quad f(q, k) = |w(q, k)|^2 a(q) \cdot q^3$$

La dérivée partielle de ρ par rapport à k devient

$$\frac{\partial \rho}{\partial k} \simeq -\frac{6}{k^7} \int_0^{2k} f(q, k) dq + \frac{1}{k^6} \int_0^{2k} \frac{\partial f}{\partial k} dq + \frac{1}{k^6} f(2k, k)$$

En reportant ces expressions dans χ , on aboutit à la relation

$$\chi \simeq -\frac{k}{\frac{1}{k^6} \int_0^{2k} f(q, k) dq} \left[-\frac{6}{k^7} \int_0^{2k} f(q, k) dq + \frac{1}{k^6} \int_0^{2k} \frac{\partial f}{\partial k} dq + \frac{1}{k^6} f(2k, k) \right] \Bigg|_{k=k_F}$$

$$\chi = -\frac{k}{2\rho} \frac{\partial \rho}{\partial k} \Bigg|_{k=k_F} = 3 - \frac{k \int_0^{2k} \frac{\partial \rho}{\partial k} dq}{2 \int_0^{2k} f(k, q) dq} \Bigg|_{k=k_F} - k \frac{f(2k, k)}{\int_0^{2k} f(q, k) dq} \Bigg|_{k=k_F}$$

d'où

$$\chi = 3 - \frac{k_F \int_0^{2k_F} \frac{\partial}{\partial k} \left[|w(q, k)|^2 a(q) \cdot q^3 \right] dq}{2 \int_0^{2k_F} |w(q, k)|^2 a(q) \cdot q^3 dq} - k_F \frac{|w(2k_F, k_F)|^2 a(2k_F) \cdot (2k_F)^3}{\int_0^{2k_F} |w(q, k)|^2 a(q) \cdot q^3 dq} \quad (A.8)$$

Si l'on revient à la variable réduite $q/2k_F$, en utilisant les valeurs moyennes notées $\langle \rangle$, on trouve

$$\int_0^{2k_F} |w(q, k)|^2 a(q) \cdot q^3 dq = 4k_F^4 \int_0^1 |w(q, k_F)|^2 a(q) \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) = 4k_F^4 \langle |w(q, k_F)|^2 \cdot a(q) \rangle$$

$$\int_0^{2k_F} \frac{\partial}{\partial k} |w(q,k)|^2 \alpha(q) \cdot q^3 dq = 4 k_F^4 \int_0^1 \frac{\partial}{\partial k} |w(q,k)|^2_{k_F} \alpha(q) \cdot \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)$$

$$= 4 k_F^4 \left\langle \frac{\partial}{\partial k} |w(q,k)|^2_{k_F} \cdot \alpha(q) \right\rangle$$

Le paramètre thermoélectrique s'écrit alors

$$\chi = 3 - \frac{k_F \left\langle \frac{\partial}{\partial k} |w(q,k)|^2_{k_F} \alpha(q) \right\rangle}{2 \left\langle |w(q,k_F)|^2 \alpha(q) \right\rangle} - k_F \cdot 8k_F^3 \frac{|w(2k_F, k_F)|^2 \alpha(2k_F)}{4 k_F^4 \left\langle |w(q, k_F)|^2 \alpha(q) \right\rangle} \quad (A.9)$$

Si on pose

$$Q = \frac{\left[|w(q, k_F)|^2 \alpha(q) \right]_{q=2k_F}}{\int_0^1 4 |w(q, k_F)|^2 \alpha(q) \cdot \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)} = \frac{|w(2k_F, k_F)|^2 \alpha(2k_F)}{\left\langle |w(q, k_F)|^2 \alpha(q) \right\rangle} \quad (A.10)$$

et

$$R = \frac{k_F \int_0^1 4 \frac{\partial}{\partial k} |w(q, k_F)|^2 \alpha(q) \cdot \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)}{\int_0^1 4 |w(q, k_F)|^2 \alpha(q) \cdot \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)} = \frac{k_F \left\langle \frac{\partial}{\partial k} |w(q, k_F)|^2 \alpha(q) \right\rangle}{\left\langle |w(q, k_F)|^2 \alpha(q) \right\rangle} \quad (A.11)$$

La relation (A.9) devient

$$\chi = - \frac{k_F}{2\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial k} \right)_{k=k_F} = 3 - 2Q - \frac{R}{2} \quad (A.12)$$

Dans cette expression de χ , le terme "3" provient de la contribution des électrons libres et le terme $2Q$ résulte de la variation de la limite supérieure d'intégration. Ce dernier, toujours positif, est une fonction de la valeur du pseudo-potentiel en $2k_F$. Le terme R caractérise la dépendance en énergie.

Le signe du paramètre thermoélectrique dépend de l'importance relative de la somme $2Q + \frac{R}{2}$ par rapport à 3. Dans la plupart des cas, χ est inférieur à 3, car la valeur de R est petite et le terme Q est positif. Cependant, le sodium et le magnésium ont un paramètre thermoélectrique respectivement égal à 3,5 et à 4,9, car R devient prépondérant et négatif.

A.2.2. EXPRESSION DU PARAMETRE THERMOELECTRIQUE EN FONCTION DU DEPHASAGE η_2

Pour calculer le paramètre thermoélectrique dans le cadre de l'approximation proposée par EVANS (1972), écrivons χ en fonction de l'énergie.

$$\chi = -\frac{k}{2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial k} \right)_{k=k_F} = -\frac{k}{2} \frac{\partial \rho}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial k} \Big|_{k=k_F} = -\frac{E}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial E} \Big|_{E=E_F}$$

Remplaçons ρ par l'expression (1.89)

$$\chi = -\frac{E_F}{\rho} \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{30\pi^3 \hbar^3 \sin^2 \eta_2}{m^2 k^2 \Omega_0 E} a(2k) \right)_{E=E_F} = \chi = -\frac{E_F}{\rho} \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\beta \sin^2 \eta_2}{k^2 E} a(2k) \right)_{E=E_F}$$

$$\chi = -\frac{E_F \cdot \beta}{\rho} \left[\sin^2 \eta_2 \cdot a(2k) \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{k^2 E} \right) + \frac{\sin^2 \eta_2}{k^2 E} \frac{\partial}{\partial E} (a(2k)) + \frac{a(2k)}{k^2 E} \frac{\partial}{\partial E} (\sin^2 \eta_2) \right]_{E=E_F}$$

$$\chi = -\frac{E_F \beta}{\left(\frac{\beta}{k_F^2 E_F} \right) \sin^2 \eta_2 a(2k_F)} \left[\sin^2 \eta_2 a(2k) \left(-\frac{\hbar^2}{m^* E^3} \right) + \frac{\sin^2 \eta_2}{k^2 E} \left(\frac{\partial a}{\partial E} \right) + \frac{a(2k)}{k^2 E} 2 \sin \eta_2 \cos \eta_2 \frac{\partial \eta_2}{\partial E} \right]_{E_F}$$

D'où l'expression finale du paramètre thermoélectrique

$$\chi = 2 - \frac{E_F}{a(2k_F)} \left(\frac{\partial a}{\partial E} \right)_{E=E_F} - 2E_F \cot \eta_2 \left(\frac{\partial \eta_2}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (A.13)$$

Solid State Communications, Vol. 62, No. 9, pp. 657-658, 1987.
Printed in Great Britain.

0038-1098/87 \$3.00 + .00
© 1987 Pergamon Journals Ltd.

THERMOELECTRIC POWER OF LIQUID COPPER

J.L. Bretonnet and J. Auchet

Groupe de Physique des Liquides Métalliques, Université de Metz, 57045 Metz Cedex 1, France

(Received 31 October 1986; in Revised form 8 January 1987 by M. Balkanski)

Measurements of the absolute thermopower S of liquid copper are reported. It is found that it decreases with temperature, as a simple linear relationship, and that the high positive value of S is related to the strong energy dependence of the structure factor, near $2K_F$.

THE THERMOPOWER S of the noble metals, in the solid state, have been subjected to very extensive investigation over the last two decades. This is not surprising in view of the positive diffusion and phonon-drag thermopowers of the pure metals. On the other hand, little work has been done on temperature dependence of S , in the liquid state, due to the difficulty in obtaining absolute thermopower.

The purpose of this paper is to present a new result for S of liquid copper* as function of the temperature. Measurements of S were carried out up to 1550 K by using the small $-\Delta T$ method. The principle of the method is that described by Bretonnet *et al.* [1]. An open alumina boat, under an atmosphere of Ar — 5H₂, contains the melt which is in contact at each end with two W-5Re W-26Re thermocouples and W counter-electrodes as reference. One end of the specimen is maintained at constant temperature T and the temperature of the other end is varied around T . The temperature difference and thermoelectric voltage are measured by Keithley model 180 voltmeters and an X-Y recorder. Besides, the thermocouples and electrodes, supplied by Cime Bocuze†, are inserted inside graphite plugs to prevent the introduction of impurities into the melt.

With the new scale given by Roberts [2], the thermopower of Pb is used as primary standard from 17 to 903 K, but, because of their good chemical stability, the thermopower of Cu or Pt is still frequently used as reference at high temperature. However, for the range above 1200 K, it is difficult to make measurements when the oxygen atmosphere is proscribed, therefore, even if W is not recommended because it is less-well characterized in literature, we have used it as reference

material. This secondary standard has been recently calibrated by Roberts *et al.* [3] in two independent ways. After fitting their data, by means of a non-linear least-squares method, in a range which is of interest for us, we obtain:

$$S_w = -7.315 + 39.883 \cdot 10^{-3} T - 14.186 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (\mu V \cdot K^{-1}), \quad (1)$$

between 750 and 1500 K.

In a subsequent experiment, the measurement of the thermopower of liquid Cu, using W-5Re counter-electrodes, has been carried out just after the melting. The counter-electrodes have been previously calibrated against pure Cu up to its melting temperature and then extrapolated up to 1400 K by the expression:

$$S_{W-5Re} = -6.069 + 43.103 \cdot 10^{-3} T - 19.502 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (\mu V \cdot K^{-1}). \quad (2)$$

The results of our measurements for S as a function of temperature are shown in Fig. 1. In solid Cu, the results of our measurements, valid for

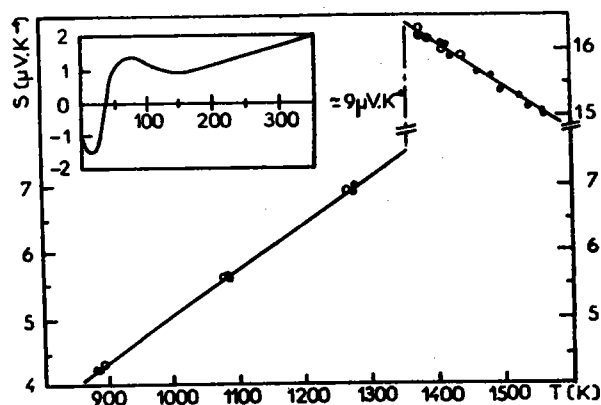


Fig. 1. Thermoelectric power of Cu as a function of temperature: (●) with W counter-electrodes, (○) with W-5 Re counter-electrodes. The experimental results of Weinsberg [4] are also displayed in the inset.

* Our attention was called to a recent communication, by Van Zytveld, to LAM 6, on the measurement of the liquid Cu thermopower.

† Cime Bocuze. 74800 La Roche-Sur-Foron — France.

800 K < T < 1357 K, are in very good agreement with the literature [5] and they can be expressed by:

$$S_{\text{Cu}} = 0.086 + 5.42 \cdot 10^{-3} T (\mu V \cdot K^{-1}). \quad (3)$$

To offer a general view of the Cu thermopower, we have displayed the experimental results of Weinsberg [4] in the inset. As showed by Roberts [2], when the error in the lead scale is reduced, the diffusion and phonon-drag components in the thermopower of copper behave, below θ_D (336 K), almost as expected. Therefore the results of Weinsberg [4] should be still valuable.

Above 40 K, it can be seen that S remains obstinately positive in the solid and liquid states. After a jump from $7.5 \mu V \cdot K^{-1}$ to $16.5 \mu V \cdot K^{-1}$ at the melting, the thermopower decreases with temperature in the liquid state. Clearly, it can be expressed as a simple linear relationship up to 1550 K:

$$S_{\text{Cu}} = 25.22 - 6.50 \cdot 10^{-3} T (\mu V \cdot K^{-1}). \quad (4)$$

The precision for thermopower at high temperature is always difficult to estimate but the absolute value should not be in error by more than $\pm 0.3 \mu V \cdot K^{-1}$.

The high value of S can be explained in terms of t -matrix formulation, first introduced by Evans *et al.* [6] and which is an extension of Ziman's nearly-free electron theory to stronger scatterers. If the d phase shift η_2 of the metal is dominant at the Fermi energy E_F , a good approximation for S is:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|E_F} \left[-2 + \frac{E_F}{a(2K_F)} \left(\frac{\partial a}{\partial E} \right)_{E_F} + \right.$$

$$\left. 2E_F \cdot \cotg \eta_2 \left(\frac{\partial \eta_2}{\partial E} \right)_{E_F} \right], \quad (5)$$

where $a(2K_F)$ is the structure factor at the Fermi level. The thermopower must be very sensitive to the mechanism for the scattering of conduction electrons as well as to the change of the structure factor, near $2K_F$. Thus the knowledge of the experimental value of S can help to decide which process is relevant.

Using the data of Waseda [7], it is found that the last term of relation (5) is always negative due to the value of $\eta_2(E_F) \sim 3$, whereas the second term in the brackets is positive, with $a(2K_F) \sim 0.8$. Since $E_F(\partial \eta_2 / \partial E)_{E_F}$ is nearly 0.5, the unknown value of $E_F(\partial a / \partial E)_{E_F}$ must be about 10 in order that the result of the calculation compares well with the experimental data. It thus appears that the rapid rise in the structure factor against E , near E_F , plays a significant role in producing the high positive thermopower of liquid copper.

REFERENCES

1. J.L. Bretonnet, C. Rowdo & R. Kleim, *Rev. Int. Hautes Temper. Refract.* **22**, 23 (1985).
2. R.B. Roberts, *Phil. Mag.* **36**, 91 (1977); **B43**, 1125 (1981).
3. R.B. Roberts, F. Righini & R.C. Compton, *Phil. Mag.* **B52**, 1147 (1985).
4. I. Weinsberg, *Phys. Rev.* **146**, 486 (1966).
5. A.S. Marwaha & N.E. Cusack, *Phys. Lett.* **22**, 550 (1966).
6. R. Evans, D.A. Greenwood & P. Lloyd, *Phys. Lett.* **A35**, 57 (1971).
7. Y. Waseda, *The structure of non crystalline materials, liquids and amorphous solids*. McGraw-Hill, New-York (1980).

ANNEXE B

ANALYSE DES ALLIAGES SOLIDES Al-Fe, Al-Ti ET Al-V

Pour compléter l'interprétation de nos mesures, la composition et la structure des alliages solides Al-Fe, Al-Ti et Al-V a été analysée au Centre de Recherches de Fonderie des Hauts Fourneaux Réunis de Saulnes et Uckange.

Trois types d'analyses y ont été pratiquées

- * l'observation des échantillons au binoculaire,
- * le dosage en élément de transition,
- * deux examens micrographiques. Le premier a été pratiqué sur le métal brut, puis, pour mieux faire apparaître la structure, une deuxième observation a été effectuée après avoir attaqué l'échantillon par de la soude.

B.1. EXAMEN AU BINOCULAIRE

* L'alliage Al-Fe comporte d'importantes cavités aux parois brillantes et dendritiques. A l'intérieur de celles-ci, on remarque la présence d'aiguilles de graphite aux faces lisses et brillantes.

* L'alliage Al-Ti a un aspect gris mat et spongieux. De petites porosités aux parois lisses et brillantes sont visibles sous la surface. On observe une coloration bleue et parfois violette sur les échantillons prélevés au voisinage du capillaire de la cellule.

* L'alliage Al-V a un aspect général compact et légèrement spongieux. La surface est recouverte par des pellicules de couleur grise, contenant des taches jaunes, et laissant apparaître par endroit du métal lisse et brillant.

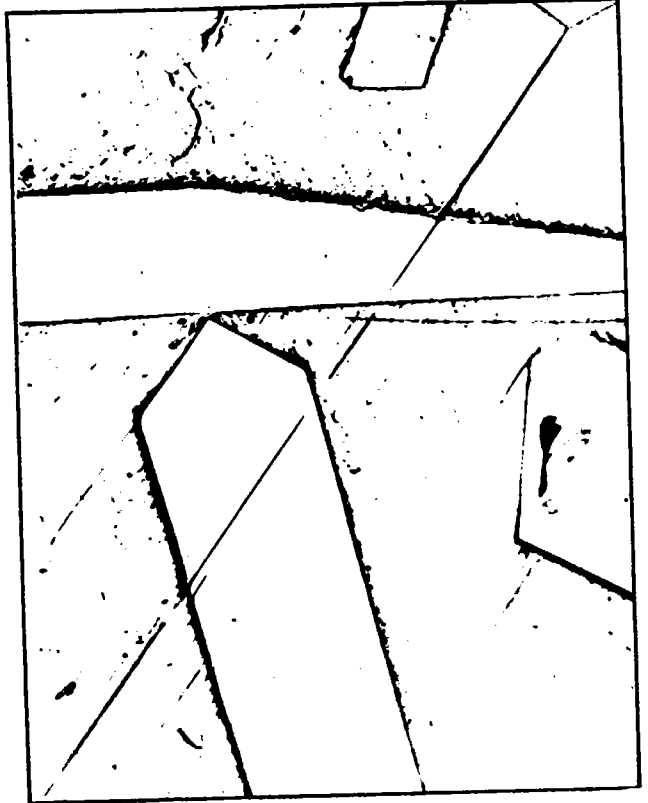
B.2. DOSAGE

Les échantillons qui ont servi à l'analyse proviennent de nos cellules de résistivité. Le métal a été soigneusement débarrassé de tous corps étrangers tels que le graphite des électrodes, la céramique de la nacelle, ainsi que la fine couche d'alumine qui recouvre la surface libre du métal. Chaque essai correspond à des prélèvements de matière indépendants. La dispersion des résultats, présentés dans le tableau ci-dessous, montre l'hétérogénéité de nos alliages à l'état solide.

	essai n°1	essai n°2	essai n°3	moyenne	composition étudiée
% Fe	11,4	11,6	/	11,5	10
% Ti	0,68	0,44	1,46	0,86	1,25
% V	1,13	2,26	1,02	1,47	1,5

B.3. EXAMEN MICROGRAPHIQUEALLIAGE Al-FeSans attaque ($\times 100$)

Présence de nombreuses aiguilles de graphite, bien réparties dans la masse.

* Avec attaque ($\times 250$)

Présence de petits bâtonnets de couleur noire, sur un fond gris et tâché.



ALLIAGE Al-TiSans attaque (× 100)

Présence de rares aiguilles
de graphite.

* Avec attaque (× 250)

Aspect général gris moucheté
avec des nuances plus foncées
et plus concentrées.



ALLIAGE Al-VSans attaque (x 100)

Présence de quelques inclusions assez dures et de forme particulière.

* Avec attaque (x 250)

Inclusions dans la surface parsemée de points noirs uniformément répartis.



ANNEXE C

PROGRAMMES DE CALCUL

C.1. RESISTIVITE DE L'ALUMINIUM AVEC $w(q)$ D'ASHCROFT ET $a(q)$ DE WASEDA

```

10  REM calcul de la resistivite avec w(q) d'Ashcroft
20  REM facteur de structure experimental de Waseda
30  REM introduction des donnees
40  DIM F0(5)
50  FOR I=1 TO 5
60  READ F0(I)\ NEXT I
70  DATA 1,26.9815,2.374,3,1.15
80  L=F0(1)\M=F0(2)\D=F0(3)
90  Z=F0(4)\RC=F0(5)
100 REM calcul des constantes
105 REM OM:vol. reduit, KF:rayon sphere Fermi,
106 REM CI:contante devant l'integrale.
110 OM=11.2174*M/D
120 KF=(3*PI*PI*Z/OM)^(1/3)\ PRINT "KF=";KF
125 CI=21.719*12*PI*OM/KF/KF
130 S1=0
135 DIM F1(5)
140 FOR X=.1 TO .9 STEP .2
145 Q=2*KF*X
150 GOSUB 500
160 READ F1(X)
165 S1=S1+4*W*W*F1(X)*X*X*X
170 NEXT X
175 DATA .0220,.0413,.1308,.9191,1.3720
180 DIM F2(4)
185 FOR X=.2 TO .8 STEP .2
190 Q=2*KF*X
195 GOSUB 500
200 READ F2(X)
210 S1=S1+2*W*W*F2(X)*X*X*X
220 NEXT X
225 DATA .0280,.0793,.3184,2.4639
230 X=1\Q=2*KF*X
235 GOSUB 500
240 S1=S1+.7444*W*W
250 S=.1*S1*CI/3
255 PRINT "resistivite=";S
260 PRINT "pour une autre gamme de temperature, "
265 PRINT "entrez les donnees en 70,175,225,240"
270 END
500 REM sous programme calculant le facteur de forme
505 T=1/(1+.153/(PI*KF))
510 G=L/(2+(X^-2)*T)
520 IF X=1 THEN 540
530 H=1+(1+((1-X^2)/2/X)*LOG((1+X)/(1-X)))*2*KF/(PI*Q*Q)
535 PRINT "h=";H
537 GOTO 550
540 H=1+2*KF/(PI*Q*Q)
545 PRINT "h=";H
550 E=1+(H-1)*(1-G)
555 PRINT "e=";E
560 W=-COS(Q*RC)*4*PI*Z/(Q*Q*OM*E)
565 PRINT "w=";W
570 RETURN

```

C.2. RESISTIVITE DE L'ALUMINIUM AVEC $w(q)$ D'ASHCROFT ET $a(q)$ DE PERCUS YEVICK

```

10 REM calcul de la résistivité avec les expressions analytiques
20 REM du facteur de forme  $w(q)$  d'Ashcroft et du facteur de structure
30 REM des sphères dures (Percus Yevick)
40 PRINT "entrez les données"
50 PRINT "l=0 si échange et corrélation négligés,l=1 sinon"
60 PRINT "compacite=";N
65 INPUT N
75 INPUT L
80 PRINT "masse atom.=";M
85 INPUT M
90 PRINT "densité=";D
95 INPUT D
100 PRINT "valence=";Z
105 INPUT Z
110 PRINT "paramètre rc=";RC
115 INPUT RC
120 REM calcul des constantes OM, KF et constante devant integrale CI
130 OM=11.2174*M/D
140 KF=(3*PI*PI*Z/OM)^(1/3)
150 CI=21.719*12*PI*OM/KF/KF
160 REM calcul des ctes alpha, bêta, gamma servant a calculer a(q)
170 A=((1+2*N)^2)/(1-N)^4
180 B=-6*N*(1+N/2)*(1+N/2)/(1-N)^4
190 C=A*N/2
200 REM facteur de structure si X = Q/2KF = 0
210 X=0\P1=1/3
220 P2=1/4\P3=1/6
230 F1=1/(1+24*N*(A*P1+B*P2+C*P3))
240 REM début de l'intégration de Simpson
250 S1=0
260 FOR X=.1 TO .9 STEP .2
270 Q=2*KF*X
275 U=Q*(6*N*OM/PI)^(1/3)
280 GOSUB 600
290 F=1/(1+24*N*(A*J1+B*J2+C*J3))
300 GOSUB 700
310 S1=S1+4*W*W*F*X*X*X
320 NEXT X
330 FOR X=.2 TO .8 STEP .2
340 Q=2*KF*X
350 U=Q*(6*N*OM/PI)^(1/3)
360 GOSUB 600
380 F=1/(1+24*N*(A*J1+B*J2+C*J3))
390 GOSUB 700
400 S1=S1+2*W*W*F*X*X*X
410 NEXT X
420 X=1\Q=2*KF*X
430 U=Q*(6*N*OM/PI)^(1/3)
440 GOSUB 600
450 F=1/(1+24*N*(A*J1+B*J2+C*J3))
460 GOSUB 700
470 S1=S1+F*W*W
480 S=S1*.1*CI/3
490 PRINT "résistivité=";S
500 END
600 REM calcul de J1,J2,J3
610 J1=(U^-3)*(SIN(U)-U*COS(U))
620 J2=(U^-4)*(2*U*SIN(U)-((U^2)-2)*COS(U)-2)
630 J3=(1/(U^6))*((4*(U^3)-24*U)*SIN(U)-((U^4)-12*(U^2)+24)*COS(U)+24)
640 RETURN
700 REM calcul du facteur de forme d'Ashcroft w(q)
710 T=1/(1+.153/(PI*KF))
720 G=L/(2+T/(X*X))
730 IF X=1 THEN 750
740 H=1+(1+(1-X^2)/2/X*LOG((1+X)/(1-X)))*2*KF/(PI*Q*Q)
745 PRINT "h=";H
747 GOTO 760
750 H=1+2*KF/(PI*Q*Q)
755 PRINT "h=";H
760 E=1+(H-1)*(1-G)
765 PRINT "e=";E
770 W=-COS(Q*RC)*4*Z*PI/(Q*Q*OM*E)
775 PRINT "w=";W
780 RETURN

```

C.3. RESISTIVITE DE L'ALUMINIUM ET DES METAUX DE TRANSITION AVEC LA MATRICE

t(q) ET a(q) DE WASEDA

```

10 REM calcul de la résistivité avec la matrice T
20 REM les termes de la matrice réduite seront entrés en ligne 900
30 REM introduction des données telles que Mat, dens, Z, N0, N1, N2
35 REM entrez dans l'ordre Mat, dens, Z, eta0, eta1, eta2 cad N0,N1,N2
40 DIM F0(6)
50 FOR I=1 TO 6
60 READ F0(I)\ NEXT I
70 DATA 26.9815,2.374,3,.7411,.7005,.2336
80 M=F0(1)\D=F0(2)\Z=F0(3)
90 N0=F0(4)\N1=F0(5)\N2=F0(6)
95 REM calcul des constantes OM, KF et CI
100 OM=11.2174*M/D
110 KF=(3*PI*PI*Z/OM)^(1/3)
120 E=KF*KF/2
130 CI=24*PI*PI*PI/KF/KF/OM/E
140 REM début de l'intégration de Simpson
145 S1=0\S2=0\S3=0
150 S4=0\S5=0\S6=0
160 DIM F1(5)
170 FOR X=.1 TO .9 STEP .2
180 GOSUB 900
190 READ F1(X)
200 S1=S1+4*J1*F1(X)*X*X*X
205 S2=S2+4*J2*F1(X)*X*X*X
210 S3=S3+4*J3*F1(X)*X*X*X
215 S4=S4+4*J4*F1(X)*X*X*X
220 S5=S5+4*J5*F1(X)*X*X*X
225 S6=S6+4*J6*F1(X)*X*X*X
230 NEXT X
240 DATA .0220,.0413,.1308,.9191,1.3720
250 DIM F2(4)
260 FOR X=.2 TO .8 STEP .2
270 GOSUB 900
280 READ F2(X)
290 S1=S1+2*J1*F2(X)*X*X*X
295 S2=S2+2*J2*F2(X)*X*X*X
300 S3=S3+2*J3*F2(X)*X*X*X
305 S4=S4+2*J4*F2(X)*X*X*X
310 S5=S5+2*J5*F2(X)*X*X*X
315 S6=S6+2*J6*F2(X)*X*X*X
320 NEXT X
330 DATA .0280,.0793,.3184,2.4639
340 X=1\S=0
350 GOSUB 900
355 S1=S1+.7444*J1
360 S2=S2+.7444*J2
365 S3=S3+.7444*J3
370 S4=S4+.7444*J4
375 S5=S5+.7444*J5
380 S6=S6+.7444*J6
390 REM calcul des intégrales partielles
400 L1=.1*S1/3\L2=.1*S2/3\L3=.1*S3/3
410 L4=.1*S4/3\L5=.1*S5/3\L6=.1*S6/3
420 PRINT "11=";L1\ PRINT "12=";L2
430 PRINT "13=";L3\ PRINT "14=";L4
440 PRINT "15=";L5\ PRINT "16=";L6
450 S=(L1+L2+L3+L4+L5+L6)*CI*21.719
460 PRINT "résistivité =";S
470 END
900 REM calcul des éléments du carré de la matrice T
910 P1=1-2*X*X
920 P2=1+(6*X*X-6)*X*X
930 J1=25*SIN(N2)*SIN(N2)*P2*P2
940 J2=9*SIN(N1)*SIN(N1)*P1*P1
950 J3=SIN(N0)*SIN(N0)
960 J4=6*SIN(N0)*SIN(N1)*COS(N0-N1)*P1
970 J5=10*SIN(N0)*SIN(N2)*COS(N2-N0)*P2
980 J6=30*SIN(N1)*SIN(N2)*COS(N1-N2)*P1*P2
990 RETURN

```

BIBLIOGRAPHIE

- ANGOT A., 1957 Compléments de mathématiques pour ingénieurs
de l'électrotechnique et des télécommunications.
Revue d'optique. Paris
- ASHCROFT N.W., 1966 Phys. Lett. 23, 48.
- ASHCROFT N.W. et LEKNER J., 1966 Phys. Rev. 145, 83.
- ASHCROFT N.W. et LANGRETH D.C., 1967 Phys. Rev. B 156, 685.
- BABIC E., KRŠNIK R., LEONTIC B., OČKO M, VUCIC Z. et ZORIC I., 1972
Sol. Stat. Com. 10, 691.
- BATALIN G.I. et KHAKONOV A.I., 1970 Fiz. Metallov i Metalloved. 29, 173.
- BATH A. et KLEIM R., 1979 Rev. Phys. Appl. 14, 595.
- BEAN C.P., DEBLOIS R.W. et NESBITT L.B., 1976 J. Appl. Phys. 30, 1959.
- BIANCHIN R., 1981 Mémoire C.N.A.M., Metz.
- BOATO G. et VIG J., 1967 Sol. Stat. Com. 5, 649.
- BRADLEY C.C., 1962 Phil. Mag. 7, 1337.
- BRAUNBECK W., 1932 Z. Phys. 72, 312.
- BRETONNET J.L. et REGNAUT C., 1985 Phys. Rev. B 31, 5071.
- BRETONNET J.L. et AUCHET J., 1987 Sol. Stat. Com. 62, 657.
- BRETONNET J.L., 1988 Techn. Ing. Form. M 69 ,1.
- BRINER et SINGLET, 1915 J. Chim. Phys. 13, 351.
- BRUNNHUBER J., HOLZHEY Ch., COUFAL H.J. et SOTIER S., 1979 Z. Physik 33, 125.
- CHEVENARD P., 1928 Stahl und Eisen 48, 1045.
- CHRISTIAN J.W. JAN J.P. PEARSON W.B. et TEMPLETON I.M., 1958
Proc. R. Soc. A 245, 213.
- CONTAMIN P. et MARQUET G., 1979 Rapport C.E.A.,
Compte rendu D.M.G. n°113 Grenoble.
- CRUSSARD C. et AUBERTIN F, 1949 Rev. Met. 46, 661.
- CUSACK N.E., 1963 Rep. Prog. Phys. 26, 361.
- DORDOR P., MARQUESTAUT E. et VILLENEUVE G., 1980 Rev. Phys. Appl. 15, 1607.
- DREIRACH O., EVANS R., GUNTHERODT H.J. et KUNZI H.U., 1972 J; Phys. F 2, 709.
- DUBOIS J., 1972 Le Vide (Nov.-Déc.) 162, 260.
- DUPUY E. et PORTEVIN A., 1925 Rev. Met. 12, 657.
- ENDERBY J.E. et HOWE R.A., 1973 Prop. Liquid Metals 2, 283.
- ENDERBY J.E. et DUPREE B.C., 1977 Phil. Mag. 35 , 3, 791.
- EVANS R., GREENWOOD D.A. et LLOYD P., 1971 Phys. Lett. a 35, 57.
- FABER T.E. et ZIMAN J.M., 1965 Phil. Mag. 11, 153.
- FABER T.E., 1972 " An Introduction to the Theory of Liquid Metals"
 Cambridge University Press.
- FLYNN C.P., RIGNEY D.A. et GARDNER J.A., 1967 Phil. Mag. 15, 1255.
- GASSER J.G., 1982 Thèse d'Etat, Metz.
- GELDART D.J.W. et VOSKO S.H., 1966 Can. J. Phys. 44, 2173.
- HANSEN M. ANDERKO K., 1958 " Constitution of Binary Alloys" Hill Book Compagny.

- HARRISON W.A., 1966 "Pseudopotentials Theory of Metals" Benjamin, New-York.
- HARRISON W.A., 1980 "Electronic Structure and the Properties of Solids"
.....Ed. Freeman, San Francisco.
- HIRITA K., WASEDA Y., JAIN A. et SRIVASTAVA R., 1977 J. Phys. F 7, 419.
- IVORY J.E., 1962 Rev. Sci. Instrum. 33, 992.
- KEITA M., STEINEMANN S., KUNZI H.U. ET GUNTHERODT H.J., 1977
.....Inst. Phys. Conf. 30, 655.
- KONONENKO V.I., LOMOVTSSEV V.I. et SUKHMANN A.L., 1976 J. Isv. Ak. Met. 5, 104.
- LAUBITZ M.J., 1969 Can. J. Phys. 47, 2633.
- LEE D.N. et LICHTER B.D., 1972 Liquid Metals - Chemistry and Physics,
.....M. Dekker, New-York.
- LUCAS L.D., 1972 Rev. Met. 69, 395.
- MATUYAMA Y., 1927 Sci. Rep. Tohoku Univ. 16, 447.
- MARWAHA A.S. et CUSACK N.E., 1966 Phys. Lett. 22, 556.
- MAYOUFI M., 1985 Thèse d'Université, Metz.
- MESSIAH A., 1958 "Mécanique quantique" Ed. Dunod, Paris.
- MORIARTY J.A., 1985 Phys. Rev. Lett. 55, 1502.
- NYBERG D.W. et BURGESS R.E., 1962 Can. J. Phys. 40, 1174.
- ORNSTEIN L.S. et ZERNIKE F., 1914 Proc. Akad. Sci. (Amsterdam) 17, 793.
- PASCAL P., 1958 "Nouveau Traité de Chimie Minerale" Ed. Masson et Cie.
- PATERNOSTO et SANTIBANES, 1937 Rev. Facultad Cienc. Quim. 14, 43.
- PELLETIER J.M. BORRELLY R. PERNOUX E., 1977 Phys. Stat. Sol. 39, 525.
- PERCUS J.K. et YEVICK G.J., 1958 Phys. Rev. 110, 1.
- PHILLIPS J.C. et KLEIMANN L., 1959 Phys. Rev. 116, 880.
- PUSKA M.J. et NIEMINEN R.M., 1983 Phys. Rev. 27, 6121.
- RIST A. ANCEY-MORET M.F. GATELLIER C. et RIBOUD V., 1974 Techn. Ing. M 1730, 53.
- ROBERTS R.B., 1981 Phil. Mag. 36, 91.
- ROBERTS R.B., 1981 Phil. Mag. b 43, 1125.
- ROLL A. et MOTZ H., 1957 Z. Metallkunde 48, 435 et 495.
- ROWDO C., 1981 Mémoire C.N.A.M., Metz.
- SEYDEL U. et FUCKE W., 1980 J. Phys. F Métal. Phys. 10, L 203.
- TAMAKI S., 1968 J. Soc. Phys. Jap. 25, 1596.
- TAMAKI S. et CUSACK N.E., 1972 Phys. Lett. 41A, 41.
- THIELE E., 1963 J. Chem. Phys. 39, 474.
- TOYODA T., KUME K., ISHIKAWA H. et ONODERA Y., 1977
.....J. Phys. F Mét. Phys. 7, 303.
- VALIANT J.C. et FABER T.E., 1974 Phil. Mag. 29, 571.
- WASEDA Y., JAIN A. et TAMAKI S., 1978 J. Phys. f: Mét. Phys. 8, 125.
- WASEDA Y. et CHEN H.S., 1978 Phys. Stat. Sol. b 87, 777.
- WASEDA Y., 1980 "The Structure of Non Crystalline Materials, Liquids and
.....Amorphous Solids" Mc Graw Hill, New-York.
- WERTHEIM M.S., 1963 Phys. Letters 10, 321.
- WORNER , 1951 Austr. J. Sci. Res. 4, 62.
- YATSENKO S.P. et GOLOVIN O.P., 1972 Physics Letters 10, 268.
- ZIMAN J.M., 1961 Phil. Mag. 6, 1013.
- ZIMAN J.M., 1964 Adv. Phys. 13, 89.