



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

B-134389

UNIVERSITE DE METZ
INSTITUT DE PHYSIQUE-ÉLECTRONIQUE ET DE CHIMIE

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité:

Génie Physique et Mécanique

présentée par

Abdelilah YAZI

S/Mz

97129

2

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES
PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE
D'ALLIAGES LIQUIDES À DIAGRAMMES DE PHASE
MÉTASTABLES ET À LACUNE DE MISCIBILITÉ
(Au-Ga, Ga-In, Ga-Sn, Cd-Ga et Ga-Hg)

Soutenue le lundi 30 juin 1997

devant le jury composé de:

Dr. J. Bletry	Directeur de recherche (rapporteur)	C.E.N.G. Grenoble
Pr. A. Bouhdada	Professeur (rapporteur)	Univ. Hassan II (Maroc)
Pr. C. Regnault	Professeur (examineur)	Univ. Paris XII
Pr. R. Kleim	Professeur (examineur)	Univ. Metz
Pr. J.G. Gasser	Professeur (directeur de thèse)	Univ. Metz
Dr. O. Pages	Maître de conférences (examineur)	Univ. Metz

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 234126 2

UNIVERSITE DE METZ
INSTITUT DE PHYSIQUE-ÉLECTRONIQUE ET DE CHIMIE

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité:

Génie Physique et Mécanique

présentée par

Abdelilah YAZI

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1997185S
Cote	S/M ₃ 97/29
Loc	Magasin

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES
PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE
D'ALLIAGES LIQUIDES À DIAGRAMMES DE PHASE
MÉTASTABLES ET À LACUNE DE MISCIBILITÉ
(Au-Ga, Ga-In, Ga-Sn, Cd-Ga et Ga-Hg)**

Soutenue le lundi 30 juin 1997

devant le jury composé de:

Dr. J. Bletry	Directeur de recherche (rapporteur)	C.E.N.G. Grenoble
Pr. A. Bouhdada	Professeur (rapporteur)	Univ. Hassan II (Maroc)
Pr. C. Regnault	Professeur (examineur)	Univ. Paris XII
Pr. R. Kleim	Professeur (examineur)	Univ. Metz
Pr. J.G. Gasser	Professeur (directeur de thèse)	Univ. Metz
Dr. O. Pages	Maître de conférences (examineur)	Univ. Metz

Introduction générale

Malgré l'abondance des substances liquides, eau à la surface du globe, magma sous la croûte terrestre et devant les possibilités d'élaboration de certains matériaux, métaux, verres, colloïdes à partir de l'état liquide, la physique de cet état est pourtant restée longtemps en retard par rapport à celles des gaz et des solides. Ceci tient aux difficultés rencontrées pour établir une théorie unifiée de la matière dense désordonnée. Pendant longtemps, le liquide était étudié soit comme un gaz très dense, soit comme un solide cristallin fortement désordonné. Cependant les liquides n'ont ni la structure géométrique rigide simple des solides, ni le désordre presque parfait des gaz. De ce fait, ils ne peuvent pas être traités par les méthodes géométriques de la cristallographie ou par les méthodes purement statistiques utilisées pour les gaz. Les liquides correspondent à un degré intermédiaire entre le solide cristallin et le gaz.

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

Le deuxième chapitre sera réservé à la description des dispositifs expérimentaux permettant la mesure de la résistivité électrique des alliages métalliques liquides.

Nous présentons dans le troisième chapitre nos résultats expérimentaux des corps purs comparés à ceux calculés.

Alliés à de nombreux autres éléments, le gallium, est un métal important en métallurgie.

Il a donné lieu à de très nombreuses études thermodynamiques. On s'intéresse essentiellement à une amélioration de la connaissance des interactions atomiques entre le gallium et l'un de ces éléments suivants : or, indium, étain, cadmium et le mercure.

Nous consacrons les deux derniers chapitres à l'étude des propriétés de transport électronique des systèmes d'alliages présentant un eutectique simple tels gallium-indium et gallium-étain ou une lacune de démixtion tel cadmium-gallium et le gallium-mercure.

Dans les annexes A et B, nous développons respectivement la description d'une transformation de phase et les modélisations thermodynamiques.

Cette étude des propriétés électroniques de ces alliages est accompagnée d'un ensemble de travaux relatifs à la détermination des grandeurs physiques et thermodynamiques (activité, enthalpie, chaleur spécifique) nécessaires à l'exploitation et à l'interprétation des résultats dans ce mémoire.

Chapitre 1

**Propriétés de transport électronique
dans le domaine métallique.**

Table des matières

1 Propriétés de transport électronique dans le domaine métallique	3
1.1 Introduction	3
1.2 Théorie microscopique de l'état métallique	4
1.2.1 Temps de relaxation τ et résistivité électrique ρ	4
1.2.2 Élément de matrice du potentiel perturbateur. Facteur de forme et facteur de structure	6
1.3 Modélisation des potentiels dans les métaux	7
1.3.1 Introduction	7
1.3.2 Métaux simples et théorie de pseudopotentiel.	8
1.3.3 Modèles de potentiel	10
1.4 Ecrantage	11
1.5 Matrice t	13
1.6 Structure	14
1.6.1 Fonction de corrélation de paire : $g(r)$	14
1.6.2 Fonction d'interférence : $a(q)$	15
1.6.3 Lien entre structure et interaction	16

	2
1.6.4	Modèle de sphères dures 17
1.6.5	Structure des alliages binaires 18
1.7	Résistivité des alliages binaires 19
2	Techniques expérimentales de mesure de la résistivité des métaux
	liquides 22
2.1	Introduction 22
2.2	Méthodes expérimentales de mesure de la résistivité 23
2.2.1	Méthode sans électrodes 23
2.2.2	Méthode avec électrodes 24
2.3	Cellules de mesure 24
2.3.1	Cellule classique 24
2.3.2	Cellule de solidification 25
2.3.3	cellule multi-électrodes 29
2.3.4	Etalonnage de la cellule 31
2.4	Dispositif vide-pression 32
2.5	Dispositifs de chauffe 33
2.6	Mesures des températures 37
2.7	Préparation des alliages 37
2.8	Estimation de l'incertitude sur la résistivité 38
2.9	Circuit de mesure 39
3	La résistivité des métaux purs et leur dépendance en température 42
3.1	Introduction 42

	3
3.1.1	Volume atomique et nombre d'onde de Fermi 43
3.1.2	Fonction d'interférence 43
3.1.3	Facteur de forme 44
3.1.4	Résistivité 44
3.2	Matrice t et calcul des déphasages 45
3.2.1	Calcul des déphasages 46
3.3	Résistivité des corps purs 53
3.3.1	Résultats expérimentaux 53
3.3.2	Interprétation théorique 57
3.3.3	Correction de l'énergie de Fermi 71
3.4	Conclusion 72
4	Résistivité des alliages métalliques liquides 73
4.1	Introduction 73
4.2	La résistivité de l'alliage Gallium-Or 73
4.3	Etude du gallium pur 75
4.3.1	Etats métastables du gallium. Surfusion, germination et poly- morphisme. 75
4.3.2	Résistivité électrique du gallium pur surfondu 78
4.4	La résistivité de l'alliage Gallium-Indium 81
4.4.1	Diagramme de phases "stable" GaI-In 81
4.4.2	Résultats expérimentaux 82
4.4.3	Interprétation et discussion 86

	4
4.4.4	Diagramme de phases "métastable" GaII-In 94
4.4.5	Résultats expérimentaux 95
4.5	La résistivité de l'alliage Gallium-Etain 99
4.5.1	Diagramme de phases "stable" GaI-Sn 99
4.5.2	Résultats expérimentaux 99
4.5.3	Comparaison et discussions 103
4.5.4	Discussion plus approfondie du coefficient de température . . . 106
4.5.5	Diagramme de phases "métastable" GaII-Sn 112
4.5.6	Résultats expérimentaux 113
5	Systèmes à démixtion. Cadmium-Gallium et Gallium-Mercure 115
5.1	Introduction 115
5.2	Fluctuations de concentration 116
5.3	La résistivité de l'alliage Gallium-Cadmium 116
5.3.1	Résultats expérimentaux 117
5.3.2	Interprétation théorique 121
5.4	La résistivité de l'alliage Gallium-Mercure 130
5.4.1	Diagramme de phases 130
5.4.2	Résultats expérimentaux 130
5.4.3	Comparaisons et discussions 132
5.4.4	Séparation gravitationnelle de l'alliage critique 138
5.4.5	Conclusion et perspectives 141
	Conclusion générale 143

Chapitre 1

Propriétés de transport électronique dans le domaine métallique

1.1 Introduction

Les métaux et les alliages métalliques à l'état liquide ont été l'objet de nombreuses études, en particulier les mesures des propriétés de transport électronique qui ont été stimulées par les travaux de Ziman [1] et de Faber et Ziman [2] qui ont développé une théorie " simple" de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique. Un métal liquide est considéré comme un ensemble d'ions positifs noyés dans un nuage d'électrons libres. les électrons, plus légers et plus mobiles, sont diffusés par les potentiels des ions fixes écrantés par les autres électrons de conduction. On distingue deux catégories de métaux :

- les métaux à diffusion faible : les ions perturbent faiblement les électrons presque libres, le modèle des électrons presque libres est applicable, on peut séparer les électrons de cœur des électrons de conduction qui sont faiblement liés et sont seuls responsables de l'état métallique. La diffusion électron-ion est décrite dans le cadre

de l'approximation de Born à l'aide du concept de pseudopotentiel. La théorie de Faber-Ziman est bien adaptée pour des conducteurs liquides dont la résistivité reste inférieure à $100 \mu\Omega.cm$. Dans le cas de semi-métaux et des métaux de transition, voire de métaux nobles, on utilise un degré supplémentaire d'approximation. Le potentiel est plus profond mais la diffusion reste faible, on lui préfère dans ce cas le formalisme de Faber-Ziman étendu avec une matrice t exprimée en fonction des déphasages, employé pour la première fois par Evans et al [3] pour les corps purs et étendu aux alliages par Dreirach [4] et *al.*

- les métaux à diffusion forte : l'interaction électron-ion est plus forte et ne peut être traitée en perturbation. Dès qu'on s'éloigne du régime métallique, nous ne disposons plus de théorie de portée aussi générale qui permette une interprétation quantitative.

1.2 Théorie microscopique de l'état métallique

1.2.1 Temps de relaxation τ et résistivité électrique ρ

Les propriétés de transport électronique sont décrites à l'aide de la fonction de distribution de Fermi-Dirac :

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

où \vec{r} et \vec{k} sont respectivement la position et le vecteur d'onde de l'électron.

La variation de la fonction de distribution dans le temps est due à deux causes antagonistes, d'une part, à l'action du champ électrique et du gradient de température qui tendent à écarter le système de l'équilibre, et d'autre part aux collisions qui agissent dans le sens de son rétablissement. L'équation de Boltzmann s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \dot{\vec{k}} \cdot \nabla_{\vec{k}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \quad (1.1)$$

Après un développement explicité dans les ouvrages classiques [5, 6], on obtient l'équation de Boltzmann linéarisée pour un système dans un état stationnaire :

$$\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \vec{v} \left[-\frac{E - \mu_c}{T} \nabla_{\vec{r}} T + e \left(\vec{\varepsilon} - \frac{\nabla_{\vec{r}} \mu_c}{e} \right) \right] = \frac{g}{\tau}$$

où τ est le temps de relaxation qui traduit le retour à la position d'équilibre d'un système placé hors équilibre :

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

Dans l'hypothèse des électrons libres, l'expression de la conductivité électrique σ peut s'écrire :

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

La résistivité (σ^{-1}) s'exprime donc en fonction du temps de relaxation τ et du nombre d'électrons libres par unité de volume $n = k_F^3/3\pi^2$:

$$\rho = \frac{m}{e^2 \tau} \left(\frac{3\pi^2}{k_F^3} \right)$$

Dans le cadre de la théorie de la diffusion élastique, le temps de relaxation prend la forme suivante :

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} P(\theta) (1 - \cos \theta) k'^2 \sin \theta d\theta \quad (1.2)$$

En désignant par θ l'angle entre les deux vecteurs \vec{k} et \vec{k}' .

La probabilité de diffusion $P_{kk'}$ est donnée par la règle d'or de Fermi dans le cadre de la théorie de perturbation :

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

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

L'expression (1.2) du temps de relaxation devient :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{2\pi \hbar^3} \int_0^1 8 \left| \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle \right|^2 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right) \quad (1.3)$$

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

1.2.2 Élément de matrice du potentiel perturbateur. Facteur de forme et facteur de structure

L'élément du potentiel $W(r)$ responsable de la transition d'un état k à l'état k' , tous les deux sur les surfaces de Fermi, s'écrit :

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

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

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

L'élément de matrice devient alors :

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

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

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

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

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle = S(q) \cdot w(q),$$

avec :

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \quad \text{et} \quad w(q) = \frac{N}{\Omega} \int e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} w(r) d\vec{r}$$

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

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

Le carré de l'élément de matrice qui apparaît dans l'expression du temps de relaxation s'écrit :

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

Finalement, l'expression du temps de relaxation devient :

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

1.3 Modélisation des potentiels dans les métaux

1.3.1 Introduction

Si l'on considère les métaux à l'échelle microscopique, on est conduit à les classer suivant leur structure électronique. Une première classe est constituée par les métaux simples, caractérisés par le fait que leurs électrons peuvent être, avec une bonne

approximation, séparés en deux états : les électrons de conduction et les électrons de cœur. Les électrons de cœur sont situés bien en dessous de la bande de conduction. Ces métaux ont été largement étudiés d'un point de vue théorique : la diffraction des électrons est faible et les propriétés de transport électronique sont bien décrites par la théorie des électrons presque libres due à Ziman [1] et explicitée dans le livre de Faber [7]. Typiquement, on peut ranger dans cette catégorie les métaux alcalins et quelques métaux polyvalents. La situation est moins claire pour les métaux de transition qui ont une bande incomplète dans la bande de conduction et pour les métaux nobles (Cu, Ag et Au) qui se caractérisent par le fait qu'ils possèdent une bande **d** totalement remplie, étroite, et chevauchant la bande **s** qui est large. La mécanique quantique montre que ce chevauchement d'états implique la création des états hybrides **s-d**. On ne peut donc plus séparer leurs électrons en deux états.

1.3.2 Métaux simples et théorie de pseudopotentiel.

Nous venons de voir que dans le cas des métaux simples, les niveaux d'énergie électronique peuvent être séparés en états de cœur et en états de conduction. Les électrons de cœur sont localisés et l'approximation dite des petits cœurs 'Small core' admet que ces états propres ne sont pas modifiés quand on passe de l'atome isolé au métal. Les états de valence sont non localisés et toute la théorie va consister à les décrire. Cette approximation a deux conséquences qui sont :

- i- le potentiel dans le cœur produit par les électrons de conduction et les cœurs voisins est supposé constant.
- ii- Il n'y a pas de recouvrement entre les cœurs voisins, de sorte que les interactions sont coulombiennes.

Cette approximation n'est pas bien adaptée aux métaux nobles ou de transition du fait du recouvrement d'orbitales **d** entre ions voisins.

On utilise l'hypothèse adiabatique, qui permet de séparer le mouvement des électrons de conduction de celle des ions en supposant ces derniers immobiles, on peut définir

l'hamiltonien total du métal homogène :

$$H = H_e + T_i + V_{ii}$$

où H_e est l'hamiltonien total des électrons de conduction, T_i et V_{ii} sont respectivement les énergies cinétique et potentielle des ions.

L'hamiltonien total H_e est une somme d'hamiltoniens monoélectroniques h_e :

$$h_e = T + V_0(r) + V_e$$

où T est l'énergie cinétique d'un électron de conduction, $V_0(r) = \sum_{\alpha} v_0(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha})$ représente son interaction avec l'ensemble des ions (nus). L'approximation du champ autocohérent (ou de Hartree) permet de séparer les états propres des différents électrons de conduction en faisant usage d'une grandeur V_e autocohérent qui représente l'énergie de l'électron dans le champ produit par tous les autres électrons.

Les états propres des électrons de conduction $|\Psi_k\rangle$, solutions de l'équation :

$$h_e |\Psi_k\rangle = (T + V_0(r) + V_e) |\Psi_k\rangle = E_k |\Psi_k\rangle \quad (1.4)$$

ont un comportement voisin de celui d'une onde plane en dehors de chaque cœur ionique (supposé sphérique), tandis que dans le cœur de l'ion, ils sont plutôt décrits par une fonction d'onde atomique, avec des oscillations rapides provenant de la forte attraction du potentiel dans cette région.

L'idée fondamentale de la théorie des pseudopotentiels est de remplacer le potentiel profond $V_0(r)$ du cœur de l'ion par un "modèle de potentiel" peu profond $W_0(r)$ qui conserve le spectre d'énergie électronique E_k . La fonction d'onde $\Psi_k(r)$ est remplacée par une pseudofonction d'onde $\chi_k(r)$ monotone variant d'une manière plus douce dans la région du cœur ionique. Dans ces conditions, l'équation (1.4) devient :

$$(T + W_0(r) + V_e) |\chi_k\rangle = E_k |\chi_k\rangle \quad (1.5)$$

L'avantage essentiel de l'équation (1.5) est que le potentiel $W_0(r)$ peut être considéré comme une perturbation par rapport au système d'électrons libres et que par

conséquent la théorie des perturbations peut s'appliquer.

Ces idées ont été adoptées par Heine et abarenkov [8, 9] puis par Shaw [10] pour développer des modèles de potentiel permettant de prédire un grand nombre de propriétés macroscopiques des métaux simples.

1.3.3 Modèles de potentiel

La procédure de construction d'un modèle de potentiel, dont les paramètres sont définis à partir de certaines propriétés physiques expérimentales de l'atome, a été introduite par Heine et Abarenkov [8, 9]. Ceci se fait en trois étapes :

- i- On construit le modèle de potentiel pour l'ion libre, c'est-à-dire on ignore les effets des électrons de conduction, on appelle cette quantité "modèle de potentiel de l'ion non écrané $W_0(r)$ ".
- ii- On place ensuite l'ion dans la matière condensée, en rajoutant le gaz dû aux électrons de conduction et on tient compte des interactions entre les électrons de conduction et les électrons du cœur, ce qui donne un décalage de l'énergie (core shift). Les paramètres du modèle seront modifiés.
- iii- on prend en compte les interactions entre les électrons de conduction dans l'écrantage autocohérent du potentiel, ceci fournit "le modèle de potentiel de l'ion écrané $W(r)$ ".

Heine et Abarenkov ont supposé qu'à l'extérieur d'une sphère de rayon R_M , le potentiel est purement coulombien (terme local) :

$$w_L(r) = \begin{cases} 0 & r < R_M \\ -\frac{Z}{r} & r \geq R_M \end{cases}$$

et qu'à l'intérieur de la sphère de rayon R_M et pour chaque valeur du moment angulaire l , le potentiel est constant (terme non local) :

$$w_{NL}(r) = \begin{cases} -\sum_{l=0}^{\infty} A_l(E) \hat{P}_l & r \leq R_M \\ 0 & r > R_M \end{cases}$$

\hat{P}_l est l'opérateur de projection sur les moments angulaires d'ordre l dans l'espace des harmoniques sphériques Y_l^m :

$$\hat{P}_l = \sum_{m=-l}^{m=l} |Y_l^m\rangle \langle Y_l^m|$$

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

Ashcroft [11] (E.C.P : Empty Core Potential) a proposé de simplifier le modèle de potentiel de Heine-Abarenkov en prenant un potentiel coulombien pour $r > R_c$, et un seul paramètre A_l égal à zéro pour $r < R_c$. Nous avons donc affaire à un modèle de potentiel purement local à un seul paramètre.

D'autres modèles de potentiel ont été introduits, Shaw (O.M.P : Optimised Model Potential), Harisson [12] (P.I.P : Point Ion Potential), qui ont permis une interprétation qualitative des propriétés de transport électronique des métaux liquides.

Animalu [13] (S.M.P : Simple Model Potential) a montré que le potentiel de Heine-Abarenkov écranté localement diffère fort peu du facteur de forme complet avec l'écrantage non local. Animalu a par ailleurs étendu son modèle de potentiel aux métaux nobles et de transition [14] (T.M.M.P : Transition Metal Model Potential). L'avantage de ce type de potentiel vient du choix des paramètres A_l qui sont déduits des termes spectroscopiques contrairement aux potentiels locaux.

1.4 Ecrantage

Dans la discussion ci-dessus, l'interaction avec les électrons de conduction n'a pas été prise en compte et l'expression du facteur de forme non écranté doit être modifiée

pour inclure cette nouvelle contribution. Dans la théorie de l'écrantage linéaire, le facteur de forme écranté qui correspond à un potentiel local est obtenu simplement en divisant le facteur de forme non écranté par la fonction diélectrique $\varepsilon(q)$ [15] :

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

Dans la théorie simple de l'écrantage développée par Thomas-Fermi, le potentiel nu de l'ion $w_0(r) = -Ze^2/r$ prend la forme écrantée $w(r) = w_0(r)e^{-q_s r}$.

où q_s est la longueur d'écran tel que : $q_s^2 = \frac{4k_F}{\pi a_0}$ (a_0 est le rayon de Bohr).

La transformée de Fourier de $w(r)$ permet alors de définir la fonction diélectrique de Thomas-Fermi : $\varepsilon_{T.F.}(q) = 1 + q_s^2/q^2$

La fonction diélectrique la plus simple, négligeant les effets d'échange et de corrélation entre les électrons de conduction, est la fonction diélectrique de Hartree :

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

Mais le problème est beaucoup plus complexe quand il s'agit de potentiels non locaux. La différence essentielle entre un modèle de potentiel local et un modèle de potentiel non local réside dans le facteur de forme qui, du fait qu'il est un opérateur non local, dépend à la fois de q et de k , et que les paramètres sont dépendants de l'énergie, alors que le facteur de forme d'un potentiel local ne dépend que du vecteur de diffusion q . Heine-Abarenkov ignoraient la nature non locale du modèle, dans le traitement de l'écrantage ; ils écrantent de la même façon la partie locale et la partie non locale. C'est Animalu [16] qui a traité correctement l'écrantage des effets de non localité, et écrit le premier le facteur de forme écranté de la manière suivante :

$$w(q, k) = \frac{w_0(q)}{\varepsilon(q)} + f(q, k) + g(q)$$

$g(q)$ représente l'écrantage de la partie non locale $f(q, k)$.

Pour un pseudopotentiel local, lorsque $q \rightarrow 0$, le facteur de forme écranté tend vers la limite : $-(2/3)E_F$.

Au niveau de Fermi ($k = k_F$), valeur considérée pour les propriétés de transport électronique, la partie non locale s'annule bien pour $q \rightarrow 0$.

1.5 Matrice t

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

L'utilisation de la méthode des pseudopotentiels, n'est valable que dans le cas des perturbations faibles du fait de l'approximation de Born. Celle-ci conduit à une expression des probabilités de transition basée sur la règle d'or de Fermi qui n'est qu'une approximation. Lorsque Dreirach et *al.* [4] présentent une version étendue de la formule originale de Ziman, ils y introduisent la matrice de transition associée au potentiel réel, potentiel fort à portée limitée.

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

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

$$P_0(\cos\theta) = 1 ; P_1(\cos\theta) = \cos\theta ; P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) ;$$

$$P_3(\cos\theta) = \frac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta) \dots$$

Les déphasages η_l en fonction de l'énergie sont calculés par intégration numérique de l'équation de Schrödinger avec un potentiel de "Muffin-tin" construit suivant la méthode de Herman-Skilmann [17]. (voir chapitre 3 pour plus de détails).

1.6 Structure

La structure des substances à l'échelle atomique résulte de l'équilibre entre l'influence des forces interatomiques, responsables de l'ordre, et l'influence de l'agitation thermique qui engendre le désordre.

- A faible température, les forces interatomiques prédominent pour donner un ensemble complètement ordonné, caractéristique des réseaux cristallins. La structure d'un cristal idéal est décrite par la cristallographie.
- A haute température, l'agitation thermique l'emporte pour créer le chaos moléculaire des gaz.
- A la fusion d'un solide cristallin, l'ordre à longue distance est détruit, mais un résidu d'ordre persiste dans l'état liquide, devenant imperceptible au-delà de quelques distances interatomiques, donc les liquides correspondent à un degré intermédiaire entre le solide cristallin et le gaz.

1.6.1 Fonction de corrélation de paire : $g(\mathbf{r})$

Une des approches possibles pour décrire la structure repose sur l'utilisation de la densité de probabilité. L'ordre local caractéristique du liquide est généralement décrit à l'aide de la fonction de distribution radiale (ou la fonction de corrélation de paire) $g(r)$ qui représente la probabilité de trouver un atome à une distance r de l'atome pris comme origine. Elle décrit les fluctuations de densité atomique $\rho(r)$ autour de la densité atomique moyenne $\rho_0 = \frac{N}{V}$ du liquide [$g(r) = \rho(r)/\rho_0$]. Par conséquent, $g(r) = 1$ si les particules sont indépendantes (leurs positions ne sont pas corrélées), le fluide est complètement désordonné. C'est la caractéristique des gaz dilués. L'écart de $g(r)$ par rapport à l'unité mesure l'ordre local autour d'un atome. Pour un liquide monoatomique, $g(r)$ oscille autour de la valeur unité avec une amplitude rapidement amortie (figure 1.1).

La position du premier pic correspond à la distance entre les plus proches voisins.

La fonction de distribution radiale $g(r)$ est accessible expérimentalement par diffrac-

tion d'ondes cohérentes en différents points du liquide.

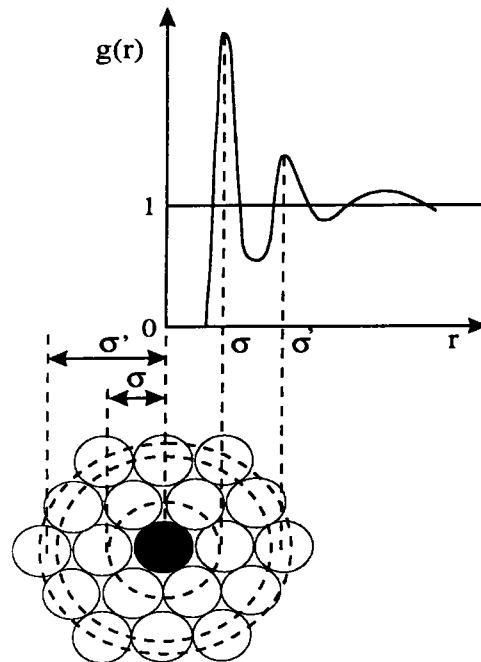


Figure 1.1 : Fonction de distribution radiale d'un système liquide de sphères dures

1.6.2 Fonction d'interférence : $a(q)$

Le facteur de structure en physique des liquides correspond à la fonction d'interférence utilisée dans les expériences de diffraction. Elle a pour expression

$$a(q) = \frac{1}{N} \sum_i \sum_j e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} = N |S(q)|^2$$

La fonction d'interférence $a(q)$ d'un métal liquide ne dépend que de la position des atomes. Elle peut être obtenue expérimentalement par mesure de diffraction de rayons X, de neutrons ou d'électrons [18]. En effet la fonction $a(q)$ est proportionnelle à l'intensité moyenne diffusée par le liquide :

$$a(q) = \frac{I(\theta)}{N f^2}$$

où N est le nombre total d'atomes et f le facteur de diffusion atomique.

La fonction d'interférence peut s'écrire aussi à l'aide de la fonction de distribution radiale :

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

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

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

χ_T est la compressibilité isotherme à la température absolue T .

1.6.3 Lien entre structure et interaction

Le calcul de la structure ionique passe par la connaissance des interactions inter-ioniques au sein du métal. Il est donc intéressant de rechercher un lien entre les positions relatives représentées par $g(r)$ et le potentiel d'interaction de paire $u(r)$. L'équation d'Ornstein-Zernike qui traduit que l'interaction entre deux particules est due en partie, à l'interaction directe entre ces deux particules : $c(r)$, mais aussi à une interaction indirecte par le biais de toutes les autres particules correspondant à la variable d'interaction r' est donnée par :

$$h(r) = c(r) + \rho \int_V c(|\vec{r} - \vec{r}'|) \cdot h(\vec{r}') \cdot d\vec{r}'$$

La fonction de corrélation totale $h(r)$ est exprimée en terme de la fonction de corrélation de paire $g(r)$:

$$h(r) = g(r) - 1 \tag{1.6}$$

La relation d'Ornstein-Zernike se simplifie si on en exprime la transformée de Fourier

$$h(q) = c(q) + \rho c(q)h(q) \tag{1.7}$$

Combinant (1.6) et (1.7), on aboutit à

$$S(q) = \frac{1}{1 - \rho c(q)}$$

Parmi les approximations théoriques qui ont été proposées, celle de Percus-Yevick [18] qui relie directement la fonction de corrélation directe $c(r)$ à la fonction de paire $g(r)$:

$$c(r) = g(r) \left(1 - \exp \frac{u(r)}{k_B T} \right)$$

1.6.4 Modèle de sphères dures

Les structures des métaux liquides purs et alliages binaires ont été étudiées théoriquement en se basant sur le modèle de sphères dures. Pour un système à un composant, Ashcroft et Lekner [19] calculent le facteur de structure en se basant sur la solution exacte de l'équation de P-Y (Percus-Yevick) due à Wertheim [20] et Thiele [21]. Pour un mélange binaire de sphères dures, Ashcroft et Langreth [22], Enderby et North [23] obtiennent les facteurs de structure partiels en se basant sur la solution exacte de l'équation de P-Y obtenue par Lebowitz [24].

Le potentiel d'interaction de paire est de type sphères dures :

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$

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

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

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

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

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

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

avec

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

et

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

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

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

1.6.5 Structure des alliages binaires

Dans le cas des alliages binaires, nous employons les fonctions d'interférences partielles $a_{ij}(q)$ exprimées en termes de la fonction de distribution radiale partielle $g_{ij}(r)$ introduites par Faber-Ziman [2] :

$$a_{ij}(q) = 1 + \rho_0 \int_V (g_{ij}(r) - 1) e^{i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

Une définition d'autre famille de facteurs de structure partiels $S_{ij}(q)$ est due à Ashcroft-Langreth [22] :

$$S_{ij}(q) = \frac{1}{(N_i N_j)^{1/2}} \left\langle \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_j} \exp -i \vec{q} \cdot (\vec{R}_{ik} - \vec{R}_{jl}) \right\rangle - (N_i N_j)^{1/2} \delta \vec{q}, 0$$

où $i, j = 1$ ou 2 . Celles-ci sont reliées aux facteurs de structures partiels $a_{ij}(q)$ par la relation :

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

Dans le cas des métaux purs, $a(q) = S(q)$.

Un nouvel formalisme de facteurs de structure (S_{nn}, S_{nc}, S_{cc}) a été introduit par Bhatia et Thornton [25] permettant de dissocier l'ordre topologique de l'ordre chimique local.

1.7 Résistivité des alliages binaires

L'extension aux alliages de la formule de Ziman a été faite en considérant que la totalité des électrons de conduction de deux constituants participent à la conduction. Les modèles de potentiel utilisés pour les corps purs peuvent être utilisés à condition de tenir compte :

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

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

$$\rho = \frac{3\pi(m^*)^2\Omega}{\hbar^3 e^2 k_F^2} \int_0^1 \left| \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle \right|^2 4 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right)$$

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

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

Nous définissons :

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

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

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

En utilisant les deux dernières relations, on obtient :

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

En utilisant la définition des facteurs de structure d'Ashcroft-Langhretth $S_{ij}(q)$, l'élément de matrice peut donc s'écrire :

$$\begin{aligned} \left| \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle \right|^2 &= \frac{1}{N^2} \{ N_1 S_{11}(q) \left[w_q^{(1)}(k) \right]^2 + N_2 S_{22}(q) \left[w_q^{(2)}(k) \right]^2 \\ &+ 2\sqrt{N_1 N_2} S_{12}(q) w_q^{(1)}(k) w_q^{(2)}(k) \} \end{aligned}$$

Si on introduit les concentrations atomiques $C_i = N_i/N$ du constituant i , l'expression de la résistivité de l'alliage binaire devient :

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{3\pi (m^*)^2 \Omega}{\hbar^3 e^2 k_F^2 N} \int_0^1 \{ C_1 S_{11}(q) \left[w_q^{(1)}(k) \right]^2 + C_2 S_{22}(q) \left[w_q^{(2)}(k) \right]^2 \\ &+ 2\sqrt{C_1 C_2} S_{12}(q) w_q^{(1)}(k_F) w_q^{(2)}(k_F) \} 4 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right) \end{aligned}$$

Nous avons écrit ci-dessous la formulation correspondante en utilisant les fonctions d'interférence de Faber-Ziman :

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{3\pi (m^*)^2 \Omega}{\hbar^3 e^2 k_F^2 N} \int_0^1 \{ C_1 \left[w_q^{(1)}(k) \right]^2 + C_2 \left[w_q^{(2)}(k) \right]^2 + C_1^2 w_q^{(1)}(k) \left[a_{11}^{FZ}(q) - 1 \right] \\ &+ C_2^2 w_q^{(2)}(k) \left[a_{22}^{FZ}(q) - 1 \right] + 2C_1 C_2 w_q^{(1)}(k_F) w_q^{(2)}(k_F) \left[a_{12}^{FZ}(q) - 1 \right] \} 4 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right) \end{aligned}$$

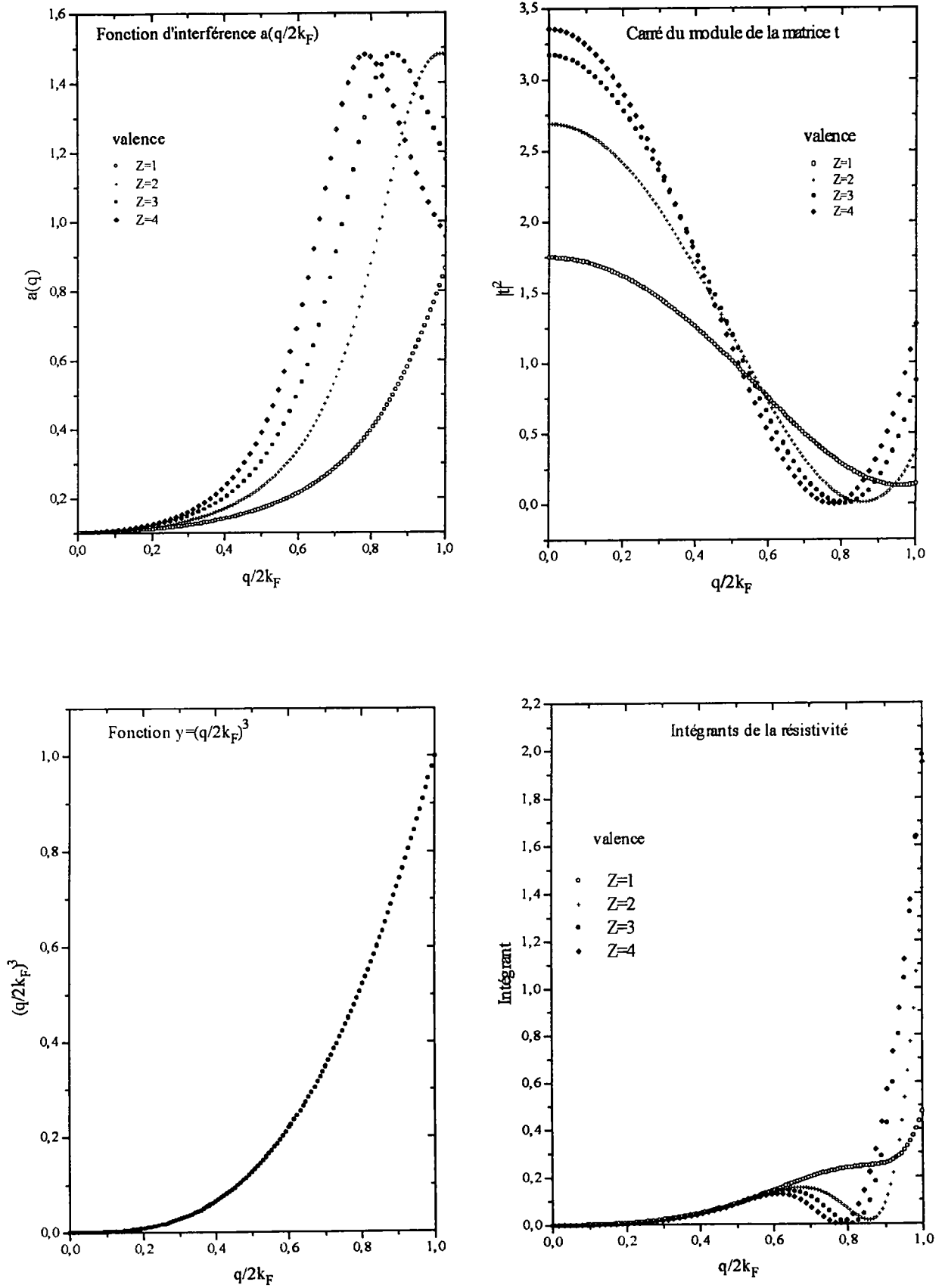


Figure 1.2 : Les différentes fonctions intervenant dans le calcul de la résistivité.

Chapitre 2

**Techniques expérimentales de mesure de la
résistivité des métaux liquides.**

Chapitre 2

Techniques expérimentales de mesure de la résistivité des métaux liquides

2.1 Introduction

Les énormes progrès réalisés dans l'étude des métaux et alliages liquides sont dus à la quantité et aux raffinements des recherches expérimentales autant qu'à l'élaboration et au perfectionnement de théories toujours plus évoluées. La résistivité électrique est une grandeur particulièrement intéressante à mesurer par le fait qu'elle est liée à des grandeurs qui gouvernent les propriétés électroniques d'un système métallique.

La détermination expérimentale de la résistivité d'un métal ou d'un alliage métallique liquide ne peut être réalisée que si l'on parvient à résoudre un certain nombre de problèmes expérimentaux qu'il est utile de rappeler :

- Un liquide n'a pas de forme géométrique bien définie, il est indispensable de lui en donner une en le mettant dans une cellule appropriée.
- Compte tenu des hautes températures atteintes, les métaux liquides peuvent réagir avec les matériaux constitutifs de la cellule.

- Les métaux liquides sont de bons conducteurs électriques. Il convient donc d'employer un dispositif expérimental de mesure de faibles résistances.
- Des problèmes liés au choix de matériaux réfractaires, à la résistance au choc thermique et à la tension de vapeur se posent aux hautes températures.
- Les matériaux constitutifs des cellules, peuvent devenir conducteurs aux hautes températures. Ils sont alors mis "en parallèle" avec l'alliage que l'on désire étudier.
- A haute température, les métaux étudiés et les électrodes sont très oxydables. Il est par conséquent nécessaire de travailler sous atmosphère contrôlée ou sous vide.

2.2 Méthodes expérimentales de mesure de la résistivité

Parmi les dispositifs expérimentaux utilisés, il faut distinguer deux méthodes largement employées : *i*) des mesures directes où l'on détermine la chute de potentiel dans un échantillon parcouru par un courant connu, *ii*) des mesures indirectes qui consistent à étudier les courants induits dans l'échantillon par un champ magnétique variable.

2.2.1 Méthode sans électrodes

La technique de mesure sans électrodes permet une détermination indirecte de la résistivité électrique, dont le principe général est le suivant : un échantillon conducteur soumis à un champ électromagnétique variable est le siège de courants induits tendant à s'opposer à la variation de flux. Cet effet est lié directement à la résistivité de l'échantillon, et il peut être mesuré de différentes façons. Dans sa thèse, Mayoufi [26] a présenté une analyse complète de ces différentes méthodes.

2.2.2 Méthode avec électrodes

Elle consiste à déterminer la résistance d'un échantillon liquide par une méthode volt-ampèremétrique classique. On mesure la différence de potentiel aux bornes de la résistance inconnue R_m (métal) et aux bornes d'une résistance étalon R_e à travers lesquelles circule un courant constant I_m . Ensuite, le sens du courant est inversé pour éliminer les f.e.m parasites d'origine thermoélectrique. La résistivité s'écrit $\rho = \frac{R_m}{C}$ où C est la "constante de cellule" qui caractérise sa géométrie ($C = \int_0^L \frac{dl}{S(l)}$ où l est la longueur et $S(l)$ est la section droite du conducteur cylindrique à la position l).

Au lieu de mesurer les dimensions du tube, on aura intérêt à déterminer cette constante de cellule au moyen de mesures d'étalonnage sur un métal pur dont on connaît la résistivité (mercure). Nous avons retenu cette méthode qui est en général plus précise que la méthode sans électrodes.

2.3 Cellules de mesure

Toutes nos expériences de mesure de résistivité ont été effectuées sur des cellules réalisées en silice fondue (Quartz). Trois variantes de la même cellule ont été employées selon l'étude souhaitée. Ces cellules sont des évolutions de la cellule décrite par Gasser [27].

2.3.1 Cellule classique

C'est celle la plus couramment utilisée, elle est réalisée en silice fondue assemblée et soudée grâce à un micro-chalumeau oxygène-acétylène. Les électrodes sont en tungstène, elle permet de mesurer la résistivité de tous les métaux ne réagissant ni avec la silice ni avec le tungstène, pourvu que leur point de fusion soit inférieur à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ et que leur tension de vapeur ne soit pas trop élevée. Nous avons représenté sur les figures 2.1 et 2.2, le dispositif avant et après la fusion. La cellule comporte un réservoir principal (tube en silice de diamètre externe 15 mm et de hauteur 70

mm), surmonté d'un tube en silice ($d = 10\text{ mm}$) sortant du four et permettant de faire le vide dans la cellule ou d'appliquer une pression de gaz neutre (Argon). Ce tube sert également à modifier la composition de l'alliage en cours de manipulation, en laissant tomber dans le bain des grains de métal préalablement pesés. Le réservoir principal est relié à un réservoir secondaire plus petit ($d = 5\text{ mm}$, $h = 10\text{ mm}$) par l'intermédiaire d'un tube capillaire de diamètre interne d'environ 1 mm . Les fils d'amenée de courant et de prises de potentiel en tungstène pénètrent dans les deux réservoirs, l'étanchéité étant réalisée grâce à des scellements tungstène-quartz.

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

Les extrémités des tubes biflaires en silice (qui se trouvent à l'extérieur du four) sont rendues étanches au moyen d'une résine époxy (araldite) conservant ses qualités jusqu'à $200^\circ C$. Le métal est introduit par le tube d'alimentation (grâce au dispositif d'ajout de métal). Avant et pendant la période de chauffage, le métal (et la cellule) sont soigneusement dégazés par pompage à moins que la tension de vapeur ne soit pas trop importante (risque de distillation). Afin de réaliser le contact électrique entre les deux réservoirs et d'effectuer la lecture de la différence de potentiel aux extrémités du capillaire, nous appliquons une pression d'argon sur le métal liquide. Il arrive qu'au cours de la manipulation des bulles apparaissent dans le capillaire et faussent les mesures. Ceci se reflète par la modification de la différence de potentiel lorsqu'on fait varier la pression d'argon pour que les bulles voient leurs dimensions modifiées. Ces bulles sont éliminées par vidanges et remplissages successifs du capillaire. Ces manœuvres sont arrêtées lorsque la résistivité ne se modifie plus lors d'une vidange, l'homogénéité est alors obtenue.

2.3.2 Cellule de solidification

Nous nous sommes également intéressés à la détermination de la résistivité de quelques métaux et alliages qui en fonction de la température passe par trois états :

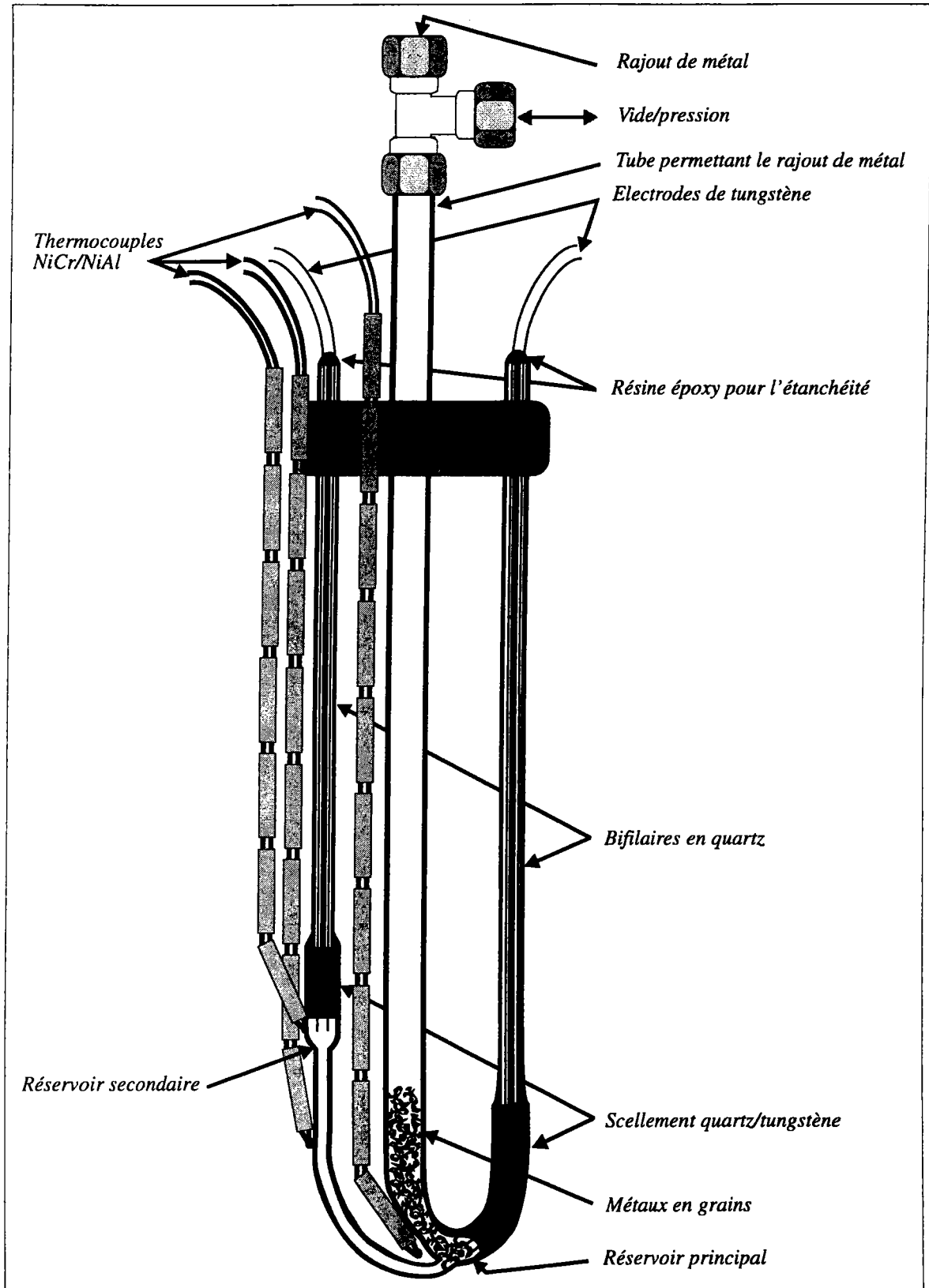


Figure 2.1 : cellule de résistivité avant fusion.

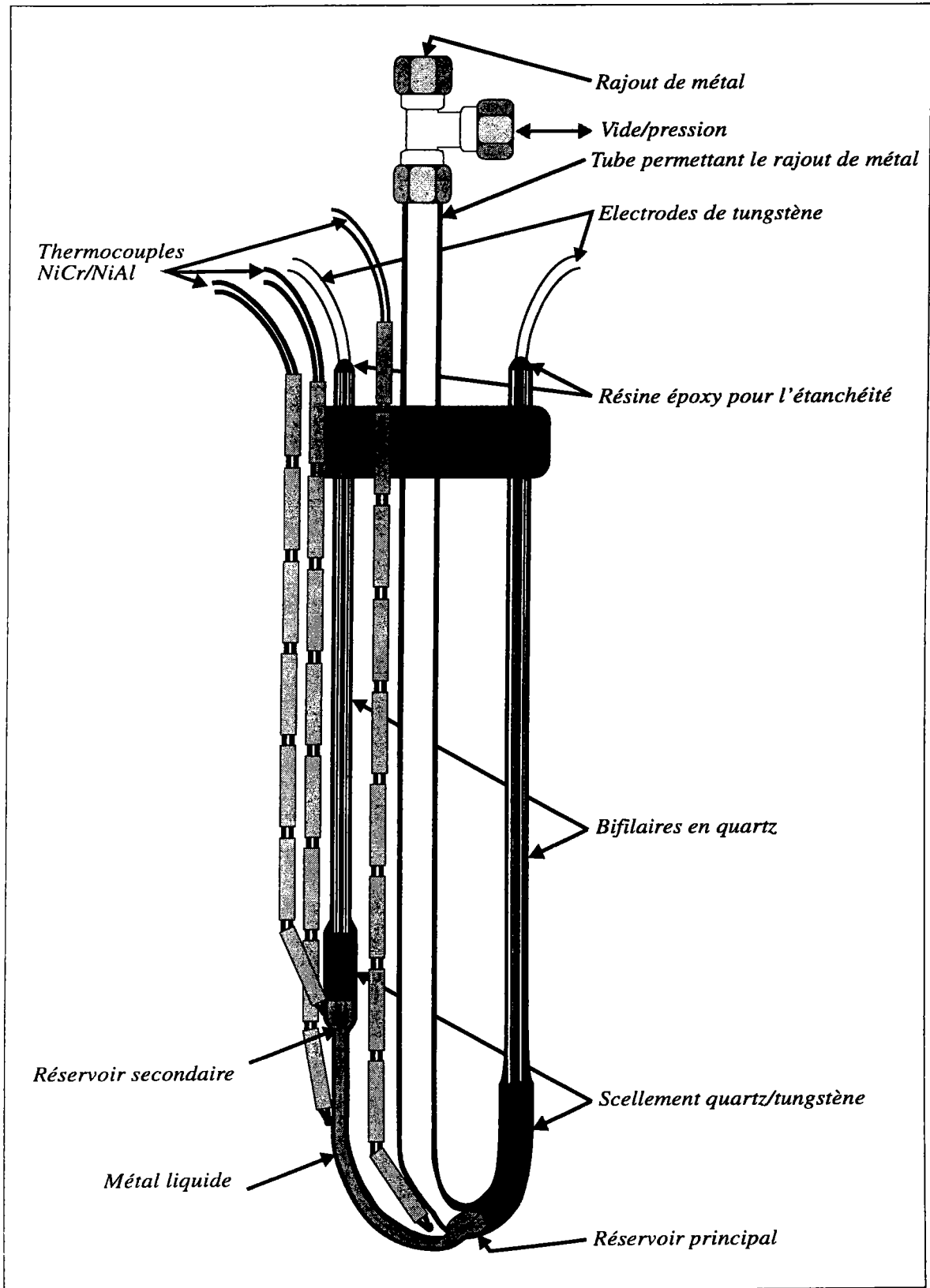


Figure 2.2 : cellule de résistivité après fusion et remplissage du capillaire.

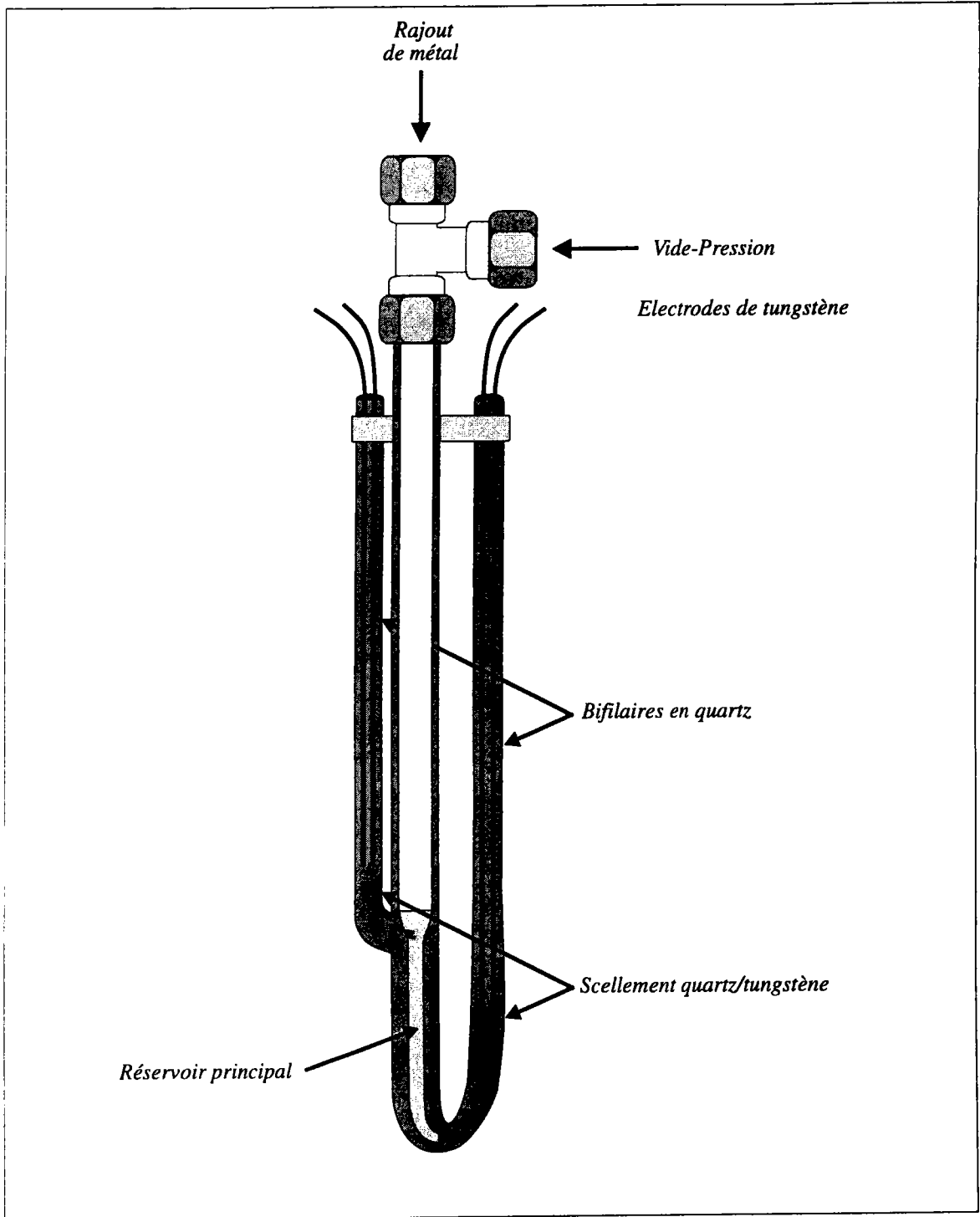


Figure 2.3 : cellule de résistivité pour le processus de solidification.

L'état liquide, la solidification partielle et la solidification globale. Cette dernière s'accompagne d'une dilatation qui risque de briser la cellule. Ce problème peut être résolu en orientant la solidification vers le grand réservoir au fur et à mesure de la progression de la solidification.

Cette cellule est dérivée de celle présentée par Gasser. Elle comporte un réservoir principal de diamètre interne 8 mm relié à un tube capillaire de diamètre interne d'environ 2 mm, de diamètre externe 7 mm, et de hauteur 60 mm. Cette cellule est représentée sur la figure 2.3, elle nous a permis de réaliser des mesures de résistivité jusqu'à des températures arrivant à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3.3 cellule multi-électrodes

Cette cellule a été conçue pour mettre en évidence le phénomène de séparation de phases dans certains alliages qui présentent un seuil de miscibilité, elle a été utilisée pour la première fois par Ben Abdellah [28] dans une autre configuration schématisée sur la figure (2.4).

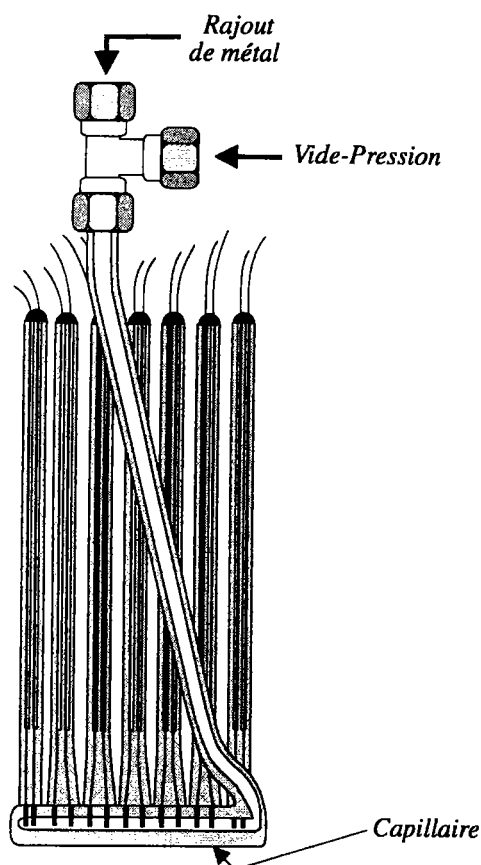


Figure 2.4 : cellule de résistivité multi-électrodes (capillaire horizontale).

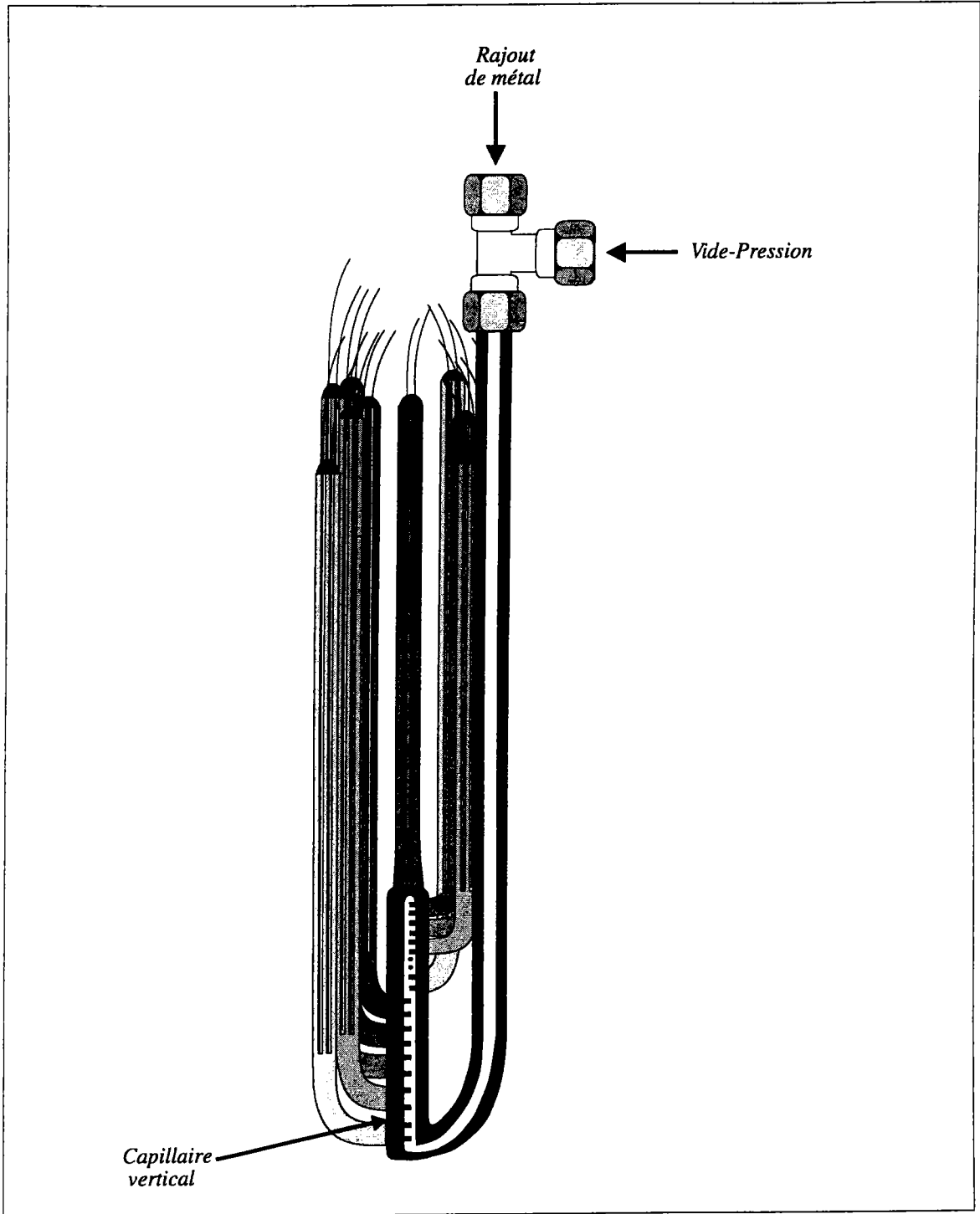


Figure 2.5 : cellule de résistivité multiélectrodes (capillaire vertical).

La même technologie (silice fondue) a été retenue en scellant les différentes électrodes en tungstène sur le capillaire après avoir percé les trous sur ce dernier grâce à une perceuse à l'ultrasons qui permet d'avoir un écart quasi-constant entre les électrodes (qui sont tous identiques y compris celles de courant aux extrémités) et de garder la géométrie cylindrique le long du capillaire. Cette nouvelle configuration (capillaire vertical) est représentée sur la figure 2.5. L'homogénéité de température tout le long du capillaire, est une condition essentielle pour éviter les fluctuations de concentration au dessous de la température de séparation de phases, ceci est réalisé grâce au bain fluidisé (paragraphe 2.5).

2.3.4 Etalonnage de la cellule

L'incertitude sur les dimensions du volume contenant le métal liquide, ainsi que sur les positions des électrodes dans les réservoirs (cellule classique) et dans le capillaire (cellule multi-électrodes) ne permet pas d'estimer la constante de cellule C avec une bonne précision. On est donc amené à mesurer la résistance de mercure tridistillé dont la dépendance en fonction de la température est définie par :

* Kreichgauer et Jaeger [29] entre 0 et 30°C :

$$\rho_{Hg}(T) = \rho_0(1 + 0,8862 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,107 \cdot 10^{-6} \cdot T^2)$$

avec $\rho_0 = 94,0733 \mu\Omega.cm$ et T est en Celsius.

* Le national Bureau of Standards qui définit :

$$\rho_{Hg}(T) = \rho_{Hg}(20^\circ C) \cdot [1 + 0,89 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 20)]$$

avec $\rho_{Hg}(20^\circ C) = 95,783 \mu\Omega.cm$.

La cellule est placée dans un récipient isotherme d'eau dont la température est mesurée à 0,1°C près avec un thermomètre au mercure. Le mercure est introduit dans la cellule. On effectue un pompage puis on applique une pression d'argon jusqu'à obtention du contact électrique entre les électrodes. A des pressions croissantes (0 à 3 bar), on détermine C jusqu'à obtention d'une valeur constante. Une variation de C en fonction

de la pression indique la présence de bulles dans le mercure. Pour les éliminer, on dégaze le mercure, puis on reprend les mesures.

Dans le cas de la cellule multi-électrodes, on fait l'étalonnage de chaque zone du capillaire, ainsi nous déterminons les différentes constantes C_i correspondant à chaque section de la cellule.

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

2.4 Dispositif vide-pression

Les mesures à haute température nécessitent un bon vide dans la cellule afin de s'assurer qu'elle est parfaitement étanche et que les gaz dissous dans les métaux ont été éliminés, ainsi que pour éviter l'oxydation des métaux et des électrodes.

Le dispositif vide-pression est représenté sur la figure (2.6). Une pompe primaire permet d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-2} torr. Une bouteille d'argon (pureté 99.999 %) permet d'appliquer une pression de plusieurs bars sur la cellule. Le montage de ce dispositif a été réalisé sur un rack mobile qui comporte, en outre, la partie puissance électrique. L'unité ainsi réalisée comporte pour la partie vide :

- Une pompe à vide.
- Une pompe à diffusion et son système de refroidissement d'eau.
- Un ensemble de manomètres, jauges, filtres, vannes et des canalisations en acier inox.
- Deux arrivées d'argon et une sortie vers la cellule.
- Le tube en U (huile) de contrôle de niveaux.
- Un tableau de commandes électriques ainsi que des dispositifs de sécurité.

2.5 Dispositifs de chauffe

La chauffe des métaux a été réalisée grâce à différents dispositifs, suivant le domaine de température du système étudié.

1- Un four basculable de hauteur 80 *cm* et de diamètre 35 *cm*, il est schématisé sur la figure (2.7) : sur toute la longueur d'un tube central en sillimanite est bobiné un élément chauffant en "Kanthal A₁" sous forme d'un ruban de 5 *mm* de largeur et de 0,3 *mm* d'épaisseur. Un matériau (poudre de béton RI30) très réfractaire mais relativement peu isolant abaisse la température radiale. Un deuxième tube en sillimanite est bobiné uniquement sur 25 *cm* aux deux extrémités haute et basse. Il permet de compenser les pertes thermiques plus importantes aux extrémités du tube laboratoire afin d'obtenir un faible gradient de température vertical dans la zone où se trouve le capillaire de mesure.

A l'extérieur de ce deuxième tube, l'isolation est réalisée au moyen de vermiculite, bon isolant thermique mais peu réfractaire (elle ne doit pas dépasser 900 °C).

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

2- Bain à circulation d'eau distillée.

3- Cryostat (liquide cryogénique : Alcool).

4- Bain de sable (**SBL-2D**) :

Le SBL-2D est un récipient cylindrique en acier inoxydable de diamètre intérieur 230 *mm*. Ce récipient est suspendu dans un autre récipient cylindrique léger en acier. L'isolation thermique entre les deux récipients est réalisée grâce à des fibres en verre (fibreglass) qui empêchent également la chauffe du récipient extérieur.

Le bain de sable possède une plaque poreuse construite de mailles en acier inoxydable, elle est montée en travers du récipient. L'air comprimé traverse les mailles de la plaque et provoque la circulation du sable (32 *Kg* de Al_2O_3 (*Alundum*)).

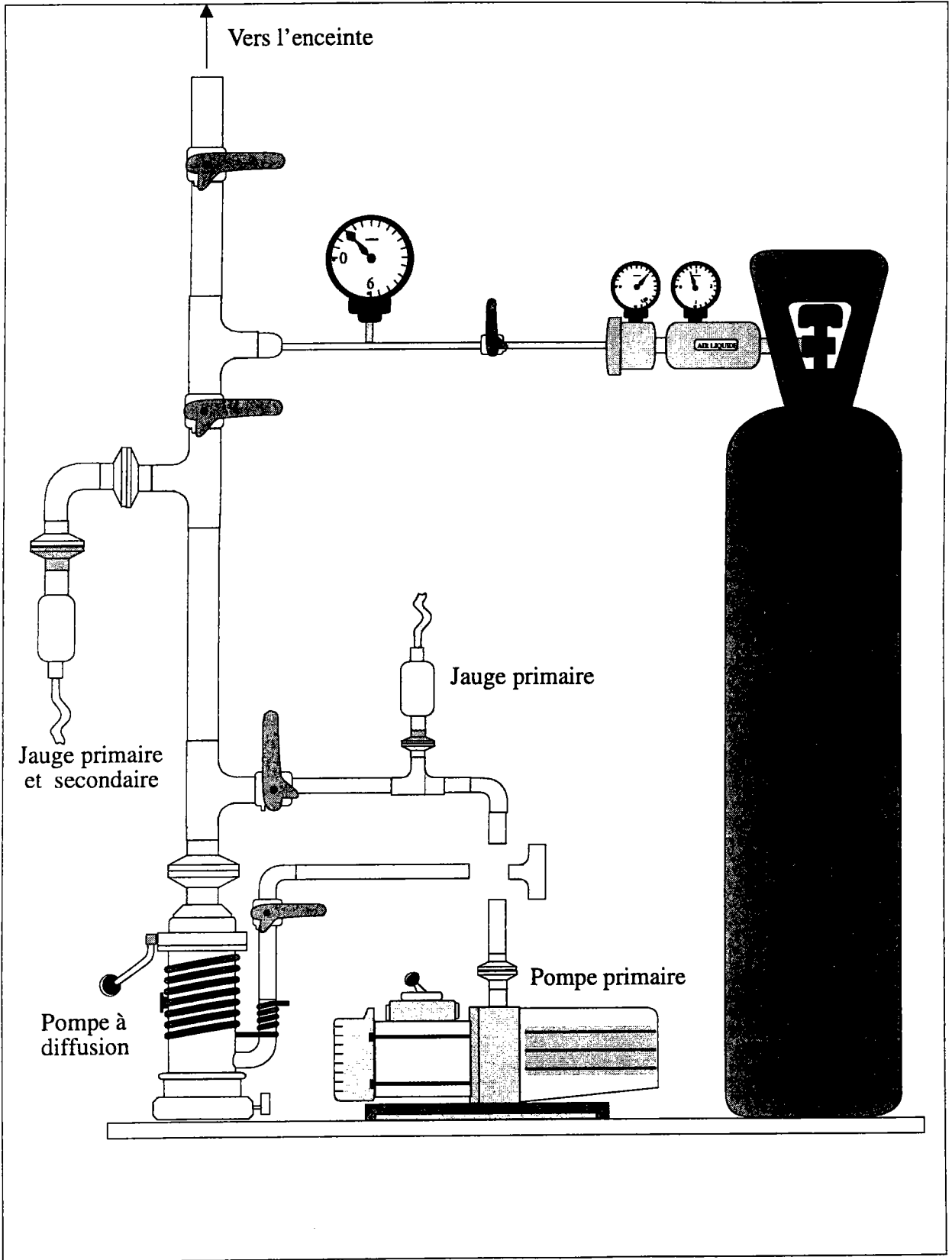


Figure 2.6 : Dispositif vide-pressure

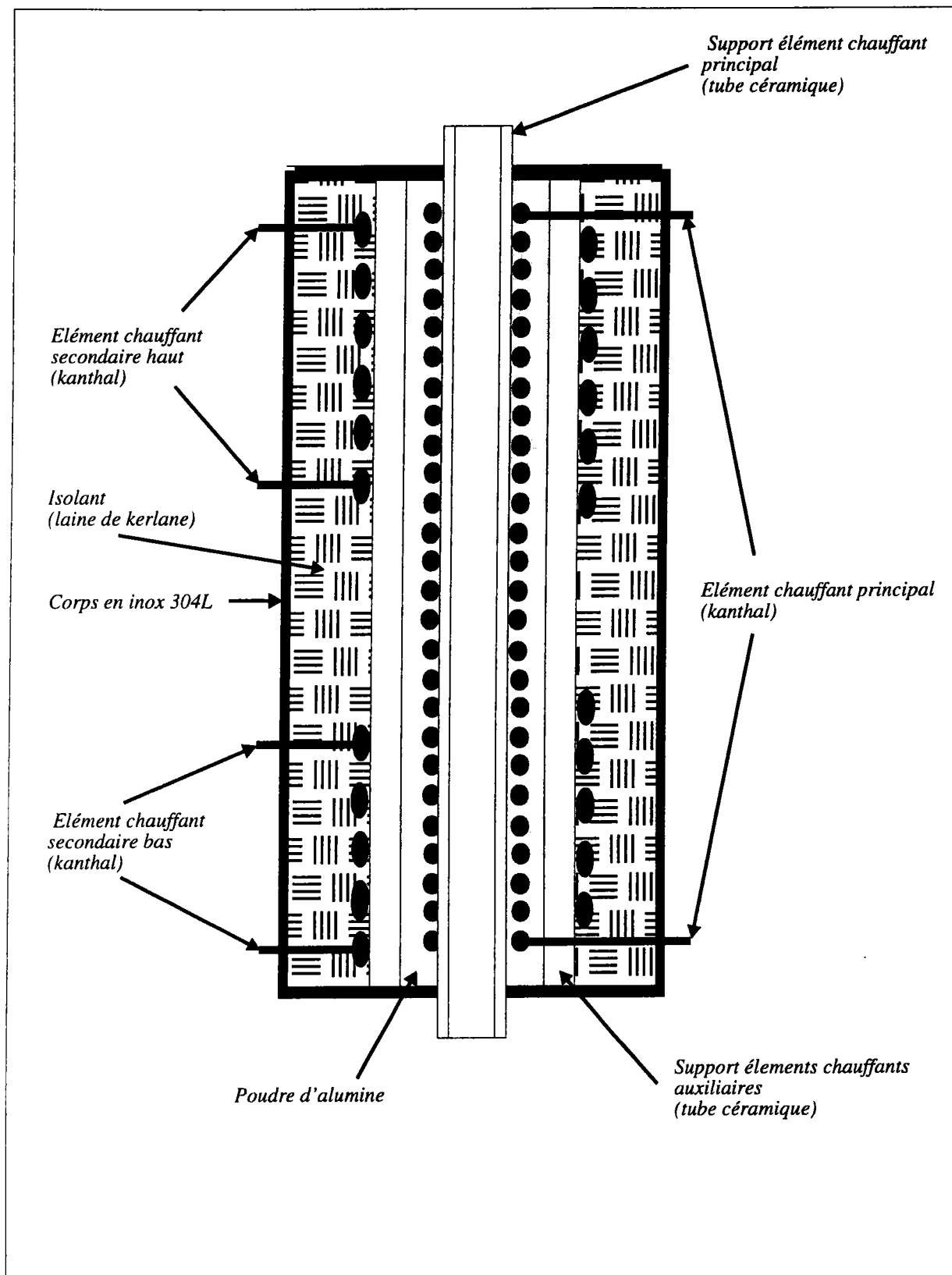


Figure 2.7 : Coupe longitudinale du four.

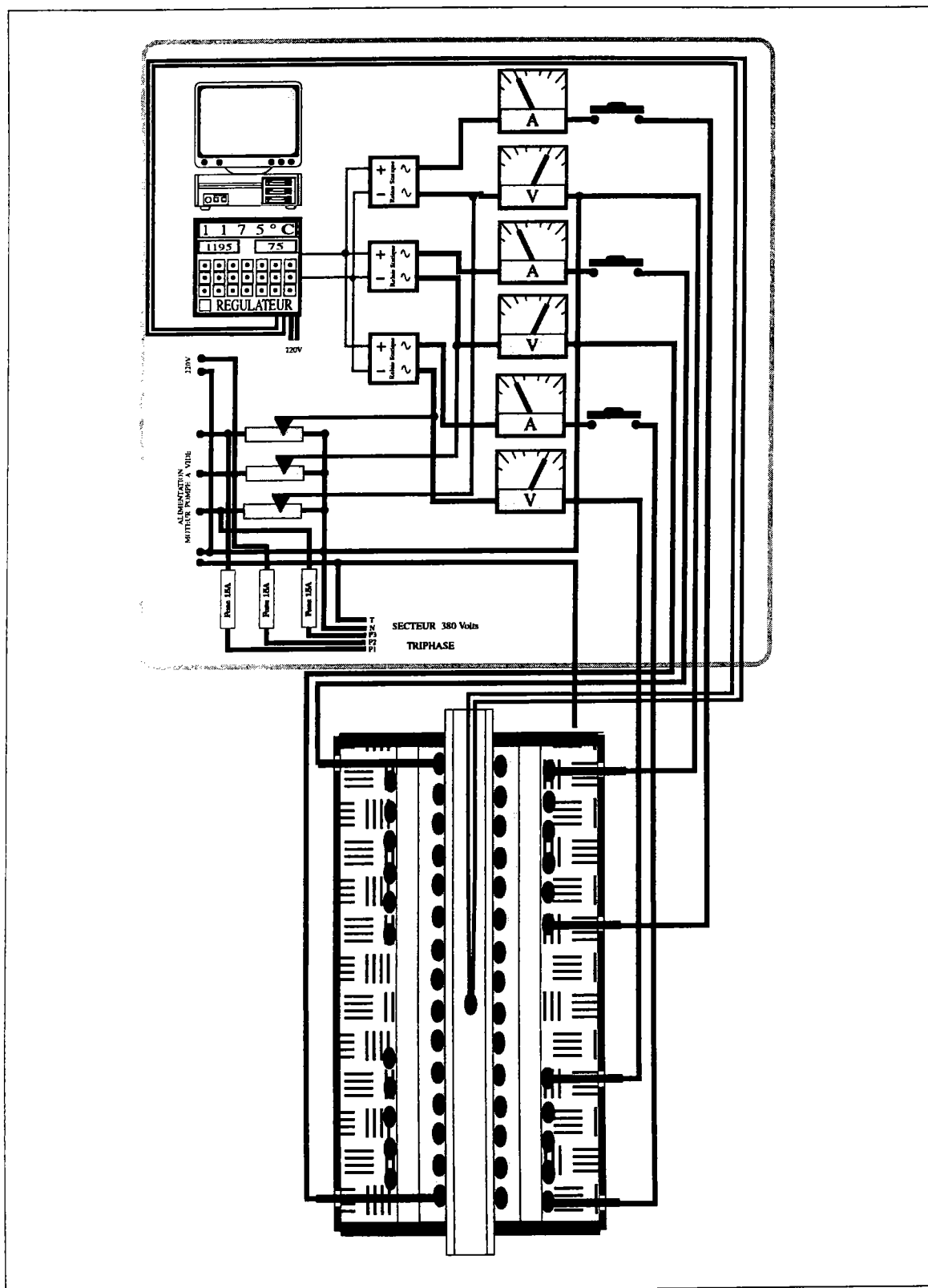


Figure 2.8 : Dispositif permettant la chauffe du four.

Le dispositif à air comprimé est équipé d'un interrupteur et d'un témoin lumineux qui se déclenche dans le cas d'un mauvais fonctionnement (fuite ou débit insuffisant). Le SBL-2D se dispose de quatre éléments chauffants situés juste au-dessus de la plaque poreuse. Chaque élément chauffant est gainé en Inconel (type thermocoax), a une puissance électrique de 1 Kw, et possède chacun un témoin lumineux. Le contrôle de température est assuré par un régulateur qui s'opère manuellement. L'ensemble (bain SBL-2D et régulateur de température TC-8D) est fourni par TECHNE.

Caractéristique d'un bain fluidisé :

Un bain fluidisé (bain de sable) se comporte comme un bain thermostaté à circulation d'un liquide, et se caractérise par la bonne homogénéité de température et le bon transfert de chaleur du fait que la chaleur spécifique de la poudre utilisée (Al_2O_3) est inférieure à celle du liquide.

2.6 Mesures des températures

La température de l'échantillon liquide est mesurée à l'aide des thermocouples nickel-chrome/nickel allié (Ni-Cr/Ni-Al) après leur étalonnage, soit par le constructeur (conformes aux tables à 1 °C près), soit au laboratoire qui dispose d'un équipement automatisé conçu pour un tel étalonnage. Ils sont répartis le long du capillaire (figure 2.1). Dans la mesure de température, la principale cause d'erreur provient du vieillissement de la soudure. L'erreur ainsi commise est difficile à estimer, mais ne devrait pas être très importante (inférieure à 3 °C).

2.7 Préparation des alliages

Tous les métaux utilisés pour réaliser ces alliages sont de grande pureté (99.999 at. %). Le gallium (99.9999 at. %), l'or, l'indium, l'étain, le cadmium sous forme de lingot et le mercure à l'état liquide, tous ces métaux ont été fournis par la société Johnson Matthey. Avant chaque expérience, les métaux autres que le gallium sont nettoyés

à l'acétone, séchés puis coupés en petits morceaux. Le gallium en lingot a été fondu vers 30°C , protégé par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 5% environ en volume, puis recristallisé sous forme de billes. Les billes obtenues ont été lavées à l'eau distillée froide et séchées sous vide.

Les métaux introduits dans la cellule sont pesés avec un grand soin de façon à avoir la composition exacte de l'alliage désiré.

Si par mégarde, une distillation se produit en cours de la manipulation qui se manifeste par la présence d'un dépôt sur la paroi du tube à la sortie du four. On contrôle la quantité distillée et on élimine les mesures pour lesquelles l'erreur sur la composition est supérieure à 0,3%.

2.8 Estimation de l'incertitude sur la résistivité

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

$$\rho_m = \frac{1}{C} \frac{V_m}{I_m} \quad \text{avec} \quad C = \frac{1}{\rho_{Hg}} \frac{V_{Hg}}{I_{Hg}}$$

Les indices m et Hg correspondent respectivement aux grandeurs mesurées avec le métal liquide et avec le mercure liquide. Vu que les mesures de résistivité ρ_m et de l'étalonnage se font dans les mêmes conditions expérimentales, on aura :

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

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

Avec $\Delta V_m/V_m = 0,03\%$, $\Delta I_m/I_m = 0,01\%$ et $\Delta\rho_{Hg}/\rho_{Hg} = 0,03\%$ (inclut l'écart provenant du choix des valeurs de ρ_{Hg} données dans la littérature et celle due à l'incertitude sur la température du mercure ($0,1^{\circ}\text{C}$ à la lecture et $0,1^{\circ}\text{C}$ dû à la non homogénéité de température), on obtient $\Delta\rho_m/\rho_m \simeq 0,1\%$. La précision sur la

température du métal liquide, de l'ordre de $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, entraîne pour la résistivité une erreur supplémentaire d'environ 0,1%.

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

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

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

2.9 Circuit de mesure

Le principe de mesure est celui de la méthode volt-ampèremétrique en courant continu dite des quatre points. Le courant est délivré par une alimentation continue stabilisée en courant à 10^{-5}A dans une zone où la section du conducteur est grande, tandis que les prises de tension se font le plus près possible du capillaire dont la section est beaucoup plus petit que celle des extrémités. Les variations des tensions aux bornes du métal et de la résistance étalon ($R_c \simeq 0.1\Omega$ en série avec le métal) sont enregistrées sur un multimètre digital Keithley 199 à trois fonctions :

- voltmètre en courant continu et alternatif sensible au microvolt
- ampèremètre en courant continu et alternatif
- ohmmètre.

Il possède 8 canaux d'entrée, et peut mesurer successivement différentes grandeurs, il peut être programmé soit directement par la face avant, soit indirectement par un ordinateur par le biais d'une carte IEEE. Grâce à l'impédance d'entrée élevée du voltmètre, les résistances de contact parasites et les résistances des prises de potentiel ne perturbent pas les mesures.

Afin d'éliminer toute polarisation possible en courant continu, nous inversons périodiquement le sens du courant (dans le métal et dans la résistance étalon) à l'aide

d'un circuit électronique. Ce circuit est constitué par des relais pilotés par ordinateur par l'intermédiaire d'une carte PCPIA moyennant un transmetteur SN74LS245 alimentés en +5V.

Toute la procédure de mesure de la résistivité a été automatisée par le biais d'un logiciel d'automatisation élaboré par El Bakkali [30]. Ce logiciel est conçu de telle sorte qu'il scrute sur huit voies (la limite du Keithley 199).

Pour la cellule multi-électrodes, il s'agit de contrôler toutes les tensions sur différentes parties du capillaire (24 canneaux pour une cellule de 14 électrodes). Pour cela, nous avons paramétré le programme de telle façon qu'il puisse s'adresser à trois Keithley 199. Le synoptique général du montage est représenté par la figure (2.9).

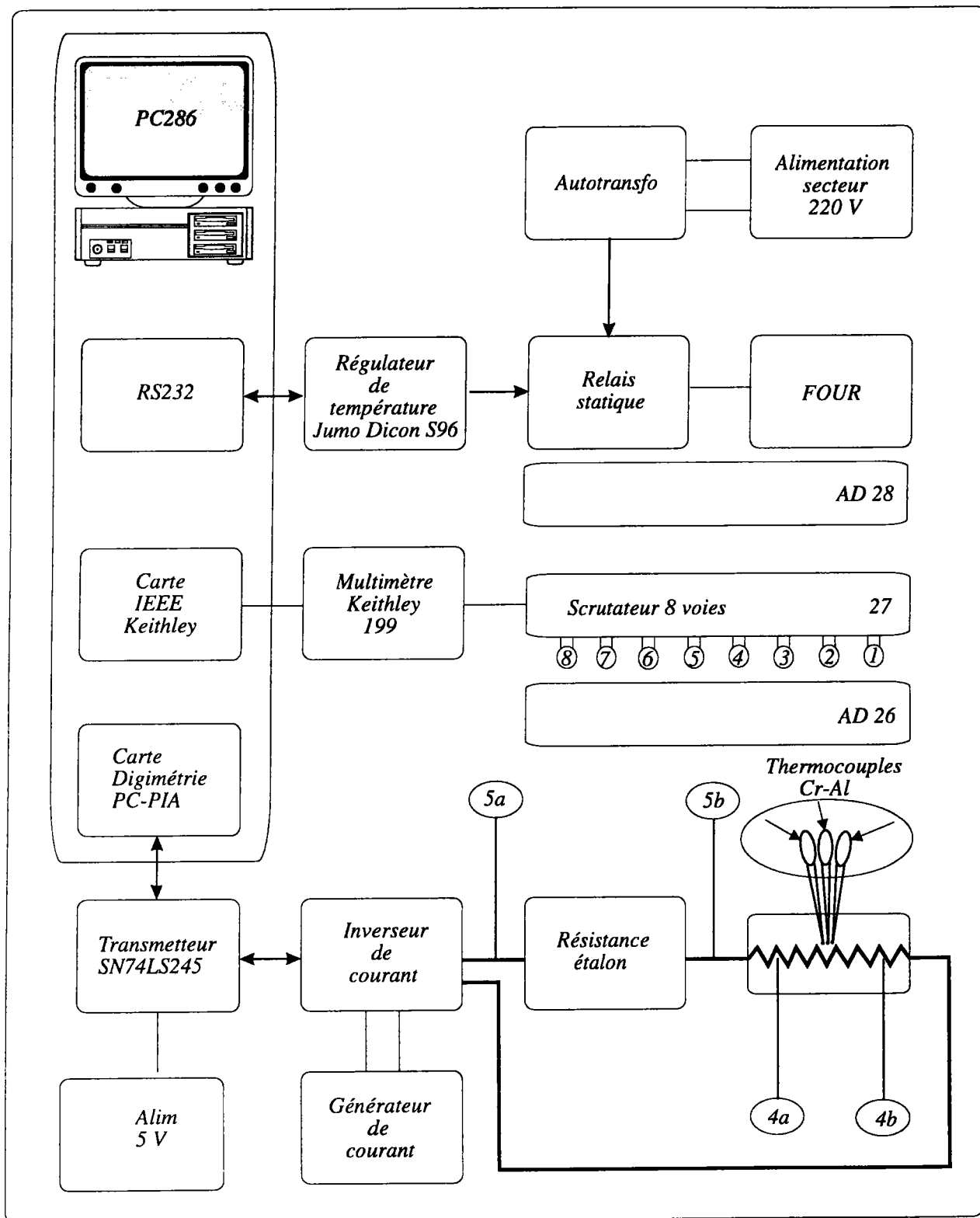


Figure 2.9 : Dispositif expérimental : circuit de mesure

Chapitre 3

La résistivité des métaux purs et leur dépendance en température.

Chapitre 3

La résistivité des métaux purs et leur dépendance en température

3.1 Introduction

Nous allons dans ce chapitre, présenter nos résultats expérimentaux, et nous discutons dans le cadre des théories exposées, les valeurs obtenues et leur dépendance en température. Rappelons brièvement que la résistivité, calculée au moyen de la formule de Ziman est exprimée en fonction du facteur de forme calculé à partir d'un modèle de potentiel, d'un pseudopotentiel ou encore d'une matrice \mathbf{t} , et d'une fonction d'interférence :

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

Gasser [27] a fait une étude systématique montrant la grande sensibilité du calcul de la résistivité aux choix de la fonction diélectrique statique, à la fonction d'interférence expérimentale et au type de modèle de potentiel nu.

3.1.1 Volume atomique et nombre d'onde de Fermi

Devant l'intégrale apparaissent le volume atomique et le nombre de Fermi, ces grandeurs varient en fonction de la température. Le volume atomique $\Omega_0 = \Omega/N$ (N : nombre d'atomes) est directement relié à la densité expérimentale d par la relation :

$$\Omega_0(T) = \frac{M_{at}}{\aleph \cdot d(T)}$$

où M_{at} et \aleph sont respectivement la masse atomique et le nombre d'Avogadro.

Crawley [31] dans un article de synthèse, a donné les densités expérimentales des métaux purs en les exprimant selon une loi linéaire en température :

$$d = a + b(T - T_M)$$

où T_M est la température de fusion du métal.

Le nombre de Fermi qui intervient dans le préfacteur de l'intégrale, dans la borne d'intégration et dans le modèle de potentiel est calculé à partir de :

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 Z^*}{\Omega_0} \right)^{1/3} \quad (3.1)$$

où Z^* est le nombre effectif d'électrons de conduction du métal pur.

3.1.2 Fonction d'interférence

Nous avons déterminé la résistivité électrique d'un métal noble (Au de valence $Z=1$) et des métaux polyvalents de valence $Z=2$ (Cd,Hg), $Z=3$ (Ga,In) et $Z=4$ (Sn) afin d'examiner de manière continue la variation des propriétés électroniques et de leur dépendance en température en fonction de la valeur de k_F , en particulier par rapport aux positions des pics des fonctions d'interférence. Les fonctions d'interférence obtenues à partir des mesures de diffraction sont disponibles pour les métaux purs. Il est nécessaire qu'elles soit déterminée avec une grande précision. Différents auteurs ont obtenus des résultats contradictoires, par exemple sur le coefficient de température de la résistivité du zinc, alors qu'ils ont effectué les calculs, chacun avec leurs fonctions d'interférence et en utilisant le même modèle de potentiel. On est aussi amené à

utiliser des modèles théoriques qui sont moins exact en absolu, mais dont la variation en fonction de la température est plus satisfaisante.

Nos calculs ont été effectués en utilisant le facteur de structure des sphères dures. A chaque température, le diamètre des sphères dures est déduit à partir de la densité expérimentale du métal, compilée par Crawley [31], et à partir de la compacité donnée par la loi empirique de Waseda [32] :

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

Les paramètres A et B ont été tirés du livre de Waseda. Le diamètre des sphères dures s'exprime :

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

3.1.3 Facteur de forme

La non localité et la dépendance en énergie complique le calcul des facteurs de forme et des propriétés physiques qu'on en déduit. De plus il n'est pas possible de donner une expression analytique du facteur de forme en raison de l'écrantage non linéaire de la partie non locale du modèle de potentiel, qui doit être calculée numériquement. En premier lieu, nous avons choisi un potentiel calculé à partir du potentiel d'Animalu, en insistant sur son caractère non local, et du fait qu'il prend en compte un certain nombre de corrections :

- l'orthogonalité et la corrélation sont inclus dans le terme local,
- les masses effectives, l'échange et la corrélation sont inclus dans les termes locaux et non locaux au moyen de la fonction diélectrique.

3.1.4 Résistivité

Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau 3.1. L'accord peut être considéré comme globalement satisfaisant.

corps	T(°C)	$\rho^{S.M.P}$ ($\mu\Omega.cm$)	ρ^{exp} ($\mu\Omega.cm$)
Ga	250	35,99	30,12
Cd	350	25,81	33,68
In	160	34,61	32,53
Sn	250	40,09	47,41
Hg	250	47,83	120,6

Tableau 3.1 : résistivité des métaux polyvalents calculée avec le modèle non local d'Animalu à écrantage local, (fonction diélectrique de Vashishta-Singwi).

3.2 Matrice t et calcul des déphasages

Une autre approche basée sur la théorie des collisions a été proposée par Ziman, elle permet d'éviter l'approximation de Born et d'effectuer des calculs dans le cas de potentiels forts à portée limitée. Elle a été originalement développée par Evans et *al.* [3] pour les corps purs et étendu aux alliages par Dreirach et *al.* [4]. Elle consiste à remplacer le carré du facteur de forme déduit du pseudopotentiel, dans la formule de Ziman par le carré de l'élément de la matrice t calculée à partir des déphasages.

$$t(q) = -\frac{2\pi\hbar^3}{m(2mE)^{\frac{1}{2}}}\frac{N}{\Omega}\sum_l(2l+1)\sin\eta_l(E)e^{i\eta_l(E)}P_l(\cos\theta) \quad (3.2)$$

d'où la nécessité du calcul des déphasages η_l en fonction de l'énergie E .

Les déphasages $\eta_l(k)$ caractérisent le comportement des ondes partielles diffusées par rapport aux ondes incidentes. Ils peuvent être calculés par intégration de l'équation de Schrödinger et sont liés au (vrai) potentiel électron-ion. En remplaçant le vrai potentiel par le pseudopotentiel ; on retrouve l'approximation de Born, et par conséquent

la matrice t devrait être identique au facteur de forme, les déphasages sont donnés au premier ordre par :

$$\eta_l(k) = \frac{-2mk}{\hbar^2} \int_0^\infty r^2 j_l(kr) \mathbf{w}_l(\mathbf{r}) j_l(k'r) dr,$$

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

3.2.1 Calcul des déphasages

Pour pouvoir calculer les déphasages, on a besoin de modéliser le potentiel auquel est soumis la particule diffusée.

Potentiel de "muffin-tin"

Le potentiel muffin-tin est construit à partir des potentiels atomiques suivant la procédure de Löwdin [33]. Le potentiel ressenti par un électron qui se déplace dans la sphère de rayon R_{MT} se compose de trois termes :

1- L'attraction coulombienne du noyau (et celle des noyaux des ions voisins), qui dans le cas du solide, est donnée par :

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

où u_a^c la partie coulombienne de l'atome neutre.

2- L'interaction de Hartree avec la densité totale de charge produite par les autres électrons (qu'il soient de cœur ou de valence).

3- Une énergie d'échange, calculée dans le cadre de l'approximation de Slater [34], exprimé sous la forme :

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

(pour l'échange de Slater $\alpha = 1$ tandis que pour celui de Khon-Sham [35] $\alpha = 2/3$)

où $\rho(r)$ est la densité de charge électronique totale ; donnée par la relation :

$$\rho(r) = \rho_0(r) + \sum_i^{\text{voisins}} \rho_0(r - R_i),$$

où ρ_0 est la densité de charge moyenne.

Dans le cas d'un métal liquide, cet ordre ($\sum_i^{voisins}$) n'a pas de sens que pour les petits r et est décrit par la fonction de corrélation de paires $g(r)$.

Approche de Mukhopadhyay

La densité de charge moyenne dans la sphère de "muffin-tin" et l'attraction coulombienne moyenne dans le métal liquide sont calculées, en considérant que la probabilité de trouver un atome à l'intérieur du volume élémentaire d^3R à une distance R de l'origine : $P(R)d^3R$, elle est reliée à $g(R)$ à travers la relation suivante :

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

En tenant compte de la distribution atomique décrite par la fonction de corrélation de paire $g(R)$, la partie coulombienne devient :

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

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

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

où $\rho_a(r)$ est la densité de charge atomique obtenue par la méthode de Herman-Skillman [17].

$V^c(r)$ et $\rho(r)$ prennent une forme plus simplifiée quand on tient compte de la symétrie sphérique du potentiel qu'on veut construire.

Le potentiel construit à partir de là est à symétrie sphérique. Dans la région interstitielle, il est pris constant et calculé à partir de la moyenne du potentiel entre sphères de rayon R_{MT} et R_{WS} (rayon de la sphère de Wigner-Seitz). Mukhopadhyay et al. [36] définissent le rayon de Muffin-tin comme étant la moitié de la position du premier pic de $g(r)$. À partir de ce potentiel, nous avons calculé les déphasages par intégration numérique de l'équation de Schrödinger dans la sphère de "muffin-tin", nous avons représenté sur les figures (3.1) à (3.6) les déphasages des corps purs (Ga,

Cd, In, Sn, Au et Hg) en fonction de l'énergie pour $l = 0, 1$ et 2 et pour deux types d'échanges (Slater et Kohn-Sham).

Calcul de l'énergie de Fermi

Pour les propriétés de transport électronique, seules les diffusions sur la surface de Fermi sont considérées, il est nécessaire d'obtenir les déphasages à l'énergie de Fermi. Il existe plusieurs approches pour la détermination de l'énergie de Fermi. Par exemple, Dreirach et *al.* [4] ont proposé une méthode qui introduit deux corrections :

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

- correction de la masse effective m^* déduite de calculs de structure de bande dans le solide (peut ne pas être identique dans le cas d'un liquide).
- l'introduction d'une énergie de fond de bande E_b par rapport au "muffin tin zéro".

Dreirach et *al.* utilisent une formule proposée par Ziman [37] pour calculer E_b :

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

R_{MT} est le rayon de Muffin tin, j_0 et n_0 sont les fonctions de Bessel sphériques usuelles. Une autre méthode autocohérente pour déterminer E_F est proposée par Esposito et *al.* [38], sans faire appel à l'énergie de fond de bande E_b et à la masse effective m^* extrapolées du calcul du solide, mais qui introduit une valence effective Z^* :

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

Nous avons adopté cette méthode pour nos calculs, elle consiste à disposer de la densité d'état intégrée par atome. Nos calculs sont basés sur l'expression de Lloyd [39] :

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

appropriée à un système de potentiel de muffin-tin sans recouvrement. $N_0(E) \propto E^{3/2}$ est la densité d'état intégrée des électrons libres. Le deuxième terme dépend

uniquement des déphasages η_l de la diffusion à un seul site (single site scattering) et indépendant de la structure. Le troisième terme $N_{ms}(E)$ décrit les effets de diffusions multiples (multiple scattering).

L'énergie de Fermi est déterminée en plaçant les électrons qui se situent au dessus du zéro du muffin-tin dans les états diffusants d'énergie positive.

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

A partir des déphasages $\eta_l(E)$, on résoud cette équation et on obtient à la fois l'énergie de Fermi E_F et les déphasages à cette énergie. De là on déduit le nombre de Fermi k_F et le nombre d'électrons de conduction effectif Z^* à partir de la relation (3.1).

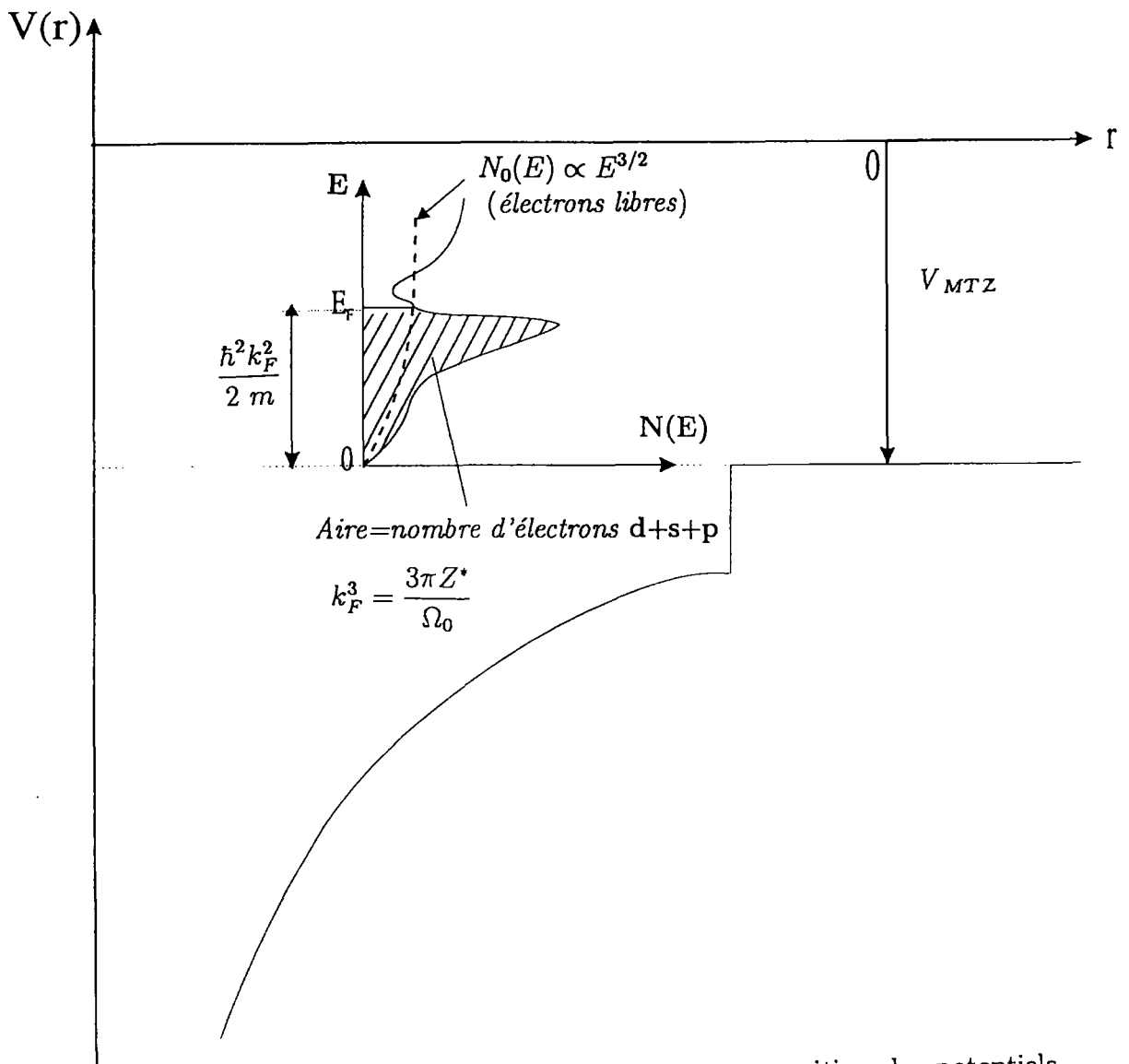


Figure 3.0 : Potentiel de "Muffin-tin" obtenu par superposition des potentiels atomiques ou ioniques.

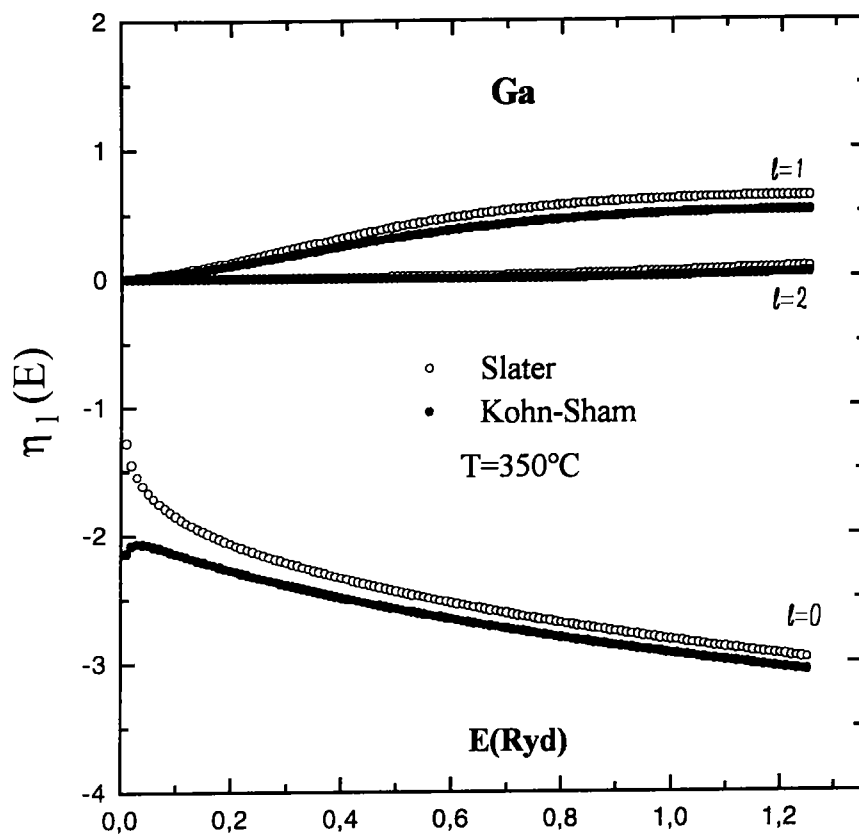


Figure 3.1 : Déphasages du **gallium** en fonction de l'énergie avec les deux traitements d'échanges.

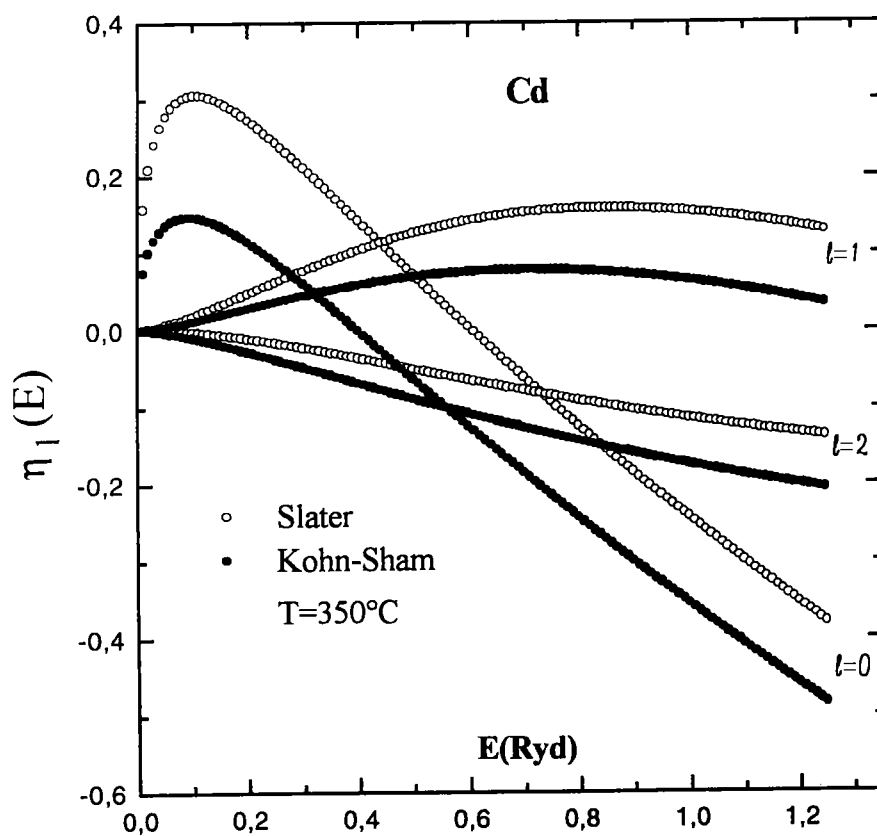


Figure 3.2 : Déphasages du **cadmium** en fonction de l'énergie avec les deux traitements d'échanges.

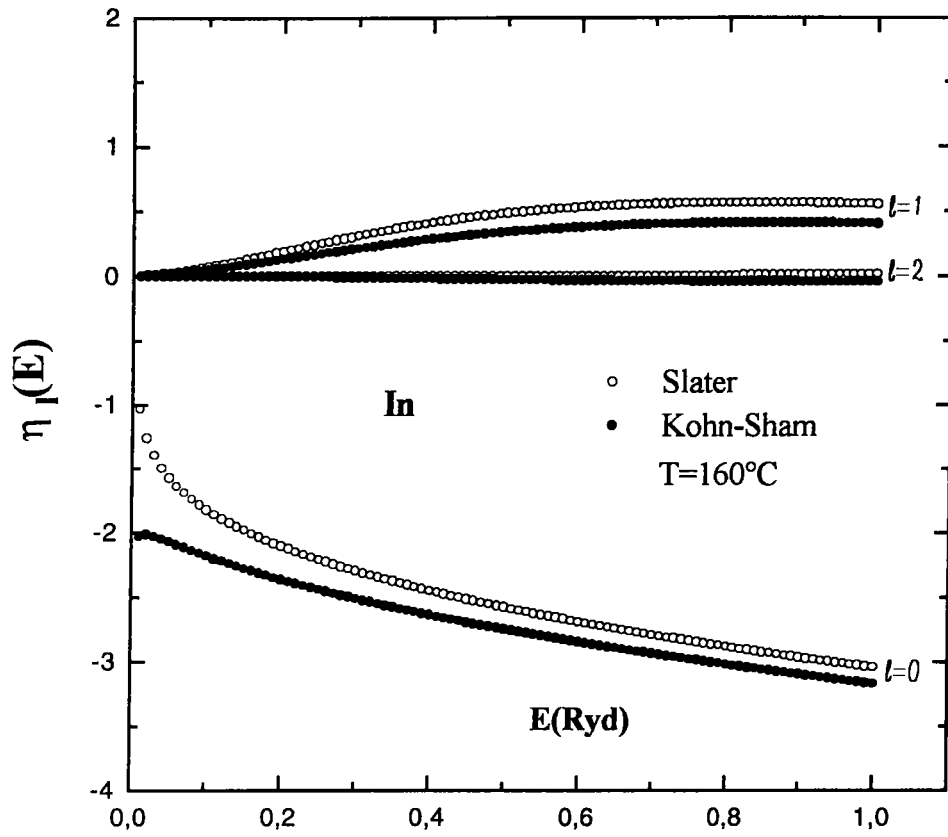


Figure 3.3 : Déphasages de l'indium en fonction de l'énergie avec les deux traitements d'échanges.

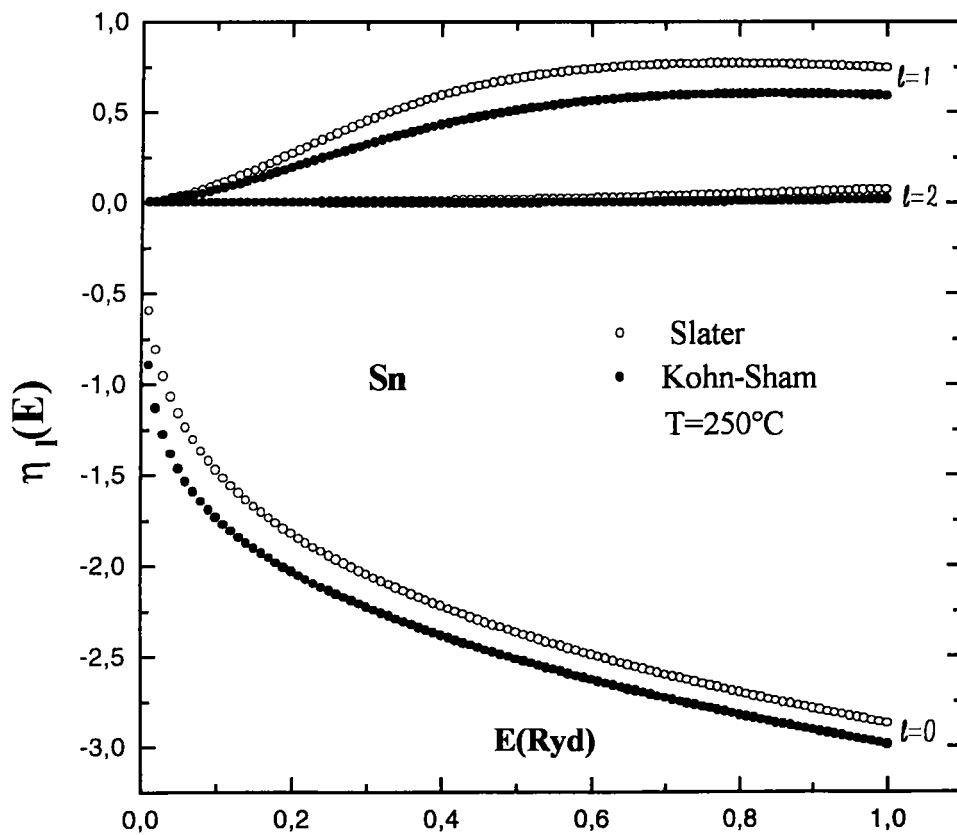


Figure 3.4 : Déphasages de l'étain en fonction de l'énergie avec les deux traitements d'échanges.

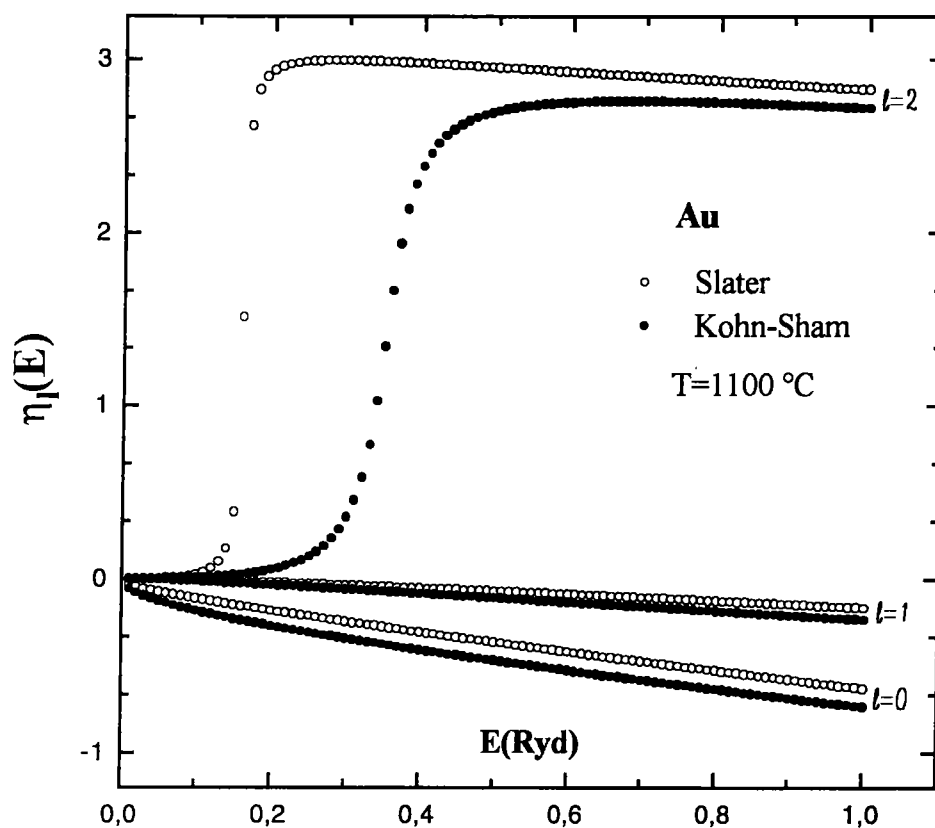


Figure 3.5 : Déphasages de l'or en fonction de l'énergie avec les deux traitements d'échanges.

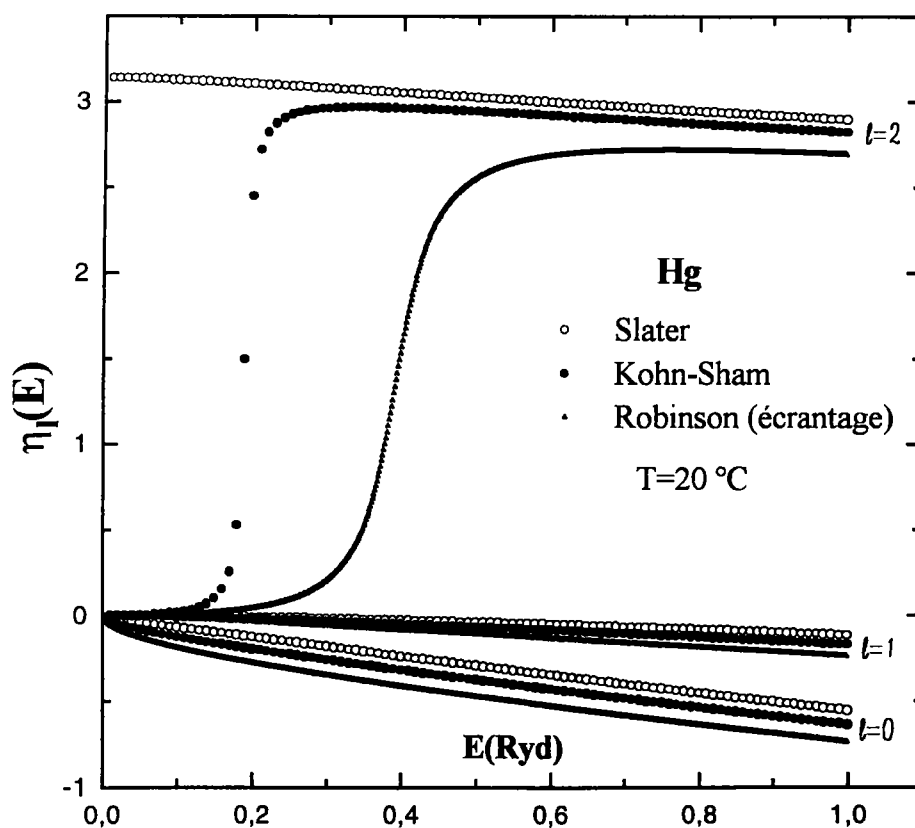


Figure 3.6 : Déphasages du mercure en fonction de l'énergie avec les deux traitements d'échanges.

3.3 Résistivité des corps purs

Nous allons présenter nos résultats expérimentaux en ce qui concerne la résistivité à l'état liquide du gallium, du cadmium, de l'indium, de l'étain, de l'or et du mercure qui ont été étudiés dans des cellules en quartz (classiques) décrites au chapitre 2. Nous y distinguerons les métaux pour lesquels l'accord avec les valeurs de la littérature peut être considéré comme bon. Nous interpréterons ensuite les propriétés de transport électronique des corps purs, grâce aux modèles théoriques décrits auparavant et comparons les résultats de ces calculs aux valeurs expérimentales que nous avons obtenues.

3.3.1 Résultats expérimentaux

La résistivité du gallium liquide

Le gallium est un métal polymorphe qui peut présenter différentes structures cristallines dans certaines conditions de température et de pression. Le gallium cristallise dans le système orthorombique et possède une structure cristalline complexe. Ce fait peut expliquer, comme nous le verrons au chapitre 4, la facilité avec laquelle ce métal se conserve en surfusion à la température ambiante, quoique son point de fusion soit $29,780 \pm 0,005$ °C. La résistivité électrique de la phase solide obtenue à partir du gallium liquide maintenu en surfusion, est mesurée avec la cellule de solidification (figure 2.3) qui peut résister aux chocs mécaniques dus à la solidification qui s'accompagne d'une augmentation de volume.

La résistivité du gallium liquide a été mesurée entre 100 °C et 1000 °C avec la cellule classique, elle croît linéairement avec la température, ceci est confirmé par les mesures qui ont été effectuées cinq fois (pour chaque alliage étudié). Le polynôme qui décrit cette variation, avec un degré de corrélation égale à 1, est le suivant :

$$\rho(\mu\Omega.cm) = 25,183 + 2,015.10^{-2}.T$$

Sur la figure (3.7) sont représentés nos résultats, comparés à ceux de la littérature. Dans tout le domaine de température, nos mesures coïncident avec ceux des autres auteurs. Le seul écart frappant est celui de Busch [40], qui est de l'ordre de 3,5 %.

La résistivité du cadmium liquide

La résistivité du cadmium liquide a été mesurée depuis son point de fusion jusqu'à 625 °C, soit 140 °C au dessous du point d'ébullition à pression normale. Afin d'éviter sa distillation, nous avons appliqué une pression d'argon de 4 bars.

Les résultats sont reportés sur la figure (3.8), comparés aux mesures d'autres auteurs. Nos mesures sont au dessus de celles de Gasser [27] et s'en éloignent progressivement au fur et à mesure que la température augmente (0,15 % à 1 %). A 400 °C, nos mesures coïncident bien avec celles d'Itami et Shimoji [41], à 600 °C la différence avec nos mesures est de l'ordre de 0,3 $\mu\Omega.cm$ soit environ 0,8 %.

La résistivité de l'indium liquide

La résistivité de l'indium liquide a été mesurée entre le point de fusion et 925 °C. Les résultats sont représentés sur la figure (3.9) conjointement à ceux d'autres auteurs. Dans toute la gamme de température étudiée, toutes les mesures sont en bon accord avec les autres (l'écart ne dépasse pas 0,6 $\mu\Omega.cm$; soit 1,2 %), sauf celles de Roll et Motz [42] qui s'écartent de nos mesures au fur et à mesure que la température augmente (2 % à 5,4 %).

La résistivité de l'étain liquide

La résistivité de l'étain liquide a été mesurée entre le point de fusion et 1005 °C. Sur la figure (3.10) sont présentés nos résultats ainsi que ceux d'un certain nombre d'auteurs. Nos mesures sont en excellent accord avec celles de Gasser [27], Pokorny et al. [43] (la différence n'excède pas 0,6 $\mu\Omega.cm$) ; de Davies et Leach [44] (la différence est inférieure à 1 %).

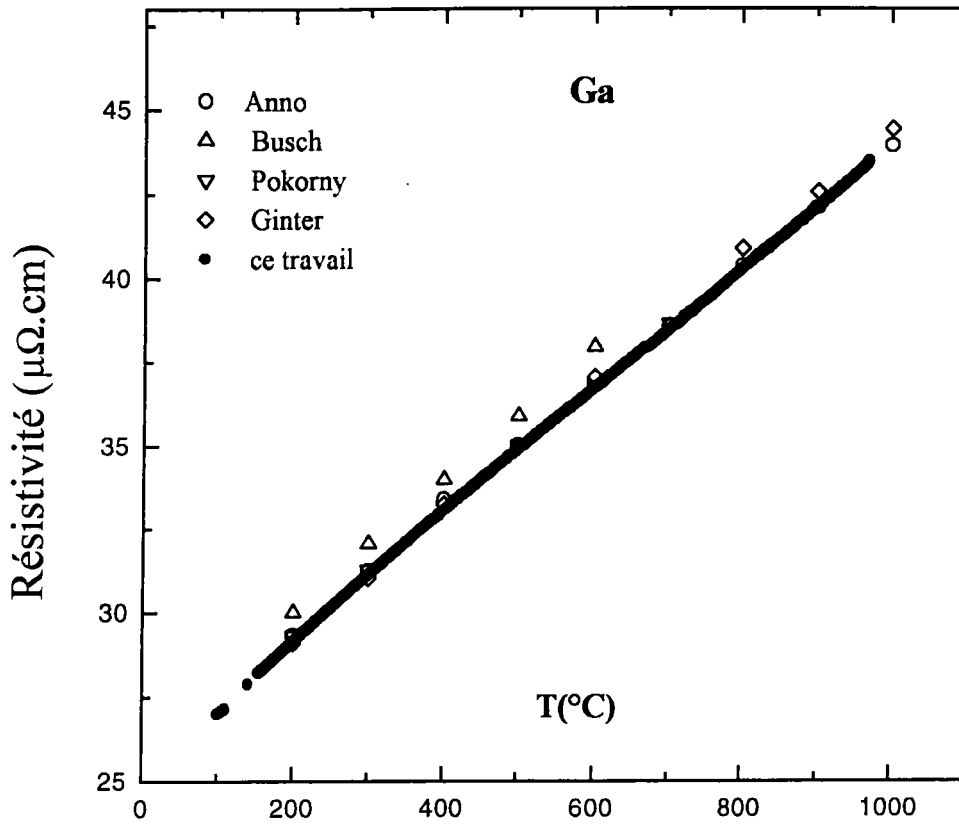


Figure 3.7 : Résistivité expérimentale du **gallium** pur en fonction de la température

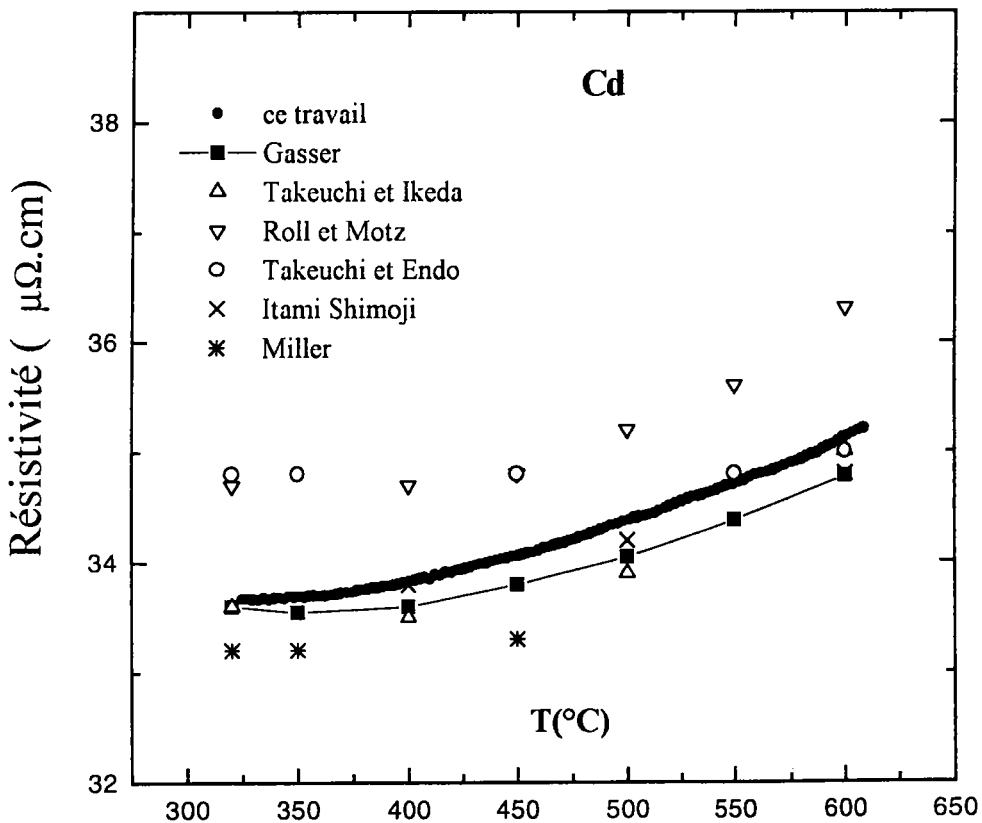


Figure 3.8 : Résistivité expérimentale du **cadmium** pur en fonction de la température

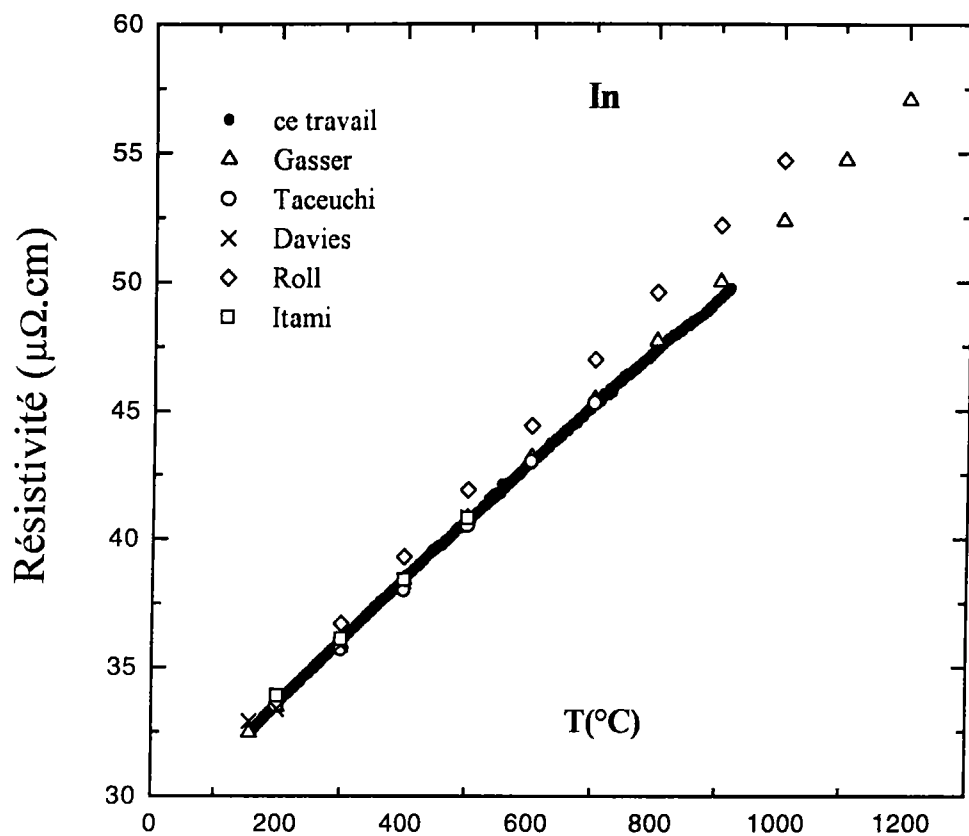


Figure 3.9 : Résistivité expérimentale de l'indium pur en fonction de la température

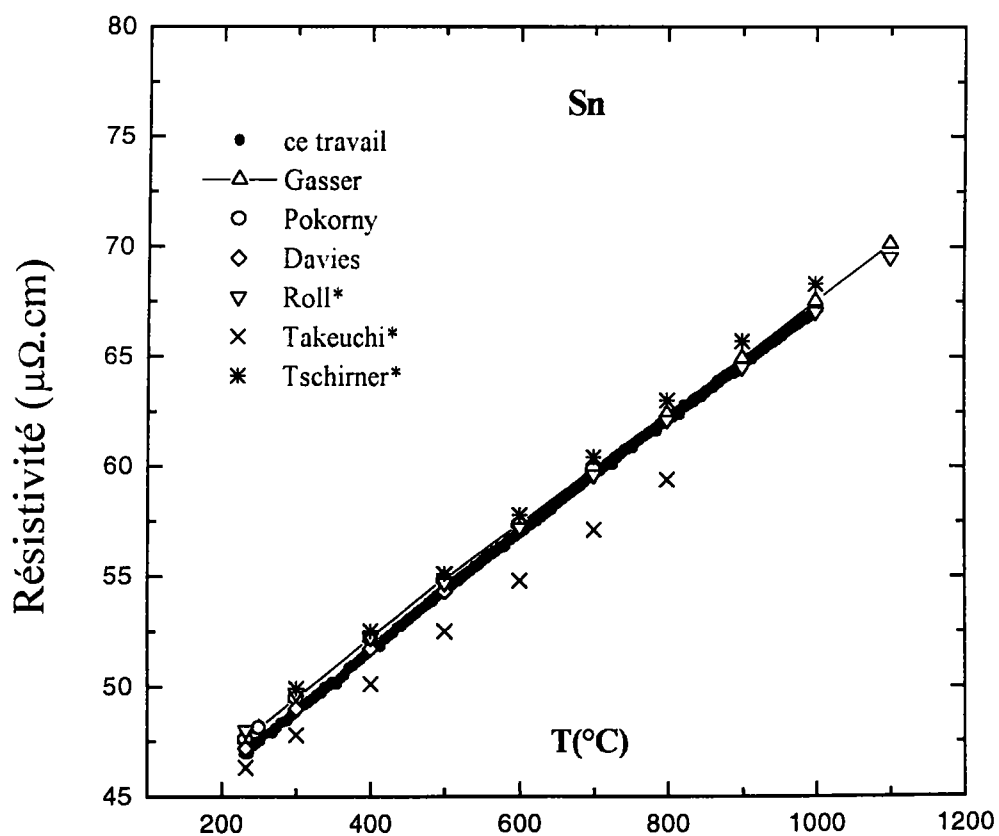


Figure 3.10 : Résistivité expérimentale de l'étain pur en fonction de la température

Tous ces résultats ont été obtenus en utilisant la méthode avec électrodes.

La détermination expérimentale de résistivité effectuée avec des méthodes sans électrodes s'écartent davantage de nos mesures, les valeurs de Tschirner [45] sont supérieures aux nôtres d'environ 2 %.

La résistivité de l'or liquide

La résistivité de l'or a été déterminée depuis son point de fusion jusqu'à 1150 °C. Les résultats expérimentaux sont reportés sur la figure (3.11) et comparés aux résultats de El Bakkali [30] qui a étudié la résistivité des alliages à base d'or, ses valeurs ainsi que les mesures de Busch [46] sont en bon accord avec les nôtres où la différence ne dépasse pas 0,9 %.

La résistivité du mercure liquide

La résistivité du mercure a été mesurée entre la température ambiante et 270 °C. Les variations de la résistivité en fonction de la température de quelques auteurs accompagné des nôtres sont représentés sur la figure (3.12). Nos mesures sont en excellent accord avec les mesures de la littérature.

3.3.2 Interprétation théorique

Dans les travaux qui tiennent compte de la dépendance en énergie du pseudopotentiel, Evans [47] a calculé la résistivité et le coefficient de température $d\rho/dT$ de plusieurs métaux polyvalents, dont le cadmium, l'indium et le mercure.

Signalons, aussi les travaux de Ballentine et Huberman [48], de Newport et *al.* [49] et de Waseda [32], basés sur une analyse en déphasages de la diffusion des électrons. Dans le cadre de ce travail, nous allons examiner l'influence du facteur de forme obtenu à partir de modèles de potentiel ou de la matrice t exprimée en fonction de déphasages pour chaque métal, nous avons calculé les déphasages, ainsi que la résistivité en fonction de l'énergie avec les deux types d'échanges, celui de Slater [34] ($\alpha = 1$) et celui de Kohn-Sham [35] ($\alpha = 2/3$).

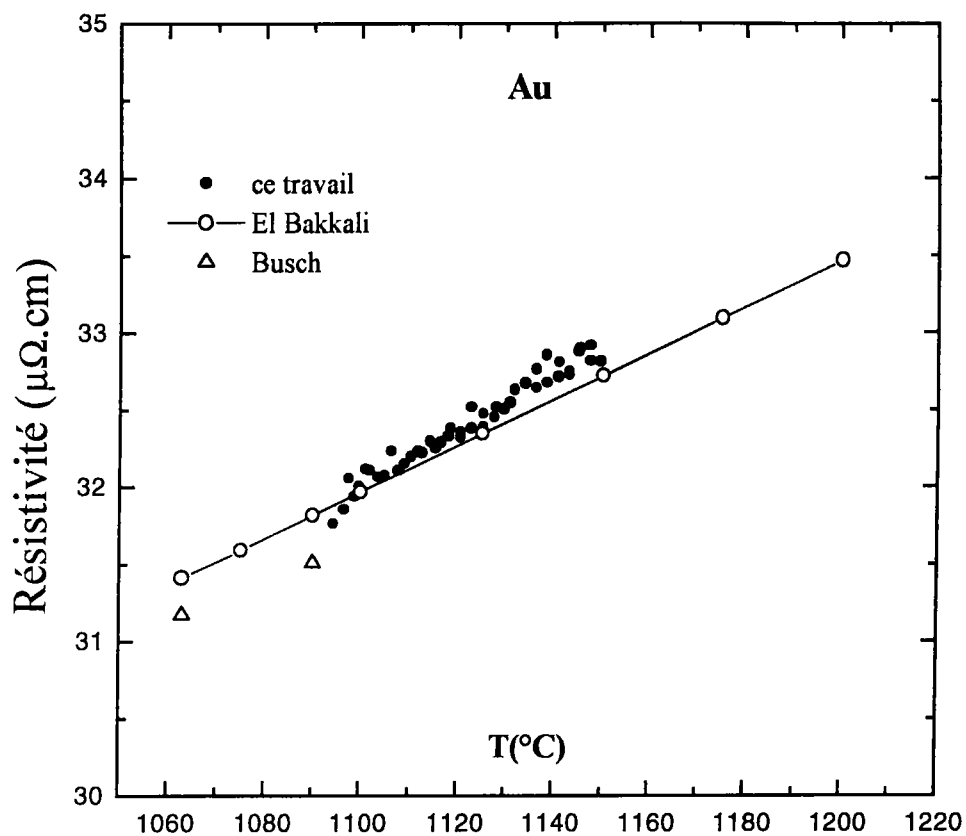


Figure 3.11 : Résistivité expérimentale de l'or pur en fonction de la température

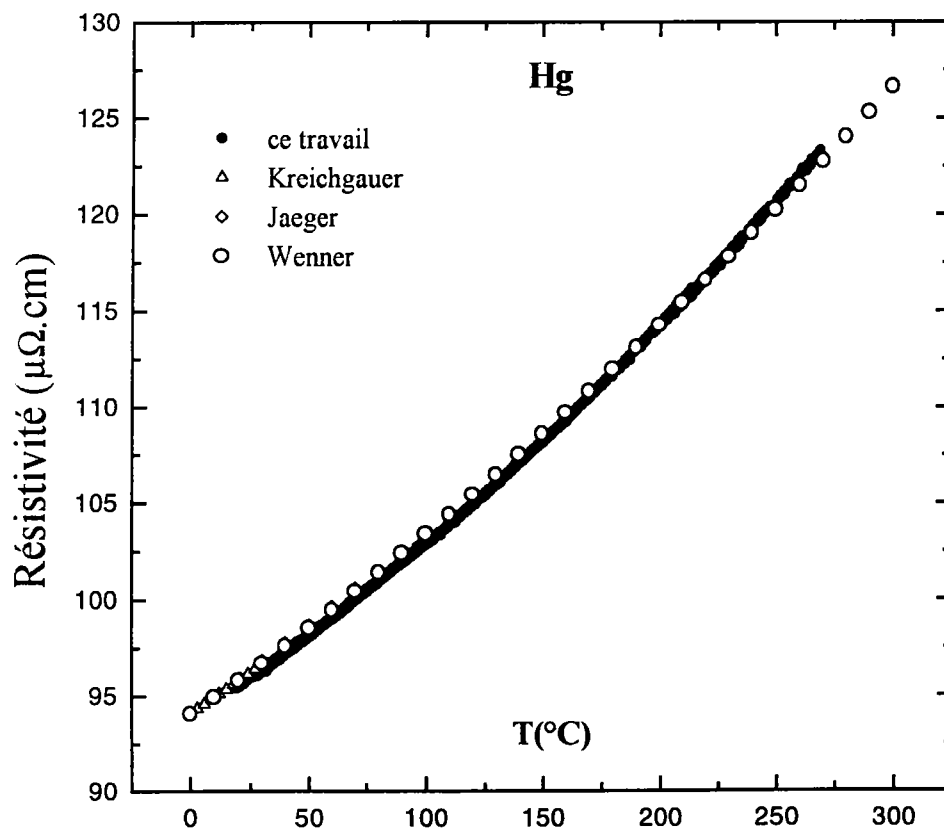


Figure 3.12 : Résistivité expérimentale du mercure pur en fonction de la température

Gallium

Nous avons reportés sur le tableau (3.2), nos résultats calculés à $T=350$ °C à partir des deux types d'échanges (Slater et Kohn-Sham). La résistivité calculée à partir des déphasages $\eta(E)$ utilisant l'échange de Slater, présente un excellent accord avec l'expérience.

Ga	Z^*	E_f (Ryd)	$\eta_0(E_f)$ (rd)	$\eta_1(E_f)$ (rd)	$\eta_2(E_f)$ (rd)	ρ^{cal}	ρ^{exp}
Slater	3.5485	0.8381	-2.7177	0.5738	0.0268	32.68	32.16
Kohn-Sham	2.0143	0.5746	0.5000	0.3586	-0.0055	28.75	32.16

Tableau 3.2 : Valeurs des paramètres permettant le calcul de la résistivité électrique du gallium avec les deux échanges.

De plus le coefficient de température calculé est positif ($(d\rho/dT)^S = 8,6$ $n\Omega.cm/^\circ C$), tout comme l'expérience ($(d\rho/dT)^{exp} = 18,9$ $n\Omega.cm/^\circ C$), mais reste deux fois trop petit. Le calcul effectué à partir du terme d'échange de Kohn-Sham, présente une résistivité de $28,75$ $\mu\Omega.cm$, soit une valeur inférieure à $10,6$ % de la valeur expérimentale, et son coefficient de température est négatif ($(d\rho/dT)^{KS} = -5,1$ $n\Omega.cm/^\circ C$).

Reste à discuter un troisième paramètre, le nombre d'électrons de conduction effectif déduit du calcul utilisant les deux types d'échanges dans le cadre de l'approche d'Esposito. Celui de Slater donne une valence effective ($Z_S^* = 3,54$) plus proche de la valence du gallium ($Z = 3$), alors que la valence effective prévue par Kohn-Sham ($Z_{KS}^* = 2,01$) est éloignée de la valeur couramment admise.

Pour le gallium pur, c'est l'échange de Slater qui estime d'une manière satisfaisante la résistivité, le coefficient de température et le nombre d'électrons de conduction effectif.

Cadmium

Ashcroft et Lekner [19] ont calculé la résistivité ρ du cadmium avec le modèle théorique de sphères dures et les potentiels de Heine-Abarenkov [8] et d'Animalu-Heine [16] ; l'accord reste peu satisfaisant. Certains travaux sont centrés sur l'étude des variations de ρ avec la température, et passent par la mesure des facteurs de structure à plusieurs températures.

Le cadmium a été étudié par North et Wagner [50] en utilisant leur fonctions d'interférence expérimentales et le modèle de potentiel d'Animalu et Heine en le supposant indépendant de l'énergie, ils obtiennent une valeur de $\rho(350 \text{ }^\circ\text{C}) = 23,5 \mu\Omega.cm$ et $(d\rho/dT) = (2,8 \pm 2,5).10^{-4} \mu\Omega.cm/^\circ\text{C}$. Cette différence est dû au fait qu'ils ont ignoré la dépendance en énergie du pseudopotentiel, par conséquent la position du noeud des éléments du pseudopotentiel. La variation de ρ est mal reproduite.

Nos résultats expérimentaux à $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ainsi que ceux calculés à partir de la matrice \mathbf{t} , avec les deux types d'échanges (Slater et Kohn-Sham), sont reportés sur le tableau (3.3) :

Cd	Z^*	E_F (Ryd)	$\eta_0(E_F)$ (rd)	$\eta_1(E_F)$ (rd)	$\eta_2(E_F)$ (rd)	ρ^{cal}	ρ^{exp}
Slater	1.8737	0.4984	0.0736	0.1251	-0.0501	22.70	33.68
Kohn-Sham	2.2466	0.5625	-0.1016	0.0733	-0.1011	31.48	33.68

Tableau 3.3 : Valeurs des paramètres permettant le calcul de la résistivité électrique du cadmium avec les deux échanges.

les meilleurs résultats sont ceux obtenus avec l'échange de Kohn-Sham. Ils donnent une valeur située à 6,5 % de celle obtenue expérimentalement, tandis qu'avec Slater la valeur est sousestimée de 32,6 %. Quant au coefficient de température, on trouve $(d\rho/dT)^S = -1,43 \mu\Omega.cm/^\circ\text{C}$ pour $\alpha = 1$ et $(d\rho/dT)^{KS} = -0,65 \mu\Omega.cm/^\circ\text{C}$ pour $\alpha = 2/3$, donc les deux types d'échanges décrivent mal la variation de la résistivité en fonction de la température.

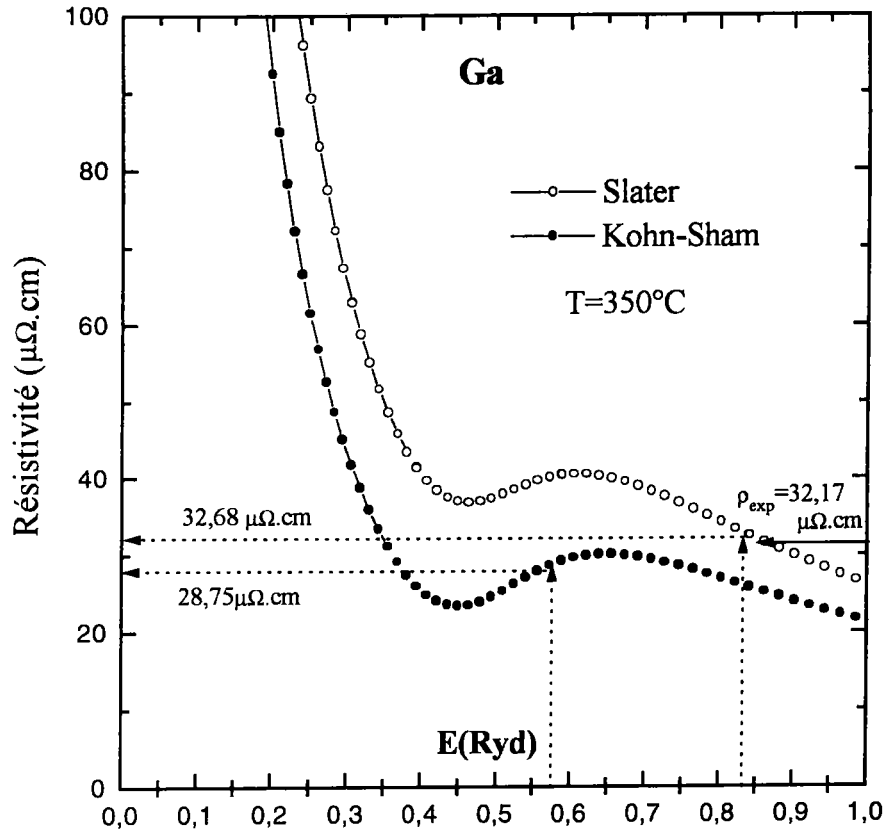


Figure 3.13 : Résistivité du **gallium** en fonction de l'énergie avec les deux types d'échanges

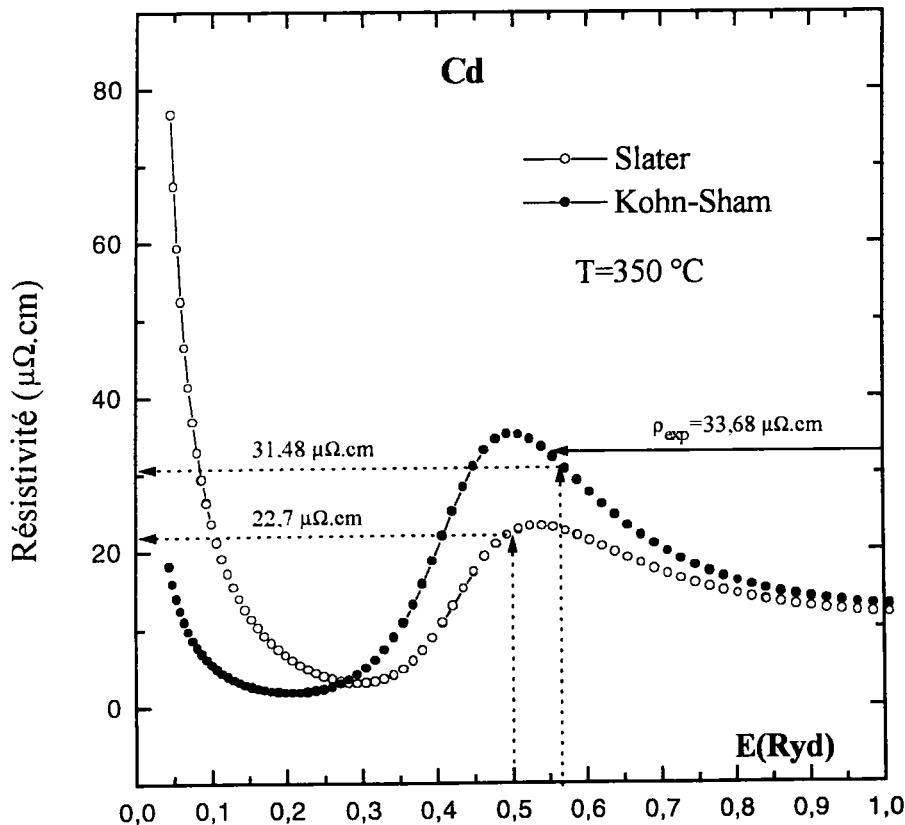


Figure 3.14 : Résistivité du **cadmium** en fonction de l'énergie avec les deux types d'échanges

Indium

Evans [47] a déterminé la résistivité de l'indium avec le potentiel non local de Shaw. Il obtient une valeur de $27,5 \mu\Omega.cm$ à $300^\circ C$ et $28,2 \mu\Omega.cm$ à $500^\circ C$. La résistivité calculée présente d'ailleurs un minimum vers $400^\circ C$.

Ruppertsberg et Winterberg [51] avec leurs fonctions d'interférence expérimentales et le potentiel tabulé par Animalu-Heine, ont calculé la résistivité de l'indium. Ils obtiennent un accord assez satisfaisant par rapport aux valeurs expérimentales, puisque, aux environs $600^\circ C$ de la résistivité calculée est environ 4% plus petite que la résistivité expérimentale.

Paasch et Trepte [52] avec le potentiel de Shaw et une fonction d'interférence expérimentale obtiennent $34,8 \mu\Omega.cm$ ce qui n'est pas consistant avec les valeurs obtenues par Evans. Enfin Ocken et Wagner [53] avec le potentiel calculé par Animalu et leurs fonctions d'interférence expérimentales ont trouvé une valeur de la résistivité d'environ $23 \mu\Omega.cm$ à $280^\circ C$.

Nos calculs de résistivité à $T=160^\circ C$ et du coefficient de température de l'indium liquide ($(d\rho/dT)^S = 12 n\Omega.cm/^\circ C$, $(d\rho/dT)^{KS} = -5,3 n\Omega.cm/^\circ C$ et $(d\rho/dT)^{exp} = 25 n\Omega.cm/^\circ C$) laissent apparaître que le meilleur accord avec l'expérience est obtenu à partir des déphasages employant le terme de Slater.

In	Z^*	E_F (Ryd)	$\eta_0(E_F)$ (rd)	$\eta_1(E_F)$ (rd)	$\eta_2(E_F)$ (rd)	ρ^{cal}	ρ^{exp}
Slater	3.708	0.710	-2.7977	0.5592	0.0016	31.53	32.53
Kohn-Sham	2.1744	0.4974	0.3991	0.3414	-0.0253	35.31	32.53

Tableau 3.4 : Valeurs des paramètres permettant le calcul de la résistivité électrique de l'indium avec les deux échanges.

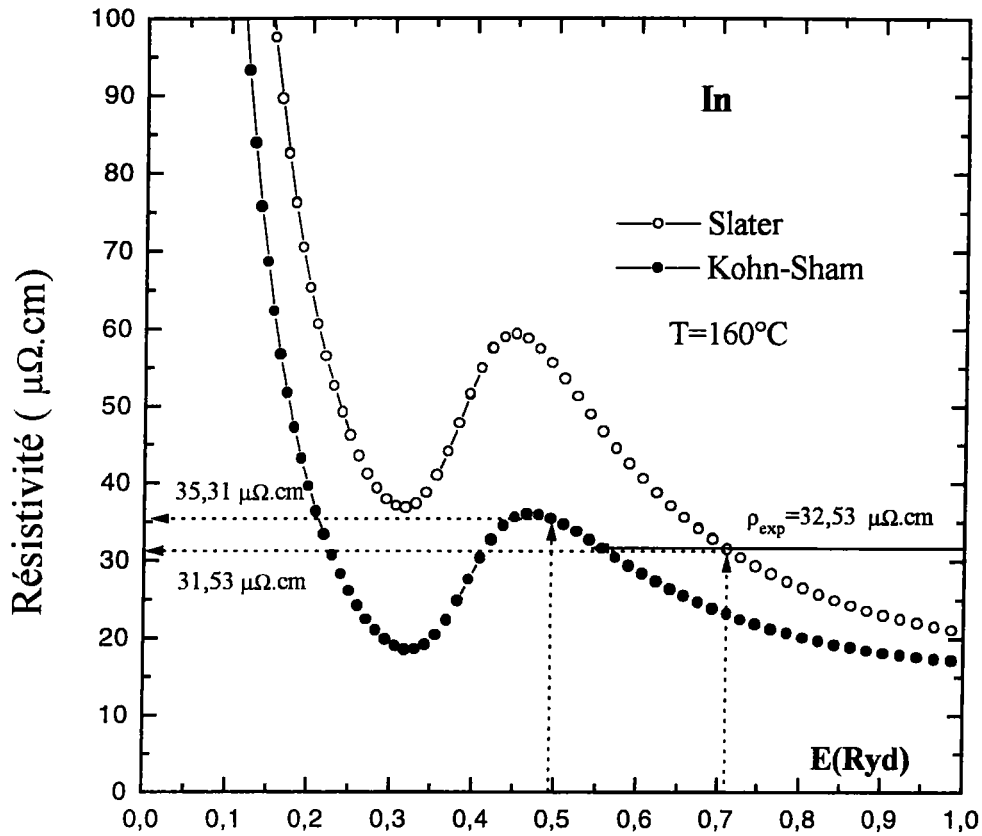


Figure 3.15 : Résistivité de l'**indium** en fonction de l'énergie avec les deux traitements d'échanges.

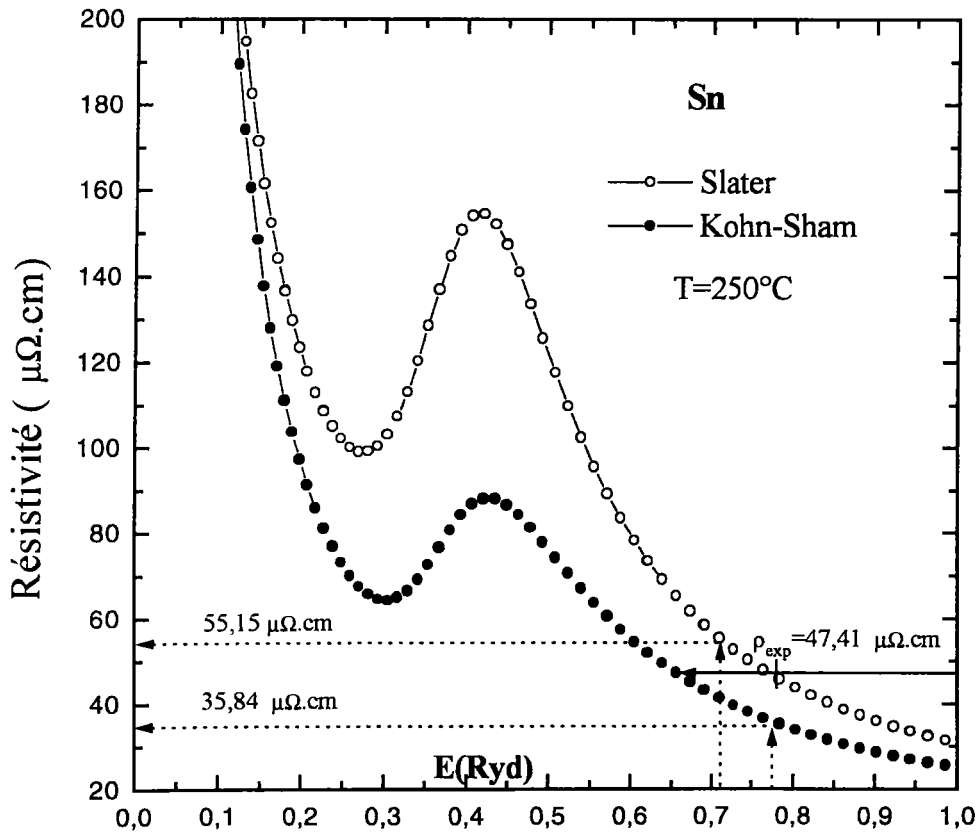


Figure 3.16 : Résistivité de l'**étain** en fonction de l'énergie avec les deux traitements d'échanges.

Etain

La résistivité électrique de l'étain liquide a été calculée par Ashcroft et *al.* [19] avec le potentiel d'Animalu-Heine non local et une fonction de sphères dures ($\eta = 0,45$). Le résultat ($34,8 \mu\Omega.cm$) à $410^\circ C$ est inférieur à celui que nous avons calculé avec le potentiel d'Animalu-Heine écranté localement ($42,68 \mu\Omega.cm$), cette différence provient de la correction de volume et du choix de la fonction diélectrique.

Paash et Trepte [52], avec un potentiel de Shaw et une fonction d'interférence de sphères dures obtiennent ($41,5 \mu\Omega.cm$). Avec une fonction d'interférence mesurée, leur résultat devient plus proche de la résistivité expérimentale.

Enfin Dreirach et *al.* [4] et Hirata et *al.* [54] ont calculé la résistivité de l'étain grâce à la matrice t . Les déphasages et l'énergie de fond de bande sont légèrement différents. Dreirach obtient à $1100^\circ C$ une valeur de $80 \mu\Omega.cm$ (à comparer avec une valeur expérimentale de $70 \mu\Omega.cm$) et Hirata à $250^\circ C$ indique $63,3 \mu\Omega.cm$ (à comparer à $48,1 \mu\Omega.cm$).

Par ailleurs, nous avons calculé la résistivité en fonction de l'énergie à $T=250^\circ C$ (figure 3.16) à partir de la matrice t , en utilisant les déphasages déterminés auparavant, pour les deux types d'échanges, reportés sur le tableau (3.5) :

Sn	Z^*	E_F (Ryd)	$\eta_0(E_F)$ (rd)	$\eta_1(E_F)$ (rd)	$\eta_2(E_F)$ (rd)	ρ^{cal}	ρ^{exp}
Slater	3.8514	0.7107	-2.5775	0.8484	0.0531	55.15	47.41
Kohn-Sham	4.3734	0.7736	-2.7597	0.6820	0.0254	35.84	47.41

Tableau 3.5 : Valeurs des paramètres permettant le calcul de la résistivité électrique de l'étain avec les deux échanges.

La meilleure valeur théorique est celle obtenue avec l'échange de Slater ; le calcul avec les déphasages obtenus avec l'échange de Kohn-Sham donne une faible résistivité ($35,84 \mu\Omega.cm$, inférieure d'environ 24 % de la valeur expérimentale $47,41 \mu\Omega.cm$). Quant au coefficient de température de la résistivité, le calcul avec l'échange de Slater prévoit un $(d\rho/dT)^S$ d'environ $17,64 n\Omega.cm/^\circ C$, comparé à l'expérience qui donne un $(d\rho/dT)$ d'environ $25,7 n\Omega.cm/^\circ C$. Tandis qu'avec l'échange de Kohn-Sham, on trouve un faible coefficient $(d\rho/dT)^{KS}$ d'environ $10,2 n\Omega.cm/^\circ C$.

Pour l'étain pur, c'est l'échange de Slater qui estime le mieux, la résistivité, sa variation en fonction de la température et le nombre d'électrons effectif.

Or

Nous avons représenté sur la figure (3.17) la résistivité de l'or en fonction de l'énergie pour les deux types d'échanges. Dans le cas de Kohn-Sham, la résistivité passe par un maximum lorsque l'énergie franchit la résonance due aux déphasages η_2 . Ce comportement est souvent observé pour les métaux nobles [55] et les métaux de transition. L'interprétation de la résistivité de tels métaux et alliages dépend très fortement de la position de l'énergie de Fermi E_F par rapport à cette résonance. Nous avons regroupé la résistivité expérimentale et celles calculées à $T=1100^\circ C$ à partir des énergies de Fermi du tableau (3.6).

Au	Z^*	E_F (Ryd)	$\eta_0(E_F)$ (rd)	$\eta_1(E_F)$ (rd)	$\eta_2(E_F)$ (rd)	ρ^{cal}	ρ^{exp}
Slater	2.1738	0.6333	-0.4396	-0.0956	-0.2234	66.08	31.99
Kohn-Sham	0.6262	0.2762	-0.3269	-0.0537	0.2150	32.68	31.99

Tableau 3.6 : Valeurs des paramètres permettant le calcul de la résistivité électrique de l'or avec les deux échanges.

Avec la valence effective de 2,17 dans le cas de Slater, on trouve une résistivité supérieure à l'expérience et un coefficient de température anormalement négatif (du à

la résonance). Par contre, avec l'échange de Kohn-Sham qui donne un nombre effectif de conduction de 0,62 (assez proche de la valence $Z_{Au} = 1$), on trouve une résistivité très proche de l'expérience, mais un coefficient de température toujours négatif.

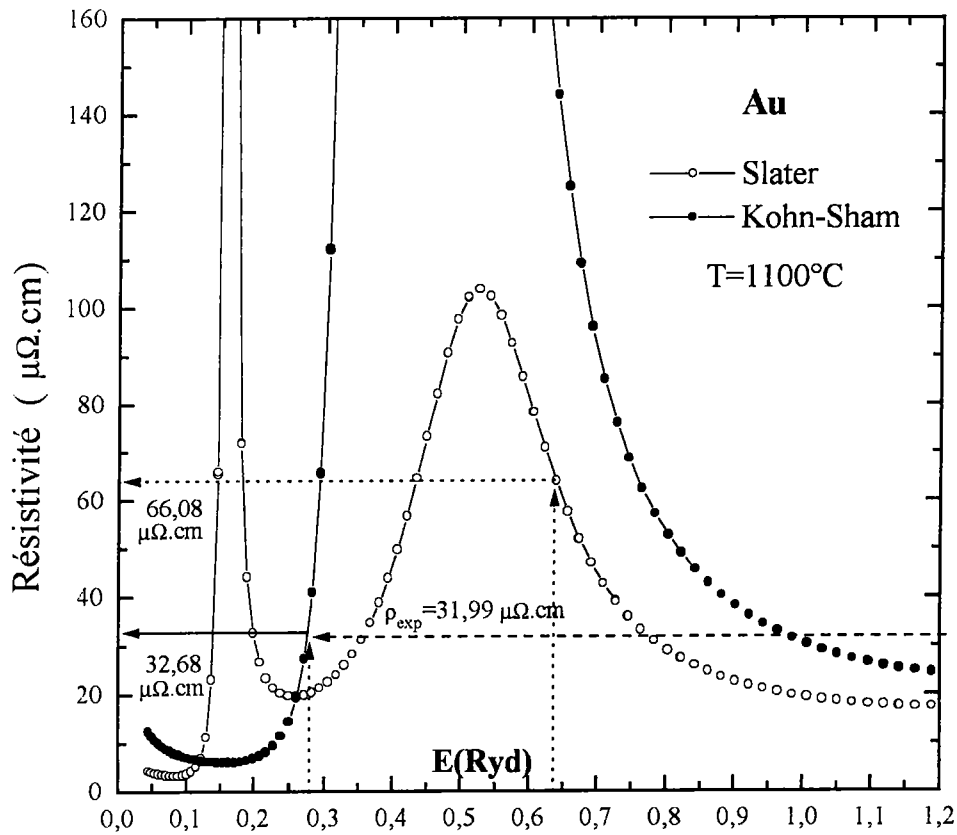


Figure 3.17 : Résistivité de l'or en fonction de l'énergie avec les deux traitements d'échanges.

Mercure

De nombreux travaux ont été consacrés au calcul de la résistivité électrique ρ du mercure liquide en utilisant différents facteurs de forme.

Halder et Wagner [56], en utilisant le pseudopotentiel d'Animalu-Heine, ont obtenu une valeur inférieure de ρ par rapport à l'expérience.

Le premier calcul de ρ ayant quelques succès est celui reporté par Evans [57], ceci est

dû à une modification du potentiel de Shaw dépendant de l'énergie, et tient compte de l'effet des états d de cœur. Le facteur de forme est modifié (figure 3.18). Il ne passe plus par un noeud dans la région de $2k_F$ comme dans le cas du facteur de forme d'Animalu.

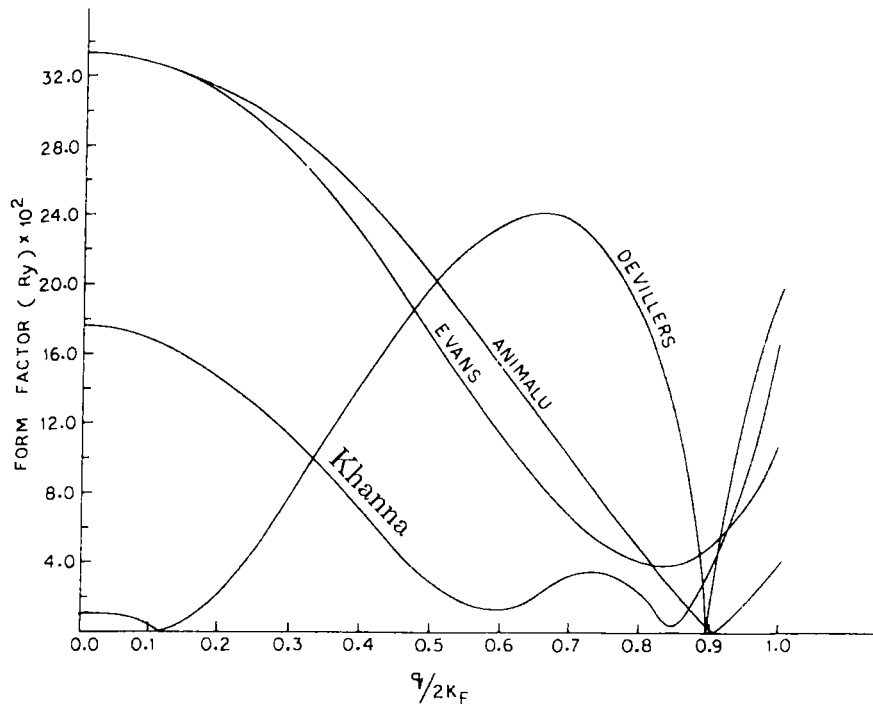


Figure 3.18 : Comparaison des facteurs de forme proposés par Devillers, Evans et Animalu avec la matrice t (Khanna).

Pour résoudre l'ambiguïté concernant la grandeur et le signe du facteur de forme dans la région de $2k_F$, Devillers et *al.* [58] ont utilisé l'approximation **A.P.W** (Augmented-plane-wave) pour déterminer les déphasages η_l à partir des données de l'effet Haas-Van Alphen du mercure solide (tableau 3.7) :

Hg	$T(^{\circ}C)$	E_F	$\eta_0(E_F)$	$\eta_1(E_F)$	$\eta_2(E_F)$
Slater	-35	0.525	0.443	0.121	-0.200
Kohn-Sham	-35	0.635	0.161	-0.043	-0.281

Tableau 3.7 : Déphasages (Devilleers) à l'énergie de Fermi du mercure liquide.

Le calcul du facteur de forme local du mercure mené avec ces déphasages, passe

par un nœud dans la région de $2k_F$, et son comportement diffère de celui d'Evans. Cependant le facteur de forme utilisé par Devillers pour le calcul de la résistivité du mercure liquide sousestime la valeur expérimentale. Une correction de la masse effective a été proposée pour améliorer les résultats.

Mukhopadhyay et *al.* [36] ont montré que pour des diffuseurs forts, le potentiel de muffin-tin est insensible au détail de la distribution des ions dans le métal, ce qui a permis à Khanna et *al.* [59] dans leur construction du potentiel de muffin-tin pour le mercure liquide, de remplacer la fonction de distribution $g(R)$ dans l'expression de la densité de charge totale par une fonction delta $N\delta$ pour $r = 2R_{MT}$, où N est le nombre de premiers voisins.

Khanna et *al.* [59] ont calculé l'énergie de Fermi par la méthode de Dreirach, Le tableau (3.8) regroupe leurs résultats.

Enfin, Khanna et *al.* [59] ont calculé la résistivité électrique du mercure liquide à l'aide de la matrice t , en tenant compte de la structure expérimentale tabulée par Waseda, ils obtiennent une résistivité de $79,9 \mu\Omega.cm$ ($\rho^{exp} \simeq 95 \mu\Omega.cm$).

Hg	$T(^{\circ}C)$	E_F (Ryd)	$\eta_0(E_F)$ (rd)	$\eta_1(E_F)$ (rd)	$\eta_2(E_F)$ (rd)	ρ^{cal}	ρ^{exp}
Slater	-35	0.525	0.172	0.183	-0.063	-	90.8
Kohn-Sham	-35	0.635	-0.315	-0.036	-0.256	79.1	90.8
	15	0.631	-0.314	-0.037	-0.256	79.9	95.0

Tableau 3.8 : Valeurs des déphasages (Khanna) à l'énergie de Fermi et résistivité électrique du mercure liquide.

Au vu de ces résultats précédents, nous avons calculé les déphasages en fonction de l'énergie avec les deux types d'échanges que nous avons représenté sur la figure (3.6). L'énergie de Fermi est déterminée avec la méthode d'Esposito.

Nous avons reporté sur le tableau (3.9), la résistivité électrique calculée à $20^{\circ}C$ à partir de la fonction d'interférence de sphères dures, ainsi qu'en tenant compte de la

structure expérimentale tabulée par Waseda [32].

Hg	Z^*	E_F (Ryd)	$\eta_0(E_F)$ (rd)	$\eta_1(E_F)$ (rd)	$\eta_2(E_F)$ (rd)	ρ^{cal}	ρ^{exp}
Slater	2.846	0.6365	-0.3701	-0.062	-0.1545	17.18 ^(a) 17.69 ^(b)	95.40
Kohn-Sham	0.429	0.1803	-0.1825	-0.019	0.5615	225.3 ^(a) 176.2 ^(b)	95.40

Tableau 3.9 : Valeurs des paramètres permettant le calcul de la résistivité électrique du mercure avec les deux échanges. a) sphères dures, b) structure expérimentale.

Ces résultats ne sont pas satisfaisants, pour les améliorer, nous avons en plus examiné l'influence de l'écrantage sur les déphasages, c'est-à-dire lorsqu'on tient compte de la corrélation des électrons dans l'interaction coulombienne du terme d'échange de Slater [60] suivant une approche proposée par Makradi (Thèse). Nos résultats à 20 °C sont représentés sur le tableau (3.10) :

Hg	Z^*	E_F (Ryd)	$\eta_0^{ecr}(E_F)$ (rd)	$\eta_1^{ecr}(E_F)$ (rd)	$\eta_2^{ecr}(E_F)$ (rd)	ρ^{cal}
Slater	1.5869	0.4312	-0.3738	-0.0706	0.4023	174.8

Tableau 3.10 : Déphasages et résistivité calculés avec l'échange de Robinson [60].

La résistivité du mercure pur en fonction de l'énergie représenté sur la figure (3.19), passe par un maximum (comme dans le cas d'un métal noble ou de transition) lorsque l'énergie franchit la résonance due aux déphasages η_2 dans le cas de l'échange de Kohn-Sham. L'introduction de la corrélation des électrons dans le terme d'échange mène à une interaction d'échange qui tient compte du caractère résonnant des niveaux **d** du mercure liquide (figure 3.6 et figure 3.20).

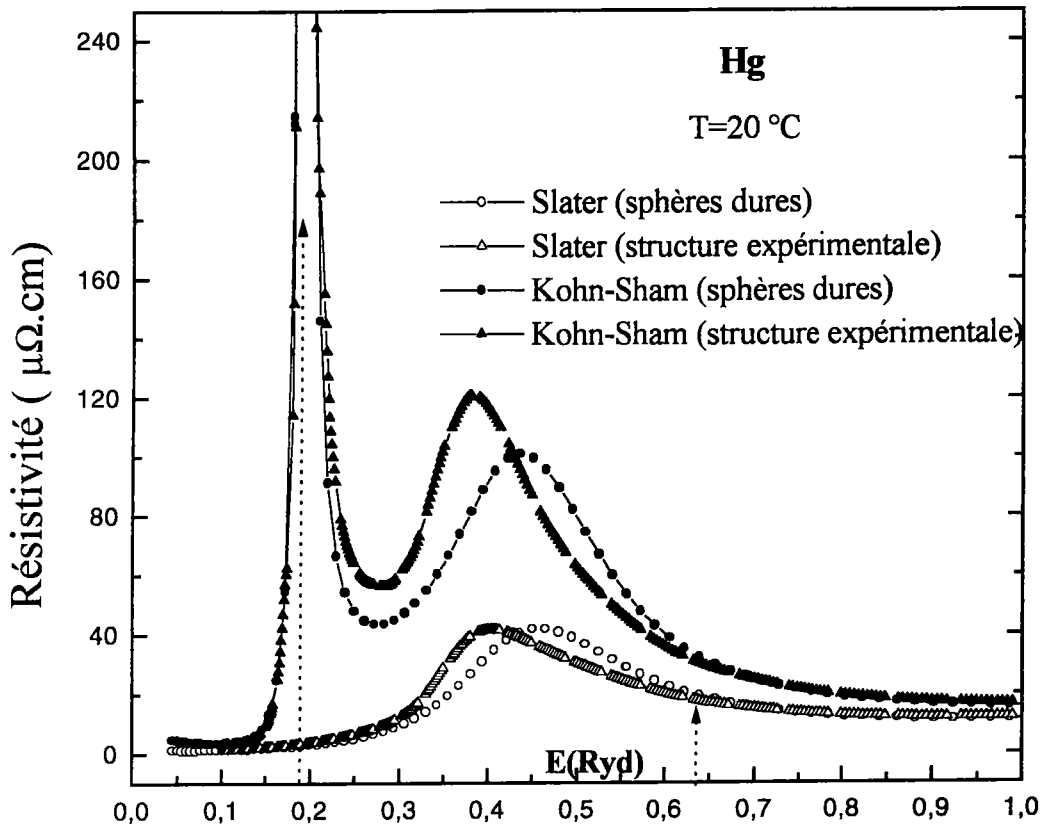


Figure 3.19 : Résistivité du **mercure** en fonction de l'énergie avec les deux types d'échanges.

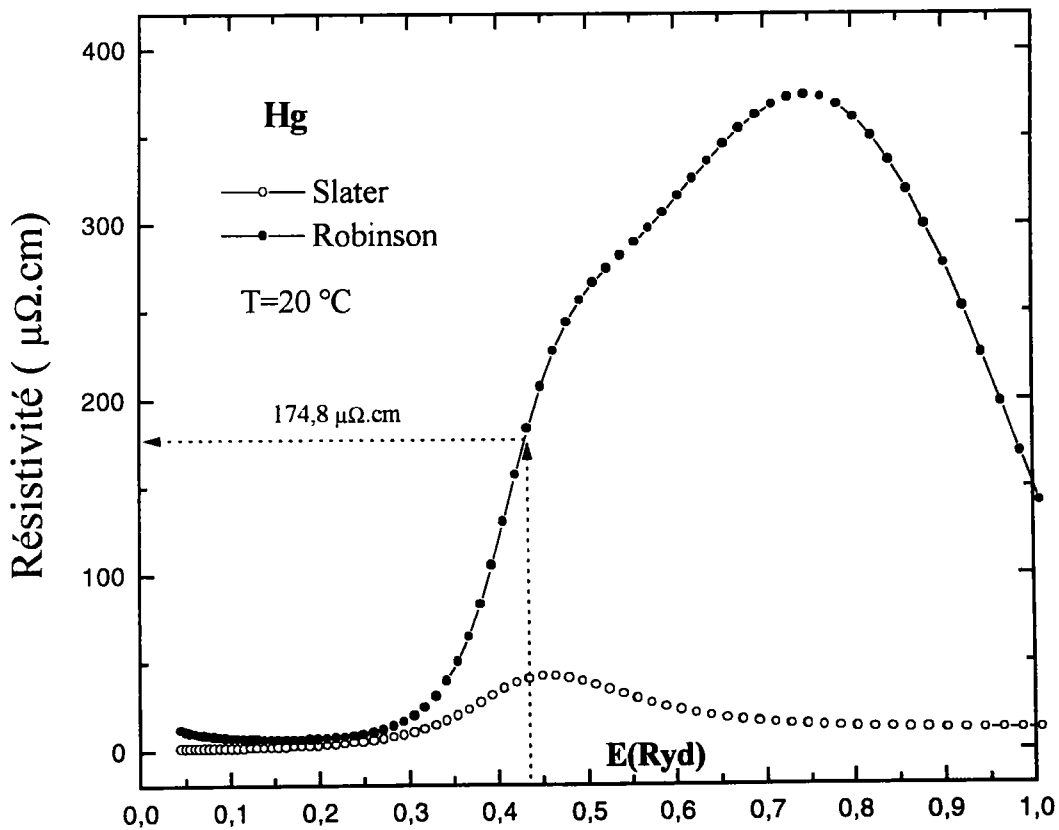


Figure 3.20 : Résistivité du **mercure** en fonction de l'énergie avec l'écrantage de Robinson.

Quant au coefficient de température, l'échange de Slater prévoit un coefficient de anormalement négatif. Le calcul avec l'échange de Slater donne un $(d\rho/dT)^S$ d'environ $8 \text{ n}\Omega.\text{cm}/^\circ\text{C}$, comparé à l'expérience qui donne un $(d\rho/dT)$ d'environ $78,1 \text{ n}\Omega.\text{cm}/^\circ\text{C}$.

3.3.3 Correction de l'énergie de Fermi

Comme il est indiqué auparavant dans l'expression de Llyod [39], nous n'avons pas tenu compte du terme correspondant aux diffusions multiples, et comme on ne connaît pas exactement la densité d'état réelle $N(E)$ de ces métaux purs, nous avons été amené à calculer l'énergie de Fermi de façon à ce que la résistivité $\rho(E_F)$ soit ajustée sur l'expérience. Sur les figures qui représentent la variation de la résistivité en fonction de l'énergie, la résistivité expérimentale peut correspondre à une valeur d'énergie, ou à plusieurs valeurs d'énergie. Les solutions non physiques sont éliminées. Pour chaque type d'échanges, une seule énergie peut expliquer la variation de la résistivité en fonction de la température.

Corps	T(°C)	Slater		Kohn-Sham	
		E_F	Z^*	E_F	Z^*
Ga	350	0.8497	3.6323	0.3491	0.9539
Cd	350	-	-	0.4618	1.6738
				0.5394	2.1102
In	160	0.6954	3.5975	0.2214	0.6463
				0.4202	1.6900
				0.5422	2.4770
Sn	250	0.7684	4.3299	0.6541	3.400
Au	1100	0.3579	0.9245	0.2757	0.6252
		0.7749	2.9451	0.9787	4.1803
Hg	20	-	-	0.4081	1.4612
				0.4646	1.7750

Tableau (3.11) : Valeurs des différents paramètres obtenus en ajustant l'énergie de Fermi sur la résistivité expérimentale.

Sur le tableau (3.11), nous avons reportés pour chaque métal, et pour les deux types d'échanges, l'énergie de Fermi corrigée E_F^S , E_F^{KS} par rapport à celle calculée suivant l'approche d'Esposito, ainsi que le nombre d'électrons de conduction effectif correspondant Z_S^* , Z_{KS}^* .

3.4 Conclusion

De cette revue des différents calculs, nous pouvons faire les remarques suivantes :

i/ Les résistivités des métaux polyvalents sont dans l'ensemble bien interprétées dans le cadre de la théorie de Ziman étendue qui donne généralement des valeurs plus proches des valeurs expérimentales que les modèles de potentiel.

ii/ L'interprétation théorique des propriétés électroniques des métaux purs dépend fortement de la position de l'énergie de Fermi, celle-ci, est déterminée au moyen de la méthode d'Esposito à partir de la densité d'état intégrée de la formule de Lloyd. Dans un certain nombre de cas, on peut ajuster l'énergie de Fermi pour obtenir la résistivité expérimentale. Ceci peut être utile pour calculer les propriétés des alliages. L'interprétation théorique, effectuée à partir de la formule de Ziman étendue à la matrice \mathbf{t} et aux déphasages dépendant de l'énergie, a permis de faire apparaître que le meilleur accord pour le gallium, l'indium et l'étain est obtenu avec l'échange de Slater, alors que pour le cadmium et l'or c'est avec celui de Kohn-Sham.

Chapitre 4

**La résistivité des alliages métalliques.
Ga-Au, Ga-In, Ga-Sn.**

Chapitre 4

Résistivité des alliages métalliques liquides

4.1 Introduction

Le gallium possède un certain nombre de caractéristiques particulières (facteur de structure avec épaulement, surfusion, polymorphisme, densité plus petite pour le solide que pour le liquide ...).

L'intérêt physique croissant du gallium nous a conduit à entreprendre une étude des propriétés électroniques des alliages binaires à base de ce métal (Ga-Au, Ga-In, Ga-Sn, Ga-Cd et Ga-Hg). En regroupant un ensemble des résultats obtenus pour quelques propriétés physiques concernant certains alliages à base du gallium, il a été possible de donner des renseignements d'ordre structural et thermodynamique, et d'interpréter certains comportements de ces alliages.

4.2 La résistivité de l'alliage Gallium-Or

Le diagramme de phases du système Or-Gallium a fait l'objet de plusieurs études [61, 62]. La plus récente, publiée par Massalski et *al.* [63], propose un diagramme car-

actérisé par l'existence de deux composés définis AuGa et AuGa_2 dont les températures de fusion sont respectivement $461,3\text{ }^\circ\text{C}$ et $491,3\text{ }^\circ\text{C}$, et par la présence de plusieurs phases solides dans le domaine de concentration compris entre 10 et 30 % d'atomes de gallium. Quant aux solubilités à l'état solide, celle du gallium dans l'or est maximale à $415,4\text{ }^\circ\text{C}$ (12,4 % d'atomes de gallium) alors que celle de l'or dans le gallium est négligeable.

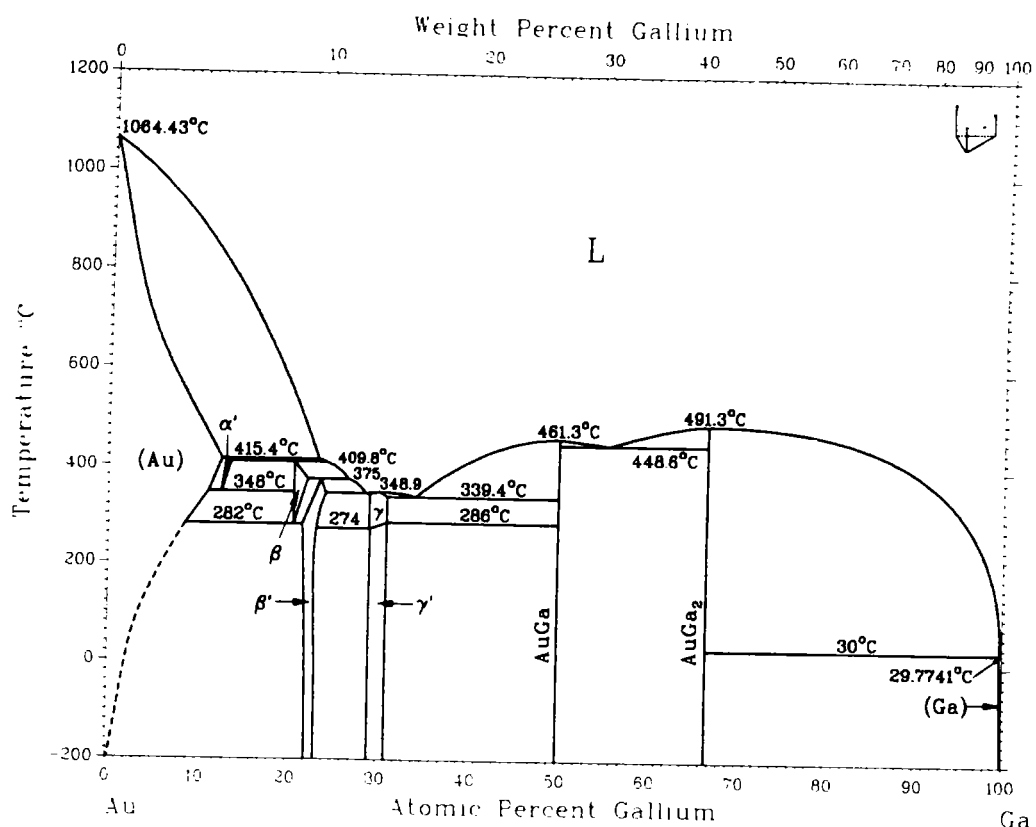


Figure 4.1 : diagramme de phase du système Au-Ga.

4.3 Etude du gallium pur

4.3.1 Etats métastables du gallium. Surfusion, germination et polymorphisme.

Defrain [64] a mis en évidence, par des mesures thermodynamiques et électriques, l'existence d'une nouvelle phase solide métastable du gallium (dont le point de fusion est de $-16,3\text{ }^{\circ}\text{C}$) obtenue à partir du gallium liquide maintenu en surfusion. Grâce à ses propriétés thermodynamiques, cette phase s'identifie à la forme gallium *II* (*GaII*), stable à haute pression [65].

La phase solide stable du gallium (*GaI*) fond à la température $T_1 = 29,78\text{ }^{\circ}\text{C}$ en diminuant de volume (comportement anormal à la fusion). Par contre la forme *GaII* est plus dense que le liquide. Le passage de la phase métastable *GaII* à la phase stable *GaI* s'accompagne d'une réaction brutale exothermique.

Dans le gallium *I*, les atomes sont groupés par paires, la plus courte distance Ga-Ga valant $2,44\text{ \AA}$. La structure du gallium *II* est caractérisée par un groupement des atomes en chaînes en zig-zag, la distance entre deux atomes voisins dans une chaîne vaut $2,68\text{ \AA}$. La structure du *GaII* est donc différente de celle du gallium ordinaire.

Dans le tableau ci-dessous [66], nous réunissons les principales propriétés cristallographiques et thermodynamiques du gallium à l'état liquide et solide.

Pour donner une interprétation du polymorphisme du gallium, Bizid et *al.* [67] ont étudié dans quelle mesure les arrangements atomiques dans le liquide peuvent être prémonitoires de la forme cristalline qui apparaît, en déterminant les propriétés structurales et thermodynamiques des différentes formes cristallines.

	Ga liquide	Ga solide II	Ga solide I
T_f (°C)	—	-16,3	+29,78
Système cristallin		Orthorombique	Orthorombique
Groupe spatial		D_{2h}^{17}	D_{2h}^{18}
coordination		4	8
Distances d'un atome à ses voisins (Å)	2,83	2 voisins à 2,68	1 voisin à 2,44
	2,77	4 voisins à 2,85	2 voisins à 2,70
		2 voisins à 2,90	2 voisins à 2,74
		2 voisins à 3,17	2 voisins à 2,79
$\rho(\mu\Omega.cm)$ à -20 °C	24,86	8,3 $\langle \rho(GaII) \rangle$ 11,3	6,9 $\langle \rho(GaI) \rangle$ 46,5
Densité $d(g/cm^3)$ à -22 °C	6,13	6,23	5,92
Chaleur latente de fusion		9,10 (cal/g)	19,14 (cal/g)

Tableau 4.1 : Paramètres cristallographiques et thermodynamiques du gallium pur.

Au voisinage de la température de fusion, le facteur de structure des métaux liquides, obtenu par diffusion de rayons X ou de neutrons, peut être expliqué par un modèle de sphères dures. Pour le gallium, ce modèle est trop rudimentaire. Il ne permet pas de rendre compte de l'épaulement [68, 69] existant sur le pic principal du facteur de structure $S(q)$ à 30 °C. Bizid et *al.* [67] ont montré que cet épaulement s'accroît lorsque le liquide en surfusion est refroidi progressivement à basse température. Cet épaulement se traduit par un pic "subsidaire" très prononcé comme le montre la figure (4.2).

Les diagrammes d'intensité réduite obtenus [67] à partir du gallium liquide entre +50 et -110 °C montrent que la hauteur du pic principal augmente lorsque la température diminue, tandis que sa position reste approximativement constante à

$2,50 \text{ \AA}^{-1}$ et le pic secondaire situé vers $3,12 \text{ \AA}^{-1}$, apparaît plus nettement à mesure que la température diminue, sa hauteur croît plus vite que celle du pic principal, et les oscillations de $i(S)$ deviennent plus prononcées.

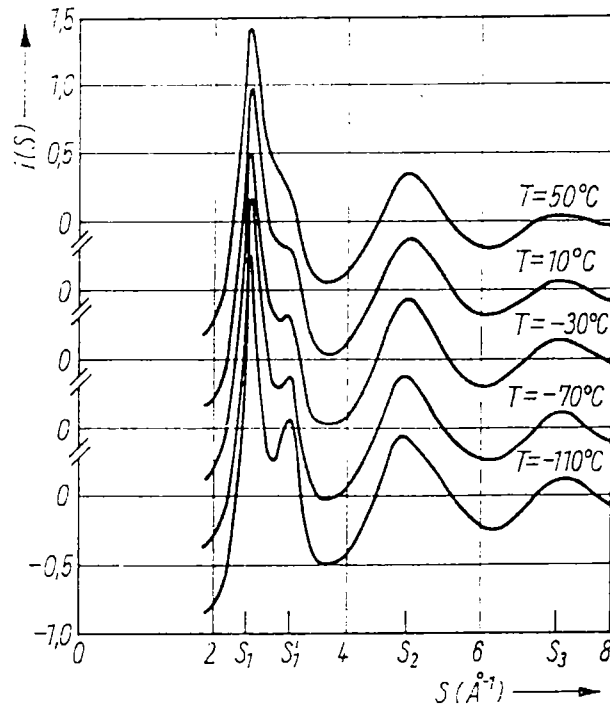


Figure 4.2 : Diagrammes d'intensité réduite $i(S)$ diffusée par le gallium liquide entre +50 et -110 °C.

Cependant, les fonctions de distribution radiale n'indiquent pas de changement notable avec la température, c'est-à-dire que le nombre de voisins et la position des maxima ne varient pas de façon significative. La comparaison des fonctions de paire du gallium liquide et des phases cristallines, dont la structure est connue, montre que la répartition atomique dans le liquide présente des analogies plus marquées avec les distributions des atomes dans les formes cristallines métastables qu'avec celle de la forme stable ; en particulier, le rayon de la première couche de coordinance dans le liquide ($r_1 = 2,88 \text{ \AA}$) est proche de ceux des phases instables ($2,82 \text{ \AA} < r_1 < 2,88 \text{ \AA}$) et diffère de celui de la forme stable ($r_1 = 2,67 \text{ \AA}$). D'autre part, seule GaI présente un minimum de densité atomique à $r = 5,62 \text{ \AA}$.

Certains auteurs [70, 71, 72] interprètent les diagrammes de diffusion d'un liquide

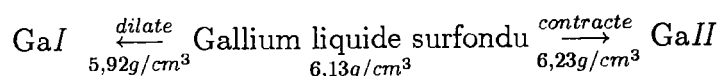
présentant un pic "subsidaire" comme traduisant la coexistence dans le liquide de deux types de distances interatomiques fréquentes : l'une longue, liée au pic principal, et l'autre, courte, liée au pic "subsidaire". En effet, un tel pic n'existe pas dans les diagrammes de diffusion des liquides simples (métaux alcalins, gaz rares, etc.) et apparaît dans ceux des liquides provenant de la fusion des cristaux dont les structures sont complexes ou à symétrie peu élevée (germanium, bismuth, etc.).

On peut aussi donner une autre interprétation concernant la présence du pic adjoint dans les diagrammes de diffusion du gallium liquide : Heine et Weaire [73] et Heine [74] montrent que le terme de "structure de bande de l'énergie" d'un métal favorise les arrangements atomiques, donnant lieu à une intensité diffusée minimale à l'abscisse S_0 où le pseudopotentiel devient nul. Pour le gallium, le terme S_0 vaut environ $2,75 \text{ \AA}^{-1}$ et sa valeur est comprise entre $S_1 = 2,50 \text{ \AA}^{-1}$ et $S'_1 = 3,12 \text{ \AA}^{-1}$, le dédoublement du pic principal conduit justement à une valeur minimale de l'intensité pour une valeur voisine de S_0 [75], et peut justifier l'interprétation de Heine et Weaire.

Finalement, l'étude par diffraction des rayons X du gallium en surfusion à des températures basses montre que les phases cristallines métastables pouvant apparaître par rupture de la surfusion, présentent des similitudes avec celle du liquide. Par contre, la structure du liquide semble plus éloignée de celle de la forme solide stable GaI obtenue par cristallisation du liquide surfondu à basse température.

4.3.2 Résistivité électrique du gallium pur surfondu

Le gallium pur surfondu en dessous de $-17 \text{ }^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique peut se cristalliser en une phase stable GaI (en se dilatant) ou en une phase métastable $GaII$ (en se contractant) :



Plusieurs mesures de résistivité électrique du gallium liquide ont été réalisées dans des capillaires en quartz ou en pyrex dans différents domaines de température entre

0 et 500 °C. A l'exception des mesures de Guntz et Broniewski [76], la variation de la résistivité est linéaire en fonction de température :

$$\text{Powell [77] (entre 0 et 40 °C) : } \rho_{(\mu\Omega.cm)}(T) = 25,2(1 + 754.10^{-6}.T).$$

$$\text{Defrain [78] (entre 0 et 30 °C) : } \rho_{(\mu\Omega.cm)}(T) = 25,25(1 + 772.10^{-6}.T).$$

Lo et *al.* [79], Suzuki et *al.* [80] ont mesuré la résistivité du gallium pur surfondu (figures 4.3a, 4.3b) en utilisant des cellules en téflon qui présentent l'avantage de leur capacité à la résistance aux forces de dilatation rapide quand le gallium surfondu se solidifie en GaI.

A l'aide de la cellule de solidification décrite auparavant dans le chapitre 2, nous avons effectué des mesures de résistivité sur trois échantillons.

Nous désignons par T^+ la température la plus élevée à laquelle le métal liquide a été porté et par T^- la température où cesse la surfusion. On pose $\Delta T^+ = T^+ - T_f$ et $\Delta T^- = T_f - T^-$, où T_f est la température de fusion du gallium (29,78 °C).

Les échantillons n° 2 et 3 sont préalablement décapés dans une solution d'acide chlorhydrique. Les résultats de ces mesures sont reportés sur la figure 4.4.

	1	2	3
$\Delta T^+ (^{\circ}C)$	31,25	43,06	47,19
$\Delta T^- (^{\circ}C)$	29,6	34,43	42,78

Ces résultats montrent l'efficacité du traitement préalable du métal dans une solution d'acide chlorhydrique qui élimine les couches d'oxydes et facilite la surfusion. La surfusion correspond à de grandes valeurs de ΔT^- . La théorie de germination hétérogène dépend surtout de l'enveloppe contenant le métal et de la quantité totale des impuretés. La vitesse de cristallisation et le nombre de germes varient aussi en fonction de ΔT^- . (Annexe1).

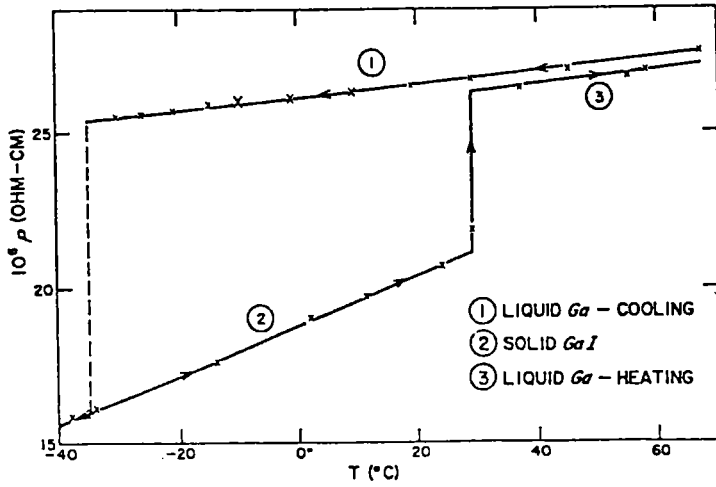


Figure 4.3a

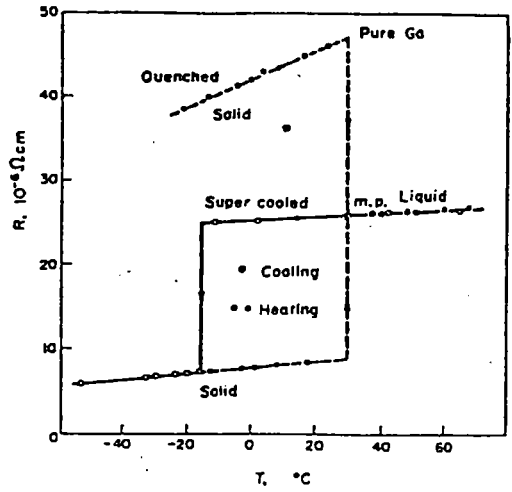


Figure 4.3b

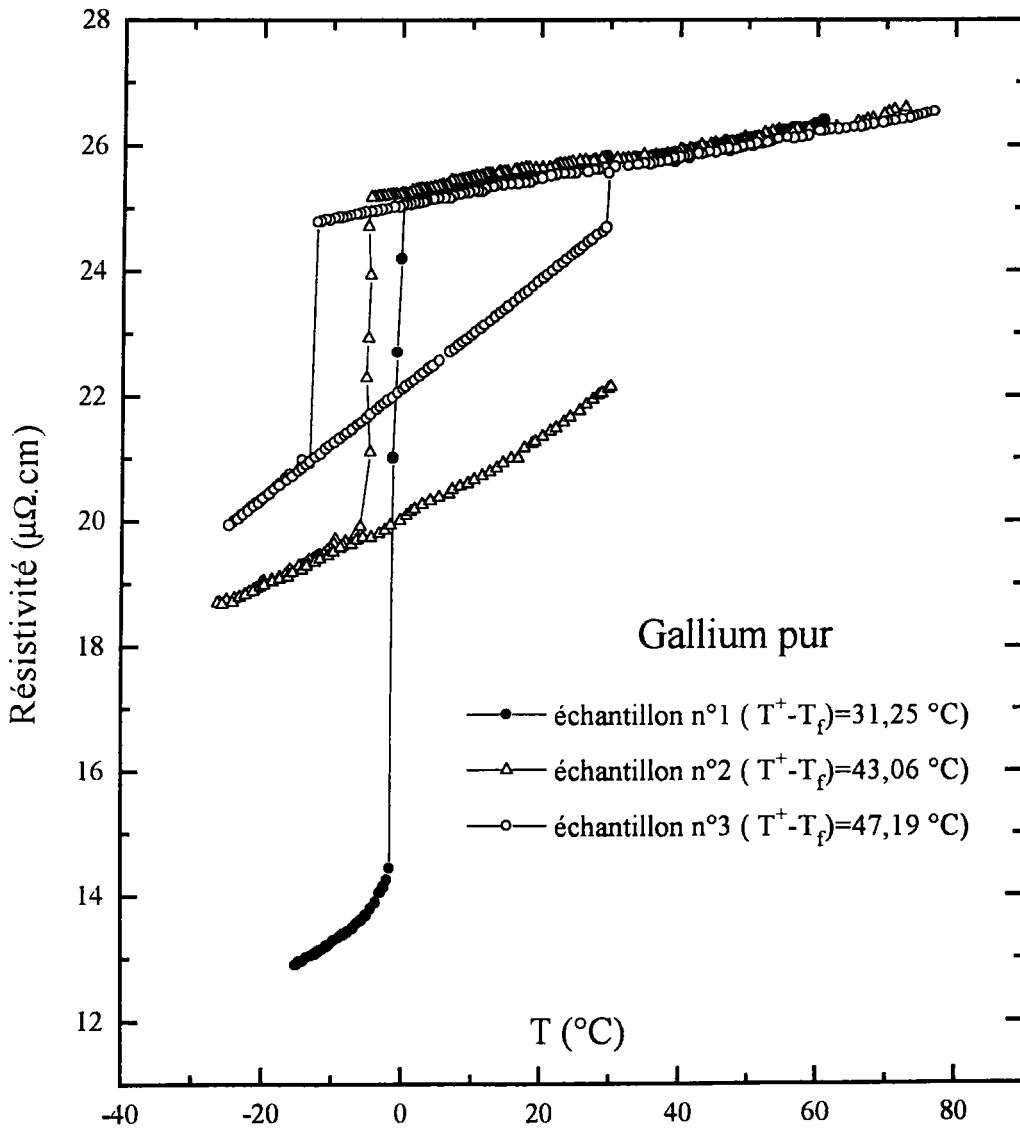


Figure 4.4 : Résistivité électrique du gallium pur surfondu.

Obtenir une surfusion étendue et le type de transformation désirée (GaI ou GaII), sont deux comportements associés au processus de nucleation.

Les résistivités du gallium solide obtenu à partir du gallium surfondu s'écartent, ceci confirme l'anisotropie électrique du GaI. Powell [77] a reporté qu'à 20 °C la résistivité du GaI dans les directions cristallographiques \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} sont respectivement 17,4; 8,1 et 54,3 $\mu\Omega.cm$.

4.4 La résistivité de l'alliage Gallium-Indium

L'existence d'un domaine étendu de température où le gallium liquide peut rester en surfusion, même parfois en présence de certains métaux qui ne gênent pas sa surfusion, comme l'indium et l'étain, nous a permis d'étudier ces alliages (Ga-In, Sn) sous deux formes allotropiques (GaI-In, Sn et GaII-In, Sn).

Ce système est d'un grand intérêt important puisqu'il constitue un binaire du semi-conducteur Ga-In-As qui a une certaine importance dans l'industrie des semi-conducteurs.

4.4.1 Diagramme de phases "stable" GaI-In

Une compilation thermodynamique du système GaI-In a été présentée par Gambino [81]. Récemment, Anderson et Ansara [82], ont calculé à partir des données bibliographiques, le diagramme d'équilibre de phases du système GaI-In. Ce diagramme [63] est très simple : il présente un point eutectique ($T=15,7$ °C et $X_{In} = 16,5$ % at.), et une inflexion du liquidus marquant une tendance à la démixion (figure 4.5).

Tous les auteurs qui ont déterminé ou calculé le diagramme des phases de ce système (French et al. [83], Rao et Tiller [84], Heubner et Wincierz [85], Svirbely et Read [86] et Bergman [87] sont d'accord pour admettre 15,7 °C comme température du mélange eutectique pour une composition située sur le domaine $0,125 < X_{In} < 0,214$ % at. d'In.

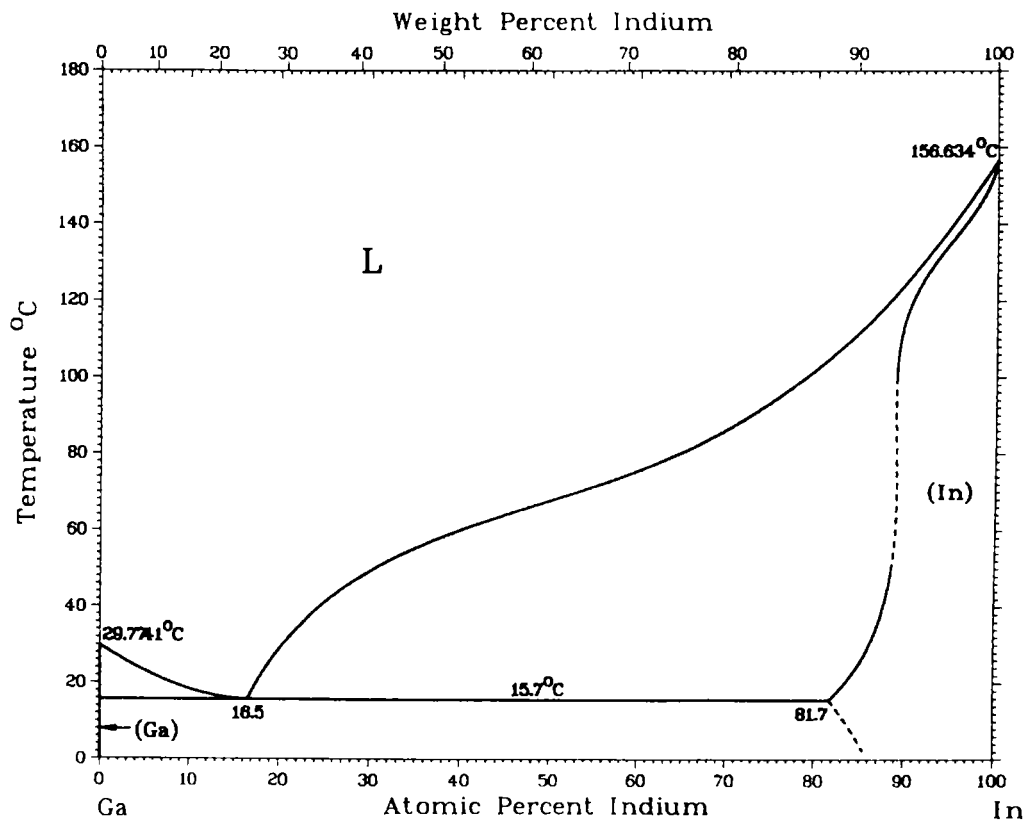


Figure 4.5 : diagramme de phase stable GaI-In.

4.4.2 Résultats expérimentaux

La résistivité de l'alliage GaI-In a été mesurée par plusieurs équipes différentes :

- Roll et *al.* [88] (1961) utilisant la méthode sans électrodes, ont mesuré la résistivité électrique du système GaI-In sur l'ensemble du diagramme de phase.
- Dumchak et *al.* [89] (1966) pour six concentrations (6- 16,5- 37- 47- 63 et 90 % at. d'indium).
- Yatsenko et *al.* [90] (1969) ont déterminé la viscosité et la résistivité des alliages GaI-In.
- Pashayev et *al.* [91] (1972) pour trois concentrations seulement (16,7- 42,6 et 70,8 % at. d'indium) entre -20 °C et 800 °C.

La discordance des résultats de tous ces auteurs, en ce qui concerne la résistivité des alliages GaI-In, nous a incité à étudier de nouveau le système GaI-In sur l'ensemble du diagramme de phases "stable".

Les alliages Ga-In possèdent un faible point de fusion, une basse tension superficielle et du fait qu'ils ne s'oxydent pas facilement, permettent des mesures précises. La résistivité électrique des alliages GaI-In a été mesurée en utilisant des cellules classiques. La figure (4.6) représente nos mesures en fonction de la température. Ces résultats obtenus peuvent se mettre sous la forme de polynômes du second ordre dont les coefficients sont regroupés dans le tableau (4.2).

X_{In}	a_0 ($\mu\Omega.cm$)	$a_1.10^2$ ($\mu\Omega.cm/^\circ C$)	$a_2.10^6$ ($\mu\Omega.cm/^\circ C^2$)
0	25.2417	2.0386	-1.7302
0.1	26.4950	1.9351	-0.8091
0.16	26.8593	2.0354	-1.2908
0.2	27.2258	2.0269	-0.9078
0.3	27.7102	2.1435	-1.3787
0.4	28.2298	2.1782	-1.3202
0.5	28.5911	2.2520	-1.4593
0.6	28.8298	2.3408	-1.8585
0.7	28.9051	2.4298	-2.2210
0.8	29.3148	2.3776	-1.4698
0.9	29.2197	2.5460	-2.2110
1	28.4472	2.6064	-3.1308

Tableau 4.2 : Coefficients des polynômes ajustant la résistivité des alliages liquides $Ga_{1-x}In_x$.

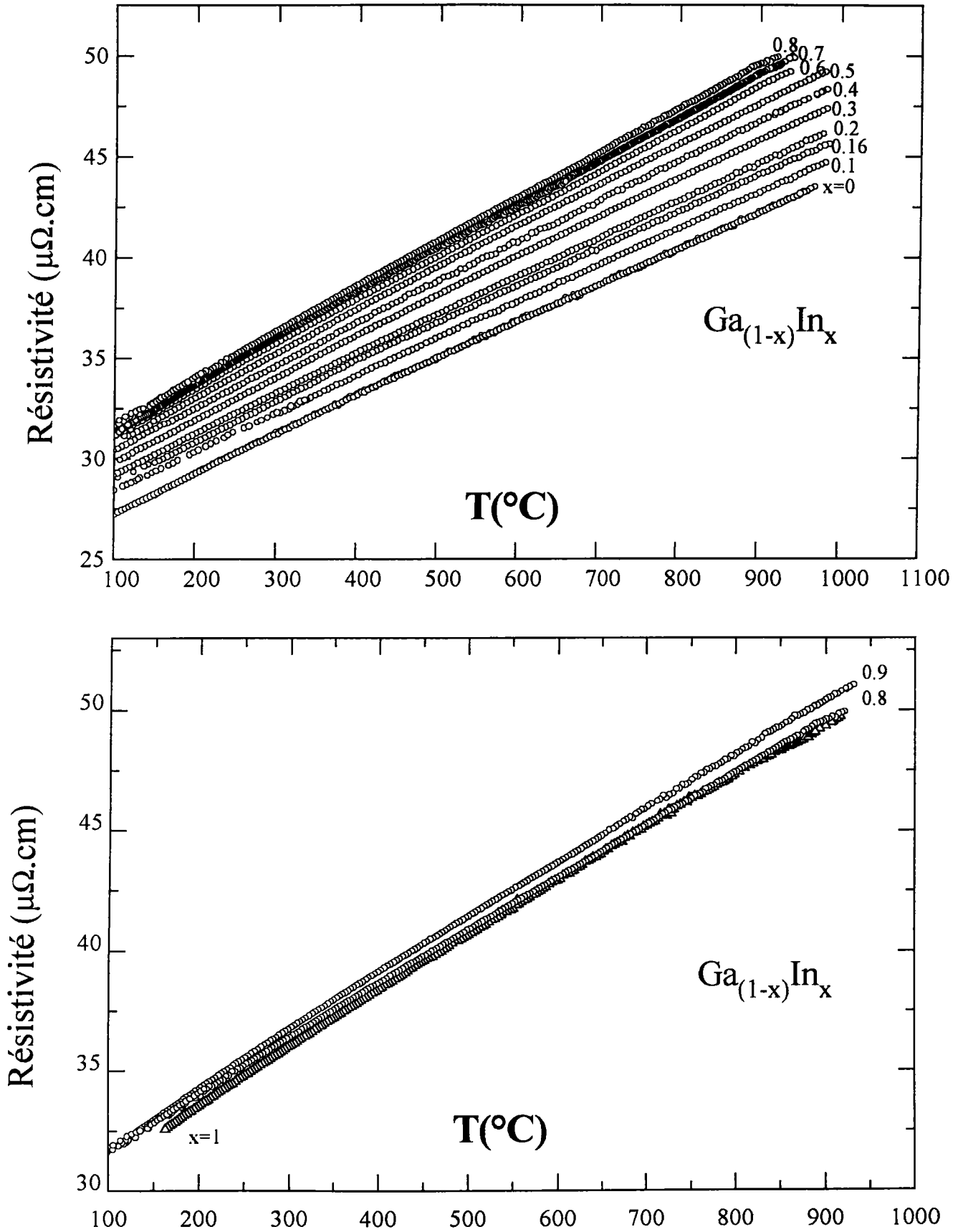


Figure 4.6 : Résistivité électrique des alliages **Ga-In** en fonction de la température.

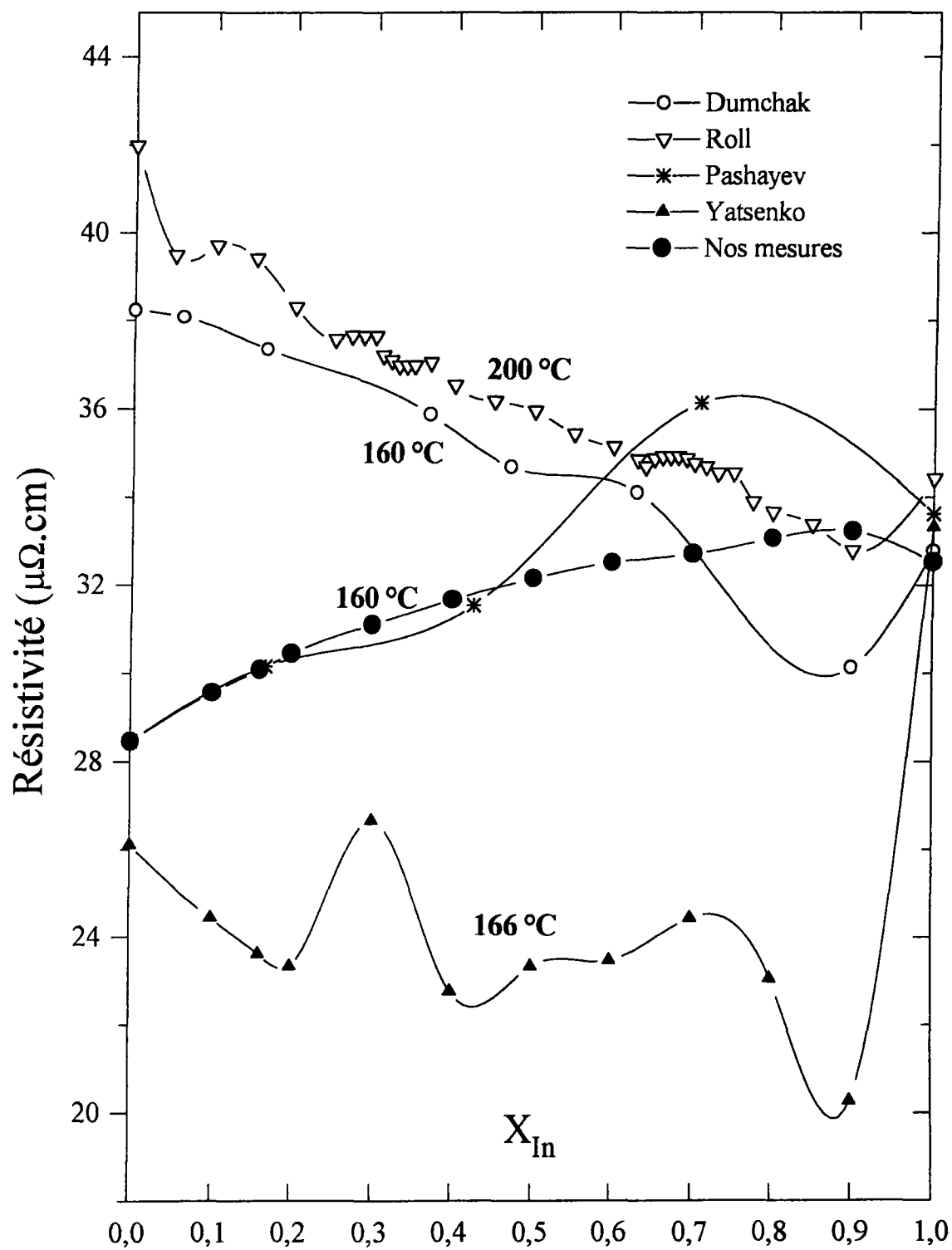


Figure 4.7 : Isothermes expérimentales de la résistivité des alliages **Ga-In**.

Il apparaît clairement sur la figure (4.6) que la résistivité augmente légèrement avec les rajouts d'indium. Le maximum est situé, pour toutes les températures, à la concentration $X_{In} = 0,9$ % at. d'In.

Afin de comparer nos résultats à ceux des précédents auteurs, nous avons tracé des isothermes sur la figure (4.7).

La comparaison avec leurs résultats laisse apparaître certaines anomalies pour les trois premiers auteurs, où l'on remarque des minimums (Roll, Dumchak et Yatsenko) et des maximums (Yatsenko). Par contre les mesures de Pashayev sont proches des nôtres du côté riche en gallium.

4.4.3 Interpretation et discussion

Les fonctions d'interférence totales des alliages $Ga_{(1-x)}In_x$ ont été mesurées à $10^\circ C$ au dessus du liquidus par Vahvaselkä [92] à partir d'expériences de diffusion de rayons X.

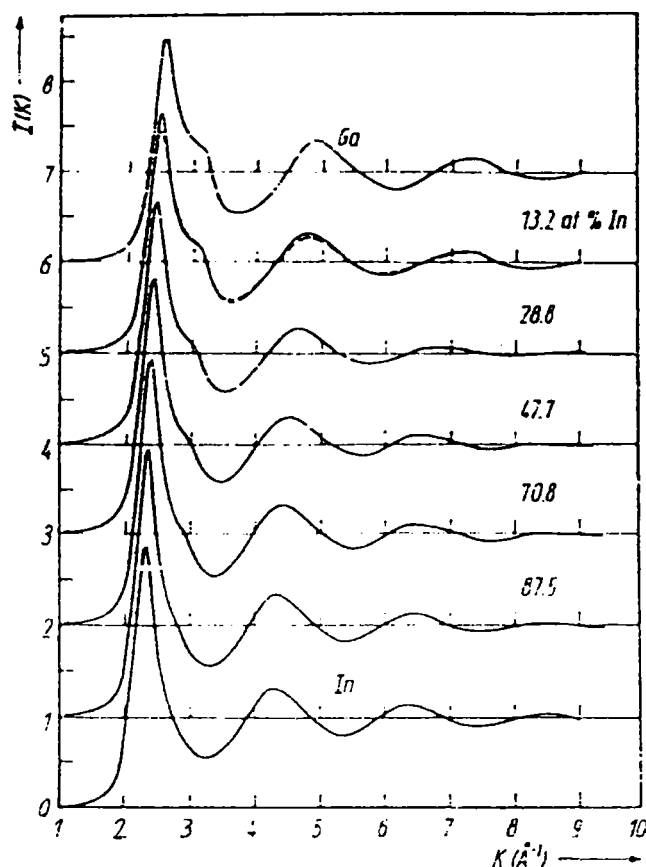


Figure 4.8 : fonctions d'interférences totales des alliages $Ga_{1-x}In_x$.

Au fur et à mesure que le teneur en gallium augmente, on constate un élargissement et un abaissement, ainsi qu'un déplacement vers la droite du premier pic du facteur de structure total (figure 4.8), ce qui correspond au passage d'une configuration de type métallique (proche de la structure de l'indium liquide) à une configuration qui s'approche de la structure du gallium liquide.

$\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x$	T(°C)	K_1	K_{sup}	K_2	K_3	S(K_1)	$2k_f$	$\rho(\mu\Omega.cm)$
In	161	2.290	2.7 à 2.8	4.30	6.34	2.89	2.9698	34.5
In	190	2.295		4.30	6.35	2.83	—	—
87.5	135	2.31	2.85	4.34	6.43	2.96	3.0068	35.2
70.8	100	2.34	2.90	4.45	6.47	2.95	3.0636	36.7
47.7	80	2.37	3.00	4.54	6.57	2.83	3.1451	34.8
28.8	60	2.40	3.05	4.63	6.85	2.67	3.2210	31.5
13.2	20	2.45	3.10	4.76	7.15	2.47	3.2746	27.7
13.2	120	2.46	3.10	4.76	7.10	2.66	3.2879	27.2
0	35	2.82	3.10	4.88	7.23	2.48	3.1451	25.3

Tableau 4.3 : Valeurs des positions et des hauteurs des pics du facteur de structure des alliages $\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x$.

Enfin, il est important de noter la présence d'un épaulement à droite du premier pic du facteur de structure $S(K_{\text{sup}})$ qui devient plus marqué lorsque le teneur en gallium est plus importante.

Ces facteurs de structure déterminés ci-dessus ont permis à Vahvaselkä [92] de calculer la résistivité électrique des alliages Ga-In moyennant la formule de Faber-Ziman et le modèle de potentiel optimisé calculé par Appapillai et Williams [93] (tableau (4.3)). Comme on peut le constater, le maximum de la résistivité en fonction de la concentration apparaît à 70 % at. d'indium et le vecteur d'onde de Fermi varie légèrement.

indium (l'écart maximum avec l'expérience ne dépasse pas $0,8 \mu\Omega cm$).

Lorsqu'on ajuste l'énergie de Fermi pour obtenir les valeurs expérimentales des métaux purs avec l'échange de Slater, on obtient une courbe (concave) qui n'a pas la même allure que la courbe expérimentale (plutôt convexe) (figure 4.12).

La résistivité calculée avec les modèles de potentiels d'Animalu est un peu moins satisfaisante, bien que les écarts avec l'expérience ne sont pas très importants.

L'examen des figures (4.13a et 4.13b) qui représentent les résultats du coefficient de température obtenu par le calcul en comparaison avec les résultats expérimentaux correspondants, laisse apparaître que le terme d'échange de Kohn-Sham avec la correction (ajustage) présente la même tendance que l'expérience, l'écart ne dépasse pas $15 n\Omega.cm/^{\circ}C$.

De cette analyse, nous retenons que l'échange qui explique le mieux ce système est celui de Kohn-Sham.

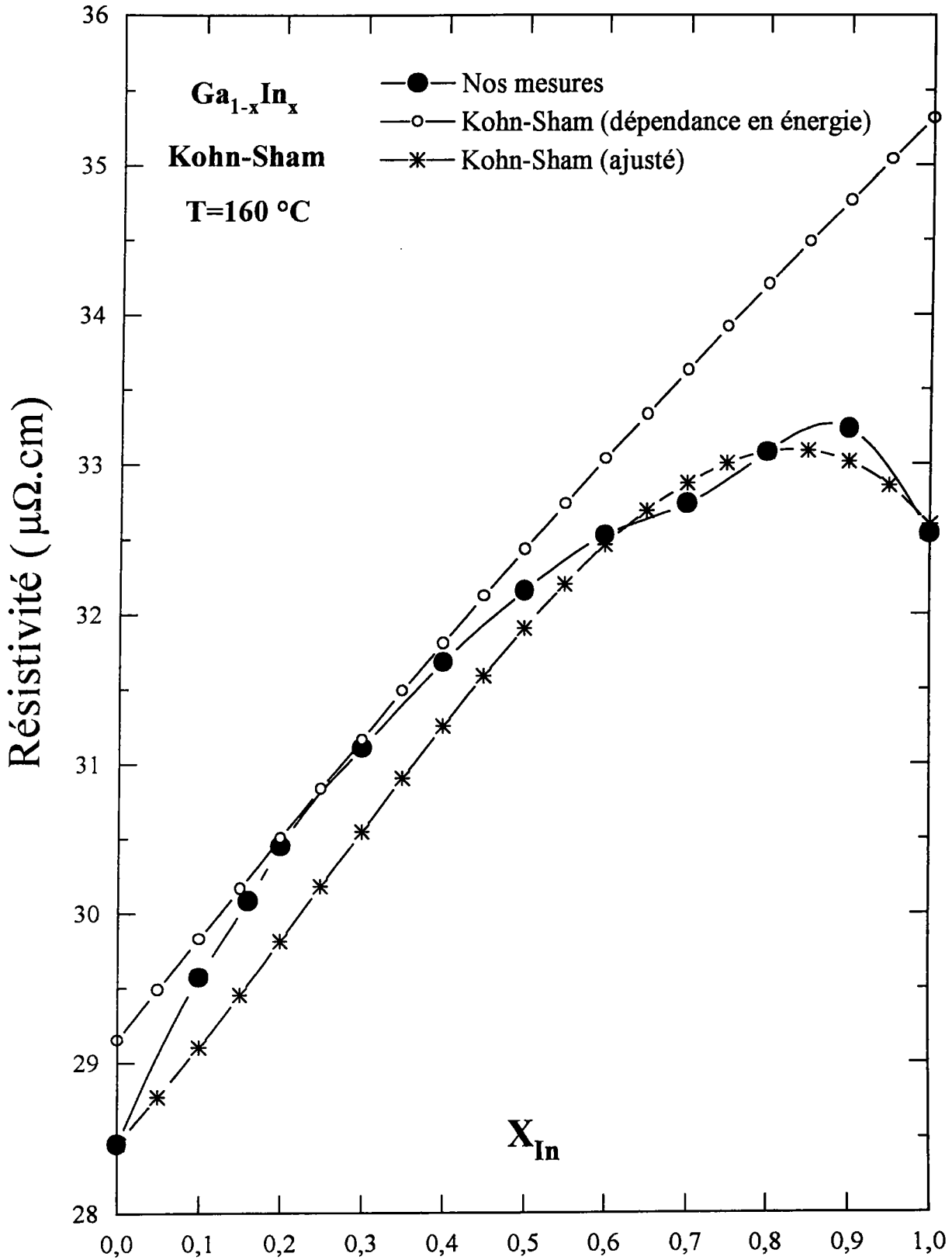


Figure 4.11 : Résistivité électrique des alliages **Ga-In**, expérience et théorie (échange de Kohn-Sham).

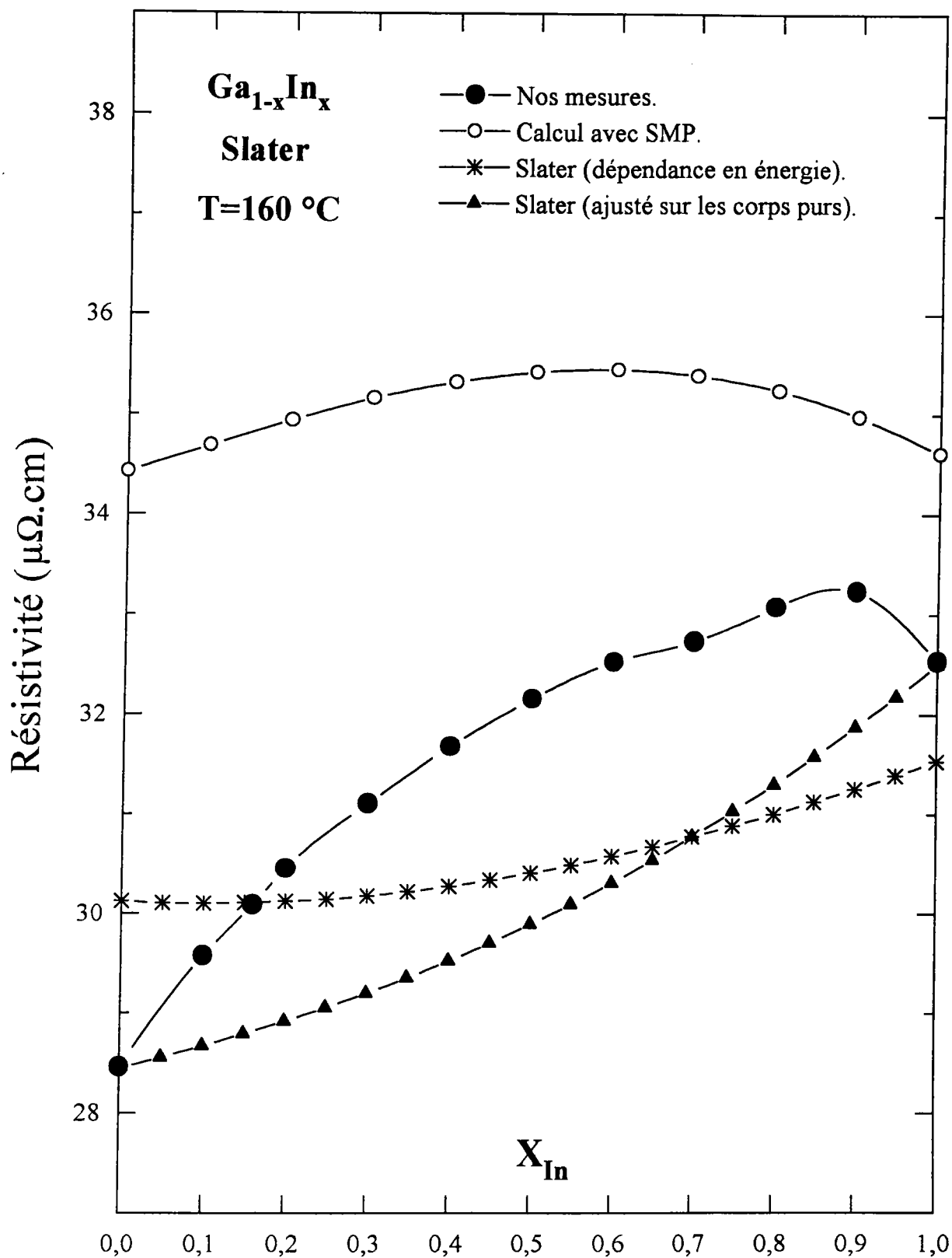


Figure 4.12 : Résistivité des alliages **Ga-In**, expérience et théorie (échange de Slater).

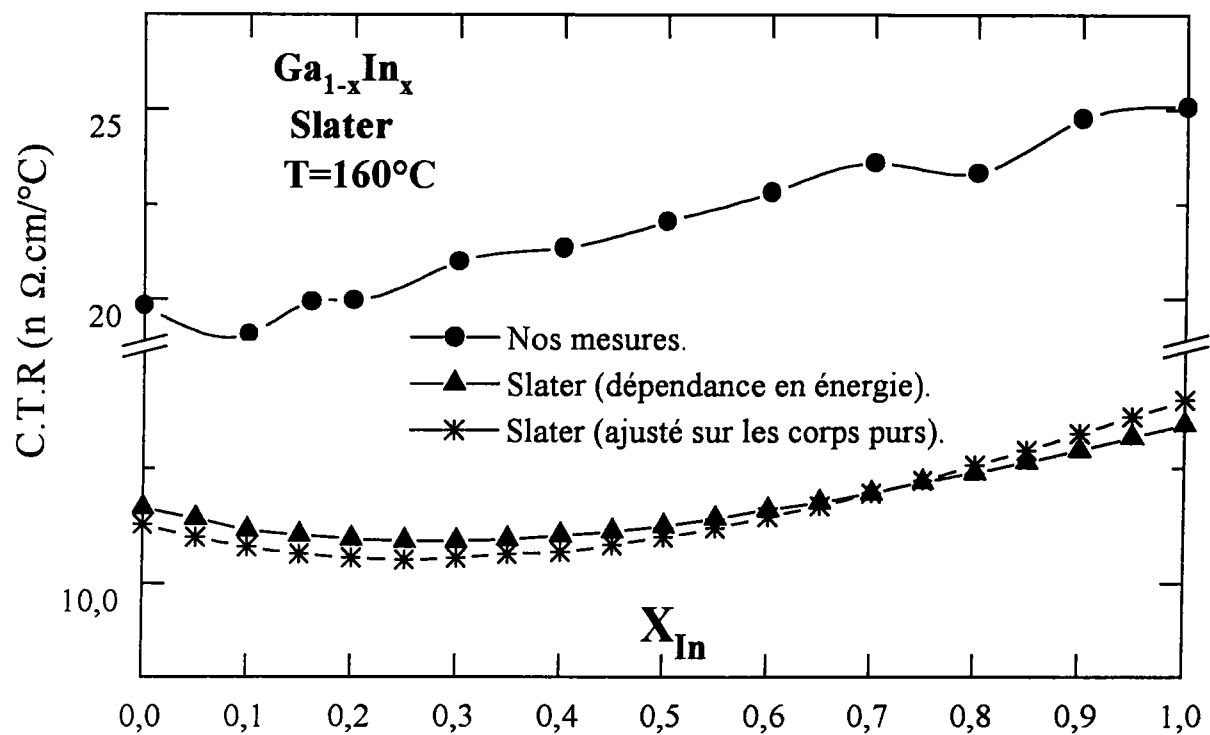


Figure 4.13a : Coefficient de température des alliages Ga-In (Slater).

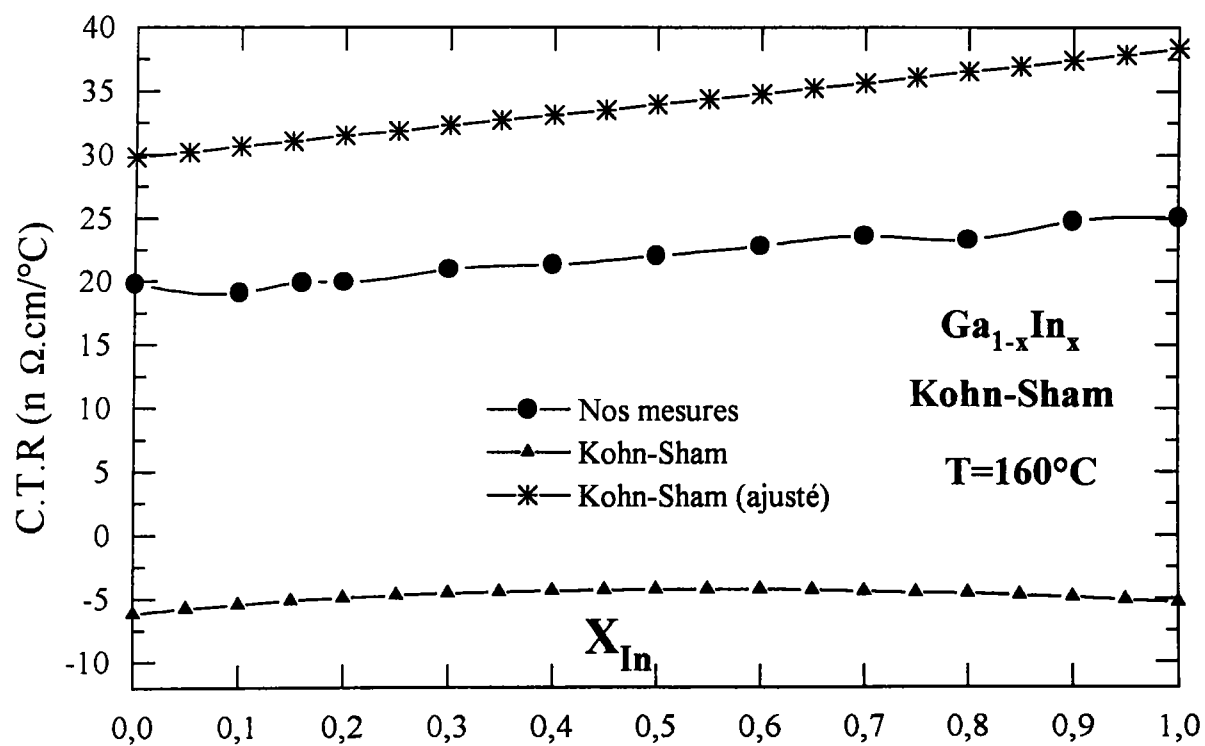


Figure 4.13b : Coefficient de température des alliages Ga-In (Kohn-Sham).

4.4.4 Diagramme de phases "métastable" GaII-In

Delcroix et *al.* [95] ont établi le diagramme de phase Ga-In grâce à des mesures d'analyse thermique. Les résultats obtenus sont groupés sur le diagramme présenté sur la figure (4.14).

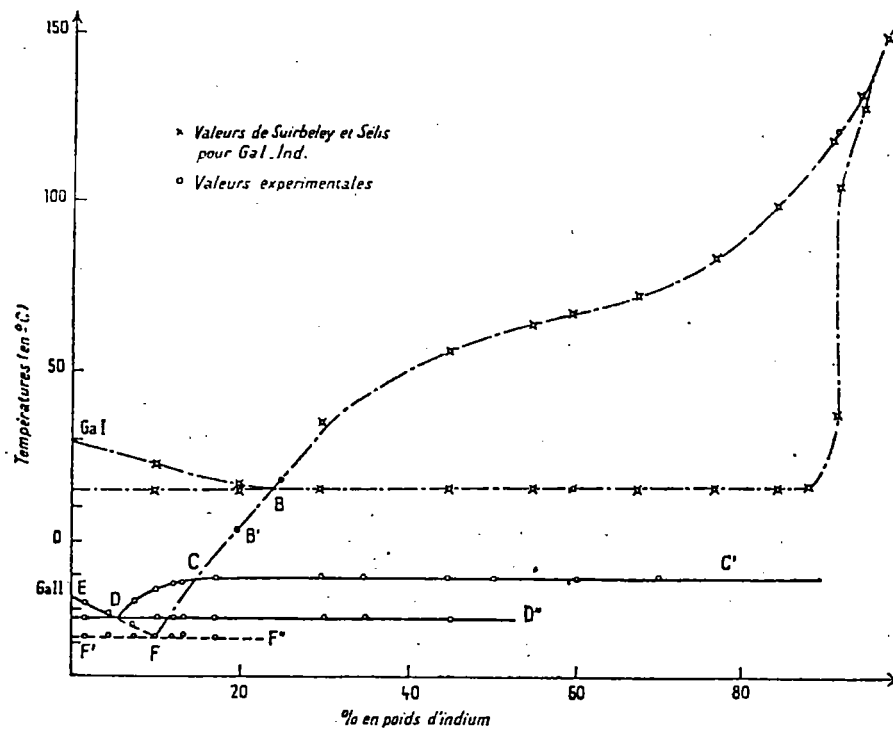


Figure 4.14 : diagramme de phase métastable GaII-In.

Nous constatons en premier lieu que la gallium II et l'indium forment un eutectique qui fond à $-28,3 \pm 0,2$ °C pour une composition en poids voisine de 10 % (6,32 % at. d'indium : point figuratif F). La branche BF est le liquidus plongé dans le domaine de la surfusion et correspond à l'équilibre indium-liquide. D'ailleurs, Deny et *al.* [96] avaient mentionné que le liquidus présente une ligne d'équilibre métastable BB'.

Il se forme aussi un autre eutectique entre le gallium II et un composé Y (de composition très proche de celle du Ga_3In_2) à point de fusion incongruent : cet eutectique

se situe à 5,6 % en poids d'indium (3,47 % at.) à la température $T = -23,2 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ (point représentatif D). Le liquidus DC correspond à l'équilibre entre le liquide et le composé Y . En refroidissant les alliages dont le teneur en poids est supérieure à 14 % en poids d'indium (8,99 % at.), ils ont observé [95] sur les courbes de refroidissement un premier palier à $-10,1 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ qui indique l'apparition du composé Y (droite CC'), et un second palier, à $-23,2 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, qui montre la formation de l'eutectique GaII-composé Y (droite DD'). Par refroidissement des alliages de teneur en poids d'indium inférieure à 20 % (13,18 % at.), ils obtiennent l'un ou l'autre de ces eutectiques. Il existe des cas où la solidification s'effectue à $-28,3 \text{ }^\circ\text{C}$ puis brusquement, la température remonte et se fixe à celle de l'autre palier eutectique ($-23,2 \text{ }^\circ\text{C}$). Dans ce dernier cas l'équilibre se transforme spontanément en un nouvel état d'équilibre : GaII-Composé Y -liquide.

4.4.5 Résultats expérimentaux

Les mesures de résistivité électrique des alliages Ga-In (au dessous du liquidus stable) ont été réalisées dans des cellules de "solidification" en quartz décrites auparavant. La résistivité du mélange eutectique (16,5 % at. d'indium) a été mesurée pour la première fois par Lo et *al.* [79], puis par Suzuki et *al.* [80] dans des cellules en teflon. La présence d'un état surfondu se manifeste par un changement de pente de la résistivité en fonction de la température à partir de la température d'équilibre stable ($T=15,7 \text{ }^\circ\text{C}$). Le résultat fourni par la figure (4.15), montre que nos valeurs sont supérieures de 4 % à celles de Suzuki et *al.* et de 15 % à celles de Lo et *al.* Nous pensons que notre mesure est plus exacte car notre dispositif a été étalonné (constante de cellule) et permet une bonne homogénéisation de l'alliage par brassage et d'atteindre des températures plus élevées favorisant également l'homogénéité des alliages.

Pour étendre l'étude des alliages surfondus au dessous du liquidus stable GaI-In, nous avons effectué des mesures de résistivité d'une série d'alliages (3,47 ; 6,32 ; 8,99 et 13,18 % at. d'indium) (figure 4.16). A notre connaissance, aucune mesure de

résistivité électrique de ces alliages n'a été faite à ce jour.

Delcroix et *al.* indiquent que la grande instabilité de ces alliages au dessous de la ligne d'équilibre stable ne leur a pas permis d'en faire une étude aux rayons X contrairement au gallium. En ce qui nous concerne, nous avons réussi à déterminer la résistivité de ces alliages avec des expériences sensiblement plus courtes que pour les rayons X.

Pour le gallium pur, la courbe de résistivité électrique montre une décroissance linéaire avec la température et ne présente pas de discontinuité de résistivité tant que l'on est à l'état métallique. L'aggrégation des atomes à l'intérieur d'un germe à l'initiation du processus de cristallisation dépend fortement de la température. Elle survient brusquement à la température de nucléation hétérogène.

Pour certaines compositions ($x=16,5$ % par exemple), la résistivité ne varie pas brutalement à $15,7$ °C. Ceci correspond au fait que la température du liquide métastable étant atteinte, la composition se modifie progressivement en suivant la courbe du liquidus métastable. Le liquide s'enrichit en gallium puis se solidifie, ce qui se traduit par une augmentation brutale de la résistivité.

Pour le système Cd-Sb qui manifeste une phase solide métastable Fisher et *al.* [97] ont reporté que dans les alliages surfondus, les énergies d'activation en dessous du liquidus stable sont supérieures à celles en dessus du liquidus stable. Miller et *al.* [98], ont également observé un doublement des énergies d'activation pour la conductivité électrique dans le système d'alliage Cd-Sb surfondu. En effet, suivant l'énergie d'activation associée au transfert de matière par diffusion dans le liquide, on se trouve en présence d'un cas intermédiaire entre les deux extrêmes suivants :

i) Dans un liquide où la diffusion est rapide et peu activée thermiquement, le maximum de la vitesse de germination I (Annexe 1) est si marqué qu'on se trouve en pratique dans une situation analogue à celle de la condensation d'une vapeur : la germination se manifeste comme un phénomène brutal, discontinu.

ii) Au contraire, dans le cas d'un liquide où la diffusion est lente et fortement aidée par l'agitation thermique, la germination se manifeste comme un phénomène modéré sur lequel il est possible de jouer de façon continue par l'intermédiaire de la

température.

Ainsi la principale différence de ces deux situations est le mode d'agglutination des atomes et l'importance de la chaleur d'activation associée au transfert de matière par diffusion dans les liquides. Etant donné leur importance essentielle dans de nombreux processus métallurgiques (nucléation et croissance au cours de la solidification d'alliages, homogénéisation et ségrégation, etc.) il est de première importance de connaître les mécanismes de diffusion dans tels métaux et alliages liquides.

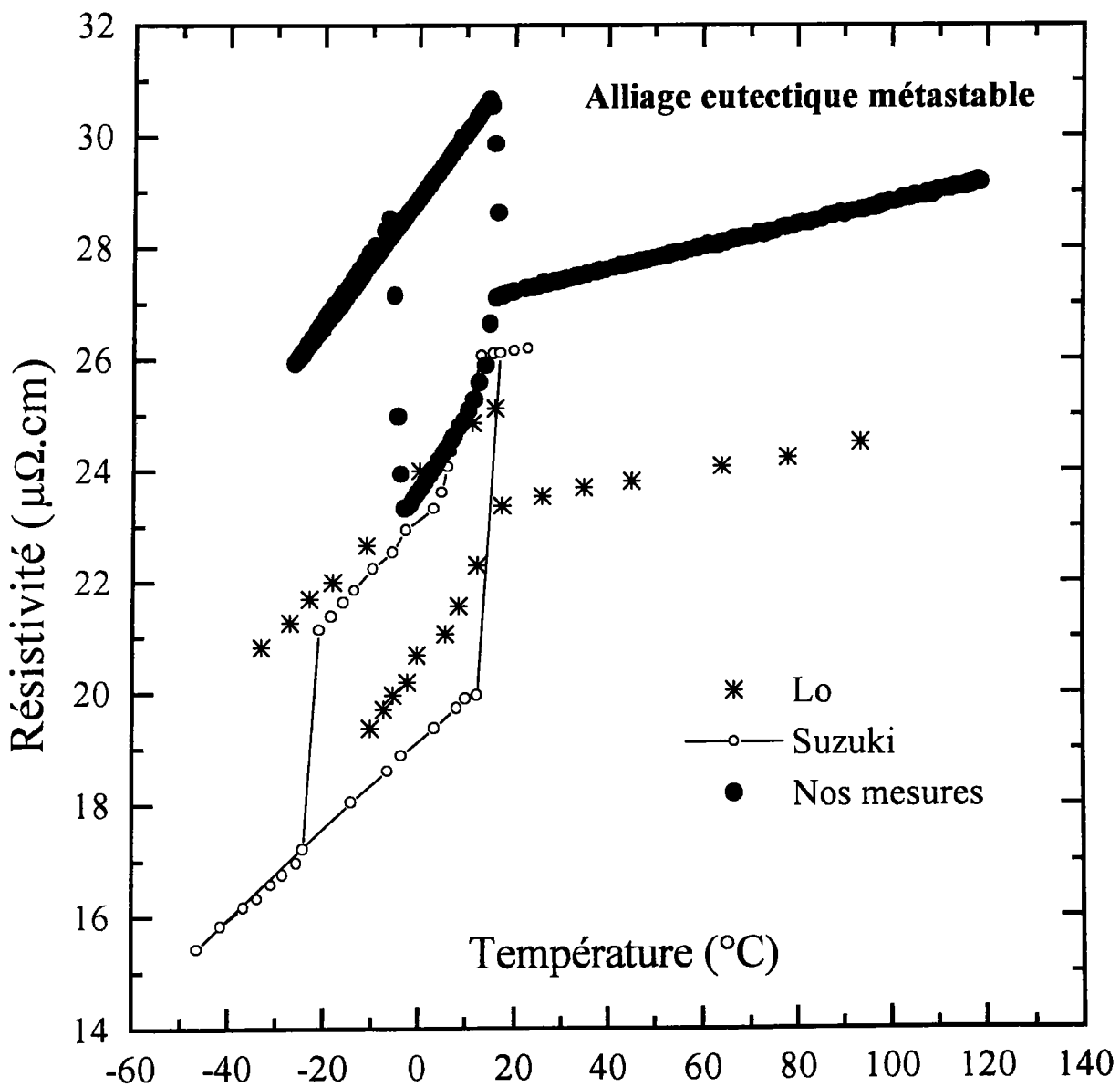


Figure 4.15 : Résistivité électrique de l'alliage eutectique.

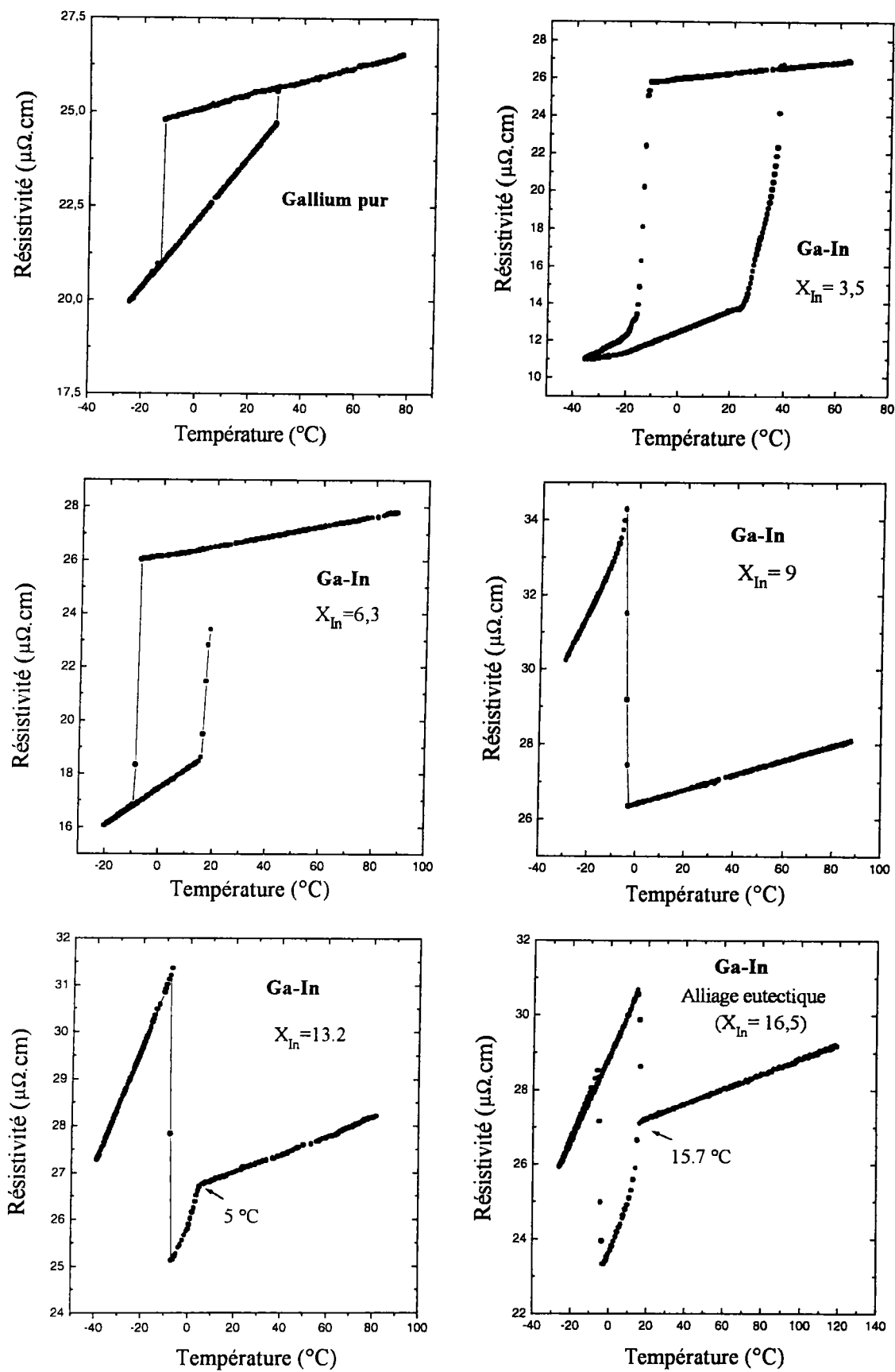


Figure 4.16 : Résistivité électrique des alliages métastables $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x$.

4.5 La résistivité de l'alliage Gallium-Etain

4.5.1 Diagramme de phases "stable" GaI-Sn

Le diagramme de phases GaI-Sn [63] est un diagramme très simple dont l'eutectique est déplacé du côté du gallium (figure 4.17). Les données de la littérature concernant le diagramme d'alliages Ga-Sn ne sont pas concordantes. D'après [99], l'eutectique se forme à 20 °C et contient 4,8 % at. d'étain. Kroll [100] trouve que l'eutectique avec l'étain se produit à 15 °C et contient 7 % at. d'étain.

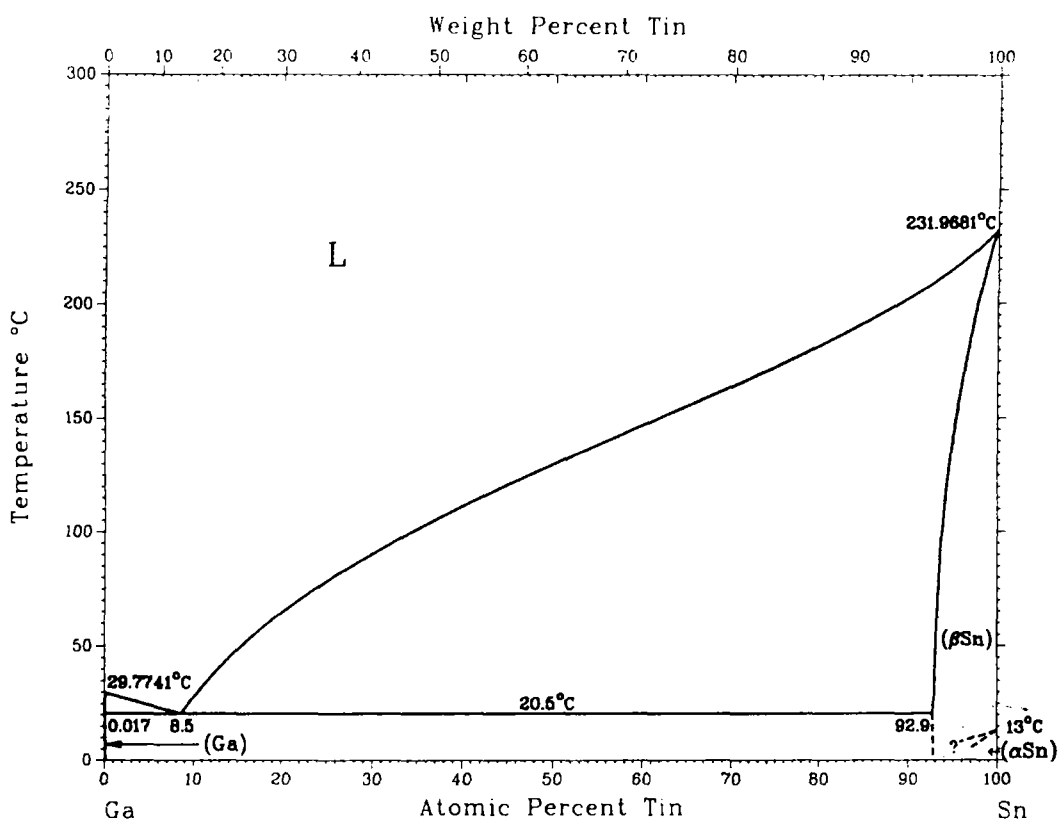


Figure 4.17 : diagramme de phase stable Ga-Sn.

4.5.2 Résultats expérimentaux

La résistivité électrique des alliages Ga-Sn a été mesurée en utilisant des cellules classiques. Nos valeurs expérimentales en fonction de la température sont représentées

sur la figure (4.18). Ces valeurs sont ajustées par des polynômes du second ordre dont les coefficients sont donnés dans le tableau 4.4.

X_{Sn}	a_0 ($\mu\Omega.cm$)	$a_1.10^2$ ($\mu\Omega.cm/^\circ C$)	$a_2.10^6$ ($\mu\Omega.cm/^\circ C^2$)
0	25.183	2.015	-1.566
0.10	27.092	2.186	-2.106
0.20	28.948	2.264	-1.794
0.30	30.828	2.340	-1.690
0.40	32.792	2.370	-1.237
0.50	34.148	2.521	-1.880
0.60	35.308	2.627	-2.371
0.70	36.998	2.626	-1.690
0.80	37.985	2.820	-2.821
0.90	39.680	2.733	-1.719
1.00	40.171	2.967	-2.830

Tableau 4.4 : Coefficients des polynômes ajustant la résistivité expérimentale :

$$\rho = a_0 + a_1 T_c + a_2 T_c^2.$$

Les alliages Ga-Sn ont été peu relativement étudiés à l'état liquide. Deux équipes se sont intéressées aux propriétés électriques.

- Dumchak et *al.* [89] (1966) ont mesuré la résistivité électrique jusqu'à une concentration de $X_{Sn} \simeq 56$ % at. d'étain.

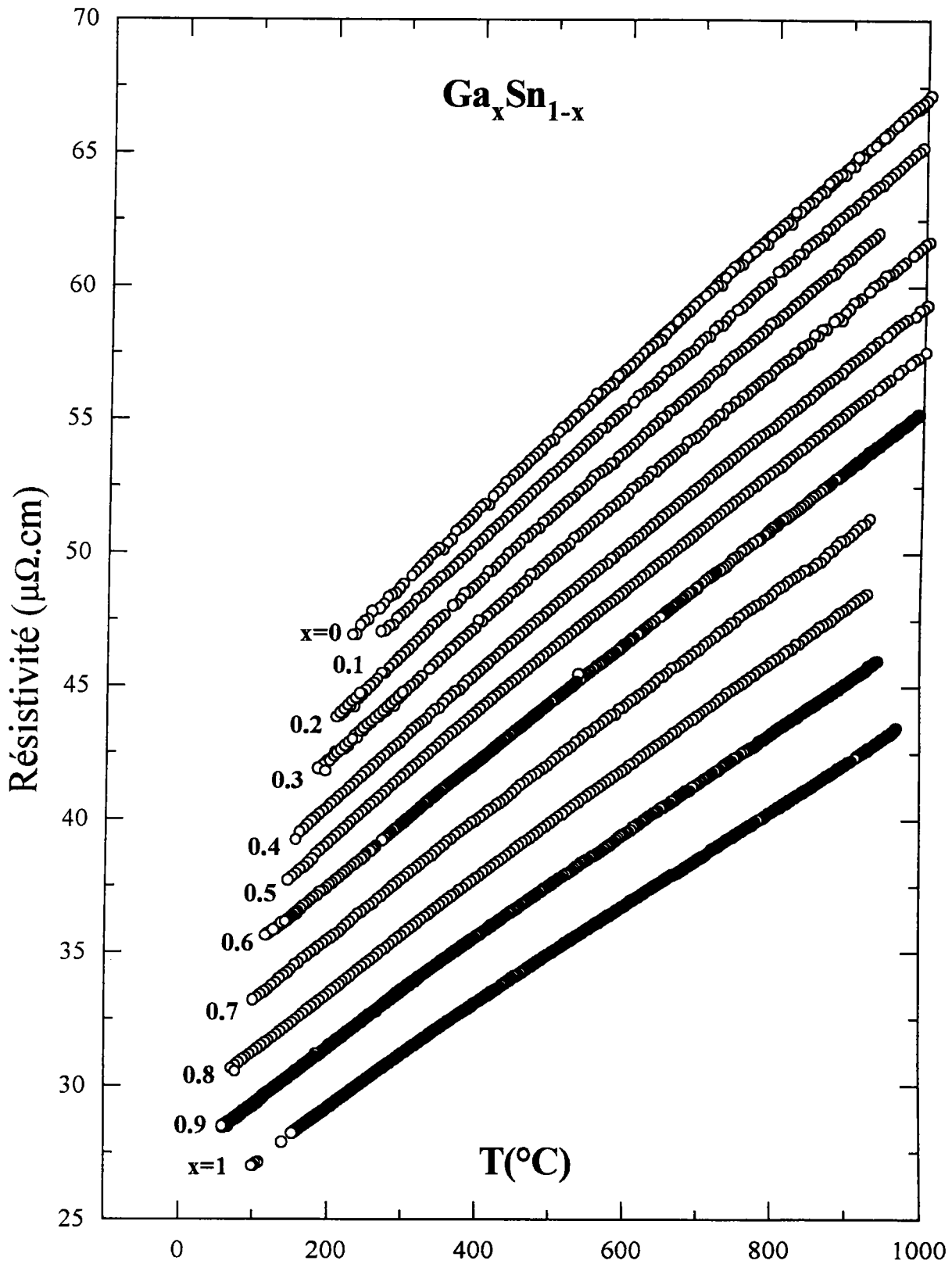


Figure 4.18 : Résistivité de l'alliage Ga-Sn en fonction de la température.

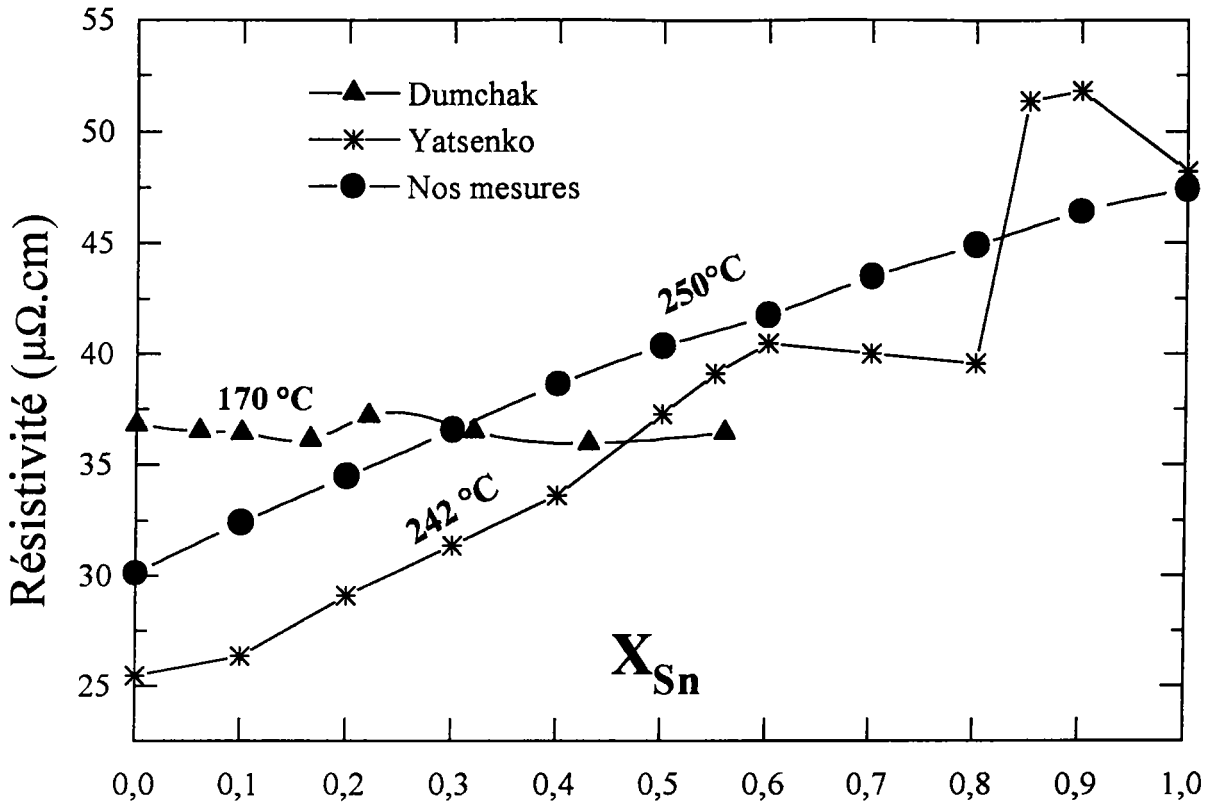


Figure 4.19 : Résistivité électrique expérimentale des alliages Ga-Sn.

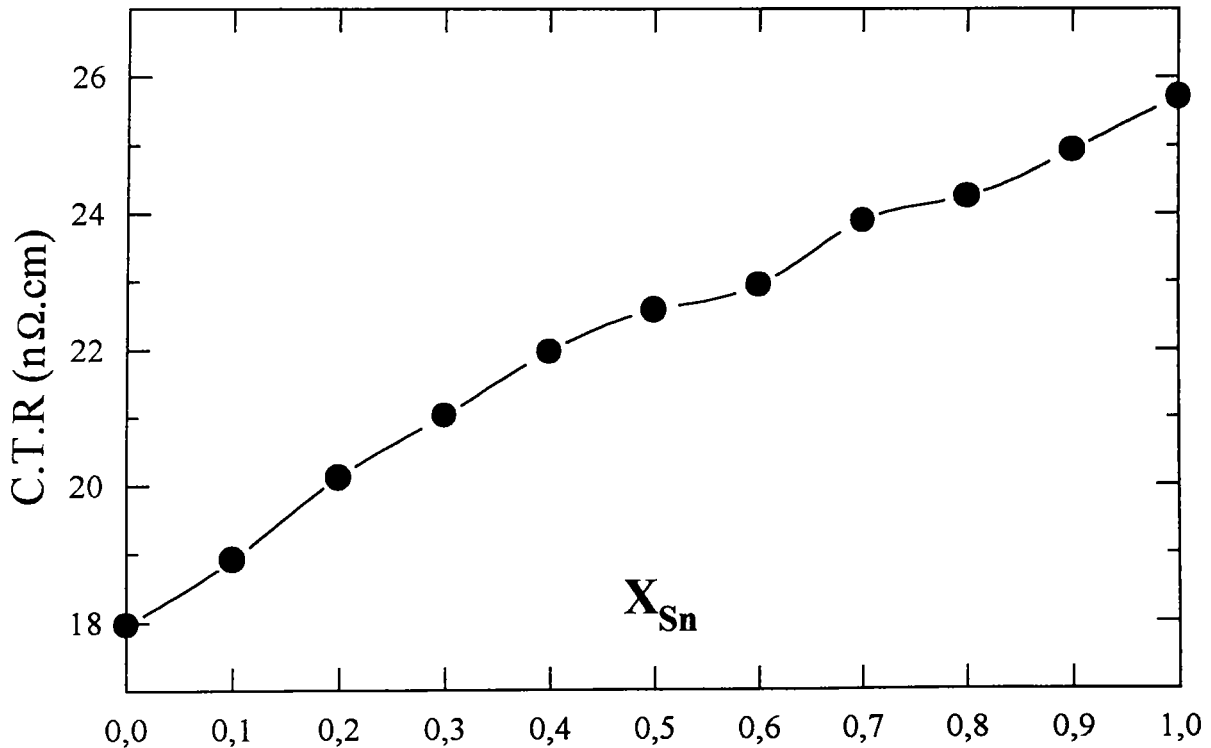


Figure 4.20 : Coefficient de température de la résistivité en fonction de la concentration.

- Yatsenko et *al.* [90] (1969) sur l'ensemble du diagramme de phase.

Nous avons reporté sur la figure (4.19) la résistivité électrique des alliages $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x$ en fonction de la concentration. Les valeurs reprises des courbes de Dumchak [89] et Yatsenko [89] y sont également représentées. Il apparaît que leurs valeurs de résistivité sont relativement éloignées des nôtres compte tenu de la précision que l'on peut obtenir avec ce type de mesures. Notre résistivité expérimentale et son coefficient de température (C.T.R.) (figure 4.20) varient de façon continues que celles de Yatsenko et *al.* qui présentent beaucoup de fluctuations. Des différences importantes apparaissent entre 60 et 100 % at. d'étain.

4.5.3 Comparaison et discussions

Dans nos calculs, nous avons utilisé les mêmes prescriptions que pour le système précédent (Ga-In).

Nous avons représenté sur la figure 4.21 la résistivité expérimentale de l'alliage ainsi que différents calculs effectués à 250 °C. La résistivité varie de manière quasilineaire avec la composition et présente une faible convexité. Les calculs effectués avec le potentiel S.M.P. présentent une courbe très convexe avec un maximum de $44 \mu\Omega.cm$ à 60 % at. d'étain. La dépendance en concentration du calcul de Slater est pratiquement linéaire avec un décalage de $1 \mu\Omega.cm$ pour le gallium et de $8 \mu\Omega.cm$ pour l'étain. Avec l'échange de Kohn-Sham, la résistivité présente un maximum de $37 \mu\Omega.cm$ à 40 % at. d'étain. Pour le gallium pur la résistivité est de $1 \mu\Omega.cm$ inférieure à l'expérience, par contre pour l'étain pur elle est inférieure de $13 \mu\Omega.cm$. Avec les deux approches (Slater et Kohn-Sham), nous avons ajusté l'énergie de Fermi de manière à obtenir la résistivité expérimentale. Avec Slater E_f passe de 0,71 à 0,76 *Ryd* pour l'étain, de 0,84 à 0,87 *Ryd* pour le gallium. Avec Kohn-Sham les valeurs sont respectivement 0,77 et 0,65 *Ryd* pour Sn, 0,58 et 0,34 *Ryd* pour Ga. Cette dernière valeur correspond

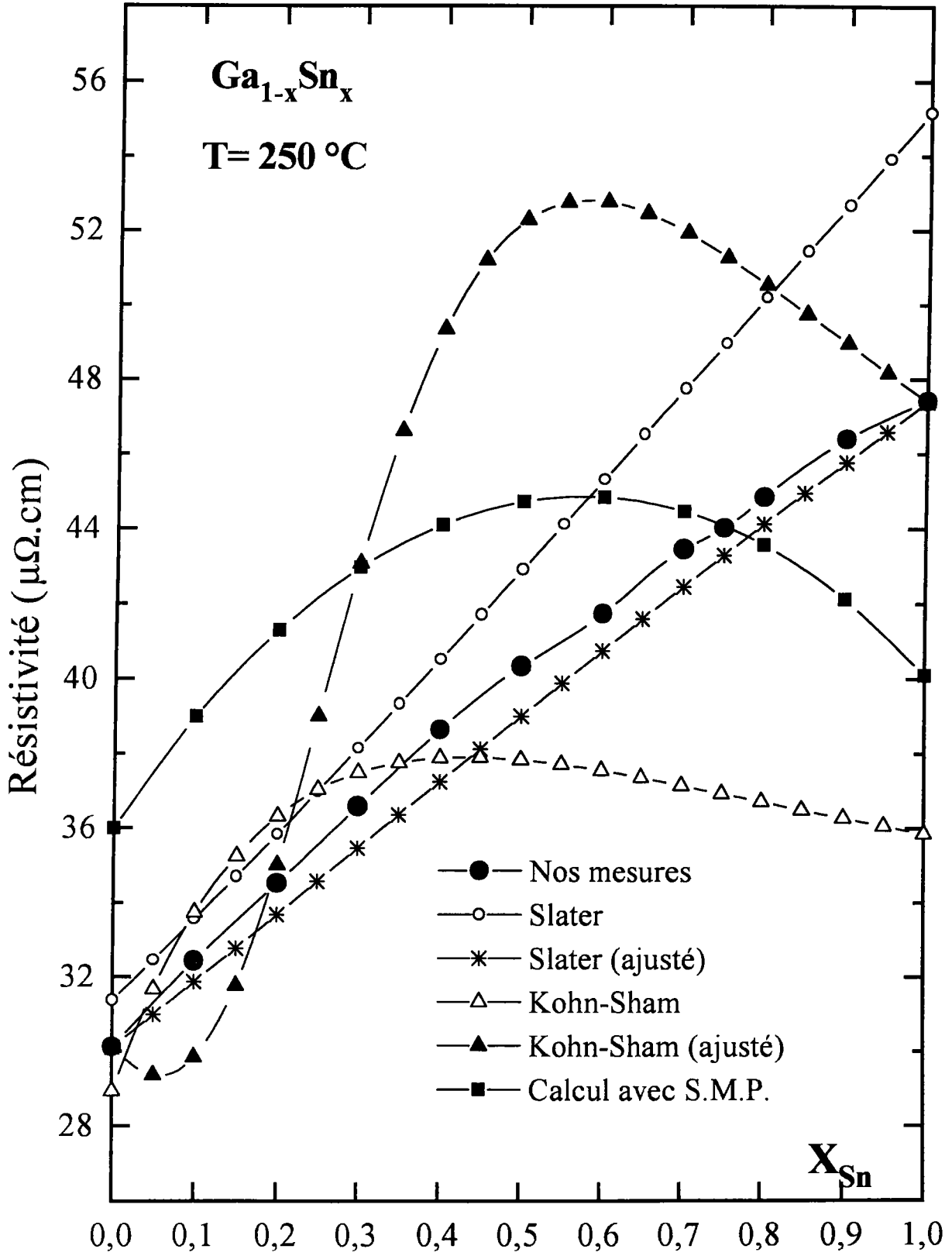


Figure 4.21 : Résistivité des alliages **Ga-Sn** en fonction de la concentration, expérience et théorie.

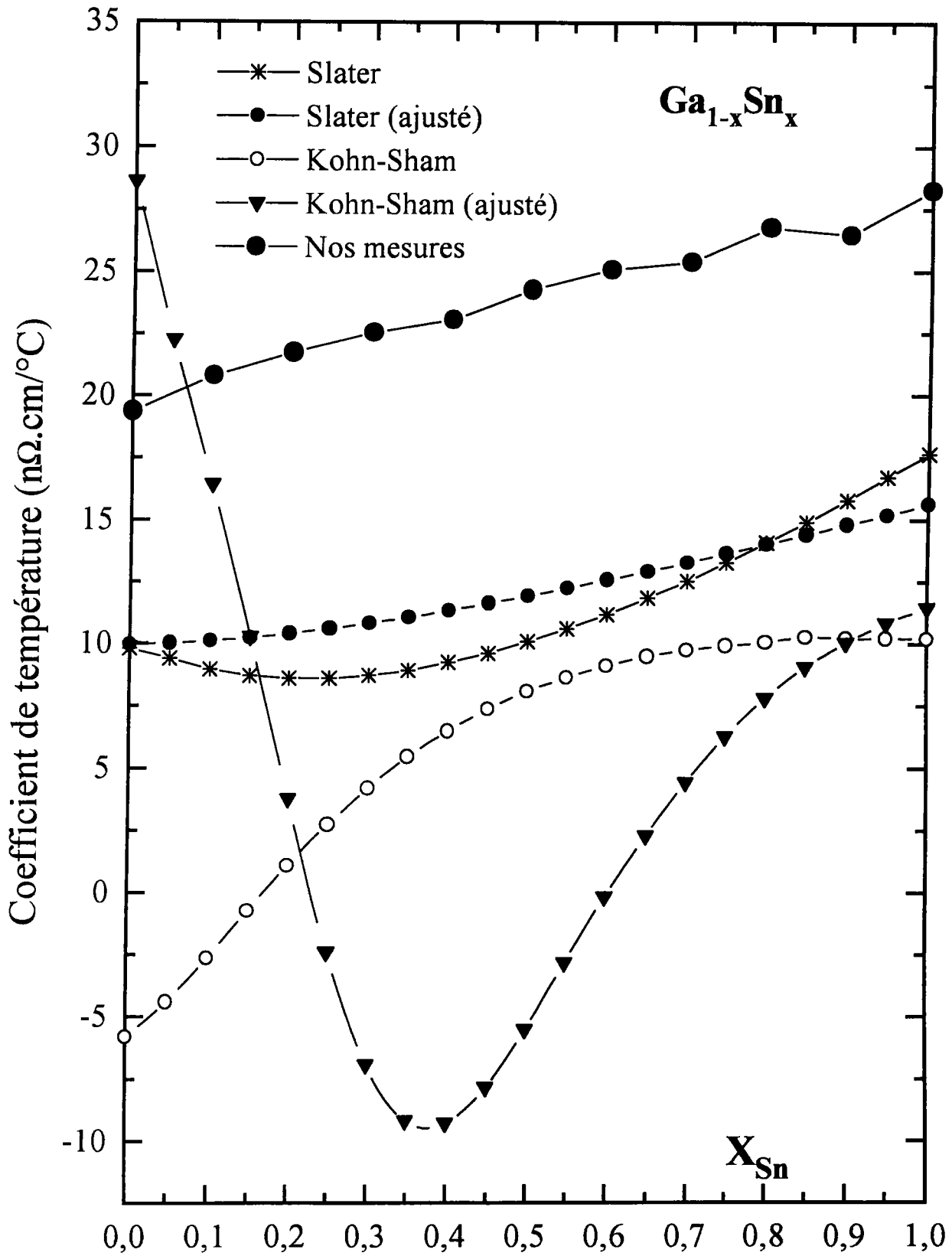


Figure 4.22 : Coefficient de température de la résistivité des alliages Ga-Sn, expérience et théorie.

à une modification trop importante de l'énergie de Fermi qui ne nous semble pas réaliste. L'approche de Slater avec des énergies de Fermi ajustées est très proche de la courbe expérimentale sur l'ensemble du diagramme de phase. La courbe de Kohn-Sham par contre présente une forme en S qui ne correspond pas à l'expérience. Nous avons représenté sur la figure 4.22 les coefficients de température de la résistivité. Le coefficient de température varie d'une manière quasilineaire avec la température entre $19 \text{ n}\Omega.\text{cm}/^\circ\text{C}$ pour le gallium pur et $28 \text{ n}\Omega.\text{cm}/^\circ\text{C}$ pour l'étain. Le résultat obtenu avec l'échange de Slater est quasiment parallèle à la courbe expérimentale mais décalé de $10 \text{ n}\Omega.\text{cm}/^\circ\text{C}$. Avec l'échange de Kohn-Sham, la courbe est convexe et est décalée de 15 à $25 \text{ n}\Omega.\text{cm}/^\circ\text{C}$. Elle prend même des valeurs négatives pour le gallium pur expliquée par la "valence effective" de 2,02 obtenue dans ce cas. L'ajustage de l'énergie de Fermi ne modifie presque pas le coefficient de température dans le cas de l'échange de Slater. Par contre avec l'échange de Kohn-Sham ajusté le coefficient de température est positif pour les deux corps purs et négatif pour l'alliage avec un minimum à 40 % at. d'étain. Ceci n'explique pas la valence effective du gallium, qui lorsque l'énergie de Fermi est ajustée, correspond à une valence de 0,92. Il est clair de cette discussion que la contribution d'échange de Kohn-Sham ne peut pas expliquer le comportement de cet alliage. Par contre l'échange de Slater permet d'obtenir des résultats raisonnablement satisfaisants.

4.5.4 Discussion plus approfondie du coefficient de température

La discussion qui précède est basée sur l'approche classique de la dépendance en température de la résistivité. Son expression est :

$$\rho \propto \frac{\Omega_0}{k_F^6} \int_0^{2k_f} a(q) [t(q, E_f)]^2 q^3 dq$$

Les différentes fonctions sont représentées sur la figure 1.2. Ainsi on peut dire que quand la température augmente :

- Ω_0 augmente.

- $k_f^3 \propto \frac{1}{\Omega_0}$ diminue.

Par conséquent le préfacteur de l'intégrale augmente avec la température.

- $a(q) \rightarrow 1$ lorsque le désordre (la température) augmente. Autrement dit la partie de la structure qui est en dessous de 1 augmente, tandis que celle qui est au dessus de 1 diminue. Cette contribution structurale est pondérée par un facteur q^3 . De ce fait la contribution structurale au coefficient de température est positive pour les monovalents, négative pour les divalents ou les alliages de valence moyenne proche de 1,8; positive pour les métaux (alliages) de valence supérieure ou égale à 3.
- La borne d'intégration $2k_f$ diminue.
- Le facteur de forme $t(q, E_f)$ est normé par $\frac{2}{3}E_f$ qui est inversement proportionnel à $\Omega_0^{2/3}$, le facteur de forme diminue avec la température. Ceci peut être schématisé par la figure 4.23.

La discussion qui précède est basée sur les variations complexes dont la liste à été indiquée ci-dessus. Néanmoins nous n'avons pas pris en compte le fait que lorsque la température varie, l'énergie de Fermi varie c'est à dire que les déphasages varient également avec la température. De plus pour être rigoureux il faut également reconstruire les potentiels de muffin-tin à la température considérée en prenant le coefficient de corrélation de paire expérimentale à la dite température.

Nous avons effectué ces calculs dans le cas du gallium et de l'étain. Nous présentons les résistivités en fonction de l'énergie à deux températures et pour les deux contributions d'échanges envisagées jusqu'à présent. Le cas du gallium est traité sur la figure 4.24, celui de l'étain sur la figure 4.25. Les courbes sont décalées de façon importante mais l'énergie de Fermi est corrélée au déplacement. Dans le cas du gallium à 250 °C avec l'échange de Slater une énergie de Fermi de 0,8450 Ryd qui correspond à une résistivité de 31,37 $\mu\Omega.cm$. Tandis qu'à 700 °C les valeurs sont respectivement de

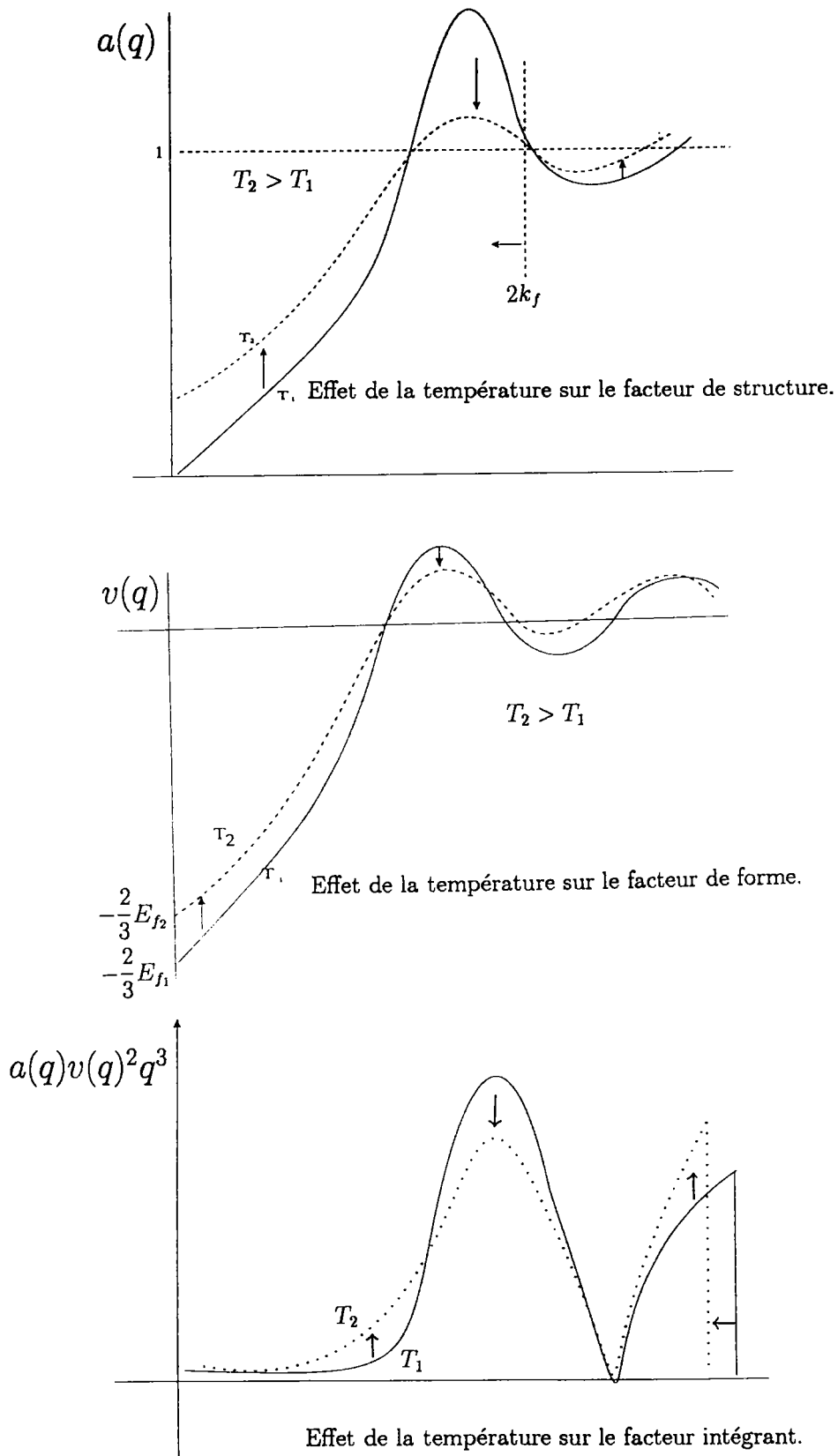


Figure 4.23 : Effet de la température sur les différentes fonctions intervenant dans le calcul de la résistivité.

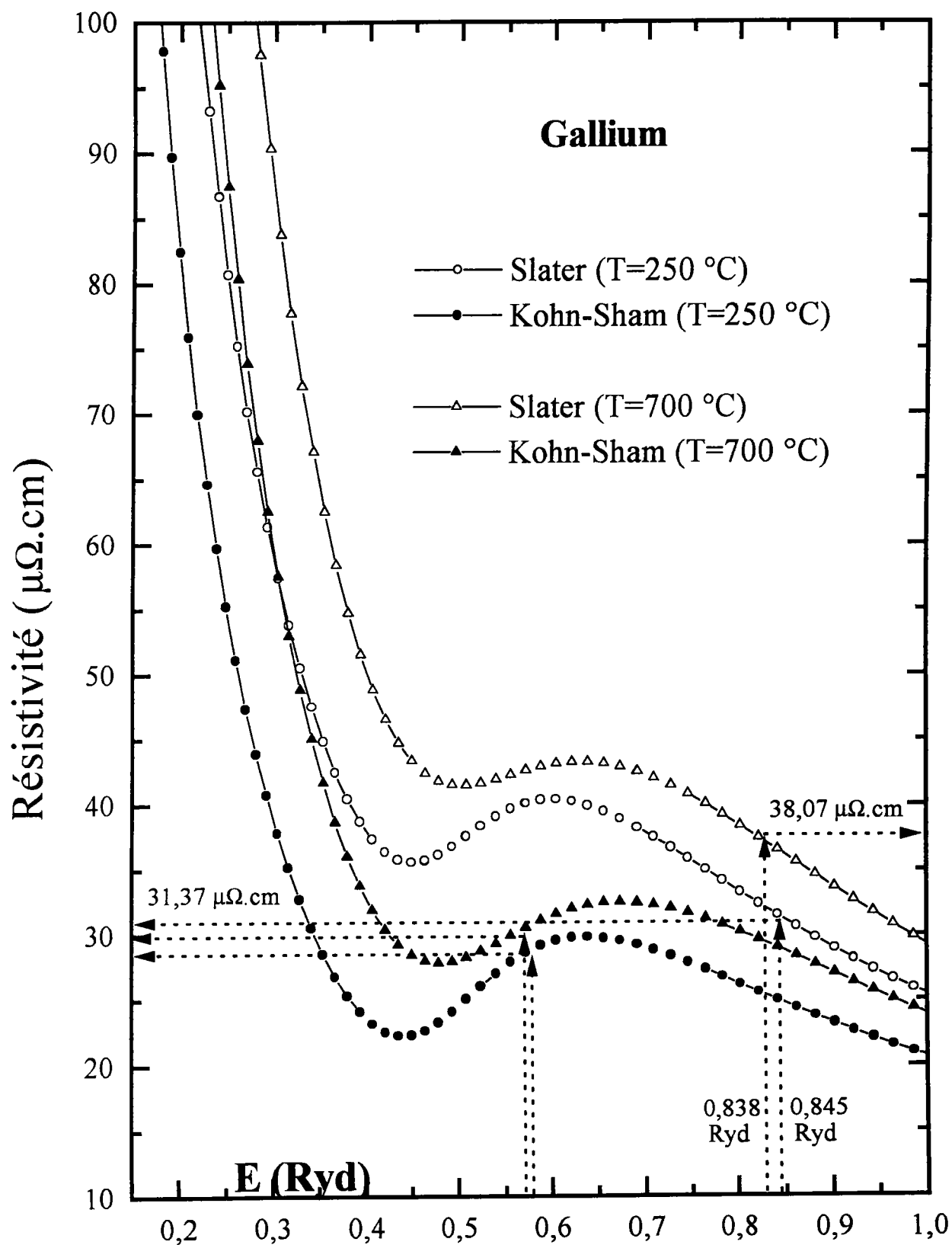


Figure 4.24 : Résistivité du gallium pur en fonction de l'énergie à deux températures et pour les deux échanges.

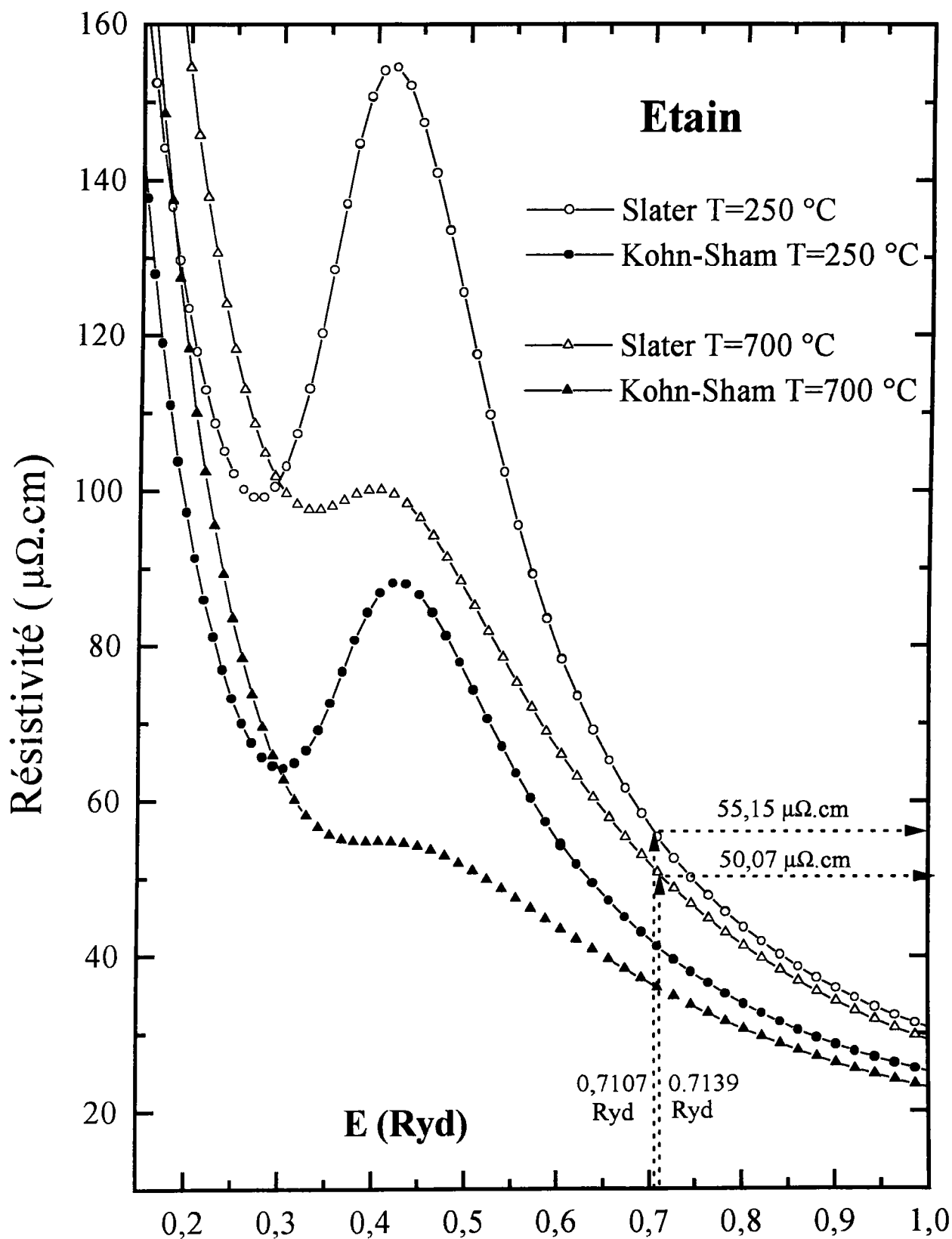


Figure 4.25 : Résistivité en fonction de l'énergie de l'étain pur à deux températures et avec les deux échanges.

0,8381 *Ryd* et de 38,07 $\mu\Omega.cm$. Le coefficient de température est par conséquent de 14,9 $n\Omega.cm/^{\circ}C$ à comparer à la valeur expérimentale de 18,7 $n\Omega.cm/^{\circ}C$ et à la valeur calculée sur la figure 4.22 de 10 $n\Omega.cm/^{\circ}C$. On constate qu'à première vue le traitement complet améliore de 50 % le coefficient de température expérimentale. Bien entendu avec Kohn-Sham, les résultats ne sont pas satisfaisants pour les raisons discutées dans la paragraphe précédent.

Nous avons représenté sur la figure 4.25 la résistivité de l'étain en fonction de l'énergie à deux températures. Les courbes sont très différentes, il apparaît notamment à 250 $^{\circ}C$ un maximum de résistivité vers 0,5 *Ryd*. Les résistivités calculées conduisent à 250 $^{\circ}C$ à une énergie de Fermi de 0,7107 *Ryd* et une résistivité de 55,15 $\mu\Omega.cm$. A 700 $^{\circ}C$ les valeurs sont respectivement de 0,7139 *Ryd* et 50,07 $\mu\Omega.cm$ soit un coefficient de température négatif de -11,3 $n\Omega.cm/^{\circ}C$, valeur ne correspondant pas l'expérience. Il est probable que dans ce cas de figure l'incertitude sur un (les deux) facteurs de corrélation de paire conduit à une erreur importante sur la résistivité.

En conclusion, la discussion du coefficient de température ne peut pas être faite si l'on ignore la dépendance en température du potentiel de muffin-tin et par conséquent des déphasages. Par contre une interprétation quantitative satisfaisante ne pourra être réalisée qu'à condition de disposer des fonctions de corrélation de paire déterminées avec une excellente précision.

4.5.5 Diagramme de phases "métastable" GaII-Sn

Delcroix et al [95] ont étudié le diagramme de phase du système Ga-Sn par analyse thermique et par mesure de résistivité électrique, ce qui leur a permis la construction du diagramme représenté sur la figure (4.26).

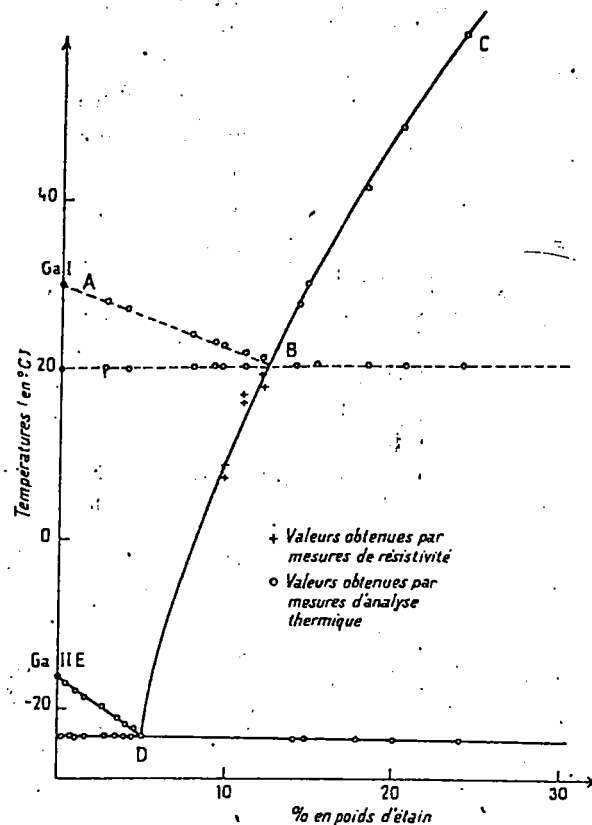


Figure 4.26 : diagramme de phase métastable stable Ga-Sn.

La branche AB correspond à l'équilibre gallium I-liquide et la branche BC à l'équilibre étain-liquide ; la partie BD est l'extrapolation de BC dans le domaine de surfusion. Sur les courbes d'analyse thermique, [95] ont constaté l'apparition d'un palier à $-23,3 \pm 0,3$ °C correspondant à la formation d'un eutectique entre GaII et l'étain (point D) contenant 5,3 % en poids d'étain (3,2 % at. d'étain). Les branches ED et DB constituent le liquidus du diagramme d'équilibre métastable GaII-Sn.

4.5.6 Résultats expérimentaux

Les points expérimentaux sur la ligne métastable BD ont été déterminés par mesures de résistivité électrique. A cet effet la masse liquide est refroidie jusqu'à solidification, par chauffage on remarque un brusque changement de pente pour une composition donnée indiquant la dissolution totale de l'étain.

De la même façon que le système $GaII-In$, nous avons mesuré la résistivité des alliages à faibles concentrations en étain (3,18 ; 6,12 et 7,94 % at. d'étain X_{Sn} , soit 5,3 ; 10 et 12,8 % en poids d'étain W_{Sn}) au dessous du liquidus stable. Nos mesures sont représentées sur la figure (4.27).

A la différence de l'alliage eutectique $Ga-In$, la précipitation au voisinage de l'équilibre eutectique est moins prononcée, du fait que l'eutectique $Ga-Sn$ est déplacé vers l'élément le plus fusible (Gallium).

Le tableau suivant contient les valeurs des points d'équilibre (déterminés par mesures électriques) permettant de construire la ligne métastable BD en comparaison avec nos mesures :

X_{Sn}	W_{Sn}	$T(^{\circ}C)$	$T(^{\circ}C)$ (nos mesures)
3,18	5,3	—	23,24
6,12	10	8,53	7,54
6,94	11,3	15,7	—
7,94	12,8	17,52	20,57

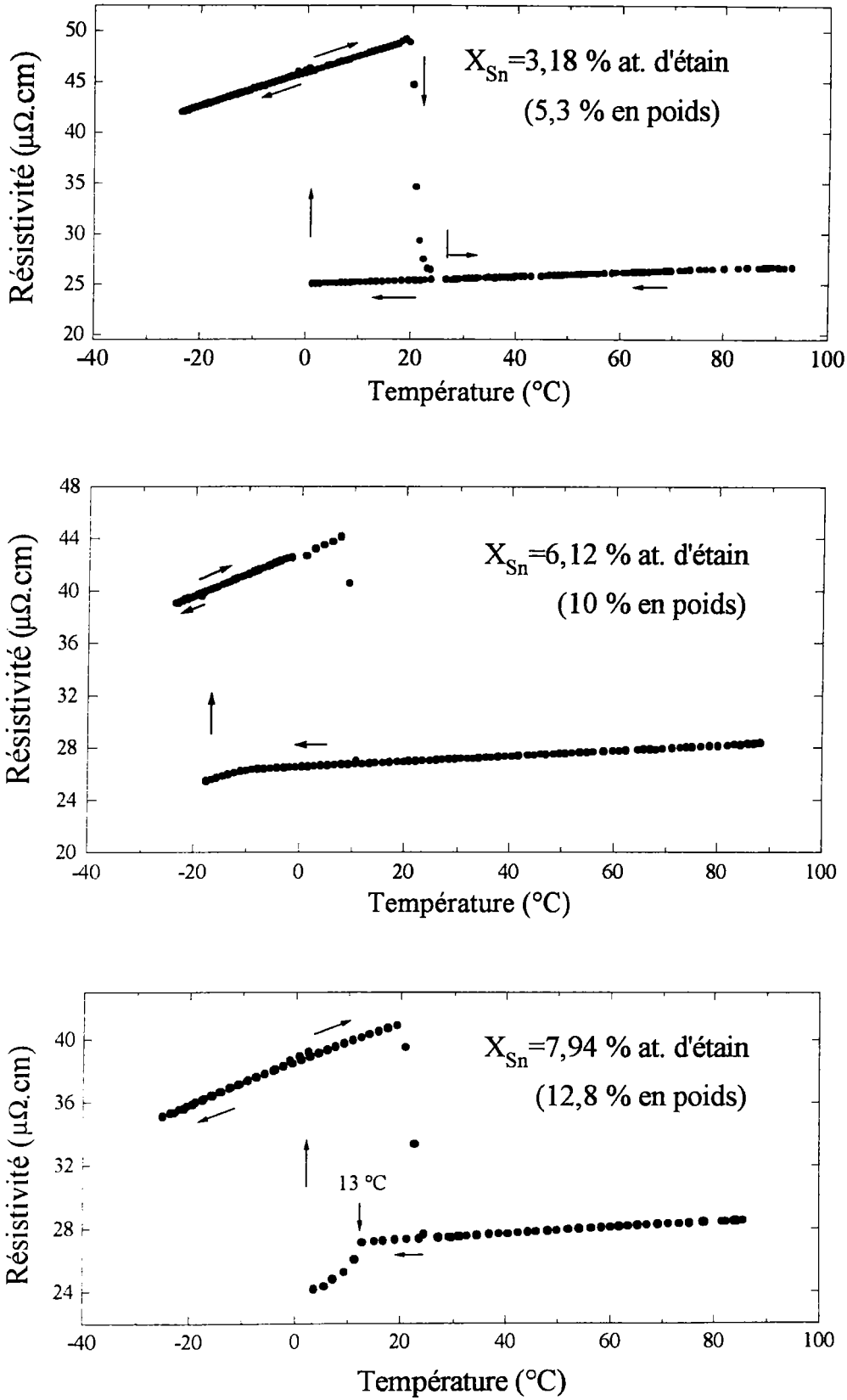


Figure 4.27 : Résistivité des alliages **Ga-Sn** en dessous de l'équilibre stable.

Chapitre 5

**La résistivité des alliages métalliques.
Cd-Ga et Ga-Hg.**

Chapitre 5

Systemes à démixture. Cadmium-Gallium et Gallium-Mercure

5.1 Introduction

Dans un alliage, l'environnement immédiat peut être imposé par la taille et le nombre des ions (ordre topologique) et par des interactions chimiques, attractives ou répulsives (ordre chimique).

Dans le cas d'alliages liquides où les interactions sont fortes entre atomes de natures différentes, l'effet d'ordre chimique peut devenir suffisamment important pour que l'on puisse parler de structure moléculaire au sein de l'alliage liquide (hétérocoordination). La formation d'agglomérats entre atomes de nature différente est d'autant plus probable que l'enthalpie de mélange de l'alliage liquide est d'autant plus négative. On peut obtenir une autre configuration où les atomes de type i s'entourent préférentiellement d'atomes de même type (homocoordination).

Lorsqu'un phénomène d'ordre est assez marqué, toutes les propriétés thermodynamiques et structurales mesurées montrent des déviations par rapport au comportement idéal. En particulier, les facteurs de structure partiels $S_{cc}(q)$ de Bathia-Thornton

[25] qui permettent d'avoir des informations sur les fluctuations de concentration des deux espèces révèlent l'ordre chimique.

5.2 Fluctuations de la concentration

Les facteurs de structure partiels de Bathia-Thornton $S_{cc}(q)$ sont d'une grande importance car ils nous permettent d'évaluer l'ordre chimique existant dans les alliages métalliques liquides binaires. $S_{cc}(q)$ possède les caractéristiques suivantes :

- i) $S_{cc}(q) = x_A x_B$ pour une distribution atomique aléatoire (solution idéale), où x_A et x_B sont respectivement les compositions des corps purs A et B.
- ii) Pour les systèmes ayant tendance à l'hétérocoordination, $S_{cc}(q)$ révèle la présence d'un creux prononcé aux petits angles et $S_{cc}(0) < x_A x_B$.
- iii) Pour les systèmes ayant tendance à la démixtion, $S_{cc}(0)$ croît fortement et diverge lorsqu'on atteint la spinodale qui correspond au point d'inflexion de l'enthalpie libre G_m de mélange, $S_{cc}(0) > x_A x_B$.

En effet, à la limite $q = 0$, les facteurs de structure partiels de Bathia-Thornton peuvent être exprimés en termes des différentes quantités thermodynamiques :

$$S_{cc}(0) = \langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{k_B T}{\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{T,P,N}}$$

5.3 La résistivité de l'alliage Gallium-Cadmium

Le système Gallium-Cadmium présente, comme le montre le diagramme de phase (figure 5.1) une lacune de miscibilité partielle [63] qui s'étend de 22,7 à 72,5 % at. de gallium. La température critique est de 295 °C (soit 13 °C du monotectique) et une concentration critique d'environ 50 % at. de gallium.

L'objectif de ce travail est d'examiner si les propriétés électroniques de cet alliage indiquent un comportement particulier dans la région de la lacune de miscibilité avant la séparation de phase.

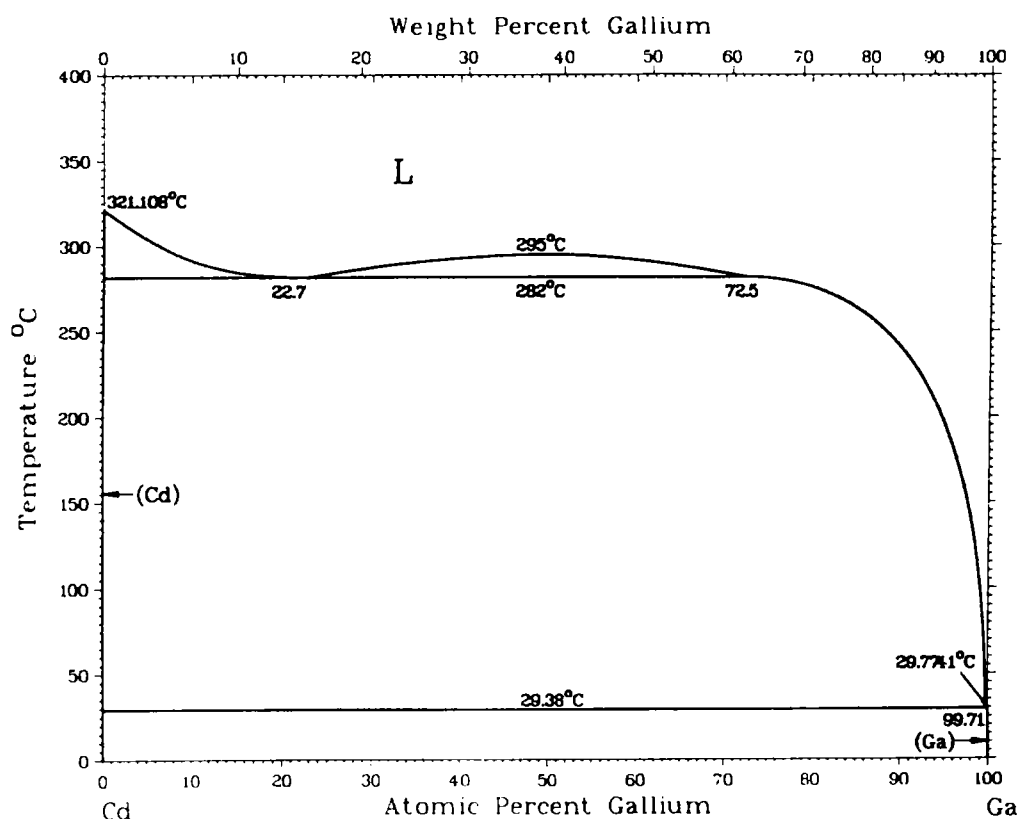


Figure 5.1 : diagramme de phases du système cadmium-gallium.

5.3.1 Résultats expérimentaux

La résistivité des alliages Cd-Ga a été mesurée entre le liquidus et 650 °C. Le cadmium possède une tension de vapeur élevée et une basse température de vaporisation. À l'état solide, le cadmium et le gallium sont insolubles. Après plusieurs manœuvres de vide-pression, l'homogénéité de l'alliage liquide est obtenue en le chauffant à 50 °C au-dessus de la température critique pendant plusieurs heures.

Sur la figure (5.2) sont représentés les résultats de la résistivité en fonction de la température pour l'ensemble des concentrations mesurées. Ces différentes courbes peuvent se mettre sous la forme de polynômes dont les coefficients, pour chaque concentration, sont donnés dans le tableau (5.1).

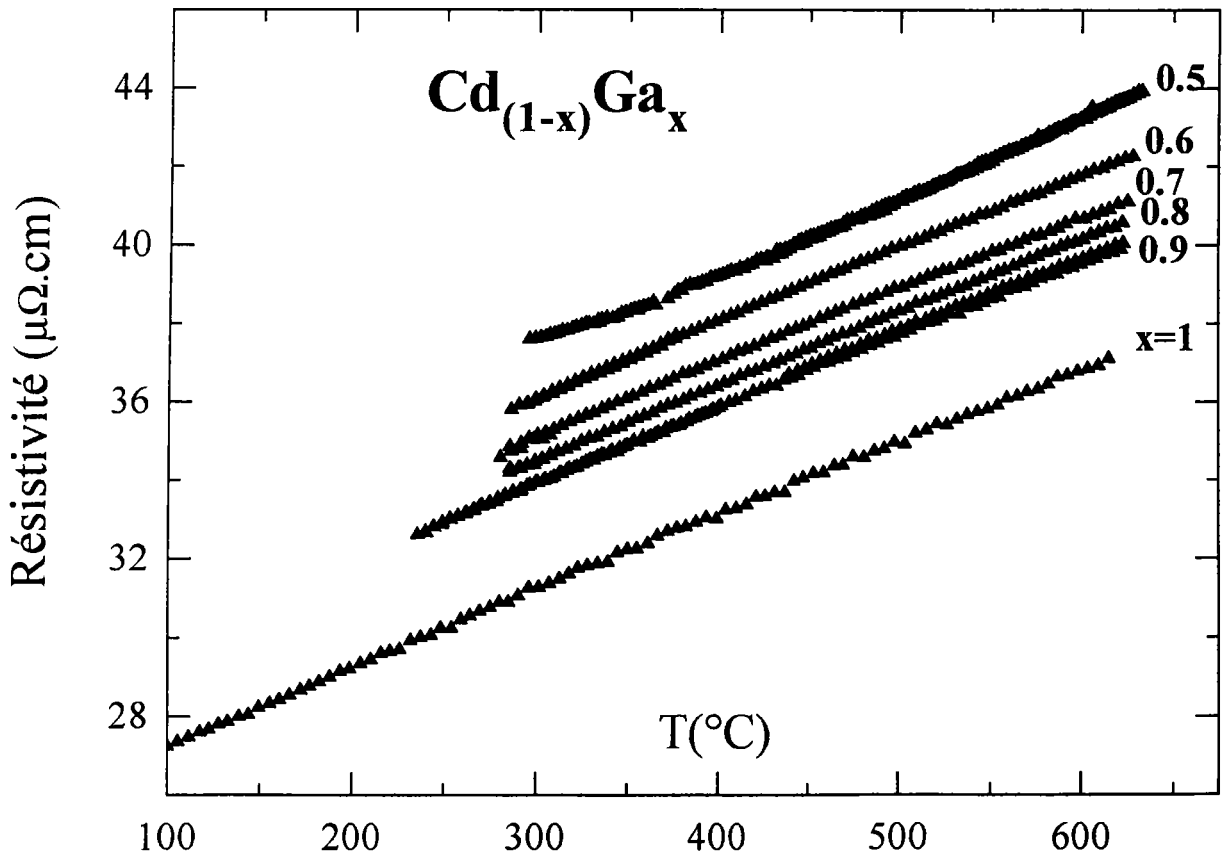
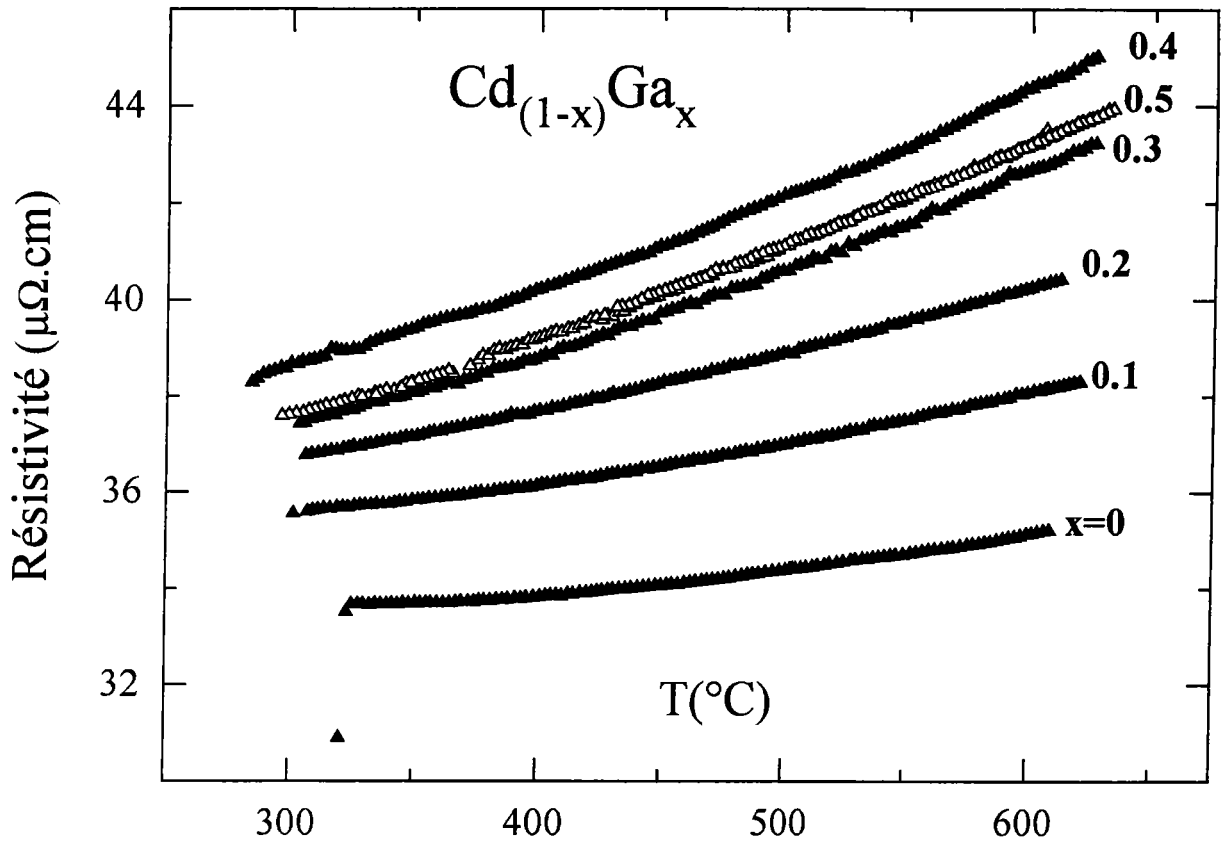


Figure 5.2 : Résistivité de l'alliage gallium-cadmium en fonction de la température.

X_{Ga}	a_0 ($\mu\Omega.cm$)	$a_1.10^2$ ($\mu\Omega.cm/^\circ C$)	$a_2.10^6$ ($\mu\Omega.cm/^\circ C^2$)	$a_3.10^8$ ($\mu\Omega.cm/^\circ C^3$)
0	36.989	-2.398	51.132	-2.730
0.1	36.378	-1.001	27.868	-1.082
0.2	35.955	-0.405	25.303	-1.099
0.3	36.554	-0.765	40.259	-1.745
0.4	35.218	0.877	6.395	0.729
0.5	36.022	-0.611	44.809	-2.436
0.6	29.449	2.357	-5.111	—
0.7	28.388	2.404	-5.996	—
0.8	28.382	2.096	-2.258	—
0.9	27.606	2.196	-3.305	—
1	25.111	2.122	-3.008	—

Tableau 5.1 : Coefficients des polynômes ajustant la résistivité expérimentale.

On peut remarquer qu'à partir de la concentration 50 % at. de cadmium, pour les alliages riches en cadmium, la dépendance en température de la résistivité s'écarte du comportement linéaire.

Malomedov et *al.* [101] ont mesuré la conductivité thermique et la résistivité électrique de 5 alliages du système Ga-Cd, seule la dépendance en température a été publiée. Une comparaison des résultats à $T=350^\circ C$ est montrée sur la figure (5.3), ainsi que le coefficient de température (C.T) correspondant (figure 5.4).

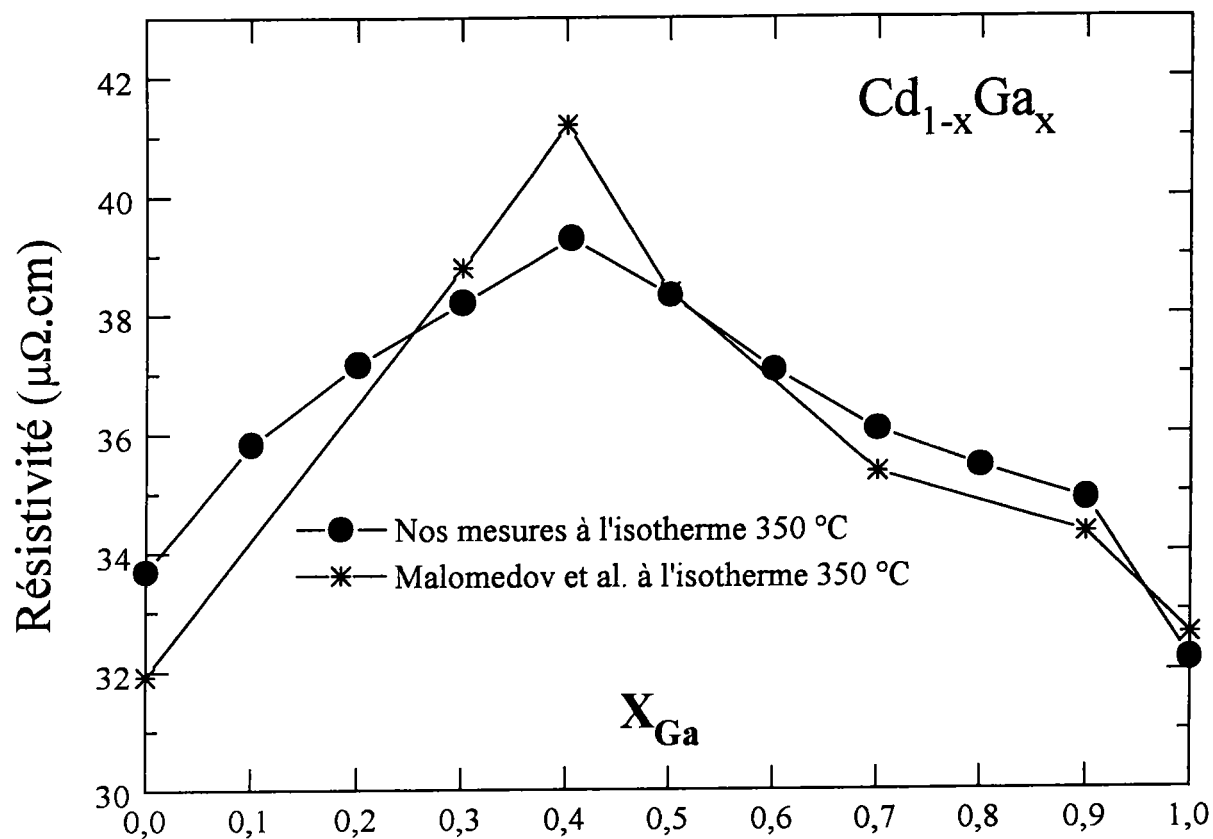


Figure 5.3 : Résistivité des alliages **Ga-Cd** en fonction de la concentration.

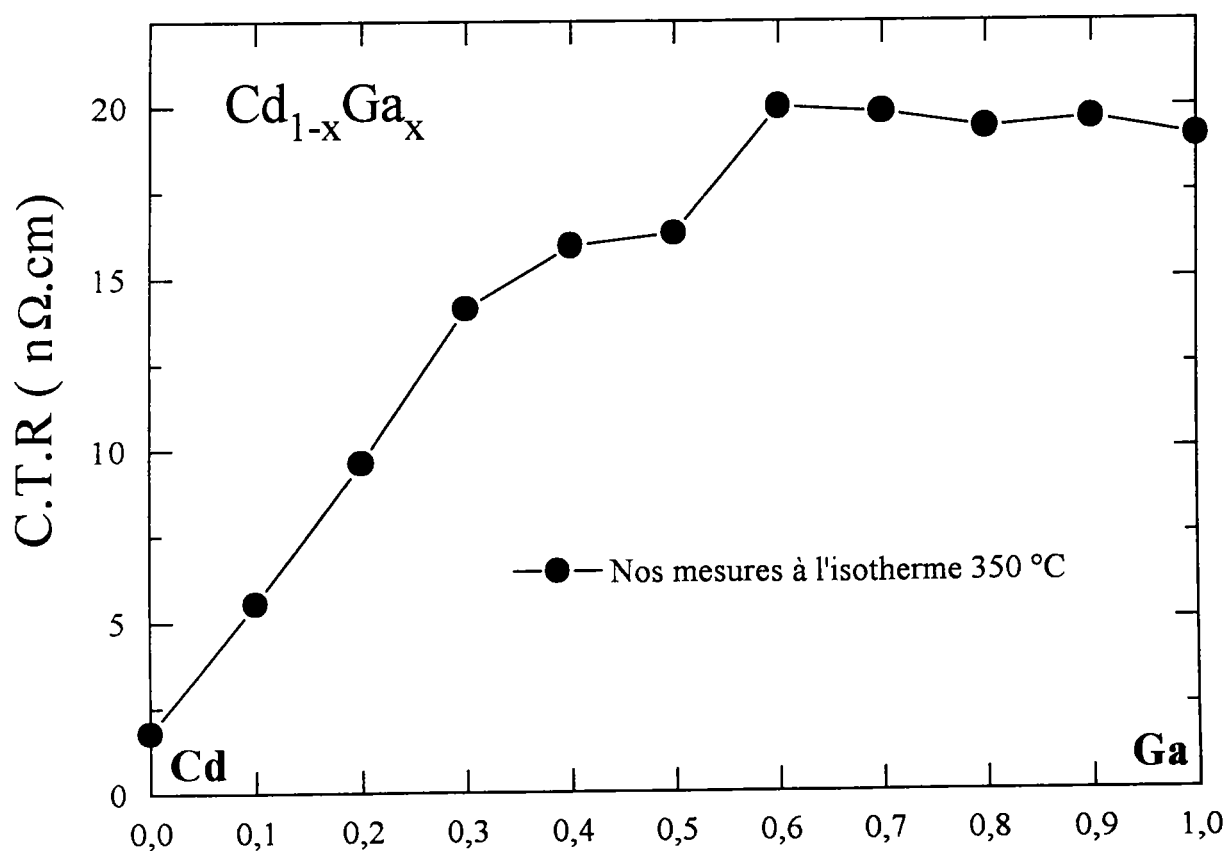


Figure 5.4 : Coefficient de température de la résistivité des alliages **Ga-Cd** en fonction de la concentration

5.3.2 Interprétation théorique

Relations avec les propriétés structurales et thermodynamiques

Une étude expérimentale de la structure de l'alliage Cd-Ga par diffraction aux rayons X [102] a été réalisée pour évaluer l'ordre chimique existant dans ce système d'alliage. La dépendance en concentration des facteurs de structure donnée par la figure 5.5 ne montre aucune tendance à la ségrégation atomique tel que l'élargissement ou l'abaissement de la courbe du facteur de structure. La position du premier pic reste virtuellement constante à ($q = 2,55\text{\AA}^{-1}$) et ne se déplace vers la droite qu'à partir d'alliages très riches en cadmium.

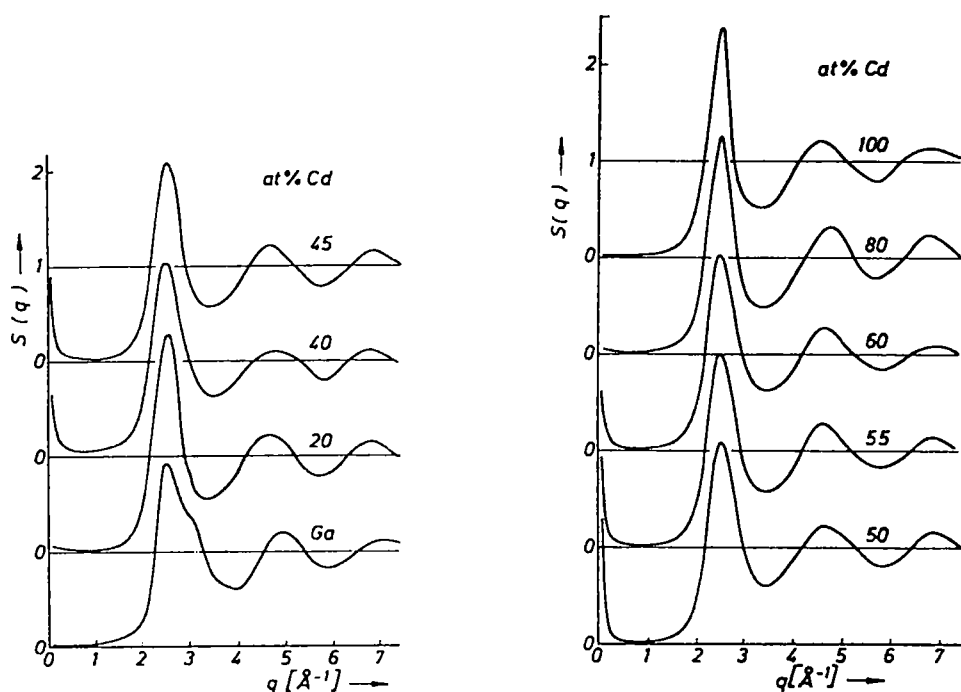


Figure 5.5 : facteur de structure $S(q)$ des alliages Ga-Cd à $T=296\text{ °C}$.
(pour le cadmium pur, $T=325\text{ °C}$).

Toutefois, leurs mesures [103] aux petits angles $S_{cc}(0)$ en fonction de la composition

entre 400 °C et la ligne de la séparation de phase, montre une divergence de $S_{cc}(0)$ entre 45 % at. et 55 % at. de gallium à $T=295,5$ °C indiquant la tendance à la démixtion entre les atomes de gallium et ceux du cadmium (figure 5.6). Ceci a été confirmé par d'autres grandeurs thermodynamiques :

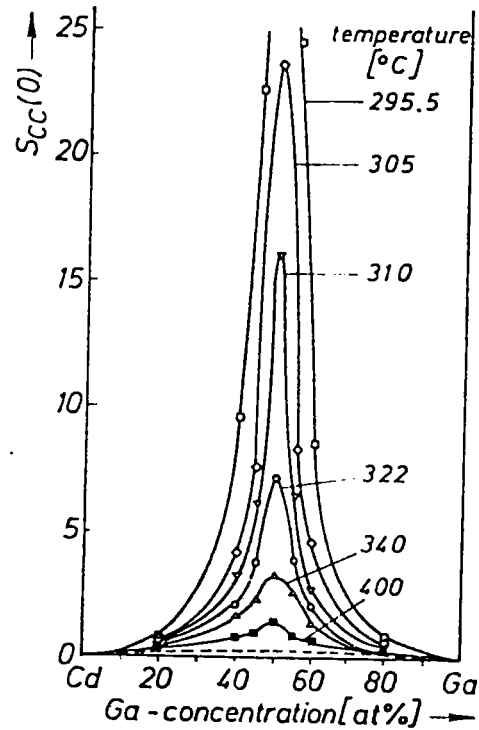


Figure 5.6 : $S_{cc}(0)$ en fonction de la concentration.

- i) des mesures d'activités thermodynamiques a_{Ga} et a_{Cd} dans le mélange Ga-Cd [104], cependant les fluctuations de concentration $S_{cc}(0)$ déduites à partir des activités sont légèrement plus larges que celles déterminées à partir des mesures de diffraction aux rayons X :

$$S_{cc}(0) = x_{Ga}x_{Cd}\left(\frac{\partial a_{Ga}}{\partial x_{Cd}}\right)_{P,T,N}^{-1} = x_{Ga}x_{Cd}\left(\frac{\partial a_{Cd}}{\partial x_{Ga}}\right)_{P,T,N}^{-1}$$

- ii) l'enthalpie de mélange ΔH^M mesurée [104] atteint son maximum à 55 % at. de gallium.

iii) Singh et *al.* [105] ont déterminé le paramètre d'ordre chimique α à partir de l'énergie libre d'excès à $T=426$ °C.

x_{Ga}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$\alpha \cdot 10^2$	38	74	80	91	95	91	81	62	32

$\alpha > 0$ traduit un accroissement de l'enthalpie moyenne de formation d'une liaison mixte au détriment d'une liaison de chaque corps pur. C'est l'effet répulsif. Energétiquement, la démixtion de l'alliage Cd-Ga en ses deux corps purs est plus avantageuse que le mélange.

Calcul de la résistivité

Nous avons calculé la résistivité de l'alliage Cd-Ga en prenant les déphasages à l'énergie de Fermi de l'alliage. Nous avons représenté sur les figures 5.7 et 5.8 les résistivités calculées en comparaison avec l'expérience à 350 °C et sur les figures 5.9 et 5.10 les coefficients de température correspondants.

Echange de Kohn-Sham

Nous avons représenté sur la figure 5.7 la résistivité des alliages Cd-Ga en utilisant la contribution d'échange de Kohn-Sham. La courbe obtenue reproduit la forme de la courbe expérimentale et la position du maximum. L'écart ne dépasse pas $2,5 \mu\Omega \cdot cm$. L'énergie de Fermi pour le cadmium est de $0,5625 Ryd$ ce qui correspond à une "valence effective" de $2,2466$ électrons par atome. Pour le gallium les valeurs sont respectivement de $0,5746 Ryd$ et de $2,0143 e./a$. Le coefficient de température est tracé sur la figure 5.9. Il augmente d'une valeur presque nulle pour le cadmium à environ $19 n\Omega cm/^\circ C$ pour le gallium pur. Le coefficient de température calculé par Kohn-Sham est négatif et pratiquement constant et compris entre -5 et $-7 n\Omega cm/^\circ C$. Il est évident que le coefficient de température des alliages riches en gallium ne représente pas la réalité expérimentale et ceci est dû au nombre d'électrons de conduction effectif proche de 2 dans ce cas de figure.

Nous avons essayé d'ajuster l'énergie de Fermi des corps purs sur la résistivité expérimentale. Dans le cas du gallium (fig 3.13), une énergie de Fermi ($0,3491 \text{ Ryd}$) permet avec $0,954 \text{ e/a}$ d'obtenir la résistivité expérimentale. Cette énergie est très loin de celle calculée. Pour le cadmium deux énergies de Fermi (fig 3.14) peuvent nous donner la résistivité expérimentale. La première notée $E_{f_1}^{KS}$ est de $0,4618 \text{ Ryd}$ et correspond à $1,6738 \text{ e/a}$, la seconde notée $E_{f_2}^{KS}$ est de $0,5394 \text{ Ryd}$ et correspond à $2,1102 \text{ e/a}$. Dans les deux cas nous avons représenté la résistivité de l'alliage. La deuxième courbe représente un excellent accord avec l'expérience, la première a un maximum décalé. Sur la figure 5.9 nous avons tracé les coefficients de température correspondants, ceux ci varient de valeurs négatives pour le cadmium à des valeurs positives proche de l'expérience pour le gallium néanmoins la forme de la courbe (concave) ne correspond pas à l'expérience. Bien que les résultats semblent qualitativement raisonnables, la valeur de la valence effective ajustée ne nous semble pas raisonnable.

Echange de Slater

Nous avons représenté sur la figure 5.8 la résistivité en utilisant la contribution d'échange de Slater. Le calcul nous donne pour le cadmium pur une énergie de Fermi de $0,4983 \text{ Ryd}$ qui correspond à $Z^* = 1,8737 \text{ e/a}$. La résistivité calculée du cadmium pur à $350 \text{ }^\circ\text{C}$ est de $22,7 \mu\Omega.cm$ soit environ $10 \mu\Omega.cm$ en dessous de la valeur expérimentale. En ce qui concerne le gallium on obtient une énergie de Fermi de $0,8382 \text{ Ryd}$ qui correspond à $3,5485 \text{ e/atome}$, la résistivité calculée est de $32,68 \mu\Omega.cm$ valeur très proche de la valeur expérimentale. La dépendance en concentration de la résistivité calculée a la même forme que la résistivité expérimentale. Le coefficient de température calculé tracé sur la figure 5.10 est sensiblement parallèle à la courbe expérimentale tout en étant décalé de $10 \text{ à } 15 \text{ n}\Omega cm/^\circ\text{C}$.

Comme précédemment nous avons essayé d'ajuster l'énergie de Fermi. Pour le gallium pur la différence est faible puisque l'énergie de Fermi est de $0,8497 \text{ Ryd}$ avec $3,6223 \text{ e/atome}$. La région riche en gallium a donc un comportement pratiquement identique. L'ajustement de l'énergie de Fermi du cadmium conduit à une énergie

de Fermi absurdement faible ($0,0768 \text{ Ryd}$ avec $Z^* = 0,1135 \text{ e/at.}$). Les courbes correspondantes sur les figures 5.8 et 5.9 présentent des comportements totalement aberrants. Le calcul effectué avec le pseudopotentiel S.M.P. n'est pas non plus réaliste et correspond à une valeur plus de deux fois supérieure à l'expérience.

Pour conclure la discussion de cet alliage, on peut dire que disposer simultanément de la résistivité et de son coefficient est un test redoutable pour les modèles théoriques. Nous avons pu constater que si la résistivité du gallium était assez proche de l'expérience avec le modèle de Kohn-Sham, son coefficient de température négatif ($Z^* = 2,01$) ne correspond pas à la réalité. Par contre le modèle de Slater n'est pas trop mauvais pour la résistivité et le coefficient de température du gallium.

En ce qui concerne le cadmium, les deux modèles d'échange donnent des résultats raisonnablement satisfaisants, un peu plus pour Kohn-Sham que pour Slater. C'est la raison pour laquelle nous pensons que le modèle de Slater, semble mieux décrire la réalité que celui de Kohn-Sham.

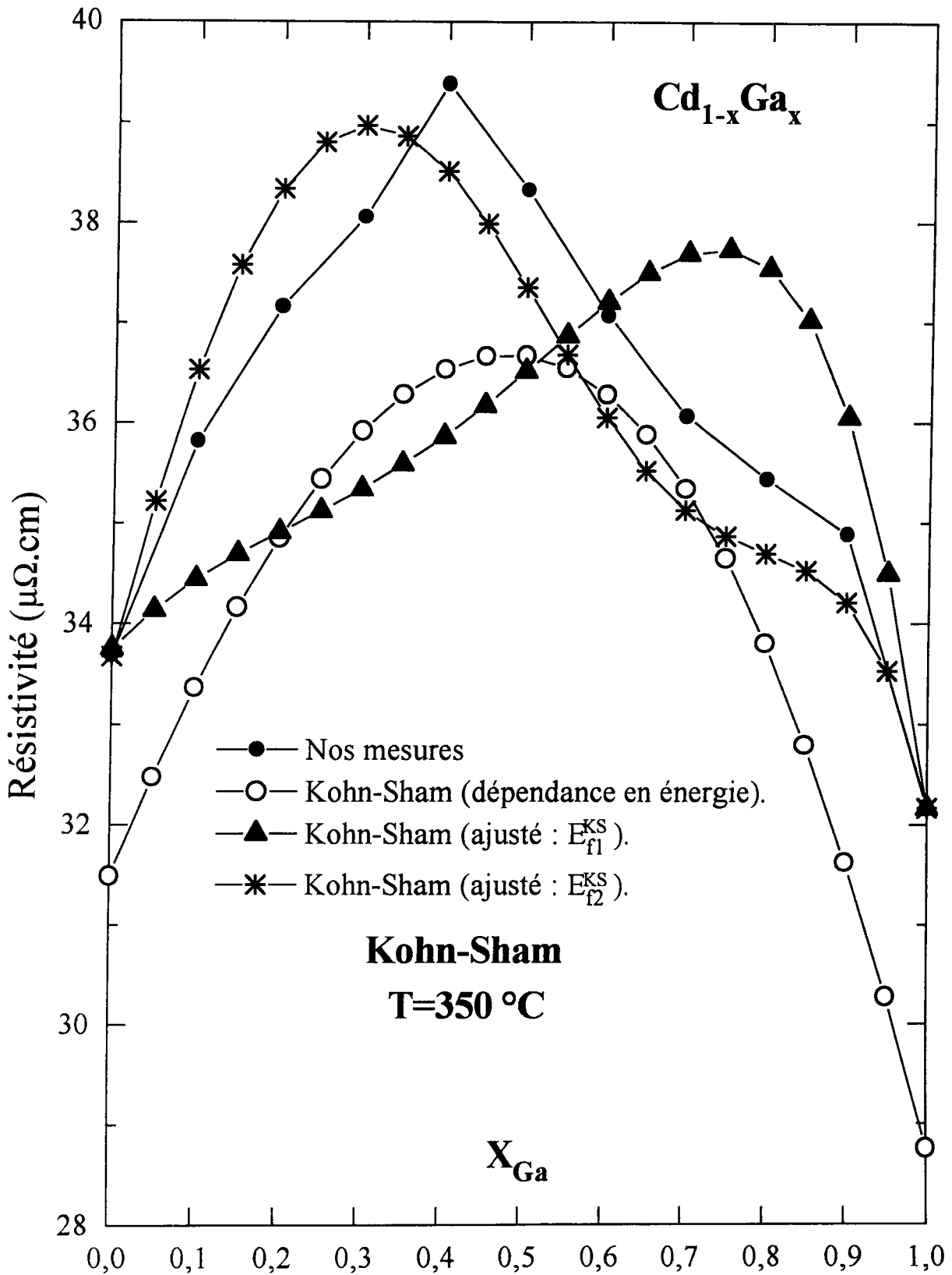


Figure 5.7 : Résistivité des alliages Ga-Cd, théorie (Kohn-Sham) et expérience.

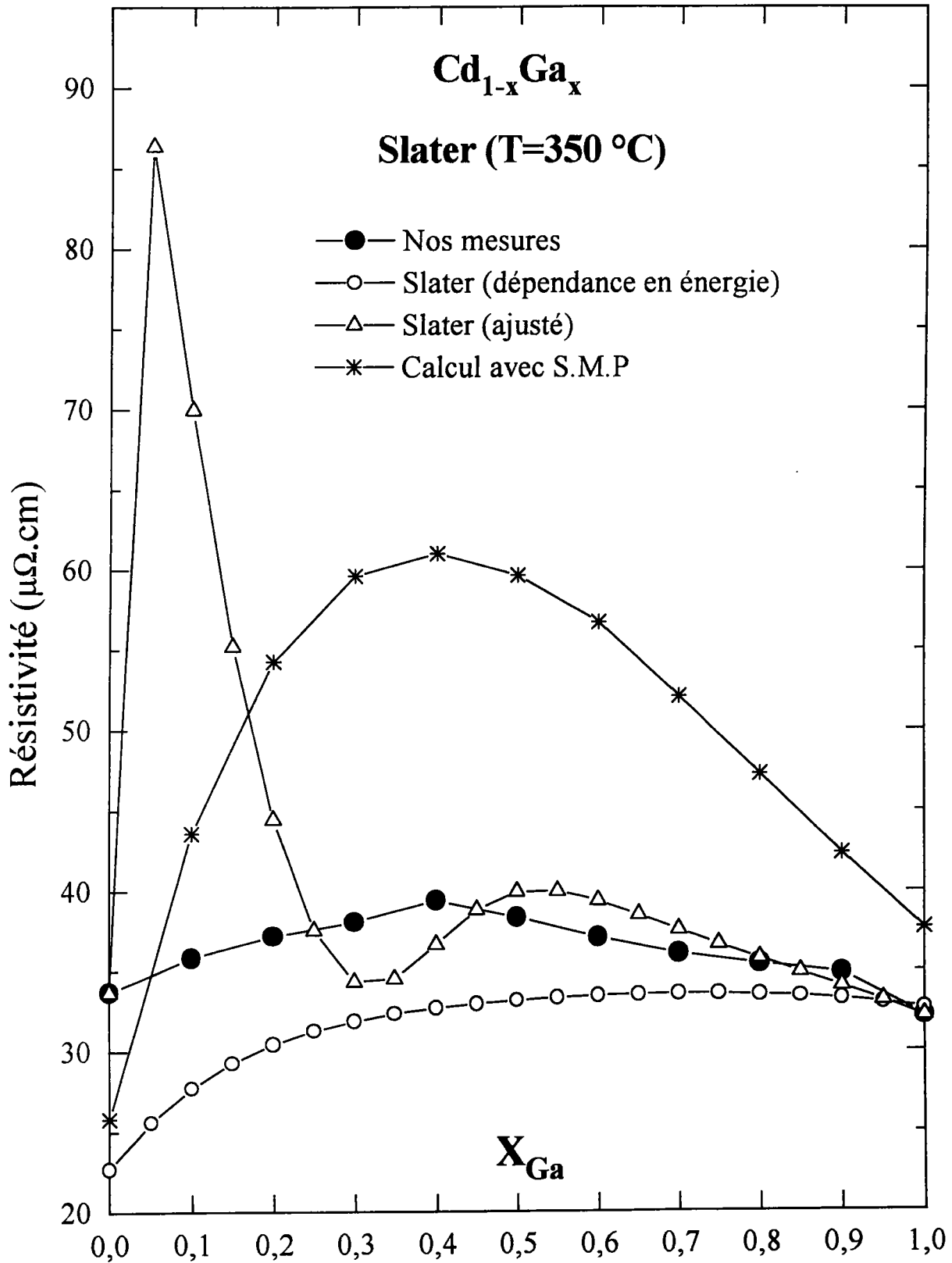


Figure 5.8 : Résistivité des alliages Cd-Ga, expérience et théorie (Slater).

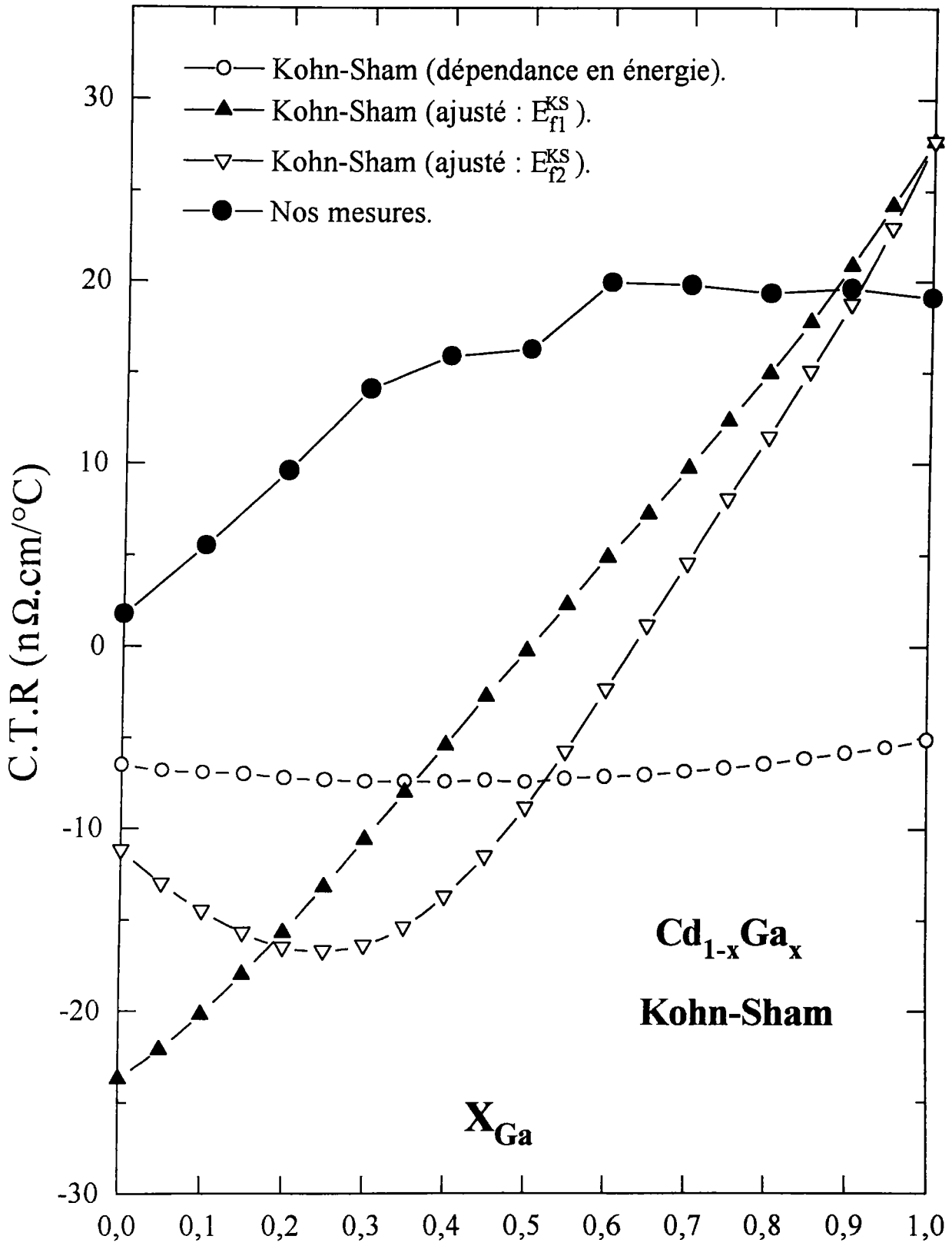


Figure 5.9 : Coefficient de température de la résistivité des alliages **Cd-Ga**, théorie (Kohn-Sham) et expérience.

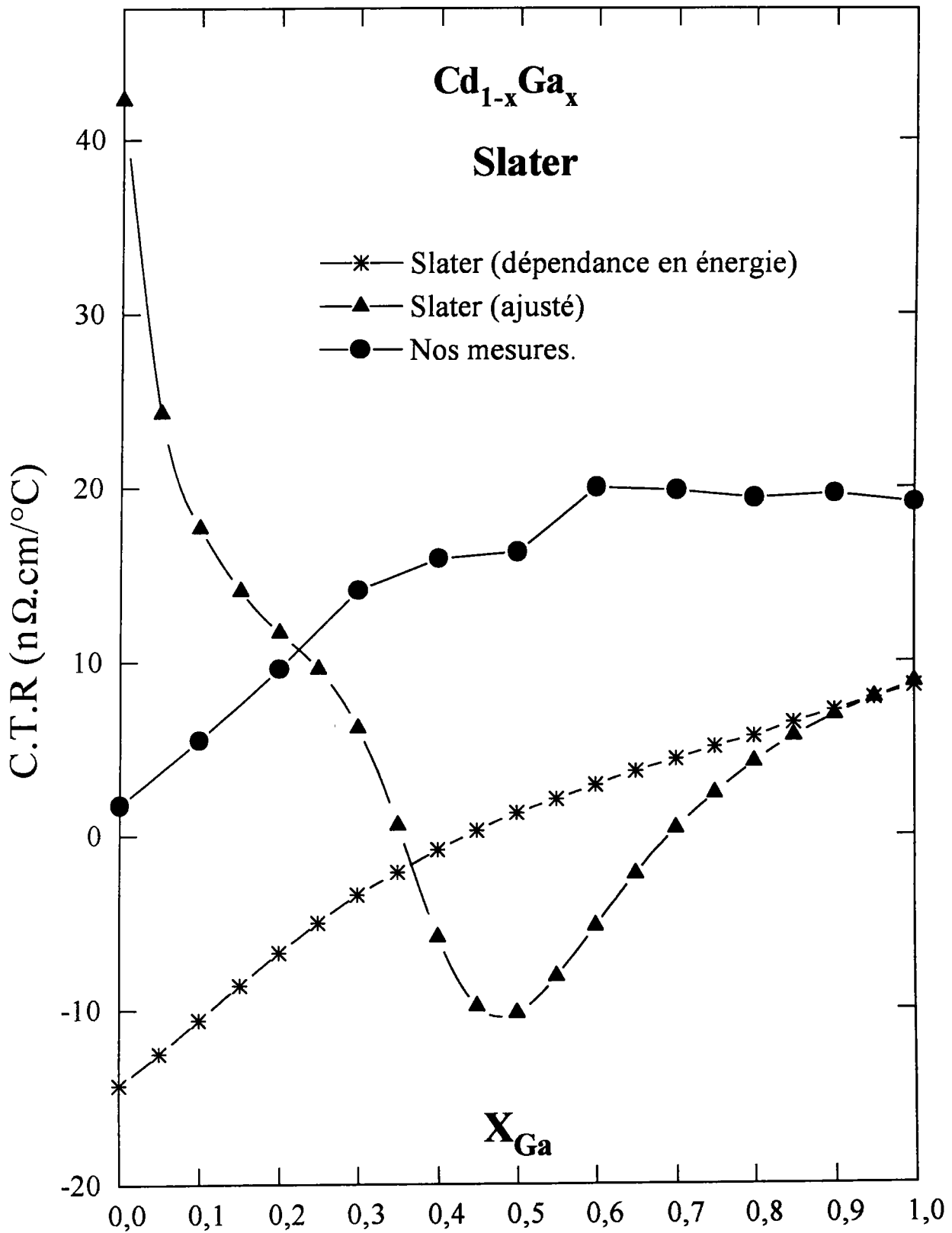


Figure 5.10 : Coefficient de température de la résistivité des alliages Cd-Ga, théorie (Slater) et expérience.

5.4 La résistivité de l'alliage Gallium-Mercure

5.4.1 Diagramme de phases

Le diagramme de phase du système Ga-Hg présente une lacune de miscibilité à l'état liquide qui culmine à la température de 204 °C pour une composition $x_{Hg} = 50\%$ *at.* Cette zone de démixtion est très large et s'étend sur un intervalle de température important, ($1,51 \leq x_{Hg} \leq 96\%$ *at.* à la température monotectique 27,72 °C) [63].

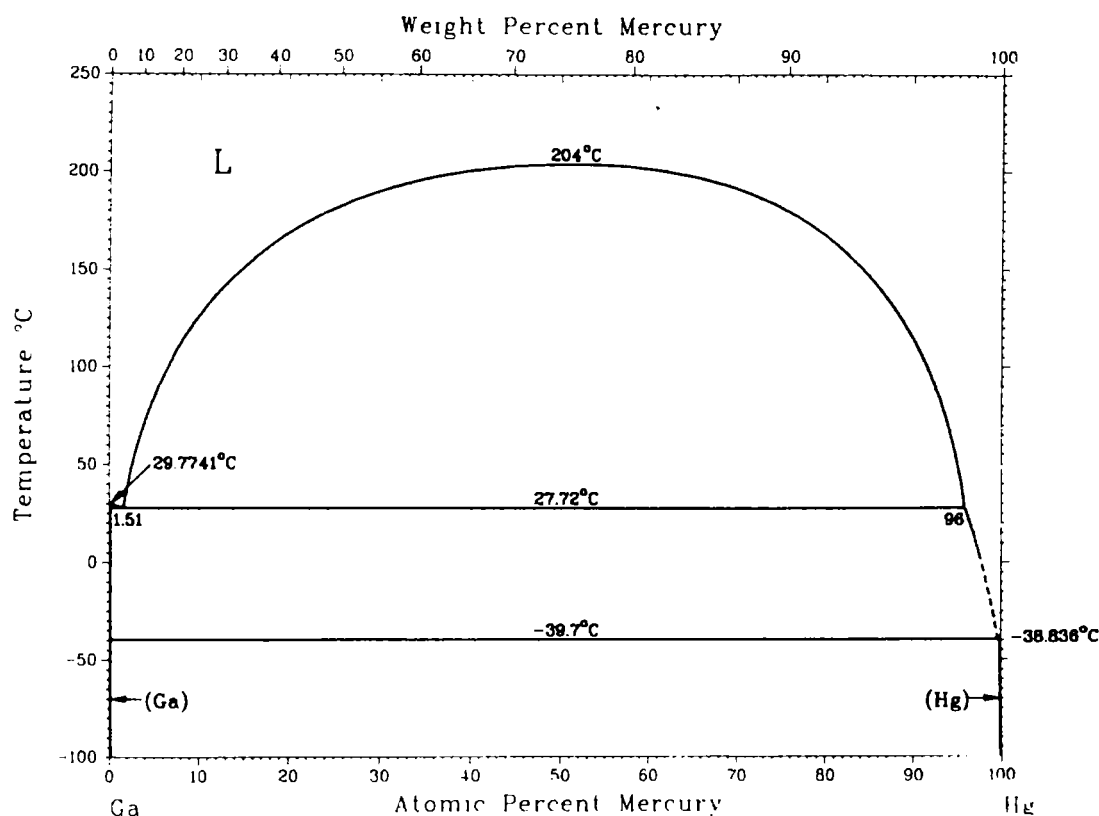


Figure 5.11 : diagramme d'équilibre de phases du système gallium-mercure.

5.4.2 Résultats expérimentaux

A notre connaissance, aucune étude systématique de la résistivité électrique des alliages gallium-mercure n'a été réalisée. Takeuchi et *al.* [106] ont mesuré la résistivité des alliages $Ga_{1-x}Hg_x$ riches en mercure (x allant de 0,76 à 1), et Schürmann et *al.*

[107, 108] se sont intéressés à l'alliage critique $\text{Ga}_{50}\text{Hg}_{50}$.

Dans un premier temps, nous avons mesuré la résistivité en fonction de température en utilisant des cellules classiques. Nos valeurs expérimentales en fonction de la température sont reportées sur la figure 5.12. Les valeurs expérimentales ont été ajustées par des polynômes de degré 2 ou 3, les coefficients de ces polynômes sont donnés dans le tableau 5.2.

X_{Hg}	a_0 ($\mu\Omega.cm$)	$a_1.10^2$ ($\mu\Omega.cm/^\circ C$)	$a_2.10^6$ ($\mu\Omega.cm/^\circ C^2$)	$a_3.10^8$ ($\mu\Omega.cm/^\circ C^3$)
0	25.323	1.9773	1.4013	—
0.1	28.096	2.1471	-2.4587	—
0.2	31.542	2.3376	-6.6183	—
0.3	34.635	2.5593	-6.8813	—
0.4	38.304	3.980	-135.22	24.474
0.45	34.306	9.3173	-287.03	39.077
0.5	45.667	-0.9129	101.09	-10.476
0.55	51.958	-5.018	272.60	-33.641
0.6	56.848	-5.906	242.05	-21.259
0.7	65.801	-13.854	689.88	-93.687
0.8	60.781	0.7072	117.32	-15.235
0.9	71.223	-1.2589	268.11	-35.208
1.0	93.850	7.9825	98.203	4.2345

Tableau 5.2 : Coefficients des polynômes ajustant la résistivité expérimentale.

Dès que la température franchit la lacune de démixtion, la résistivité cesse de décroître

et augmente rapidement (figure 5.12). Nous avons reporté sur le tableau 5.3 les températures de séparation de phase et celles du diagramme de phases pour chaque alliage [63], ainsi que les résistivités correspondantes. La température de séparation la plus élevée est 204,2 °C (compatible avec celle de la littérature compte tenu de la précision de la composition et de celle de la température).

x_{Hg}	$T_S(^{\circ}C)$	$T_{\varphi}(^{\circ}C)$	$\rho_S(\mu\Omega.cm)$
0.1	128.6	127	30.83
0.2	170.1	168	35.31
0.3	184.4	189	39.12
0.4	199.5	200	42.76
0.45	202.5	202	44.67
0.5	204.2	204	47.10
0.55	204.1	203	50.33
0.6	203.1	202	53.01
0.7	197.6	192	58.20
0.8	177.3	170	64.92
0.9	129.4	117	73.39

Tableau 5.3 : Valeurs des résistivités ρ_S et des températures à la séparation de phase T_S comparées avec celles du diagramme de phase T_{φ} .

5.4.3 Comparaisons et discussions

De manière systématique la résistivité des alliages à base de mercure a tendance à diminuer lorsqu'on rajoute des métaux trivalents. Parmi ces alliages, les systèmes Hg-In et Hg-Tl, possèdent un minimum du pouvoir thermoélectrique (PTE) [106]

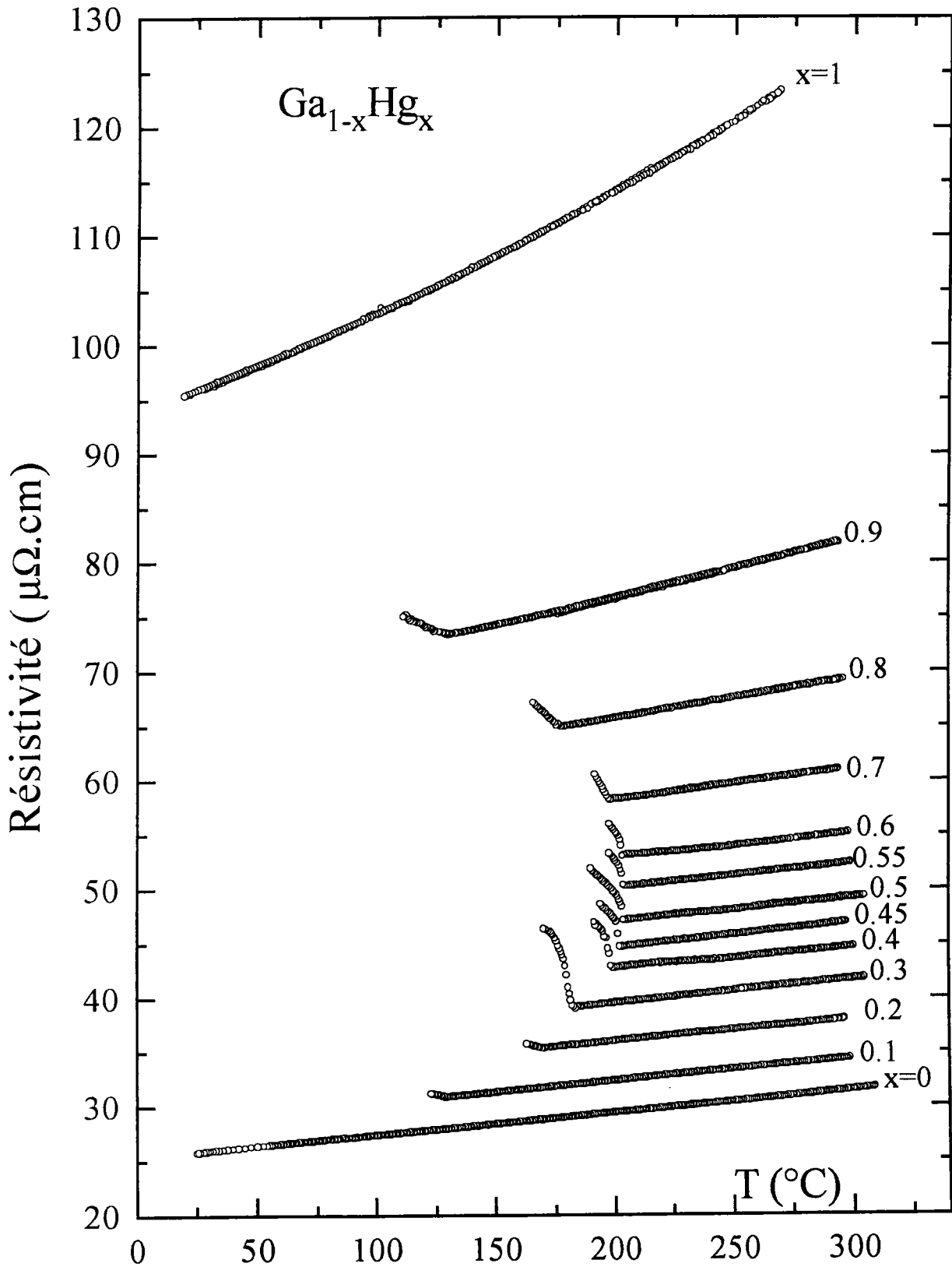


Figure 5.12 : Résistivité des alliages **Ga-Hg** en fonction de la température.

situé vers le côté riche en mercure.

Ce minimum a été attribué par certains auteurs à l'existence d'agrégats qui conduisent à la formation des composés intermétalliques [106]. Cette idée a été remise en question, puisque le système d'alliage Ga-Hg a le même comportement (minimum du PTE) sans avoir de composés intermétalliques.

La figure 5.13 présente nos mesures à $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$ en fonction de la concentration confrontées à la théorie. L'échange de Slater et de Kohn-Sham ne permettent pas d'expliquer la forte augmentation de la résistivité avec les rajouts de mercure.

Nous avons déjà discuté la résistivité du gallium à $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans le paragraphe précédent. Les valeurs des paramètres à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont voisines et ne nécessitent pas une plus simple discussion.

Le cas du mercure est plus complexe. Avec l'approche de Slater on obtient (figure 5.14) une résistivité de $31,86\ \mu\Omega.cm$ à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec une énergie de Fermi de $0,4752\text{ Ryd}$ et une valence effective de $1,914$ électrons par atome. Cette valeur est à comparer à $120,6\ \mu\Omega.cm$ résistivité du mercure à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. La valeur calculée est 4 fois plus petite que la valeur expérimentale. Avec Kohn-Sham les valeurs sont respectivement de $0,5234\text{ Ryd}$ et $2,2122\text{ e/atome}$ et la résistivité est de $38,04\ \mu\Omega.cm$. Lorsqu'on examine la résistivité en fonction de l'énergie (fig. 5.14) on constate que l'on peut obtenir la résistivité expérimentale uniquement pour des énergies de Fermi trop petites pour être réalistes.

Nous avons calculé le potentiel de muffin-tin avec l'approche de Robinson déjà décrite précédemment. Nous obtenons une énergie de Fermi de $0,2433\text{ Ryd}$, avec une valence effective de $0,70\text{ e/atome}$ ce qui nous conduit à une résistivité de $129,7\ \mu\Omega.cm$, valeur relativement proche de la valeur expérimentale ($120,6\ \mu\Omega.cm$). Cette énergie est située dans la partie montante d'un pic de résonance.

Si l'on ajuste l'énergie de Fermi pour obtenir la résistivité expérimentale on obtient

deux énergies de part et d'autre du pic de résonance, susceptibles de donner cette valeur. La première est très proche de la valeur calculée ($E_{f1}^{Rob} = 0,2425 \text{ Ryd}$ et $Z^* = 0,6975$), la deuxième $E_{f2}^{Rob} = 0,506 \text{ Ryd}$ avec $Z^* = 2,1027$ conduit une valence effective proche de la valence Z du mercure.

Nous avons représenté sur la figure 5.13 la résistivité de l'alliage Ga-Hg en fonction de la concentration. La courbe expérimentale présente une forme concave, très observée pour les métaux liquides. La résistivité calculée avec l'approche de Slater et de Kohn-Sham ne dépasse pas $35 \mu\Omega.cm$ et a une forme convexe comme la plupart des alliages. Le résultat obtenu avec le potentiel S.M.P. est meilleur pour la partie riche en gallium, par contre pour le mercure pur on obtient $48 \mu\Omega.cm$ soit 2,5 fois moins que la résistivité expérimentale. Nous avons également calculé la résistivité de l'alliage en utilisant l'approche de Robinson. La résistivité augmente très rapidement avec la concentration en mercure, elle passe par un maximum de l'ordre de $1000 \mu\Omega.cm$ vers 95 at. % de mercure puis décroît vers la valeur de $129 \mu\Omega.cm$ indiquée ci dessus. Cette approche n'est par conséquent pas conforme à l'expérience.

Lorsqu'on ajuste l'énergie de Fermi sur $\rho(E)$ calculée par la méthode de Makradi en utilisant l'échange de Robinson, on obtient avec la première détermination de l'énergie de Fermi une courbe pratiquement identique à celle qui vient d'être discutée. Par contre, avec la deuxième détermination, la courbe calculée est pratiquement superposée à la courbe expérimentale.

On peut donc conclure que ni l'échange de Slater, ni celui de Kohn-Sham ne permettent d'obtenir la résistivité du mercure qui est anormalement élevée. En ajoutant le terme de corrélation de Robinson introduit par Makradi on peut reproduire la résistivité expérimentale à deux énergies de Fermi. La première détermination est très proche de celle obtenue en calculant la densité d'état par la méthode de Lloyd. Elle conduit à une valence effective faible ($Z^* = 0,7$). Dans les alliages avec des polyvalents de valence plus élevée elle fait passer l'énergie de Fermi dans le pic de résonance, ce qui n'est pas observé expérimentalement. La deuxième détermination de l'énergie ; pour laquelle nous n'avons pas de justification théorique, conduit à une

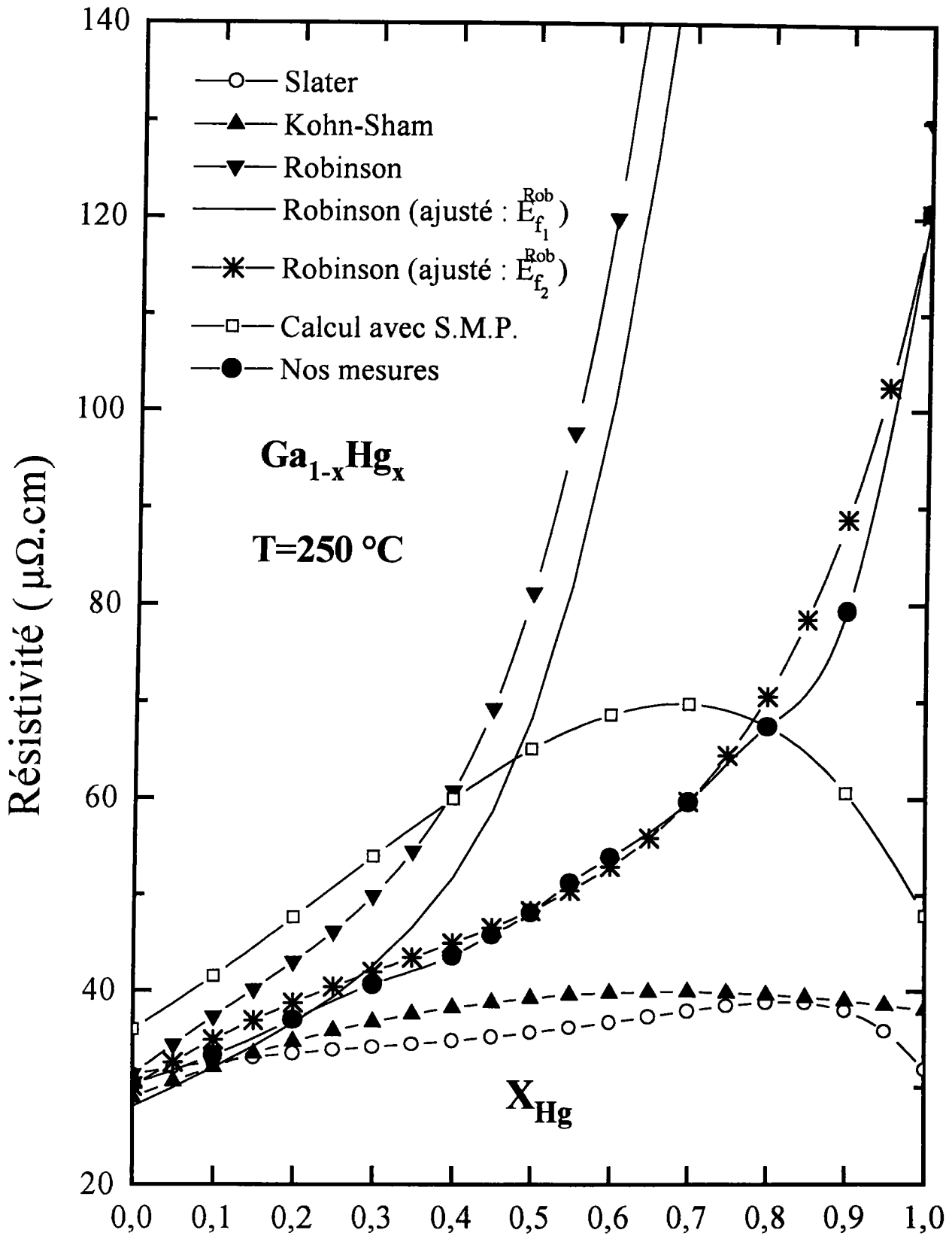


Figure 5.13 : Résistivité des alliages Ga-Hg, expérience et théorie.

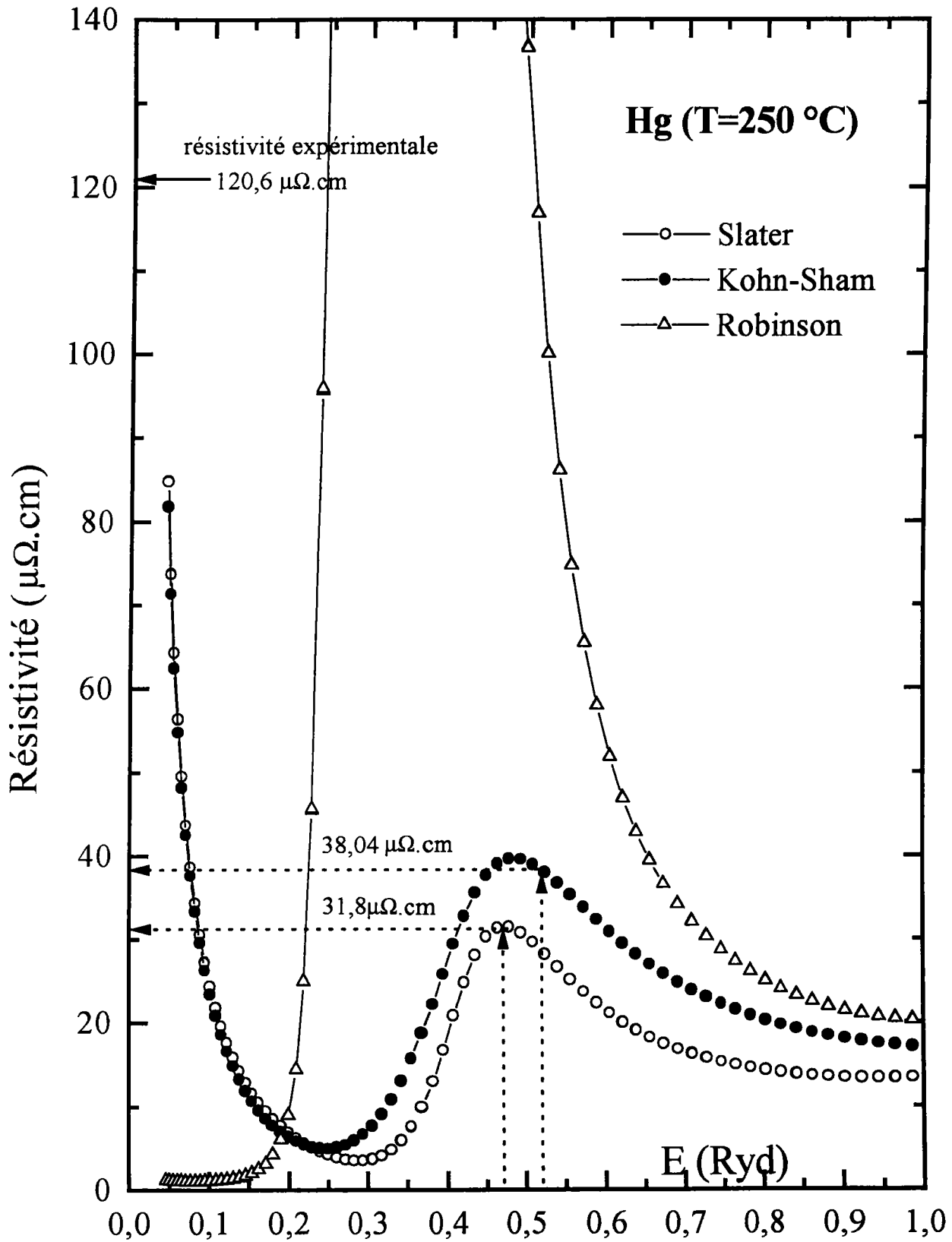


Figure 5.14 : Résistivité en fonction de l'énergie du mercure pur.

valence effective $Z^* = 2,1$ proche de la valence 2 du mercure. De plus la résistivité de l'alliage est pratiquement reproduite.

Les coefficients de température de la résistivité représentés sur la figure 5.15 montrent des déviations négatives qui deviennent plus prononcées au fur et à mesure que l'on s'approche de la température critique. Il est très probable que la divergence du facteur de structure aux petits angles, comme dans le cas du système *Cu-Pb* qui présentent également un seuil de miscibilité [109], conduit à cette anomalie. Ce comportement est également observé dans le système *Ga-Pb* récemment étudié dans notre groupe [28]. Au niveau du calcul du coefficient de température de la résistivité, reporté sur la figure 5.16, seule la courbe obtenue à partir du modèle de potentiel non local d'Animalu à écrantage local (S.M.P) présente des valeurs proches du domaine expérimental (0 à 80 % de mercure), alors que le calcul réalisé avec les deux types d'échanges prévoit des coefficients négatifs pour les alliages riches en mercure.

5.4.4 Séparation gravitationnelle de l'alliage critique

Les phénomènes critiques apparaissent dans les liquides pour deux circonstances :

- i) transition liquide-gaz d'un système à un composant.
- ii) alliage liquide binaire présentant un gap de miscibilité.

La seconde, n'a pas été suffisamment étudiée à cause des difficultés expérimentales rencontrées. Ces deux transitions sont décrites par deux équations équivalentes caractérisées par un exposant critique β :

$$(d_l - d_g) \sim \left(\frac{T_c - T}{T} \right)^\beta$$

$$(x_A - x_B) \sim \left(\frac{T_c - T}{T} \right)^\beta$$

où d_l , d_g sont respectivement les densités du liquide et du gaz et x_A , x_B sont les concentrations atomiques.

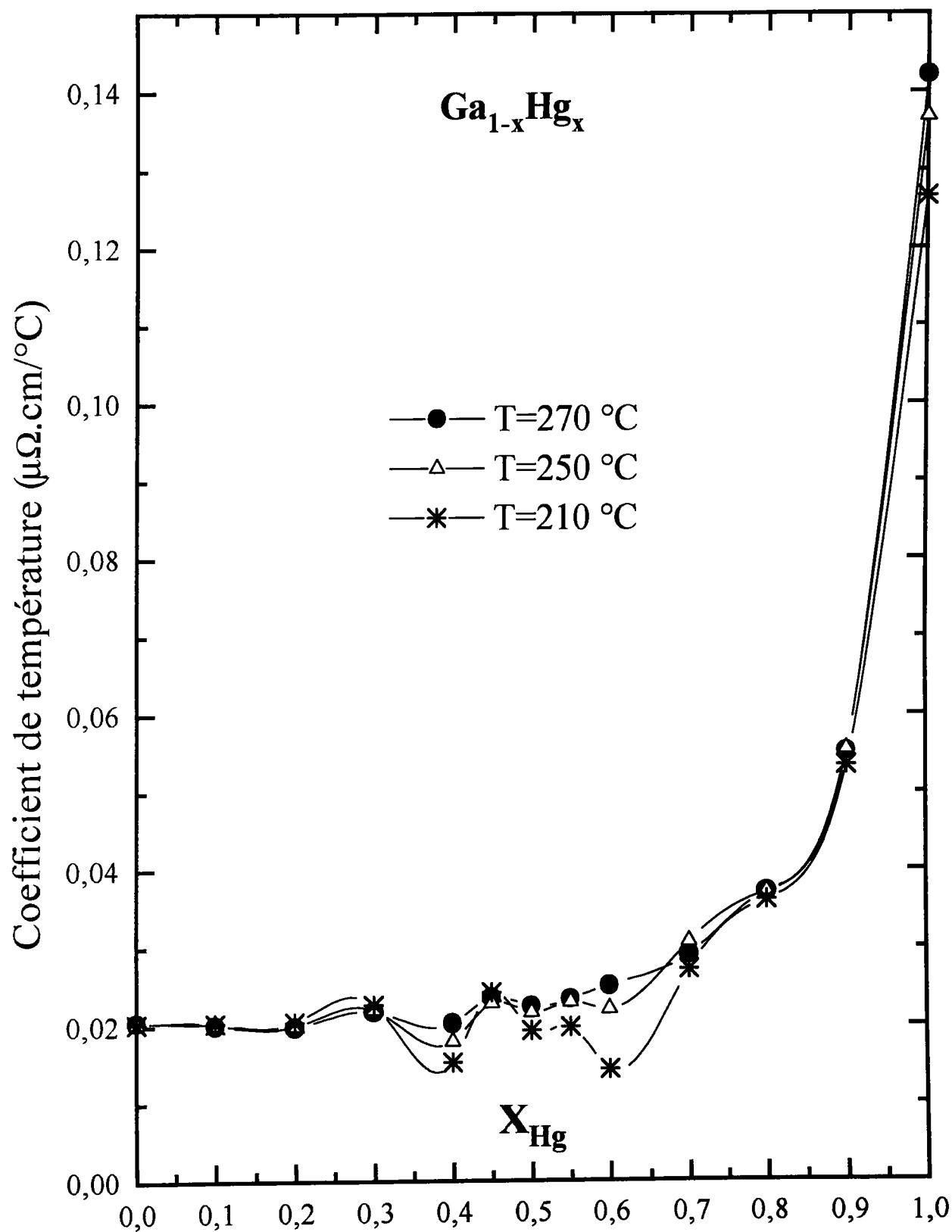


Figure 5.15 : coefficient de température de résistivité des alliages **Ga-Hg**.

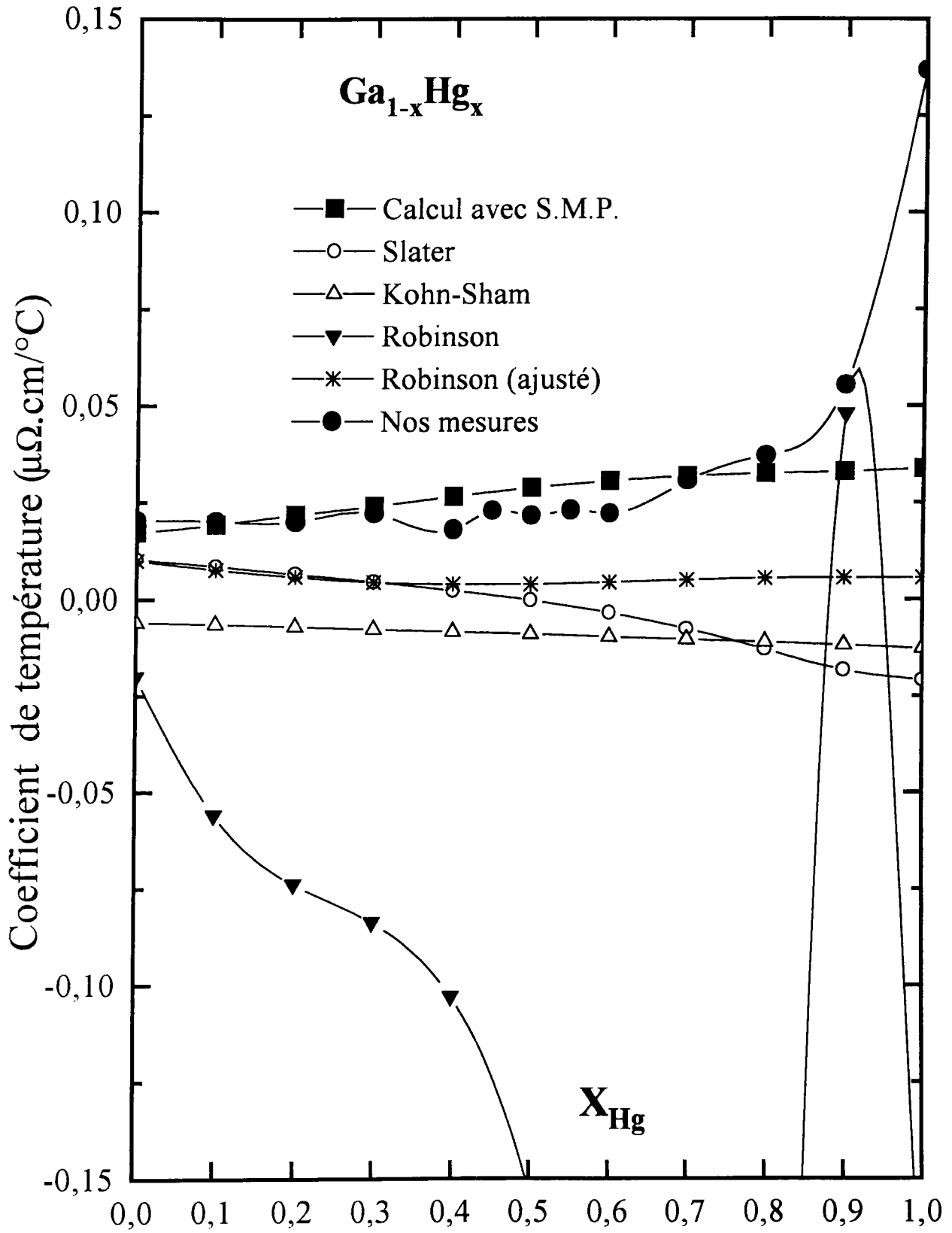


Figure 5.16 : Coefficient de température de résistivité des alliages **Ga-Hg**, expérience et théorie.

Moyennant des mesures de résistivité électrique, l'exposant critique β de certains alliages critiques (*Ga-Pb*, *Ga-Tl*, *Na-Li* [?] et *Ga-Hg* [?]), a été déterminé.

Pour mettre en évidence la séparation de phase gravitationnelle dans l'alliage liquide $\text{Ga}_{50}\text{Hg}_{50}$, nous avons utilisé la cellule multi-électrodes dont les détails sont exposés dans le chapitre 2, et qui permet de mesurer la résistivité électrique des différentes sections du capillaire en fonction de la température : $\rho_l(T)$.

Avec le bain fluidisé, il a été possible d'avoir une température constante le long du capillaire ($\pm 0,5$ °C) et d'éviter tout mouvement de convection.

Nos mesures, représentées sur la figure 5.17, sont obtenues pour une composition critique équiatomique. Au dessus de la température critique $T_c \simeq 204$ °C, toutes les résistivités coïncident et ont les mêmes valeurs identiques à celles du paragraphe 2, caractérisant ainsi l'alliage liquide homogène. Une fois la température critique atteinte, le système se sépare, les alliages les plus denses se retrouvent dans la partie basse du capillaire (*Ga - Hg^{riche}*) qui sont plus résistifs que les alliages moins résistifs (*Ga^{riche} - Hg*) qui se retrouvent dans la partie haute du capillaire.

5.4.5 Conclusion et perspectives

Les propriétés des alliages métalliques binaires qui ont une lacune de miscibilité sont d'un intérêt particulier à cause des fluctuations de concentrations prononcées au dessus du point critique qui conduisent à la séparation de phase en dessous du point critique. Comme la structure et la résistivité sont reliées de manière directe, il est clair qu'une telle fluctuation affecte la résistivité (figure 5.15).

A l'aide de la cellule multi-électrodes, nous avons réalisé la démixtion de l'alliage $\text{Ga}_{50}\text{Hg}_{50}$. Les mesures réalisées indiquent que la résistivité des alliages binaires qui manifestent un gap de miscibilité montre des caractéristiques qui peuvent être la manifestation de la séparation de phase.

Pour évaluer le coefficient d'interdiffusion \tilde{D} dans cet alliage, des mesures concernant la dépendance temporelle des résistivités des différentes sections de notre alliage seront nécessaires pour déterminer l'évolution de la concentration en fonction du temps.

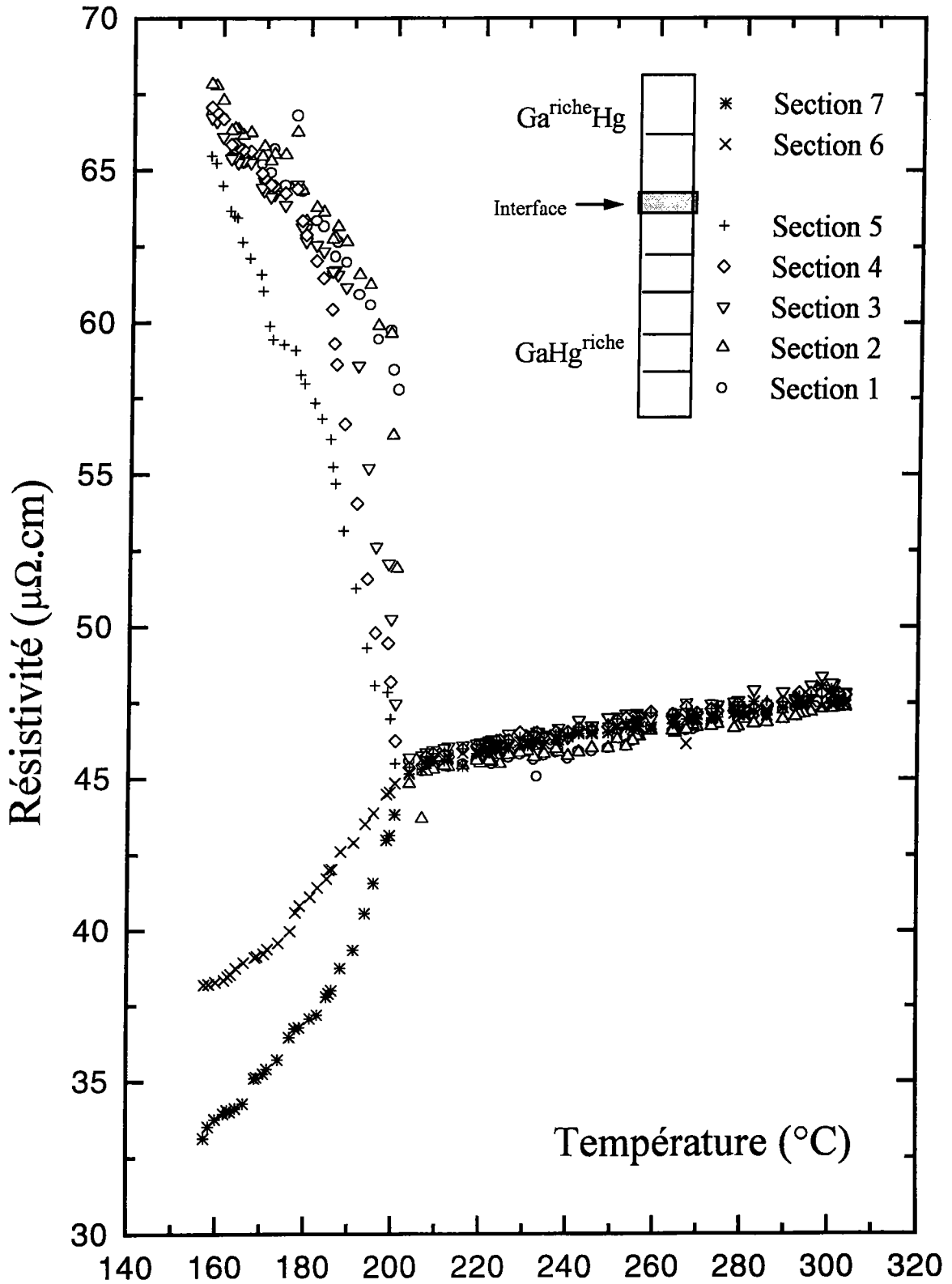


Figure 5.17 : Résistivité de l'alliage Ga₅₀Hg₅₀ avant et après la séparation de phase.

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude expérimentale des propriétés de transport électronique d'alliages métalliques liquides binaires à base de gallium (Au-Ga, Ga-In, Ga-Sn, Cd-Ga et Ga-Hg).

Les mesures de résistivité électrique ont été effectuées au moyen d'une manipulation automatisée et de 3 variantes de cellules étanches en silice fondue :

- i) cellule classique utilisée pour les mesures au dessus du liquidus stable de l'ensemble de ces alliages.
- ii) cellule de solidification que nous avons mis au point pour des mesures de résistivité dans un domaine au dessous du liquidus stable des alliages qui présentent un eutectique simple, gallium-indium et gallium-étain.
- iii) cellule multi-électrodes que nous avons améliorée pour mettre en évidence la séparation de phase de l'alliage $\text{Ga}_{50}\text{Hg}_{50}$.

Malgré les très nombreuses difficultés expérimentales rencontrées, ces mesures nous ont permis d'apporter un grand nombre de résultats originaux.

Nous avons pu montrer, pour le cas des alliages gallium-indium et gallium-étain, que les anomalies observées auparavant par plusieurs auteurs n'apparaissent pas dans notre cas compte tenu de la précision de nos mesures.

L'interprétation des résultats expérimentaux a été faite au moyen de la seule théorie générale disponible à ce jour, la théorie de Faber-Ziman étendue au formalisme de la matrice t construite à partir des déphasages en fonction de l'énergie.

L'ensemble des calculs ont été effectués dans le cadre d'une approximation en moyenne sphérique (muffin tin) suivant la procédure de Löwdin [33]. Pour le calcul de l'énergie

de Fermi, nous avons adopté la méthode autocohérente d'Esposito et *al.* (sans faire appel à l'énergie de fond de bande) qui introduit le nombre d'électrons de conduction effectif (valence effective) calculé à partir de la formule de Llyod. Cette méthode plus rigoureuse, donne parfois des énergies trop petites comme pour le gallium avec l'échange de Kohn-Sham. Les phénomènes de diffusion multiples n'ont pas pu être prises en compte dans l'expression de la résistivité ainsi que dans la construction de la densité d'état. Une amélioration dans cette direction pourrait améliorer les résultats. Les propriétés de transport électronique sont très sensibles à la structure expérimentale comme le cas de l'étain exposé à deux températures différentes. En effet une interprétation quantitative satisfaisante ne pourra être réalisée qu'à condition de disposer des fonctions de corrélation de paire déterminées avec une excellente précision.

Le cas du mercure est plus complexe, ni l'échange de Slater, ni celui de Kohn-Sham ne permettent d'obtenir la résistivité du mercure qui est anormalement élevée, nous avons introduit ainsi une énergie de corrélation dans le calcul du potentiel d'échange par la méthode de Robinson proposée par Makradi. Grâce à cette correction du potentiel de muffin tin, nous avons obtenu une résistivité raisonnablement proche de l'expérience. Nous avons montré, dans le cas des métaux purs étudiés, que l'accord entre la résistivité calculée et expérimentale est satisfaisant avec l'échange de Slater pour le gallium, l'indium et l'étain, alors que pour le cadmium et l'or c'est le cas avec celui de Kohn-Sham.

Avec les deux approches (Slater et Kohn-Sham), nous avons ajusté l'énergie de Fermi de manière à obtenir la résistivité expérimentale, ce qui conduit à des nouvelles énergies de Fermi. Dans le cas des alliages, le calcul avec ces paramètres ajustés donne un meilleur accord avec l'expérience.

Enfin, nous avons mesuré la résistivité électrique de l'alliage binaire $\text{Ga}_{50}\text{Hg}_{50}$ qui présente un gap de miscibilité. Ces mesures montrent des caractéristiques qui peuvent être attribués à la manifestation des fluctuations de concentration. Des manipulations sont prévues pour déterminer la résistivité de cet alliage en fonction du temps dans le but d'évaluer le coefficient d'interdiffusion dans cet alliage.

Annexe A

Transformations des phases

A.1 Introduction

On sait depuis longtemps qu'il est possible de maintenir presque indéfiniment un système dans un état différent de son état le plus stable. Il est possible, par exemple, de maintenir des liquides en surfusion bien au-dessous de la température d'équilibre stable liquide-cristal. Fahrenheit avait déjà observé ce phénomène à propos de l'eau. On sait par ailleurs qu'il suffit d'introduire dans le système une quantité très petite de la phase stable pour provoquer la disparition complète de la phase la moins stable. Plus généralement toutes sortes d'impuretés en suspension dans la phase la moins stable peuvent réduire le domaine de température dans lequel elle est métastable. Dans le cas où les impuretés jouent un rôle on dit que la transformation de phase est déclenchée par une **germination hétérogène**, on parle de germination homogène lorsque l'influence d'impuretés ou de surfaces étrangères n'est pas détectable. L'étude expérimentale de la germination homogène dans le cas de la solidification des métaux purs, a été étudiée par Vonnegut [110] et Turnbull [111] en employant la technique des gouttelettes qui permet de suivre l'évolution de la vitesse d'apparition des nouveaux cristaux avec l'écart de température à l'équilibre.

A.2 Fluctuations de phases hétérogènes

Toutes les descriptions théoriques de la germination d'une nouvelle phase au sein d'une phase mère font appel au concept de fluctuations de phases hétérogènes. C'est Volmer et Weber [112] puis Frenkel [113] qui ont émis l'hypothèse que, même dans une phase homogène stable, existaient à l'échelle microscopique des variations locales et instantanées de densité, de composition chimique, qui préfiguraient les phases qui pourraient se former si les conditions extérieures étaient modifiées. Dans certaines conditions critiques, ces fluctuations microscopiques peuvent se manifester indirectement à l'échelle macroscopique (opalescence près du point critique lors de la transition liquide-vapeur [114]). Nous appellerons ces fluctuations de phases hétérogènes des **embryons** tant qu'elles n'auront pas atteint une taille critique ; au-delà, nous les appellerons **germes**.

La théorie classique de la germination suppose qu'il est possible de décrire les embryons et les germes à l'aide des concepts de la thermodynamique macroscopique.

Pour un corps pur, la transformation de phase liquide-solide ($l \rightarrow s$) n'a tendance à se produire à l'échelle macroscopique que si l'enthalpie libre molaire du liquide est supérieure à celle du solide (en admettant la pression et la température imposées). Nous noterons $\Delta G^{l \rightarrow s} = \mu^s - \mu^l = \Delta G$, la variation de l'enthalpie libre lors de la transformation. Les quantités μ^l et μ^s sont respectivement les potentiels chimiques du corps pur dans les phases liquide et solide. Souvent $(-\Delta G)$ est appelé force motrice (driving-force), la condition nécessaire au déclenchement de la transformation s'écrit donc :

$$\Delta G^{l \rightarrow s} < 0$$

Dans le cadre de la thermodynamique macroscopique, il est possible de calculer l'enthalpie libre de formation des germes et des embryons, c'est la différence entre les enthalpies libres de l'état d'arrivée (solide) et celle de départ (liquide).

L'apparition d'une nouvelle phase (solide) dans une phase existante (liquide) se produit en général d'une manière **discontinue**. Dans le domaine de température où la

transformation se produit spontanément, on observe des fluctuations aléatoires qui correspondent à la formation d'agrégats ayant la structure de la phase qui se forme.

À une température inférieure à la température d'équilibre, les atomes ayant participé à la transformation, contribuent à une diminution de l'enthalpie libre du système d'une quantité $(\mu^l - \mu^s)$ proportionnelle à son volume (ΔG_v). Seuls les atomes situés à l'interface l/s correspondent à une décroissance de l'enthalpie libre plus faible, la thermodynamique macroscopique tient compte de cette nuance en introduisant la notion d'enthalpie libre interfaciale $\gamma^{l/s}$, telle que l'accroissement d'enthalpie libre ΔG_s associée à la création d'une interface d'aire.

Dans le cas d'un germe sphérique de rayon r , l'enthalpie libre de formation à la température T est donc égale :

$$\Delta G_{embryon} = \Delta G_g = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\Delta G^{l \rightarrow s}}{V^s} + 4\pi r^2 \gamma^{l/s}$$

où V^s est le volume molaire du solide.

Il faut distinguer deux cas suivant le signe de $\Delta G^{l \rightarrow s}$. La figure (A.1) schématise l'allure de la variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe.

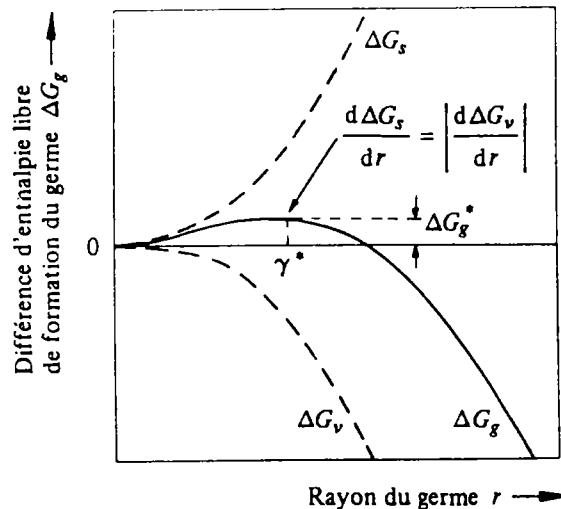


Figure A.1 : Enthalpie libre de formation d'un embryon sphérique (ou germe) en fonction du rayon r à un degré de surfusion ΔT .

- Quand $\Delta G^{l \rightarrow s} > 0$ l'enthalpie de formation est toujours positive et croît avec la taille de l'embryon.

- Quand $\Delta G^{l \rightarrow s} < 0$, l'enthalpie de formation peut être négative si le germe est assez gros ; en toute hypothèse elle ne peut pas dépasser une valeur critique ΔG_g^* telle que :

$$r^* = -\frac{2V^s\gamma^{s/l}}{\Delta G^{l \rightarrow s}} \quad \Delta G_g^* = \frac{16}{3}\pi(V^s)^2 \frac{(\gamma^{l/s})^3}{(\Delta G^{l \rightarrow s})^2} \quad (\text{A.1})$$

A.3 Vitesse de germination dans la solidification d'un liquide

La connaissance la plus complète de l'évolution d'un liquide en cours de solidification comprend la loi d'évolution au cours du temps de la concentration d'embryons de taille r . La vitesse de germination, I définie comme le nombre d'embryons qui dépassent la taille critique r^* par unité de temps et de volume. Pour effectuer ce calcul Volmer et Weber [112] font les hypothèses suivantes :

- à tout instant, les embryons cristallins de rayon r tel que $r < r^*$ sont en équilibre thermodynamique avec le liquide.
- L'évolution de ces embryons se fait par addition ou soustraction de molécules (ou atomes) individuelles suivant le schéma illustré sur la figure (A.2) :

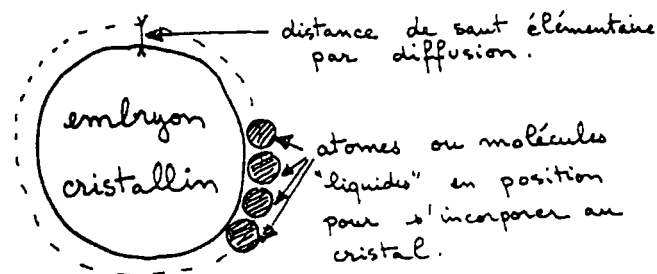
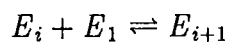


Figure A.2 : Illustration du mécanisme atomique d'agglomération des atomes "liquides" au solide.

c) Il existe un état activé entre l'état $(E_i + E_1)$ et l'état E_{i+1} :

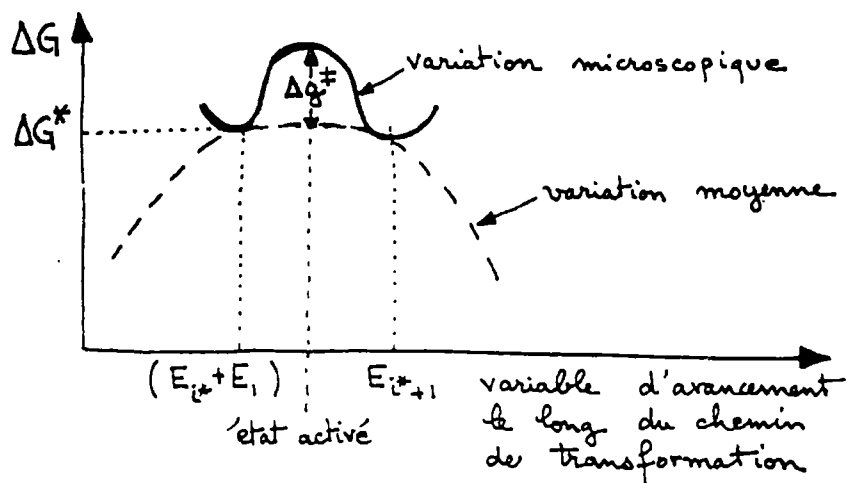


Figure A.3 : Illustration de la barrière énergétique à franchir pour transformer un embryon en germe.

Suivant ces hypothèses, la vitesse de germination s'écrit :

$$I = N_r^* \cdot n_r^* \cdot \nu^*$$

où N_r^* est le nombre d'embryons de taille critique par unité de volume de liquide, n_r^* est le nombre d'atomes "liquides" en contact avec la surface d'un embryon de taille critique r^* et ν^* est la probabilité qu'un atome liquide au contact avec l'embryon franchisse le col énergétique.

En pratique Δg^\ddagger n'est autre que l'énergie d'activation de la diffusion dans le liquide. L'hypothèse suivant laquelle les germes sont sphériques permet d'utiliser (A.1) pour estimer ΔG_g^* . Il vient finalement :

$$I = \frac{4\pi r^{*2}}{\sigma} \frac{NkT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta g^\ddagger}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_g^*}{kT}\right) \quad (\text{A.2})$$

où σ est l'aire couverte par un atome sur la surface du cristal.

La variation du terme pré-exponentiel avec la température est toujours faible devant celles des termes exponentiels ; on peut donc réécrire l'équation (A.2) sous la forme :

$$I \simeq B \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_g^*}{kT}\right)$$

où Q est la chaleur d'activation pour l'auto-diffusion des liquides et B est un facteur préexponentiel pratiquement constant.

Le premier facteur exponentiel croît avec la température, le second au contraire décroît avec la température jusqu'à s'annuler pour la température d'équilibre liquide-solide.

Il est possible de faire apparaître $(T - T_f)$: degré de surfusion, où T_f est le point de fusion, dans ΔG_g^* comme suit :

$$\Delta G_g^* = \frac{16}{3} \pi (V^s)^2 \frac{(\gamma^{l/s})^3}{(\Delta G^{l \rightarrow s})^2} \quad \text{avec} \quad \Delta G^{l \rightarrow s} \simeq -\Delta S_f (T_f - T)$$

où ΔS_f est l'entropie de fusion.

Finalement il vient :

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_g^*}{kT}\right) \simeq \exp\left(-\frac{c}{(T_f - T)^2}\right)$$

où c est une constante dans un domaine de température entourant T_f .

Annexe B

Modélisations thermodynamiques

B.1 Introduction

La description générale des conditions d'équilibre entre plusieurs phases stables, ou l'examen des conditions de démixtion d'une phase instable permettent de mettre en œuvre : *i*) des méthodes de détermination automatique des diagrammes de phases, *ii*) d'établir quelles sont les phases stables au sein d'un système, en prenant compte de leur composition chimique et les conditions de pression et de température qui leur sont imposées. A l'inverse, on peut parfois se laisser guider par le sens physique des interactions entre constituants dans la solution, pour élaborer des modèles thermodynamiques, et pour faire comprendre les mécanismes responsables des propriétés particulières d'une solution.

Pour atteindre un tel objectif, il faut savoir représenter les potentiels chimiques de tous les constituants dans toutes les phases susceptibles d'apparaître au sein du système par des fonctions analytiques. C'est ce qu'il est convenu d'appeler la modélisation de la phase.

B.2 Formalisme thermochimique

B.2.1 Définitions

Grandeurs intégrales et partielles d'une phase

Soit un système physico-chimique en équilibre thermodynamique, qui contient c constituants. Toute grandeur intégrale extensive Y est fonction de $(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$, vérifie la **relation d'Euler** :

Toute grandeur intégrale extensive Y est une combinaison linéaire et homogène des grandeurs partielles (\bar{Y}_i) :

$$Y = \sum_1^c n_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \sum_1^c n_i \bar{Y}_i \quad (\text{B.1})$$

Grandeurs d'excès

Les grandeurs thermodynamiques d'excès ont été introduites pour supprimer les branches infinies résultant des termes entropiques. Elles mesurent l'écart entre la réalité et l'idéalité dans un mélange :

$$Y^E = Y^{M,\text{réelle}} - Y^{M,\text{idéale}} = \sum_1^c n_i \bar{Y}_i^E$$

Les grandeurs partielles d'excès, \bar{Y}_i^E s'identifient aux grandeurs de mélange pour \bar{E}_i^E , \bar{H}_i^E , \bar{V}_i^E puisqu'il n'y a pas de branche infinie sur ces grandeurs.

Etat de référence et coefficient d'activité

Soit $\mu_i^*(T, P)$ le potentiel chimique d'un corps pur dans un état structural déterminé, appelé état de référence du corps pur i^* . Soit $\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_{c-1})$ le potentiel chimique du constituant i dans le mélange contenant c constituants. Le potentiel chimique de mélange μ_i^M et l'activité a_i du constituant i dans la solution sont définis par les relations :

$$\mu_i^M = \mu_i - \mu_i^* = RT \ln a_i$$

où

$$a_i = \exp \frac{(\mu_i - \mu_i^*)}{RT}$$

Le potentiel chimique d'excès μ_i^E et le coefficient d'activité γ_i sont obtenus en soustrayant de μ_i^M le terme entropique responsable de sa branche infinie ($a_i \rightarrow 1$) :

$$\mu_i^E = \mu_i^M - RT \ln x_i = RT \ln \frac{a_i}{x_i} = RT \ln \gamma_i$$

où

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{1}{x_i} \exp \frac{(\mu_i - \mu_i^*)}{RT}$$

Equations de Gibbs-Duhem en grandeurs de mélange

Si on considère l'expression de la différentielle totale de la grandeur extensive $Y(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$ et la différentielle totale de la relation d'Euler (B.1) :

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i = \sum_i \bar{Y}_i dn_i + \sum_i n_i dY_i$$

d'où la relation de Gibbs-Duhem (à T et P constantes), on a :

$$\sum_i n_i dY_i = 0 \quad (\text{B.2})$$

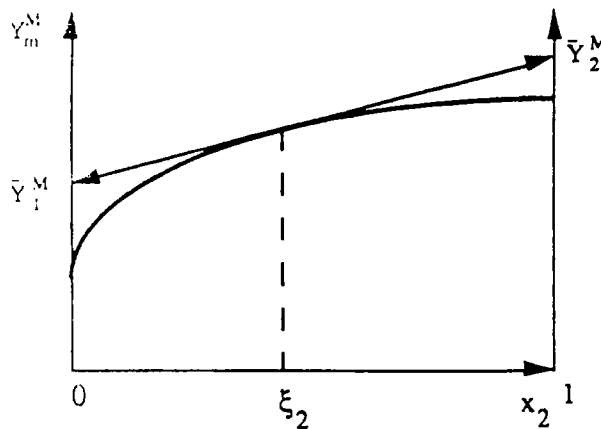


Figure B.1: calcul des grandeurs molaires de mélange à partir de la grandeur intégrale.

La figure (B.1) représente une grandeur intégrale molaire de mélange considérée pour une solution binaire en conditions isotherme-isobare.

La tangente à la courbe Y_m^M , au point d'abscisse ξ_2 , coupe les axes verticaux (des corps purs) aux points $\bar{Y}_1^M(\xi_2)$ et $\bar{Y}_2^M(\xi_2)$.

L'équation de cette tangente est :

$$y = Y_m^M + (x_2 - \xi_2) \frac{dY_m^M}{dx_2}$$

or selon l'équation d'Euler :

$$Y_m^M = x_1 \bar{Y}_1^M + x_2 \bar{Y}_2^M$$

La même propriété géométrique s'applique aussi pour toutes les grandeurs d'excès. Cette propriété est mise à profit pour calculer plus simplement les grandeurs partielles molaires des solutions binaires, posons $x_2 = x$:

$$P_0, T_0 \left\{ \begin{array}{ll} \bar{Y}_1^M = Y_m^M - x \frac{dY_m^M}{dx} & \text{et} \quad \bar{Y}_2^E = Y_m^E - x \frac{dY_m^E}{dx} \\ \bar{Y}_2^M = Y_m^M + (1-x) \frac{dY_m^M}{dx} & \text{et} \quad \bar{Y}_2^E = Y_m^E + (1-x) \frac{dY_m^E}{dx} \end{array} \right\}$$

B.2.2 Solution idéale

Au sens physique, l'idéalité représente l'interaction énergétique nulle entre les constituants de la solution et le désordre extrême entre les espèces permutable.

si N_A et N_B désignent respectivement les nombres d'atomes A, et d'atomes B, l'entropie de mélange s'écrit :

$$S^M = k \ln \Omega = k \ln \frac{N!}{N_A! N_B!}$$

La variation d'entropie qui correspond à un état de désordre extrême vis à vis à n'importe quel type d'ordre configurationnel dans la solution, est liée à l'augmentation du nombre de complexions Ω .

En appliquant l'approximation de Stirling, l'entropie molaire idéale de mélange :

$$S_m^{M,id} = (x_1 \bar{S}_1^{id} + x_2 \bar{S}_2^{id}) = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

l'enthalpie de mélange, ainsi que le volume de mélange d'une solution idéale sont nulles, pour exprimer l'absence d'effet de volume et la nullité d'interchange pour toute composition :

$$H^{M,id} = \overline{H}_1^{id} = \overline{H}_2^{id} = 0$$

$$V^{M,id} = \overline{V}_1^{id} = \overline{V}_2^{id} = 0$$

L'enthalpie libre molaire du mélange idéale s'écrit donc :

$$G_m^{M,id} = (x_1\mu_1^{M,id} + x_2\mu_2^{M,id}) = -RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

où $\mu_1^{M,id}$ et $\mu_2^{M,id}$ sont respectivement le potentiel chimique du constituant 1 et 2 dans la solution idéale. La solution idéale est caractérisée par : $a_i = x_i$ et $\gamma_i^{id} = 1$.

B.2.3 Solution régulière

Cette solution tient compte des interactions énergétiques (répulsives ou attractives), entre les deux constituants. Dans une première approche de la prise en compte d'interactions faibles, on peut considérer qu'elle n'entraîneront pas une organisation très importante de la configuration des constituants dans la solution, si la température est suffisamment élevée pour assurer le désordre idéal. C'est le sens physique qu'il faut attribuer à la solution régulière. On disjoint la fonction enthalpie (énergie d'interaction) de la fonction entropie (ordre de la solution).

Modèle de Hildebrandt

L'entropie d'une solution régulière est donc considérée comme idéale et on ajoute dans l'enthalpie libre de mélange G^M , un terme H^M qui doit s'annuler pour les corps purs. La fonction la plus simple satisfaisant ces deux conditions est la fonction parabolique symétrique :

$$H_m^M = \alpha RT x_1 x_2 \tag{B.3}$$

où α est une constante indépendante de la température.

L'enthalpie libre molaire de mélange s'écrit :

$$\begin{aligned} G_m^M &= \alpha RT x_1 x_2 - T S_m^{M,id} \\ &= RT(\alpha x_1 x_2 + x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Ce modèle extrêmement simple a été proposé initialement par Hildebrandt [115], on lui donne le nom de **solution strictement régulière**.

On établit aisément les grandeurs partielles de mélange et d'excès de cette solution :

$$\begin{aligned} \mu_1^M &= RT(\alpha x_2^2 + \ln x_1) & \mu_2^M &= RT(\alpha x_1^2 + \ln x_2) \\ \mu_1^E &= \alpha RT x_2^2 = H_1^M & \mu_2^E &= \alpha RT x_1^2 = H_2^M \\ \gamma_1 &= \exp(\alpha x_2^2) & \gamma_2 &= \exp(\alpha x_1^2) \end{aligned}$$

Une interaction $\alpha < 0$ est dite attractive, elle stabilise la solution par rapport à l'idéalité. Une interaction $\alpha > 0$ est dite répulsive, elle déstabilise la solution par rapport à l'idéalité. La "force" d'une interaction est bien exprimée par la valeur de α qui permet d'apprécier l'effet d'une interaction enthalpique à l'échelle de la température. A haute température, de nombreuses solutions pourraient être raisonnablement modélisées par la solution régulière, voire idéale. A basse température, au contraire, ces représentations s'éloignent de la réalité expérimentale.

Le tableau (B.1) dresse une échelle qualitative de la force des interactions dans une solution régulière :

α	-1	-0.1	-0.01	0	0.01	0.1	1
interactions	fortes	moyennes	faibles	très faibles	faibles	moyennes	fortes

Modèle de Bragg-Williams (modèle de paires de premiers voisins)

Pour interpréter les transformations ordre-désordre, Bragg et Williams [116] ont posé les bases générales d'un modèle de paires de premiers voisins (du fait que l'on considère

que les interactions de paire avec les premiers voisins), et qui satisfait les hypothèses suivantes :

- Le désordre structural est toujours extrême. Dans le cas de la solution régulière, il n'y a pas d'ordre à grande distance et l'entropie de configuration est simplement idéale.
- L'énergie totale est la somme des énergies individuelles de paires de premiers voisins.
- L'énergie d'une paire h_{AA} , h_{BB} et h_{AB} ne dépend que du type de cette liaison indépendamment de la concentration des constituants A et B , de la température ou de la pression.
- Il n'existe aucun autre terme d'entropie de mélange que l'entropie de configuration.

Une telle solution est caractérisée par son paramètre d'interaction w qui représente l'énergie mis en jeu pour échanger un atome entre les liquides A et B . L'enthalpie de mélange est égale au nombre de liaisons N_{AB} de type $A-B$, formées dans la solution, multiplié par l'énergie d'interchange w :

$$H^M = N_{AB}w = N_{AB}\left[h_{AB} - \frac{1}{2}(h_{AA} + h_{BB})\right]$$

où N est le nombre total d'atomes.

En effet, en moyenne, pour former une liaison $A-B$, on détruit toujours une demi liaison $A-A$ et une demi liaison $B-B$. Ainsi, l'enthalpie de mélange s'exprime à l'aide d'un seul paramètre ajustable w et il n'est pas nécessaire de connaître individuellement les 3 paramètres h_{AB} , h_{AA} et h_{BB} .

Calcul de N_{AB}

Appelons z la coordinance de site dans la phase, c'est à dire le nombre de premiers voisins autour d'un site quelconque. La solution étant supposée désordonnée à grande

distance, tous les sites sont équiprobables entre eux. Ceci est traduit par les probabilités d'occupation d'un site, égale aux fractions molaires. Chaque atome possède z voisins répartis en zx_A voisins A et zx_B voisins B . Pour N atomes au total, on a donc :

$$N_{AB} = Nz x_A x_B$$

Aux deux extrémités de l'échelle des concentrations $x_A = 0$ et $x_B = 0$, on a les corps purs raoultiens. L'enthalpie de mélange molaire est donc :

$$H^M = \aleph.z.w.x_A x_B$$

où \aleph est le nombre d'Avogadro.

Si on pose $\alpha RT = \aleph.z.w$ on retrouve la relation (B.3) de Hildebrandt.

$H^M > 0$ correspond aussi bien à $w > 0$ qu'à $\alpha > 0$ et traduit un accroissement de l'enthalpie moyenne lors de la transformation d'une liaison mixte au détriment d'une demi liaison de chaque corps pur. C'est l'effet **répulsif**. Énergétiquement, la démixtion de la solution en ses deux corps purs A^* et B^* est plus avantageuse que le mélange. L'entropie de configuration est seule responsable de la mise en solution réciproque. A basse température, on assistera à la séparation de la solution en deux solutions isomorphes, l'une riche en A , l'autre riche en B . C'est la **lacune de démixtion**.

Exemple : Ga-Pb, Ga-Hg, Ga-Cd ...

$H^M < 0$ qui représente aussi bien $w < 0$ que $\alpha < 0$ traduit à l'inverse l'avantage énergétique de former des liaisons mixtes $A-B$ au détriment des liaisons de type corps purs. A basse température, lorsque l'entropie perd son influence, la solution cherche les configurations qui accroissent le nombre de liaisons mixtes. C'est la transformation **désordre-ordre**.

Fonction de Darken

Darken [117] a défini des fonctions isothermes $\alpha_1(x_2)$ et $\alpha_2(x_2)$ qui représentent le comportement du potentiel chimique d'excès et facilitent l'intégration de l'équation

de Gibbs-Duhem isobare-isotherme appliquée aux potentiels chimiques.

En effet supposons mesurée expérimentalement par une méthode d'équilibre, le potentiel chimique $\mu_2^M(x_2)$ dans tout l'intervalle de concentration $x_2 \in (0, 1)$. Il sera inutile de chercher aussi à mesurer $\mu_1^M(x_2)$ puisque selon l'équation (B.2) étendue aux grandeurs de mélange :

$$\mu_1^M(x_2) = - \int_{x_2=0}^{x_2} \frac{x_2}{x_1} d\mu_2^M \quad (\text{B.5})$$

Dans la relation (B.5), nous avons adopté la référence du corps pur 1* pour laquelle $\mu_1^M(x_2 = 0) = 0$. L'intégration peut être conduite graphiquement, (bien qu'on privilégie les méthodes analytiques). La figure (B.2) indique comment cette intégration sera réalisée :

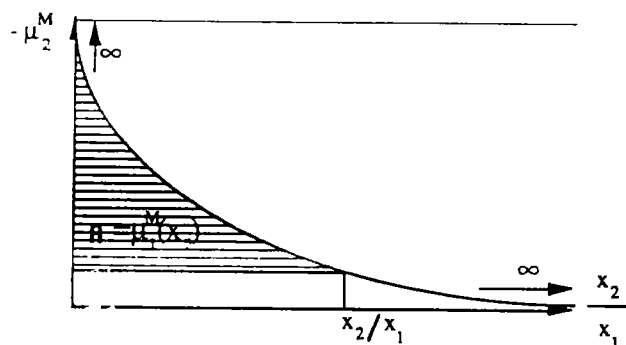


Figure B.2 : Intégration de l'équation isobare-isotherme de Gibbs Duhem pour les potentiels chimiques de mélange.

Nous observons deux indéterminations, l'une dès le départ en $x_2 \rightarrow 0$ car $\mu_2^M \rightarrow (-\infty)$ et l'autre à l'extrémité du domaine d'intégration lorsque $x_2/x_1 \rightarrow \infty$ et $\mu_2^M \rightarrow$ constante.

Pour s'affranchir de la difficulté en $x_2 = 0$, on peut travailler sur les potentiels chimiques d'excès :

$$\mu_1^E = - \int_0^{x_2} \frac{x_2}{x_1} d\mu_2^E$$

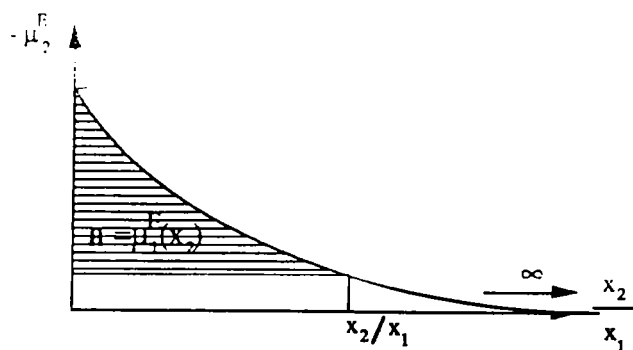


Figure B.3 : Intégration de l'équation isobare-isotherme de Gibbs Duhem pour les potentiels chimiques d'excès.

On constate sur la figure (B.3) que l'indétermination initiale est levée lorsque $x_2 \rightarrow 0$, mais qu'elle subsiste quand $x_2 \rightarrow 1$.

Darken propose alors de définir deux nouvelles fonctions $\alpha_1(x_2)$ et $\alpha_2(x_2)$ par les relations :

$$\alpha_1(x_2) = \frac{\mu_1^E}{RTx_2^2} = \frac{\ln \gamma_1}{x_2^2}$$

et

$$\alpha_2(x_2) = \frac{\mu_2^E}{RTx_1^2} = \frac{\ln \gamma_2}{x_1^2}$$

Si l'on connaît $\mu_2^E(x_2)$ on calcule $\alpha_2(x_2)$ et on obtient $\gamma_1(x_2)$ par une simple intégration par parties :

$$\ln \gamma_1 = -\alpha_2 x_1 x_2 + \int_0^{x_2} \alpha_2(x_2) dx_2 \quad (\text{B.6})$$

Les grandeurs d'excès partielles d'une fonction idéale sont nulles. En conséquence l'application de la relation (B.6) conduit à prévoir que α_1 et α_2 sont simultanément nulles.

Dans une solution régulière, les deux fonctions de Darken sont des constantes égales entre elles et égales au coefficient d'interaction α . En effet, pour une telle solution :

$$\alpha_1 = \frac{\ln \gamma_1}{x_2^2} = \alpha = \frac{\ln \gamma_2}{x_1^2} = \alpha_2$$

Stabilité d'une solution binaire et Fonction de Lupis

Dans une phase binaire, il n'existe qu'une seule condition de stabilité chimique :

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} \geq 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} \geq 0$$

Expressions équivalentes en grandeurs de mélange

Rappelons que $\mu_i^M = \mu_i(T, P, x_i, \dots) - \mu_i^*(T, P) = RT \ln a_i$

La condition de stabilité peut donc aussi s'écrire :

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} \geq 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_2}\right)_{T,P} \leq 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} \geq 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_1}\right)_{T,P} \leq 0 \quad (\text{B.7})$$

Lupis et Gaye [118] ont donné une forme plus générale à la relation (B.7) en revenant à la relation de Gibbs-Duhem isobare-isotherme :

$$x_1 d \ln a_1 = -x_2 d \ln a_2 \quad (\text{B.8})$$

soit :

$$\Psi = \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln x_2}\right)_{P,T} \geq 0$$

Cette fonction Ψ est appelée fonction de stabilité de Lupis de la phase binaire. Une phase stable possède une fonction Ψ positive. La frontière spinodale chimique satisfait l'équation $\Psi = 0$. Remarquons que pour une solution idéale :

$$\mu_i^M = RT \ln x_i + \text{constante}$$

Donc, le comportement idéal se traduit par $\Psi^{id} = 1$. De part et d'autre de l'idéalité, il existe les interactions attractives ($\Psi > 1$) ou répulsives ($\Psi < 1$), telles qu'elles apparaissent sur la figure (B.4) :

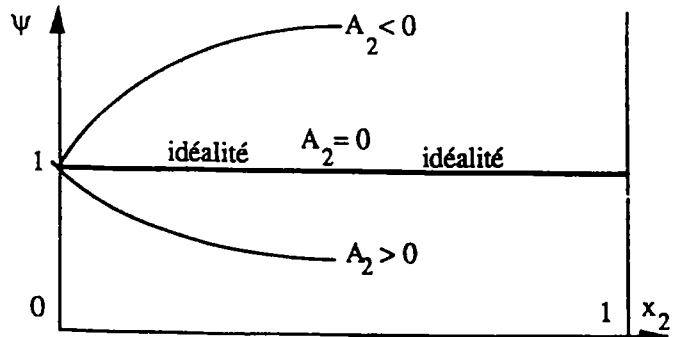


Figure B.4 : fonction de stabilité de Lupis

Enfin, si on revient à la formule d'Euler :

$$\frac{G_m^M}{RT} = x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2$$

En tenant compte de (B.8), on peut écrire :

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G_m^M}{\partial x_2} \right)_{T,P} = (\ln a_2 - \ln a_1)$$

et selon (B.7) :

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial^2 G_m^M}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} = \frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} > 0$$

La condition de stabilité d'une phase binaire peut donc aussi s'écrire :

$$\left(\frac{\partial^2 G_m^M}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^2 G_m^M}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} \geq 0$$

Dans les solutions à miscibilité totale, Ga-Hg et Ga-Pb, les mêmes lois prévalent aux deux extrémités du diagramme. Dans bien des cas, le caractère répulsif ou attractif entre les constituants se retrouve aux deux extrémités du diagramme, c'est ce qui apparaît sur la figure (B.5). Il existe cependant des cas plus complexes où la solution est attractive à une extrémité et repulsive à l'autre.

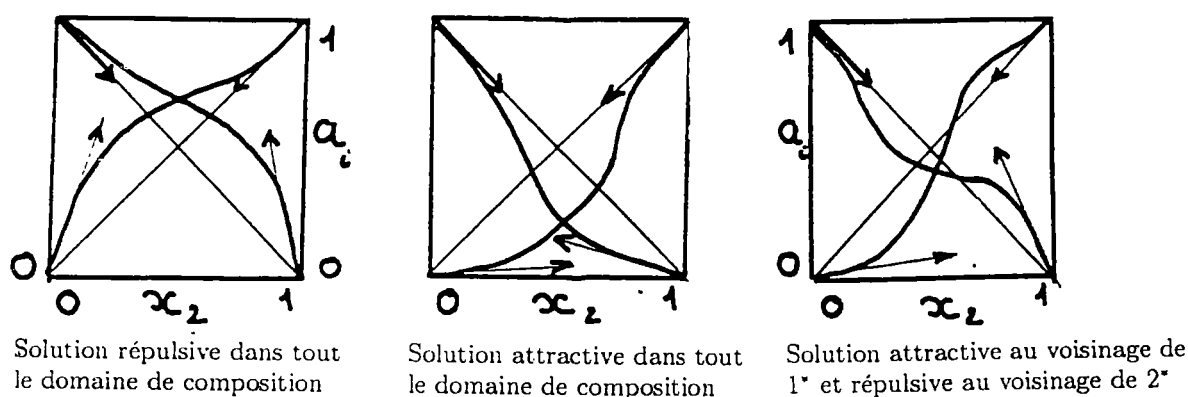


Figure B.5 : Divers types de comportement des solutions à miscibilité.

Bibliographie

- [1] Ziman. J. M.; *Phil. Mag.* **6** (1961) 1013.
- [2] Faber T.E. et Ziman. J. M.; *Phil. Mag.* **11** (1965) 153.
- [3] Evans R., Greenwood D. A. et Lloyd P.; *Phys. Lett.* **35A** (1971) 57.
- [4] Dreirach O., Evans R., Güntherodt H.J. et Künzi U.; *J.Phys.F.Metal Pys.* **2** (1972) 709.
- [5] Bernard R. D., *Thermoelectricity in metals and alloys* (Taylor Francis LTD, London, 1972).
- [6] Smith A. C., Janak J. F. et Adler R. B.; *Electronic conduction in solids* (Mc Graw-Hill, New York 1967).
- [7] Faber T.E.; *Theory of liquid metals*, (Cambridge at the university press 1972).
- [8] Heine V. et Abarenkov I.; *Phil. Mag.* **9** (1964) 451.
- [9] Abarenkov I.V. et Heine V.; *Phil.Mag.* **12** (1965) 529.
- [10] Shaw R. W.; *Phys. Rev.* **174** (1968) 769.
- [11] Ashcroft N. W.; *Phys. Lett.* **23** (1966) 48.
- [12] Harrison W. A.; *Pseudopotential in the Theory of Metals*, (éd. Benjamin inc., New York 1966).
- [13] Animalu A. O. E. et Heine V.; *Phil. Mag.* **12** (1965) 1249.
- [14] Animalu A. O. E.; *Phys. Rev. B* **8** (1973) 3542.
- [15] Pines D.; *The many body problem*, (éd. Benjamin inc., New York 1961).
- [16] Animalu A. O. E.; *Phil. Mag.* **11** (1965) 379.
- [17] Herman F.C. et Skilmann S.; *Atomic structure calculations*, (éd. Hall, New-Jersey 1963).
- [18] Percus J. K. et Yevick G. J.; *Phys. Rev.* **110** (1958) 1.
- [19] Ashcroft N. W. et Lekner J.; *Phys. Rev.* **145** (1966) 83.
- [20] Wertheim M. S.; *Phys. Rev. Lett.* **8** (1963) 321.
- [21] Thiele E.; *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 474.
- [22] Ashcroft N. W. et Langreth D. C.; *Phys. Rev.* **156** (1967) 685.
- [23] Enderby J.E. et North D.M.; *Phys. Chem. Liquids* **1** (1968) 1.
- [24] Lebowitz J. L.; *Phys. Rev.* **133** (1964) A895.

- [25] Bhatia A. B. et Thornton D.E.; *Phys. Rev. B* **2** (1970) 3004.
- [26] Mayoufi M.; Thèse (1985) Université de Metz.
- [27] Gasser J. G.; Thèse (1982) Université de Metz.
- [28] Ben Abdellah A.; Thèse (1994) Université de Metz.
- [29] Kreichgauer et Jaeger; *Ann. Phys.* **47** (1982) 513.
- [30] El Bakkali M.; Thèse (1994) Université de Metz.
- [31] Crawley A. F.; *Internat. Met. Rev.* **19** (1974) 32
- [32] Waseda Y.; *The Structure of Non-Crystalline Materials* (éd. McGrawHill, New York 1980).
- [33] Löwdin P. O.; *Adv. Phys.* **5** (1956) 1.
- [34] Slater J. C., et Heine V., *Phil. Mag.*, **12** (1965) 1249.
- [35] Kohn W. et Sham L. J.; *Phys. Rev.* **4A 140** (1965) 1133.
- [36] Mukhopadhyay G., Jain A. et Ratti V. K.; *Sol. St. Com.* **13** (1973) 1623.
- [37] Ziman J. M.; *Proc. Phys. Soc.* **91** (1967) 701.
- [38] Esposito E., Ehrenreich H. et Gelatt C. D.; *Phys. Rev. B.* **18** (1978) 3913.
- [39] Lloyd P.; *Proc. Phys. Soc.* **90** (1967) 207.
- [40] Busch G. et Tische Y.; *Phys. Kondens. Materie* **1** (1963) 78-104.
- [41] Itami T. et Shimoji M.; *Phil. Mag.* **25** (1972) 1361.
- [42] Roll A. et Motz H.; *Z. Metallk.* **48** (1957) 272.
- [43] Pokorny M. et Åstrom H. U.; *J. Phys. F.* **5** (1975) 1327.
- [44] Davies H. et Leach J. S. L.; *Phys. Chem. Liq.* **2** (1970) 1.
- [45] Tschirner H. U.; *Z. Metallk.* **60** (1969) 46.
- [46] Busch G. et Güntherodt H. J.; *Phys. Kondens. Materie* **6** (1967) 325.
- [47] Evans R.; *Phys. Chem. Liq.* **2** (1971) 249.
- [48] Ballentine L. E et Huberman M.; *J. Phys. C : Solid State Phys.* **10** (1977) 4991.
- [49] Newport R. J., Gurman S. J. et Howe R. A.; *Phil. Mag.* **B42** (1980) 587.
- [50] North D. M. et Wagner C. N. J.; *Phys. Lett.* **30A** (1969) 440.
- [51] Ruppertsberg M. et Winterberg K. H.; *Phys. Lett.* **34A** (1971) 11.

- [52] Paash G. et Trepte P.; *Phys. Stat. Solid. (b)* **44** (1971) K37.
- [53] Ocken H. et Wagner C. N. J.; *Phys. Rev.* **149** (1966) 122.
- [54] Hirata K., Waseda Y., Jain A. et Srivastava R.; *J. Phys. F.* **7** (1977) 419.
- [55] Vinckel J.; Thèse (1994) Université de Metz.
- [56] Halder N. C. et Wagner N. J.; *Z. Naturf. A* **22** (1967) 1489.
- [57] Evans R.; *J. Phys. C* **2** (1970) 5137.
- [58] Devillers M. A. C., Young W. H., et de Vroomen A. R.; *J. Phys.* **F3** (1973) L220.
- [59] Khanna S. N. et Jain A.; *Phys. Rev. B.* **11** (1975) 3662.
- [60] Robinson J. E., Bassani F., Knox R. S. et Schrieffer J. R.; *Phys. Rev. Lett.* **9** (1962) 215.
- [61] C.J.Cooke et W.Hume-Rothery; *J.Less-Common Metals* **10** (1966) 42.
- [62] M.Hansen.; -The constitution of binary alloys, McGraw-Hill, New York, 1958.
- [63] Massalski T.B.; Binary alloy phase diagramms A.S.M.Publi., Metals Park, OH(1990).
- [64] Defrain A. et Epelboin I.; *J.Physique Rad.* **21** (1960) 76.
- [65] Bridgman P. W.; *Phys.Rev.* **48** (1935) 893.
- [66] Bosio L., Defrain A. et Epelboin I., *Journal de physique*, **10** (1962) 877.
- [67] Bizid A., Bosio L., Curien H., Defrain A. et Dupont M.; *Phys.Stat.Sol.(a)* **23** (1974) sous presse.
- [68] Ascarell A.; *Phys.Rev.* **143** (1966) 36.
- [69] Narten A. H.; *J. Chem. Pys.* **56** (1972) 1183.
- [70] Hendus H.; *Z. Naturf.* **2a** (1947) 505.
- [71] Tsvetkov V.N.; *Izv. vuzov, Fiz.* **10** (1960) 548.
- [72] Dutchak Ya. I., Mikolaichuk A. G. et Klim H. M.; *Fiz. Metallov i Metallovedenie* **14** (1962) 548.
- [73] Heine V. et Weaire D.; *Phys.Rev.* **152** (1966) 603.
- [74] Heine V., *Phase Stabilmity in Metals and Alloys*, Ed. P. S. Rumdan, MacGraw -Hill Publ. Co., New York (1966) 103.
- [75] Heine V.; *J. Phys. C* **1** (1966) 222.

- [76] Guntz A. et Broniewski W.; *Compt. Rend.* **147** (1908) 1476.
- [77] Powell R. W., *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A.* **209** (1951) 525.
- [78] Defrain A.; *Metaux* **417** (1960) 248.
- [79] Lo J. M. et Colligan G. A.; *Trans. AIME.* **236** (1966) 1473.
- [80] Suzuki K., Uemura O., *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 32 (1971)1801.
- [81] Gambino M.; *Thèse de doctorat ès-Sciences Physiques*, Université de Provence Marseille (1976).
- [82] Anderson T. J et Ansara I.; *J. Phase Equilibria.* **12** (1991) 64.
- [83] French S. J. et Saunders D. J; *J. Phys. Chem.*, **42** (1938) 25
- [84] Rao M. V. et Tiller W. A.; *J. Mater. Sci.* **7** (1972) 14.
- [85] Heubner U., Wincierz. , *Metall.* **20** (1966) 703.
- [86] Svirbely J. W., Red S. M., *J. Phys. Chem.*, **6** (1962) 658.
- [87] Bergman. C., *Thèse de doctorat ès-Sciences Physiques*, Université de Provence Marseille, (1968).
- [88] Roll A. et Swamy N. K. A.; (1961) 111.
- [89] Dumchak Ya. I., Prokhorenko V. Ya., Klym N. M. et Gadzevich K. E.; *Soviet Phys-Solid State* **8** (1966) 477.
- [90] Yatsenko S. P. et Kononenko V. I.; *Russian Journal of Chemistry* **43** (1969) 44.
- [91] Pashayev B. P., Palchayev D. K., Chalabov R. I. et Revelis V. G.; *Fiz. metal. metalloed.* **37** (1974) 525.
- [92] Vahvaselkä K. S.; *Phys. Stat. Sol. (a)* **72** (1982) 261.
- [93] Appapillai A. et Williams A. R.; *J. Phys.* **F3** (1973) 759.
- [94] Yatsenko S. P.; *Journal de chimie physique* **74** (1977) 836.
- [95] Delcroix S., Defrain A. et Epelboin I.; *J. Phys. Radium* **24** (1963) 17.
- [96] Deny J. P., Hamilton J. H. et Lewis J. R.; *Trans. AIME* **194** (1952) 39.
- [97] Fisher H. J. et Phillips A.; *Trans. AIME.* **200** (1954) 1060.
- [98] Miller E., Paces J. et Komarek K. L.; *Trans. Met. Soc. Aime*, vol.230, 1964, p.1557.
- [99] Puschin M. A., Stepanovic S., Stajic V., *Anorg. Chemie* **209** (1932) 329.

- [100] Kroll W.; *Metallw.* **11** (1932) 435.
- [101] Malomedov A. M. A., Pashayev B. P. et Ismaylov M. A.; *Russ. Met.* **5** (1975) 163.
- [102] Hermann G., Bek R. et Steeb S.; *Z. Naturforsch.*, **35a** (1980) 930.
- [103] Hermann G., Harbach G. R. et Steeb S.; *Z. Naturforsch.* **35a** (1980) 938.
- [104] Predel B.; *Z. Naturforsch.* **49** (1958) 226.
- [105] Singh R. N., Mishra I. K. et Singh V. N.; *J. Phys. Condens. Matter.* **2** (1990) 8457.
- [106] Takeuchi T. et Noguchi S.; *Trans. JIM.* **14** (1972) 166.
- [107] Schürmann H. K. et Parks R. D.; *Phys. Rev. Letters*, **26** (1971) 367.
- [108] Schürmann H. K. et Parks R. D.; *Phys. Rev. Letters*, **26** (1971) 835.
- [109] Bonte Favre M., Bletry J., Hicter P. et Desre P. J.; *Colloque C8* **41** (1980) 156.
- [110] Vonnegut B.; *J. Colloid. Sci.* **3** (1948) 563
- [111] Turnbull D.; *J. Appl. Phys.* **20** (1949) 817.
- [112] Volmer M., Weber A.; *Zeitschrift Physik Chem.* **119** (1926) 277.
- [113] Frenkel, *Kinetic theory of liquids* Dover Publishing Co
- [114] La Recherche (Décembre 1974).
- [115] Hilderbrandt J. H.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, (1929) 66.
- [116] Braag W. L., Williams E. J.; *Proc. Roy. Soc. London*, **151A**, (1935) 540.
- [117] Darken L. S.; *Trans AIME*, **239** (1967) 90.
- [118] Lupis C. H. P.; *Chemical Thermodynamics of Materials*, Elsevier Science Publishing (1983-New York).

Résumé: Ce travail a été consacré à l'étude expérimentale des propriétés de transport électronique des alliages liquides de gallium à diagramme de phase métastable (*Ga-In* et *Ga-Sn*) et à lacune de miscibilité (*Cd-Ga* et *Ga-Hg*). Les mesures de la résistivité électrique ont été effectuées dans un domaine au dessous du liquidus stable des alliages qui présentent un eutectique simple (*Ga-In* et *Ga-Sn*). Nous avons mis en évidence des anomalies du coefficient de température de la résistivité de l'alliage $Ga_{50}Hg_{50}$ qui peuvent être attribués à la manifestation des fluctuations de concentration reliées au facteur de structure concentration-concentration de Bhatia-Thornton à $q = 0$. Ce travail nous a permis d'apporter un grand nombre de résultats expérimentaux originaux. L'interprétation des mesures a été faite dans le cadre de la théorie de Faber-Ziman étendue au formalisme de la matrice t construite à partir des déphasages en fonction de l'énergie. L'ensemble de calcul ont été effectués en utilisant deux approches pour calculer l'énergie d'échange : la méthode de Slater et celle de Kohn-Sham.

Mots-clés : Alliages liquides. Déphasages. Esposito. Résistivité. Miscibilité. Métastabilité. Muffin tin. Surfusion. Slater. Kohn-Sham.

Abstract: The aim of this thesis was to study the electronic transport properties of metallic alloys of gallium which exhibits a metastable phase (*Ga-In* and *Ga-Sn*) and a miscibility gap (*Cd-Ga* and *Ga-Hg*). We have measured the electrical resistivity of *Ga-In* and *Ga-Sn* liquid alloys. We have also display the anomaly of the temperature coefficient of resistivity of $Ga_{50}Hg_{50}$ critical alloy which can be attributed at the manifestation of concentration fluctuations $S_{cc}(0)$. These measurements permit us to bring important original results. The experimental values have been interpreted and discussed in a t matrix formulation of Ziman's nearly-free-electron theory . The t -matrix is expressed in term of phase shifts computed by using a suitable muffin-tin potential calculated with Slater and Kohn-Sham approaches in the determination of the exchange energy.