



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

6162563

S/M2 97/58  
970587

**UNIVERSITE DE METZ**

**INSTITUT DE PHYSIQUE-ÉLECTRONIQUE ET DE CHIMIE**

**THÈSE DE DOCTORAT**

*Spécialité:*

Génie Physique et Mécanique

*présentée par*

**ASSIA RHAZI**

*pour obtenir le grade de*

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ**

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES**

**PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE**

**D'ALLIAGES LIQUIDES A BASE D'INDIUM**

**ET DE MÉTAUX DE TRANSITION**

*Soutenue le lundi 30 juin 1997*

*devant le jury composé de:*

Pr. M. Certier	Président et examinateur	Université de Metz
Pr. A. Bouhdada	rapporteur	Université Hassan II. Maroc
Dr. A. Bruson	rapporteur	Université de Nancy
Pr. C. Regnault	examinateur	Université de Paris XII
Dr. J. Auchet	co-directeur de thèse	Université de Metz
Pr. J. G. Gasser	co-directeur de thèse	Université de Metz

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	49970705
Cote	S/M3 97/33
Loc	Magasin

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 420622 4

*à la mémoire de mon père*

*à ma mère*

*à mes soeurs*

*à mon frère Zouhaire*

*et à mes nièces et neveux*

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces de l'Université de Metz, dirigé par le Professeur J. G. Gasser.

J'exprime mes plus vifs remerciements au Professeur J. G. Gasser pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son équipe et pour m'avoir guidé dans mes recherches expérimentales et théoriques.

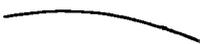
Je tiens à remercier Monsieur J. Auchet Maître de Conférence à l'Université de Metz et co-directeur de ce travail pour ses fructueuses discussions, son sens de l'ordre, ses conseils qu'il m'a prodigués dans le cadre de la rédaction de cette thèse et sa sympathie régulière.

Je voudrais de plus témoigner ma reconnaissance à Messieurs A. Bouhadada, professeur à l'Université Hassan II au Maroc et A. Bruson Maître de Conférence à l'Université de Nancy, pour le soin avec lequel ils ont analysé ce travail et accepté d'en être les rapporteurs.

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

Je tiens à remercier Monsieur J. C. Humbert, technicien du laboratoire de sa compétence et de sa patience pour régler les problèmes techniques et la réalisation des cellules. J'adresse mes plus vifs remerciements à Angela secrétaire du laboratoire pour sa serviabilité et sa gentillesse.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mes amis Karima, Lamia, Chafic et Rachid pour leur aide moral, leur gentillesse et leur serviabilité.



J'adresse mes remerciements à mes amis et collègues du laboratoire qui m'ont énormément aidé pour le bon déroulement de ce travail.

Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

# Table des Matières

<b>Introduction générale</b>	<b>4</b>
<b>1 Rappels théoriques: Propriétés de transport électronique dans le domaine métallique</b>	<b>7</b>
1.1 Introduction . . . . .	7
1.2 Résistivité et pouvoir thermoélectrique en régime de faible diffusion . . . . .	8
1.2.1 Equation de Boltzmann . . . . .	8
1.2.2 Conductivité électrique . . . . .	10
1.2.3 Temps de relaxation . . . . .	10
1.3 Expression de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu . . . . .	13
1.3.1 La résistivité électrique . . . . .	13
1.3.2 Pouvoir thermoélectrique absolu . . . . .	14
1.4 Structure . . . . .	15
1.4.1 Facteur de structure $a(q)$ et fonction de corrélation de paire $g(r)$ . . . . .	15

	2
1.4.2	Modèle des sphères dures et facteur de structure . . . . . 17
1.5	Matrice t et Déphasages . . . . . 18
1.5.1	Construction du potentiel de "muffin-tin" . . . . . 19
1.5.2	Energie de Fermi . . . . . 20
1.6	Extension aux alliages binaires . . . . . 24
<b>2</b>	<b>Techniques et dispositifs expérimentaux de mesure de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu des métaux liquides</b> . . . . . <b>25</b>
2.1	Introduction . . . . . 25
2.2	Principe de mesure de la résistivité . . . . . 26
2.2.1	Détermination de la constante de cellule . . . . . 27
2.3	Principe de mesure du pouvoir thermoélectrique . . . . . 28
2.3.1	Phénomènes thermoélectriques . . . . . 28
2.3.2	Pouvoir thermoélectrique absolu d'un matériau . . . . . 31
2.4	Dispositifs expérimentaux . . . . . 35
2.4.1	Etalonnage des thermocouples . . . . . 35
2.4.2	Cellule de mesure . . . . . 37
2.4.3	Le four . . . . . 41
2.4.4	Le dispositif vide-pression . . . . . 44
2.4.5	Préparation des échantillons . . . . . 44
2.4.6	Circuit de mesure . . . . . 46
2.5	Estimation de l'incertitude sur les mesures . . . . . 48
<b>3</b>	<b>Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu des corps purs In, Ni,</b>

<b>Y, à l'état liquide</b>	<b>52</b>
3.1 Introduction . . . . .	52
3.2 Calcul des déphasages des corps purs en fonction de l'énergie . . . . .	54
3.2.1 Indium . . . . .	54
3.2.2 Nickel . . . . .	55
3.2.3 Yttrium . . . . .	57
3.2.4 Détermination de l'énergie de Fermi . . . . .	57
3.3 Résultats expérimentaux: Résistivité électrique et P. T. A. de l'indium	58
3.3.1 Résistivité . . . . .	58
3.3.2 P T A . . . . .	59
3.4 Interprétation de la résistivité et du P. T. A. des corps purs . . . . .	61
3.4.1 Indium . . . . .	61
3.4.2 Nickel . . . . .	64
3.4.3 Yttrium . . . . .	69
<b>4 Propriétés de transport électronique des alliages Ni-In: Résultats expérimentaux et discussion</b>	<b>73</b>
4.1 Résistivité de l'alliage Ni-In . . . . .	73
4.2 P T A de l'alliage Ni-In . . . . .	77
4.3 Interprétation théorique . . . . .	79
4.3.1 Résistivité électrique et coefficient de température . . . . .	80
4.3.2 Le pouvoir thermoélectrique absolu et son coefficient de température	87
<b>5 Propriétés de transport électronique des alliages Y-In: Résultats</b>	

	4
<b>expérimentaux et discussion</b>	<b>94</b>
5.1 Résistivité électrique de l'alliage Y-In . . . . .	94
5.2 Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Y-In . . . . .	97
5.3 Interprétation théorique . . . . .	100
5.3.1 Résistivité électrique et coefficient de température . . . . .	100
5.4 Le P T A et son coefficient de température . . . . .	104
<b>6 Propriétés de transport électronique du ternaire In-Ni-Mn: Résultats</b>	
<b>expérimentaux et discussion</b>	<b>107</b>
6.1 Introduction . . . . .	107
6.2 Résistivité électrique . . . . .	108
6.3 Pouvoir thermoélectrique absolu . . . . .	111
6.4 Discussion . . . . .	114
<b>CONCLUSIONS</b>	<b>116</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>119</b>

# Introduction générale

Ce travail a été effectué dans le groupe des liquides métalliques du Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces. Il s'inscrit dans un thème de recherche consacré à l'étude des propriétés de transport électronique des métaux et alliages liquides à base de polyvalents et de métaux de transition.

Il est bien admis que la détermination théorique des propriétés de transport électronique telles la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique des métaux liquides peut être obtenue de manière satisfaisante grâce au formalisme de Ziman [1] pour les corps simples et de Faber-Ziman [2] pour les alliages. Cependant, cette théorie s'est révélée insuffisante pour les métaux de transition dont la structure électronique est différente de celle des métaux simples. Compte tenu de l'existence de niveaux  $d$  pour ces métaux il n'est plus possible d'appliquer le modèle des pseudopotentiels. Evans et al. [3] ont étendu la méthode de Faber-Ziman aux métaux de transition ( $MT$ ). Une telle méthode consiste à remplacer le pseudopotentiel  $V(q)$  dans la formule de résistivité par l'expression exacte de la matrice  $t$  calculée à partir des déphasages  $\eta_l$ .

De nombreuses études ont été consacrées aux mesures des propriétés de transport électronique des métaux normaux ou simples à l'état liquide, alors que peu de travaux ont été faits sur les alliages entre métaux de transition et métaux polyvalents à l'état liquide. Leurs points de fusion élevés, leurs réactivités chimiques qui conduisent à des difficultés expérimentales sont probablement la cause de cette absence de résultats expérimentaux. Tamaki [4] a fourni des mesures de résistivité et de  $P T A$  des alliages dilués de métaux polyvalents tels que Sn-MT et Sb-MT ( $MT = Fe; Ni; Mn$ ). Dans ce travail nous mesurons et étudions les propriétés de transport électronique de l'indium pur et de ses alliages avec les métaux de transition: nickel, yttrium et manganèse. L'étude des systèmes d'indium, alliés avec des métaux de transition Ni et Y de familles différentes vont nous permettre de connaître l'influence de la résonance liée aux états  $d$  dans les corps où la couche  $d$  est presque remplie comme le nickel et

les corps ne contenant qu'un seul électron d tel l'yttrium.

Dans le chapitre I, nous présentons les aspects théoriques des propriétés de transport électronique. Nous y exprimons la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu dans le formalisme développé par Ziman pour les métaux liquides et généralisé aux alliages par Faber et Ziman. Pour cela, nous définissons les différents termes intervenant dans ce modèle d'électrons presque libres. Le chapitre II est réservé à la description des techniques et dispositifs expérimentaux de mesure de résistivité et pouvoir thermoélectrique. Nous présentons et discutons dans le chapitre III nos résultats expérimentaux de résistivité et de pouvoir thermoélectrique concernant les corps purs. Dans les chapitres IV. V. VI nous présentons nos résultats expérimentaux pour les alliages In-Ni, In-Y et In-Ni-Mn respectivement. Nous discutons ces résultats en les comparant aux calculs effectués en utilisant le formalisme de Ziman utilisant la matrice  $t$  exprimée en fonction des déphasages.

**CHAPITRE 1**

**PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT**

**ÉLECTRONIQUE DANS**

**LE DOMAINE MÉTALLIQUE**

**ASPECTS THÉORIQUE**

# Chapitre 1

## Rappels théoriques: Propriétés de transport électronique dans le domaine métallique

### 1.1 Introduction

Les matériaux peuvent être classés selon leurs propriétés de transport électronique. Dans un métal liquide il règne un ordre atomique local. Les ions sont baignés par un gaz d'électrons libres. L'application de champs extérieurs tels qu'un champ électrique ou thermique permet de mesurer la résistivité électrique, la conductivité thermique et les effets croisés tels les effets thermoélectriques. Deux régimes de diffusion sont généralement observés:

\* le régime de faible diffusion avec un libre parcours moyen des électrons très supérieur à la distance entre deux atomes voisins. Dans ce cas le modèle des électrons presque libres de Ziman est applicable: on sépare les électrons de coeur fortement liés au noyau, des électrons de conduction, faiblement liés et qui sont responsables des propriétés

caractéristiques de l'état métallique. Les fonctions d'onde des électrons de conduction ont un comportement proche de celui d'ondes planes et la densité d'état  $n(E)$  est du type électrons libre:  $n_{e.l.}(E)$  est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie ( $n_{e.l.}(E) \propto (E)^{1/2}$ ). Dans ces conditions le phénomène de diffusion peut-être traité par la théorie des perturbations en utilisant le concept des pseudopotentiels. Cette théorie, développée par Ziman [1] et étendue aux alliages par Faber-Ziman [2] est bien adaptée pour des conducteurs métalliques liquides dont la résistivité électrique reste inférieure à  $100 \mu\Omega.cm$ .

★ le régime de forte diffusion où, le libre parcours moyen, déduit de la théorie des électrons libres, est inférieur ou à peu près égal à la distance interatomique: c'est le cas des métaux de transition et des semi-métaux. La densité d'états au niveau de Fermi  $n(E_F)$  s'éloigne de celle du modèle des électrons libres. Il y a très souvent apparition d'un "pseudogap" dans la densité d'état, qui est décrit par le paramètre

$$\gamma = \frac{n(E_F)}{n_{e.l.}(E_F)} \quad (1.1)$$

Dans ces conditions, le phénomène ne peut plus être traité en perturbation. Les propriétés de transport électronique de ces systèmes sont bien décrites par le formalisme de la matrice  $t$ , employé par Evans et al. [3] pour les corps purs et étendu aux alliages par Dreirach et al. [5]. C'est ce formalisme que nous avons utilisé pour interpréter nos résultats.

## 1.2 Résistivité et pouvoir thermoélectrique en régime de faible diffusion

### 1.2.1 Equation de Boltzmann

Les propriétés de transport électronique sont décrites à l'aide de la fonction de distribution  $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$  des électrons. Cette fonction doit vérifier l'équation de Boltz-

mann, discutée dans de nombreux ouvrages (Barnard [6], Smith [7], Ziman [8]), c'est pourquoi nous n'indiquerons ici que les étapes essentielles de la démonstration. L'équation de Boltzmann s'écrit;

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

où  $\vec{r}$  et  $\vec{k}$  sont respectivement la position et le vecteur d'onde des électrons, considérés comme des particules quasi classiques.  $\nabla$  représente le gradient par rapport aux composantes de  $\vec{k}$  et de  $\vec{r}$ . Le deuxième membre traduit la variation de la fonction de distribution  $f$ , due aux collisions. Quand on supprime les perturbations extérieures, ce sont ces collisions qui ramènent le système à l'équilibre, et  $f$  prend alors la forme de la fonction de distribution de Fermi-Dirac  $f_0$ :

$$f_0(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu_c}{k_B T}\right) + 1} \quad (1.3)$$

le deuxième membre de l'équation (1.2) devient  $\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} = 0$ .

L'équation de Boltzmann est difficile à résoudre car elle fait intervenir à la fois des dérivées de la fonction inconnue  $f$  et des intégrales de  $f$ . En théorie des perturbations on simplifie sa résolution en ne gardant que les termes non nuls d'ordre le plus bas dans le premier membre et en introduisant un temps de relaxation moyen dans le deuxième membre. Ce qui conduit à:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} = - \frac{f - f^0}{\tau_k} = - \frac{g_k}{\tau_k} \quad (1.4)$$

En injectant les équations (1.3) et (1.4) dans (1.2) on obtient l'équation de Boltzmann linéarisée.

$$\left( - \frac{\partial f}{\partial E} \right) \vec{v} \left[ - \frac{E - \mu_c}{T} \nabla_{\vec{r}} T + e \left( \vec{\varepsilon} - \frac{\nabla_{\vec{r}} \mu_c}{e} \right) \right] = \frac{g_K}{\tau_K} \quad (1.5)$$

où  $\mu_c$  est le potentiel chimique,  $\vec{\varepsilon}$  est le champ électrique extérieur appliqué.

### 1.2.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique est calculée à température et à potentiel électrochimique constants. Après un certain nombre de calcul que l'on peut retrouver dans des ouvrages classiques (Barnard [6], Ziman [8]). On obtient dans le cas d'un milieu isotrope l'expression suivante de la conductivité électrique:

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^2\hbar} \int_{S_F} \tau \cdot v \cdot ds \quad (1.6)$$

Dans l'hypothèse des électrons libres, on a:

$$\sigma = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \lambda \cdot A_F \quad (1.7)$$

où  $\lambda = v_F \tau_k k_F$  est le libre parcours moyen des électrons au niveau de Fermi,  $\tau_k$  est le temps de relaxation et  $A_F$  est l'aire de la surface de Fermi égale à  $4\pi k_F^2$ . On obtient la forme bien connue de la conductivité électrique:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_k}{m} \quad (1.8)$$

où  $n$  est le nombre d'électrons par unité de volume:  $n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$

La résistivité  $\rho$  s'écrit en fonction du temps de relaxation  $\tau$  et de la densité des porteurs de charge  $n$

$$\rho = \frac{m}{ne^2} \frac{1}{\tau_k} \quad (1.9)$$

Le pouvoir thermoélectrique  $S(E)$  est défini à partir de la dérivée de la conductivité électrique prise à l'énergie de Fermi  $\sigma(E)$ :

$$S(E) = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \left\{ \frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right\}_{E_F} \quad (1.10)$$

### 1.2.3 Temps de relaxation

Pour calculer la conductivité (1.8), il faut évaluer le temps de relaxation au niveau de Fermi. Son introduction est basée essentiellement sur deux hypothèses:

- On considère que les collisions sont élastiques ce qui signifie que lors du processus de collision l'énergie reste constante:  $E(k) = E(k')$ . Seule la direction du vecteur d'onde est modifiée:  $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$  et la diffusion est décrite par le vecteur:  $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$

- On est en régime stationnaire, on a  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ . Si la température est constante, le gradient de  $f$  est nul et l'équation (1.2) devient:

$$\vec{k} \cdot \vec{\nabla}_k f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \quad (1.11)$$

le terme  $\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll}$  est exprimé en fonction de la probabilité de diffusion par unité de temps  $P(k, k')$  de l'état  $|k\rangle$  vers l'état  $|k'\rangle$ . La variation de  $\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)$  résulte de la différence entre toutes ces transitions de  $|k\rangle$  vers  $|k'\rangle$  et de  $|k'\rangle$  vers  $|k\rangle$ . Ces transitions sont pondérées par la probabilité d'occupation de l'état de départ  $f_k$  et la probabilité  $(1 - f_k)$  pour que l'état d'arrivée soit vacant et inversement. Par conséquent on peut écrire:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} = (1 - f_k) \int f_{k'} P_{kk'} ds' - f_k \int (1 - f_{k'}) P_{kk'} d^3k' \quad (1.12)$$

Le premier terme du second membre représente le nombre d'électrons arrivant à l'état  $|k'\rangle$  par unité de volume de l'espace des phases à la suite d'une collision. Le second terme concerne le nombre d'électrons qui partent de l'état  $|k'\rangle$  à la suite d'une collision. On considère que les collisions sont élastiques, les probabilités de transition directe  $P_{kk'}$  et inverse  $P_{k'k}$  sont égales. On peut exprimer cette expression en fonction de la probabilité de diffusion de  $k$  en  $k'$  faisant un angle  $\theta$  entre ces deux vecteurs d'onde. Grâce à (1.4) obtient:

$$\frac{1}{\tau_k} = 2\pi \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} P(\theta) (1 - \cos \theta) k'^2 \sin \theta d\theta \quad (1.13)$$

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

$$P_{kk'} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \vec{k} + \vec{q} | V | \vec{k} \rangle \right|^2 n(E') \quad (1.14)$$

où  $n(E')$  est la densité d'état finale et  $\langle \vec{k} + \vec{q} | V | \vec{k} \rangle$  l'élément de matrice de transition du potentiel de diffusion. On a:

$$n(E') = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{ds'}{\left| \nabla_{\vec{k}'} E' \right|} \quad (1.15)$$

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

$$n(E') = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{m}{\hbar^2 k_F} ds' \quad (1.16)$$

On convertit en coordonnées sphériques  $ds' = k_F^2 \sin\theta d\theta d\varphi$  et on intègre sur  $\varphi$ .

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{k_F m \Omega}{2\pi\hbar^3} \int_0^1 \left| \langle \vec{k} + \vec{q} | V | \vec{k} \rangle \right|^2 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (1.17)$$

Dans l'expression (1.14) la probabilité de transition par unité de temps pour qu'un électron passe sous l'influence d'un potentiel perturbateur  $V(r)$ , d'un état  $|k\rangle$  à un état  $|k'\rangle$  est exprimée au premier ordre. L'élément de matrice du potentiel responsable de la diffusion est alors:

$$\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} V(r) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3r \quad (1.18)$$

En décomposant le potentiel d'interaction  $V(r)$  en une somme de potentiels locaux identiques centrés sur les ions  $R_j$ :

$$V(r) = \sum_j v(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (1.19)$$

et l'élément de matrice devient:

$$\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \int e^{-i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} v(r) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3r \quad (1.20)$$

L'intégrale est prise sur tout le volume  $\Omega$  contenant  $N$  ions. Il vient:

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | V | \vec{k} \rangle = \left[ \frac{1}{N} \sum_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \right] \frac{N}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} v(r) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3r \quad (1.21)$$

$$\text{posons } a(q) = \frac{1}{N} \left| \sum_j e^{-i \vec{q} \cdot \vec{R}_j} \right|^2 \text{ et } v(q) = \frac{N}{\Omega} \int e^{-i \left( \vec{k} + \vec{q} \right) \cdot \vec{r}} v(r) e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}} d^3r$$

$v(q)$  est le facteur de forme indépendant de la position individuelle des ions. C'est la transformée de Fourier du potentiel dû à un ion.  $a(q)$  est le facteur de structure qui ne dépend que de la position des ions.

Dans l'expression du temps de relaxation apparaît le carré de l'élément de matrice que l'on peut séparer en deux termes:

$$\left| \langle \vec{k} + \vec{q} | V | \vec{k} \rangle \right|^2 = \frac{1}{N} a(q) |v(q)|^2 \quad (1.22)$$

Dans cette relation  $v$  est le potentiel perturbateur responsable de la diffusion, et  $a(q)$  est le facteur de structure.

En injectant (1.21) dans l'expression du temps de relaxation, on obtient:

$$\frac{1}{\tau k} = \frac{k_F m \Omega}{2\pi \hbar^3 N} \int_0^1 a(q) |v(q)|^2 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (1.23)$$

Le temps de relaxation peut être défini dans le cadre de la théorie des collisions, on l'exprime également grâce au formalisme de la matrice  $t$ , celle-ci est calculée à partir des déphasages causés par le potentiel.

## 1.3 Expression de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu

### 1.3.1 La résistivité électrique

En 1967 Ziman a montré que l'on pouvait aussi exprimer la probabilité de diffusion  $P(\theta)$  de l'expression (1.14) de la manière suivante:

$$P(\theta) \propto |\langle k' | T | k \rangle|^2 n(E') \quad (1.24)$$

Le terme  $\langle k' | T | k \rangle$  appelé matrice T représente la probabilité de transition d'un état  $|k\rangle$  vers un état  $|k'\rangle$ . Il s'exprime par:

$$T = U + UG_0U + UG_0UG_0U + \dots \quad (1.25)$$

où  $G_0$  est la fonction de Green des électrons libres et  $U$  est le potentiel total de diffusion. Beeby et Edwards [9] donnent le développement de la matrice T en fonction de  $t_i$  qui représente la matrice de diffusion d'un seul site diffusant  $i$ .

$$T = \sum_i t_i + \sum_{i \neq j} t_i G_0 t_j + \sum_{i \neq j \neq l} t_i G_0 t_j G_0 t_l + \dots \quad (1.26)$$

La matrice T donne maintenant la probabilité de transition d'un électron d'un état  $|k\rangle$  vers un état  $|k'\rangle$ . Dreirach et al. [5] se sont arrêtés au premier terme du développement de la matrice T. Après normalisation par le volume atomique  $\Omega_0$ :

$$t(k, k') = \frac{-2\pi\hbar^3}{m\sqrt{2mE}\Omega_0} \sum_l (2l+1) \sin \eta_l(E) \cdot \exp i\eta_l(E) \cdot P_l(\cos \theta) \quad (1.27)$$

où les  $\eta_l$  représentent les déphasages à l'énergie  $E$  tandis que les  $P_l$  sont les polynômes de Legendre. On peut alors exprimer  $\rho$  en fonction de  $t$  par:

$$\rho = \frac{3\pi\Omega_0}{e^2\hbar v_F^2} \int_0^1 a(q) |t(k, k')|^2 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)^4 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 \quad (1.28)$$

la vitesse des électrons au niveau de Fermi est donné par:  $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$  et le vecteur

d'onde de Fermi est:  $k_F^3 = \frac{3\pi^2 Z}{\Omega_0}$ .

### 1.3.2 Pouvoir thermoélectrique absolu

Le pouvoir thermoélectrique absolu est une fonction dérivée de la résistivité électrique. Il est souvent exprimé en fonction du paramètre thermoélectrique  $\chi$  par la relation suivante:

$$S = -\frac{\pi^2 k_B T}{3 |e| E_F} \chi \quad (1.29)$$

Le paramètre  $\chi$ , sans dimension est définie par:  $\chi = 3 - 2\alpha - \frac{1}{2}\beta$

$$\text{avec: } \alpha = \frac{t^2(E_F, q) a(q)}{\left[ \int_0^1 4a(q) t^2(E_F, q) \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \right]}$$

$$\beta = \frac{2k_F \int_0^1 a(2k_F) t(E_F, q) \left(\frac{\partial^2 t(q)}{\partial k}\right) \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)}{\left[ \int_0^1 a(q) [t(E_F, q)]^2 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \right]}$$

Le terme "3" correspond à des électrons libres,  $\alpha$  provient de la variation de la limite supérieure d'intégration, et  $\beta$  est le terme de dépendance en énergie. Ce terme est très difficile à calculer pour les alliages, et la plupart des auteurs prennent ce terme égal à zéro. Dans ce travail, nous utilisons l'expression complète du pouvoir thermoélectrique  $\chi = 3 - 2\alpha - \frac{1}{2}\beta$ , en dérivant directement la résistivité par rapport à l'énergie de Fermi. Nous exposerons par la suite l'influence de  $\beta$  sur les résultats.

## 1.4 Structure

### 1.4.1 Facteur de structure $a(q)$ et fonction de corrélation de paire $g(r)$

Le facteur de structure  $a(q)$  d'un métal liquide caractérise la position des atomes les uns par rapport aux autres. Il peut être obtenu expérimentalement par mesure de diffraction de rayons X, de neutrons ou d'électrons. Pour un corps pur de N atomes le facteur de structure est déduit de l'intensité diffusée  $I(\theta)$  et du facteur de diffusion  $f$  des atomes constituant le liquide.

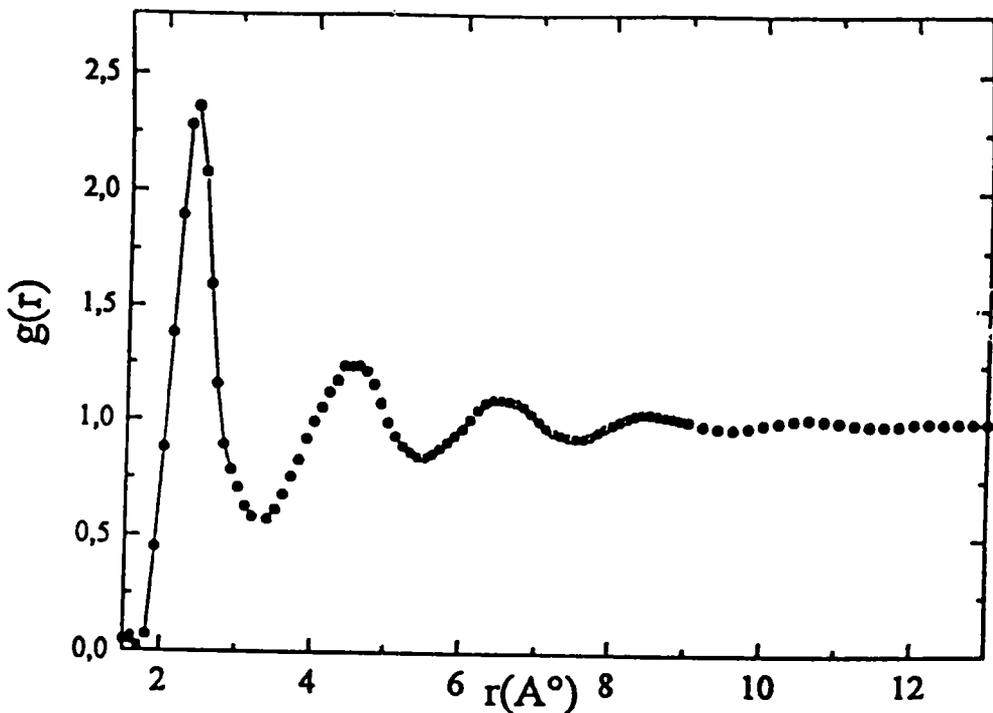
$$a(q) = \frac{I(\theta)}{Nf^2} = 1 + \int_0^\infty (\rho(r) - \rho_0) 4\pi r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (1.30)$$

On définit la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  comme le quotient de la densité atomique  $\rho(r)$ , à la distance  $r$  d'un atome quelconque considéré comme origine, par la densité moyenne  $\rho_0$  du liquide.

Soit:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \text{ et } \rho_0 = \frac{N}{\Omega_0} \quad (1.31)$$

L'ordre local, caractéristique du liquide est généralement décrit à l'aide de la fonction de distribution radiale ou fonction de corrélation de paire  $g(r)$ . Elle représente la probabilité, par unité de volume, de trouver un atome à une distance  $r$  de l'atome pris comme origine. Lorsque  $g(r)$  tend vers 1, le milieu peut être considéré comme totalement désordonné. C'est le cas limite des liquides métalliques quand  $r$  devient grand (pas d'ordre à longue distance). L'écart de  $g(r)$  par rapport à l'unité décrit l'ordre local autour d'un atome. Dans le cas d'un liquide monoatomique,  $g(r)$  oscille autour de la valeur 1 (figure F1.1). La position du premier pic correspond à la distance entre les plus proche voisins.



**Figure F1. 1: Fonction de corrélation de paire du nickel liquide d'après Waseda [10]**

### 1.4.2 Modèle des sphères dures et facteur de structure

Le facteur de structure peut aussi être calculé. Le modèle le plus simple est le modèle de sphères dures. Dans ce modèle, les ions sont considérés comme des sphères de rayon  $\sigma$  et aucune interpénétration des atomes n'est permise (potentiel répulsif infini en  $r = \sigma$ ). Dans un modèle compact on observe à la distance  $r = \sigma$  d'un atome arbitrairement choisi comme origine, une accumulation de sphères. La fonction  $g(r)$  passe par un maximum très net comme le montre la figure F1. 2. Le remplissage de l'espace à des distances de plus en plus grandes conduit à une série de maxima et de minima successifs oscillant autour de l'unité. Les structures des métaux liquides purs et de leurs alliages ont été étudiées du point de vue théorique en se basant sur le modèle de sphères dures. Dans ce modèle, le facteur de structure, peut être déterminé à partir de l'équation de Percus-Yevick [11]. Les expressions ont été établies par Ashcroft et Lekner [12] pour les systèmes à un composant et par Ashcroft et Langreth [13] ou par Enderby et North [14] pour un mélange binaire de

sphères dures.

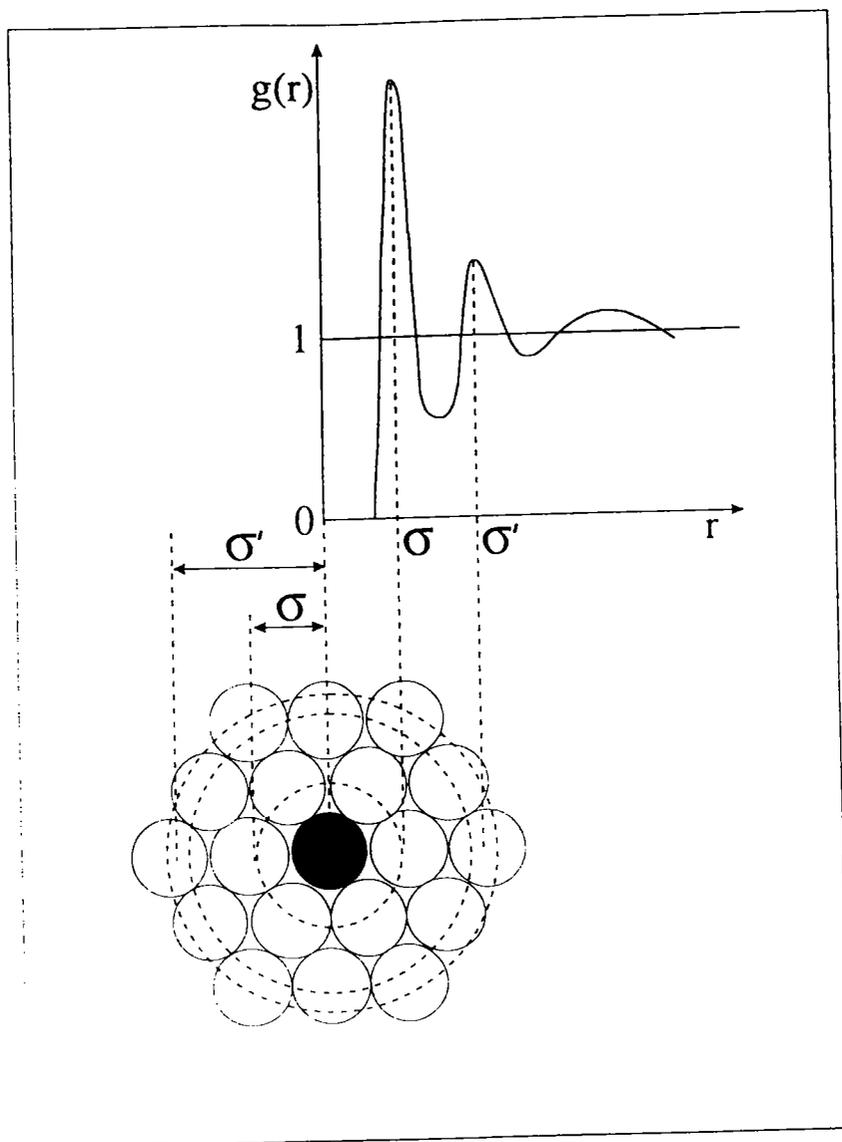


Figure F 1. 2: Fonction de distribution radiale d'un système liquide de sphères dures.

## 1.5 Matrice $t$ et Déphasages

Pour construire la matrice  $t$  définie au paragraphe (1.3.1), il est nécessaire d'obtenir les déphasages. Ceux ci sont calculés à partir d'un potentiel électron-ion de type

muffin-tin sans recouvrement et constant dans la région interstitielle.

### 1.5.1 Construction du potentiel de "muffin-tin"

Le potentiel de "muffin-tin" est construit à partir des potentiels atomiques. Mukhopadhyay et al. [15] ont adapté la méthode aux métaux liquides en tenant compte de la structure dans le liquide décrit par  $g(r)$ .

Le potentiel ressenti par un électron qui se déplace dans la sphère de rayon de "muffin-tin"  $R_{MT}$  se compose de deux termes:

1/ une attraction coulombienne du noyau, ajoutée à celle des noyaux des ions voisins:

$$V^c(r) = u_a^c(r) + \sum_i^{voisins} u_a^c(r)(r - R_i) \quad (1.32)$$

où  $u_a^c(r)$  est le potentiel coulombien de l'atome neutre, la sommation est faite sur les sites ( $R_i$ ).

2/ un potentiel d'échange, qui dans le cadre de l'approximation de Slater [16] s'exprime sous la forme

$$V_{ech}(r) = -3\alpha e^2 \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}(r) \quad (1.33)$$

où  $\alpha$  est le paramètre d'échange pris égal à 1 dans le cas de l'approximation de Slater et  $\rho(r)$  est la densité de charge totale donnée par la relation ci dessous.

$$\rho(r) = \rho_0(r) + \sum_i \rho_0(r - R_i) \quad (1.34)$$

Dans un cristal, la sommation  $\sum_i^{voisins}$  est faite sur tous les atomes répartis sur les sites à partir de l'origine,  $\rho_0(r)$  étant la densité de charge moyenne. Dans un métal liquide, l'ordre ne persiste que pour des petites valeurs de  $r$ . La densité de charge moyenne et le potentiel Coulombien sont calculés à partir de l'approche de Mukhopadhyay [15]. Dans le liquide, si nous considérons un atome fixe à l'origine, un autre atome peut se trouver à l'intérieur du volume élémentaire  $d^3R$  à une distance  $R$  avec une probabilité  $P(R) d^3R$  reliée à la fonction  $g(R)$  par la relation:

$$P(R) .d^3 R = \frac{4\pi R^2}{\Omega_0} g(R) dR \quad (1.35)$$

l'équation (1.32) devient:

$$V^c(r) = u_a^c(r) + \frac{1}{\Omega_0} \int u_a^c(r) (r - R) g(R) dR \quad (1.36)$$

par analogie avec l'équation (1.32), la densité de charge totale au point  $r$  à l'intérieur du métal liquide est:

$$\rho(r) = \rho_0(r) + \frac{1}{\Omega_0} \int_0^\infty \rho_0(r - R) g(R) dR \quad (1.37)$$

Dans le cadre de l'approximation de Slater, le potentiel total à une position  $r$  dans le métal liquide est donc de la forme

$$V(r) = V^c(r) - 3e^2 \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad (1.38)$$

et l'approximation de muffin-tin est:

$$V_{MT}(r) = \left\{ \begin{array}{l} V(r) \longrightarrow r < R_{MT} \\ V_0 \longrightarrow r > R_{MT} \end{array} \right\} \quad (1.39)$$

le potentiel construit est à symétrie sphérique sans recouvrement. Dans la région interstitielle il est pris constant et calculé à partir de la moyenne du potentiel entre sphères de rayon  $R_{MT}$  et  $R_{WS}$  (rayon de la sphère de Wigner-Seitz). Les déphasages  $\eta_l(E)$  sont déduites de ce potentiel par une résolution numérique de l'équation de Shrödinger radiale [17].

### 1.5.2 Energie de Fermi

La détermination des propriétés de transport électronique se fait à l'énergie de Fermi. il est donc nécessaire d'obtenir les déphasages à cette énergie. Plusieurs approches ont été utilisées pour calculer l'énergie de Fermi. Dreirach et al. [5] proposent le

calcul de l'énergie de Fermi à partir de l'énergie de fond de bande  $E_b$  calculée par rapport au muffin-tin zéro (figure F1. 3a). L'énergie de Fermi est à  $\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*}$  du fond de la bande.  $E_b$  est calculé suivant la procédure proposée par Ziman [18], et la masse effective  $m^*$  est déduite de calculs de structure de bande dans le solide. Les relations qui relient ces grandeurs sont:

$$E_F = E_b + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} \quad (1.40)$$

avec  $Z$  est le nombre d'électrons de valence.

$$Z = N(E_F) = N_0(E_F) + \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \eta_l(E_F) + N_{ms}(E_F) \quad (1.41)$$

Une deuxième approche a été développée par Esposito et al. [19] (fig. 1. 3b). Ces auteurs ont proposé une méthode plus logique tenant compte des électrons  $d$  de la bande de valence. Dans ces conditions la densité d'état n'est plus parabolique. Nous l'avons évaluée selon l'expression de Lloyd [20] appropriée aux systèmes de muffin-tin sans recouvrement  $N(E) = N_0(E) + \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \eta_l(E) + N_{ms}(E)$ . Dans cette relation,  $N_0(E)$  est la densité d'état intégrée des électrons libres ( $E$  est exprimé dans un repère lié au muffin tin zero). Le deuxième terme décrit les effets de la diffusion sur un seul site. Le troisième terme  $N_{ms}(E)$  représente les effets de diffusion multiples. L'énergie de Fermi est obtenue en remplissant la bande de conduction avec les  $Z$  électrons de valence

$$Z = N(E_F) = N_0(E_F) + \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \eta_l(E_F) + N_{ms}(E_F) \quad (1.42)$$

De là sont déduits les déphasages à  $E_F$ . Le "nombre effectif d'électrons de conduction"  $N_c$  est obtenu à partir de  $k_F = \frac{\sqrt{2m^* E_F}}{\hbar}$  et à partir de  $N_c = \frac{\Omega_0}{3\pi^2} k_F^3$ , correspondant à la bande d'électrons libre ayant la même densité d'état que la vraie bande. Le "nombre effectif d'électrons de conduction"  $N_c$  peut être fractionnaire, ce qui a été discuté par Delley et Beck [21]. Esposito suppose que  $E_b = 0$  et que  $m^*$  est égal à la masse de l'électron. La description de cette approche est représenté sur la figure F1. 3b.

Ces deux approches ont été utilisées et seront discutées dans l'interprétation de nos résultats expérimentaux exposés aux chapitres III, IV et V.



## 1.6 Extension aux alliages binaires

Dans le cas des alliages binaires d'espèces  $i$  et  $j$ , le facteur de structure est remplacé par les facteurs de structures partiels  $a_{ij}(q)$ . L'extension aux alliages de la formule de Ziman, donnant la résistivité des métaux purs, a été faite en supposant que la totalité des électrons de conduction de l'alliage participent au transport électronique. Le volume atomique de l'alliage et le nombre d'électrons de conduction  $N_c$  sont calculés sous forme de combinaison linéaire des valeurs des corps purs de chaque constituant.

$$\Omega_{moy} = c_1\Omega_{01} + c_2\Omega_{02} \quad (1.43)$$

$$N_c^{moy} = c_1N_{c1} + c_2N_{c2} \quad (1.44)$$

il est alors possible de déterminer l'énergie de Fermi de l'alliage par la relation

$$k_F^3 = \frac{3\pi^2 N_c^{moy}}{\Omega_{moy}} \text{ et } E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} \quad (1.45)$$

Par conséquent, que ce soit pour un métal liquide ou pour un alliage, la résistivité a toujours la même forme

$$\rho_{alliage} = \frac{3\pi^2 \Omega_0}{e^2 \hbar v_F^2} \int_0^1 |T_{alliage}|^2 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad (1.46)$$

avec

$$\begin{aligned} |T_{alliage}|^2 = & c_1 |t_1|^2 [1 - c_1 + c_1 a_{11}] + c_2 |t_2|^2 [1 - c_2 + c_2 a_{22}] \\ & + c_1 c_2 (t_1^* t_2 + t_1 t_2^*) [a_{12} - 1] \end{aligned} \quad (1.47)$$

ou  $t_1, t_2$  sont les matrices de diffusion de chacun des constituants,  $t_1^*, t_2^*$  sont les complexes conjugués et  $a_{ij}$  sont les facteurs de structure partiels de Faber-Ziman.

**CHAPITRE 2**

**TECHNIQUES ET DISPOSITIFS**

**EXPÉRIMENTAUX DE**

**MESURE DE LA RÉSISTIVITÉ**

**ET DU POUVOIR**

**THERMOÉLECTRIQUE**

**ABSOLU**

**DES MÉTAUX LIQUIDES**



# Chapitre 2

## Techniques et dispositifs expérimentaux de mesure de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu des métaux liquides

### 2.1 Introduction

La résistivité et le pouvoir thermoélectrique sont deux paramètres importants à connaître pour déterminer les propriétés de transport électronique d'un métal ou d'un alliage métallique. Ces deux grandeurs ne peuvent-être mesurées que si on parvient à résoudre un certain nombre de problèmes expérimentaux car

- 1/ les métaux liquides sont de bons conducteurs électriques et il convient donc

- d'employer une méthode appropriée aux mesures de faibles résistances électriques.
- 2/ à haute température se posent des problèmes liés au caractère réfractaire, à la résistance au choc thermique des matériaux et à la tension de vapeur des métaux.
- 3/ Les matériaux constitutifs des cellules, peuvent devenir conducteurs électriques à haute température. On obtient alors une résistance supplémentaire "en parallèle" avec l'alliage que l'on désire étudier.
- 4/ à haute température, les métaux étudiés et les électrodes sont très oxydables ou réactifs entre eux ou avec le creuset. Il est par conséquent nécessaire de travailler sous atmosphère contrôlée ou sous vide.

Dans ce chapitre nous décrivons le dispositif expérimental qui a permis de mesurer simultanément la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu (P T A). En effet cette mesure simultanée permet d'être assurée que les mesures ont été faites dans les mêmes conditions expérimentales et sur le même échantillon.

## 2.2 Principe de mesure de la résistivité

La mesure de la résistivité d'un métal ou d'un alliage métallique se fait selon deux techniques de mesure selon que l'on emploie ou non des électrodes. La comparaison entre les différentes techniques et méthodes de mesures "sans électrodes" a été effectuée dans la thèse d' Auchet [22]. Il a montré que malgré la facilité apparente de mise en oeuvre, les résultats expérimentaux obtenus avec la méthode sans électrodes sont entachés d'une importante erreur de mesure (en général supérieure à 3 %). Par contre les méthodes avec électrodes sont plus délicates à mettre au point en raison du problème du scellement des électrodes et de leur réactivité chimique, mais présentent l'avantage d'être beaucoup plus précises. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser un dispositif "avec électrodes". La méthode permet de déterminer la résistivité d'un échantillon liquide au moyen de la méthode volt-ampèremétrique classique à quatre fils. Le principe de mesure (figure F2. 1) consiste à faire passer un courant à travers

notre échantillon de résistance inconnue  $R_m$  ainsi qu'à travers une résistance étalon  $R_e$  placée en série. La tension est relevée aux bornes de la résistance inconnue et de la résistance étalon. Ensuite, le sens du courant est inversé pour éliminer les f.e.m parasites d'origine thermoélectrique et on recommence les mesures. On obtient la résistance de notre échantillon de métal liquide.

La résistance est reliée à la résistivité par

$$R = \int_0^l \rho \cdot \frac{dl}{s(l)} = \rho \int_0^l \frac{dl}{s(l)} = \rho \cdot c \quad (2.1)$$

$\rho$  est la résistivité (constante dans notre cas de figure),  $s(l)$  est la section (fonction de  $l$ ) de notre échantillon de longueur élémentaire  $dl$ . L'intégrale est une constante géométrique  $c$  appelée constante de cellule qui caractérise la géométrie de l'échantillon. Pour donner au métal liquide une forme géométrique, on le met dans un capillaire de très petite section dont on doit connaître la géométrie. Dans la pratique, celle-ci est obtenue par étalonnage à l'aide d'un métal liquide de résistivité connue. En pratique on utilise du mercure tri-distillé.

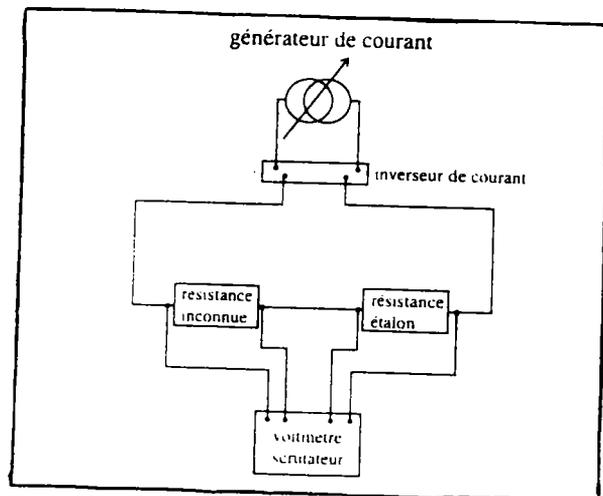


Figure F2. 1: Schéma de principe de la mesure de la résistivité.

### 2.2.1 Détermination de la constante de cellule

L'incertitude sur le diamètre intérieur du capillaire et sur la position des électrodes dans les réservoirs conduit à déterminer la constante de cellule  $c$  par une procédure

d'étalonnage dans un bain à température ambiante, avec du mercure tri-distillé dont la valeur de résistivité est donnée par:

Kreichgauer et Jaeger [23] entre 0 et 30 °C

$$\rho(T_c) \text{ Hg} = \rho_0 \left( 1 + 0.8862 \cdot 10^{-3} T_c + 1.107 \cdot 10^{-6} T_c^2 \right) \quad (2.2)$$

avec  $T_c$  en Celsius et  $\rho_0 = 94.0733 \mu\Omega.cm$  à 0 °C. La résistivité du mercure à 20 °C est en bon accord avec celle du National Bureau of Standards qui indique  $\rho_{20^\circ C} = 95.783 \mu\Omega.cm / ^\circ C$

Le mode opératoire est le suivant: le mercure est introduit sous vide dans le tube principal (voir § 2.4.2). En appliquant une pression d'argon il y a remplissage du tube indiqué par un contact électrique. Lors du remplissage du capillaire il peut y avoir des bulles de gaz, ce qui provoque un changement de géométrie du liquide. Dans ce cas on dégaze le mercure, puis on reprend les mesures jusqu'à ce qu'on retrouve une valeur constante de  $c$  par application de la pression d'argon.

Après étalonnage, le mercure doit être soigneusement éliminé. Ceci est obtenu par distillation sous vide, en plaçant la cellule dans une étuve pendant 24 heures environ.

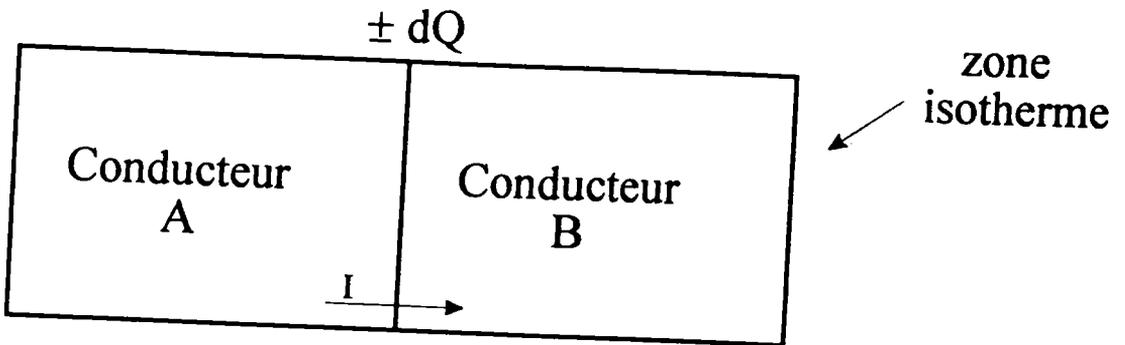
## 2.3 Principe de mesure du pouvoir thermoélectrique

### 2.3.1 Phénomènes thermoélectriques

L'effet thermoélectrique ou l'effet Seebeck est dû à la superposition de deux phénomènes "primaires": l'effet Peltier et l'effet Thomson.

#### Effet Peltier

En faisant circuler un courant d'intensité  $I$  (figure F2. 2) dans deux conducteurs soudés, on remarque une absorption ou un dégagement de chaleur (selon le sens de  $I$ )  $dQ$  qui est différent de l'effet Joule.



**Figure F2. 2**

on a la relation:

$$\frac{dQ}{dt} = I\pi_{AB}(T) \quad (2.3)$$

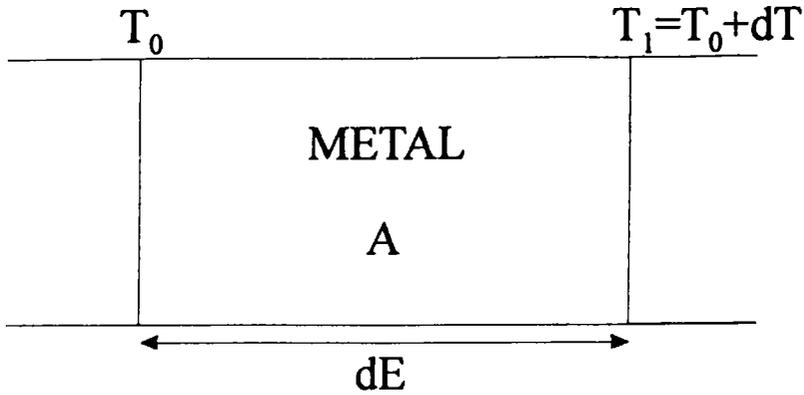
où  $\pi_{AB}$ , appelé coefficient de Peltier, a les dimensions d'une différence de potentiel. Il ne dépend que de la température et possède la propriété:

$$\pi_{AB}(T) = -\pi_{BA}(T) \quad (2.4)$$

### Effet Thomson

Lorsqu'un élément de conducteur A est soumis à un gradient thermique (figure F2. 3), il est le siège d'une f.e.m qui s'écrit:

$$dE = h_A(T) dT \quad (2.5)$$



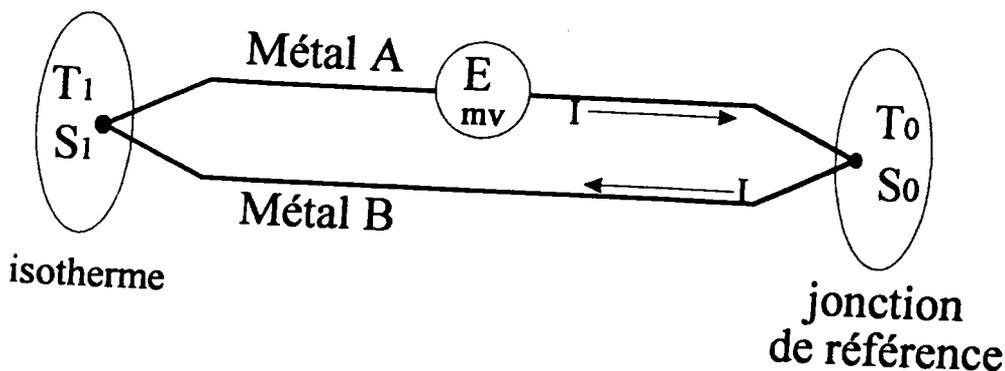
**Figure F2. 3**

où  $h_A(T)$  est le coefficient de Thomson du conducteur A en  $V/^\circ C$ . Cette valeur ne dépend que de la nature du conducteur et de la température

$$E_{T_1} - E_{T_0} = \int_{T_0}^{T_1} h_A(T) dT \quad (2.6)$$

### Effet Seebeck

L'effet Seebeck est la superposition des effets Peltier et Thomson. En effet un circuit fermé composé de deux conducteurs différents A et B (figure F2. 4) soudés par leurs extrémités ( $S_0$  et  $S_1$ ) est parcouru par un courant électrique si les soudures (ou jonctions) sont à des températures différentes ( $T_0$  et  $T_1$ ). Seebeck a montré que la d.d.p de contact entre deux conducteurs différents dépend non seulement de la nature de ces conducteurs mais également de la température. En l'occurrence l'effet Seebeck transforme de la chaleur en électricité.



**Figure F2. 4**

La tension délivrée, par le couple thermoélectrique AB est donnée par:

$$E_{AB} = \pi_{AB}(T_1) - \pi_{AB}(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} (h_A - h_B) dT \quad (2.7)$$

### 2.3.2 Pouvoir thermoélectrique absolu d'un matériau

#### Pouvoir thermoélectrique d'un couple AB

Le pouvoir thermoélectrique  $S_{AB}$  d'un couple de conducteurs homogènes A et B est la dérivée par rapport à la température de la f.e.m  $E_{AB}$  délivrée par ce couple.

$$S_{BA} = \frac{dE_{A/B}}{dT} \quad (2.8)$$

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

$$\frac{dE_{A/B}}{dT} > 0 \implies S_{BA} = S_A - S_B > 0 \quad (2.9)$$

où  $S_A$  et  $S_B$  sont les pouvoirs thermoélectriques absolus des corps A et B.

### Mesure du pouvoir thermoélectrique d'un métal liquide

La mesure du P T A. d'un métal nécessite la disposition d'un corps de référence à partir duquel on obtiendra le P T A. des autres corps. Les relations (2.6) et (2.7), nous permettent de savoir comment déterminer expérimentalement le P T A. des métaux et alliages liquides. La mesure est déterminée à partir du montage classique du thermocouple (figure F2. 5) où l'un des conducteurs est constitué par le métal liquide M à étudier et l'autre par le métal de référence dont le pouvoir thermoélectrique absolu est connu.

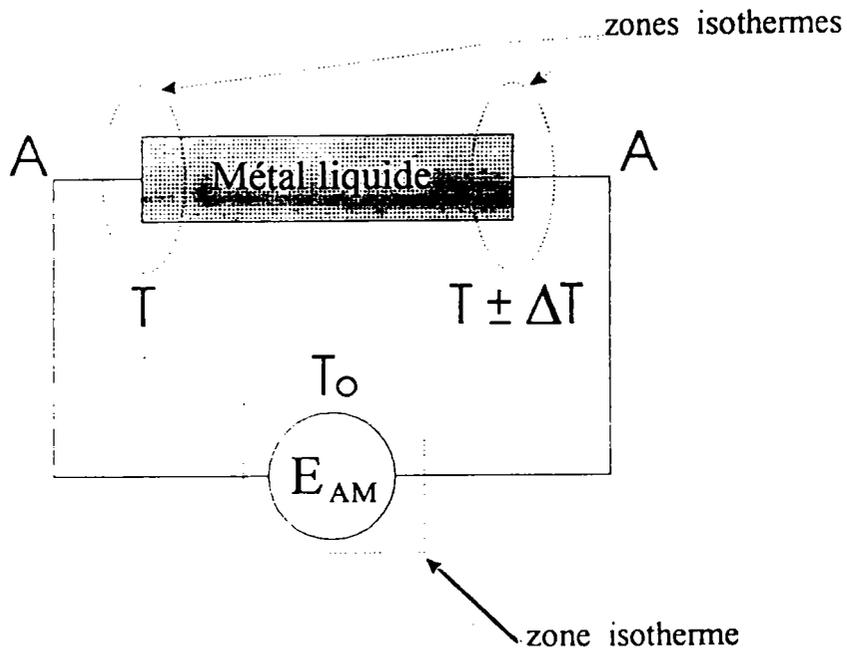


Figure F2. 5

Connaissant le pouvoir thermoélectrique du conducteur de référence A, on en déduit celui du métal à mesurer:

$$\int_T^{T+\Delta T} S_M \Delta T = \int_T^{T+\Delta T} S_A dT - E_{AM} \quad (2.10)$$

avec:

$$S_{MA} = S_A - S_M = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E_{A/M}}{\Delta T} \quad (2.11)$$

$$\text{où } \Delta E_{A/M} = [E_{A/M}]_T^{T+\Delta T}$$

Deux méthodes de détermination du pouvoir thermoélectrique sont utilisées suivant l'importance de la différence de température entre les jonctions.

**Méthode des grandes différences de températures "grands  $\Delta T$ "** Elle consiste à maintenir la jonction de référence à une température constante  $T$  et à faire varier la température de l'autre jonction sur un large domaine. Le pouvoir thermoélectrique est obtenu en dérivant la f.e.m de Seebeck par rapport à la température. Nous avons utilisé cette méthode pour étalonner les fils de thermocouple et déterminer le pouvoir thermoélectrique des couples.

**Méthode des petites différences de température "petits  $\Delta T$ "** Elle consiste à établir un faible gradient thermique. ( $\Delta T \sim 5^\circ C$ ) entre les deux jonctions. Cette méthode est la plus adaptée à la mesure du P T A des alliages métalliques liquides, car un gradient thermique trop important, peut modifier localement la composition du mélange. Le dispositif que nous avons utilisé, représenté sur la figure F2. 6, est basé sur cette méthode de détermination du P T A. Deux thermocouples formés des conducteurs A et B sont en contact électrique avec le métal liquide ( $M$ ), mesurant la température et la différence de température dans l'échantillon. Cette méthode a été utilisée pour la première fois à Metz par Bath et est décrite dans sa thèse de 3<sup>ème</sup> cycle [24] et dans sa thèse d'Etat [25]. A' et B' sont des fils de même nature que A et B, mais leurs caractéristiques thermoélectriques peuvent être légèrement différentes de celles des fils A et B.

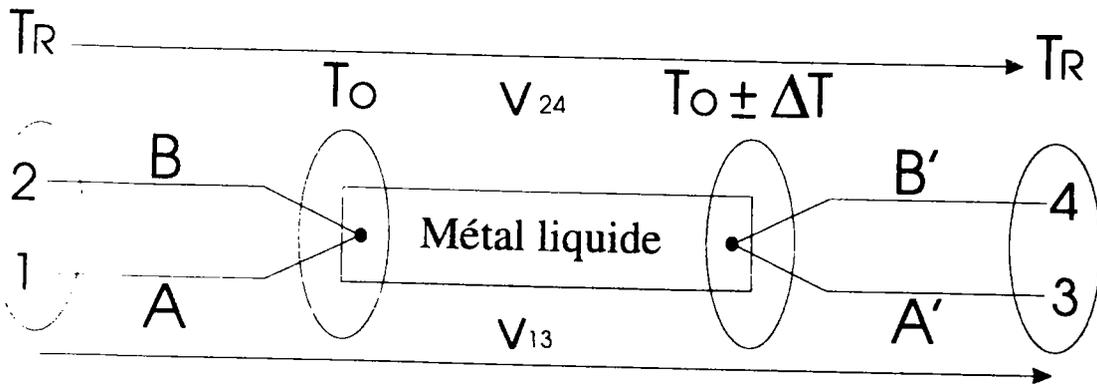


Figure F2. 6

Les circuits AMA' et BMB' donnent simultanément les f.e.m.  $V_{13}(T, \Delta T)$  et  $V_{24}(T, \Delta T)$ . En pratique on maintient la température  $T_0$  constante et on fait varier  $T_1$  de  $T_0 - \Delta T_1$  à  $T_0 + \Delta T_2$  en fonction du temps. 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  $V_{24}(t)$  en fonction de  $V_{13}(t)$  est une droite de pente P, indépendante des tensions parasites, supposées constantes en fonction du temps et de la température.

$$P = \frac{V_{24}(t_2) - V_{24}(t_1)}{V_{13}(t_2) - V_{13}(t_1)} = \frac{\Delta V_{24}}{\Delta V_{13}} \quad (2.12)$$

où  $V_{ij}(t_1)$  et  $V_{ij}(t_2)$  sont les f.e.m obtenues respectivement à l'instant  $t_1$  et  $t_2$ .

Le pouvoir thermoélectrique du métal liquide par rapport au conducteur de référence A s'écrit alors:

$$S_{MA} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{V_{13}}{V_{12} - V_{34}} S_{BA} \quad (2.13)$$

comme  $V_{12} - V_{34} = V_{13} - V_{24}$ , on obtient:

$$S_{MA} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{V_{13}}{V_{13} - V_{24}} \cdot S_{BA} \quad (2.14)$$

les mesures de  $V_{13}$  et  $V_{24}$  sont entâchées d'erreurs systématiques que l'on peut éliminer en se fixant plusieurs valeurs du gradient de température. On note en effet que lorsque  $\Delta T$  varie,  $V_{24}$  peut s'écrire approximativement comme une fonction linéaire de  $V_{13}$ :  $V_{24} = pV_{13} + C$ , où la constante C ne se modifie pratiquement pas au cours d'un cycle de mesure au voisinage d'une température donnée. La pente p se déduit des mesures de  $V_{13}$  et  $V_{24}$  pour deux valeurs différentes de  $\Delta T$ . elle est indépendante des f.e.m.

parasites qui s'éliminent par différence. On obtient:  $S_{MA} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{1-p} \cdot S_{BA}$

Le P T A du métal liquide à la température ( $T_m$ )

$$S_M(T_m) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{P-1} S_{BA}(T_m) + S_A(T_m) \quad (2.15)$$

Une autre méthode à été utilisée par Bath et Kleim [25]. Elle est illustrée sur la figure F2. 7. Les fils de référence en tungstène sont en contact avec le métal liquide et les

couples A/W et A/W' pour la mesure de la température sont isolés électriquement du métal liquide. Le pouvoir thermoélectrique absolu est donné par la relation suivante:

$$S_M(T_m) = \frac{S_{WA}(T_m)}{P} + S_W(T_m) \quad (2.16)$$

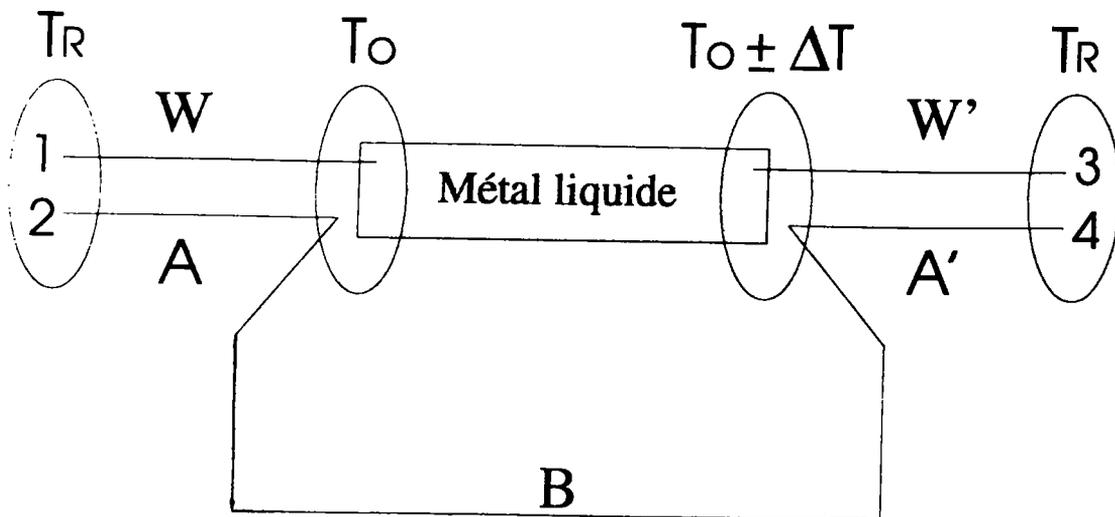


Figure F2. 7

## 2.4 Dispositifs expérimentaux

### 2.4.1 Etalonnage des thermocouples

Nous avons choisi les thermocouples de W/WRe<sub>26</sub> pour mesurer le P T A des métaux liquides. choix que nous expliquerons au §2.4.2. Il est nécessaire de faire un étalonnage préliminaire est de déterminer à la fois le pouvoir thermoélectrique du couple W/WRe<sub>26</sub> et le pouvoir thermoélectrique absolu du tungstène, mesuré par rapport à un fil de platine de référence. Le pouvoir thermoélectrique des couples est obtenu par la méthode des grands  $\Delta T$ . Dans notre étude nous avons pris comme référence le pouvoir thermoélectrique absolu du platine donné par Roberts [26]. La température est obtenue à l'aide du couple Nicrosil / Nisil (*Nic / Nis*). Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure F2. 8. Il comporte une jonction chaude où les fils sont isolés dans une perle en alumine. L'ensemble est disposé dans un tube étanche

vertical en acier réfractaire. Le tube laboratoire est plongé dans un four, en positionnant la soudure chaude en regard du profil thermique. A l'extérieur du four, les fils sont gainés et isolés électriquement. Les extrémités froides des thermocouples sont fixées à un domino plongé dans un vase isotherme maintenu à une température constante de  $0^{\circ}\text{C}$ . La jonction froide est reliée à un voltmètre par l'intermédiaire des fils de cuivre reliés à un commutateur. Sur la figure F2. 9 est représenté le P T A du fil de tungstène que nous avons obtenu par notre étalonnage par rapport au platine. On a également représenté celui fournie par Roberts [26], déterminé à partir de la mesure des coefficients de Thomson. Nos valeurs sont en bon accord avec les valeurs de Roberts jusqu' à  $900^{\circ}\text{C}$ , mais au delà nous nous en écartons et cet écart croît avec la température sans toutefois excéder  $1\ \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ .

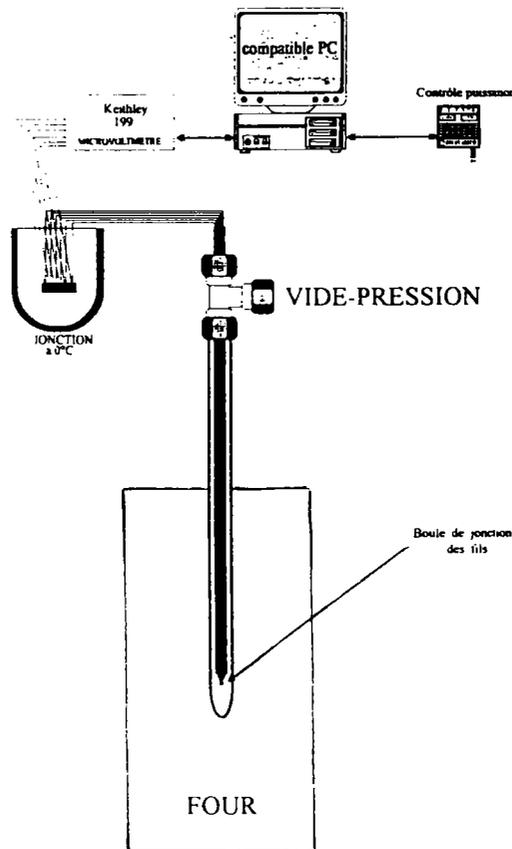


Figure F2. 8: Cellule d'étalonnage

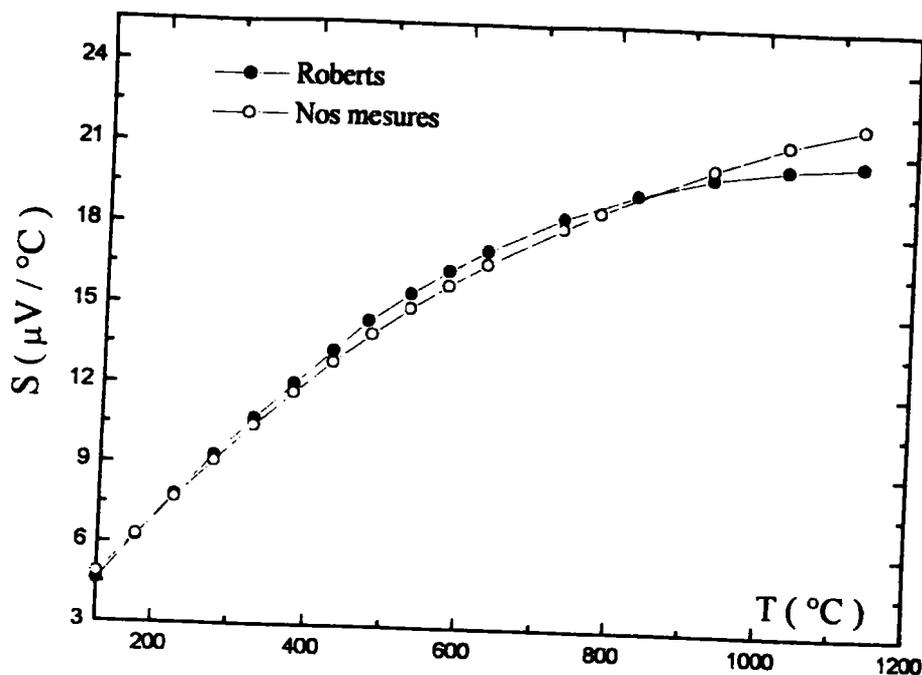


Figure F2. 9: Etalonnage du tungstène comparé aux valeurs de Roberts

## 2.4.2 Cellule de mesure

Notre cellule de mesure (figure F2. 10) a été construite à partir d'une cellule classique de résistivité décrite par Gasser [27] qui moyennant quelques adaptations nous a permis de mesurer simultanément le pouvoir thermoélectrique et la résistivité de l'échantillon liquide. L'interêt d'une telle cellule outre de diminuer le coût de chaque essai, est de pouvoir effectuer les mesures de P T A et de résistivité sur un même alliage et dans les mêmes conditions expérimentales.

Sur les figures F2. 10 et F2. 11, nous avons présenté le dispositif avant et après la fusion du métal. La cellule comporte un réservoir principal de diamètre externe 15 mm et de hauteur 70 mm, surmonté d'un tube en silice de diamètre 10 mm sortant du four. Celui-ci permet de faire le vide ou d'appliquer une pression de gaz inerte et de rajouter du métal pour élaborer l'alliage. Ce réservoir principal est relié à un capillaire (de diamètre interne 1 mm) et à un réservoir secondaire plus petit de diamètre interne 5 mm et de de hauteur d'environ 10 mm. Les électrodes en tungstène

et tungstène avec 26 % de rhénium, pénètrent dans chaque réservoir, et forment le couple thermoélectrique non standard W/WRe<sub>26</sub>. L'utilisation d'un tel couple s'est imposée pour son bon comportement dans toute la gamme de température car il présente peu de dérive au cours du temps et peut être mis en contact avec de nombreux alliages liquides. L'étanchéité à l'extérieur du four est obtenue au moyen d'une résine époxy (araldite) conservant ses qualités jusqu'à 200 °C.

La mesure du P T A dépend du choix de la méthode des gradients thermiques (petits ou grands  $\Delta T$ ), du nombre de conducteurs utilisés et de leur disposition par rapport à l'échantillon liquide. Pour mesurer le P T A d'un métal liquide on a besoin:

- d'un fil de référence A dont le P T A est connu.
- de l'application d'un gradient thermique  $\Delta T$  variable entre ses jonctions. Celui-ci est obtenu à l'aide d'un élément chauffant auxiliaire du type "thermocoax" enroulé autour du réservoir secondaire. L'ensemble (petit réservoir et "thermocoax") est isolé thermiquement du four par de la laine de kerlane, ce qui a pour effet de ne pas perturber la température de l'autre jonction lors de la création du gradient de température.
- la mesure de la f.e.m de Seebeck E (A/M).

Dans le processus expérimental on introduit des grains des métaux étudiés dans le grand réservoir (fig. 2.10). Le métal est soigneusement dégazé par application d'un vide primaire tout en chauffant les métaux. Les deux métaux fondent; ou l'un fond et l'autre se dissout dans le premier si le point de fusion du second est trop élevé. L'application d'une pression d'argon remplit le capillaire (fig. 2.11). Il peut arriver que la composition ne soit pas homogène. Des applications successives du vide et de la pression permettent de vider le capillaire, de le remplir à nouveau et de mélanger le liquide par brassage mécanique. Lorsque la résistivité ne se modifie plus suite à ce type d'opération, on peut considérer que le mélange est homogène.

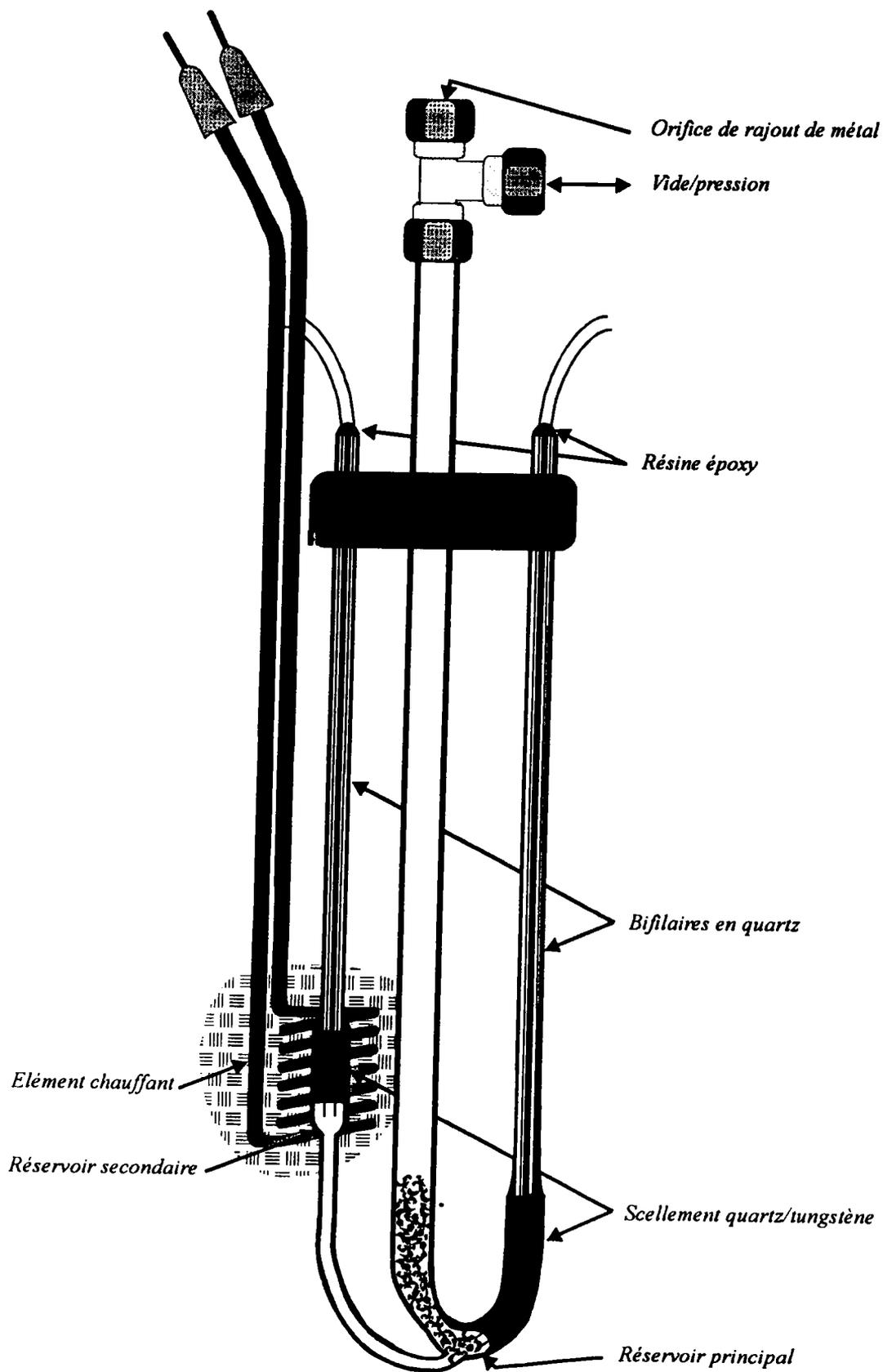


Figure F2. 10: Cellule de résistivité et de P T A avant fusion.

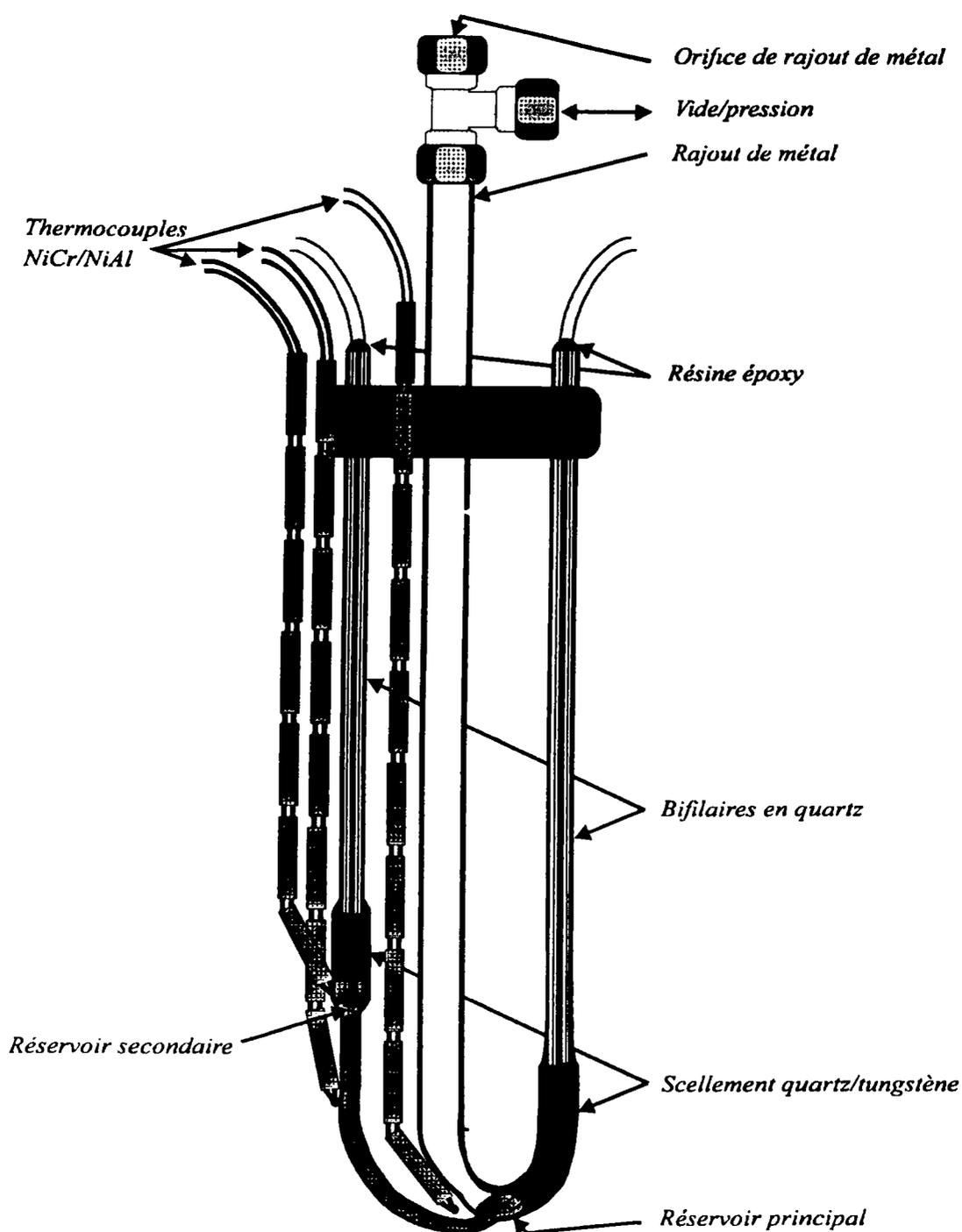


Figure F2. 11: Cellule de résistivité et de P T A après fusion.

### 2.4.3 Le four

La fusion des métaux est effectuée dans un four fabriqué et conçu au laboratoire. Les schémas du four et de son dispositif d'alimentation sont représentés sur les figures F2. 12 et F2. 13. Le four est composé d'un élément chauffant en "kanthal A1" bobiné sur toute la longueur d'un tube en sillimanite de un mètre de longueur environ. L'ensemble est placé au centre d'un bâti cylindrique en acier inoxydable et entre le bâti et le tube chauffant est introduit de la vermiculite.

La température du four est commandée par un régulateur PID à programme qui gère la puissance disponible fournie aux éléments chauffants par l'intermédiaire de relais statiques. Un soin tout particulier a été apporté à la sécurité électrique (disjoncteur différentiel, fusibles, terre..... ).

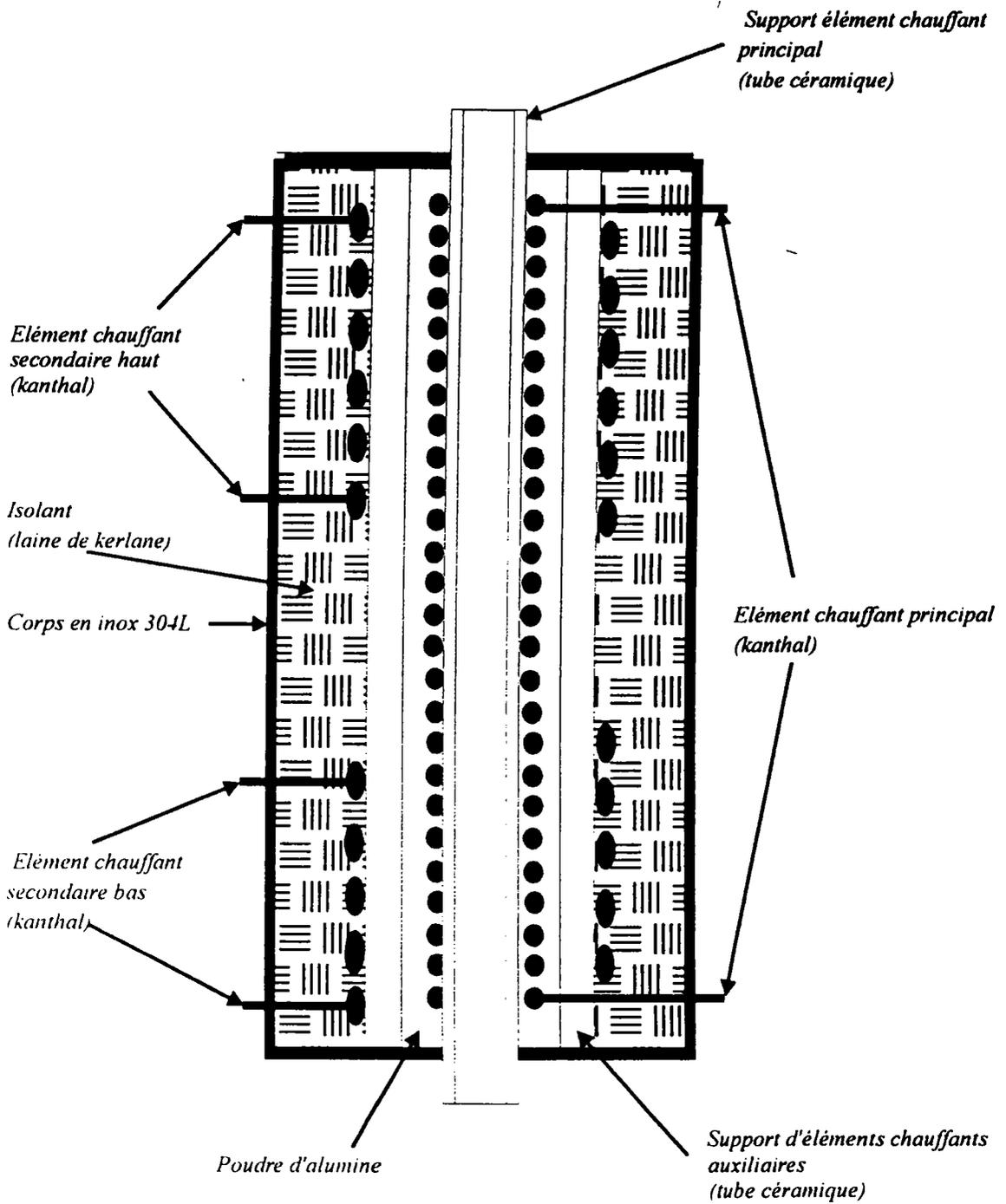


Figure F2. 12: Schéma du four.

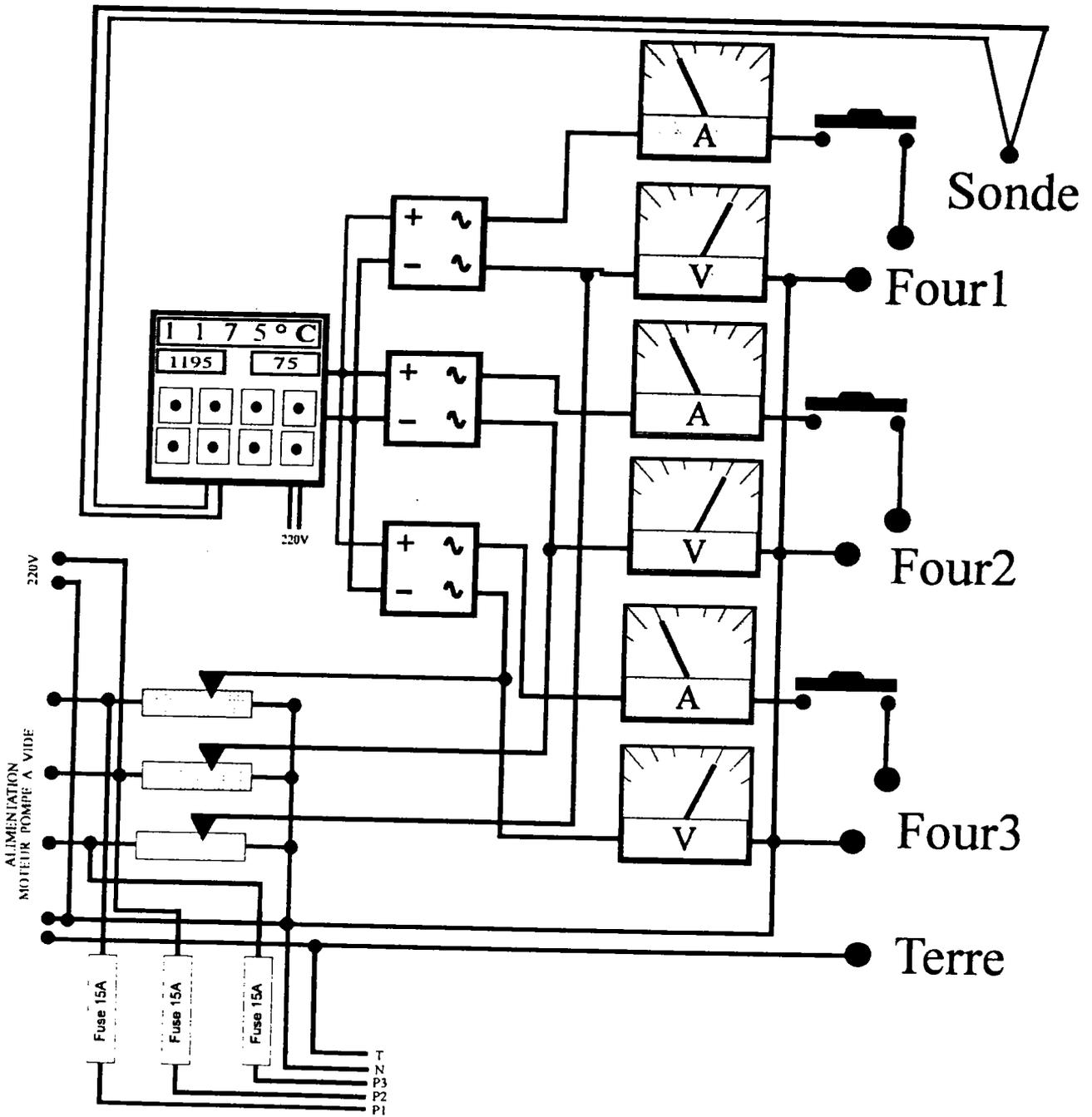


Figure F2. 13: Dispositif permettant la chauffe du four.

### 2.4.4 Le dispositif vide-pression

Le schéma d'ensemble du dispositif est représenté sur la figure F2. 14. Une pompe primaire permet d'amorcer une pompe secondaire pour obtenir un bon vide afin d'éviter l'oxydation des métaux et des électrodes. Le montage est relié à une bouteille d'argon qui permet d'appliquer une pression de 0 à 4 bars sur la cellule et de travailler en atmosphère neutre.

### 2.4.5 Préparation des échantillons

Les alliages sont préparés à partir des métaux purs sous formes de granules, de barres, de poudres ou de plaques. La pureté est de 99.999 %. Avant d'être introduits dans la cellule, les métaux sont pesés avec une grande précision de manière à obtenir exactement la composition désirée. La mesure de soluté nécessaire à l'obtention d'une composition donnée de l'alliage est donnée par la relation:

$$m_A = \frac{\% \text{ at. A}}{\% \text{ at. B}} \frac{M_A}{M_B} m_B \quad (2.17)$$

Dans laquelle  $m_A$  et  $m_B$  représentent respectivement les masses de A et de B,  $M_A$  et  $M_B$  leurs masses atomiques.

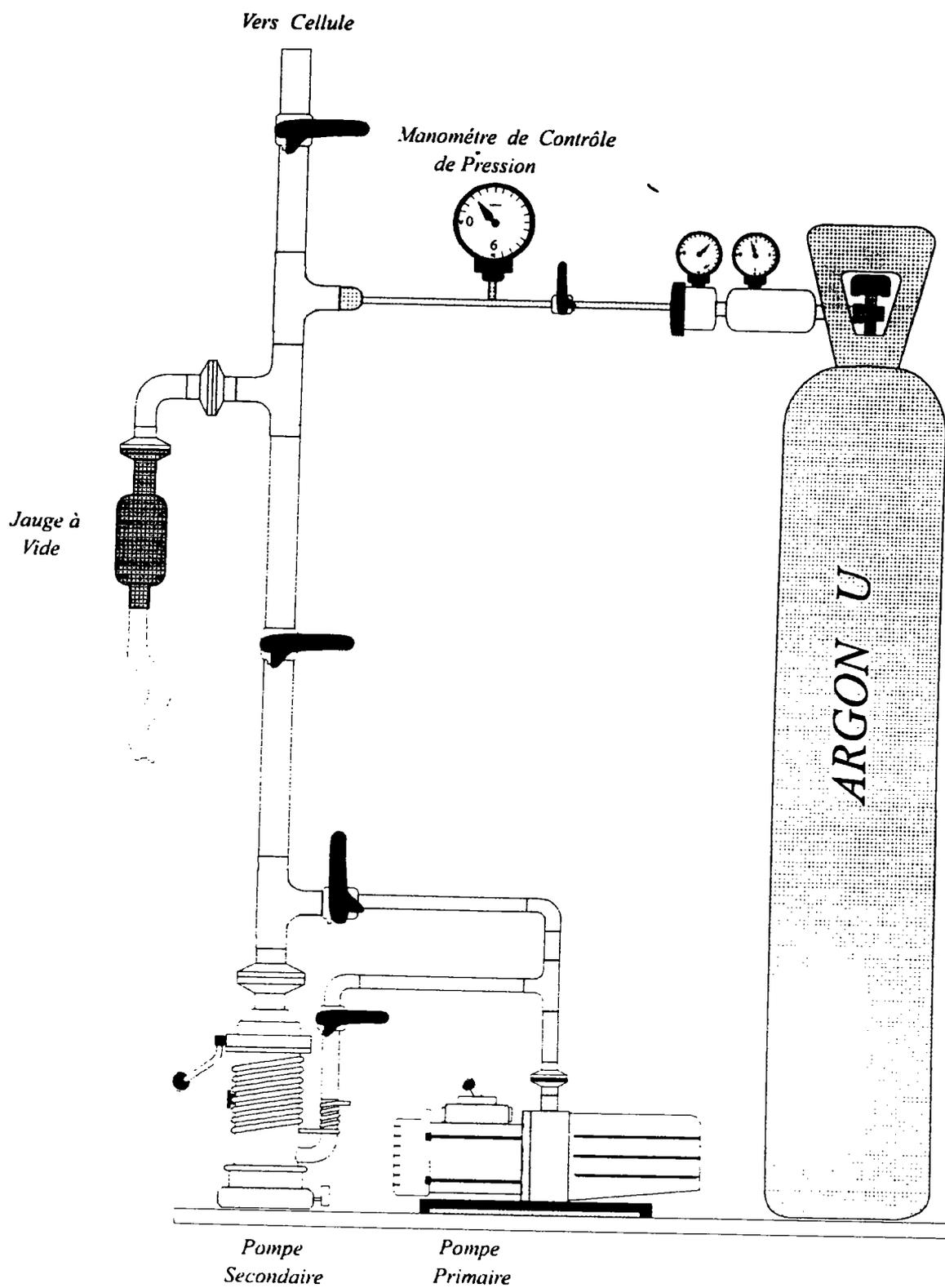


Figure F2. 14: Dispositif de vide pression.

## 2.4.6 Circuit de mesure

L'ensemble des éléments du circuit de mesure est représenté sur la figure F2. 15. Toute les mesures sont pilotées par un ordinateur à l'aide d'une carte PCPIA et se font d'une manière automatique par le biais d'un logiciel élaboré par J. Vinckel [28]. Par inversion du courant électrique dans la résistance étalon et dans le métal liquide, un dispositif électronique élimine l'influence des tensions parasites d'origine thermoélectrique. La chaîne de mesure comprend:

- \* un ordinateur muni d'une carte PCPIA qui contrôle la commutation entre la mesure de la résistivité et celle du P T A ainsi que de l'apport, ou non de puissance sur l'élément chauffant auxiliaire chargé de créer une différence de température sur le petit réservoir.

L'élément chauffant auxiliaire est alimenté par un alternostat 220 Volts auquel est ajouté un transformateur abaisseur de tension (220 – 20 Volts).

- \* un générateur de courant stabilisé qui délivre un courant constant même si la température varie dans la salle.

- \* un multimètre digital Keithley 199 transmet par le biais d'une carte IEEE la valeur de la mesure à l'ordinateur.

- \* une résistance étalon  $R_{etal}$  de  $1 \Omega$  branché en série avec la résistance à mesurer.

Les jonctions de références des thermocouples sont maintenues à  $0^{\circ}C$  dans un vase Dewar contenant un mélange de glace et d'eau. Elles sont ensuite reliées par des conducteurs en cuivre à un système de commutateurs. Celui-ci permet de sélectionner les tensions ( $V_{13}, V_{24}, V_{12}, V_{34}, V_{R_{etal}}$ ) pour chaque canal par l'intermédiaire du "Keithley 199". A l'intérieur du four, la cellule est placée dans un tube en acier réfractaire mis à la terre qui a pour rôle d'homogénéiser la température au voisinage des électrodes. L'ensemble four, tube et la gaine du thermocoax, sont reliés à la terre pour évacuer les courants de fuite.

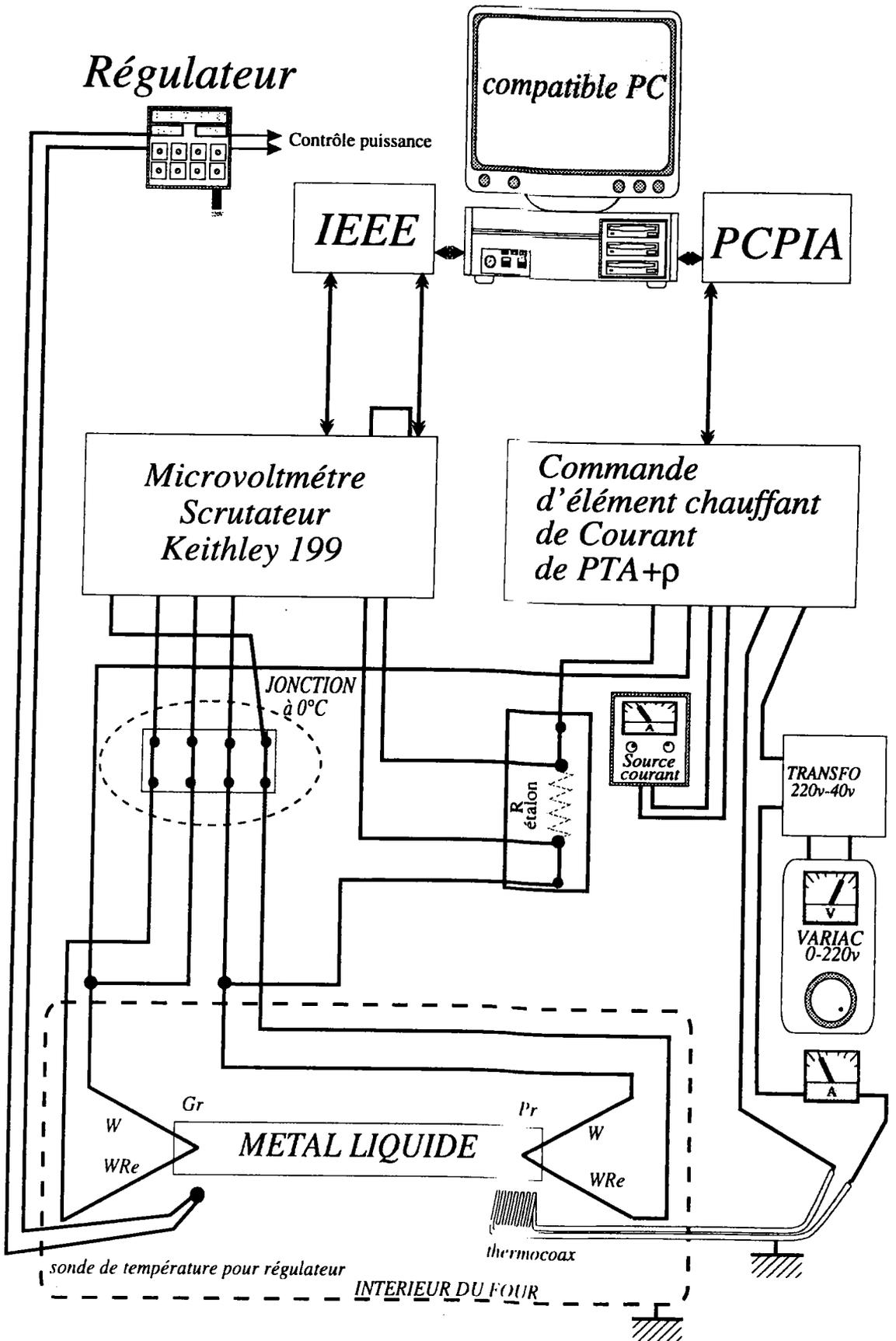


Figure F2. 15: Chaîne de mesure de la résistivité et du P T A.

## 2.5 Estimation de l'incertitude sur les mesures

L'erreur de mesure sur la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu provient d'une part, des incertitudes indirectes comme la pureté des métaux employés et d'autre part, des incertitudes directes dues essentiellement aux mesures. En effet les corps purs que nous avons utilisé tels que l'indium, le nickel, et le manganèse sont d'une pureté de 99.999 %, alors que l'yttrium est d'une pureté de 99.998 %. Ces incertitudes sont difficiles à quantifier, car on sait que les impuretés même à l'état de traces modifient parfois considérablement les propriétés de transport électronique des métaux comme l'ont montré par exemple Boato et al. [29] pour la résistivité et Crusard et Aubertin [30] pour le P T A. De plus il faut tenir compte de l'incertitude, sur la mesure des f e m et provenant de la présence de f e m parasites, difficiles à estimer, que l'on suppose constantes dans le temps. Dans le cas de la mesure de résistivité on minimise ces f.e.m en inversant le sens du courant. Les résistances de contact doivent être aussi faibles que possible et c'est le soin apporté au montage qui permet de les minimiser. Par ailleurs, nous estimons que l'incertitude sur la composition de l'alliage est liée à l'incertitude sur les masses et à la précision de la balance qui est de 0.1 mgramme. A faible concentration on peut estimer l'incertitude totale sur les masses à 0.12 %, alors qu'à forte concentration elle diminue légèrement ( $\sim 0.10$  %).

### Incertainude sur la mesure de résistivité

La résistivité est déterminée à partir de la relation:

$$\rho_m = \frac{1}{c} \frac{U_m}{I_m} = \frac{1}{c} R_e \frac{U_m}{U_e} \quad (2.18)$$

avec:

$$c = \frac{1}{\rho_{Hg}} \frac{U_{Hg}}{U_e} R_e \quad (2.19)$$

en introduisant la constante de cellule, on trouve l'incertitude sur la résistivité du métal  $\rho_m$ :

$$\frac{\Delta\rho_m}{\rho_m} = 2\frac{\Delta U}{U} + \frac{\Delta R_e}{R_e} + \frac{\Delta c}{c}$$

avec  $\frac{\Delta c}{c} = 2\frac{\Delta U}{U} + \frac{\Delta R_e}{R_e} + \frac{\Delta\rho_{Hg}}{\rho_{Hg}}$

on alors:

$$\frac{\Delta\rho_m}{\rho_m} = 4\frac{\Delta U}{U} + 2\frac{\Delta R_e}{R_e} + \frac{\Delta\rho_{Hg}}{\rho_{Hg}} \quad (2.20)$$

le certificat d'étalonnage de mesure de la résistance étalon [31], nous donne l'incertitude relative sur la détermination de  $R_e$ , soit:  $\frac{\Delta R_e}{R_e} \simeq 0.002 \%$ .

L'incertitude sur la résistivité du mercure inclue l'écart entre les valeurs de  $\rho_{Hg}$  données dans la littérature [32] et l'incertitude sur la température du mercure: soit  $\frac{\Delta\rho_{Hg}}{\rho_{Hg}} = 0.033 \%$

La documentation technique de l'appareil de mesure de la tension  $U$  (Keithley 199) indique une incertitude relative différente suivant la gamme de mesure et suivant l'intervalle de calibration de l'appareil. Dans le cas le plus défavorable on obtient une incertitude relative sur la tension:  $\frac{\Delta U}{U} = 0.013 \%$ .

Enfin la cellule est réalisée en silice amorphe dont le coefficient de dilatation est connu ( $6.10^{-7}/^{\circ}C$ ) et est l'un des plus faible connu. Nous avons négligé cet effet. A  $1000^{\circ}C$  il induit une erreur supplémentaire de  $0.06 \%$ .

Compte tenu de ces quatres sources d'erreurs on a:  $\frac{\Delta\rho_m}{\rho_m} \simeq 0.14 \%$ .

### Erreur sur la mesure du P T A

L'incertitude absolue  $\Delta S_M$  est déterminée à partir de la relation

$$S_M(T_m) = \frac{1}{P-1} S_{BA}(T_m) + S_A(T_m) \quad (2.21)$$

soit:

$$\Delta S_M = \frac{S_{BA}}{(P-1)^2} \Delta P + \frac{1}{(P-1)} \Delta S_{BA} + \Delta S_A \quad (2.22)$$

D'après la formule (2.22), il apparaît clairement que l'évaluation de l'incertitude du P T A du métal liquide M est liée à trois sources d'erreurs:

### 1/ Evaluation de l'incertitude de la pente

L'incertitude sur la pente provient de l'erreur sur les mesures des tensions  $V_{13}$  et  $V_{24}$ .

L'automatisation a permis de les réduire, et cela se voit sur la dispersion des résultats. on a  $p = \frac{\Delta V_{24}}{\Delta V_{13}} \implies \frac{\delta p}{p} = \frac{2\delta V_{24}}{\Delta V_{24}} + \frac{2\delta V_{13}}{\Delta V_{13}}$ , ou  $\delta$  est l'incertitude sur la variation de tension.

pour  $\Delta V_{24} = 210.0 \mu V$  et  $\Delta V_{13} = 70.0 \mu V$  on estime un  $\frac{\Delta p}{p}$  à environs 1.2 %

### 2/ Evaluation de l'incertitude du métal de référence: $\Delta S_A$

L'évaluation de  $\Delta S_A$  est délicate à déterminer car les sources d'incertitudes sont nombreuses (étalonnage) et peuvent se compenser partiellement.

Il faut tenir compte de:

- l'erreur de lecture de la f.e.m.
- l'erreur liée à la précision du voltmètre.
- l'erreur sur la température qui n'excède pas  $\pm 2^\circ C$ . Soit à  $1000^\circ C$ , une incertitude d'environ 0.1% sur un P T A moyen de l'ordre  $-2.3 \mu V / ^\circ C$ .

A partir des résultats d'étalonnages, l'erreur est estimée à  $0.6 \mu V / ^\circ C$ .

### 3/ Evaluation de l'incertitude des fils de W/WRe: $\Delta S_{BA}$

Les sources d'incertitudes sont les mêmes que celles représentées par le P T A du tungstène. On évalue à  $0.5 \mu V / ^\circ C$  l'incertitude sur  $\Delta S_{BA}$ .

En tenant compte de toutes les incertitudes citées au dessus, il vient que l'incertitude sur le P T A du métal M est alors estimée à  $1.0 \mu V / ^\circ C$  à haute température et à  $0.4 \mu V / ^\circ C$  pour une température inférieure à  $800^\circ C$ .

En conclusion, nous disposons d'un dispositif expérimental nous permettant de mesurer (jusqu'à  $1200^\circ C$ ) simultanément la résistivité et le P T A d'alliages métalliques liquides avec une imprécision qui est respectivement de 0.14 % et de 0.4 à  $1 \mu V / ^\circ C$

suivant la température. La composition peut être modifiée en cours d'expérience. Nous ne connaissons pas d'autre laboratoire ayant réalisé des mesures plus précises.

**RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX  
ET DISCUSSION**

**CHAPITRE 3**

**PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT**

**ÉLECTRONIQUE**

**DES CORPS PURS**

**RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX**

**ET DISCUSSION**

# Chapitre 3

## Résistivité et pouvoir

## thermoélectrique absolu des corps

## purs In, Ni, Y, à l'état liquide

### 3.1 Introduction

Nous avons étudié les propriétés de transport électronique d'alliages binaires Ni-In, Y-In et ternaire In-Ni-Mn. Nous allons d'abord présenter les propriétés de transport électronique, expérimentaux et théoriques, des métaux purs. Le choix des corps a été fait de manière à étudier l'évolution des propriétés de transport électronique de ces corps purs dans l'alliage quand la couche d est presque totalement remplie comme pour le nickel, et lorsqu'elle ne contient qu'un seul électron d tel l'yttrium. Le formalisme des pseudopotentiels est inadapté à ce type de corps car ils sont caractérisés par un potentiel fortement attractif, et la théorie des perturbations ne peut être appliquée dans ces conditions. L'interprétation est faite à partir de la théorie proposée par Faber-Ziman [2] et par Evans et al. [3], qui permet de traiter les potentiels forts

à portée limitée, et qui consiste à remplacer le facteur de forme dans la formule de résistivité (chapitre I, eq. 1.28) par la matrice  $t$  exprimée en fonction des déphasages. Nous avons comparé les résultats expérimentaux de la résistivité, du P T A et de leur coefficient de température, au moyen de deux approches décrites au § 1.5.2. La première est proposée par Dreirach et al. [5] qui ont supposé que le fond de la bande est situé à  $E_b$  de l'énergie de muffin-tin zéro (fig. F1. 3a). L'énergie de Fermi est à  $\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*}$  du fond de la bande.  $E_b$  est calculée suivant la procédure proposée par Ziman [18], alors que la masse effective est calculée à partir des calculs de structure de bande des solides où égal à la masse de l'électron ( $m_e$ ). Dans cette approche et pour les métaux de transition et les métaux nobles on ne prend en compte que les électrons s et p.

La seconde méthode est développée par Esposito et al. [19]. Ces auteurs ont proposé une approche plus logique tenant compte des électrons d de la bande de valence. La densité d'état est évaluée suivant l'expression de Lloyd [20].

Le potentiel auquel est soumise la particule diffusée est toujours calculé selon l'approche de Mukhopadhyay [15]. Dans tous les cas nous avons utilisé l'échange de Slater [16] ( $\alpha = 1$ ) et comparé les résultats expérimentaux aux calculs découlant du modèle théorique exposé au chapitre I en suivant la procédure citée au dessus.

Pour chaque corps pur, nous avons déterminé les paramètres qui interviennent dans le calcul de la résistivité et du P T A, tels que l'énergie de Fermi  $E_F$ , les déphasages  $\eta_i(E)$  et le "nombre effectif d'électrons de conduction"  $N_c$ . Dans le cas du nickel nous avons présenté les deux configurations électronique possibles:  $3d^84s^2$  et  $3d^94s^1$ .

Dans le cadre de ce travail, nous avons employé deux méthodes de calcul de résistivité et de son coefficient de température. La première utilise les déphasages donnés à l'énergie de Fermi, fournie par la littérature. La deuxième considère les déphasages en fonction de l'énergie que nous avons nous même calculés. Cette étude a pour intérêt de comparer la résistivité dans le cas des déphasages constants par rapport à celle obtenue à partir des déphasages dépendants de l'énergie.

## 3.2 Calcul des déphasages des corps purs en fonction de l'énergie

Les déphasages nécessaires à la détermination de la matrice  $t$  définie dans le chapitre I, sont calculés à partir d'un potentiel électron-ion de type muffin-tin sans recouvrement et constant dans la région interstitielle, entre le rayon de muffin-tin et celui de Wigner-Seitz. A partir de ce potentiel on calcule les déphasages par une résolution numérique de l'équation de Schrödinger radiale [17]. Sur les figures F3. 1 et F3. 2, nous avons représenté les déphasages en fonction de l'énergie dans le cas de l'indium, de nickel, et de l'yttrium entre 0 et 1 Rydberg. Le comportement de ces courbes montre une forme différente de la dépendance en énergie des déphasages en passant des polyvalents aux métaux de transition.

### 3.2.1 Indium

Les courbes de déphasages de l'indium (fig F3. 1) montrent une forme semblable à celle trouvée par Mrosan [33] pour l'aluminium. On constate que les déphasages  $\eta_l$  augmentent avec l'énergie sur tout l'intervalle considéré. Les valeurs de déphasages de l'indium trouvées à  $E_F$  (0.67 Ryd) calculées à partir de la méthode d'Esposito:  $\eta_0 = -2.80$ ,  $\eta_1 = 0.503$ ,  $\eta_2 = -0.006$  sont de même ordre de grandeur (modulo  $\pi$ ) que celle obtenues par Waseda [10];  $\eta_0 = 0.674$ ,  $\eta_1 = 0.371$ ,  $\eta_2 = -0.005$  et par Shaw (1975)  $\eta_0 = 1.0602$ ,  $\eta_1 = 0.7210$ ,  $\eta_2 = 0.1692$ . Il convient cependant de noter la forte valeur de  $E_b$  pour l'indium ( $E_b = -0.247$  Ryd) donné par Waseda [10]. On peut conclure que les déphasages s-p dans le cas de l'indium semblent être importants, et que la contribution de  $\eta_2$  est petite. Pour ce métal la conductivité est dominée par  $\eta_0$  et  $\eta_1$ .

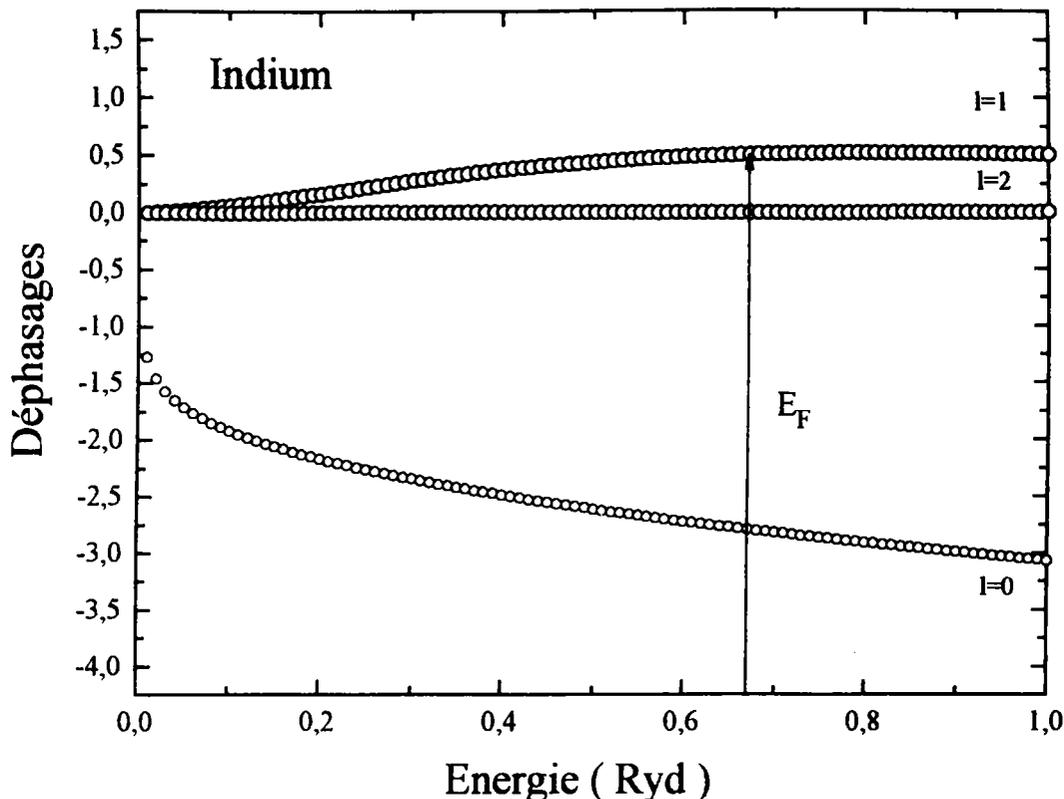


Figure F3. 1: Déphasages de l'indium en fonction de l'énergie

### 3.2.2 Nickel

Dans le cas du nickel, deux structures électroniques sont possible pour calculer les déphasages:  $3d^84s^2$  et  $3d^94s^1$ . Dans le cas de la structure  $3d^84s^2$  on observe une résonance des électrons d à 0.45 Ryd. Celle ci est décalée à 0.7 Ryd avec la structure  $3d^94s^1$ , elle varie également moins rapidement avec l'énergie. Les déphasages du nickel à l'énergie de Fermi calculée par la méthode d'Esposito sont de  $\eta_0 = -0.337$ ,  $\eta_1 = -0.197$  et  $\eta_2 = 2.873$  pour la structure  $3d^84s^2$  à une énergie de Fermi de 0.534 Ryd. Avec la structure  $3d^94s^1$  nous obtenons  $\eta_0 = -0.503$ ,  $\eta_1 = -0.064$  et  $\eta_2 = 2.65$  avec une énergie de Fermi de 0.821 Ryd. Les valeurs obtenues par Waseda [10] avec une structure  $3d^94s^1$  sont de  $\eta_0 = -0.243$ ,  $\eta_1 = 0.025$  et  $\eta_2 = 2.894$ , tandis que celle de Dreirach [5] sont de  $\eta_0 = -0.25$ ,  $\eta_1 = -0.02$  et  $\eta_2 = 2.892$ . De cette étude on constate que nos valeurs de déphasages sont de même ordre de grandeur que les valeurs trouvées dans la littérature.

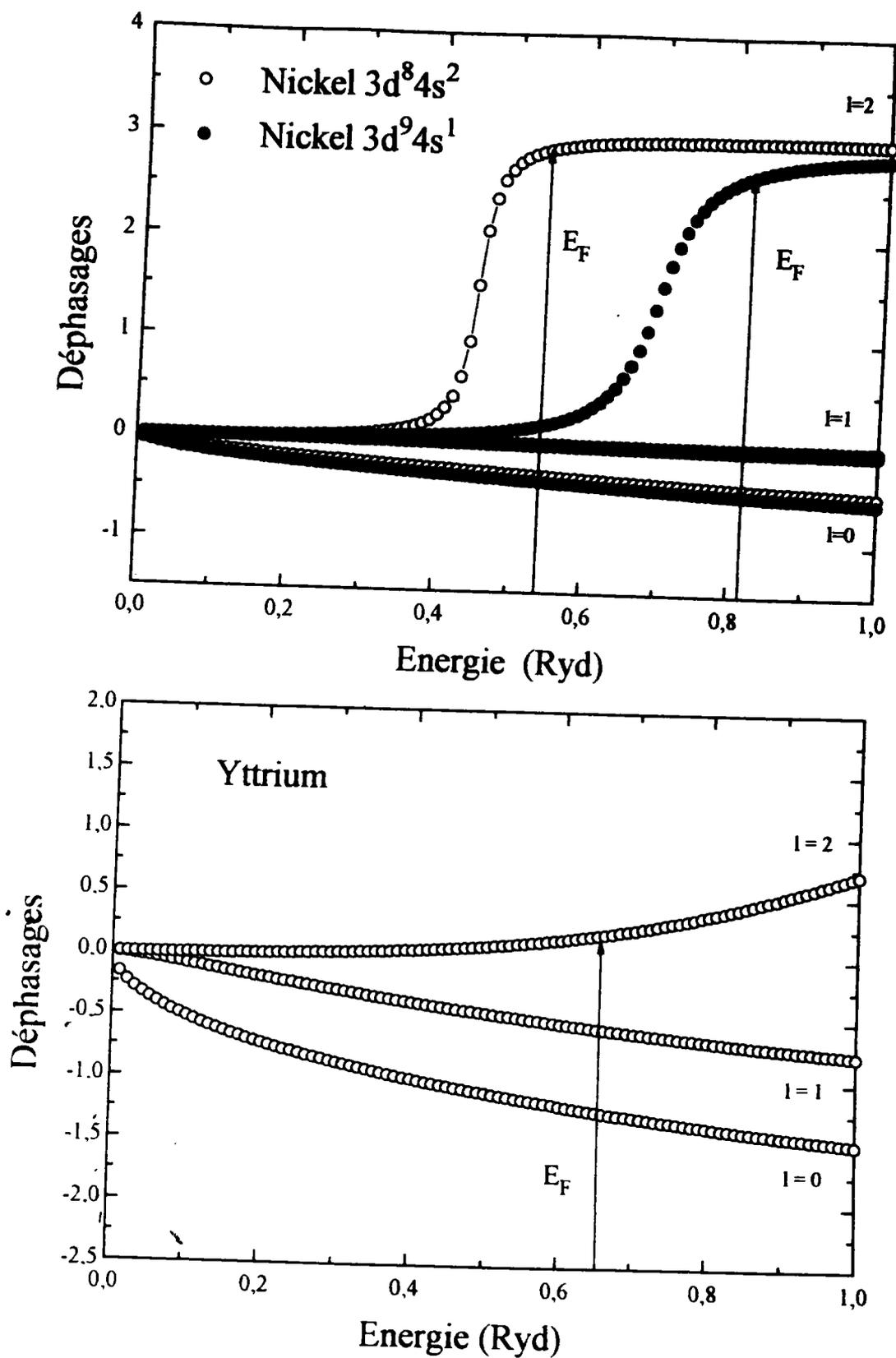


Figure F3. 2: Déphasages en fonction de l'énergie du nickel et de l'yttrium

### 3.2.3 Yttrium

Nous avons calculé les déphasages de l'yttrium avec la configuration  $4d^15s^2$ . Les déphasages en fonction de l'énergie sont représentés sur la fig. F3. 2. Nous n'observons pas de résonance dans le domaine considéré. A une énergie de Fermi de 0.67 Ryd nous obtenons  $\eta_0 = -1.245$ ,  $\eta_1 = 0.568$  et  $\eta_2 = 0.206$ . Les valeurs obtenues par Sheng [34] sont de  $\eta_0 = -0.711$ ,  $\eta_1 = -0.256$  et  $\eta_2 = 0.426$ .

### 3.2.4 Détermination de l'énergie de Fermi

La détermination des propriétés de transport électronique se fait à l'énergie de Fermi, nous avons calculé celle-ci suivant quatre méthodes de calculs en utilisant l'approche citée auparavant, qui introduit le nombre d'électrons de conduction effectif  $N_c$  dans le cas d'Esposito et le nombre d'électron de valence  $Z$  selon la procédure de Dreirach. De nombreuses études antérieures de Delley, Beck, Trautman et Risek [35], ont confirmé à partir d'un calcul de structure de bande, que la valeur de  $N_c$  est différente de la valence  $Z$ . L'énergie de Fermi est alors calculé suivant les cas notés ci-dessous:

- 1/ calcul de  $E_F$  à partir de la densité d'état de Lloyd ( $E_{F_1}$ ) et  $E_b = 0$ : méthode d'Esposito
- 2/ calcul de  $E_F$  à partir de la densité d'état d'électron libre ( $E_{F_2}$ ) et  $E_b = 0$ : Dreirach simplifiée
- 3/ l'énergie de Fermi ( $E_{F_3}$ ) est calculée de la même manière que (1) mais avec  $E_b \neq 0$ : synthèse entre les méthodes de Dreirach et d'Esposito.
- 4/  $E_{F_4}$  étant la même que (2),  $E_b$  est dans ce cas non nul: méthode de Dreirach

Il est difficile d'admettre, comme Dreirach et al. [5], que la densité d'état est de type "électron libre". Il est aussi difficile de croire que le fond de la bande de conduction se régle de lui même par rapport au potentiel de muffin tin zéro. Dans nos calculs, nous essayons d'obtenir les propriétés de transport électronique en utilisant aussi les deux approches, d'Esposito et de Dreirach simultanément. Une analyse attentive du problème nous conduit vers deux cas différents.

Dans la première, on prend  $E_b = 0$ . La résistivité est calculée en fonction de l'énergie

à partir du potentiel de "muffin tin zéro" jusqu'à 1 Rydberg.

L'expression de Ziman de la résistivité  $\rho(E)$  implique deux paramètres:  $k$  et  $E$ .  $k$  apparaît dans le préfacteur et dans la limite supérieure de l'intégrale.  $E$  apparaît dans l'expression de la matrice  $t$  et les déphasages sont exprimés en fonction de  $E$ . Ces deux paramètres sont reliés par une relation:  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  et sont dépendants. Ils peuvent être exprimé l'un en fonction de l'autre. Cela conduit à une première courbe de la résistivité et du P T A en fonction de  $E$  (*fig.* F3. 5 à F3. 10, cercles plein).

Dans le deuxième cas, nous prenons une valeur de  $E_b$  différente de zéro. La résistivité est fonction de  $k$ ,  $E$  et  $E_b$ , et nous avons une relation entre ces paramètres:

$E = E_b + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Ainsi, nous avons à traiter deux paramètres indépendants.

Comme on l'a vu précédemment, la résistivité est une fonction de  $k$  et  $E$ , la valeur de  $k$  étant fonction non seulement de  $E$  mais aussi de  $E_b$ . les courbes de résistivité et de P T A sont alors différentes (*fig.* F3. 5 à F3. 10, cercle vide) et calculées pour la valeur de  $E_b$  obtenue par la formule de Ziman [18].

### 3.3 Résultats expérimentaux: Résistivité électrique et P. T. A. de l'indium

#### 3.3.1 Résistivité

Nous avons mesuré la résistivité de l'indium liquide entre le point de fusion ( $156^\circ\text{C}$ ) et  $1100^\circ\text{C}$ . La résistivité croit linéairement en fonction de la température et peut être décrite avec un facteur de corrélation de 99.9987 %, par la régression linéaire:

$$\rho (\mu\Omega \text{ cm}) = 28.67 + 23.92 \cdot 10^{-3} T \quad (3.1)$$

Les résultats expérimentaux sont reportés sur la figure F3. 3 et comparés aux mesures déjà existantes dans la littérature. Nos mesures sont confondues avec celles de Gasser [27]. Les valeurs de Takeuchi et Ikeda [36] entre  $200$  et  $700^\circ\text{C}$ , de Davies et Leach

[37] entre 200 et 500°C. de Itami et Shimoji [38] entre 400 et 500 °C sont en excellent accord avec nos résultats. Compte tenu des erreurs expérimentales, une légère différence de l'ordre de 1.6 %, a été trouvée à la température de fusion par Davies et Leach et à 300° C par Itami et Shimoji [38]. Les mesures de Roll et Motz [39], sont supérieures aux nôtres de 2.5 % à 300°C et de 5 % à 1000°C. Cependant, on peut remarquer que cette différence est comprise dans l'incertitude de mesure de la technique sans électrodes, incertitude estimée par Roll et Motz [39] à 1%.

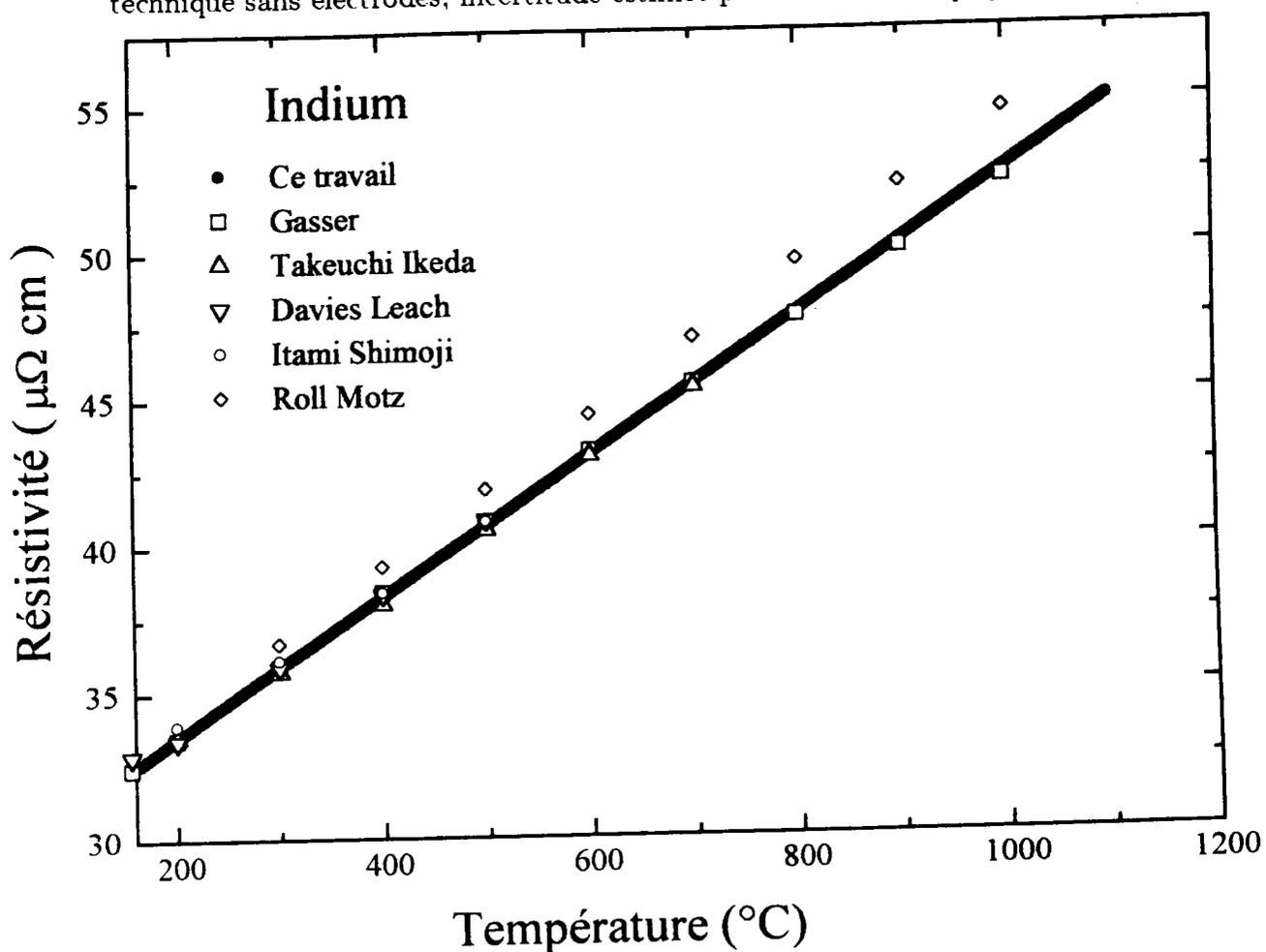


Figure F3. 3: Dépendance en température de la résistivité de l'indium.

### 3.3.2 P T A

Comme pour la résistivité, le pouvoir thermoélectrique absolu de l'indium a été déterminé depuis son point de fusion (156°C) jusqu'à 1100°C. L'évolution du

P T A de l'indium liquide en fonction de la température n'est pas linéaire (figure F3. 4). L'ajustement de la courbe par un polynôme de degré 2 conduit à l'équation:

$$S (\mu V/^{\circ}C) = -1.545 + 9.734 \cdot 10^{-4} T - 2.707 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (3.2)$$

La comparaison de nos résultats avec ceux d'autres auteurs est effectuée sur la figure F3. 4. Les valeurs de Tougas [40] et Halim [41] sont en bon accord avec nos résultats. Cependant, à la température de fusion, Halim [41] trouve une valeur inférieure à la nôtre avec un écart de  $0.6 \mu V/^{\circ}C$ . Là encore, ces écarts n'excèdent pas l'intervalle d'incertitude ( $\pm 0.35 \mu V/^{\circ}C$  pour un alliage). Seuls les résultats de Bath [42] en sont un peu plus éloignés ( $\sim 1.5 \mu V/^{\circ}C$ ). Cependant les valeurs de Bath fournissent bien le même coefficient de température que le nôtre, dans le domaine de température

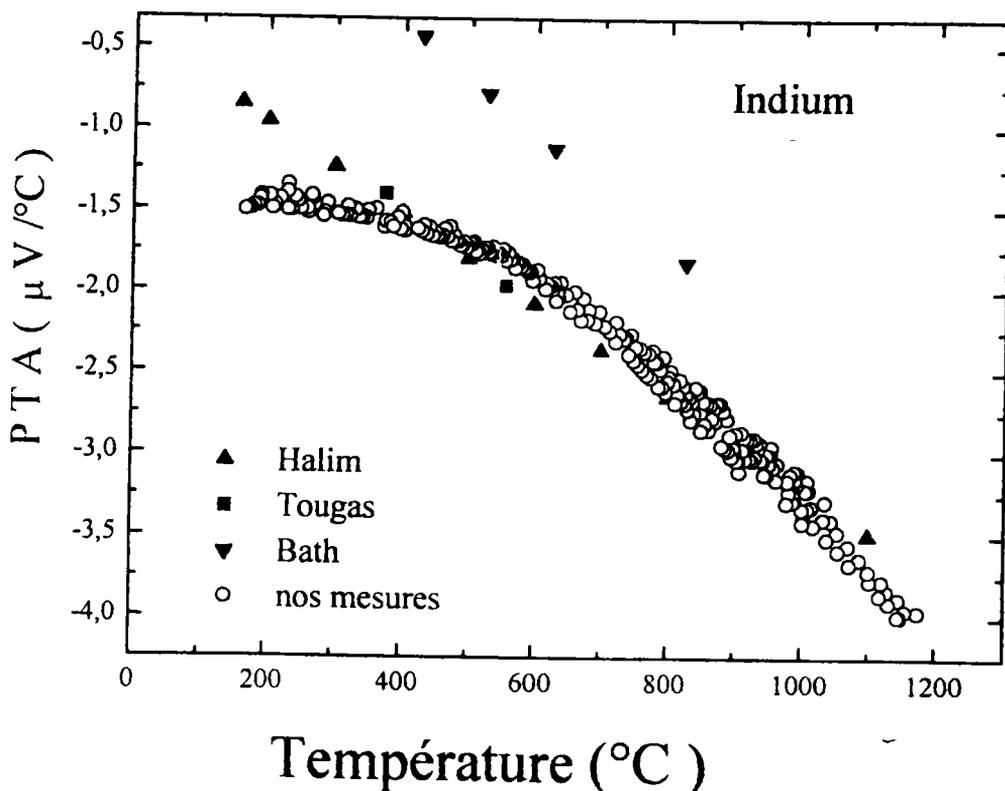


Figure F3. 4: Dépendance en température du P T A de l'indium.

## 3.4 Interprétation de la résistivité et du P. T. A. des corps purs

### 3.4.1 Indium

#### Résistivité

En examinant les résultats expérimentaux de la résistivité de l'indium (tableau T3. 1). on constate que le meilleur accord avec l'expérience est obtenu avec les déphasages constants de Shaw [43]. Cependant, en comparant les valeurs de résistivité calculée (fig. F3. 5), on constate que le cas le plus favorable correspond à  $E_{F_3}$  et  $E_{F_4}$ . Les résultats du coefficient de température de la résistivité ( C T R ) sont reportées sur le tableau T3. 1. On remarque que seul le C T R calculé à partir de la densité d'état de Lloyd et avec  $E_b$  ( $4.9 \cdot 10^{-2} \mu\Omega \text{ cm} / \text{K}$ ) est de même ordre de grandeur que la valeur expérimentale ( $2.4 \cdot 10^{-2} \mu\Omega \text{ cm} / \text{K}$ ).

$T = 1273 \text{ K}$ $E_b = -0.177 \text{ Ryd}$	$N_c$	$\rho_{exp}$ ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )	$\rho_{cal}$ ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )	$\left(\frac{d\rho}{dT}\right)_{exp}$ ( $\mu\Omega \text{ cm / K}$ )	$\left(\frac{d\rho}{dT}\right)_{cal}$ ( $\mu\Omega \text{ cm / K}$ )
$E_{F_1}$ (0.6774 Ryd)	3.80	52.59	32.49	$2.39 \cdot 10^{-2}$	0.114
$E_{F_2}$ (0.5746 Ryd)	3	52.59	37.66	$2.39 \cdot 10^{-2}$	$1.40 \cdot 10^{-3}$
$E_{F_3}$ (0.626 Ryd)	3.408	52.59	41.08	$2.39 \cdot 10^{-2}$	0.049
$E_{F_4}$ (0.3976 Ryd)	3	52.59	56.87	$2.39 \cdot 10^{-2}$	0.10
Déphasages de Shaw	—	52.59	51.32	$2.39 \cdot 10^{-2}$	$7.7 \cdot 10^{-3}$

Tableau T3. 1: Résistivité et C T R mesurés et calculés de l'indium liquide à 1273 K.

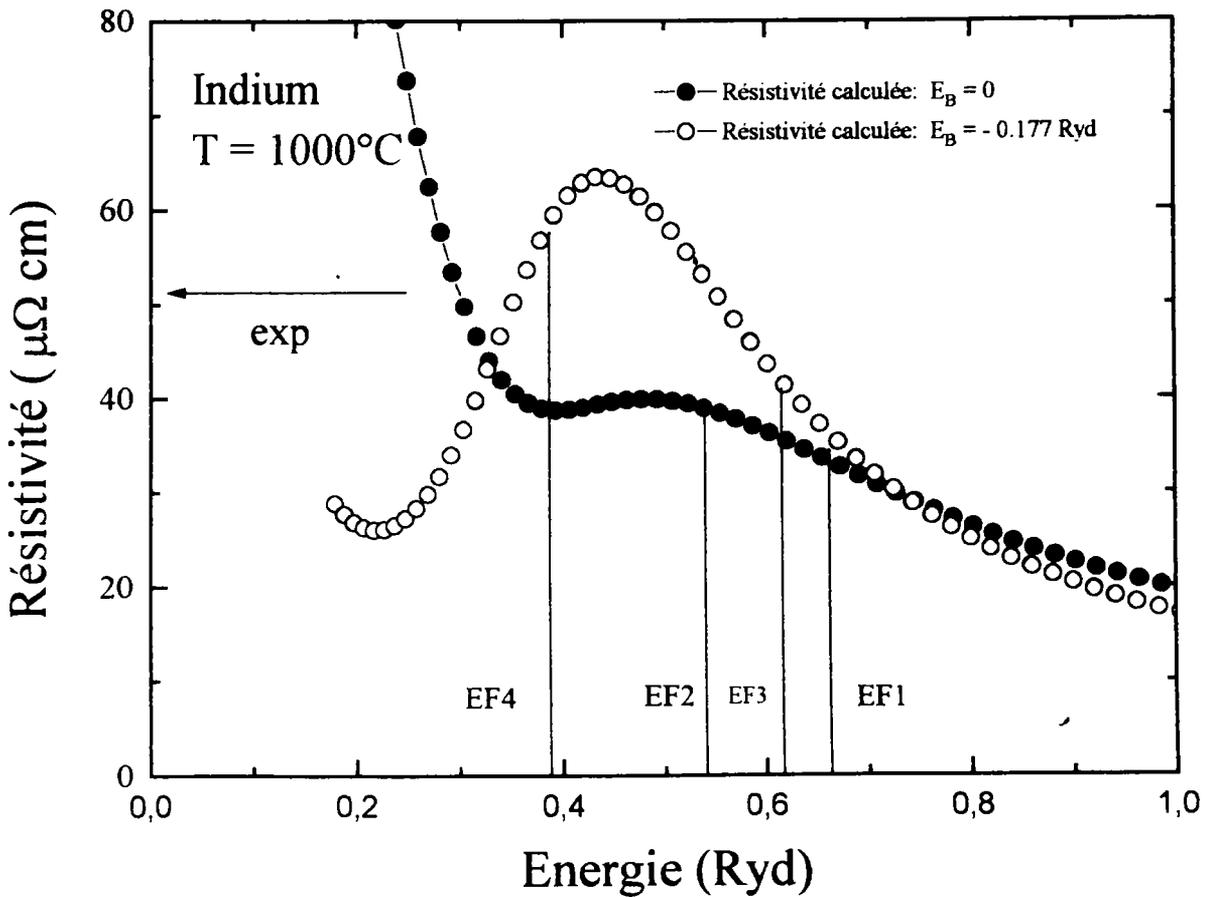


Figure F3. 5: Dépendance en énergie de la résistivité de l'indium.

**P T A**

Le calcul du pouvoir thermoélectrique absolu fait apparaître un assez bon accord entre l'approche décrite au chapitre I et l'expérience (fig F3. 6) (tableau T3.2). Aucune des 4 méthodes de détermination de l'énergie de Fermi ne permet d'avoir simultanément un résultat totalement satisfaisant pour la résistivité, le P T A et leurs coefficient de température. Néanmoins l'approche la plus complète ( $E_{F_3}$ ) nous semble le meilleur compromis.

<b>T = 1273 K</b> $E_b = -0.177$ Ryd	$S_{exp}$ ( $\mu V / K$ )	$S_{cal}$ ( $\mu V / K$ )	$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{exp}$ ( $\mu V / K^2$ )	$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{cal}$ ( $\mu V / K^2$ )
$E_{F_1}$ (0.6774 Ryd)	-3.28	-3.71	$-4.4410^{-3}$	$-37.6 \cdot 10^{-3}$
$E_{F_2}$ (0.5746 Ryd)	-3.28	-2.59	$-4.4410^{-3}$	$0.864 \cdot 10^{-3}$
$E_{F_3}$ (0.626 Ryd)	-3.28	-7.06	$-4.4410^{-3}$	$-15.09 \cdot 10^{-3}$
$E_{F_4}$ (0.3976 Ryd)	-3.28	6.65	$-4.4410^{-3}$	$30.9 \cdot 10^{-3}$

**Tableau T3. 2:** P T A et son coefficient de température mesurés et calculés de l'indium liquide à **1273 K**.

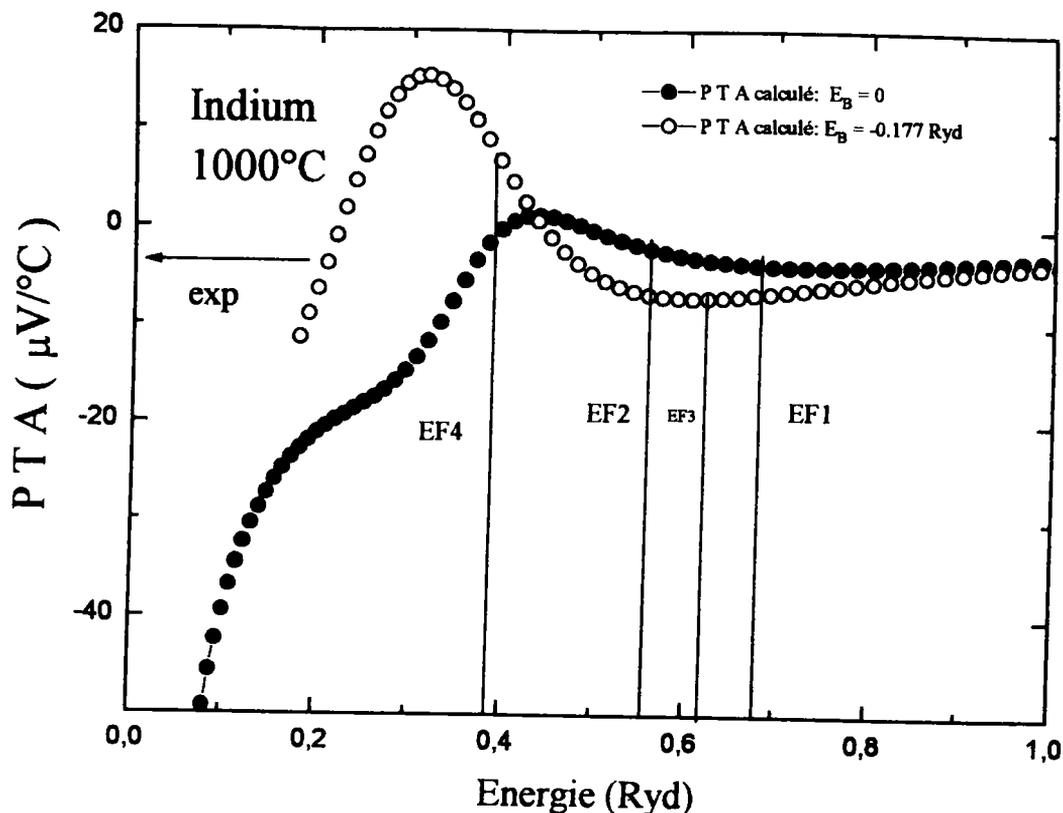


Figure F3. 6: Dépendance en énergie du P T A de l'indium.

### 3.4.2 Nickel

#### Résistivité

Nous avons effectué les calculs en utilisant deux configurations de structure électronique:  $3d^8 4s^2$  et  $3d^9 4s^1$ . On constate que pour le cas  $3d^8 4s^2$  et avec  $E_{F1}$ ,  $E_{F2}$  et  $E_{F4}$ , les valeurs de résistivité sont proches de l'expérience (fig. F3. 7), alors qu'avec  $E_{F3}$  on obtient une valeur élevée. Pour la configuration électronique  $3d^9 4s^1$  (tableau T3. 3), la résistivité obtenue à partir de  $E_{F4}$  donne une valeur qui n'est pas loin de l'expérience, tandis que pour  $E_{F2}$  elle est faible. Dans le cas de  $E_{F1}$  et  $E_{F3}$  on est situé dans le pic de résonance (fig. F3. 7) ce qui pourrait expliquer les valeurs élevées lorsque l'énergie de Fermi passe par cette dernière. Les calculs du coefficient de température (tableau T3.3). montrent que quelle que soit la configuration, le C T R est loin d'être expliqué par ce modèle. De cette étude on peut conclure que la structure la plus favorable pour le calcul de la résistivité du nickel est la configuration  $3d^8 4s^2$ .

$T = 1773 \text{ K}$ $E_b = 0.071^* Ryd$ $E_b = 0.095^\times Ryd$	$N_c$	$\rho_{exp}$ $(\mu\Omega cm)$	$\rho_{cal}$ $(\mu\Omega cm)$	$\left(\frac{d\rho}{dT}\right)_{exp}$ $(\mu\Omega cm/K)$	$\left(\frac{d\rho}{dT}\right)_{cal}$ $(\mu\Omega cm/)$
$E_{F_1} \begin{pmatrix} 0.534^* \\ 0.821^\times \end{pmatrix}$	$1.1057^*$ $1.986^\times$	83 $\Delta$	$117.45^*$ $294.10^\times$	0.0127	$0.082^*$ $0.223^\times$
$E_{F_2} \begin{pmatrix} 0.825^* \\ 0.520^\times \end{pmatrix}$	$2^*$ $1^\times$	83 $\Delta$	$61.50^*$ $17.125^\times$	0.0127	$-0.0123^*$ $0.036^\times$
$E_{F_3} \begin{pmatrix} 0.440^* \\ 0.889^\times \end{pmatrix}$	$0.780^*$ $1.886^\times$	83 $\Delta$	$300.14^*$ $279.10^\times$	0.0127	$0.1018^*$ $0.066^\times$
$E_{F_4} \begin{pmatrix} 0.896^* \\ 0.615^\times \end{pmatrix}$	$2^*$ $1^\times$	83 $\Delta$	$62.68^*$ $79.17^\times$	0.0127	$-0.262^*$ $-0.0317^\times$

**Tableau T3. 3:** Résistivité et C T R mesurés et calculés du nickel liquide à 1773 K.

\* calcul avec la configuration  $3d^8 4s^2$ .

$\times$  calcul avec la configuration  $3d^9 4s^1$ .

$\Delta$ : Güntherodt et al. [44].

$E_{F_1}$  et  $E_{F_2}$  obtenues avec  $E_b = 0$ ,  $E_{F_3}$  et  $E_{F_4}$  obtenues avec  $E_b \neq 0$

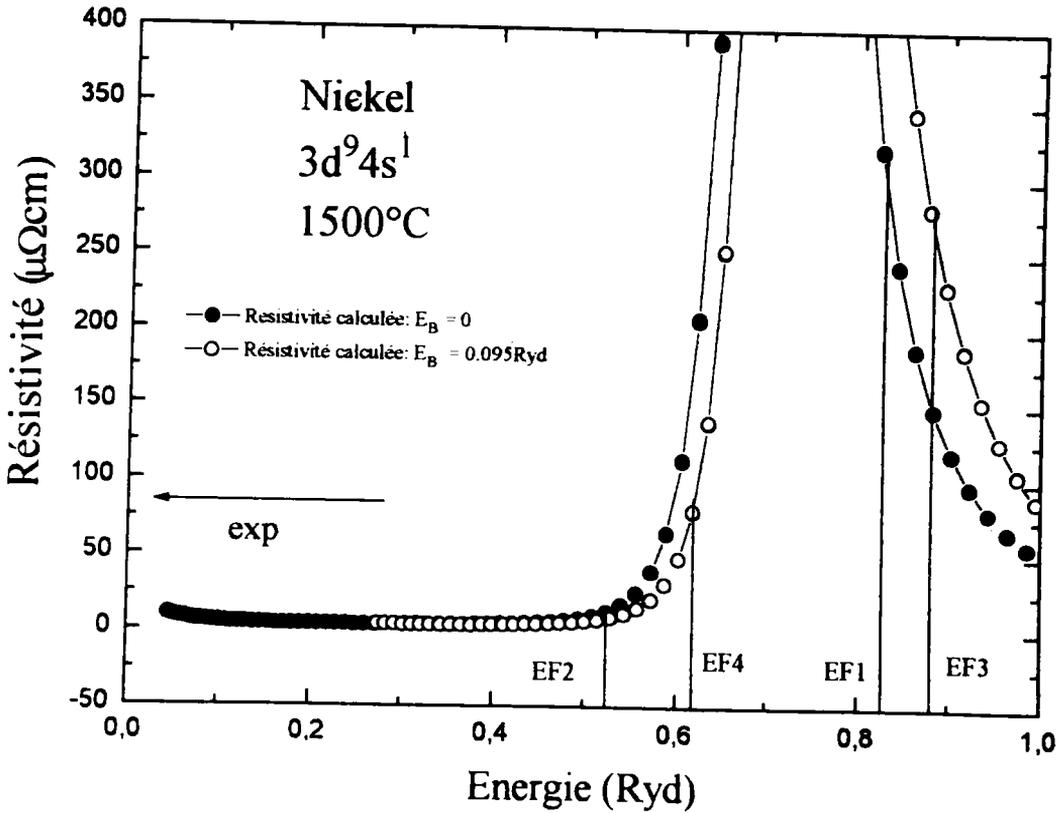
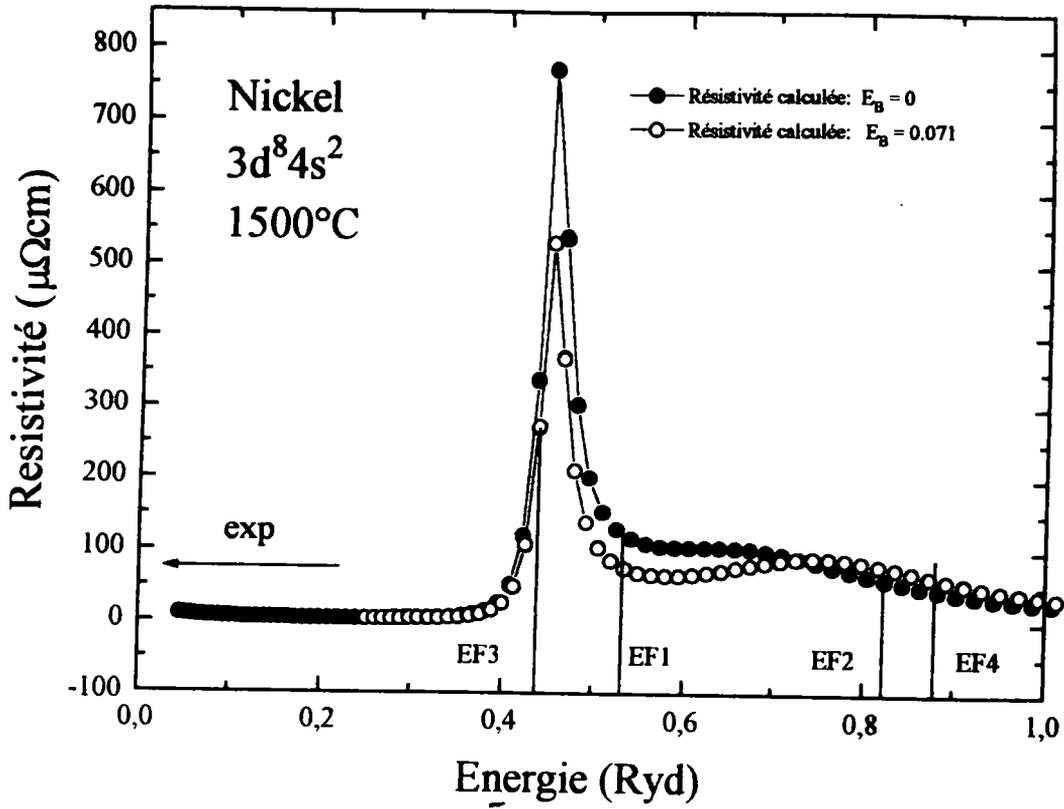


Figure F3. 7: Dépendance en énergie de la résistivité de nickel.

P T A

Dans le tableau T3. 4 et sur la figure F3. 8, on remarque que le meilleur accord avec l'expérience est donné par  $E_{F_1}$  et avec  $3d^9 4s^1$ . Cependant, la structure  $3d^8 4s^2$  donne des valeurs négative du P T A et ces valeurs restent toujours inférieurs à la valeur expérimentale. Contrairement à la résistivité c'est la configuration  $3d^9 4s^1$  qui peut expliquer le P T A du nickel.

<b>T = 1773 K</b> $E_b = 0.071 \text{ Ryd}$ $E_b = 0.095 \text{ Ryd}$	$S_{exp}$ $(\mu V / K)$	$S_{cal}$ $(\mu V / K)$
$E_{F_1} \begin{pmatrix} 0.534^* \\ 0.821^\times \end{pmatrix}$	-38 $\nabla$	-19.04* -33.40 $\times$
$E_{F_2} \begin{pmatrix} 0.825^* \\ 0.520^\times \end{pmatrix}$	-38 $\nabla$	-16.86* 38.34 $\times$
$E_{F_3} \begin{pmatrix} 0.440^* \\ 0.889^\times \end{pmatrix}$	-38 $\nabla$	23.90* -29.24 $\times$
$E_{F_4} \begin{pmatrix} 0.896^* \\ 0.615^\times \end{pmatrix}$	-38 $\nabla$	-13.302* 91.391 $\times$

**Tableau T3. 4:** P T A mesurés et calculé du nickel liquide à 1773 K.

\* calcul avec la configuration  $3d^8 4s^2$ .

$\times$  calcul avec la configuration  $3d^9 4s^1$ .

$\nabla$ : Enderby [45]

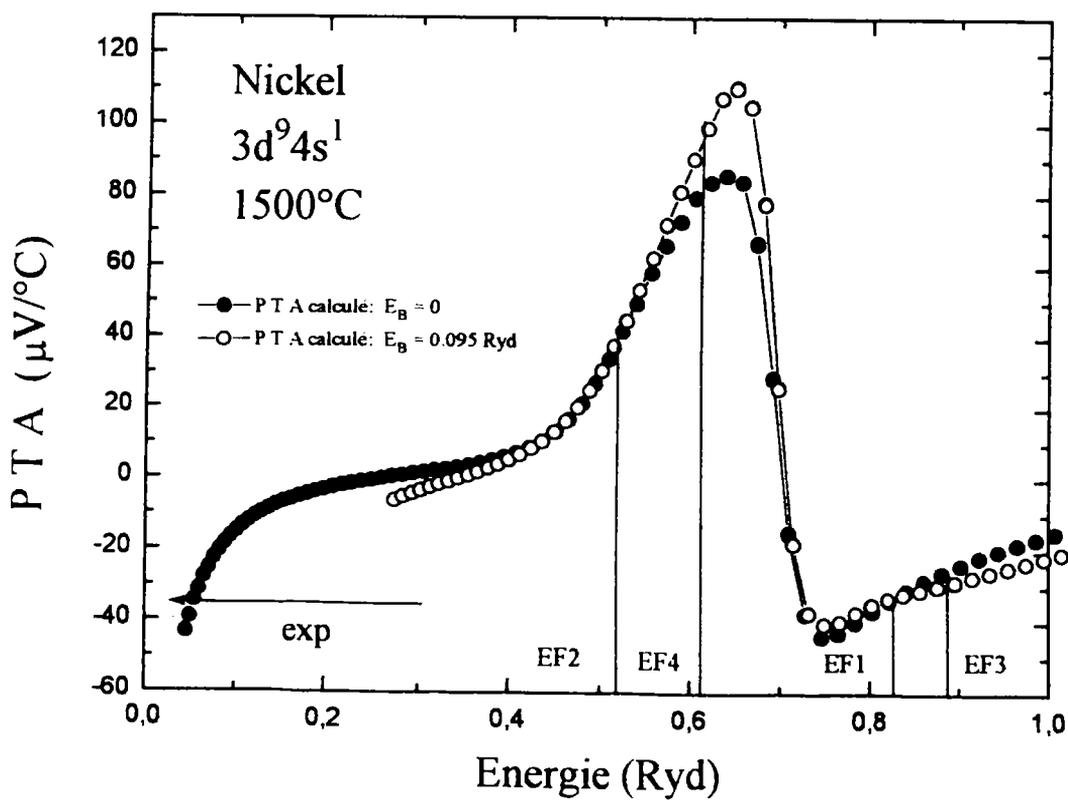
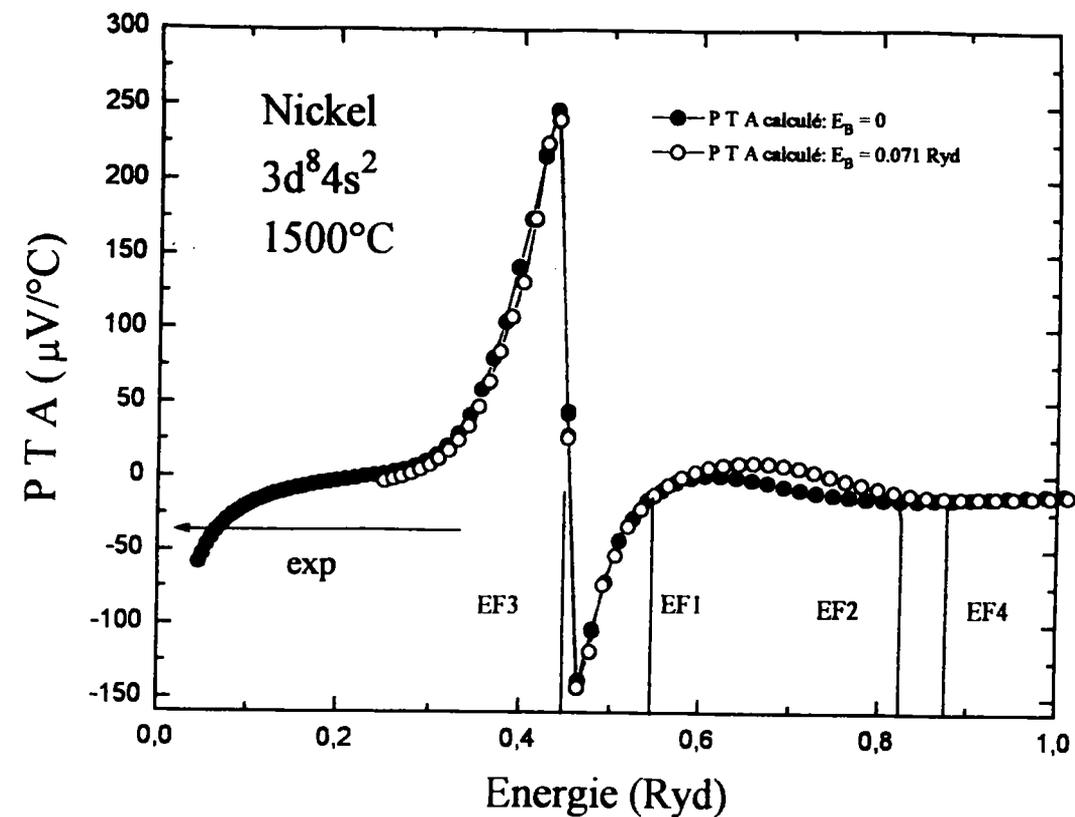


Figure F3. 8: Dépendance en énergie du P T A de nickel.

### 3.4.3 Yttrium

Comme nous ne disposons pas de la valeur de la fonction de corrélation de paire expérimentale de l'yttrium, notre étude a été faite en utilisant  $g(r)$  calculé à partir du modèle de sphères dures [46]. Nos calculs ont été effectués en utilisant la densité donnée par Lucas [47] à la température de fusion et la valeur de la compacité publiée par Waseda [10] pour les métaux liquides.

#### Résistivité

Nous ne disposons pas pour l'yttrium de la valeur expérimentale de la résistivité à l'état liquide. Cette absence de valeur dans la littérature semble être due à la fois à la grande température de fusion ( $1526^{\circ}C$ ) de l'yttrium, ainsi qu'à sa grande affinité chimique pour de nombreux corps. Nous avons estimé la résistivité de l'yttrium liquide  $\rho_L$  à partir de la résistivité de l'yttrium à l'état solide  $\rho_s$  à  $57 \mu\Omega cm$  [48] et [49], et en utilisant la loi empirique définie par Auchet  $\frac{\rho_L}{\rho_s} \simeq 2$  [50]. Les calculs indiqués dans le tableau T3. 5, et reportées sur la figure F3. 9, laissent apparaître un net rapprochement entre le modèle et l'expérience dans tout les cas de calculs de  $E_F$  envisagés.

T = 1799K $E_b = 0.035$ Ryd	$N_c$	$\rho_{exp}$ ( $\mu\Omega cm$ )	$\rho_{cal}$ ( $\mu\Omega cm$ )	$S_{exp}$ ( $\mu V/K$ )	$S_{cal}$ ( $\mu V$ )
$E_{F_1}$ (0.66 )	1.49	$\sim 120^{\circ}$	81.81	0.5*	0.35
$E_{F_2}$ (0.53 )	3	$\sim 120^{\circ}$	97.85	0.5*	-2.38
$E_{F_3}$ (0.75 )	2.9	$\sim 120^{\circ}$	109.37	0.5*	4.25
$E_{F_4}$ (0.56 )	3	$\sim 120^{\circ}$	95.53	0.5*	1.80
Déphasages de Sheng (0.44 )	—	$\sim 120^{\circ}$	184.10	0.5*	—

**Tableau T3. 5:** P T A et résistivité mesurés et calculés de l'yttrium liquide à 1799 K.

o: valeur fournie par Kaye, [48] et Emsley, [49].

●: donnée par Vedernikov [51]

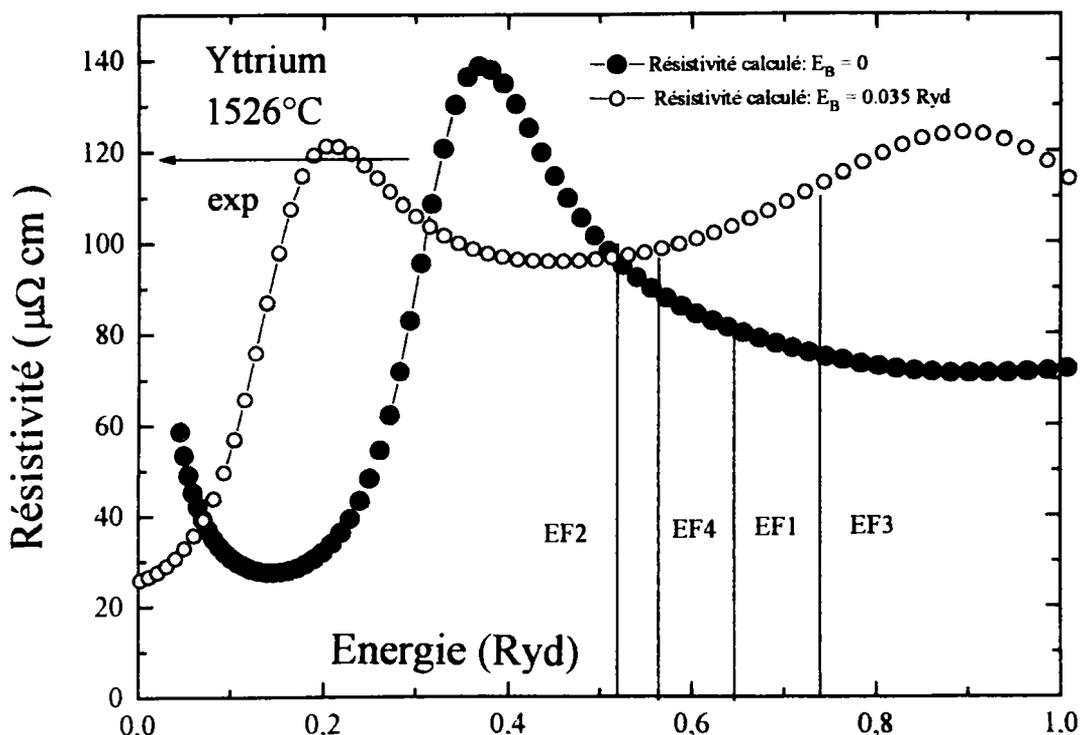


Figure F3. 9: Dépendance en énergie de la résistivité de l'yttrium.

### P T A

Comme pour la résistivité nous avons comparé nos calculs à partir de la valeur expérimentale fournie par Vedernikov [51] à la température de fusion ( $S_{\text{exp}} \simeq 0.5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ). Les valeurs indiquées dans le tableau T3. 5 et reportées sur la figure F3. 10. laissent apparaître un désaccord entre le modèle et l'expérience, excepté pour  $E_{F1}$  où la valeur du pouvoir thermoélectrique absolu est proche de la valeur expérimentale.

• Aucune méthode de détermination de l'énergie de Fermi ne permet de tirer une conclusion générale et satisfaisante dans tous les cas. Des progrès doivent certainement encore être apportés pour interpréter les propriétés expérimentales que nous avons mesurées. Le transport électronique est un test très sévère des théories existantes. Avec beaucoup d'effort on arrive à tirer des conclusions sur la structure électronique

et sur la densité d'état des liquides par XPS. Enfin la théorie doit être améliorée, notamment en ce qui concerne la prise en compte de la diffusion multiple.

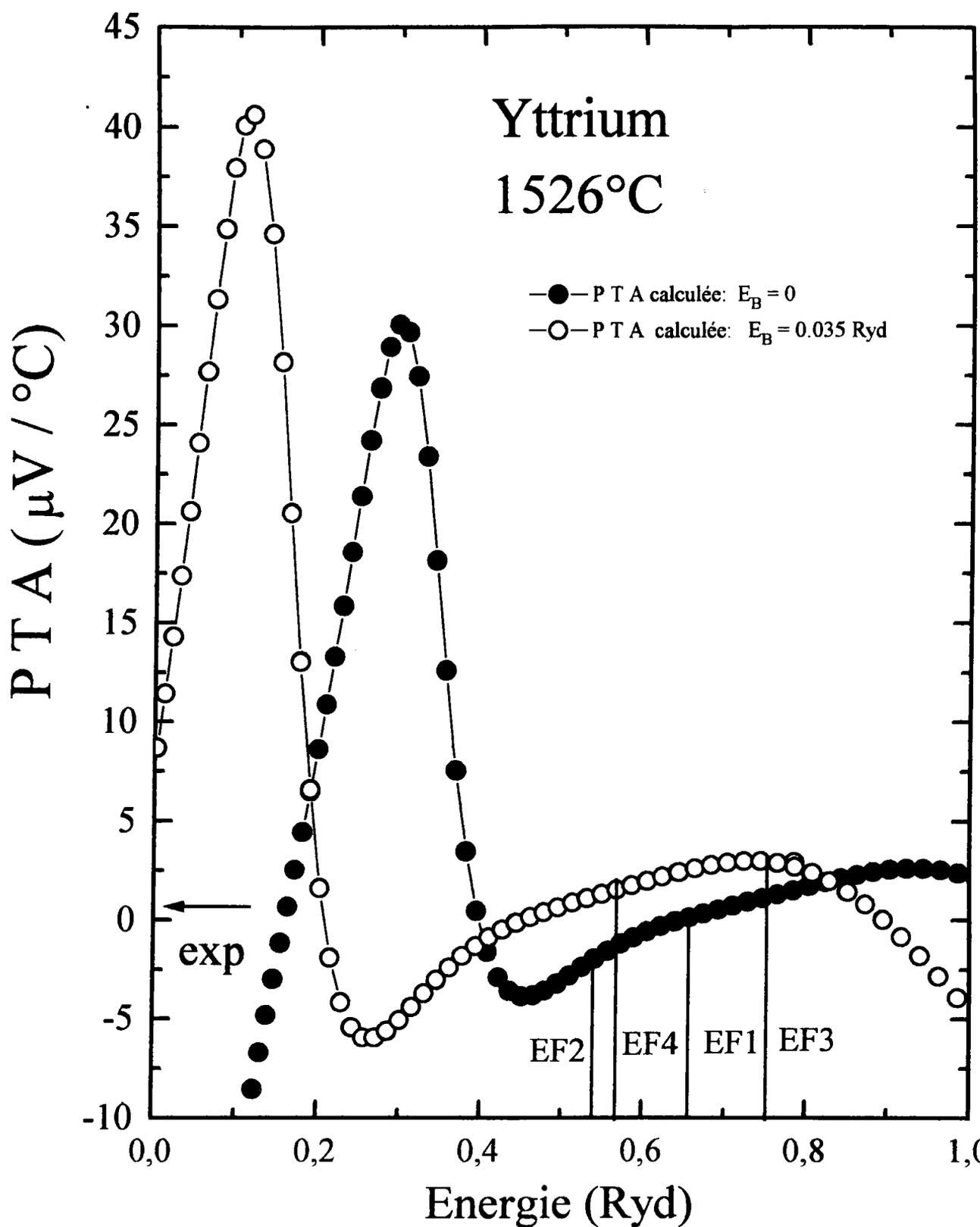


Figure F3. 10: Dépendance en énergie du P T A de l'yttrium.

**CHAPITRE 4**

**PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT**

**ÉLECTRONIQUE**

**DES ALLIAGES Ni-In**

**RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX**

**ET DISCUSSION**

# Chapitre 4

## Propriétés de transport

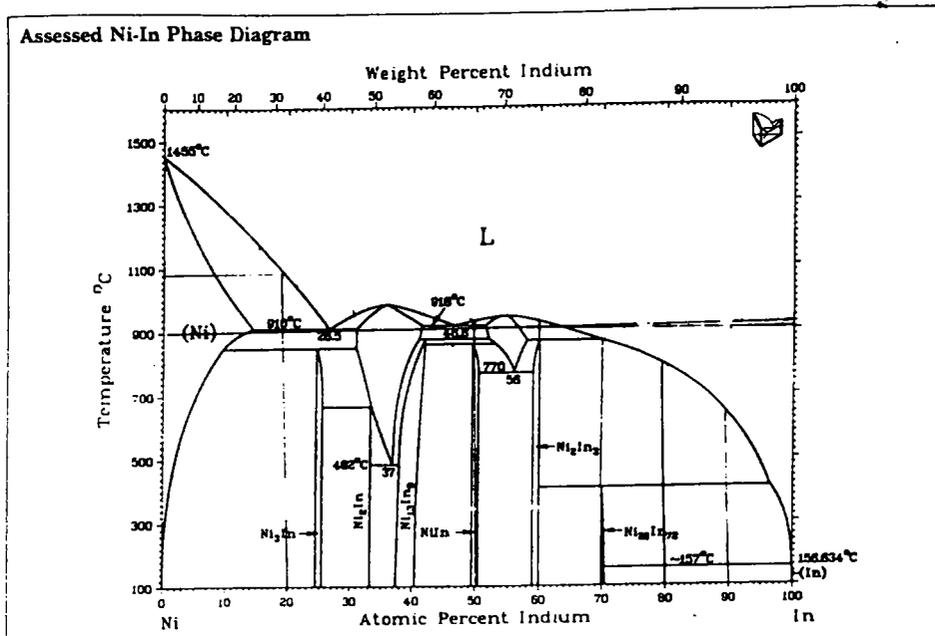
### électronique des alliages Ni-In:

### Résultats expérimentaux et

### discussion

#### 4.1 Résistivité de l'alliage Ni-In

La résistivité électrique des alliages  $\text{Ni}_{(x)} \text{In}_{(1-x)}$  a été déterminée jusqu'à 73 % at de nickel à cause de la grande température de fusion du nickel qui est de l'ordre de 1455 °C (*fig. F4.1*).



**Figure F4. 1: Diagramme de phase de l'alliage binaire Ni-In**

Sur la figure F4. 2 nous avons représenté les résultats de résistivité en fonction de la température à différentes compositions. L'évolution de la résistivité avec la température est linéaire pour l'indium pur, mais ce n'est pas le cas pour les alliages, qui montrent une faible variation parabolique. Tamaki [4], pour des alliages dilués d'étain-métal de transition a observé une variation presque linéaire de la résistivité avec la température (comme pour l'étain pur). Les données expérimentales peuvent se mettre sous la forme de polynômes du second degré dont les coefficients sont reportés dans le tableau T4. 1 ci dessous

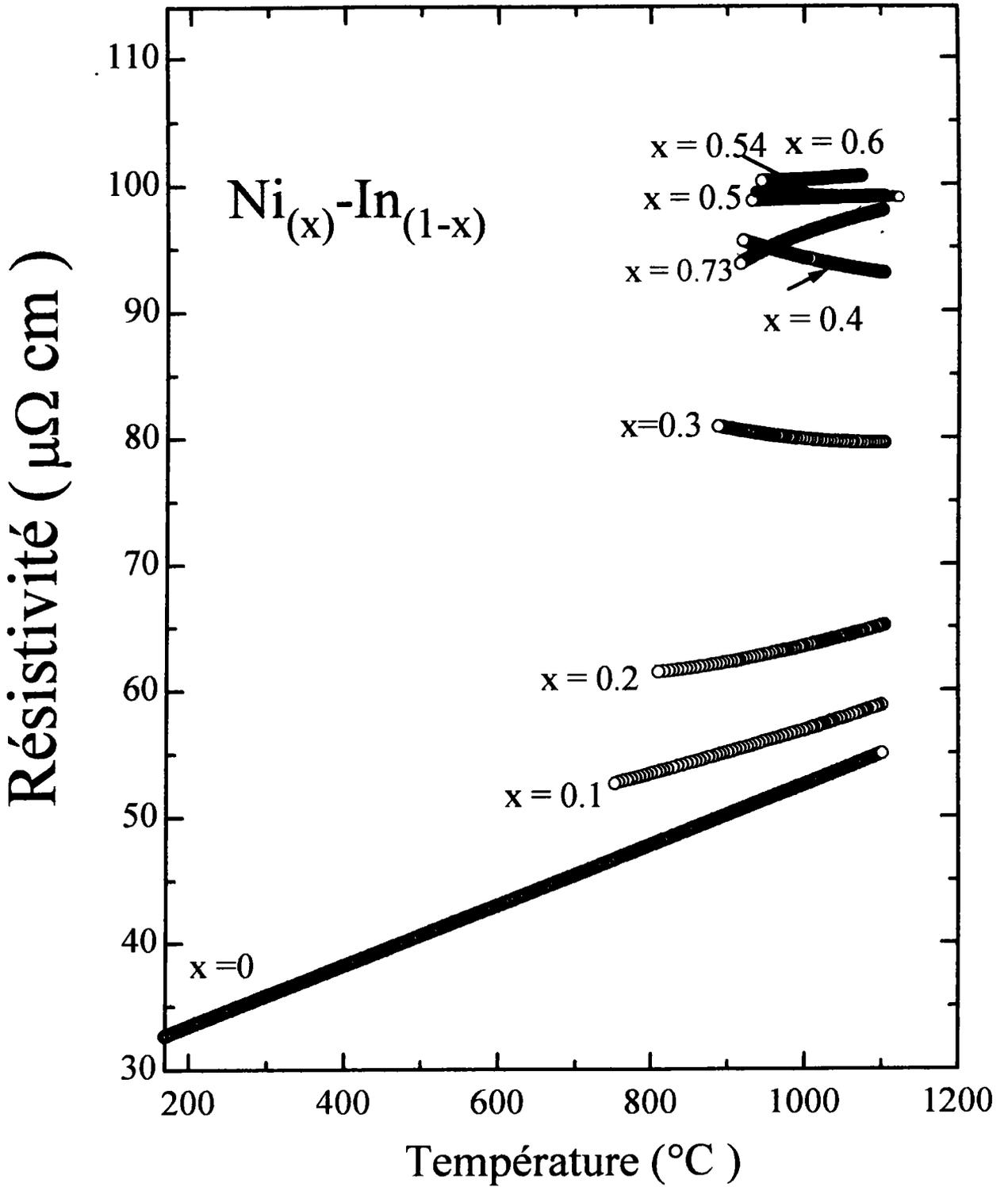


Figure F4. 2: Dépendance en température de la résistivité de l'alliage  $\text{Ni}_{(x)}\text{In}_{(1-x)}$ .

$X_{Ni}$	$a_0$ ( $\mu\Omega.cm$ )	$a_1.10^3$ ( $\mu\Omega.cm / ^\circ C^1$ )	$a_2.10^6$ ( $\mu\Omega.cm / ^\circ C^2$ )	domaine de variation de température
0	28.67	23.92	-----	170 °C → 1100°C
0.1	43.67	8.059	5.19	749 °C → 1100°C
0.2	66.53	-20.22	17.22	805 °C → 1100°C
0.3	113.55	-61.34	27.71	883 °C → 1100°C
0.4	138.58	-73.85	29.49	925 °C → 1100°C
0.5	90.77	14.44	-6.29	930 °C → 1100°C
0.54	108.04	-14.64	5.83	940 °C → 1100°C
0.6	109.64	-21.29	12.061	947 °C → 1100°C
0.73	17.39	135.15	-56.33	918 °C → 1100°C

**Tableau T4. 1:** résistivité des alliages liquides  $Ni_{(x)}In_{(1-x)}$ :  $\rho = a_0 + a_1.T_c + a_2.T_c^2$ .

La résistivité de l'alliage  $Ni_{(x)}In_{(1-x)}$  passe par un maximum de 100  $\mu\Omega cm$  (figure F4. 2) à 1000°C pour 60 at. % de nickel. La pente décroît avec la température pour les alliages riche en nickel ( $\approx 70$  at. %). Ce système présente bien les caractéristiques générales des systèmes polyvalents-métal de transition comme Ni-Sn et Fe-Ge [5], caractérisés par l'existence d'un maximum dans la résistivité et d'un minimum dans le C T R à forte concentration de nickel. La discussion et la comparaison avec les calculs se fera au paragraphe suivant. Le C T R (fig. 4. 5) de ces alliages à 1000 °C est négatif de 30 à 60 at. % de nickel. Le minimum obtenu sur nos mesures correspond à peu près à un maximum de la résistivité.

## 4.2 P T A de l'alliage Ni-In

Le pouvoir thermoélectrique absolu d'alliages entre métaux de transition et polyvalents a été peu étudié. Le système Mn-In a été étudié par Gasser [27] jusqu'à 40 at. % de manganèse. D'autres résultats pour des alliages dilués Al-3d ont été étudiés par Auchet [22], les systèmes Sn-Fe, Sn-Ni et Sn-Co jusqu'à 6 % atomique du métal de transition ont été étudiés par Tamaki et Cusak [52] ; Al-Ni et Sn-Ni (jusqu'à 4% Ni) ont été déterminé par Enderby et Howe [45]. Des alliages concentrés à base d'étain Sn-Fe (jusqu'à 45 % Fe); Sn-Ni (jusqu'à 50% Ni); Sn-Co (jusqu'à 35% Co) ont été étudiés par Zimmerman [53]. Nous avons mesuré le P T A d'alliage Ni-In jusqu'à une concentration de 73 at. % Ni, les résultats sont représentés sur la figure F4. 3. Sur ces courbes on constate que la pente du P T A reste négative sur l'ensemble des concentrations. L'ajout de nickel dans l'indium entraîne une très forte variation du P T A. L'ensemble de ces résultats peut se mettre sous la forme de polynômes de degré 1 dont les coefficients sont placés dans le tableau T4. 2 ci dessous:

$X_{Ni}$	$a_0$ ( $\mu V / ^\circ C^2$ )	$a_1 \cdot 10^3$ ( $\mu V / ^\circ C^3$ )	domaine de température
0	-0.19	-3.003	362 °C → 1100°C
0.1	-0.25	-7.12	749 °C → 1100°C
0.2	-0.16	-12.42	805 °C → 1100°C
0.3	1.76	-21.89	883 °C → 1100°C
0.4	4.05	-28.18	925 °C → 1100°C
0.5	-13.34	-17.02	930 °C → 1100°C
0.54	-16.46	-16.99	940 °C → 1100°C
0.6	-9.59	-19.29	947 °C → 1100°C
0.73	-36.47	0.39	918 °C → 1100°C

**Tableau T4.2:** P T A des alliages liquides  $Ni_{(x)}In_{(1-x)}$  :  $S = a_0 + a_1 \cdot T_c$ .

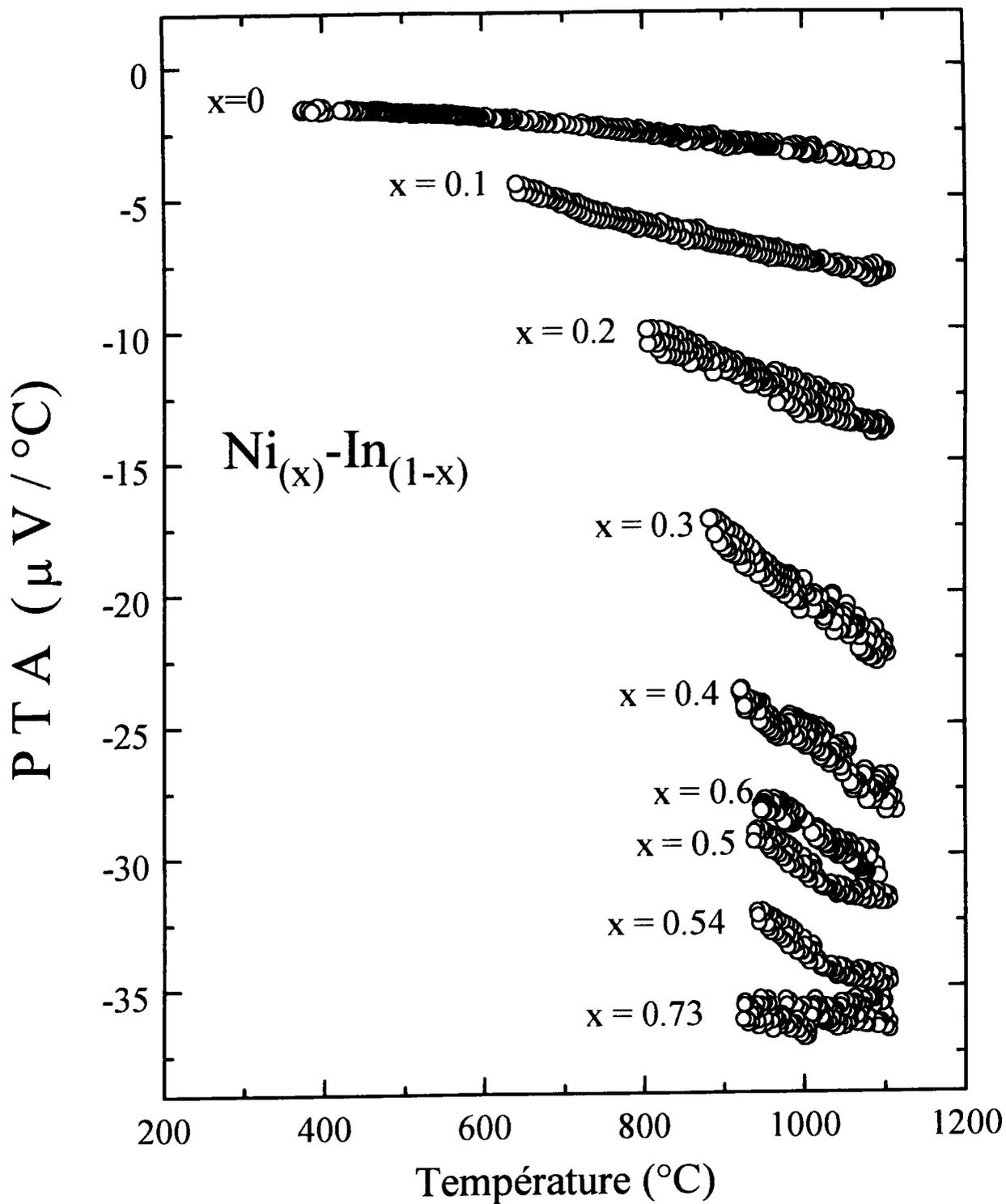


Figure F4. 3: Dépendance en température du P T A de l'alliage  $\text{Ni}_{(x)} \text{In}_{(1-x)}$ .

Nous avons comparé nos résultats avec ceux d'Auchet [22] qui a étudié le système Al-Ni à faible concentration. Comme nos mesures, l'addition de métal de transition au métal trivalent diminue le P T A (en valeur algébrique). Néanmoins cette variation est plus faible que dans le cas de l'indium. Enderby et Howe [45] ont étudié le P T A des alliages Al-Ni, Cu-Ni, et Sn-Ni à faible concentration en nickel et trouvent que l'addition de nickel rend le P T A fortement négatif.

Comme on peut le remarquer sur la figure F4. 3, Le coefficient de température est toujours négatif. Il passe par un minimum à 50 % at. de nickel.

### 4.3 Interprétation théorique

La discussion des résultats et la comparaison avec la théorie sera effectuée à 1000°C, température à laquelle tous les alliages étudiés sont liquides. Notre discussion est basée sur la méthode décrite au paragraphe §3.2.4 au chapitre III. Dans nos calculs, l'énergie de Fermi est recalculée à chaque composition. Les déphasages utilisés sont ceux des corps purs à l'énergie de Fermi correspondant à la concentration en question. Il n'est pas possible d'effectuer un tel calcul si la dépendance en énergie des déphasages n'est pas connue. C'est le cas lorsque nous utilisons les déphasages de la littérature. Dans ce travail nous avons présenté les calculs avec les deux configurations électroniques du nickel:  $3d^84s^2$  et  $3d^94s^1$ . Herman et Skillman [54] ont calculé la fonction d'onde et le potentiel atomique en utilisant la configuration  $3d^84s^2$ . Cependant Dreirach et al. [5] et Hirita et al. [55] ont considéré la configuration  $3d^94s^1$ . Leur choix est discuté à partir de calculs de structures de bande dans le solide. Il est confirmé pour les alliages liquide par le fait que les métaux de transition se comportent comme des monovalents quand ils sont alliés avec les métaux polyvalents. Dreirach et al. [5] ont comparé leur calcul avec les mesures de Busch et al. [56, 57] pour Ni-Sn et Fe-Ge. Un coefficient de température négatif de la résistivité ne peut être obtenu que si le métal de transition a un électron de conduction.

Esposito et al. [19] ont formulé le problème différemment. Ils introduisent le "nombre effectif d'électrons de conduction"  $N_c$ . Ils indiquent que "des calculs antérieurs utilisent des données basées sur des résultats de structure de bande du solide et font un choix arbitraire de  $N_c$ ; la théorie de Faber-Ziman n'a pas été appliquée d'une manière consistante". Par ailleurs, ils indiquent que des calculs antérieurs prennent  $N_c = 1$  ou  $N_c = 2$  sans justification théorique.

### 4.3.1 Résistivité électrique et coefficient de température

La résistivité expérimentale est tracée sur les fig. F4. 4 et F4. 4bis en fonction de la composition en nickel à 1000 °C. Elle passe par un maximum d'environ  $100 \mu\Omega \text{ cm}$  à 60 % atomique de nickel. Ce maximum de résistivité est semblable à ceux obtenus par Güntherodt et al. [58] pour les alliages Mn-Cu et Gasser et al. [59] pour les alliages Mn-In, Mn-Sn et Mn-Sb. La résistivité électrique de l'alliage Ni-In est calculée pour les deux structures électroniques du nickel:  $3d^8 4s^2$  et  $3d^9 4s^1$ . Les calculs, sont effectués en utilisant l'échange de Slater [16] et la formule de Faber-Ziman étendue [2]. Nous avons reporté sur différente figure F4. 4 et F4. 4bis, les résistivités calculées et comparées à l'expérience respectivement avec les structures  $3d^8 4s^2$  et  $3d^9 4s^1$ . Dans les deux cas nous avons utilisé soit l'approche d'Esposito où  $E_{F_1}$  est calculé en posant  $E_b = 0$  et avec la densité d'état de Lloyd, soit l'approche de Dreirach,  $E_{F_4}$  est calculé avec  $E_b$  obtenu suivant la formule de Ziman [18] et une densité d'état d'électrons libres. De plus nous avons effectué nos calculs avec ce que l'on pourrait appeler une formule d'Esposito simplifiée ( $E_{F_2}$  calculé avec une densité d'état d'électrons libres et  $E_b = 0$ ) et une formule d'Esposito améliorée ( $E_{F_3}$  calculé avec  $E_b \neq 0$  et la densité d'état de Lloyd). Lorsque nous utilisons les déphasages constants donnés dans la littérature, nous avons ajusté le paramètre  $\eta_0$  de l'indium et le paramètre  $\eta_2$  du nickel pour obtenir la résistivité expérimentale des corps purs. Le calcul de la résistivité réalisé avec la structure  $3d^9 4s^1$  (fig. F4. 4bis), montre une valeur maximum de l'ordre de  $300 \mu\Omega \text{ cm}$  ( $E_{F_1}$ ) et  $250 \mu\Omega \text{ cm}$  ( $E_{F_4}$ ) à 60 % atomique de nickel, ce qui n'est absolument pas

conforme à l'expérience. Avec  $E_{F_2}$  l'ordre de grandeur est plus petit que la résistivité expérimentale quelque soit la concentration tandis qu' avec  $E_{F_3}$  la courbe obtenue suit l'évolution expérimentale. Avec les déphasages constants, les résultats sont bons, un maximum de  $120 \mu\Omega \text{ cm}$  à une concentration légèrement décalée par rapport à l'expérience (80 % at de nickel ).

Dans le cas de la configuration  $3d^8 4s^2$ , toutes les courbes sont beaucoup plus proches de l'expérience. On observe avec  $E_{F_1}$  et  $E_{F_3}$  (densité d'état de Lloyd) une courbe ayant une allure générale analogue à la courbe expérimentale. Les maximums (respectivement  $120$  et  $105 \mu\Omega \text{ cm}$  ) à comparer à la valeur expérimental de  $100 \mu\Omega \text{ cm}$  sont décalé de 20 % atomique vers des alliages plus riche en nickel. Avec les densité d'états d'électrons libres la résistivité croit de manière quasilineaire entre l'indium pur et le nickel. L'approche qui semble donner le résultat le plus proche de l'expérience est celle ( $E_{F_3}$ ) avec correction de densité d'état et décalage de  $E_b$  (approche d'Esposito améliorée).

Il est évident que le choix de la structure électronique et de l'énergie de Fermi aura une très grande importance sur le résultat final puisque, selon le cas, l'énergie de Fermi de l'alliage passera dans la zone de résonance du déphasage  $\eta_2$  du métal de transition et provoquera un maximum très important qui n'est pas observé physiquement. De même, suivant la position de  $E_F$ , le maximum de résistivité pourra être décalé. En toute rigueur, il faudrait que les déphasages de l'alliage soient recalculés à chaque composition à partir d'un potentiel de muffin-tin d'alliages, mais ceci n'a jamais été réalisé à notre connaissance.

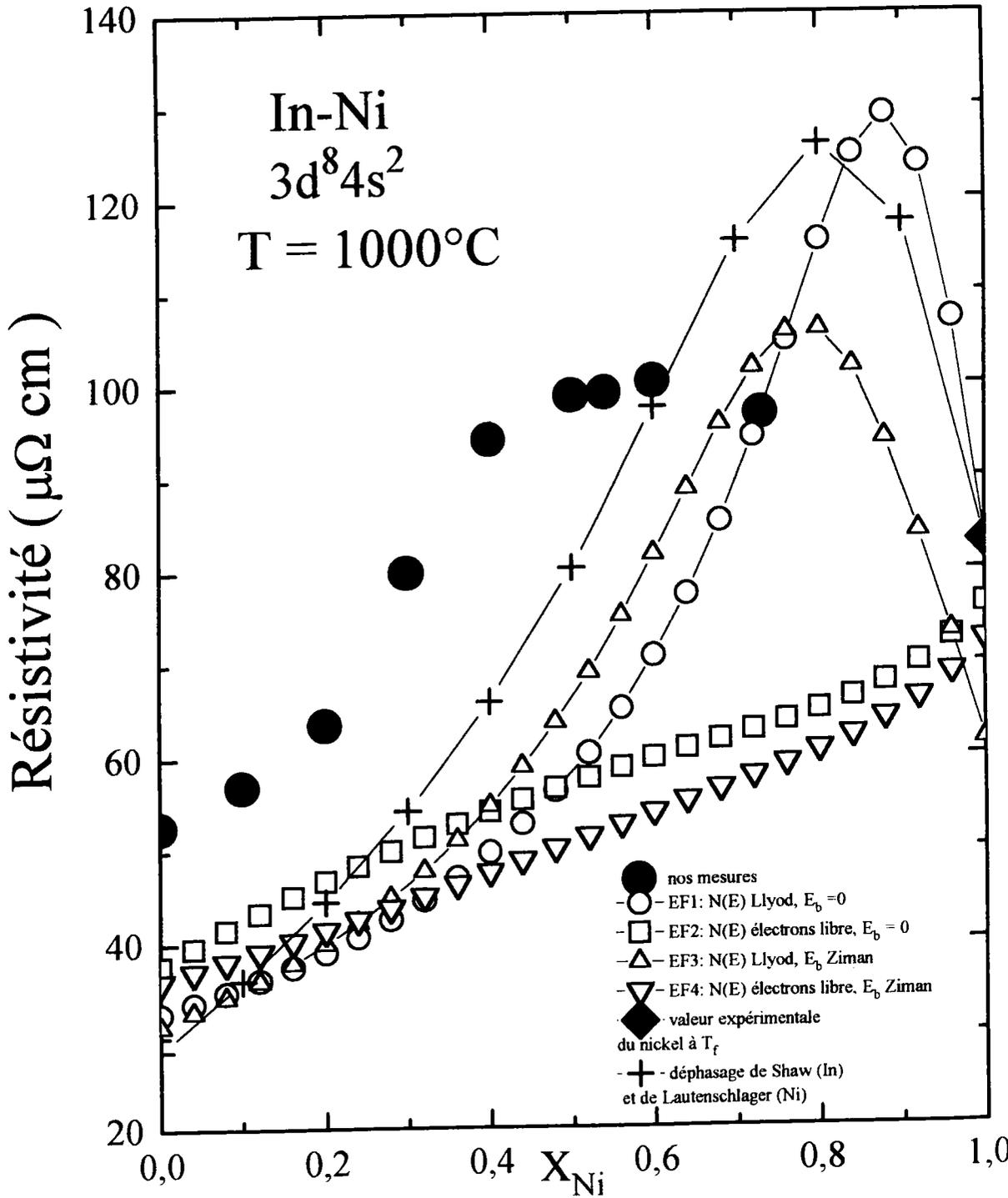


Figure F4. 4: Dépendance en concentration de la résistivité de l'alliage Ni<sub>(x)</sub>In<sub>(1-x)</sub> pour la configuration 3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup> de nickel.

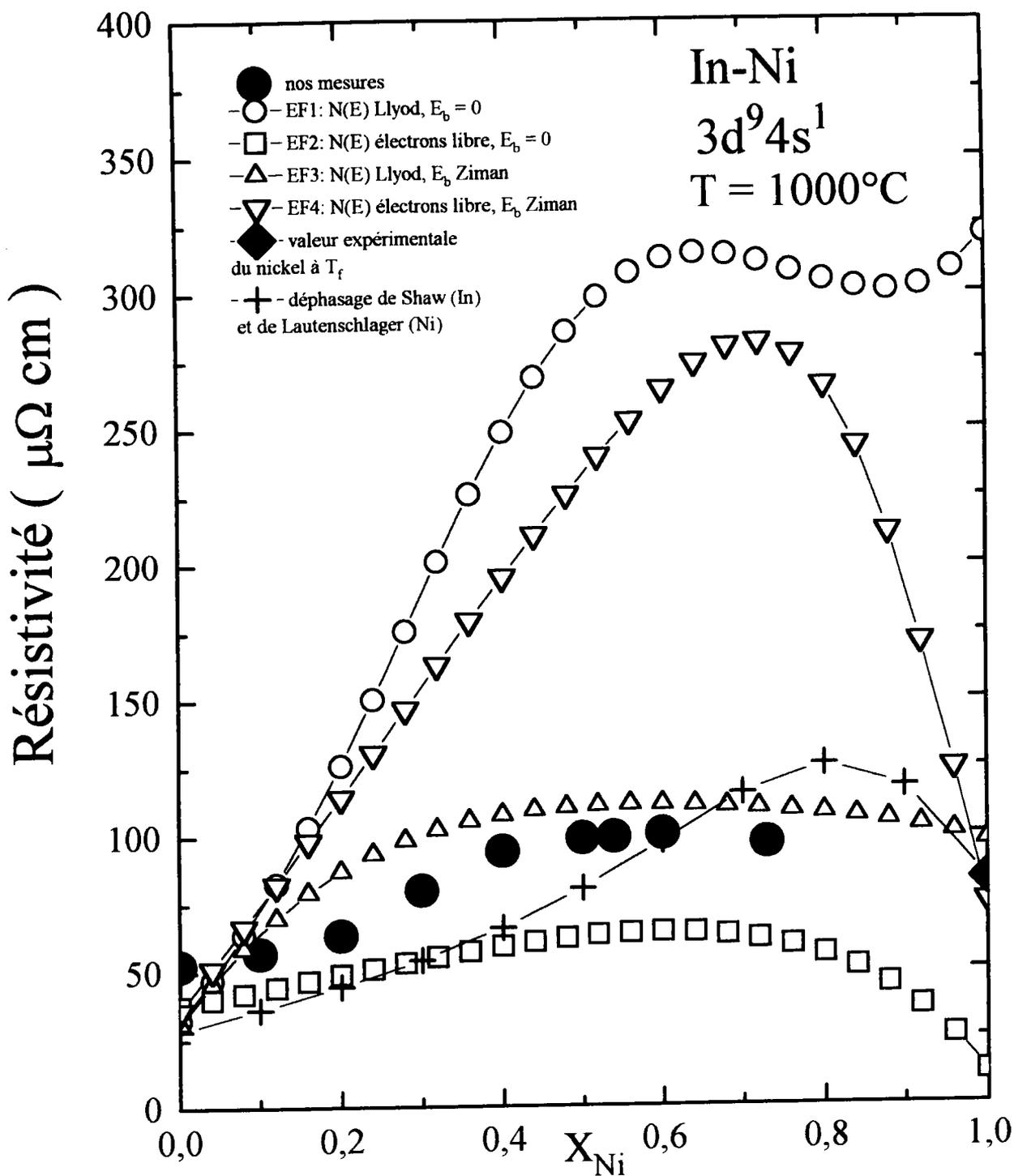


Figure F4. 4bis: Dépendance en concentration de la résistivité de l'alliage  $Ni_{(x)}In_{(1-x)}$  pour la configuration  $3d^9 4s^1$  de nickel.

Nous avons représenté sur les figures F4. 5 et F4. 5bis les coefficients de température de la résistivité en fonction de la concentration. Le coefficient de température expérimental décroît de  $23 \text{ n}\Omega\text{cm} / \text{K}$  pour l'indium pur à  $-5 \text{ n}\Omega\text{cm} / \text{K}$  à 40 % at. de nickel puis augmente à nouveau et redevient positif. Avec la structure  $3d^9 4s^1$  les coefficients de température sont non physiques avec  $E_{F_1}$  et  $E_{F_3}$  (densité d'état de Lloyd) avec des coefficients de températures positifs et 15 fois supérieurs à la valeur expérimentale la plus élevée. Avec l'approche de Dreirach ( $E_{F_4}$ ) le coefficient de température passe par un maximum à  $-350 \text{ n}\Omega\text{cm} / \text{K}$  au lieu  $-5 \text{ n}\Omega\text{cm} / \text{K}$ . Ce comportement s'explique par le fait que l'énergie de Fermi est situé dans le pic de résonance, et qu'une variation de température fait varier  $E_F$  dans la résistivité de manière importante. Ainsi  $E_{F_1}$  et  $E_{F_2}$  (fig. F3. 7) sont situés à droite du pic de résonance. L'énergie de Fermi diminuant la résistivité augmente.  $E_{F_4}$  est à gauche du pic et par conséquent le coefficient de température est négatif, ce qui est bien observé. La seule courbe acceptable ( $E_{F_2}$ ) est obtenue avec l'hypothèse la plus grossière ( $E_b = 0$  et la densité d'état d'électrons libres).

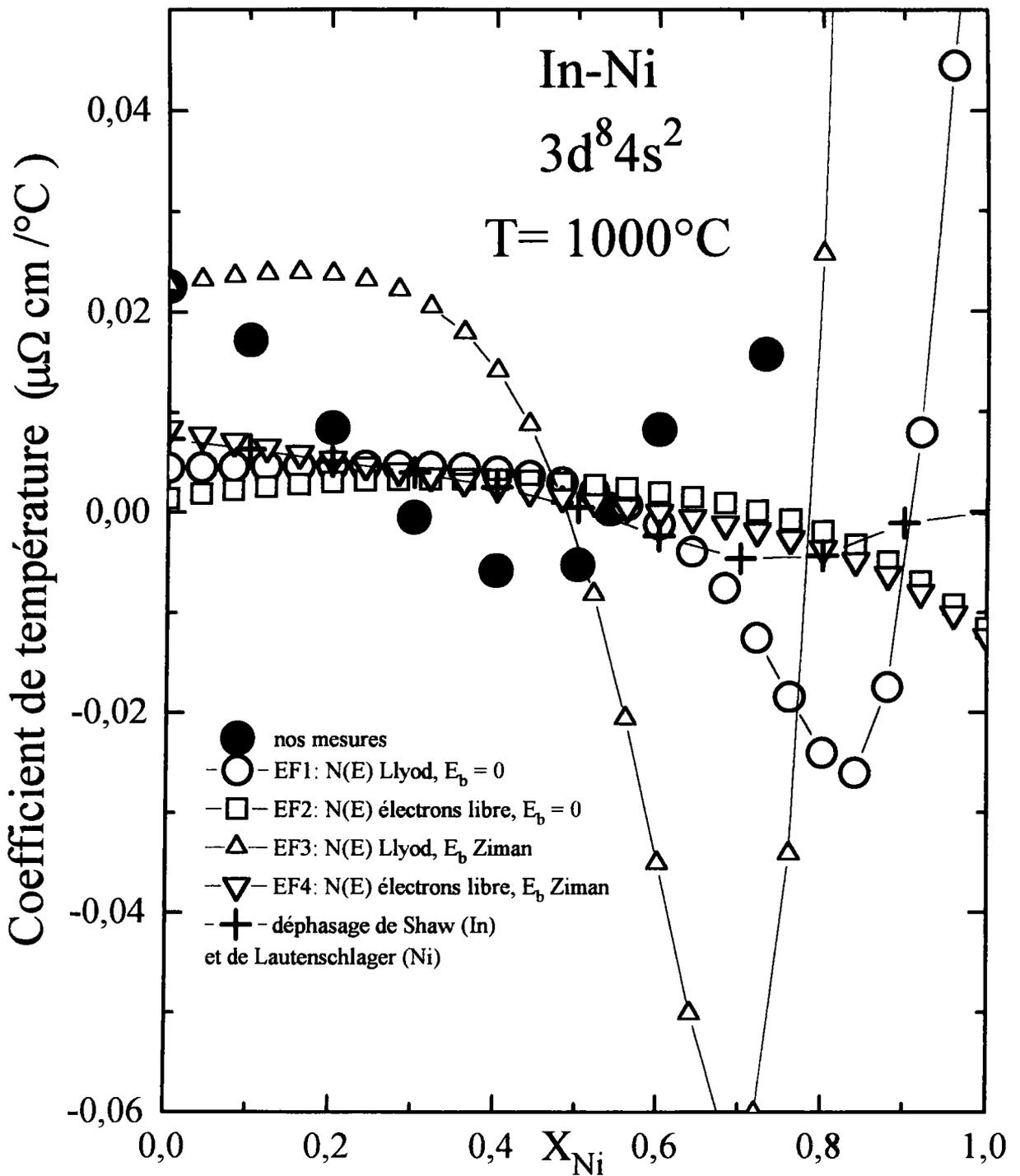


Figure F4. 5: C T R de l'alliage  $\text{Ni}_{(x)} \text{In}_{(1-x)}$  en fonction de la concentration pour la configuration  $3d^8 4s^2$  de nickel.

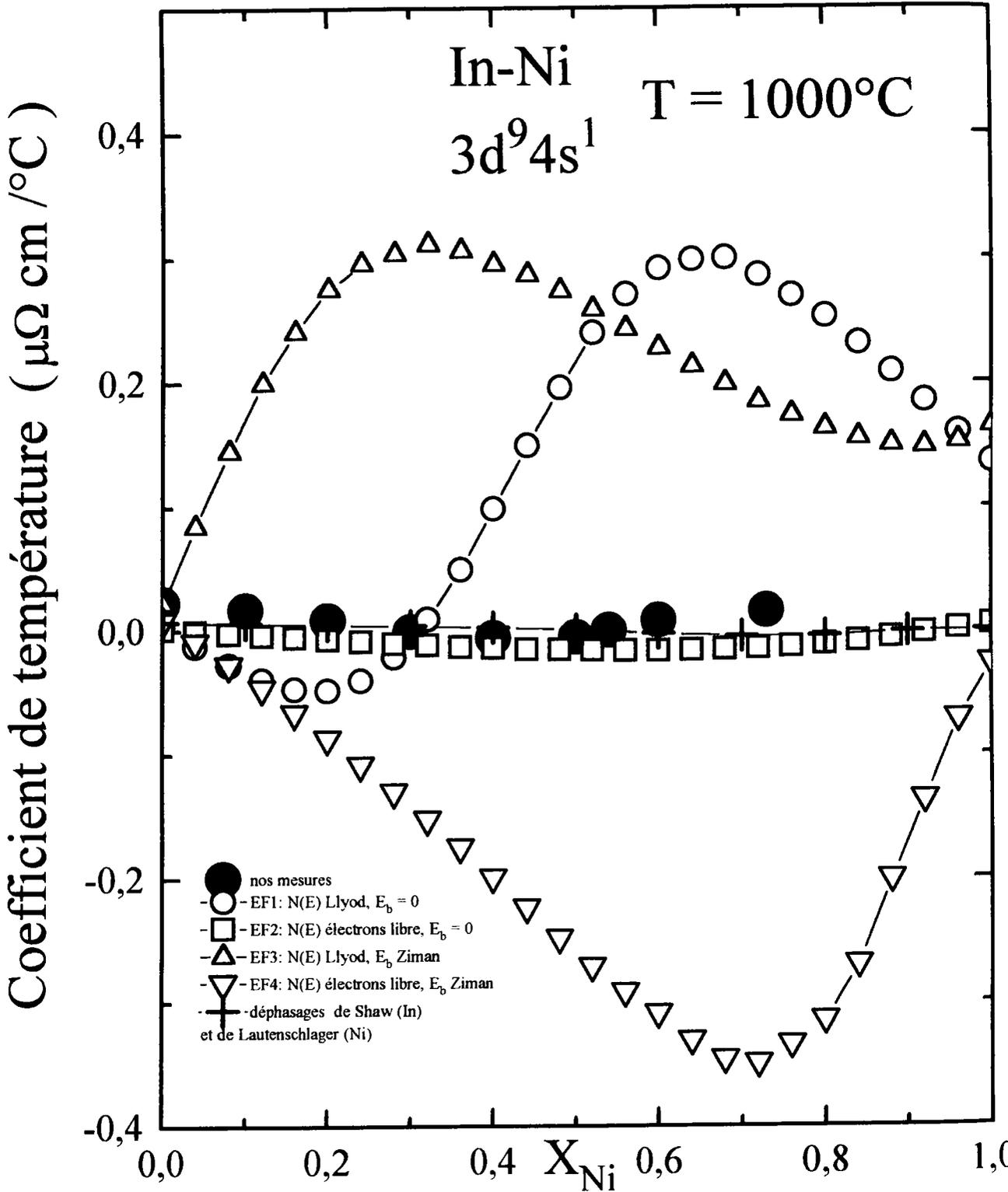


Figure F4. 5bis: C T R de l'alliage  $Ni_{(x)} In_{(1-x)}$  en fonction de la concentration pour les configurations 3d<sup>9</sup>4s<sup>1</sup> de nickel.

Si l'on examine la structure 3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>, l'accord est sensiblement meilleur pour l'ensemble des courbes. Les courbes obtenues avec la densité d'état de Lloyd ( $E_{F_1}$  et  $E_{F_3}$ )

présentent un minimum réaliste du coefficient de température. Par contre le coefficient de température du nickel pur est non physique avec  $E_{F_3}$  car on se situe dans le pic de résonance (fig. F3. 7). L'allure des courbes avec  $E_{F_2}$  et  $E_{F_4}$  n'est pas réaliste. Il apparaît que la structure électronique  $3d^9 4s^1$  n'est pas satisfaisante dans l'approche d'une densité d'état réaliste (Lloyd). De manière peut être surprenante la structure  $3d^8 4s^2$  donne assez bon résultats notamment conduit à un nombre effectif d'électrons de conduction proche de 1 (tableau T3. 3) alors que la structure électronique  $3d^9 4s^1$  conduit à une valeur proche de 2 ( $E_{F_3}$ ).

### 4.3.2 Le pouvoir thermoélectrique absolu et son coefficient de température

Sur les figures F4. 6 et F4. 6bis nous représentons les calculs du P T A de l'alliage Ni-In en fonction de la concentration à  $1000^\circ\text{C}$  ainsi que les résultats expérimentaux. Comme pour la résistivité, nous avons présenté les résultats pour les deux configurations du nickel:  $3d^8 4s^2$  et  $3d^9 4s^1$ . Analysons en premier lieu les résultats obtenus avec la structure  $3d^8 4s^2$ . Dans tous les cas de figure le P T A a le bon signe. Néanmoins le P T A du nickel pur n'ayant pas été mesuré, les P T A ont des valeurs trop élevées par rapport à l'expérience. Dans la zone riche en nickel, on observe un changement de signe du P T A dans le cas de  $E_{F_1}$ . Certaines courbes obtenues à partir de la configuration  $3d^9 4s^1$  ( $E_{F_2}$  et  $E_{F_4}$ ) présentent des résultats avec un P T A toujours positif quelque soit la concentration. Les valeurs obtenues avec  $E_{F_1}$  et  $E_{F_3}$  correspondent à un pouvoir thermoélectrique absolu négatif dans le plus grand domaine de concentration en nickel. Dans cette zone l'écart avec l'expérience est réduit, on obtient un écart d'environ  $\sim -10\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  avec  $E_{F_1}$  et  $\sim -25\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  avec  $E_{F_3}$ . Ce qui peut être considéré comme très satisfaisant.

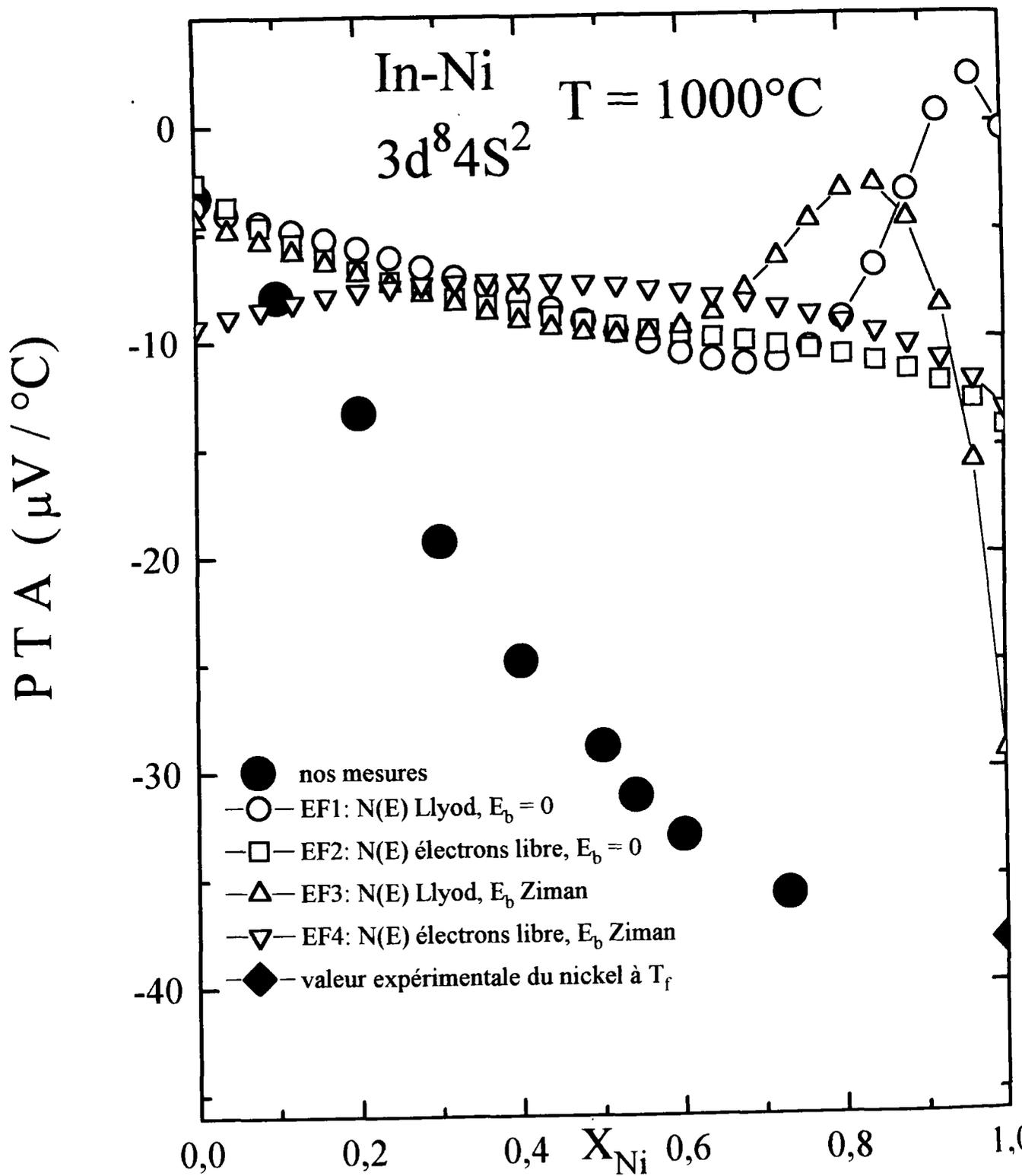


Figure F4. 6: Dépendance en concentration du P T A de l'alliage  $\text{Ni}_{(x)}\text{In}_{(1-x)}$  pour la configuration  $3d^8 4s^2$  de nickel.

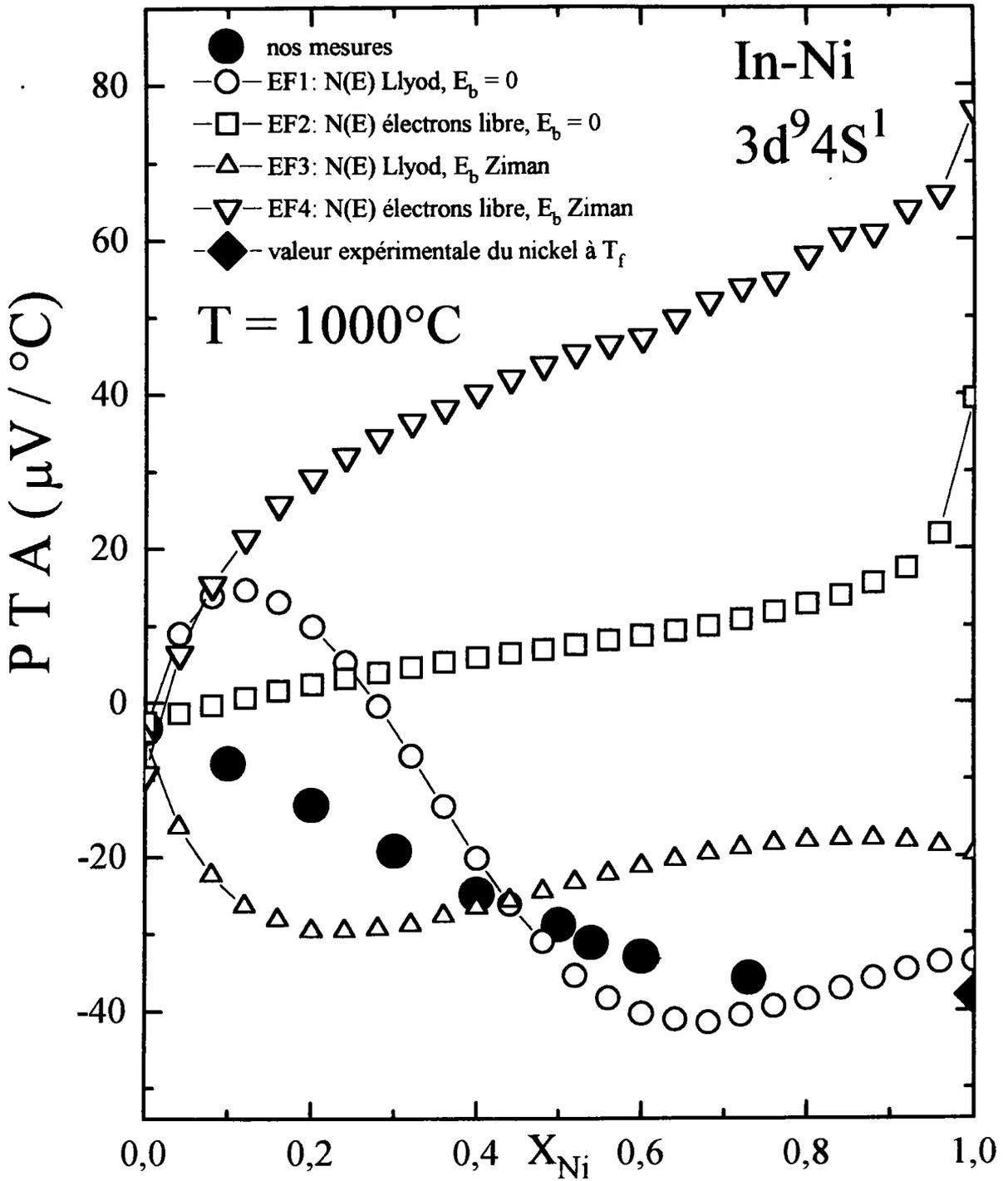


Figure F4. 6bis: Dépendance en concentration du P T A de l'alliage  $\text{Ni}_{(x)}\text{In}_{(1-x)}$  pour la configuration  $3d^9 4s^1$  de nickel.

Au niveau du coefficient de température du P T A, représenté sur les figures F4. 7 et F4. 7bis, les courbes obtenues à partir de la structure  $3d^84s^2$ , présentent des valeurs pas trop éloignées de l'expérience pour l'ensemble du domaine expérimental couvert (0 à 60 % de nickel). Avec la configuration  $3d^94s^1$ , seule la courbe calculée dans l'hypothèse la plus grossière n'est pas trop éloignée de l'expérience.

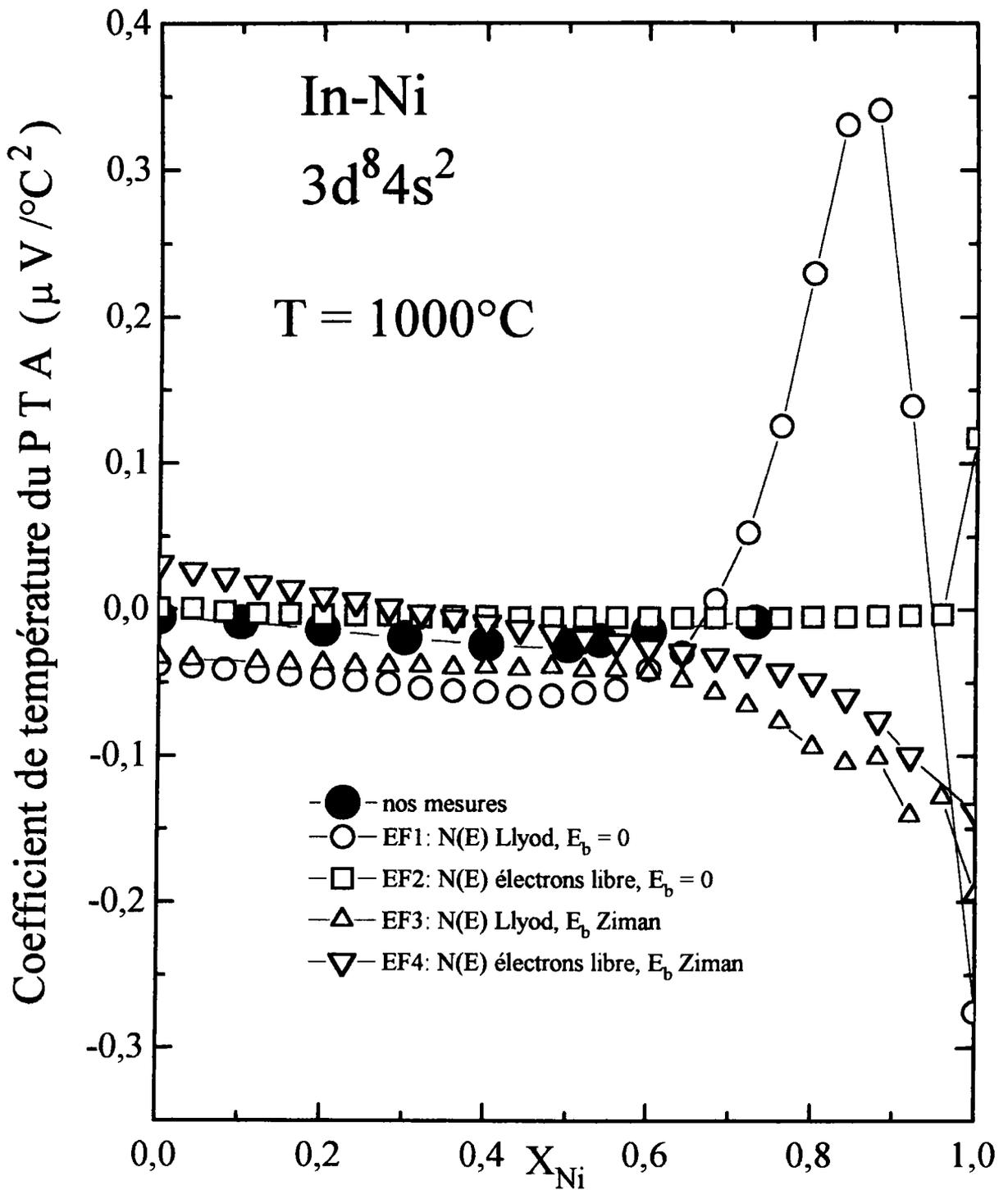


Figure F4. 7: Le coefficient de température du P T A de l'alliage  $\text{Ni}_{(x)}\text{In}_{(1-x)}$  en fonction de la concentration pour la configuration  $3d^8 4s^2$  de nickel.

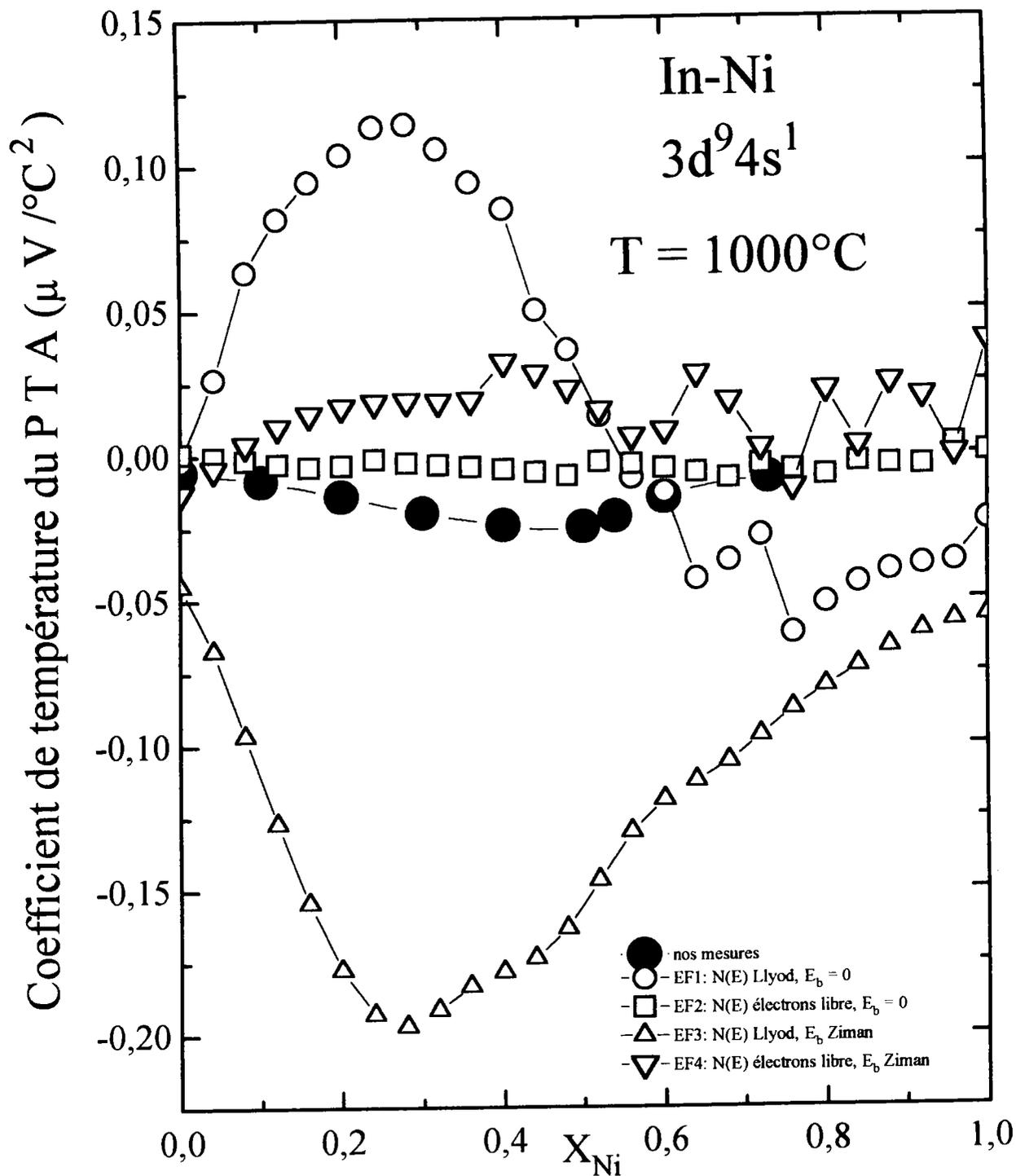


Figure F4. 7bis: Le coefficient de température du P T A de l'alliage

$Ni_{(x)}In_{(1-x)}$  en fonction de la concentration pour la configuration  $3d^9 4s^1$  de nicke

De ces considérations, il vient que la configuration électronique la plus apte à décrire

le pouvoir thermoélectrique absolu expérimental est la structure  $3d^9 4s^1$  avec  $E_{F_1}$  et  $E_{F_3}$ . Cette étude nous a permis de révéler l'extrême sensibilité du P T A de l'alliage à la position de l'énergie de Fermi. Toutefois contrairement à la résistivité, l'écart entre théorie et expérience du pouvoir thermoélectrique absolu est très important. En conclusion, l'analyse du système Ni-In montre que la configuration  $3d^8 4s^2$  semblait préférable d'expliquer la résistivité de cet alliage et  $3d^9 4s^1$  pour expliquer le P T A.

**CHAPITRE 5**

**PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT**

**ÉLECTRONIQUE**

**DES ALLIAGES Y-In**

**RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX**

**ET DISCUSSION**

# Chapitre 5

## Propriétés de transport

### électronique des alliages Y-In:

### Résultats expérimentaux et

### discussion

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de nos mesures de la résistivité et du P T A du système Y-In. L'interprétation théorique des résultats de cet alliages a été effectuée en utilisant le formalisme de la matrice  $t$ .

#### 5.1 Résistivité électrique de l'alliage Y-In

La résistivité électrique des alliages  $Y_{(x)}In_{(1-x)}$  a été mesurée de la température de fusion des alliages (fig. F5. 1) jusqu'à  $1170\text{ }^{\circ}C$  en utilisant des cellules en silice fondue décrites au chapitre II. Les mesures n'ont pas été effectuées pour des concentrations supérieures à 44 % at. d'yttrium (figure F5. 1) car l'alliage n'est liquide qu'à une

température qui se situe à la limite des possibilités de notre dispositif expérimental ( $1200^{\circ}\text{C}$ ). A notre connaissance, aucune mesure de résistivité ou de P T A n'a été faite sur cet alliage. Toute les valeurs ont été mesurées d'une manière continue et automatique. Les alliages ont été obtenus en mélangeant de l'indium et de l'yttrium purs de grande pureté (99.999 % et 99.998 respectivement de Johnson Matthey).

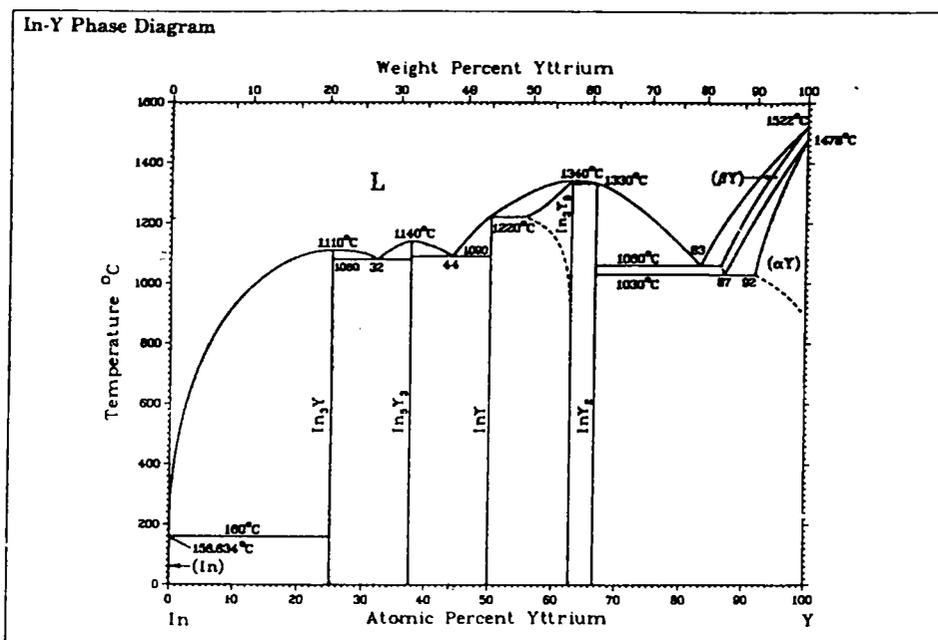


Figure F5. 1: Diagramme de phase de l'alliage binaire Y-In

La dépendance en température des alliages  $\text{Y}_{(x)}\text{In}_{(1-x)}$ , représenté sur la figure F5. 2 est décrite par des polynômes de degré 1 à l'exception de la composition à 10 % d'yttrium qui représente une légère variation parabolique. Les coefficients sont données dans le tableau T5. 1.

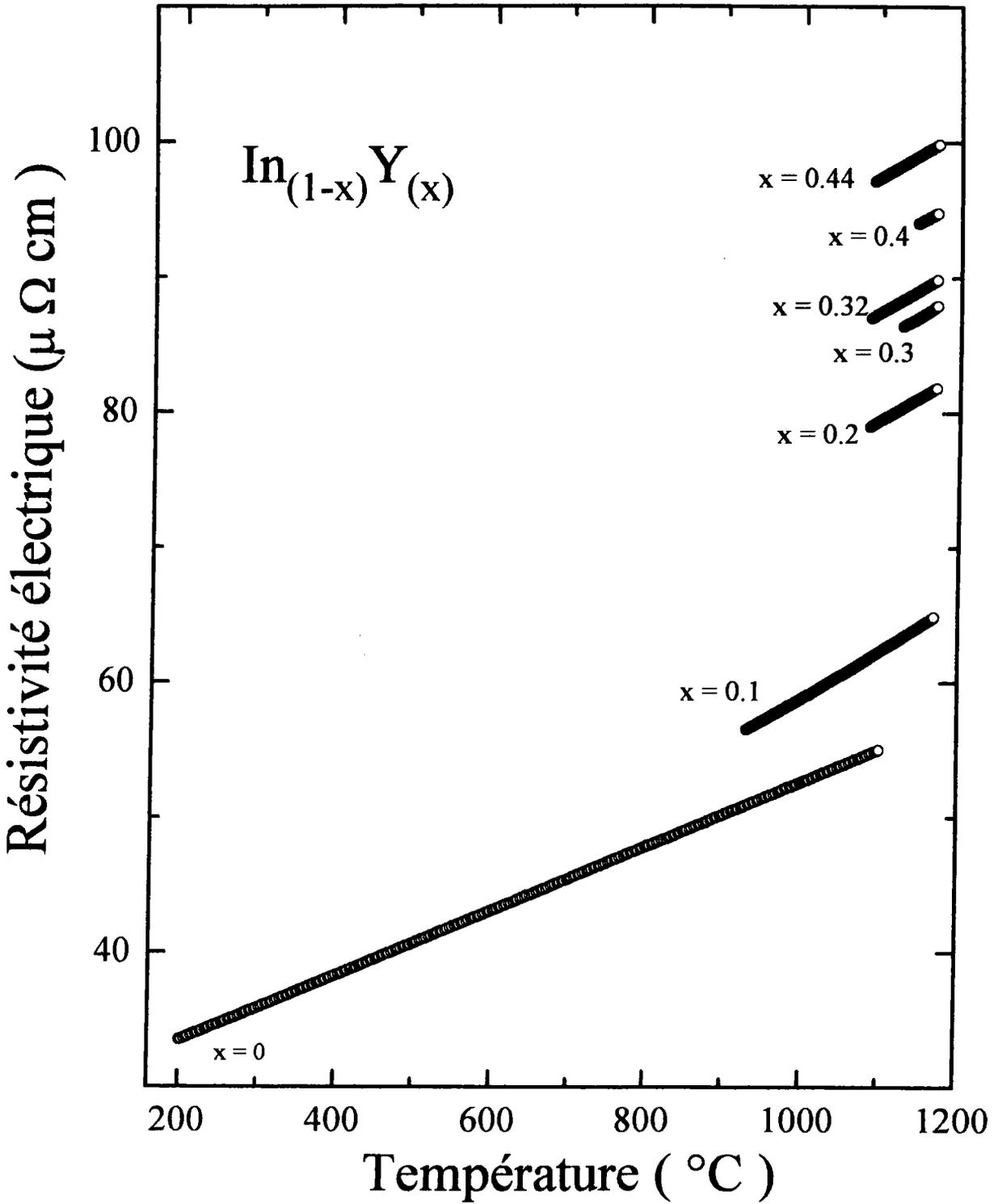


Figure F5. 2: Dépendance en température de la résistivité

de l'alliage  $\text{Y}_{(x)}\text{In}_{(1-x)}$ .

$X_Y$	$a_0$ ( $\mu\Omega.cm$ )	$a_1.10^3$ ( $\mu\Omega.cm / ^\circ C^1$ )	$a_2.10^6$ ( $\mu\Omega.cm / ^\circ C^2$ )	domaine de température
0	28.67	23.92	-----	$170^\circ C \rightarrow 1170^\circ C$
0.1	36.781	10.615	11.431	$930^\circ C \rightarrow 1170^\circ C$
0.2	42.99	33.18	-----	$1083^\circ C \rightarrow 1170^\circ C$
0.3	48.20	33.80	-----	$1126^\circ C \rightarrow 1170^\circ C$
0.32	50.98	33.20	-----	$1085^\circ C \rightarrow 1170^\circ C$
0.4	50.48	31.00	-----	$1145^\circ C \rightarrow 1170^\circ C$
0.44	60.92	33.19	-----	$1089^\circ C \rightarrow 1170^\circ C$

**Tableau T5. 1:** Coefficients des polynômes ajustant la résistivité des alliages liquides  $Y_{(x)}In_{(1-x)}$  :  $\rho = a_0 + a_1.T + a_2.T^2$ .

## 5.2 Pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage

### Y-In

Le pouvoir thermoélectrique absolu des alliages  $Y_{(x)}In_{(1-x)}$  a été déterminé entre le point de fusion et  $1170^\circ C$  pour des concentrations de 10 en 10 %. at et pour les concentrations 32 et 44 % qui correspondent à des eutectiques. Nous n'avons pas pu effectuer nos mesures au delà de 44 at. % à cause de l'attaque chimique des électrodes par l'yttrium. Les résultats sont reportés sur la figure F5. 3. Une forte variation du P T A est observée lorsqu'on rajoute 10 % d'yttrium, celle ci devient moins importante lors de rajouts ultérieurs. Le P T A de l'indium pur qui était négatif augmente lorsqu'on rajoute de l'yttrium. Dans le domaine de concentration étudié, le P T A reste toujours négatif avec un coefficient de température négatif qui varie peu avec la concentration d'yttrium. Une telle évolution a été observée pour le système Mn-Sn

par Gasser [27] en rajoutant du manganèse.

La variation du P T A expérimental en fonction de la température a été ajustée par des polynômes de degré 1 compte tenu de la précision des expériences à l'exception du P T A de l'indium pur. Les coefficients de ces polynômes sont donnés dans le tableau T5. 2 pour toutes les compositions étudiées.

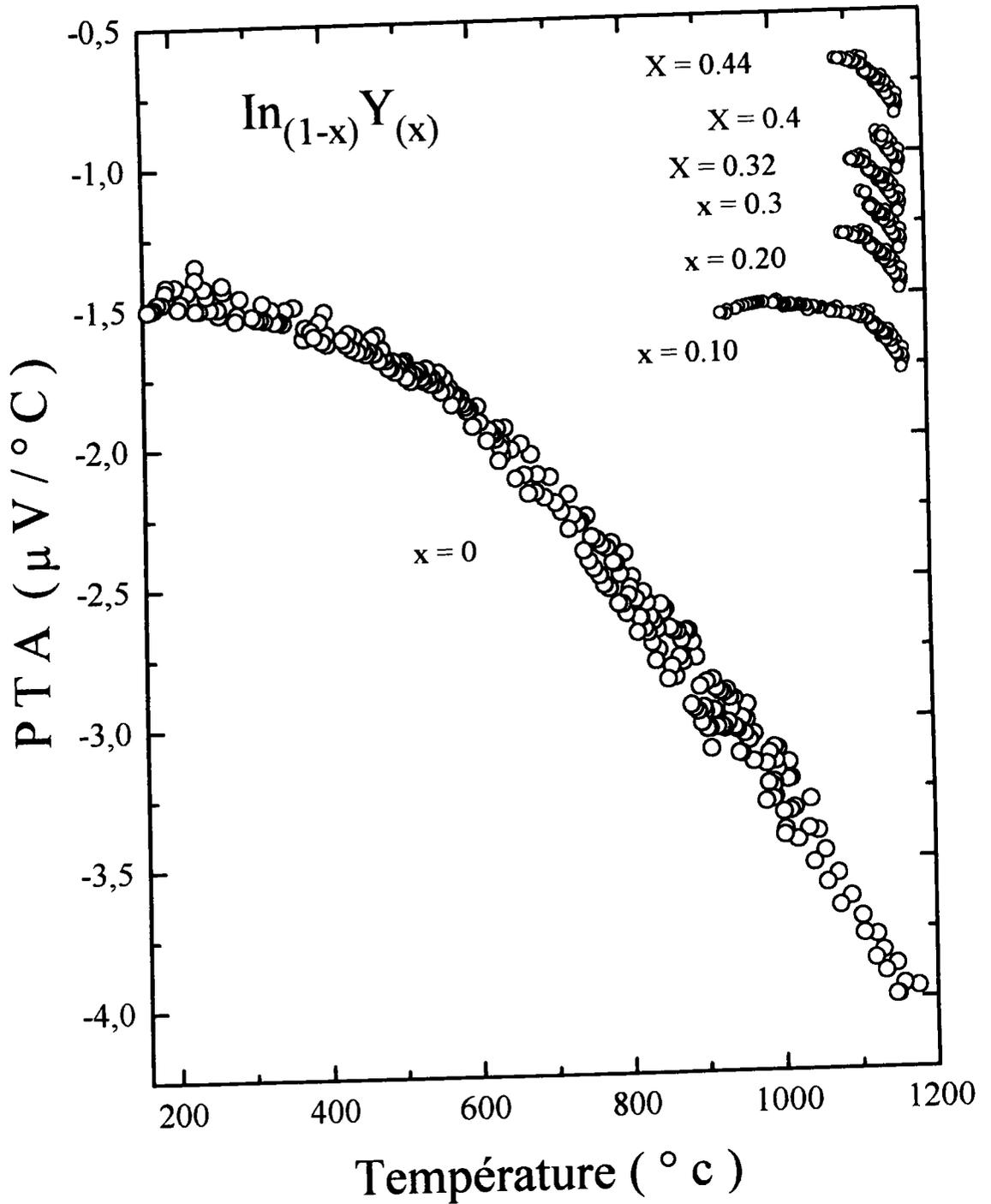


Figure F5. 3: Dépendance en température du P T A de l'alliage  $\text{Y}_{(x)}\text{In}_{(1-x)}$ .

$X_Y$	$a_0$ ( $\mu V / ^\circ C^2$ )	$a_1 \cdot 10^3$ ( $\mu V / ^\circ C^3$ )	$a_2 \cdot 10^6$ ( $\mu V / ^\circ C^4$ )	domaine de variation de température
0	-1.501	0835	-2.606	$170^\circ C \rightarrow 1170^\circ C$
0.1	-0.704	-0.831	————	$930^\circ C \rightarrow 1170^\circ C$
0.2	1.55	-2.567	————	$1083^\circ C \rightarrow 1170^\circ C$
0.3	2.50	-0.323	————	$1126^\circ C \rightarrow 1170^\circ C$
0.32	2.17	-2.87	————	$1085^\circ C \rightarrow 1170^\circ C$
0.4	3.31	-3.73	————	$1145^\circ C \rightarrow 1170^\circ C$
0.44	1.87	2.56	————	$1089^\circ C \rightarrow 1170^\circ C$

**Tableau T5. 2:** Coefficients des polynômes ajustant le P T A des alliages liquides  $Y_{(x)}In_{(1-x)}$  :  $S = a_0 + a_1 \cdot T_c + a_2 \cdot T_c^2$ .

## 5.3 Interprétation théorique

Nous avons choisi de discuter nos résultats à  $T = 1160^\circ C$ , température à laquelle tous les alliages sont liquides. Les calculs sont effectués à partir des mêmes hypothèses que celles que nous avons émises pour l'alliage Ni-In étudié précédemment.

### 5.3.1 Résistivité électrique et coefficient de température

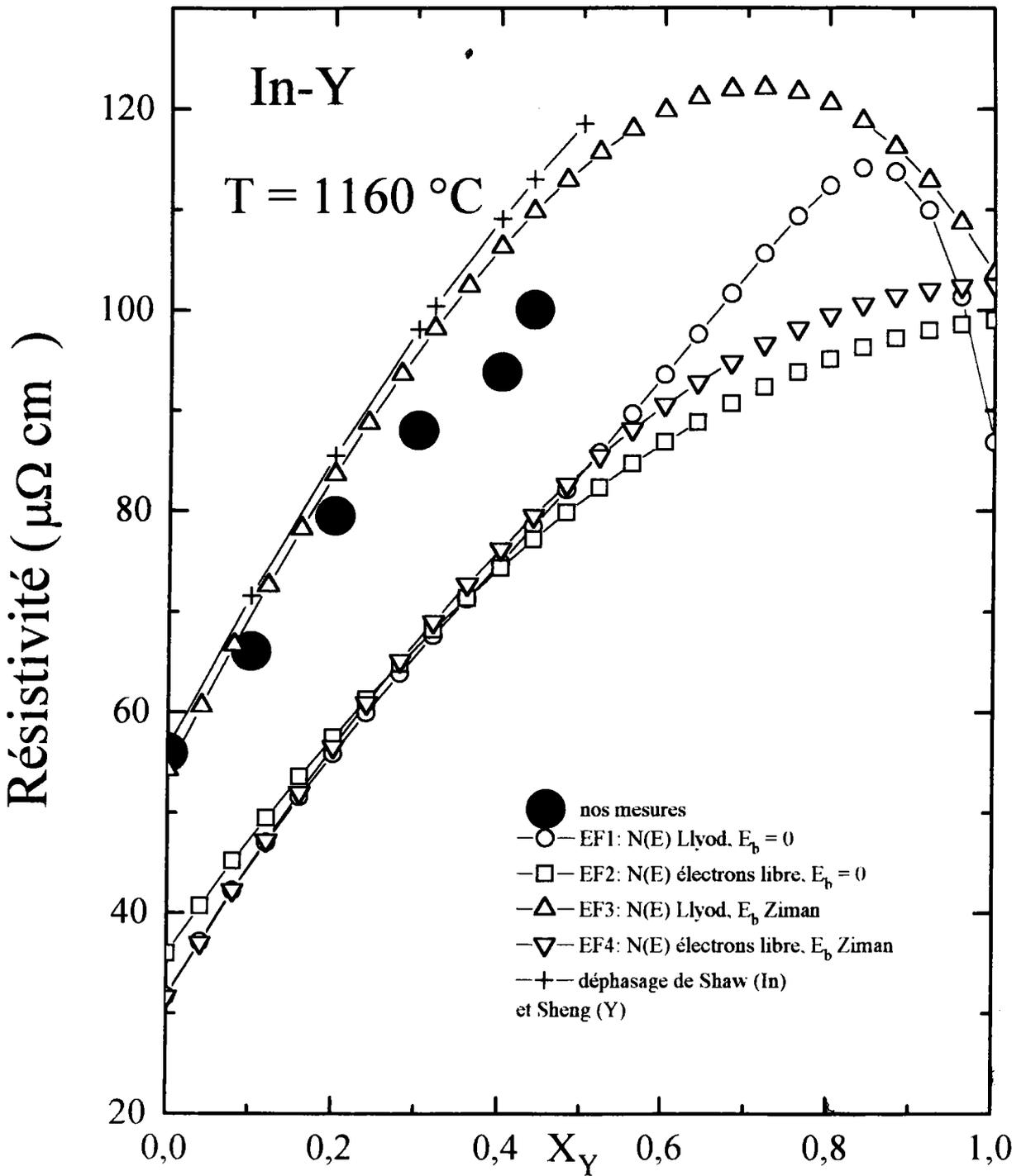
Le calcul sera effectué dans deux cas de figure. Nous avons d'abord déterminé la résistivité et son coefficient de température avec les déphasages de Sheng [34] pour l'yttrium et les déphasages de Shaw [43] ajusté pour l'indium. Ne disposant que de la valeur des déphasages des corps purs à l'énergie de Fermi, nous les avons gardés constants dans le cas de l'alliage.

Nous avons représenté sur les figures F5. 4 et F5. 5 les résultats concernant la

résistivité et le coefficient de température de l'alliage Y-Ni à 1160 °C. La résistivité expérimentale augmente avec la concentration d'yttrium tandis que le coefficient de température augmente légèrement jusqu'à 20 at. % d'yttrium puis semble commencer à décroître. Nous avons effectué les calculs avec les différentes hypothèses décrites précédemment. En utilisant les déphasages (constants) de la littérature, nous observons une résistivité variant de manière très voisine de la courbe expérimentale. Néanmoins les calculs avec les déphasages constants sont légèrement surestimés par rapport à la courbe expérimentale

(environ 10 % à 40 %. at d'yttrium) par construction (ajustage de  $\eta_0$ ) on part de la résistivité de l'indium pur. Nous avons également comparé nos valeurs à celles obtenues par un calcul "ab. initio" avec les quatre hypothèses de détermination de l'énergie de Fermi. Trois de ces courbes ( $E_{F_1}$ ,  $E_{F_2}$  et  $E_{F_4}$ ) sous-estiment la résistivité du côté riche en indium. Ces courbes sont sensiblement différentes à 85 %. at d'yttrium mais nous ne pouvons pas effectuer de comparaison expérimentale dans ce domaine de concentration compte tenu du point de fusion élevé de l'alliage. Avec une énergie de Fermi déterminée en combinant la méthode d'Esposito et de Dreirach, nous obtenons une courbe ( $E_{F_3}$ ) "ab initio" en excellent accord avec l'expérience dans le domaine de concentration où la comparaison est possible.





**Figure F5. 4: Dépendance en concentration de la résistivité de l'alliage  $Y_{(x)}In_{(1-x)}$ .**

En ce qui concerne le coefficient de température (fig. F5. 5) aucun calcul ne peut être considéré comme très satisfaisant.

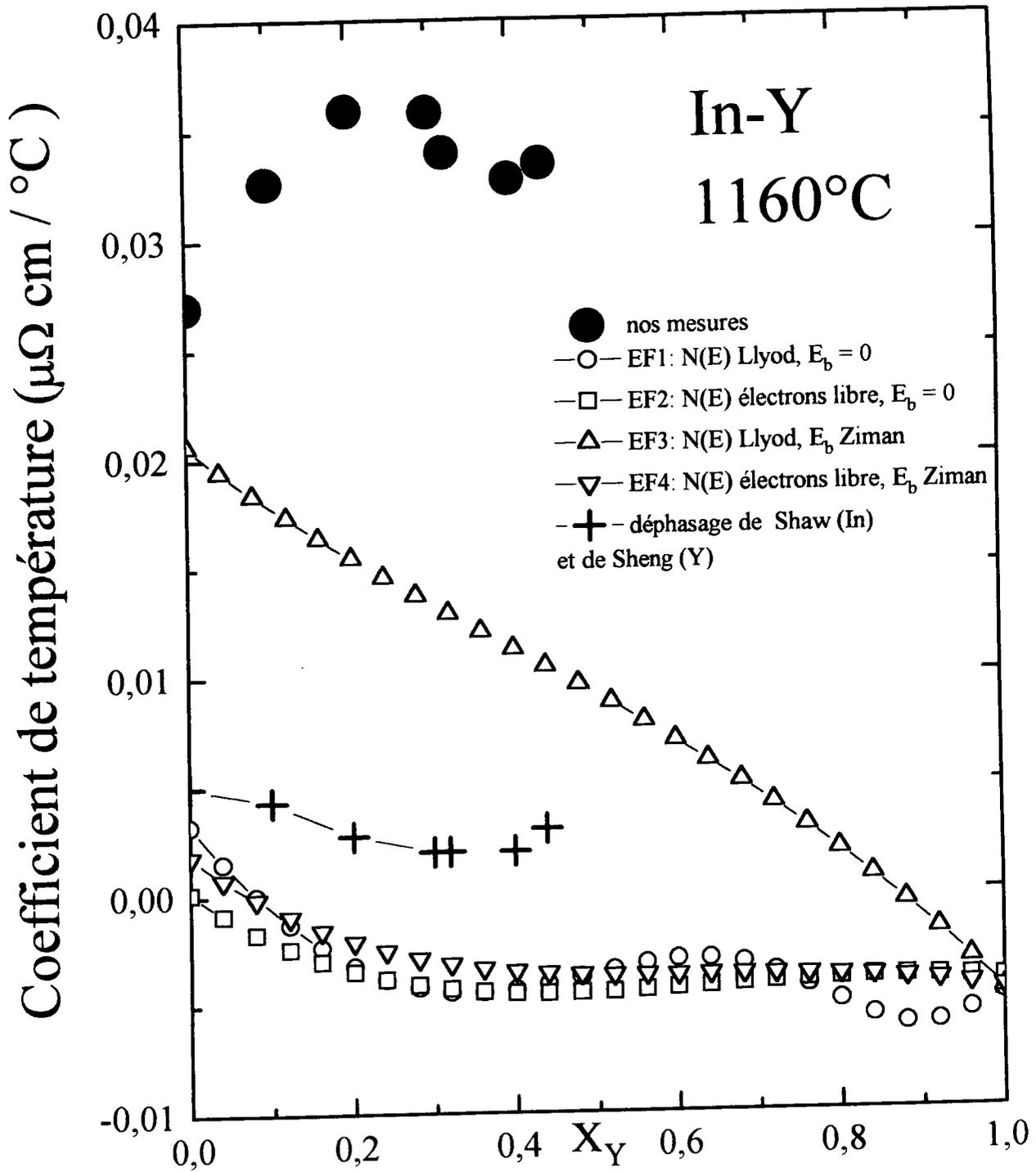


Figure F5. 5: Le coefficient de température de la resistivité de l'alliage  $Y_{(x)}In_{(1-x)}$  en fonction de la concentration.

L'étude du système Y-In a montré un accord assez satisfaisant entre expérience et

théorie pour la résistivité de cet alliage en utilisant la détermination  $E_{F_3}$  de l'énergie de Fermi. Pour le P T A cette même détermination conduit à une courbe sensiblement parallèle mais décalée de  $2 \mu V/K$ .

## 5.4 Le P T A et son coefficient de température

Nous avons représenté sur la figure F5. 6 le P T A des alliages Y-In en fonction de la concentration à  $1160^\circ C$ . Le P T A augmente avec la concentration d'yttrium rapidement jusqu'à 20 % at d'yttrium puis plus doucement à des concentrations supérieures. Excepté le calcul effectué avec des électrons libres ( $E_{F_2}$ ) toutes les courbes ont la même allure du côté riche en indium lorsqu'on ajoute de l'yttrium. La courbe obtenue avec  $E_{F_1}$  (méthode d'Esposito) est exactement sur la courbe expérimentale jusqu'à 30 % d'yttrium puis semble s'en éloigner. Les courbes obtenues avec  $E_{F_3}$  et  $E_{F_4}$  sont presque parallèles à la courbe expérimentale mais décalée de  $+ 2.5 \mu V/^\circ C$  avec  $E_{F_3}$  et  $-3.5 \mu V/^\circ C$  avec  $E_{F_4}$ .

En examinant la figure F5. 7 où sont représentés les coefficients de température calculés et expérimentaux du P T A, les valeurs obtenues avec les différentes hypothèses correspondent à un coefficient de température du pouvoir thermoélectrique absolu négatif dans presque tout le domaine de concentration étudié.

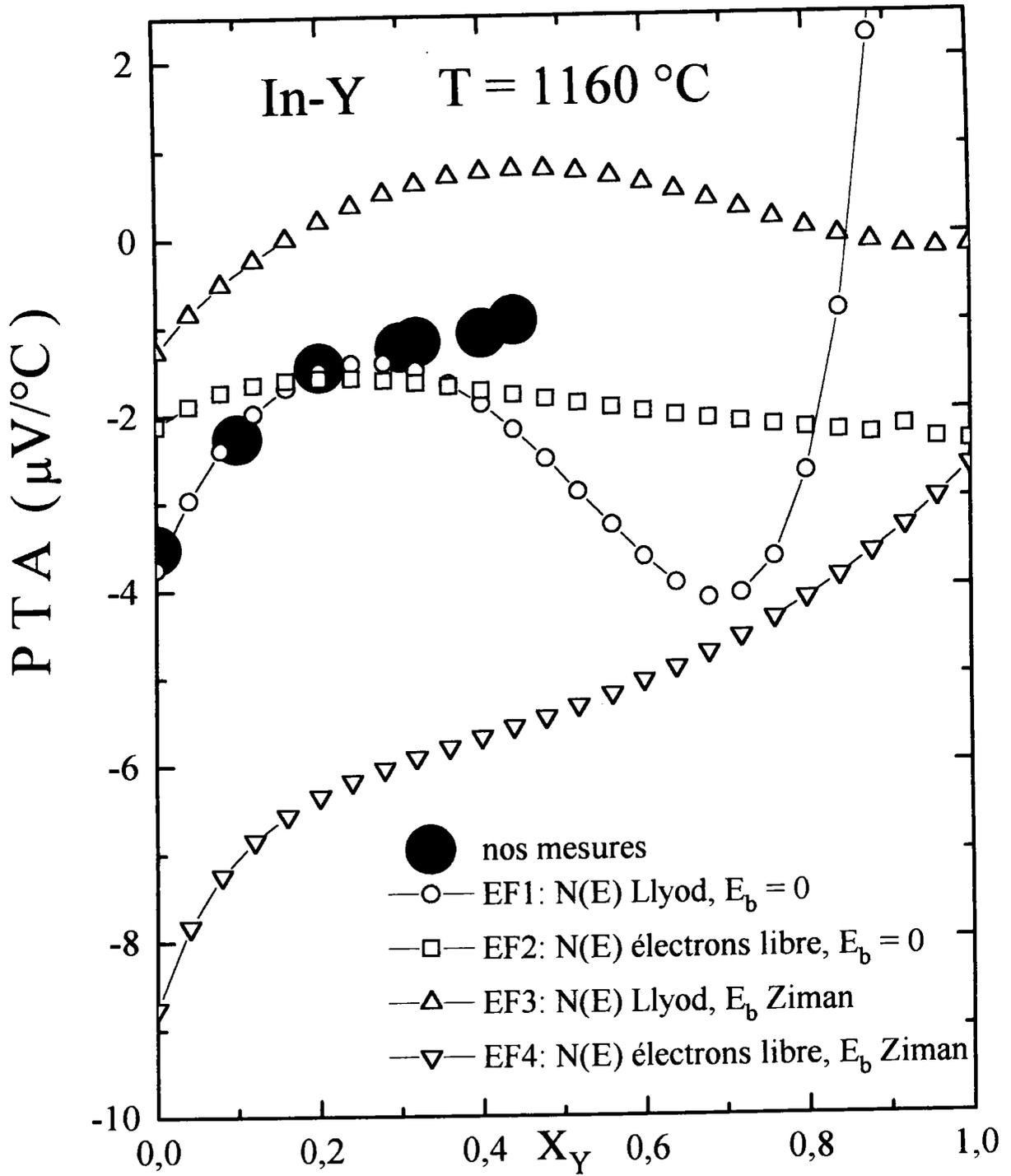
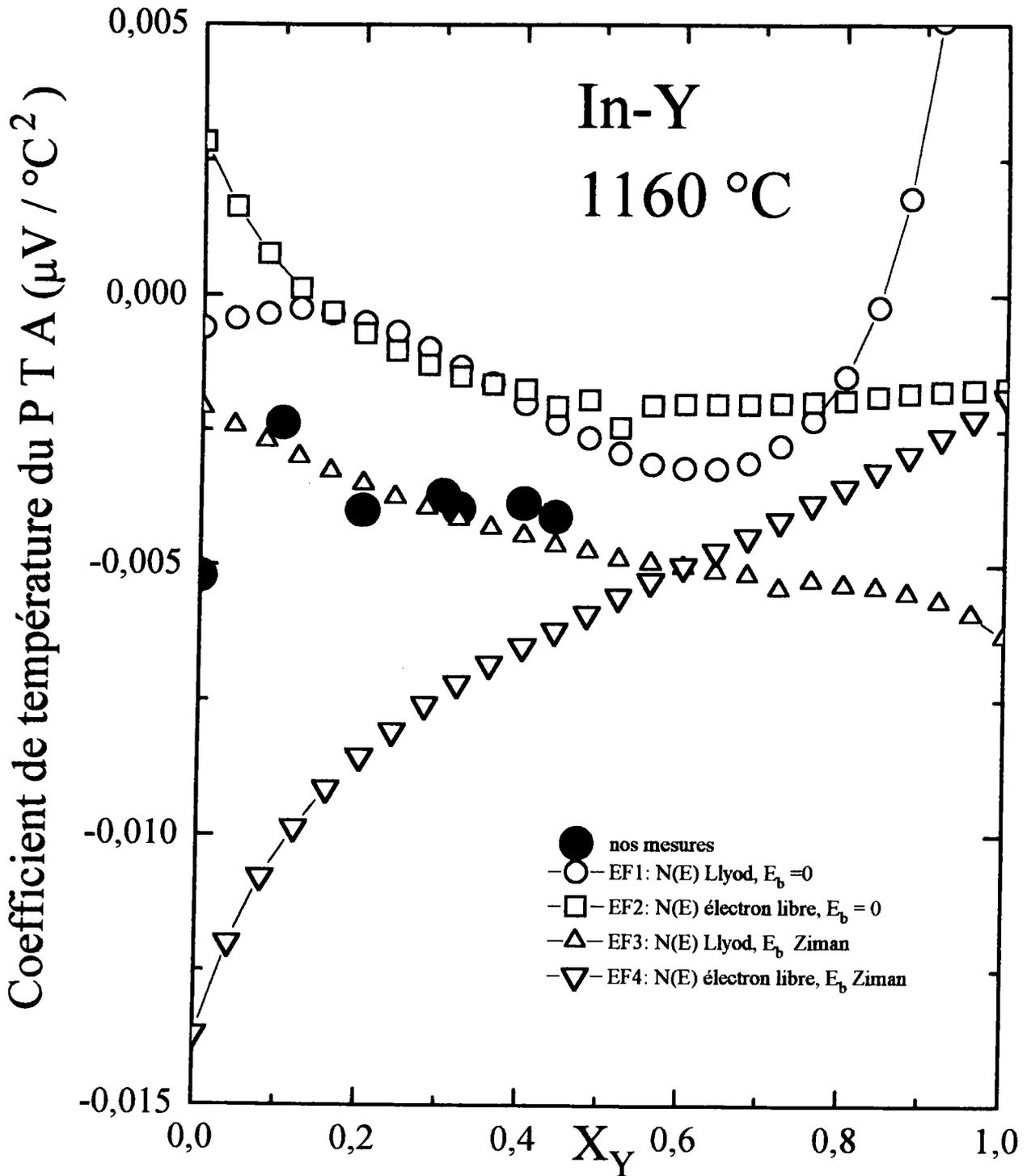


Figure F5. 6: Dépendance en concentration du P T A de l'alliage  $\text{Y}_{(x)}\text{In}_{(1-x)}$ .



**Figure F5. 7: Le coefficient de température du P T A de l'alliage  $\text{Y}_{(x)}\text{In}_{(1-x)}$  en fonction de la concentration.**

**CHAPITRE 6**

**PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT**

**ÉLECTRONIQUE**

**DU TERNNAIRE In-Ni-Mn**

**RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX**

**ET DISCUSSION**

# Chapitre 6

## Propriétés de transport

## électronique du ternaire In-Ni-Mn:

## Résultats expérimentaux et

## discussion

### 6.1 Introduction

Les propriétés de transport électronique des alliages ternaires n'ont pratiquement pas été étudiés. Nous nous sommes intéressés à l'évolution de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu d'alliages ternaires du type  $\text{In}_{46} [\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}]_{54}$ .

Nous avons mesuré la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique de cet alliage en débutant notre étude de l'eutectique de l'alliage binaire indium-nickel, composé de 46 % en concentration atomique d'indium et 54 % de nickel. Les expériences ont été menées en faisant varier la quantité d'indium et de manganèse suivant la

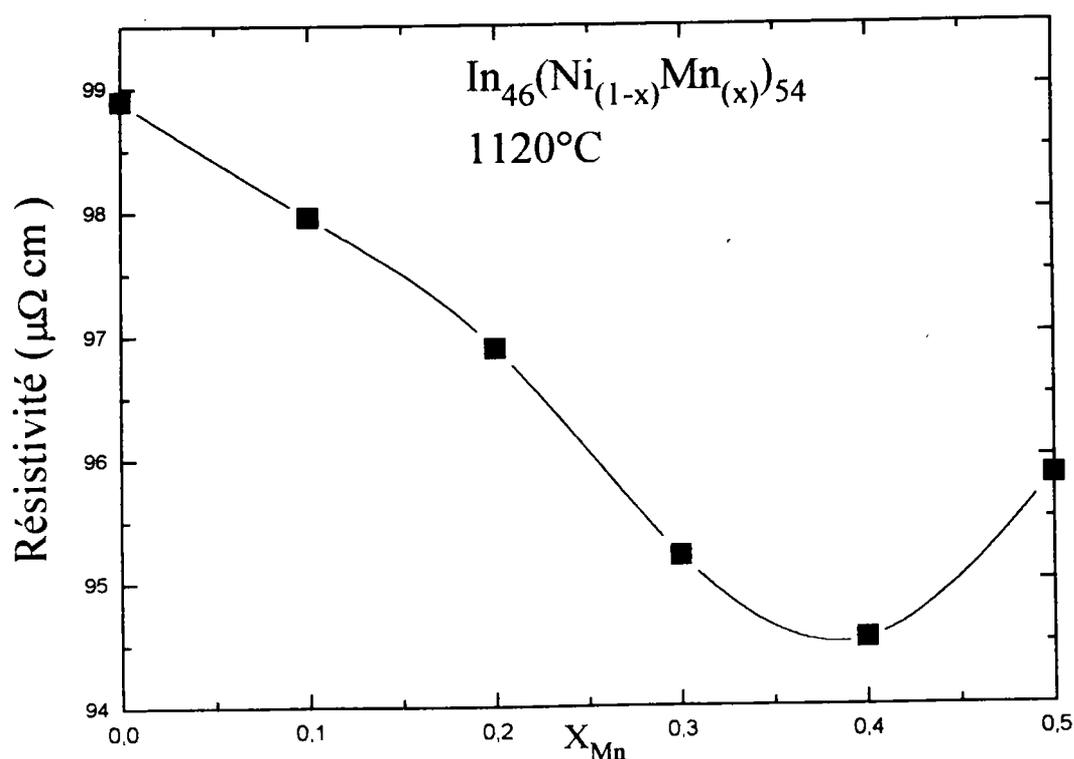
composition:  $\text{In}_{46} [\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}]_{54}$ . Notre étude s'est arrêtée à une concentration de 50 % de manganèse et 50 % de nickel dans l'indium, à cause des limites supérieures en température du dispositif expérimental ( $1200^\circ\text{C}$ ).

## 6.2 Résistivité électrique

La résistivité de l'alliage  $\text{In}_{46} [\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}]_{54}$  a été mesurée de la température de fusion de chaque alliage jusqu'à  $1150^\circ\text{C}$ . La figure F6. 1 représente les résultats expérimentaux en fonction de la température, à différentes compositions. La résistivité diminue avec la concentration en manganèse, ce qui est surprenant compte tenu du fait que la résistivité du manganèse pur est trois fois plus élevée que celle du nickel pur. Au delà de 40 % at. de Mn la résistivité augmente à nouveau. On observe une décroissance de la résistivité avec la température qui est la plus marquée pour 30 % at de manganèse. A partir de 50 % at de manganèse, le coefficient de température redevient positif. Les données expérimentales sont ajustées par un polynôme de degré 2 qui donne un coefficient de corrélation proche de l'unité. Ces coefficients sont reportés dans le tableau T6. 1 ci dessous. Nous avons représenté sur la figure F6. 2 le coefficient de température expérimental en fonction de la composition. La résistivité de l'alliage  $\text{In}_{46}\text{Ni}_{54}$  à  $1000^\circ\text{C}$  est de  $99 \mu\Omega\text{cm}$ . L'interpolation de la résistivité de  $\text{In}_{46}\text{Mn}_{54}$  à partir des mesures de Gasser [27] donne  $124 \mu\Omega\text{cm}$ . Dans le cas des alliages binaires on observe en général une courbe de résistivité convexe en allant d'une concentration à l'autre. Ce n'est pas le cas pour cet alliage. En effet ces données sont très surprenantes par rapport au comportement des systèmes binaires connus. Une courbe de résistivité concave en fonction de la concentration (présentant un minimum est ce qui est le cas ici) est rarissime. Par ailleurs les métaux de transition sont considérés comme des monovalents, et on ne s'attend pas à ce que la substitution de nickel par le manganèse se traduit par une telle variation et un tel coefficient de température. Cela confirme que le comportement des métaux de transition est probablement plus complexe que l'on pensait.

$\text{In}_{46} [\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}]_{54}$	domaine de validité du polynôme	$a_0$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	$a_1 \cdot 10^3$ ( $\mu\Omega\text{cm}/^\circ\text{C}$ )	$a_2 \cdot 10^6$ ( $\mu\Omega\text{cm}/^\circ\text{C}^2$ )
$x = 0$	$945^\circ\text{C} \rightarrow 1160^\circ\text{C}$	108.035	- 14.647	5.838
$x = 1.0$	$962^\circ\text{C} \rightarrow 1160^\circ\text{C}$	107.035	- 14.647	5.832
$x = 0.2$	$1015^\circ\text{C} \rightarrow 1160^\circ\text{C}$	122.857	- 40.504	15.504
$x = 0.3$	$1040^\circ\text{C} \rightarrow 1160^\circ\text{C}$	273.237	- 310.603	135.447
$x = 0.4$	$1060^\circ\text{C} \rightarrow 1160^\circ\text{C}$	197.212	- 182.866	80.953
$x = 0.5$	$1110^\circ\text{C} \rightarrow 1160^\circ\text{C}$	292.442	- 35.078	156.878

**Tableau T6 .1:** coefficients des polynômes ajustant la résistivité des alliages liquides  $\text{In}_{46} [\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}]_{54}$ :  $\rho = a_0 + a_1 \cdot T_c + a_2 T_c^2$ .



**Figure F6. 1:** La résistivité électrique de l'alliage  $\text{In}_{46} [\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}]_{54}$  en fonction de la concentration.

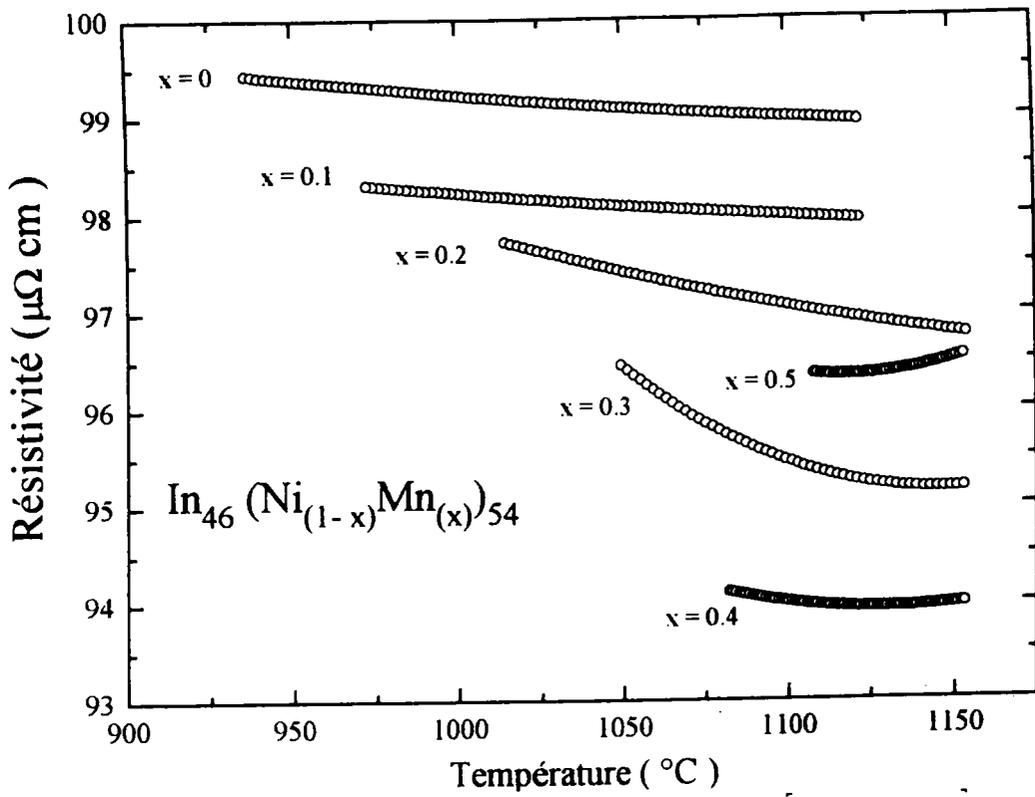


Figure F6. 2: La résistivité électrique de l'alliage  $\text{In}_{46}[\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}]_{54}$  en fonction de la température.

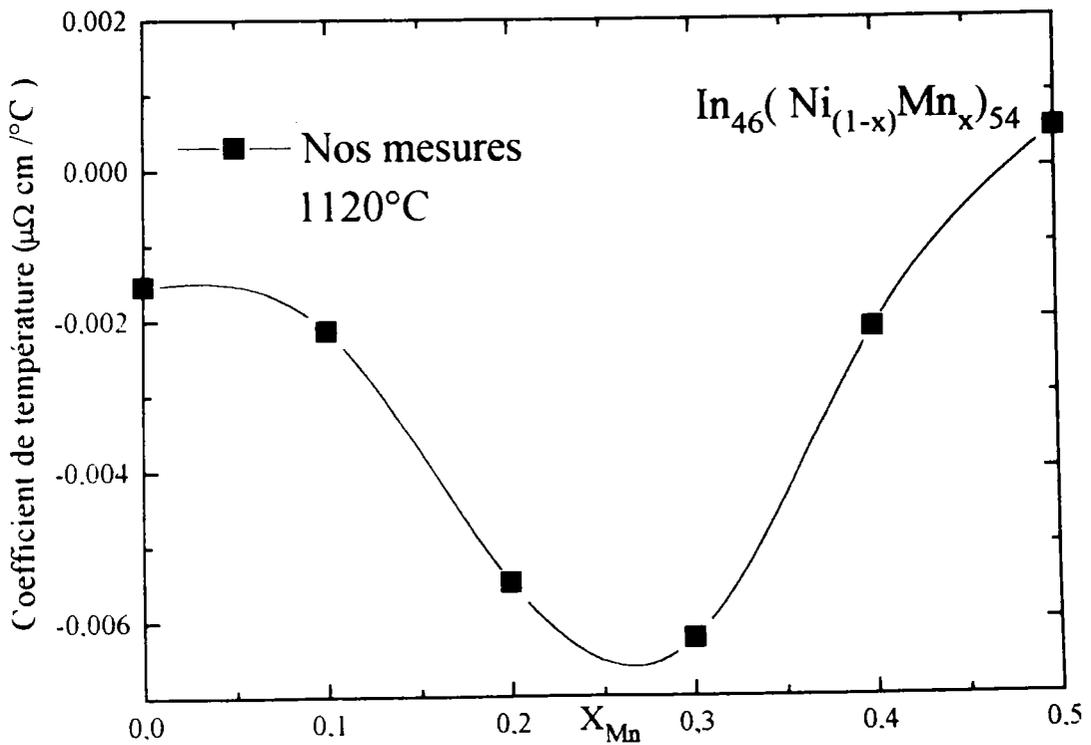


Figure F6. 3: Le coefficient de température de résistivité de l'alliage  $\text{In}_{46}[\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}]_{54}$  en fonction de la concentration.

### 6.3 Pouvoir thermoélectrique absolu

L'ensemble des mesures du P T A en fonction de la température sont représentés sur la figure F6. 4. Comme pour la résistivité on peut constater que le P T A ne varie pas linéairement en fonction de la température, les résultats obtenus pour l'état liquide peuvent être exprimés sous forme de régression parabolique de la température:  $S = a_0 + a_1.T + a_2T^2$ . Les coefficients sont indiqués dans le tableau T6. 2.

$\text{In}_{46} [\text{Ni} (1 - x) \text{Mn} (x)]_{54}$	domaine de validité du polynôme	$a_0$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	$a_1.10^3$ ( $\mu\Omega\text{cm}/^\circ\text{C}$ )	$a_2.10^6$ ( $\mu\Omega\text{cm}/^\circ\text{C}$ )
$x = 0$	$945^\circ\text{C} \longrightarrow 1160^\circ\text{C}$	- 266.2	499.7	- 263.6
$x = 10$	$962^\circ\text{C} \longrightarrow 1160^\circ\text{C}$	- 184.4	364.7	- 201.2
$x = 0.2$	$1015^\circ\text{C} \longrightarrow 1160^\circ\text{C}$	- 499.0	911.9	- 434.4
$x = 0.3$	$1040^\circ\text{C} \longrightarrow 1160^\circ\text{C}$	- 330.3	597.0	- 278.3
$x = 0.4$	$1060^\circ\text{C} \longrightarrow 1160^\circ\text{C}$	328.1	- 597.5	264.5
$x = 0.5$	$1110^\circ\text{C} \longrightarrow 1160^\circ\text{C}$	- 158.1	283.5	- 130.7

**Tableau T6. 2:** coefficients des polynômes ajustant le P T A des alliages liquides

$$\text{In}_{46} [\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}]_{54} : S = a_0 + a_1.T_c + a_2T_c^2.$$

Dans tout le domaine de concentration étudié le P T A reste négatif. On remarque sur la figure F6. 4 que le P T A de l'alliage passe d'une valeur très fortement négative ( $-35 \mu\text{V} / ^\circ\text{C}$ ) vers le domaine de valeurs moins négatives lorsqu'on ajoute de manganèse ( $-5 \mu\text{V} / ^\circ\text{C}$ ). De plus on note un changement de concavité entre 30 et 40 % de manganèse. Il convient cependant de noter que les incertitudes expérimentales ne permettent pas d'être totalement certain de ce phénomène.

Le pouvoir thermoélectrique de l'alliage binaire Mn-In avait été étudié par Gasser [27] jusqu'à 40 % de manganèse. D'un P T A négatif avec une pente négative pour

l'indium pur, le P T A devenait positif avec une pente positive pour la concentration la plus riche en manganèse. Dans l'alliage Ni-In la situation était inversée puisque en rajoutant du nickel (chap IV de cette thèse) le P T A devenait négatif et atteignait (fig F6. 4) un P T A très fortement négatif de  $-34 \mu V/^{\circ}C$ . Il était clair que le P T A devait passer de cette valeur négative à une valeur positive si l'on rajoutait du manganèse, ce qui est effectivement observé.

Le coefficient de température du P T A représenté sur la figure F6. 5 part d'une valeur négative à l'eutectique de l'indium-nickel pour croître avec l'ajout du manganèse. L'évolution de ce coefficient de température est faible pour les concentrations entre 0 et 20 at % Mn, puis reste constant pour 40 et 50 at % Mn.

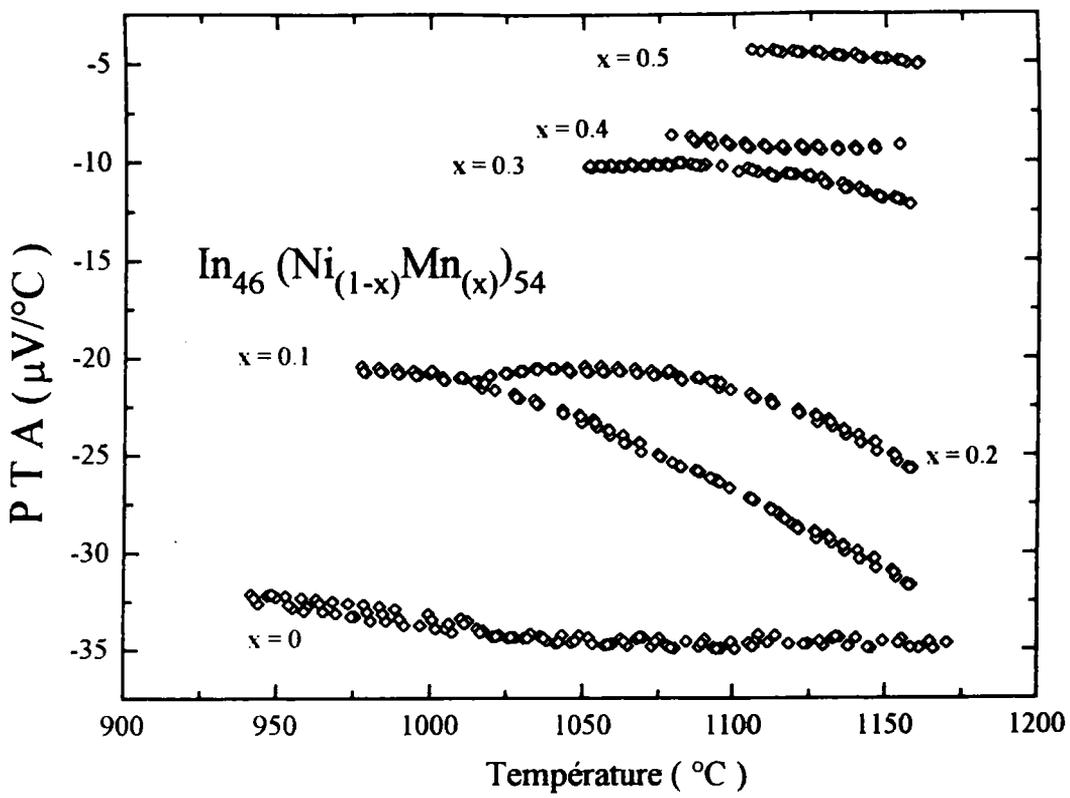


Figure F6. 4: Le P T A de l'alliage  $\text{In}_{46}[\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}]_{54}$  en fonction de la température.

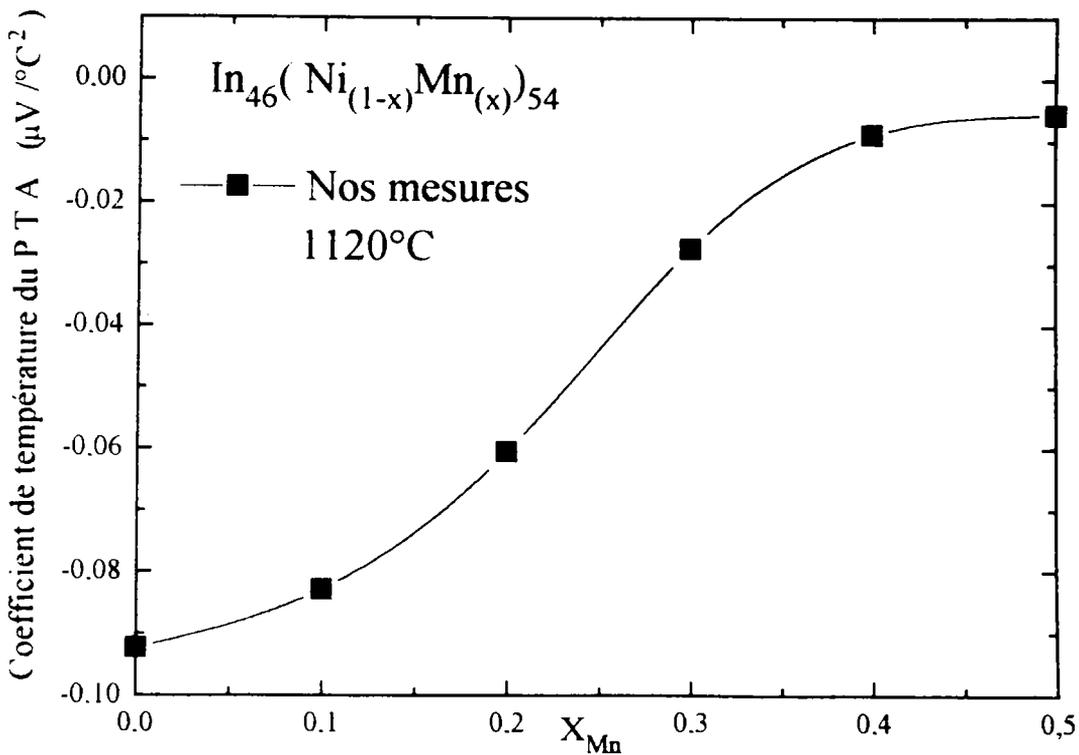
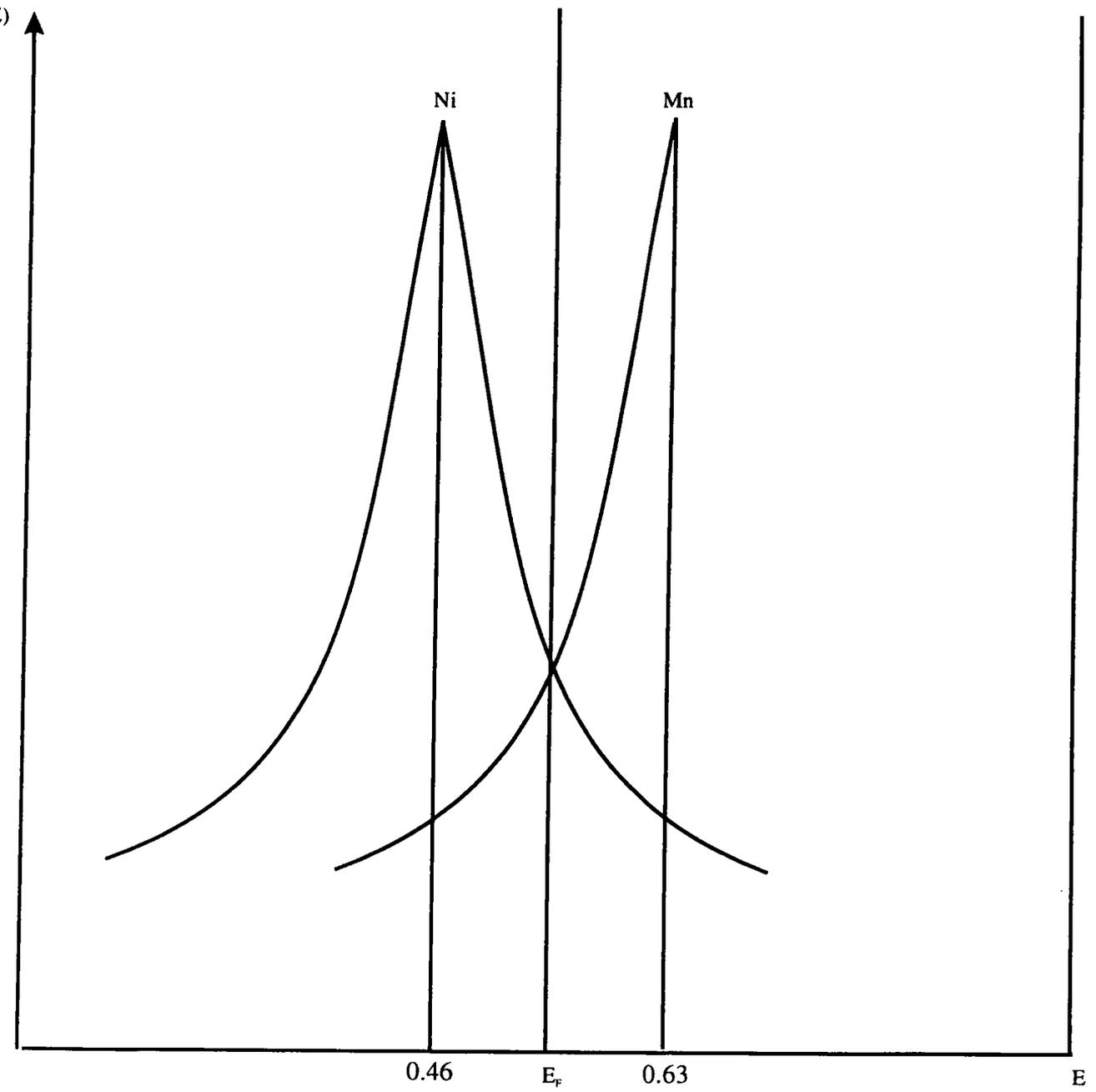


Figure F6. 5: Le coefficient de température du P T A de l'alliage  $\text{In}_{46}[\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}]_{54}$  en fonction de la concentration.

## 6.4 Discussion

Le comportement observé de la résistivité et du P T A de cet alliage peut être néanmoins expliqué par un modèle très simple représenté sur la figure F6. 6. Il faut pour comprendre le comportement observé au niveau de la résistivité et du P T A, admettre que l'énergie de Fermi, à la concentration de 46 % d'indium, se situe entre un pic de résonance à gauche du nickel et à droite du manganèse. Lorsque la concentration en manganèse augmente,  $E_F$  se déplace de la gauche vers la droite. La résistivité diminue, puis augmente à nouveau quand le pic de résonance du manganèse devient prépondérant. En ce qui concerne le P T A, celui du nickel est négatif (pente descendante de la résistivité) mais la pente s'atténue lorsque l'énergie augmente. Par ailleurs la contribution du manganèse est positive (pente montante de la résistivité du manganèse) et explique l'argument de P T A observée. On pourrait peut être aussi expliquer cette tendance en invoquant le caractère magnétique du manganèse. Ohno [60] a montré que le caractère magnétique est marqué dans l'indium même à faible concentration de manganèse. En 1990 Tatsuya et al. [61], en mesurant la susceptibilité magnétique des alliages tellure avec les métaux de transition, en particulier le manganèse, ont montré l'existence d'une bande d presque pleine d'électrons de spin "up" ( $\uparrow$ ) et presque vide d'électrons de spin "down" ( $\downarrow$ ). De ce fait, il serait souhaitable que des calculs plus poussés tenant compte de l'échange entre le moment orbital et le moment de spin soient faits pour mieux décrire les alliages de métaux contenant du manganèse.



**Figure F6. 6:** Résistivité en fonction de l'énergie de nickel et de manganèse

## CONCLUSIONS

Nous avons exposé dans ce travail des résultats originaux, de mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu d'alliages métalliques liquides. Les mesures de la résistivité et du P T A ont été effectuées sur les alliages binaires indium-nickel, indium-yttrium et sur le ternaire indium-nickel-manganèse. A notre connaissance, aucune autre mesure de la résistivité et du P T A de ces alliages n' a été publié dans la littérature, ce qui constitue un premier aspect original de ce travail.

L'interprétation théorique des résultats expérimentaux dans le cas des alliages binaires a été faite en employant la théorie de Faber-Ziman étendue au formalisme de la matrice  $t$  construite à partir des déphasages en fonction de l'énergie. Au niveau des calculs de la résistivité et de son coefficient de température nous avons considérés trois cas. Nous avons d'abord calculé les propriétés de transport électronique en utilisant les déphasages constants donnés à l' énergie de Fermi fournie par la littérature c'est à dire des corps purs. Nous avons utilisé deux autres approches: la première, est celle proposée par Esposito et al. [19] qui introduit le nombre effectif d'électrons de conduction et qui suppose que l'énergie de fond de bande est nulle. La densité d'état est évaluée suivant l'expression de Lloyd [20]. La seconde approche est celle de Dreirach et al. [5], qui suppose que le fond de la bande est situé à  $E_b$  par rapport au potentiel de muffin-tin zero et que la densité d'état est celle d'électrons libres. Cependant, nous avons examiné plusieurs manières de calculer l'énergie de Fermi qui est le paramètre pertinent de ce type de calcul. Nous avons toujours calculé le potentiel selon l'approche de Mukhopadhyay [15] dans les deux cas envisagés. De plus, dans le cas du nickel nous avons effectué les calculs avec les deux configurations électroniques  $(3d^84s^2)$  et  $(3d^94s^1)$ .

Dans le cas de l'yttrium, nous n'avons trouvé dans la bibliographie aucune donnée expérimentale sur la structure, la résistivité et le P. T. A. de l'yttrium liquide. Pour

faire une étude théorique de l'alliage Y-In, nous avons considéré le P T A publié par Vedernikov [51] à l'état solide à la température de fusion. Pour calculer les déphasages, nous avons utilisé le modèle de sphères dures pour calculer la fonction de corrélation de paire  $g(r)$ . Cette étude nous a permis de révéler l'extrême sensibilité de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage à la position de l'énergie de Fermi. L'analyse des systèmes Ni-In et Y-In a montré l'influence de la résonance liée aux états d dans les corps où la couche d est presque remplie comme le nickel et dans les corps où la couche d ne contient qu'un seul électron tel que l'yttrium. On a pu montrer que le déphasage  $\eta_2$  du nickel présentait une résonance qui n'apparaît pas dans le cas de l'yttrium.

Un accord satisfaisant entre théorie et expérience est obtenu au niveau de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu pour les alliages Ni-In et Y-In. Pour le système Ni-In on a montré que la configuration  $3d^84s^2$  du nickel semblait préférable pour expliquer la résistivité et  $3d^94s^1$  pour expliquer le pouvoir thermoélectrique absolu de cet alliage. Cette divergence indique que des études théoriques plus approfondies doivent encore être menées. Un excellent accord est obtenu avec les déphasages constants de la littérature qui ne prennent pas en compte la variation de l'énergie de Fermi dans les alliages. Au niveau du coefficient de température de ces alliages, le modèle est incapable d'expliquer l'évolution expérimentale. Cependant, des explications concernant les différences existantes entre théorie et expérience peuvent en être trouvées. En effet, la méthode de calcul des déphasages utilise des fonctions de corrélations de paire ( $g(r)$ ) expérimentales de Waseda [10] des corps purs dans le cas de l'indium et du nickel, qui ont un certain degré d'imprécision et qui sont prise dans le cas des alliages, ce qui est probablement une importante source d'erreur. L'emploi des fonctions de corrélation de paire plus précises devrait contribuer à une amélioration de la qualité des résultats. D'autre part le modèle théorique devait en toute rigueur calculer les déphasages à partir des facteurs de structure **partiels** de l'alliage. Un tel calcul pourrait sans doute améliorer les résultats.

D'autres améliorations pourraient être apportées, notamment par l'introduction de la corrélation dans le calcul de ceux-ci. La méthode d'Esposito et al pour déterminer l'énergie de Fermi à partir de la formule de Lloyd néglige le terme de diffusion multiple qui si elle pouvait être prise en compte pourrait sans doute améliorer les calculs au niveau de la détermination de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu. Enfin des améliorations tels que l'utilisation des facteurs de structure expérimentaux et des densités des alliages, devaient également être faites.

En ce qui concerne le système In-Ni-Mn, nous avons observé un comportement tout à fait anormal de ce type d'alliage avec une courbe de résistivité concave jamais observé expérimentalement auparavant à notre connaissance, et un  $P T A$  variant de valeurs négative pour un alliage riche en manganèse. Nous avons réussi à expliquer qualitativement ces phénomènes de manière satisfaisante dans le cadre de la théorie utilisée tout au long de ce travail.

## Bibliographie

- [1] Ziman. J. M, Phil. Mag. **6**, 1013 (1961).
- [2] Faber. T. E and Ziman. J. M, Phil. Mag. **11**, 153 (1965).
- [3] Evans. R, Greenwood. D. A. and Lloyd. P, Phys. Letters. **35A**, 57 (1971).
- [4] Tamaki. S, J. Phys. Soc. **25**, 6, (1968).
- [5] Dreirach. O, Evans. R., Güntherodt. H. J and Künzi. H. U, J. Phys. **F2**, 709 (1972).
- [6] Barnard. R. D, Thermoelectricity in Metals and alloys (Taylor & Francis LTD, London, 1972).
- [7] Smith. A. C, Janak. J. F, Adler. R.B, Electronic Conduction in Solids (Mc Graw-Hill, New York, 1967)
- [8] Ziman. J. M, Electrons and Phonons (Clarendon Press, Oxford, 1960)
- [9] Beeby. J and Edwards. S. F, Proc. R. Soc. **A274**, 395 (1963).
- [10] Waseda. Y, The structure of non - crystalline materials (1980) (Mc - Graw Hill, Int, Book company. Table. 3-1, 54-55).
- [11] Percus. J. K and Yevick. G. J, J. Phys. Rev. **110**, 1 (1958).
- [12] Ashcroft. N. W and Lekner, J. Phys. Rev. **145**, 83 (1966).
- [13] Ashcroft. N. W and Langreth. D. C, Phys. Rev. **156**, 685 (1967).
- [14] Enderby. J. E. and North. D. M, Phys. Chem. Liquids. **1**, 1 (1968).
- [15] Mukhopadhyay. G, Sol. Stat. Com. **13**, 1623-1627 (1973).
- [16] Slater. J. C and Wood. J. H, Int. J. of Quantum Chemistry **4**, 334 (1971).
- [17] Louks, Augmented plane wave method. Editeur: Benjamin New York (1987).
- [18] Ziman. J. M, Proc. Phys. Soc. **91**, 701 (1967).
- [19] Esposito. E and Ehrenreich. H, Phys. Rev. B. **18**, 8, 3913 (1978).
- [20] Lloyd. P, Proc. Phys. Soc. **90**, 207 (1967).
- [21] Delley. B and Beck. H, J. Phys. F. Metal Phys. **9**, 3, (1979)
- [22] Auchet. J, Thèse de Doctorat , Université de Metz (France) (1988).
- [23] Kreichgauer et jaeger, Ann. Phys. **47**, 513 (1982).

- [24] Bath. A, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Louis Pasteur de Strasbourg (France) (1975).
- [25] Bath. A and Kleim. R, Rev. Phys. Appl. **14**, 595 (1979).
- [26] R. B. Roberts, F. Righini and R. C. Compton, Phil. Mag. **B**, **52** 114 (1985).
- [27] Gasser. J.G, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Metz (France) (1982).
- [28] Vinckel. J, Thèse de Doctorat, Université de Metz (France) (1994).
- [29] Boato. G, Bugo. M and Rizzuto. C, Il. Nuovo. Cimento. **XLV B**, 2. 226 (1966).
- [30] Crussard. C and F. Aubertin, Rev. Met. **46**, 661 (1949).
- [31] A.O.I.P. Mesures. F-91006. Every, Certificat d'étalonnage N°. **E-1030** (1992).
- [32] Pascal. P, Nouveau Traité de chimie Minérale, Tome **5**, 449 (Paris, Masson et Cie,
- [33] Mrosan. E, and Lehmann. G, Phys. Stat. Sol. (b) **77**, 607 (1976), **78**, 159 (1976).
- [34] Sheng. J and Zhang. L, Acta Phys. Temp. Humilis Sin. **7** (3), 169-179 (1985).
- [35] Delley. B, Beck. H, Trautman. D and Rîsel. P, J. Phys. Paris. **11**, 505 (1979).
- [36] Takeuchi. S and Ikeda. S, Nippon Kinzoku Gakkaishi. **32**, 607 (1968).
- [37] Davies. H. A. and Leach. J. S. L, Phys. Chem. Liq. **2**, 1 (1970).
- [38] Itami. T and Shimoji. M., Phil. Mag. **25**, 1361 (1972).
- [39] Roll. A and Motz. H, Z. Metallk. **48**, 272 (1957).
- [40] Tougas. R, Phys. Chem. Liq. **2**, 13-18 (1970).
- [41] Halim. H, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Metz (France) (1991).
- [42] Bath. A, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Metz (France) (1983).
- [43] Shaw. R. W, Ph. D. Thesis: reformulation of the model potential theory of simple metals, Standford University (1968).
- [44] Güntherodt. H. J, Hauser. E, Künzi. H. U and Müller. R., Phys. Lett. **A**. **54**. 291 (1975)
- [45] Enderby. J. E and Howe. R. A., Conf on the properties of liquid Metals. **3-8**, 283 (1973).
- [46] Eduardo. D, Glandt and David. A. Kofke, Molecular. Phys. **64**, 1, 125-128 (1988).

- [47] Lucas. L. D, Physico-Chemical Measurements in Metals Research, **Part 2**, (edited by R. A. Rapp), 219, New York (Interscience) (1970).
- [48] Kaye. G.W.C and Laby. T. H, in Tables of physical and chemical constants, Longman, London, UK, 15th edition (1993).
- [49] Emsley. J, in The Elements, Oxford University Press, Oxford. UK, 3rd edition (1996).
- [50] Aucht. J, and Bretonnet. J. L, Mémoires et Etudes Scientifiques Revue Métallurgique **9**, 450 (1988).
- [51] Vedernikov. M. V, Adv. Phys. **18**, 337 (1969).
- [52] Tamaki. S and Cusack. N. E, Phys. Lett. **41A**, 41 (1972).
- [53] Zimmerman. A, J. Phys. Colloque. **35**, c4-343 (1974).
- [54] Herman. F.C and Skilman. S, Atomic Structure Calculation Englewood cliffs, New Jersey: Prentice-Hall (1980).
- [55] Hirita. K, Jain. Y, Waseda and R. Srivastava, J. Phys. F.7, 419 (1977).
- [56] Busch. G, Güntherodt H. J, Künzi. H. U and Schlapbach. L, Matter. Rev. Bull. **5**, 567-576 (1970).
- [57] Busch. G, Güntherodt. H. J and Künzi. H. U, Phys. Lett. **34A**, 309 (1971).
- [58] Güntherodt. H. J and Künzi. H. U, Phys. Kondens. Mat.**16**, 117-146 (1973).
- [59] Gasser. J. G and Kleim. R, Inst. Phys. Conf. Ser. **30** (1977).
- [60] Ohno. S, J. Phys. Soc. Japan. **52**, 4, 1459 (1983).
- [61] Tatsuya. O, Satoru. O et Masamori. I., J. Non-Crys. Sol. **117-118**, 367 (1990).

## RESUME

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés de transport électronique des alliages binaires In-Ni et In-Y et des alliages ternaires In-Ni-Mn. A notre connaissance aucune autre mesure de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu ( $P T A$ ) de ces alliages n'est disponible dans la littérature, ce qui constitue un premier aspect original de ce travail. L'analyse des systèmes In-Ni et In-Y a montré l'influence de la résonance liée aux états d dans les corps où la couche d est presque remplie comme le nickel et dans la couche d ne contient qu'un seul électron tel que l'yttrium. On a pu montrer que le déphasage  $\eta_2$  du nickel présentait une résonance qui n'apparaît pas dans le cas de l'yttrium. Au niveau du système In-Ni-Mn, nous avons observé une courbe concave jamais observée expérimentalement auparavant à notre connaissance, et du pouvoir thermoélectrique absolu variant de valeurs négative pour un alliage riche en manganèse. Nous avons réussi à expliquer qualitativement ces phénomènes de manière satisfaisante dans le cadre de la théorie utilisée tout au long de ce travail.

## ABSTRACT

The purpose of this thesis was to study the electronic transport properties of In-Ni and In-Y binary alloys and In-Ni-Mn ternary alloys. From our knowledge, no resistivity and absolute thermoelectric power of these alloys are available in the literature. In-Ni and In-Y system analyses show the dependence of the resonance connected to the d states in the materials where the d orbitals are nearly full as for nickel and where the d orbitals contain only one electron as yttrium. We have been able to show that the phase shift  $\eta_2$  of nickel has a resonance which is not detected for yttrium. In the In-Ni-Mn system, a concave resistivity curve has been observed for the first time experimentally. Only negative value for the absolute thermoelectric power were found when analysing alloy containing a high concentration of manganese. We were able to qualitatively explain such phenomena with a good correlation by using theory presented for our work.