



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>

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée à l'Université de Metz
Laboratoire de Physique des Milieux Denses
Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ



UNIVERSITÉ Paul Verlaine - METZ S.C.D.	
N° Inv.	20050045
Cote	S/M ₃ 05/02
Loc.	mag. usage

Frédéric Sar

**Mise au point de dispositifs de mesure de conductivités
et de propriétés thermoélectriques d'alliages
métalliques liquides en environnement sévère.**

**Soutenue le 21 octobre 2005
Devant le jury composé de :**

Directeur de thèse :
Rapporteurs :

Examineurs :

M. Jean-Georges GASSER
M. Robert BELLISSENT
M. Jean-Claude GACHON
M. Benoît GROSDIDIER
M. Christian REGNAUT
M. Vincent RUSSIER
M. Francis WAGNER

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



031 536274 5

PPN 0949 4900X

UNIVERSITE Paul Verlaine - METZ S.C.D.	
N° Inv	2005 0049
Cote	S/M ₃ 05/02
Loc	mag. rouge

À Béatrice,

à mes parents et toute ma famille,

à tout ceux qui me sont chers.

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Physique des Milieux Denses de l'Université de Metz sous la direction de Monsieur Olivier Pagès. Je tiens à le remercier pour la confiance qu'il m'a accordée et pour son soutien.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma gratitude à Messieurs Robert Bellissent et Jean-Claude Gachon, qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs, et ce, malgré la justesse des délais qui leurs étaient imposés.

À Messieurs Benoît Grosdidier, Christian Regnaut, Vincent Russier et Christian Wagner, je tiens à présenter mes vifs remerciements et ma profonde reconnaissance pour avoir accepté de juger mon travail, en dépit d'un agenda très rempli.

Une étroite collaboration s'est mise en place avec Madame Souad Miahoui. Elle m'a apporté son aide lors de mes travaux expérimentaux, et a fait preuve d'une grande patience lorsqu'elle m'a initié aux calculs numériques. Pour l'en remercier, je ne peux que lui souhaiter beaucoup de bonheur dans sa vie de couple, après son récent mariage!

Je tiens également à remercier toute l'équipe technique du laboratoire, à savoir Messieurs José Lopez, Jean-Luc Pierrot et bien sûr Monsieur Jean-Claude Humbert, à qui je souhaite une retraite heureuse, pour leur soutien, leur disponibilité et leur bonnes idées! La qualité de leurs ouvrages dépassait bien souvent mes espérances.

La famille Metz a contribué à la rédaction de ce manuscrit. Lise-Marie et Sébastien ont pris de leur temps libre pour corriger le texte et pour porter un regard critique de qualité

sur l'aspect général de ce document. Je les en remercie chaleureusement.

J'adresse toute ma sympathie et ma gratitude à Madame Angela Dell'Annuziata, à Madame Lamia Ben Hassine et à Monsieur Ahmed Makradi. Toutes ces personnes ont contribué à leur manière à la réussite de ce travail.

Enfin je ne peux conclure ces remerciements qu'en exprimant ma plus profonde gratitude à Monsieur Jean-Georges Gasser pour l'intérêt qu'il a porté à cette thèse réalisée sous sa direction et pour tous les conseils qu'il a pu me prodiguer grâce à ses connaissances scientifiques et techniques. Sa disponibilité à toutes heures du jour et de la nuit est une des preuves de sa passion pour la recherche. Enfin, que Monsieur Jean-Georges Gasser soit remercié pour toute la bienveillance dont il a fait preuve envers moi.

Table des matières

Chapitre 1 : Introduction.....	9
Chapitre 2 : Théorie.....	11
1 Introduction.....	13
2 Approche macroscopique.....	13
2.1 Généralités.....	13
2.2 Les effets thermoélectriques.....	14
2.2.1 L'effet Thomson.....	14
2.2.2 L'effet Peltier.....	15
2.2.3 L'effet Seebeck.....	15
2.3 Les relations de Kelvin.....	17
3 Approche microscopique.....	18
3.1 Introduction.....	18
3.2 Régime de diffusion.....	19
3.2.1 Régime de faible diffusion ou régime métallique.....	19
3.2.2 Régime de forte diffusion.....	20
3.3 Propriétés de transport électronique.....	20
3.3.1 Coefficients de transport, équations d'Onsager.....	21
3.3.2 Équation de Boltzmann et temps de relaxation.....	22
3.4 Modélisation des potentiels dans les métaux.....	24
3.4.1 Introduction.....	24
3.4.2 Pseudopotentiel.....	24
3.4.2.1 Définition.....	24
3.4.2.2 Les principaux modèles de pseudopotentiels.....	26
a Potentiel de Heine-Abarenkov.....	26
b Potentiel d'Ashcroft.....	27
c Potentiel de Shaw.....	28
3.4.2.3 Écrantage électronique.....	29
3.4.3 Notion de matrice « t ».....	30
3.4.3.1 Introduction.....	30
3.4.3.2 Potentiel « muffin tin ».....	31

3.4.3.3	Approche de Mukhopadhyay.....	32
3.4.3.4	Calcul de l'énergie de Fermi.....	33
3.4.4	Structure.....	34
3.4.4.1	Fonction de corrélation de paire.....	35
3.4.4.2	Modèle des sphères dures.....	36
3.5	Formalisme de Ziman.....	37
3.5.1	Résistivité.....	37
3.5.2	Pouvoir thermoélectrique.....	39
3.5.3	Extension aux alliages binaires.....	41
Chapitre 3 :	Techniques expérimentales.....	42
1	Introduction.....	44
2	Mesurer les effets thermoélectriques.....	44
2.1	Conductivité thermique, coefficients de Peltier et de Thomson.....	44
2.2	Résistivité électrique.....	46
2.2.1	Principe.....	46
2.2.2	Constante de cellule.....	47
2.2.3	Protocole de mesure.....	48
2.3	Pouvoir thermoélectrique absolu.....	49
2.3.1	Méthode des grandes variations de température.....	49
2.3.2	Méthode des petits ΔT	50
2.3.3	Protocole de mesure.....	52
3	Les cellules de mesure.....	53
3.1	Cellules en quartz.....	53
3.2	Cellules en alumine.....	55
3.3	Cellules en nitrure de bore.....	59
3.4	Cellules de mesure du PTA.....	62
3.5	Autres cellules.....	64
4	L'étalonnage des thermocouples.....	65
5	Remarques générales.....	68
5.1	Pilotage automatisé.....	68
5.2	Système de vide/pression.....	69
5.3	Le four et son pilotage.....	69
6	Incertitudes.....	70

6.1 Résistivité.....	70
6.2 PTA.....	71
6.3 Discussion.....	72
Chapitre 4 : Résultats.....	74
1 Introduction.....	76
2 Travaux relatifs au ternaire Mg-Ga-Zn.....	77
2.1 L'alliage Ga-Zn.....	77
2.1.1 Matériel utilisé.....	77
2.1.2 Résistivité.....	78
2.1.3 Pouvoir thermoélectrique absolu.....	81
2.1.4 Conductivité thermique.....	84
2.2 L'alliage Ga-Mg.....	85
2.2.1 Attaque chimique.....	85
2.2.2 Correction des valeurs.....	87
2.3 L'alliage Mg-Zn.....	89
2.4 Les cellules originales.....	91
2.4.1 Cellules en céramique horizontales.....	91
2.4.2 Cellules en nitrure de bore.....	92
2.4.3 Cellules de mesure du PTA.....	93
3 Autres travaux.....	94
3.1 Introduction.....	94
3.2 L'alliage plomb-bismuth.....	95
3.2.1 Introduction.....	95
3.2.2 Méthode expérimentale.....	96
3.2.3 Résistivité.....	96
3.2.4 Pouvoir thermoélectrique absolu.....	99
3.2.5 Conductivité thermique.....	101
3.2.6 Discussion.....	103
3.3 L'alliage indium-étain.....	105
3.3.1 État des lieux.....	105
3.3.2 Dispositif expérimental.....	106
3.3.3 Résistivité.....	106
3.3.4 Coefficient de température.....	109

Chapitre 5 : Conclusion.....	115
Chapitre 6 : Bibliographie.....	118
Chapitre 7 : Annexes.....	121
1 Pureté des métaux utilisés.....	121
2 Diagrammes de phase.....	122
3 Notice du programme de pilotage.....	125
4 Liste de composés quasicristallins.....	135
5 Résistivité de Bi-Mn et Bi-Ni.....	139

Chapitre 1 : Introduction

Les métaux et alliages métalliques liquides ont déjà fait l'objet de nombreux travaux. D'un point de vue théorique, Faber et Ziman ont établi un formalisme qui décrit bien les propriétés de transport électronique en faisant appel aux concepts de facteur de structure et de facteur de forme. Les facteurs de structure peuvent être mesurés par diffusion de rayonnements X ou neutroniques ou calculés par des méthodes de simulation numérique à partir d'un potentiel d'interaction. Les facteurs de forme sont déterminés en faisant appel à la mécanique quantique par l'intermédiaire du concept de pseudopotentiel ou par la matrice diffusion d'un électron par un potentiel type « muffin tin ». Au niveau expérimental, quelques équipes ont mis au point des dispositifs de mesure des propriétés de transport électronique. Ces travaux ont permis l'étude de nombreux corps purs et alliages. Pourtant certains alliages n'ont pas pu être étudiés dans leurs dispositifs notamment ceux à base d'aluminium, de magnésium et de métaux de transition (qui présentent un intérêt scientifique et industriel) ainsi que les terres rares.

Les cellules de mesure développées jusqu'à présents sont de deux types : les cellules avec et sans électrodes. Les cellules avec électrodes sont généralement en verre (quartz ou pyrex). Les cellules en verre sont limitées par leur température maximale d'utilisation (1250°C pour le quartz, 530°C pour le pyrex) et par l'attaque chimique de certains métaux. Les cellules sans électrodes ont quant-à elles une incertitude de mesure élevée. Pour faire progresser la recherche expérimentale dans le domaine des métaux liquides il faut envisager un nouveau type de cellules. Ces cellules doivent posséder une grande résistance aux attaques chimiques, avoir une température de fonctionnement élevée, une géométrie adaptée et doivent pouvoir être utilisées avec la méthode à quatre électrodes. C'est dans cet esprit que nous avons conçu nos nouveaux dispositifs de mesure en alumine et en nitrure de bore. Nous présenterons

dans cette thèse nos nouvelles cellules et des exemples d'applications.

Ces cellules ont été conçues pour mesurer les propriétés de transport électronique d'alliages liquides très réactifs qui forment à l'état solide des quasicristaux dont les propriétés de transport électronique sont anormales. Ces alliages ont été très rarement étudiés en raison de la réactivité chimique élevée de certains de leurs constituants. Nous avons choisi de mesurer les propriétés d'alliages binaires à base de magnésium, de zinc et de gallium sachant que le ternaire $\text{Mg}_{39.5}\text{-Ga}_{20.5}\text{-Zn}_{40}$ est un quasicristal.

Par ailleurs, mesurer la conductivité thermique d'un métal liquide est complexe. Des phénomènes de convection apparaissent dans les liquides alors que la conductivité thermique est définie et mesurée pour un métal immobile. Nous avons choisi d'utiliser les relations entre les coefficients de transport décrits par les équations d'Onsager pour déterminer indirectement la conductivité thermique à partir de la résistivité électrique et du coefficient de Seebeck. Nous avons ainsi calculé la conductivité thermique de différents alliages plomb-bismuth, qui pourraient être utilisés comme source de neutrons par spallation et comme liquide caloporteur des centrales nucléaires européennes de quatrième génération.

Cette thèse débutera par une étude des propriétés de transport d'un point de vue macroscopique puis d'un point de vue microscopique. On présentera ensuite nos nouvelles cellules en céramique. L'étude des alliages binaires formés de magnésium, de zinc et de gallium et d'un composé ternaire correspondant à la composition d'un quasicristal précédera la détermination de la conductivité thermique de l'alliage plomb-bismuth. On terminera par une étude de phénomènes nouveaux de changement d'ordre local dans l'alliage indium-étain. En annexe, on présentera très brièvement les résultats des mesures effectuées avec Moussa Mayoufi de l'Université d'Annaba durant un récent séjour de trois mois.

Chapitre 2 : Théorie

Table des matières

Chapitre 2 : Théorie.....	11
1 Introduction.....	13
2 Approche macroscopique.....	13
2.1 Généralités.....	13
2.2 Les effets thermoélectriques.....	14
2.2.1 L'effet Thomson.....	14
2.2.2 L'effet Peltier.....	15
2.2.3 L'effet Seebeck.....	15
2.3 Les relations de Kelvin.....	17
3 Approche microscopique.....	18
3.1 Introduction.....	18
3.2 Régime de diffusion.....	19
3.2.1 Régime de faible diffusion ou régime métallique.....	19
3.2.2 Régime de forte diffusion.....	20
3.3 Propriétés de transport électronique.....	20
3.3.1 Coefficients de transport, équations d'Onsager.....	21
3.3.2 Équation de Boltzmann et temps de relaxation.....	22
3.4 Modélisation des potentiels dans les métaux.....	24
3.4.1 Introduction.....	24
3.4.2 Pseudopotentiel.....	24
3.4.2.1 Définition.....	24
3.4.2.2 Les principaux modèles de pseudopotentiels.....	26
a Potentiel de Heine-Abarenkov.....	26
b Potentiel d'Ashcroft.....	27

c Potentiel de Shaw.....	28
3.4.2.3 Écrantage électronique.....	29
3.4.3 Notion de matrice « t ».....	30
3.4.3.1 Introduction.....	30
3.4.3.2 Potentiel « muffin tin ».....	31
3.4.3.3 Approche de Mukhopadhyay.....	32
3.4.3.4 Calcul de l'énergie de Fermi.....	33
3.4.4 Structure.....	34
3.4.4.1 Fonction de corrélation de paire.....	35
3.4.4.2 Modèle des sphères dures.....	36
3.5 Formalisme de Ziman.....	37
3.5.1 Résistivité.....	37
3.5.2 Pouvoir thermoélectrique.....	39
3.5.3 Extension aux alliages binaires.....	41

1 Introduction

Les métaux liquides et plus généralement les alliages métalliques liquides ont été des systèmes très étudiés par les théoriciens depuis plusieurs décennies. Les propriétés de transport électronique ont été interprétées par les travaux de Ziman et de Faber qui ont développé un formalisme pour l'étude des propriétés thermoélectriques des métaux et alliages liquides.

Les effets thermoélectriques sont, comme leur nom l'indique, des effets croisés reliant des densités de flux de courant et de chaleur à des gradients de température et de potentiel électrique. Nous allons définir les coefficients de transport électronique, décrire les équations de transport et relier les coefficients aux effets macroscopiques.

2 Approche macroscopique

2.1 Généralités

Dans un conducteur, un gradient de potentiel $\vec{\nabla}V$ engendre une densité de courant électrique $\vec{J}$. La conductivité électrique σ est définie par la relation $\vec{J} = -\sigma \vec{\nabla}V$ ou $\vec{J} = \sigma \vec{E}$, lorsque le gradient de température est nul ($\vec{\nabla}T = 0$). De la même manière, un gradient de température $\vec{\nabla}T$ engendre une densité de flux de chaleur $\vec{Q}$. La conductivité thermique λ est définie à circuit ouvert ($\vec{J} = 0$) par $\vec{Q} = -\lambda \vec{\nabla}T$.

Il existe des effets supplémentaires appelés « effets croisés » : un gradient de température peut induire une densité de courant et un gradient de potentiel peut créer une densité de flux de chaleur. Ces phénomènes sont appelés les effets thermoélectriques. On dénombre trois effets thermoélectriques : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson.

2.2 Les effets thermoélectriques

Historiquement, la première mise en évidence d'un effet thermoélectrique a été réalisée en 1821 par un physicien estonien (de naissance) : T. J. Seebeck. Puis J. Peltier constata des anomalies à la jonction entre deux métaux traversés par un courant électrique (1834). Enfin W. Thomson montra en 1854 que si un conducteur est soumis à un gradient de température, alors un courant électrique y circule. On étudie brièvement ces effets par ordre croissant de complexité, c'est à dire par ordre chronologique inverse.

2.2.1 L'effet Thomson

Soit un conducteur homogène soumis à un gradient de température. Une certaine quantité de chaleur s'y écoule par conduction du point le plus chaud jusqu'au point le plus froid. Une étude microscopique est nécessaire : entre deux points infiniment voisins, on observe une différence de potentiel proportionnelle à la différence de température ; on a : $dV = h(T) dT$. Le coefficient h ¹ est le coefficient de Thomson. Il dépend de la température et, bien sur, de la nature du conducteur. L'unité de ce coefficient est le VK^{-1} . Classiquement, on a des valeurs de l'ordre du μVK^{-1} pour les métaux et du mVK^{-1} pour les semi-conducteurs. L'effet Thomson est réversible, comme tous les effets thermoélectriques.

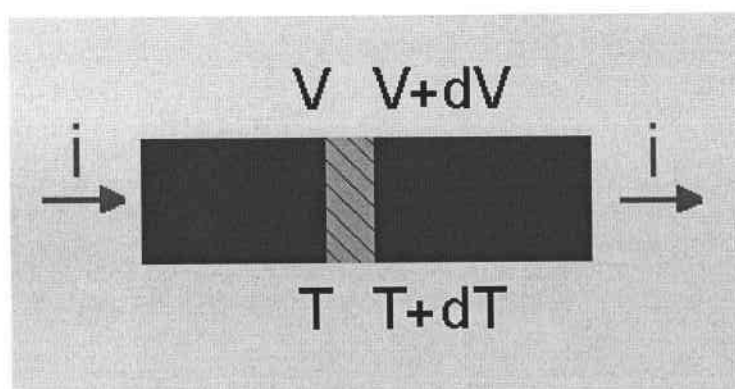


Figure 1 : effet Thomson

1 Quel symbole utiliser pour le coefficient de Thomson ? On trouve dans la littérature h , τ , μ , σ , ... La norme AFNOR définit comme symbole τ ou μ . Notre choix s'est tout de même porté sur h car τ peut entraîner une confusion avec le temps de relaxation et μ avec le potentiel chimique.

Il existe une seconde définition, qui décrit cet effet d'un point de vue réciproque. C'est le postulat de base de Thomson : si un courant passe dans un conducteur où il existe un gradient de température, de la chaleur est absorbée ou dégagée en plus de l'effet Joule.

On écrit : $dQ = h i dT$.

Cet effet est particulièrement délicat à mesurer. Des mesures très précises de calorimétrie sont nécessaires. De plus, tout métal parcouru par un courant électrique est siège de l'effet Joule. Cet effet étant beaucoup plus intense, il est difficile d'observer l'effet Thomson. Un exemple de mesure de l'effet Thomson doit être mentionné : les travaux de R. B. Roberts, F. Righini et R. C. Compton [1, 2, 3] (1985, voir chapitre 3).

2.2.2 L'effet Peltier

On réalise une jonction entre deux conducteurs A et B traversés par un courant électrique. Selon le sens du courant, on observe un dégagement ou une absorption de chaleur à la jonction. On définit le coefficient de Peltier $\pi_{A/B}$ (unité : le Volt) comme rapport entre la quantité de chaleur dégagée (ou absorbée) à la jonction par l'intensité du courant électrique la traversant soit : $\delta Q = \pi_{A/B}(T) i$.

Cet effet est réversible.

L'effet Peltier ne peut être mesuré qu'à la jonction entre deux conducteurs.

Mesurer cet effet pour des corps à l'état solide, notamment les semi-conducteurs, est relativement aisé, mais, pour des liquides métalliques à haute température, il en va tout autrement (voir chapitre 3) !

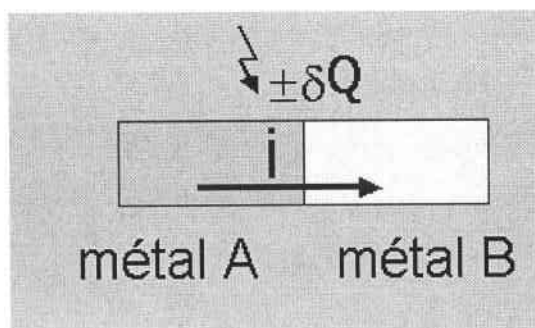


Figure 2 : effet Peltier

2.2.3 L'effet Seebeck

Soient deux conducteurs A et B liés à leurs deux extrémités. Les deux jonctions sont à des températures différentes T_1 et T_2 . Un courant est créé et circule dans le circuit.

Cet effet constitue la base d'un thermocouple (comme on le verra plus loin) et d'une

machine frigorifique. Si on impose un courant dans le sens contraire du courant spontané, de la chaleur sera créée à la jonction chaude et de la chaleur sera consommée à la jonction froide.

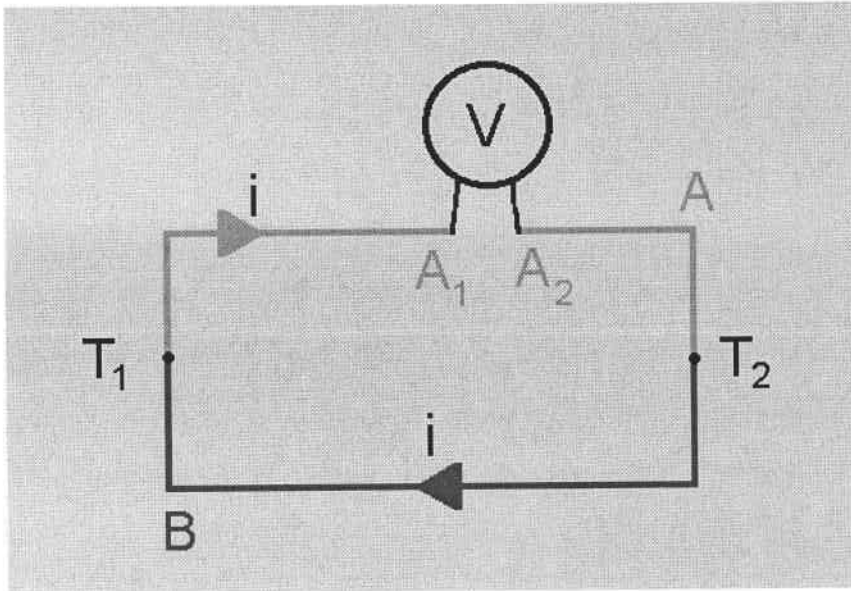


Figure 3 : effet Seebeck

Le coefficient de Seebeck est défini comme la dérivée de la force électromotrice (délivrée par le couple) par rapport à la température. $S_{AB} = dV / dT$. Le coefficient de Seebeck du couple AB est positif si le point A₁, connecté à la jonction la plus chaude, a un potentiel plus élevé que A₂. On se place généralement dans la configuration où le voltmètre se

confond avec la jonction froide (celle-ci étant à 0°C) et on obtient alors : $S_{AB} = \frac{dE_{AB}}{dT}$

Le coefficient de Seebeck est aussi appelé pouvoir thermoélectrique du couple A/B. La traduction en anglais de « pouvoir thermoélectrique » est « thermoelectric power » ou « thermopower ».

Il faut bien différencier deux grandeurs : le coefficient de Seebeck d'un couple (formé par les corps A et B) S_{AB} (aussi appelé pouvoir thermoélectrique du couple AB) et le coefficient de Seebeck d'un corps pur S_A (aussi appelé pouvoir thermoélectrique absolu ou PTA)². On a par convention $S_{AB} = S_A - S_B$. On peut mesurer le coefficient de Seebeck d'un couple mais on ne peut pas mesurer celui d'un corps pur car l'effet Seebeck n'apparaît que dans un circuit formé de deux corps différents (voir chapitre 3).

² Parler de PTA d'un couple est un abus de langage fréquemment observé.

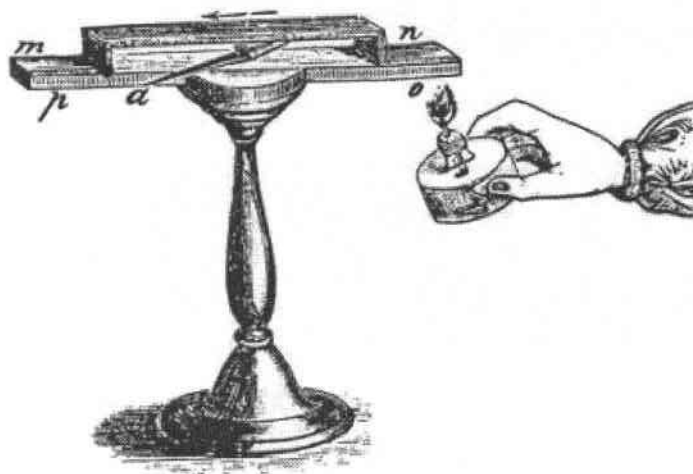


Figure 4 : l'expérience de Seebeck. Le gradient de température génère un courant électrique qui fait bouger la boussole.

2.3 Les relations de Kelvin

Il existe deux relations liant les trois effets thermoélectriques. Lord Kelvin, après avoir laissé son premier nom (de roturier) à l'effet Thomson, laissera son deuxième (de noble) aux équations de Kelvin. La première lie le coefficient de Seebeck à celui de Peltier : $\pi_{A/B} = T_K S_{AB}$ avec T_K en Kelvin. On peut aussi écrire $\pi_A = T_K S_A$ et $\pi_B = T_K S_B$ avec $\pi_{A/B} = \pi_A - \pi_B$.

La seconde, également nommée relation de Kelvin-Onsager, lie les coefficients de Seebeck et de Thomson : $h_A = T_K dS_A / dT$ la température étant en Kelvin. On peut aussi

exprimer S_A en fonction de h_A par la relation $S_A = \int_0^{T_K} \frac{h_A}{T} dT$. Il apparaît qu'il est nécessaire

de connaître le coefficient de Thomson entre 0K et T_K pour en déduire $S_A(T_K)$.

Le fait d'avoir deux relations liant les trois coefficients thermoélectriques permet de déterminer S_A et π_A après la mesure de l'effet Thomson seul effet mesurable pour un corps pur.

Les relations de Kelvin présentent de nombreuses applications. En effet, la détermination expérimentale du coefficient de Seebeck pour un corps pur n'est pas possible, par contre celle d'un couple l'est. En utilisant $S_{A/B} = S_A - S_B$, on peut calculer le coefficient de Seebeck d'un corps quelconque... à condition de connaître celui d'un corps de référence. Roberts [1, 2, 3] a mesuré le coefficient de Thomson du platine pour une gamme de températures

allant de 0K à 1800K. Il a utilisé des mesures de calorimétrie très complexes, en utilisant trois calorimètres à basse température, à température ambiante et moyenne et à haute température. En utilisant la seconde relation de Kelvin, il a déterminé le pouvoir thermoélectrique d'un corps pur : le platine (platine 67). Ce corps est considéré comme le corps de référence pour les mesures en thermoélectricité.

3 Approche microscopique

3.1 Introduction

Il est nécessaire de comprendre les causes microscopiques des phénomènes macroscopiques décrits précédemment. On considère le système formé par les porteurs de charge dans un matériau conducteur. Ces porteurs sont affectés par un ou plusieurs champs extérieurs : champ électrique (gradient de potentiel), gradient de température ou champ magnétique. Ces champs génèrent des phénomènes de transport d'énergie et d'électricité, sous forme de densités de flux, que l'on classe sous le nom de « propriétés de transport électronique ».

On décrira tout particulièrement les phénomènes de transport électronique d'alliages métalliques liquides. Nous ne nous intéresserons pas aux effets thermomagnétiques (effet magnéto-Seebeck, effet Nernst, effet Ettingshausen, effet Righi-Leduc).

Dans le cas des liquides, les équations sont simplifiées dans la mesure où les alliages liquides sont désordonnés, et par conséquent isotropes. Il ne sera pas nécessaire, contrairement aux solides cristallins, d'introduire une notation tensorielle. Ce désordre topologique des ions dans les liquides exclut l'utilisation du concept de « zones de Brillouin », concept habituellement utilisé dans le cas des cristaux. Pour autant, le voisinage local d'un atome dans un système liquide n'est pas complètement différent de celui d'un atome dans un système cristallin. Une invariance translationnelle « radiale » peut être observée. L'utilisation de l'espace réciproque est alors possible, comme pour un cristal.

On peut décrire les atomes qui composent un métal d'une manière bien particulière :

chaque atome voit une partie de ses électrons (dits « de conduction ») lui être enlevée. Les électrons des couches extérieures sont en effet moins liés que les électrons du coeur de l'atome. Les orbitales externes de deux atomes voisins se recouvrent. Du fait du principe d'exclusion de Pauli, ces électrons forment une « bande de conduction » d'électrons qui sont « délocalisés », c'est à dire qui n'appartiennent plus à un atome particulier (qui de ce fait devient un ion). Ces électrons forment un « gaz d'électrons libres » ou de « conduction ». Pour être plus précis et compte tenu du fait que le potentiel n'est pas constant, il est plus correct d'utiliser la dénomination d'électrons « presque libres » (Nearly Free Electrons, NFE).

3.2 Régime de diffusion

3.2.1 Régime de faible diffusion ou régime métallique

Le libre parcours moyen est très supérieur à la distance interatomique moyenne. Le modèle des électrons presque libres de Ziman [4] (1961) est applicable. On différencie alors les électrons du coeur des électrons de conduction. Ceux-ci sont seuls responsables des phénomènes de conduction propres aux métaux liquides. On leur associera des fonctions d'onde proche des ondes planes. Leur densité d'état est, quant-à elle, proche de celle des électrons libres (car les électrons de conduction sont faiblement liés aux noyaux) : $N(E)$ est environ proportionnelle à $E^{1/2}$.

La diffusion électron-ion a été décrite dans le cadre de l'approximation de Born en utilisant le concept de pseudopotentiel. Ziman [4] puis Faber et Ziman [5] ont développé une théorie bien adaptée aux liquides bons conducteurs (résistivité électrique inférieure à $100 \mu\Omega\cdot\text{cm}$). En ce qui concerne les métaux nobles et de transition, le potentiel est plus profond. La théorie des perturbations ne s'applique plus. On utilise alors la formule de Faber-Ziman adaptée par Evans [6] aux corps purs puis Dreirach *et al.* [7] aux alliages avec une « matrice t » exprimée en fonction des déphasages. Cette formulation est basée sur la théorie de la diffusion et ne nécessite plus la théorie des perturbations (formalisme de Faber-Ziman étendu).

3.2.2 Régime de forte diffusion

Le libre parcours moyen, déduit de la théorie des électrons libres, est comparable ou inférieur à la distance interatomique moyenne. L'interaction électron-ion est plus forte et ne peut plus être traitée en perturbation. Il n'existe pas, à notre connaissance, de théorie générale permettant des interprétations quantitatives de systèmes éloignés des systèmes métalliques. Des formalismes qualitatifs ou semi-quantitatifs ont été développés par Mott [8] et par Enderby et Barnes [9].

Métal	Valence	L/R_A	Métal	Valence	L/R
Li	1	24	Hg (25°C)	2	4.1
Na	1	73	Al	3	11
K	1	67	Ga	3	10
Rb	1	41	In	3	9
Cs	1	28	Tl	3	4.1
Cu	1	23	Si	4	2.7
Ag	1	31	Ge	4	3
Au	1	17	Sn	4	5.1
Mg	2	15	Pb	5	2.7
Zn	2	9	Bi	5	1.9
Cd	2	11	Te	6	0.4

Tableau 1 : L : libre parcours moyen, R_A : distance interatomique. D'après Faber [10]

Par la suite, on s'intéressera uniquement aux systèmes pouvant être décrits par le formalisme de Faber-Ziman étendu.

3.3 Propriétés de transport électronique

Les métaux et alliages métalliques liquides que nous étudions sont dans un régime de faible diffusion. Dans cette étude, on gardera en mémoire que le système est soumis à un gradient de température et est en présence d'un champ électrique. Mais par la suite, on supposera que les gradients de température et de potentiel sont suffisamment faibles pour être considérés comme constants sur l'extension du paquet d'ondes associé à l'électron.

3.3.1 Coefficients de transport, équations d'Onsager

Le système étudié est composé d'un ensemble d'atomes soumis à des champs extérieurs (un gradient de potentiel $\vec{\nabla} V$ et un gradient de température $\vec{\nabla} T$). Dans le système, le gradient de température induit une densité de flux de chaleur et une densité de courant ; le gradient de potentiel crée une densité de courant et une densité de flux de chaleur.

On peut écrire (voir [11] et [12]) en utilisant le formalisme d'Onsager :

$$\begin{aligned}\vec{J} &= e^2 K_{11} (-\vec{\nabla} V) - \left(\frac{|e| K_{12}}{T_K} \right) (-\vec{\nabla} T) \\ \vec{Q} &= -|e| K_{21} (-\vec{\nabla} V) + \left(\frac{K_{22}}{T_K} \right) (-\vec{\nabla} T) \quad \dots \dots (f.1)\end{aligned}$$

Les coefficients K_{ij} ne sont pas mesurés directement. Il est nécessaire d'introduire des grandeurs plus proches de l'expérience.

Lorsque le gradient de température est nul, on a d'après (f.1) :

$$\begin{aligned}\vec{J} &= -e^2 K_{11} (-\vec{\nabla} V) \\ \vec{Q} &= -|e| K_{21} (-\vec{\nabla} V)\end{aligned}$$

Au paragraphe 2.1 de ce chapitre, on a indiqué que lorsque le gradient de température est nul, $\vec{J} = -\sigma \vec{\nabla} V = \sigma \vec{E}$. On peut donc identifier la conductivité électrique $\sigma = e^2 K_{11}$. On retrouve ainsi la loi d'Ohm microscopique.

La deuxième équation peut être écrite différemment :

$$\vec{Q} = -|e| K_{21} (-\vec{\nabla} V) = \frac{-|e| K_{21}}{e^2 K_{11}} \vec{J} = \pi \vec{J} \quad \dots \dots (f.2)$$

Elle définit le coefficient de Peltier (le seul des trois effets thermoélectriques ne nécessitant pas de gradient de température).

On se place dans des conditions où la densité de courant est égale à zéro (en pratique, il s'agit d'ouvrir le circuit électrique) ; la première équation de (f.1) devient :

$$-\vec{\nabla} V = \frac{|e| K_{12}}{T_K e^2 K_{11}} (-\vec{\nabla} T) = -S \vec{\nabla} T \quad \dots \dots (f.3)$$

où S est le coefficient de Seebeck.

En injectant le résultat dans la deuxième équation de (f.1), on obtient :

$$\vec{Q} = -|e|K_{21} \left(\frac{|e|K_{12}}{T_K e^2 K_{11}} (-\vec{\nabla} T) \right) + \frac{K_{22}}{T_K} (-\vec{\nabla} T) = \frac{K_{22}K_{11} - K_{12}K_{21}}{T_K K_{11}} (-\vec{\nabla} T)$$

On a vu dans le paragraphe 2.1 de ce chapitre que lorsque la densité de courant est nulle,

$\vec{Q} = -\lambda \vec{\nabla} T$ (loi de Fourier). On peut donc identifier la conductivité thermique :

$$\lambda = \frac{K_{22}K_{11} - K_{12}K_{21}}{T_K K_{11}} \quad \dots \quad (f.4)$$

Barnard [13] (équation 3.57) a montré, après un calcul complexe développé par Ziman [14] (formule 9.11.1), que l'on ne détaillera pas ici, qu'on peut arriver à

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T_K}{3e} \left[\frac{\partial \ln(\sigma(E))}{\partial E} \right]_{E=\mu_F} \quad \dots \quad (f.5)$$

et

$$\lambda = \frac{(L_0 - S^2) T_K}{\rho} \simeq \frac{L_0 T_K}{\rho} \quad \dots \quad (f.6)$$

avec $L_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2}$ et k_B qui est la constante de Boltzmann.

Ces calculs font appels à des résultats de la théorie des métaux lorsque $k_B T_K / \mu_e \ll 1$ (avec μ_e : potentiel électrochimique). L'approximation dans la formule (f.6) est appelée approximation de Wiedemann-Franz. L_0 est la valeur de Sommerfeld du nombre de Lorentz. Cette approximation n'a pas lieu d'être utilisée lorsque les valeurs du PTA sont connues.

3.3.2 Équation de Boltzmann et temps de relaxation

On étudie un élément de l'espace des phases au point $\vec{r}$, ayant un vecteur d'onde $\vec{k}$ à l'instant t . On peut écrire le nombre d'électrons compris dans l'élément de volume (à six

dimensions dans l'espace des phases) comme $f(\vec{r}, \vec{k}, t) \vec{dr} \vec{dk}$ où f est la densité de probabilité. Au temps $t+dt$, l'électron est en $\vec{r} + \vec{dr}$ et a un vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{dk}$.

L'équation de Boltzmann s'écrit :

$$\left(\frac{df}{dt} \right)_{\text{collision}} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{dr}}{dt} \vec{\nabla}_{\vec{r}} f + \frac{\vec{dk}}{dt} \vec{\nabla}_{\vec{k}} f$$

Une explication physique s'impose : la variation de la fonction de distribution dans le temps est induite par deux causes aux effets contraires. D'un coté, les gradients de température et de potentiel ont tendance à écarter le système de l'équilibre. De l'autre, les collisions entre particules rapprochent le système de l'équilibre. Le terme de gauche de l'équation précédente représente la variation due aux collisions de la fonction de distribution.

Lorsque les gradients extérieurs sont annulés, c'est le terme $\left(\frac{df}{dt} \right)_{\text{collision}}$ qui permet le retour à l'équilibre. La fonction de distribution f devient alors la fonction de distribution de Fermi-Dirac f_0 :

$$f_0(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu_e}{k_B T_K}\right) + 1}$$

Par ailleurs, un système placé hors équilibre et qui n'est soumis à aucun gradient revient à sa position d'équilibre d'une façon exponentielle. On définit ainsi le temps de relaxation τ :

$$\left(\frac{df}{dt} \right)_{\text{collision}} = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad \dots \quad (\text{f.7})$$

Il a été montré (livre de Smith, Janak et Adler [11] par exemple) après un long développement, qu'on peut aboutir à la formule dite « équation de Boltzmann linéarisée » pour un système dans un état stationnaire :

$$\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \vec{v} \left[\vec{\nabla} \mu + \frac{E - \mu_e}{T_K} \vec{\nabla} T \right] = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad \dots \quad (\text{f.8})$$

avec μ : potentiel chimique ; on a : $\mu_e = \mu + e V$, avec V : potentiel extérieur appliqué.

3.4 Modélisation des potentiels dans les métaux

3.4.1 Introduction

L'ensemble de la théorie décrite dans ce paragraphe a été largement étudiée. On peut citer en principales références les travaux de Faber [4] et le livre de Ziman [14].

On peut définir une entité élémentaire dite « pseudo atome neutre » comme un ion avec ses électrons de conduction formant un gaz autour de lui. Ceci conduit au facteur de forme. On désire en plus disposer d'un facteur de structure qui décrit la position relative des « pseudo atomes neutres ».

La théorie de Faber Ziman décrit les pseudo atomes neutres en utilisant le concept de « pseudopotentiel » pour décrire l'effet du coeur ionique et le concept de fonction diélectrique pour décrire les effets du gaz d'électrons de conduction.

Ce formalisme est bien adapté aux métaux normaux. Les métaux nobles et de transition peuvent, par extension, être étudiés moyennant une prise en compte d'effets de résonance dus aux électrons d. Cette extension complique sensiblement le formalisme et a été peu utilisée. On introduira alors une méthode fondée sur la théorie des collisions dans le paragraphe 3.4.3.

3.4.2 Pseudopotentiel

3.4.2.1 Définition

L'interaction entre les électrons et les ions est représentée par un potentiel proche d'un potentiel coulombien qui devient très profond à l'intérieur du coeur. On comprend alors qu'il n'est pas possible d'utiliser la méthode des perturbations.

On utilise l'hypothèse adiabatique qui sépare les électrons de conduction des ions, supposés immobiles. On peut alors définir l'hamiltonien total du métal :

$$H = H_e + H_i$$

où H_e est l'hamiltonien de l'ensemble des électrons de conduction, H_i celui des ions.

H_e s'écrit :

$$H_e = T + U_0 + U_e$$

où T est l'énergie cinétique totale, U_0 représente l'interaction des électrons avec l'ensemble des ions :

$U_0(r) = \sum_i u_0(\vec{r} - \vec{R}_i)$, la sommation se fait sur l'ensemble des sites ioniques, u_0 représente le potentiel d'un ion³.

U_e correspond aux interactions entre électrons de conduction.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$H_e | \Psi_K \rangle = (T + U_0(r) + U_e) | \Psi_K \rangle = E_K | \Psi_K \rangle \quad \dots (f.9)$$

Les états propres de l'électron de conduction considéré $| \Psi_K \rangle$ sont voisins d'une onde plane hors des coeurs ioniques et sont à caractère fortement oscillant à l'intérieur de ceux-ci.

La théorie des pseudopotentiels propose de remplacer le potentiel profond U_0 du coeur de l'ion par un autre potentiel, moins profond W_0 . Ce nouveau potentiel rendra possible l'utilisation de la méthode des perturbations.

L'idée essentielle de la théorie du pseudopotentiel est que le spectre d'énergies propres E_k doit être identique pour U_0 et pour W_0 . Les pseudo fonctions d'onde propres $| \varphi_K \rangle$, quant à elles, seront différentes des $| \Psi_K \rangle$. Le nouveau jeu de fonctions propres aura l'avantage d'être moins oscillant dans le coeur ionique.

Pour résumer, l'équation (f.9) s'écrit dans le cas des pseudopotentiels :

$$(T + W_0(r) + U_e) | \varphi_K \rangle = E_K | \varphi_K \rangle \quad \dots (f.10)$$

Le principal avantage est que W_0 peut être traité dans le cadre d'une méthode par perturbation. Comme pour le potentiel réel, on peut écrire :

$$W_0(r) = \sum_i w_0(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

L'hypothèse fondamentale réside dans le calcul de l'élément de matrice : $\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle$ qui représente la probabilité qu'un électron passe d'un état $\vec{k}$ à un état $\vec{k} + \vec{q}$. Cet élément peut être exprimé sous la forme d'un produit de deux fonctions, une fonction

3 Notation : une lettre majuscule représente le potentiel de l'ensemble des particules du système. Une lettre minuscule représente le potentiel d'une particule unique.

appelée « structure factor » $S(q)$:

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_i e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_i} \dots (f.11)$$

la sommation se faisant sur l'ensemble des sites ioniques et un « form factor » (facteur de forme) $w(q)$:

$$w(q, \vec{k}) = N \langle \vec{k} + \vec{q} | w | \vec{k} \rangle \dots (f.12)$$

Cette procédure porte le nom de factorisation. On factorise l'élément de matrice en un terme qui dépend uniquement de l'agencement relatif des atomes (structure factor) et un terme qui ne dépend que du pouvoir diffusant d'un site ionique. Le facteur de forme est calculé à partir du pseudopotentiel (dans l'espace réciproque).

3.4.2.2 Les principaux modèles de pseudopotentiels

Les principes précédemment développés ont été utilisés par Heine et Abarenkov [15] [16], par Ashcroft [17] puis par Shaw [18].

a Potentiel de Heine-Abarenkov

La procédure de construction du potentiel a été initialement décrite par Heine-Abarenkov (HA).

Tout d'abord, on commence par la construction du modèle de potentiel de l'ion libre (ion sans ses électrons de conduction). On tient alors compte de l'interaction entre les ions et le gaz des électrons de conduction, puis des interactions de ces électrons avec ceux du coeur. Enfin on fait entrer en compte l'écrantage.

Heine et Abarenkov choisissent un rayon R_M plus grand que le rayon du coeur ionique R_C . À l'intérieur de la sphère de rayon R_M , le potentiel est constant pour chaque valeur du moment angulaire l . Lorsque l'on dépasse le rayon R_M , le potentiel devient simplement coulombien.

Soit :

- un terme « local » coulombien :

$$w_L(r) = \begin{cases} 0 & r < R_M \\ -\frac{Z}{r} & r > R_M \end{cases} \dots (f.13)$$

Z étant le nombre d'électrons de conduction.

- un terme « non local » :

$$w_{NL}(r) = \begin{cases} -\sum_{l=0}^{\infty} A_l(E) P_l & r < R_M \\ 0 & r > R_M \end{cases} \quad \dots \quad (\text{f.14})$$

P_l est l'opérateur projection. Il donne la composante correspondant au nombre quantique l dans l'espace des harmoniques sphériques Y_l^m .

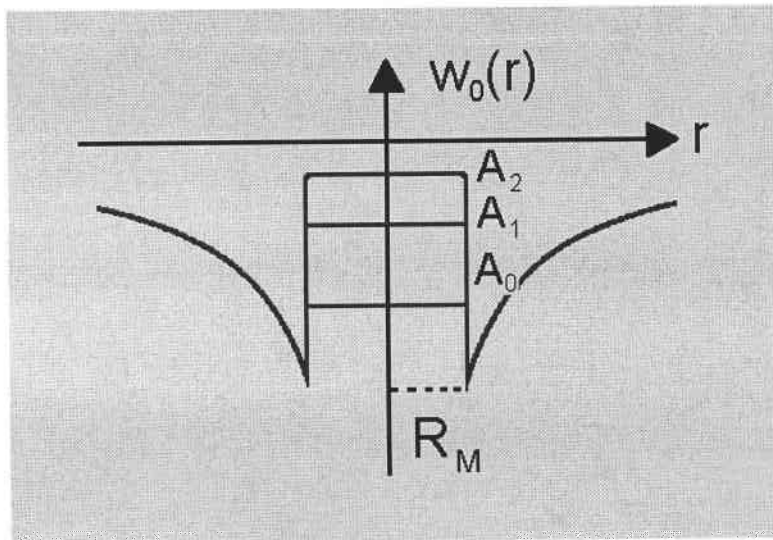


Figure 5 : potentiel de HA

Les paramètres A_l sont fonctions de l'énergie des électrons et sont ajustés de manière à ce que le spectre d'énergies soit conservé. Le potentiel de HA comprend quatre paramètres.

b Potentiel d'Ashcroft

Le potentiel d'Ashcroft est une simplification du modèle précédent. C'est un potentiel local. On a dans le cas du potentiel d'Ashcroft un seul paramètre : le rayon R_C que l'on peut faire dépendre de l'énergie ($R_C(E)$, Ashcroft [19]). Le potentiel est nul à l'intérieur de la sphère de rayon R_C et est purement coulombien à l'extérieur.

L'unique paramètre R_C de ce modèle local est déterminé par ajustement sur une grandeur macroscopique (souvent la résistivité électrique d'un corps pur) généralement mesurée expérimentalement.

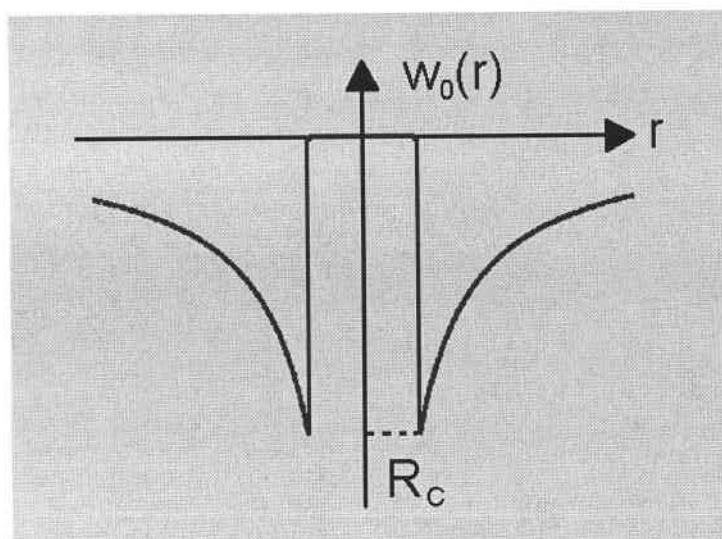


Figure 6 : potentiel d'Ashcroft

c Potentiel de Shaw

Shaw [18] a construit un potentiel sur la base de celui de Heine-Abarenkov. Il propose de ne remplacer le potentiel coulombien dans le coeur ionique par une constante A_l que s'il existe dans l'atome des électrons l . Pour le lithium avec deux électrons $1s$ et un électron $2s$ on ne modélisera que A_0 .

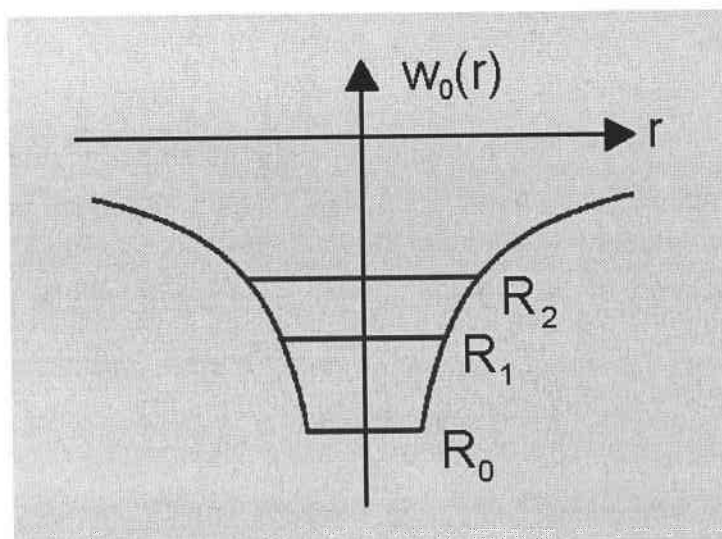


Figure 7 : potentiel de Shaw

Shaw considère que la discontinuité du potentiel HA introduit des oscillations non physique. Il écrit une relation d'optimisation :

$$A_l(E) = \frac{Z}{R_l(E)} \quad \dots (f.15)$$

Il en découle une variation du rayon R_M en fonction du nombre quantique l . Ces rayons R_l sont des fonctions de l'énergie. Le potentiel comprend six paramètres pour trois conditions d'optimisation, soit trois paramètres indépendants.

Après suppression d'un terme n'apportant qu'une contribution négligeable, Shaw a obtenu un modèle optimisé (O.M.P.) qui s'écrit :

$$w_0(r) = \frac{-Z}{r} - \sum_{l=0}^{l_0} \theta(R_l - r) \cdot \left(A_l(E) - \frac{Z}{r} \right) P_l \quad \dots (f.16)$$

où $\theta(r) = \begin{cases} 1 & r > 0 \\ 0 & r < 0 \end{cases}$ est la fonction échelon.

3.4.2.3 Écrantage électronique

Les différents modèles présentés ont permis la construction d'un potentiel nu (bare potential) et le calcul d'un facteur de forme correspondant. Il faut aussi tenir compte d'une autre contribution : les interactions des électrons de conduction entre eux. Une manière particulièrement simple de décrire leur effet est d'utiliser le concept de « fonction diélectrique ».

De nombreux auteurs ont calculé de telles fonctions diélectriques. Pour les pseudopotentiels locaux, la prise en compte de l'écrantage se traduit simplement dans l'espace réciproque par la division du facteur de forme nu par la fonction diélectrique.

$$w(q) = \frac{w_0(q)}{\epsilon(q)} \quad \dots (f.17)$$

L'expression est plus complexe dans le cas de pseudopotentiels non locaux.

Deux exemples :

La théorie développée par Thomas-Fermi permet d'écrire le potentiel écranté de l'ion $w(r)$ dans l'espace réel à partir du potentiel nu de l'ion $w_0(r) = -Ze^2/r$:

$w(r) = w_o(r) e^{-q_s r}$, où q_s est la longueur d'écran telle que $q_s^2 = \frac{4 k_F}{\pi a_0}$ (a_0 est le rayon de

Bohr, k_F le vecteur d'onde de Fermi).

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

Une autre fonction diélectrique a été décrite par Hartree :

$$\varepsilon_H(q) = 1 + \frac{2 m e^2 k_F}{\pi \hbar^2 q^2} \left(1 + \frac{4 k_F^2 - q^2}{4 q k_F^2} \ln \left(\left| \frac{2 k_F + q}{2 k_F - q} \right| \right) \right) \dots (f.18)$$

L'échange et la corrélation sont introduits dans la fonction diélectrique statique au moyen de la fonction $G(q)$:

$$\varepsilon(q) = [1 - G(q)] [\varepsilon_H(q) - 1] + 1 \dots (f.19)$$

De nombreux auteurs ont écrit des expressions du terme $G(q)$. Dans nos calculs ultérieurs, nous avons utilisé l'expression de Vashishta-Singwi [20] qui est considérée comme l'une des meilleures.

$$G(q) = A \left(1 - e^{\frac{-B q^2}{k_F^2}} \right) \dots (f.20)$$

A et B étant des valeurs tabulées.

3.4.3 Notion de matrice « t »

3.4.3.1 Introduction

Dans le cas de la théorie des pseudopotentiels, le problème est traité en perturbations, dans le cadre de l'approximation de Born. Les probabilités de transition obtenues sont basées sur la règle d'or de Fermi et ne sont qu'une approximation.

Pour certains éléments (métaux de transition, métaux nobles, terres rares) comprenant des électrons d et f , le formalisme des pseudopotentiels est en défaut ou requiert une description notablement plus complexe.

Dreirach [7] remplace la diffusion d'un électron par un pseudopotentiel écranté dans le cadre de la théorie des perturbations, par la diffusion d'un électron par le potentiel réel en

utilisant le formalisme de la matrice t .

$$t(q) = \frac{-2 \pi \hbar^3}{m \sqrt{2mE}} \frac{N}{\Omega} \sum_l (2l+1) \sin(\eta_l(E)) e^{i\eta_l(E)} P_l(\cos(\theta)) \quad \dots \quad (\text{f.21})$$

avec $\eta_l(E)$ qui sont les déphasages, fonctions de l'énergie.

Après collision des ondes partielles incidentes sur les éléments diffuseurs (les ions), le comportement des ondes diffusées est décrit par les déphasages. Ils sont liés au vrai potentiel électron-ion. On remarque que si le vrai potentiel est remplacé par le pseudopotentiel, on retrouve alors l'approximation de Born et la matrice t devient alors identique au facteur de forme.

3.4.3.2 Potentiel « muffin tin »

Il est nécessaire de connaître le potentiel diffuseur afin de calculer les déphasages. Les principales contributions à la mise au point de ce potentiel proviennent de Dreirach [21] et de Mukhopadhyay [22], ce dernier ayant adapté la théorie de Dreirach au désordre des métaux liquides.

On définit une sphère de rayon R_{MT} (dit rayon de muffin tin). Ce rayon vaut la moitié de la distance correspondant au premier pic du facteur de structure, soit la moitié de la distance au premier voisin.

À l'extérieur de la sphère, le potentiel est constant : $V(r) = V_0$. V_0 est la moyenne de $V(r)$ entre le rayon de muffin tin et le rayon de Wigner-Seitz (R_{WZ} , rayon d'une sphère ayant pour volume Ω_0 , le volume atomique du corps pur).

À l'intérieur de la sphère, le potentiel provient de deux contributions :

- l'attraction coulombienne du noyau et de ses voisins :

$$V^c(r) = u_a^c(r) + \sum_i u_a^c(r - R_i) \quad \dots \quad (\text{f.22})$$

où $u_a^c(r)$ est la partie coulombienne de l'atome neutre. La sommation est faite sur tous les sites ioniques.

- un potentiel d'échange, calculé dans le cadre de l'approximation de Slater [23] que l'on peut écrire comme :

$$V_{éch}(r) = \alpha V_{éch}^{Slater} = -3 \alpha e^2 \left[\frac{3}{8 \pi} \rho(r) \right]^{1/3} \dots (f.23)$$

où α vaut 1 si on veut un échange de type Slater (notre choix dans les calculs) ou 2/3 si on veut un échange de type Kohn-Sham [24]. D'autres potentiels d'échange ont été utilisés (LDA, GGA, ...). $\rho(r)$ est la densité de charge donnée par la relation :

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

Les sommations sont effectuées sur les sites ioniques. Dans un cristal, ces sites sont répartis périodiquement. Dans un liquide, la notion d'ordre n'a de sens que pour les petites distances. La fonction de corrélation de paires $g(r)$ décrit cette notion d'ordre et est prise en compte dans le calcul de Mukhopadhyay. La fonction de corrélation de paire est décrite au paragraphe 3.4.4 de ce chapitre.

3.4.3.3 Approche de Mukhopadhyay

Dreirach [21] a publié une méthode (Quasi Crystalline Approximation) pour calculer le potentiel coulombien et la densité de charge dans la matière dense. Mukhopadhyay [22] a proposé un traitement plus physique de ce problème, adapté à la matière désordonnée.

Dans le métal liquide, la probabilité de trouver un atome dans l'élément de volume d^3R à une distance R d'un atome origine est donnée par $P(R) d^3R$ avec la relation :

$$P(R) \cdot d^3R = \frac{4 \pi R^2}{\Omega_0} g(R) dR \dots (f.24)$$

On peut alors écrire le potentiel coulombien sous la forme :

$$V^c(r) = u_a^c(r) + \frac{1}{\Omega_0} \int_0^\infty u_a^c(r - R) g(R) dR \dots (f.25)$$

De même, la densité de charge s'écrit :

$$\rho(r) = \rho_0(r) + \frac{1}{\Omega_0} \int_0^\infty \rho_0(r - R) g(R) dR \dots (f.26)$$

3.4.3.4 Calcul de l'énergie de Fermi

Dans ces travaux, l'approche de Dreirach pour calculer l'énergie de Fermi a été choisie.

$$E_F = E_B + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} \dots (f.27)$$

m^* est appelée masse effective, elle est déduite de calculs de structure de bande dans le solide. E_B est l'énergie du fond de bande (voir la figure 8).

Cette énergie est souvent prise arbitrairement comme égale à 0. On peut préférer la calculer en utilisant la formule proposée par Ziman [25] :

$$E_B = K_0^2 = \frac{-4\pi}{\Omega_0 K_0} \left(\cot(\eta_0) - \frac{n_0(K_0 R_{MT})}{j_0(K_0 R_{MT})} \right)^{-1} \left(\frac{j_0(0)}{j_0(K_0 R_{MT})} \right)^2 \dots (f.28)$$

j_0 et n_0 étant les fonctions de Bessel. On effectue les calculs en utilisant une densité d'état d'électrons libres.

Une autre approche pour déterminer l'énergie de Fermi est proposée par Esposito [26] (voir la figure 8). Pour résumer, on n'utilise plus de masse effective et on prend $E_B = 0$. Par contre on introduit une charge effective et on tient compte de la vraie densité d'état.

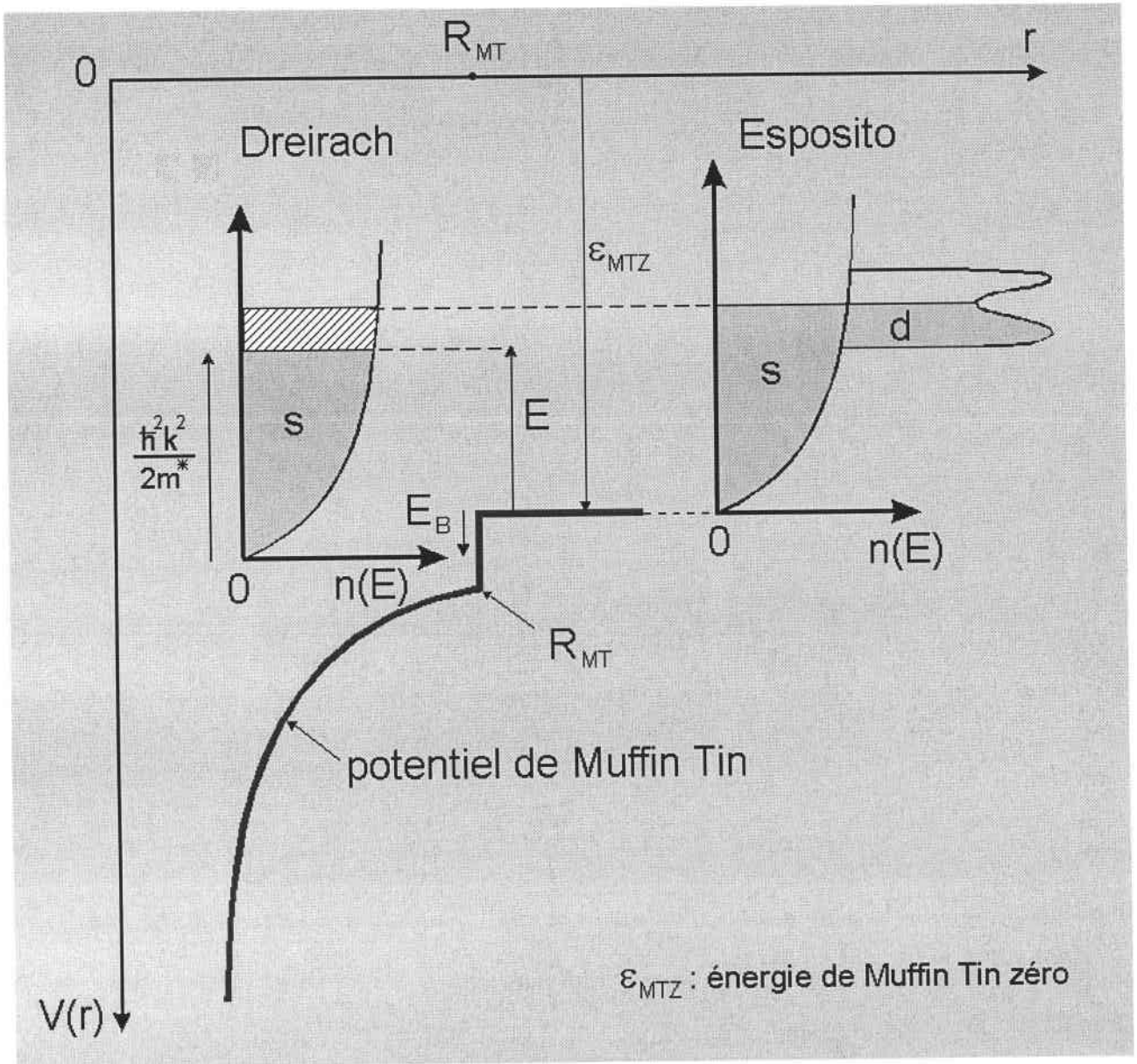


Figure 8 : potentiel de Muffin Tin

3.4.4 Structure

On appelle « structure » les positions relatives des atomes formant le système étudié. Deux contributions jouent des rôles opposés dans le positionnement des atomes : l'agitation thermique qui génère un désordre et les forces interatomiques qui ont tendance à arranger la matière.

Aux basses températures, les forces interatomiques prédominent. La matière devient complètement ordonnée. Nous avons, par exemple, affaire à un cristal, dont la structure est décrite par la cristallographie.

À l'opposé, aux très hautes températures l'agitation thermique devient le facteur dominant. Le matériau est alors dans un état gazeux. Les atomes sont dans un désordre structurel total.

Dans ce travail, la matière se situe dans un état intermédiaire. Les températures sont telles que l'ordre à longue distance des cristaux idéaux est détruit mais qu'il subsiste tout de même un ordre à courte portée. On décrira cette situation à l'aide de la fonction de corrélation de paire, ou fonction de distribution radiale $g(r)$.

3.4.4.1 Fonction de corrélation de paire

À la fusion, on ne peut observer un ordre structurel que pour des longueurs inférieures à quelques distances interatomiques. La fonction de corrélation de paire $g(r)$ représente la probabilité de trouver un atome à une distance r d'un atome origine. Elle décrit les fluctuations de la densité atomique en un point $d(r)$, par rapport à la densité atomique moyenne $d_0 = N/V$.

$$g(r) = \frac{d(r)}{d_0}$$

Dans le cas d'un désordre total (gaz), $g(r)$ vaut 1 dans tout l'espace. Dans le cas de cristaux, on observe des pics dans tout le domaine de distance. Pour les liquides, on observera un pic pour $g(r)$ qui représente la position des premiers voisins. Puis un deuxième pic plus large et moins intense qui représente les seconds voisins, etc... La fonction de corrélation de paire a pour limite 1 lorsque r devient grand. A ces distances, les particules deviennent indépendantes (on peut aussi dire que leurs positions ne sont plus corrélées).

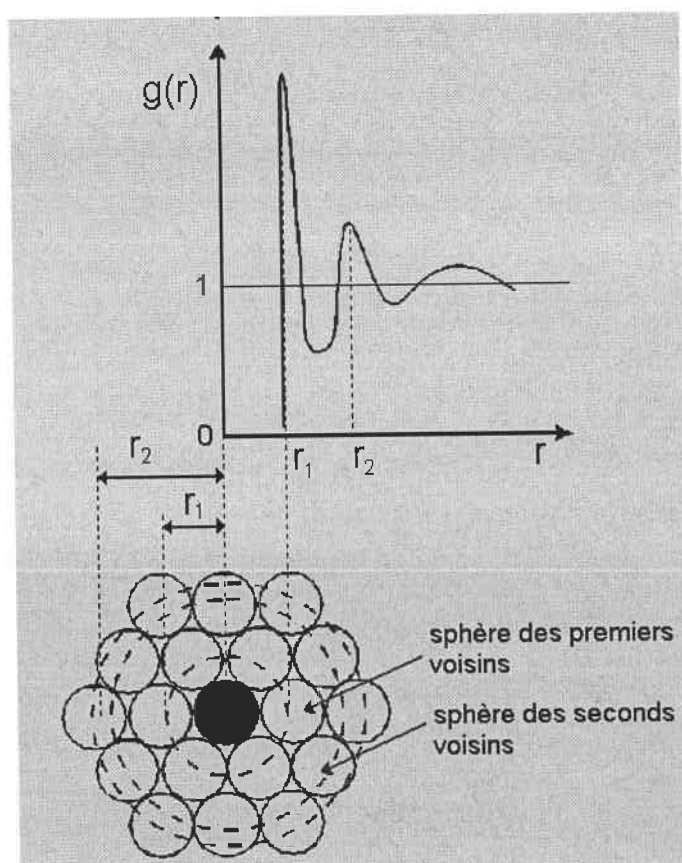


Figure 9 : fonction de corrélation de paire

La fonction d'interférence $a(q)$, reliée⁴ au carré du « structure factor » $S(q)$ décrit en 3.4.2, représente la position des atomes les uns par rapport aux autres dans l'espace réciproque. Elle est mesurée directement par diffraction de rayons X ou de neutrons. Elle peut être reliée à la fonction de corrélation de paire, comme l'ont montrés Faber et Ziman [5] :

$$a(q) = 1 + \rho_0 \int_0^{\infty} (g(r) - 1) 4 \pi r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad \dots \quad (f.29)$$

3.4.4.2 Modèle des sphères dures

Le modèle des sphères dures a permis de calculer théoriquement les structures des métaux purs et des alliages liquides. Pour les métaux purs, Ashcroft et Lekner [27] ont calculé le facteur de structure à partir de l'équation de Percus-Yevick [28] [29]. Pour les alliages liquides à deux corps, Ashcroft et Langreth [30], Enderby et North [31] ont déterminé les facteurs de structure partiels, toujours en se basant sur les solutions exactes de l'équation de Percus-Yevick [32].

On donne l'expression du potentiel d'interaction dans le cas des sphères dures :

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}, \quad \sigma \text{ étant le rayon des sphères dures.}$$

Ce modèle peut être amélioré (potentiel de type Silbert-Young [33]). Il est utilisé dans les calculs (de résistivité et de pouvoir thermoélectrique par exemple) à partir du moment où les facteurs de structure réels n'ont pas été mesurés. C'est très fréquemment le cas pour les alliages.

4 On a : $a(q) = N S(q)^2$, la fonction d'interférence est parfois appelée improprement « structure factor » ce qui introduit une ambiguïté dans la dénomination.

3.5 Formalisme de Ziman

3.5.1 Résistivité

Une forme explicite, simple, de la conductivité électrique peut être obtenue si le temps de relaxation est isotrope, avec des surfaces d'énergie constantes et sphériques de la forme

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} . \text{ On peut tenir compte de la différence par rapport aux électrons libres en}$$

modifiant la masse de l'électron en une masse effective m^* . On obtient alors [34] :

$$\sigma(E_F) = \frac{e^2 V_F \tau_F}{12 \pi^3 \hbar} \int_{\text{surface de Fermi}} dA \quad \dots \quad (\text{f.30})$$

où V_F est la vitesse des électrons du niveau de Fermi et dA un élément de surface.

Pour déterminer la résistivité nous avons utilisé l'approximation des électrons presque libres. Cette approximation est justifiée par des valeurs expérimentales de l'effet Hall des métaux simples. Pour une grande part des métaux simples, la constante de Hall expérimentale correspond à la valeur obtenue théoriquement en utilisant le modèle des électrons libres.

Dans la formule (f.30), l'intégrale représente l'aire de la surface de Fermi : $4\pi(k_F)^2$. En se rappelant que le temps de relaxation n'est supposé dépendre que de l'énergie, on arrive à la formule bien connue de la conductivité électrique :

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau_F}{m^*} \quad \dots \quad (\text{f.31})$$

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

L'étape la plus délicate consiste en la détermination du temps de relaxation. Pour ce faire on doit considérer que les collisions sont élastiques et que le conducteur est isotrope.

Considérons un électron sous l'influence d'un potentiel perturbateur $U(\vec{r})$. Si la probabilité pour qu'il passe d'un état $\vec{k}$ à un état $\vec{k}'$ (tel que $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$) également

situé sur la sphère de Fermi est approximé au premier ordre, on peut écrire :

$$\frac{1}{\tau_F} = \frac{V k_F m^*}{\pi \hbar^3} \int_0^1 4 \cdot \langle |U_{\vec{k}_F, \vec{k}_F + \vec{q}}|^2 \rangle \cdot \left(\frac{q}{2 k_F} \right)^3 \cdot d \left(\frac{q}{2 k_F} \right) \dots (f.32)$$

Dans cette notation, $\langle \dots \rangle$ correspond à la moyenne sur toutes les configurations possibles du système.

On développe le potentiel qui induit la transition :

$$U_{\vec{k}_F, \vec{k}_F + \vec{q}} = \int \psi_{\vec{k}_F + \vec{q}}^*(\vec{r}) U(\vec{r}) \psi_{\vec{k}_F}(\vec{r}) d^3 r \dots (f.33)$$

où $\psi_{\vec{k}_F}(\vec{r})$ est la fonction d'onde associée à un électron libre. Des précisions concernant le potentiel perturbateur sont nécessaires : il faut supposer que le potentiel peut s'exprimer comme la somme sur tous les sites ioniques de potentiels atomiques à symétrie sphérique. On aura alors :

$$U(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N u(|\vec{r} + \vec{R}_j|) \dots (f.34)$$

où $\vec{R}_i$ est la position du $i^{\text{ème}}$ ion. Une deuxième remarque s'impose : il est généralement admis que le potentiel est profond à l'intérieur des ions. L'approximation des électrons presque libres ne se justifie que si l'on peut remplacer ce potentiel par un pseudo-potentiel. On a vu que le vrai potentiel peut être remplacé par un pseudo-potentiel, ayant le même pouvoir diffusant, qui reste faible au voisinage des ions et qui présente le même spectre en énergie pour les électrons des bandes de conduction.

En utilisant les formules (f.33) et (f.34), on obtient⁵ :

$$\langle |W_{\vec{k}_F, \vec{k}_F + \vec{q}}|^2 \rangle = \frac{1}{N} w^2(q, k_F) a(q) \dots (f.35)$$

avec

$$w(q, k_F) = \frac{1}{\Omega} \int_0^1 e^{-i(\vec{k}_F + \vec{q}) \cdot \vec{r}} w(\vec{r}) e^{i\vec{k}_F \cdot \vec{r}} d^3 r \dots (f.36)$$

5 Le fait de passer du potentiel réel au pseudopotentiel introduit un changement de notation : on passe de U (potentiel réel) à W (pseudopotentiel). De même, u devient w .

et :

$$a(q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_k e^{-i\vec{q}(\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \right\rangle \dots (f.37)$$

Ce calcul permet la « factorisation » en un produit de deux grandeurs : $w(q, k_F)$ est le facteur de forme ionique écranté. Il caractérise l'interaction électron-ion, ne décrivant que les propriétés d'un ion unique, il ne dépend pas de la position des ions. Le terme $a(q)$ est le facteur de structure. Il ne dépend que de la position des ions. Dans notre approche considérant le milieu isotrope, le facteur de structure ne dépend que de q .

L'étape la plus importante de la théorie a été franchie : la résistivité ($\rho = 1/\sigma$) peut s'écrire en termes de facteurs de forme et de structure. On obtient :

$$\rho = \frac{3 \pi^2 m^{*2} \Omega_0}{e^2 \hbar^3 k_F^2} \int_0^1 a(q) w^2(q, k_F) 4 \left(\frac{q}{2 k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2 k_F} \right) \dots (f.38)$$

3.5.2 Pouvoir thermoélectrique

Nous prenons les expressions ci-dessous à l'excellent livre de Barnard [13]. Le coefficient de Seebeck s'écrit :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T_K}{3 e} \left[\frac{\partial \ln(\sigma(E))}{\partial E} \right]_{E=\mu_F} \dots (f.39)$$

$$\text{Or } \frac{\partial \ln(\sigma(E))}{\partial E} = \frac{-\partial \ln(\rho(E))}{\partial E} = \frac{-1}{E} \frac{\partial \ln(\rho(E))}{\partial \ln(E)}$$

On obtient donc :

$$S = \frac{-\pi^2 k_B^2 T_K}{3 |e| E_F} \chi \dots (f.40)$$

où χ est un paramètre sans dimension défini par :

$$\chi = - \left[\frac{\partial \ln(\rho)}{\partial \ln(E)} \right]_{E_F} = - \left[\frac{k}{2 \rho} \frac{\partial \rho}{\partial k} \right]_{k_F} \dots (f.41)$$

χ est appelé le paramètre thermoélectrique.

La formule (f.39) montre que le coefficient de Seebeck est fonction de la dérivée de la résistivité électrique par rapport à l'énergie des électrons de conduction. On rappelle que :

$$\rho = \frac{3 \pi^2 m^{*2} \Omega_0}{e^2 \hbar^3 k_F^2} \int_0^1 a(q) w^2(q, k_F) 4 \left(\frac{q}{2 k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2 k_F} \right)$$

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

La résistivité est fonction de l'énergie à travers k_F dans le préfacteur, dans la borne supérieure d'intégration et à l'intérieur du facteur de forme. La dérivation d'une intégrale de ce type fait apparaître trois termes. On obtient :

$$\chi = 3 - 2\alpha - \frac{\beta}{2} \dots \dots (f.42)$$

où

$$\alpha = \frac{w^2(2 k_F, k_F) S(2 k_F)}{\frac{1}{(2 k_F)^4} \int_0^{2 k_F} 4 w^2(q, k_F) S(q) q^3 dq} \dots \dots (f.43)$$

$$\beta = k_F \frac{\int_0^{2 k_F} 4 \cdot \left[\frac{\partial (w^2(q, k))}{\partial k} \right]_{k_F} S(q) q^3 dq}{\int_0^{2 k_F} 4 w^2(q, k_F) S(q) q^3 dq} \dots \dots (f.44)$$

Le terme « 3 » provient des électrons libres (dérivation du préfacteur). Le terme « 2α » est dû à la limite supérieure d'intégration de la résistivité. Enfin le terme « $\beta/2$ » représente la dépendance en énergie de l'intégrant et en particulier du facteur de forme. La plupart des auteurs le considèrent comme égal à zéro, celui-ci étant trop difficile à calculer pour les métaux purs comme pour les alliages.

3.5.3 Extension aux alliages binaires

L'expression de la résistivité électrique, et donc celle du pouvoir thermoélectrique, a été étendue au cas des alliages binaires par Faber [10].

On rappelle la relation (f.38) :

$$\rho = \frac{3 \pi^2 m^{*2} \Omega_0}{e^2 \hbar^3 k_F^2} \int_0^1 a(q) w^2(q, k_F) 4 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left(\frac{q}{2k_F} \right)$$

Le terme $a(q)w^2(q, k_F)$ doit être remplacé par :

$$a(q)w^2(q) = c_1 w_1^2 [1 - c_1 + c_1 a_{11}(q)] + c_2 w_2^2 [1 - c_2 + c_2 a_{22}(q)] + 2 c_1 c_2 w_1 w_2 [a_{12}(q) - 1] \quad \dots (f.45)$$

Les c_i ($i=1,2$ pour les alliages binaires) étant les concentrations des deux corps et les a_{ij} (i et $j=1,2$ pour les alliages binaires) étant les facteurs de structure partiels de Faber-Ziman [10]. On peut adapter la formule pour utiliser les facteurs de structure partiels d'Ashcroft-Langreth [30].

Le nombre d'électrons de conduction de l'alliage sera pris comme l'ensemble des électrons de conduction des deux corps pris isolément.

$$N_{c_{moy}} = c_1 N_{c_1} + c_2 N_{c_2}$$

Aussi, le volume atomique de l'alliage est-il remplacé par la moyenne des volumes atomiques des corps purs.

$$\Omega_{moy} = c_1 \Omega_1 + c_2 \Omega_2$$

Le formalisme de Faber-Ziman étendu conduit à la même équation en remplaçant simplement w_1 et w_2 par les matrices t_1 et t_2 (t_1 et t_2 étant complexes).

$$a(q)t^2(q) = c_1 t_1 t_1^* [1 - c_1 + c_1 a_{11}(q)] + c_2 t_2 t_2^* [1 - c_2 + c_2 a_{22}(q)] + c_1 c_2 (t_1 t_2^* + t_2 t_1^*) [a_{12}(q) - 1] \quad \dots (f.46)$$

Chapitre 3 : Techniques expérimentales

Table des matières

Chapitre 3 : Techniques expérimentales.....	42
1 Introduction.....	44
2 Mesurer les effets thermoélectriques.....	44
2.1 Conductivité thermique, coefficients de Peltier et de Thomson.....	44
2.2 Résistivité électrique.....	46
2.2.1 Principe.....	46
2.2.2 Constante de cellule.....	47
2.2.3 Protocole de mesure.....	48
2.3 Pouvoir thermoélectrique absolu.....	49
2.3.1 Méthode des grandes variations de température.....	49
2.3.2 Méthode des petits ΔT	50
2.3.3 Protocole de mesure.....	52
3 Les cellules de mesure.....	53
3.1 Cellules en quartz.....	53
3.2 Cellules en alumine.....	55
3.3 Cellules en nitrure de bore.....	59
3.4 Cellules de mesure du PTA.....	62
3.5 Autres cellules.....	64
4 L'étalonnage des thermocouples.....	65
5 Remarques générales.....	68
5.1 Pilotage automatisé.....	68
5.2 Système de vide/pression.....	69

5.3 Le four et son pilotage.....	69
6 Incertitudes.....	70
6.1 Résistivité.....	70
6.2 PTA.....	71
6.3 Discussion.....	72

1 Introduction

Dans ce chapitre, il sera question de la mesure des différentes propriétés de transport électroniques de métaux et alliages métalliques liquides. Cette étude portera tout d'abord brièvement sur la conductivité thermique, le coefficient de Peltier et le coefficient de Thomson. Ces trois grandeurs ne seront pas mesurées par nos dispositifs. Il sera par contre possible de les calculer à partir des relations de Kelvin et de Wiedeman-Franz mentionnées dans le chapitre précédent.

Les principes de mesure de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique absolu seront ensuite présentés. Il s'agira alors de construire des cellules permettant une mesure de ces grandeurs, si possible simultanément.

Puis, on abordera le problème de l'étalonnage des thermocouples (problème qui peut se poser dans bien des expériences menées dans des conditions de hautes températures), pour finir par une série de remarques générales et un calcul des incertitudes de mesure.

2 Mesurer les effets thermoélectriques

2.1 Conductivité thermique, coefficients de Peltier et de Thomson

● Conductivité thermique

Mesurer la conductivité thermique est une tâche difficile. Il est nécessaire de maîtriser les flux de chaleur et de mesurer avec précision la température. De plus, le fait que l'élément étudié soit à l'état liquide n'arrange rien en raison de phénomènes de convection.

Il a été montré dans une publication très importante d'un point de vue pratique (Giordanengo *et al.* [35]) que la mesure de la résistivité électrique puis le calcul de la conductivité thermique d'après la loi de Wiedemann-Franz donne un résultat aussi précis que la mesure directe de la conductivité thermique. On peut même utiliser une expression

plus précise si on mesure le coefficient de Seebeck : $\lambda = \frac{(L_0 - S^2) T_K}{\rho} \simeq \frac{L_0 T_K}{\rho}$.

● Coefficient de Peltier

La mesure du coefficient de Peltier d'un semi-conducteur solide est aisée, à condition de disposer d'une enceinte calorifugée. Celle d'un métal est très ardue car elle conduit à un dégagement de chaleur très faible, dans des conditions expérimentales difficiles à l'état liquide.

Même si des solutions sont envisageables, la mesure du pouvoir thermoélectrique et l'utilisation des lois de Kelvin semblent vraisemblablement être une meilleure option.

● Coefficient de Thomson

On verra comment mesurer le coefficient de Seebeck dans le paragraphe 2.3 de ce chapitre. Mais il faut tout d'abord rappeler qu'on peut mesurer le coefficient de Seebeck d'un couple mais pas celui d'un corps pur car l'effet Seebeck n'apparaît que dans un circuit formé de deux corps différents.

On ne pourra donc déterminer le pouvoir thermoélectrique absolu d'un corps que par le calcul, d'après la formule $S_{A/B} = S_A - S_B$. Il est possible de faire le calcul dans deux cas : soit l'un des corps a un pouvoir thermoélectrique absolu égal à zéro, soit on connaît le PTA d'un des deux corps du couple. Les seuls matériaux possédant un PTA nul sont les supraconducteurs. Il n'est pas évident de faire des mesures avec ces corps, d'autant plus que la supraconductivité n'apparaît qu'à basse température.

C'est dans cette optique qu'apparaissent les travaux de Roberts *et al.* (voir [1], [2], [3]). Roberts a mesuré le coefficient de Thomson de plusieurs éléments, dont le platine, sur une grande gamme de température (de 0K à 1800K).

Ces travaux furent colossaux. En effet, le coefficient de Thomson est mesuré pour un corps pur, traversé par un courant électrique et soumis à un gradient de température. Il faut déterminer la perte de chaleur due à l'effet Thomson pour obtenir le coefficient $h(t)$. Des mesures de calorimétrie doivent être réalisées pour des gammes de température extrêmes. Un calorimètre fonctionnant à la température ambiante ne fonctionnera plus à 1500°C. Trois calorimètres différents ont été utilisés durant ces expériences.

Tout corps traversé par un courant électrique est soumis à l'effet Joule. La perte de

chaleur due à l'effet Joule est bien supérieure à celle due à l'effet Thomson (environ d'un rapport 100). Il a donc fallu résoudre des problèmes techniques sérieux.

Disposant des valeurs du coefficient de Thomson du platine, Roberts a calculé le pouvoir thermoélectrique absolu S_{Pt} en utilisant la seconde des relations de Kelvin (ou relation de Kelvin-Onsager, voir le paragraphe 2.3 du chapitre 2).

Grâce aux travaux de Roberts *et al.*, il est à présent possible de déterminer les valeurs du pouvoir thermoélectrique d'un corps pur en utilisant les données du platine : $S_{A/Pt} = S_A - S_{Pt}$.

2.2 Résistivité électrique

2.2.1 Principe

Dans le principe, la mesure de la résistivité est simple. La mesure de résistivité électrique est liée à la mesure de la résistance : $\rho = \frac{R}{C}$ où C est une constante ne dépendant que de la forme du conducteur électrique. On appelle cette constante « constante de cellule ». On la décrira en détail dans le paragraphe suivant.

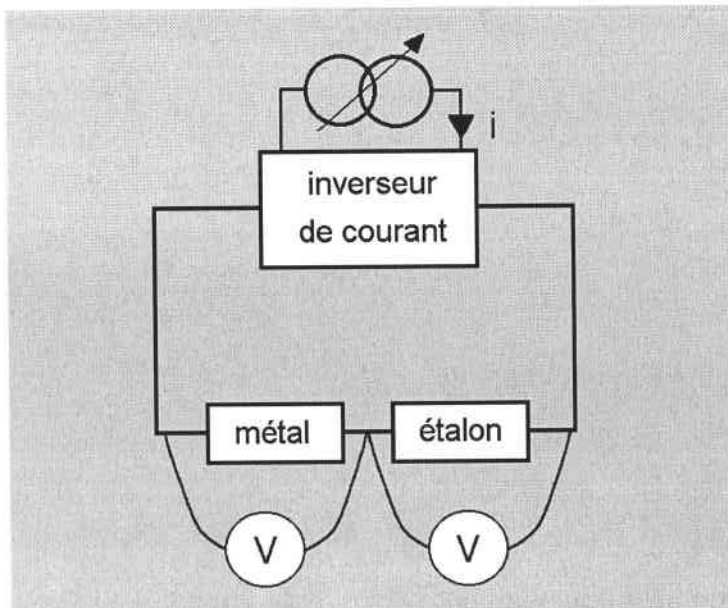


Figure 10 : circuit électrique de mesure de la résistivité

Il faut donc mesurer une résistance électrique. En utilisant la loi d'Ohm macroscopique

$U_{\text{métal}} = R_{\text{métal}} \cdot I$, il s'agit alors de mesurer une tension en connaissant l'intensité dans le circuit. L'intensité n'est pas mesurée directement : une manière plus précise de l'obtenir est de mesurer la tension aux bornes d'une résistance étalon : $U_{\text{étalon}} = R_{\text{étalon}} \cdot I$

Au final, la résistance s'écrit donc :

$$R = \frac{U_{\text{métal}}}{U_{\text{étalon}}} \cdot R_{\text{étalon}}$$

et la résistivité :

$$\rho = \frac{U_{\text{métal}}}{U_{\text{étalon}}} \cdot \frac{R_{\text{étalon}}}{C} \quad \dots \dots (f.47)$$

2.2.2 Constante de cellule

Le calcul de la constante de cellule n'est pas toujours possible. Par définition, si l'on découpe le conducteur en éléments infiniment minces, on aura :

$$C = \int_{\text{conducteur}} \frac{dl}{S(l)} \quad \dots \dots (f.48)$$

Dans le cas simple d'un conducteur cylindrique, on a $C = L / S$ et on retrouve la formule bien connue $\rho = R S / L$. Par contre, selon la géométrie de la cellule, il ne sera pas toujours possible de calculer l'intégrale sur la géométrie du conducteur.

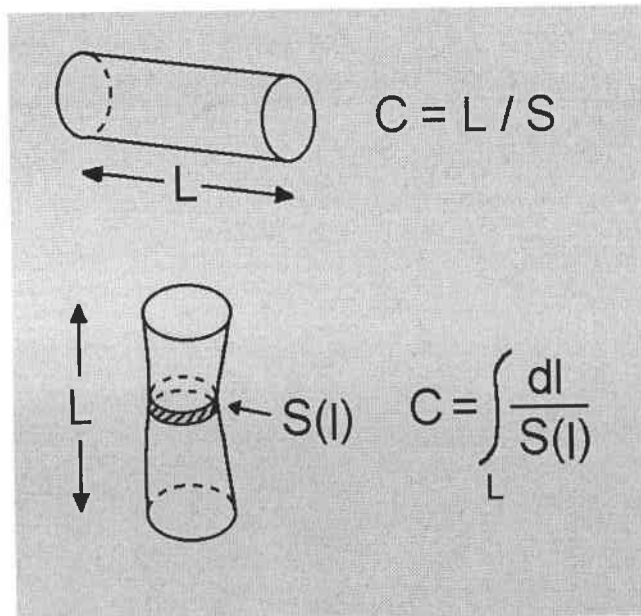


Figure 11 : constante de cellule

Il est néanmoins possible de mesurer cette constante. En utilisant du mercure comme métal dans la cellule de mesure, on peut déterminer C . À température ambiante, on connaît la résistivité du mercure : Kreichgauer et Jaeger [36] entre 0°C et 30°C :

$$\rho(T_C)_{\text{Hg}} = \rho_{20} (1 + 0.8862 \cdot 10^{-3} T_C + 1.1057 \cdot 10^{-6} T_C^2)$$

$$\text{avec } \rho_{20} = 95.783 \mu\Omega \cdot \text{cm}$$

On procède alors suivant le principe décrit précédemment : $\rho_{\text{Hg}} = \frac{U_{\text{Hg}}}{U_{\text{étalon}}} \cdot \frac{R_{\text{étalon}}}{C}$, sauf que

$$\text{l'inconnue est, cette fois, la constante de cellule : } C = \frac{U_{\text{Hg}}}{U_{\text{étalon}}} \cdot \frac{R_{\text{étalon}}}{\rho_{\text{Hg}}}$$

Un problème survient si des bulles apparaissent dans le métal liquide. À l'endroit où une bulle apparaît, la section est réduite (on peut arriver dans le cas extrême à la rupture du conducteur, électriquement parlant). On observe alors une modification de la constante de cellule, et donc de la résistivité.

Or, plus la pression dans la cellule est élevée, plus les bulles sont écrasées, et leur taille diminuée. On a donc un moyen de contrôler la présence de bulles. Si la constante de cellule varie avec la pression, c'est qu'on a une bulle. Les cellules devront être conçues de manière à pouvoir éliminer les bulles.

Enfin, il faut limiter le courant électrique à 0.3A environ. Si l'on dépasse cette valeur, un phénomène d'auto-échauffement apparaît. Le mercure voit sa température augmentée par effet Joule et la valeur de sa résistivité est modifiée. Cette remarque est valable quel que soit le métal dans la cellule.

2.2.3 Protocole de mesure

Lors de la mesure de la résistivité, la température de la cellule doit être uniforme. Le pilotage est effectué à l'aide d'un programme en langage turbo pascal écrit au cours de cette thèse. Le protocole de mesure est le suivant : (si l'on dispose de deux thermocouples)

- x passage du courant électrique dans la cellule de mesure
- x mesure de T_1 (température donnée par le premier thermocouple)
- x mesure de T_2 (température donnée par le second thermocouple)

- x mesure de $U_{\text{métal}}$
- x mesure de $U_{\text{étalon}}$
- x inversion du courant
- x mesure de $U_{\text{étalon}}$
- x mesure de $U_{\text{métal}}$
- x mesure de T_2
- x mesure de T_1
- x coupure du courant

On inverse le courant électrique pour éliminer les effets thermoélectriques parasites. La mesure, avant l'inversion, donne $U_1 = R.I + \text{effets thermoélectriques}$ et la deuxième mesure, après l'inversion, donne $U_2 = -R.I + \text{effets thermoélectriques}$. Si l'on admet que les effets parasites sont constants pendant toute la mesure (quelques secondes au maximum) et si on se rappelle que ces effets sont indépendants du sens du courant, on arrive à les éliminer en effectuant une moyenne de U_1 et $-U_2$. Il faut garder en mémoire que les mesures sont effectuées alors que la température globale du four augmente (ou diminue) linéairement. Effectuer toutes les mesures dans l'ordre décrit ci-dessus nous permet de faire une moyenne pour chaque grandeur et ainsi d'éliminer les effets causés par la dynamique de la température de l'enceinte. De plus, la température de la cellule étant mesurée à deux endroits différents, on considérera que la température de la mesure est la moyenne de T_1 et T_2 . On notera enfin que les « températures » ne sont pas mesurées en degrés (ni Celsius ni Kelvin) mais en volts. On convertit les tensions en température en utilisant des polynômes déterminés pendant l'étalonnage des thermocouples (voir paragraphe 4).

2.3 Pouvoir thermoélectrique absolu

2.3.1 Méthode des grandes variations de température

Le pouvoir thermoélectrique absolu est lié au coefficient de Seebeck par la relation

fondamentale $S_{\text{métal}}(T) = S_{\text{métal/Pt}}(T) + S_{\text{Pt}}(T) = \frac{dE_{\text{métal/Pt}}(T)}{dT} + S_{\text{Pt}}(T)$, où $S_{\text{Pt}}(T)$ est connu

depuis les travaux de Roberts. Pour effectuer des mesures de PTA de métaux liquides, il est nécessaire de constituer un couple entre une électrode et le métal liquide. Le tout doit être stable chimiquement. Il faut étalonner préalablement une ou plusieurs électrodes de référence. Les électrodes les plus stables sont le tungstène et ses alliages avec du rhénium. L'étalonnage de ces fils est basé sur la technique classique d'étalonnage des couples par la méthode des grandes variations de température.

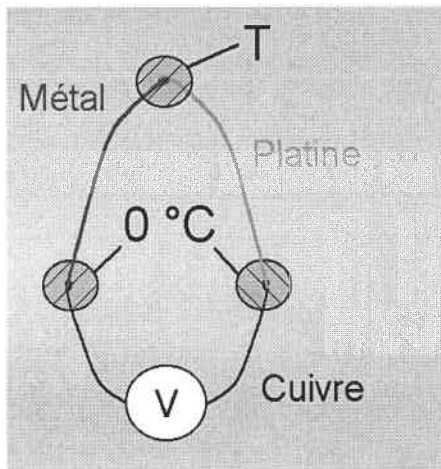


Figure 12 : méthode des grands ΔT

Si l'on effectue le montage de la figure 12, la mesure du coefficient de Seebeck est immédiate : on mesure la force électromotrice $E_{\text{métal/Pt}}(T)$, on ajuste un polynôme (par exemple) sur les valeurs expérimentales et on le dérive pour obtenir le PTA du métal (formule ci-dessus). C'est le principe même d'un thermocouple.

En principe, il convient que les bornes du voltmètre soient à 0°C. Pour éviter cela, on utilise la loi des métaux intermédiaires en choisissant des fils de cuivre et en réalisant une jonction à 0°C. La jonction entre les différents fils peut être une soudure ou un domino. On

rappelle que la méthode la plus efficace pour lier deux fils est le serrage, pas la soudure. Le domino utilisé est placé dans un mélange eau-glace, la définition même du zéro de l'échelle Celsius, à la pression normale. Le problème des thermocouples parasites est alors réglé.

Dans le cadre de cette thèse, on utilise la méthode des petites variations de température pour mesurer le coefficient de Seebeck des métaux et alliages liquides.

2.3.2 Méthode des petits ΔT

Cette méthode a été mise au point à Metz [34].

Sur la figure 13, les fils 1 et 3 sont de même nature (notée A). De même, les fils 2 et 4 sont composés d'un même corps (noté B). Les fils 1 et 2 forment un thermocouple susceptible de mesurer la température T . De même, les fils 3 et 4 forment un

thermocouple susceptible de mesurer la température $T + \Delta T$.

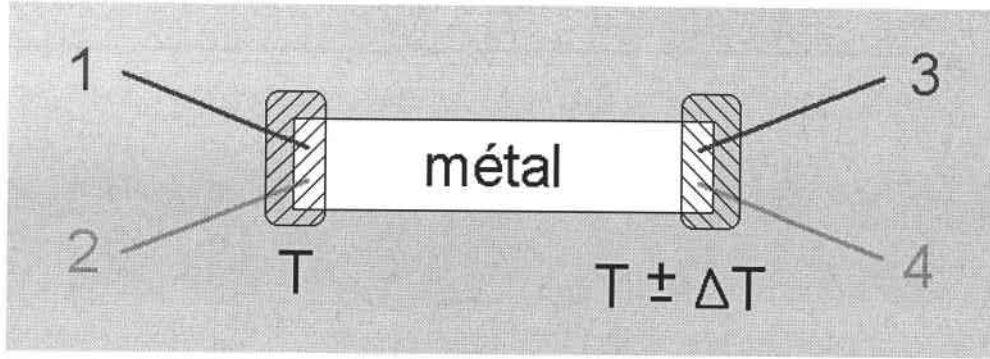


Figure 13 : méthode des petits ΔT

$$\text{On a : } S_{A/B} = \frac{\Delta E_{A/B}}{\Delta T} = \frac{(V_{12} - V_{34})}{\Delta T}$$

On écrit ensuite le pouvoir thermoélectrique par rapport au corps A :

$$S_{A/\text{métal}} = \frac{\Delta E_{A/\text{métal}}}{\Delta T} = \frac{V_{1/\text{métal}} + V_{\text{métal}/3}}{\Delta T} = \frac{V_{13}}{\Delta T}$$

$$\text{On a donc } S_{A/\text{métal}} = S_{A/B} \frac{V_{13}}{(V_{12} - V_{34})} = S_{A/B} \frac{V_{13}}{(V_{13} - V_{24})}$$

La jonction de gauche est maintenue à une température constante T et l'autre jonction est soumise à un gradient de température variable dans le temps. Au départ la jonction de droite, qui est à la température T_1 , doit être de un ou deux degrés plus froide que celle de gauche (T). On mesure les forces électromotrices entre les fils de même nature (V_{13} et V_{24}) puis on élève la température de la jonction de droite jusqu'à T_2 de manière à avoir T_2 supérieure à T de un ou deux degrés. On mesure V_{13} et V_{24} tout au long de la variation de température. Sur ce petit intervalle de température on suppose que le PTA est une fonction linéaire de la température et si on trace V_{24} en fonction de V_{13} on obtient une droite de pente p . Cette méthode est une méthode dynamique, qui a pour effet de rendre cette pente indépendante des forces électromotrices parasites.

Si on pose T_m comme étant la température moyenne tout au long du processus, on a la formule finale :

$$S_{\text{métal}}(T_m) = \frac{S_{A/B}(T_m)}{p-1} + S_A(T_m) \quad \dots \quad (\text{f.49})$$

2.3.3 Protocole de mesure

La méthode des petites variations est adaptée aux mesures de PTA d'alliages liquides ou solides. Voici le protocole de mesure :

- x au départ, on a une différence de température entre les deux réservoirs (environ 2°C).
- x on élève la température de la partie la plus froide à l'aide d'un élément chauffant (ou chauffage auxiliaire) jusqu'à ce que cette température devienne supérieure de 2°C à la température de l'autre réservoir (qui reste constante tout au long de la mesure).
- x une fois cette inversion de température réalisée, on laisse le système retourner à l'équilibre (c'est à dire à la situation de départ).
- x pendant que les températures ont été modulées, on mesure les différences de potentiel entre les fils de même nature (V_{13} et V_{24}).
- x on détermine la pente de V_{24} en fonction de V_{13} par la méthode des moindres carrés, et ainsi le PTA en utilisant la formule (f.49).

En principe, une mesure étant réalisée, on augmente la température du four pour réaliser la suivante. Mais dans la réalité, les mesures sont faites de manière dynamique. La température du four croît de manière continue. La température du réservoir qui est censée ne pas varier est donc sans cesse en légère augmentation. Mais cette variation n'influence en rien le résultat car le PTA est une fonction linéaire de la température sur les petits intervalles de température considérés. Dans l'exemple décrit ci-dessus, on considère que la température d'un des réservoirs oscille de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ autour de l'autre. L'expérience serait tout aussi valable si on travaillait sur des variations de -1°C à $+2^{\circ}\text{C}$, voir même de 0°C à $+2^{\circ}\text{C}$, V_{13} et V_{24} étant liés par une relation linéaire.

Le gradient naturel dont on a besoin pour avoir une température de l'un des réservoirs inférieure à celle de l'autre est dû à une position spécifique de la cellule de mesure dans le profil thermique du four (mesuré au préalable).

3 Les cellules de mesure

3.1 Cellules en quartz

Plusieurs types de cellule de mesure en quartz ont été mis au point. La cellule de la figure 14 représente la solution traditionnelle, fiable et efficace pour la mesure de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu d'alliages liquides. Dans le principe, on place la cellule sous vide avant la fonte du métal qui se trouve dans le tube central sous forme de grains. On a donc un vide poussé dans le petit réservoir (ou réservoir secondaire). On augmente la température. Après la fusion du métal qui forme alors un bouchon étanche, on applique une pression d'argon. Le liquide remplit le capillaire et le petit réservoir. Cette cellule présente un grand nombre de caractéristiques que l'on souhaite retrouver dans les projets futurs :

- On dispose d'un grand capillaire à faible section pour la mesure de la résistivité électrique.
- Les deux réservoirs sont suffisamment éloignés pour pouvoir créer un gradient de température entre eux. C'est une condition nécessaire pour la mesure du PTA.
- Il est possible d'imposer un mouvement au métal liquide, en faisant le vide puis en remettant la pression. C'est le meilleur moyen pour éliminer les bulles qui peuvent apparaître dans le capillaire.
- On a la possibilité d'ajouter du métal en cours d'expérience. Pour cela, on ouvre la cellule par le haut. La surpression d'argon à l'intérieur génère un léger flux de gaz vers l'extérieur ce qui limite l'entrée d'air dans la cellule. De plus, en imposant des mouvements à l'alliage liquide, on peut favoriser le mélange du métal ajouté.

Il reste toutefois quelques défauts à corriger :

- Le quartz présente une réactivité chimique importante avec un certain nombre d'éléments à l'état liquide (aluminium, magnésium, manganèse, les terres rares, ...) avec casse assurée au dessus d'une certaine température.
- La température maximale d'utilisation du quartz est de l'ordre de 1250°C. Des essais ont été réalisés à plus haute température, mais la cellule se déforme et la résistivité (qui dépend de la forme de la cellule) est faussée.
- Lorsqu'une expérience est terminée, la cellule doit être sortie du four. Lors du

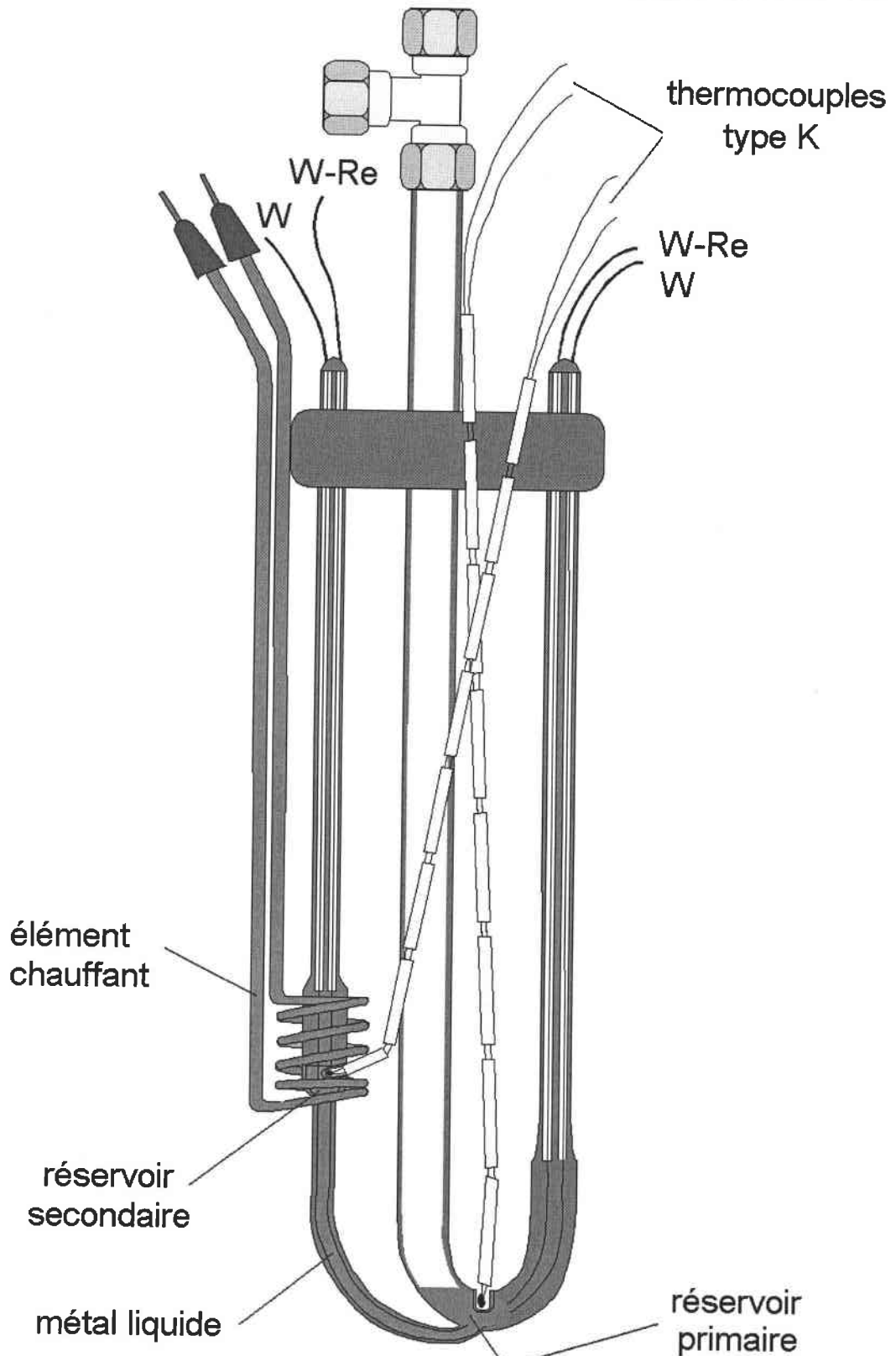


Figure 14 : cellule en quartz classique

refroidissement, on observe fréquemment la casse de la cellule. Le quartz ne résiste pas à l'expansion lors de la transformation de phase liquide/solide du métal étudié.

3.2 Cellules en alumine

Pourquoi une cellule en alumine ? Les avantages ne manquent pas... tout comme les difficultés !

Tout d'abord on sait que la résistance contre les attaques chimiques des métaux les plus actifs est meilleure pour l'alumine que pour le quartz. Seul bémol, le magnésium. Nous avons testé l'effet d'une goutte de magnésium fondu sur un morceau d'alumine : le magnésium ronge en profondeur le morceau de céramique au bout d'un temps d'exposition de l'ordre de trois à quatre jours. Des industriels spécialisés dans la métallurgie du magnésium nous avaient déconseillé cette solution, mais sans avoir réellement essayé. Leur intuition était la bonne, le magnésium réagit si vivement avec l'oxygène qu'il utilise même celui contenu dans l'alumine (Al_2O_3).

Les pièces en céramique sont utilisables jusqu'à des températures bien supérieures (plus de 1800°C) à celles que nous pouvons atteindre avec le quartz.

Du côté des défauts de cellules en alumine, notons deux points tout particulièrement : il n'est pas concevable de travailler la céramique comme on le fait avec les verres (techniques de soufflage). On ne peut par exemple pas tordre les pièces d'alumine, ni en souder deux morceaux bout à bout. Deuxième difficulté : la réalisation d'un scellement étanche entre le métal de l'électrode et l'alumine est impossible, alors que les scellements verre/métal sont quelque fois réalisables. Une pièce avec une ouverture que l'on raccordera à la pompe au système vide/pression est inconcevable. Il est nécessaire de travailler dans une enceinte contenant la cellule en alumine et de gérer l'atmosphère de l'expérience sur toute l'enceinte. Une différence de pression entre deux points de la cellule est irréalisable. Enfin une céramique du type « alumine » a une forte dilatation lorsque la température augmente. La forme de la cellule est modifiée et la résistivité également. Ce problème n'est pas majeur car le coefficient de dilatation est connu et une correction de la résistivité est possible.

Plusieurs méthodes sont envisageables pour la fabrication d'une pièce en céramique. Dans tous les cas, la poudre d'alumine est au préalable placée dans une presse

isostatique à une pression de 1000 bars. Cette opération permet à la poudre de garder la forme souhaitée avant le passage au four de frittage.

● L'usinage après frittage

Dans ce cas, on fritte la pièce pressée à une température qui dépend du type d'alumine utilisée (1750°C dans notre cas).

Il reste à travailler cette pièce. A priori, le travail au tour et à la perceuse ne pose pas de problème... sauf que l'alumine est dure ! L'usure des outils est très importante. Un trou percé dans un morceau de céramique doit se faire avec un foret diamant ou carbure de tungstène que l'on ne pourra utiliser qu'une seule fois. De même pour les tarauds sur le tour, etc... Cette solution n'est donc pas adaptée à nos besoins.

● L'usinage avant frittage

Ici, on se propose de travailler la pièce en alumine avant de la fritter. Après pression de la poudre, on obtient un matériau certes dur, mais extrêmement cassant. Au moindre choc, la pièce peut se briser. Les outils sont beaucoup moins usés que précédemment (encore qu'ils soient déjà soumis à rude épreuve). Il ne faut pas oublier de tenir compte du rétrécissement de la pièce lors du frittage, la pièce usinée voit sa taille diminuer d'environ 10% dans chaque dimension lors de la cuisson.

Cette technique a été utilisée sans jamais aboutir à un résultat intéressant. On arrive à travailler superficiellement la pièce, mais pas à donner une forme en profondeur.

● Une solution intermédiaire

C'est la solution choisie par les entreprises spécialisées. On effectue une pré-cuisson de la pièce en alumine. La pièce devient solide, suffisamment pour la percer. L'usure des outils est moindre qu'après un frittage complet.

Après le façonnage de la cellule, on fritte complètement la pièce. Cette solution est acceptable, même si le coût en pièce de découpe reste élevé. Il faut également connaître le rétrécissement que va subir la pièce lors du frittage final. Nous avons choisi la dernière méthode de travail de l'alumine. Méthode originale et au potentiel énorme.

● Méthode du polyéthylène glycol

Cette méthode que j'ai mis au point dans le cadre de cette thèse est totalement originale.

Elle nous permet d'éviter tout travail mécanique de l'alumine.

On crée par moulage un négatif de la cellule en polyéthylène glycol. Le polyéthylène glycol est un polymère qui fond à basse température (celui que nous avons choisi devient liquide à 30°C) et surtout qui est soluble dans l'éthanol. Ce négatif est ensuite inséré dans une poudre d'alumine et est pressé à mille bars.

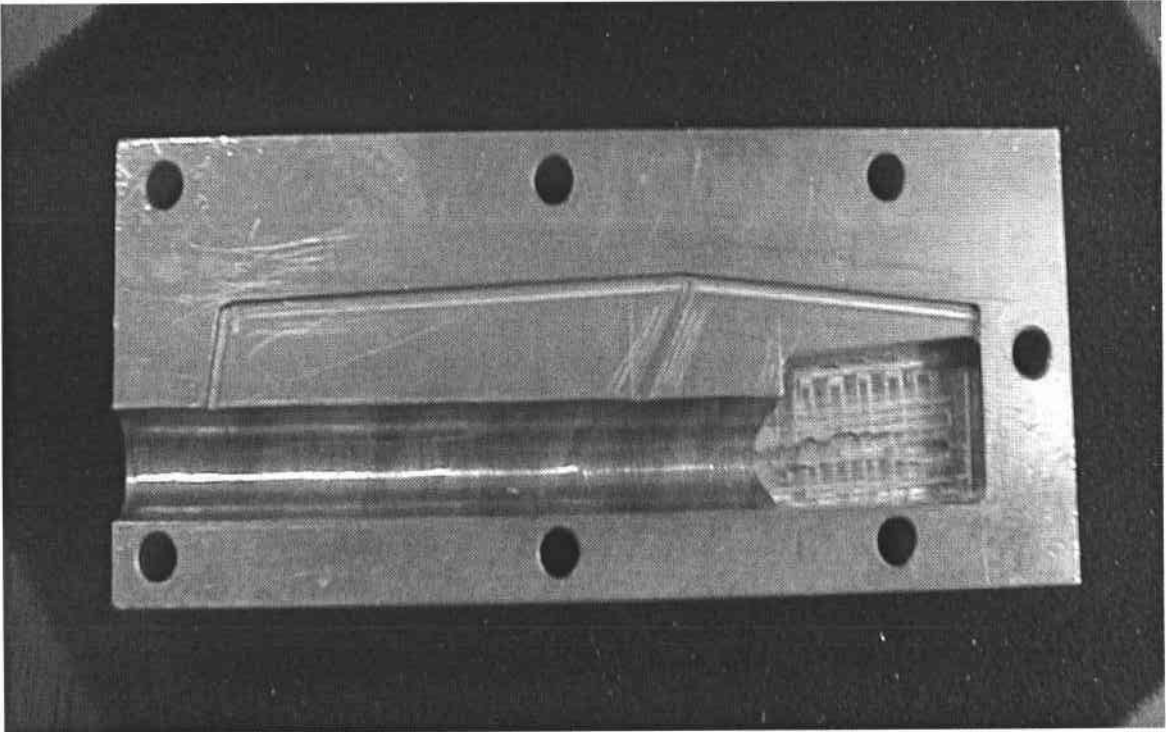


Figure 15 : moule en acier Inox

On trempe ensuite le morceau d'alumine dans un bain d'alcool. Le polyéthylène glycol se dissout entièrement en quelques heures tandis que les liants de la poudre d'alumine ne réagissent pas avec l'alcool. Il reste à fritter la pièce. La forme est ainsi déterminée avant frittage et sans usinage mécanique. Il a fallu choisir une forme pour le négatif en polyéthylène glycol. La forme choisie est présentée sur la photographie de la figure 15 et sur le schéma de principe 16.

Cette cellule possède les caractéristiques souhaitées : un capillaire suffisamment long pour la mesure de la résistivité électrique, une géométrie permettant de créer un gradient de température entre les deux électrodes (nécessaire pour mesurer le PTA) et surtout un système de mélange mécanique par basculement permettant de supprimer les bulles potentielles et de mélanger le métal ajouté après un changement de composition. De plus, la géométrie de la pièce permet d'avoir un remplissage du capillaire par le bas. C'est une technique très efficace pour lutter contre l'apparition de bulle. En fait, on estime qu'un

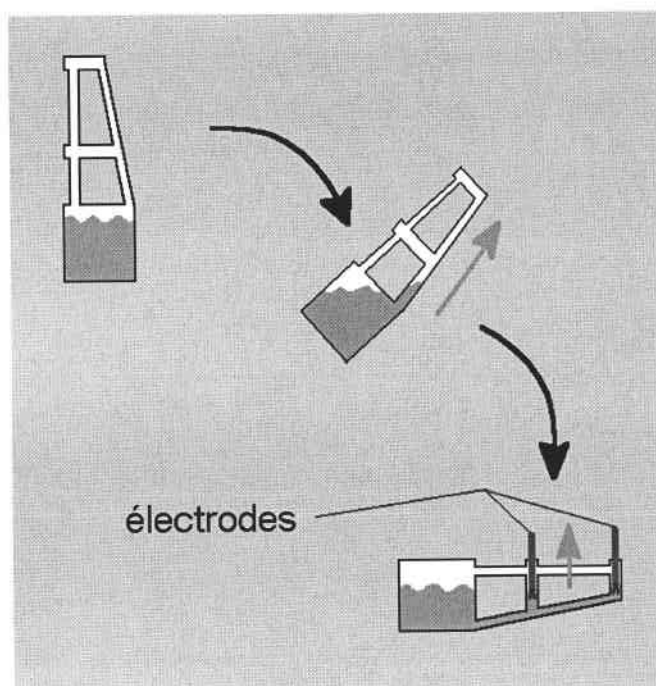


Figure 16 : rotation d'une cellule en alumine

capillaire qui se remplirait par le haut contiendrait presque systématiquement des bulles.

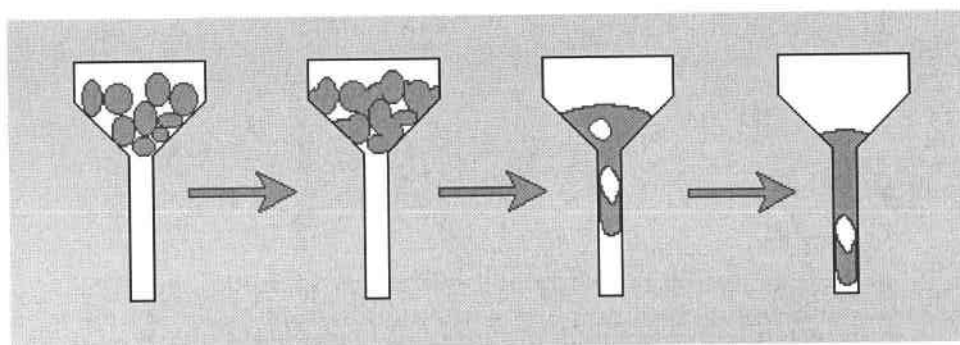


Figure 17 : remplissage par le haut. Lors de la fonte des grains de métal, des bulles peuvent être piégées dans le capillaire.

Bien sûr, un tel procédé peut être mis en oeuvre pour fabriquer des cellules de formes variées. La limite étant dans la fabrication des moules qui donnent leur forme aux pièces en polyéthylène glycol. Nous avons utilisé deux types de moules : le premier composé de deux pièces d'acier, le second en téflon. Dans les deux cas, on fait fondre le polyéthylène glycol. Avec le liquide obtenu, on remplit le moule. On place ce moule au réfrigérateur, et on attend la solidification du plastique pour ouvrir le moule. Le polyéthylène glycol n'est pas adhérent, mais il n'est pas aisé de le sortir du moule en acier sans le casser. Cette opération se déroule de manière optimale à une certaine température (proche de 4°C). Bien que les moules en acier aient donné satisfaction, on a essayé de les remplacer par

des moules en téflon. Ces moules sont composés de plusieurs couches qu'on peut retirer successivement pour démouler le négatif en polyéthylène glycol. Les formes que l'on peut fabriquer sont plus complexes, une variation de forme dans la troisième dimension est introduite, alors qu'avec un moule en deux parties en acier, toutes les formes doivent être dessinées dans le plan de jonction entre les deux pièces du moule. Il faut toutefois bien réfléchir à la forme des plaques de téflon, sous peine de ne pas pouvoir en retirer une !

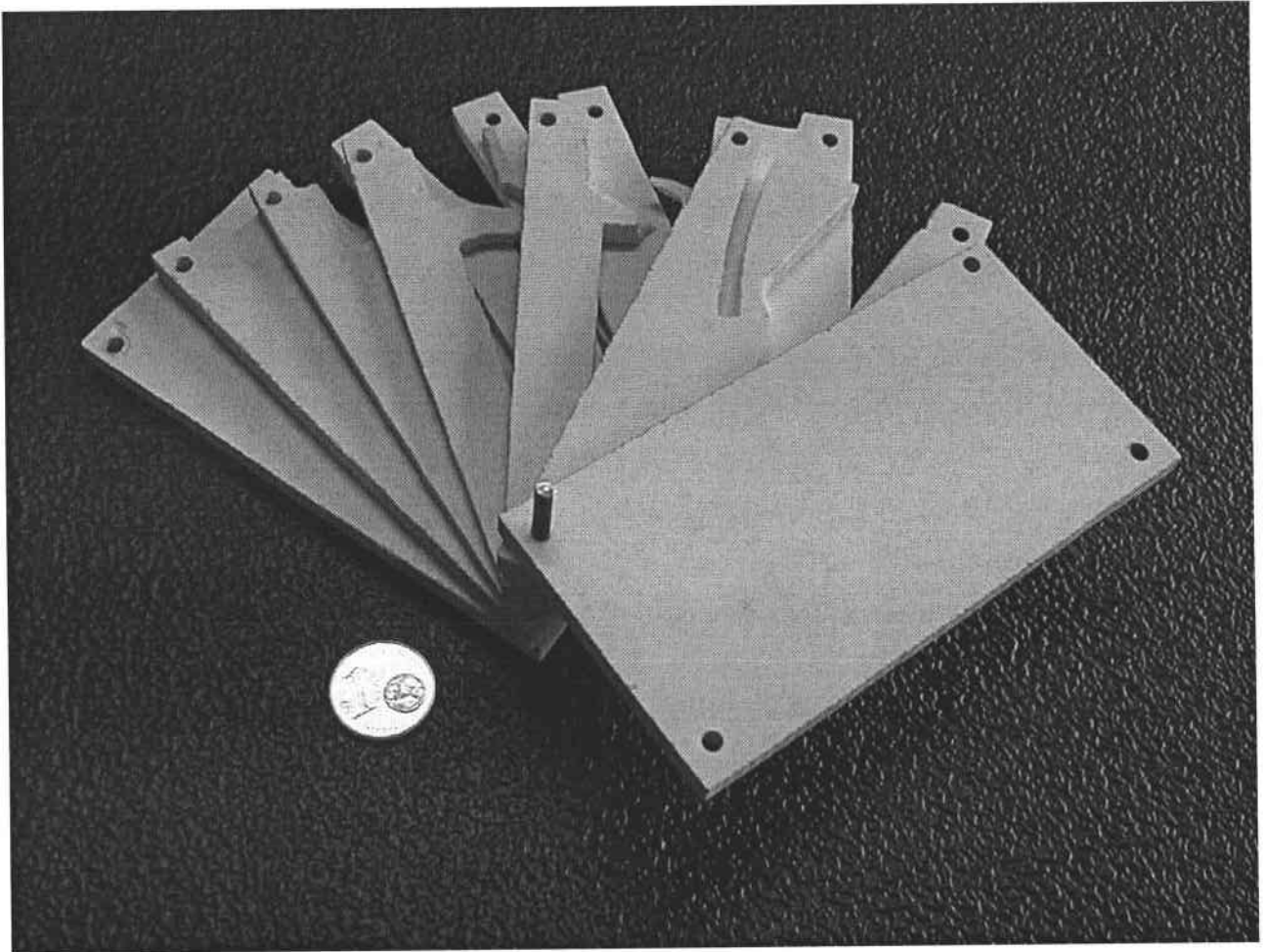


Figure 18 : moule en Téflon

3.3 Cellules en nitrure de bore

Le nitrure de bore est une céramique frittée qui possède une réactivité chimique très faible, plus encore que l'alumine. De plus, son usinage après frittage est facile. Il présente en effet des caractéristiques mécaniques proches des plastiques durs. On peut envisager la mise au point de pièces ajustées mécaniquement, la précision lors de la fabrication des

pièces étant très bonne. Enfin, cette matière résiste de la même manière que l'alumine à la dilatation des métaux lors du refroidissement. Les cellules sont réutilisables, à condition de pouvoir les nettoyer.

Différentes cellules ont été testées. Le premier essai était une cellule de « U » (voir figure 19). De bons résultats ont été obtenus. Mais comme le remplissage s'effectue par le haut, des bulles peuvent apparaître. Cette cellule n'a donc pas été choisie pour nos expériences.

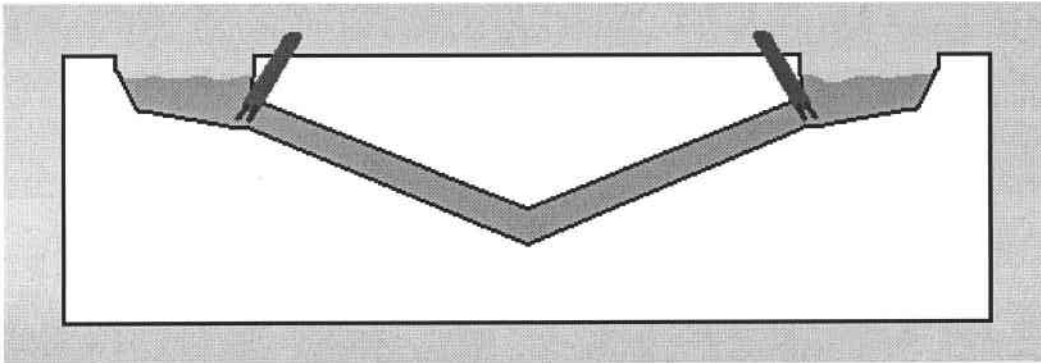


Figure 19 : cellule en "U" en nitrure de bore

Un autre type de cellule, avec remplissage par le bas, a été mis au point (figure 20). Le principe est le suivant : on fait fondre le métal à étudier dans un creuset. Une fois le métal fondu, on plonge une pièce cylindrique, deux fois percée de part en part. Les deux trous forment un capillaire en forme de « U ». Les quatre électrodes sont fixées sur la pièce mobile.

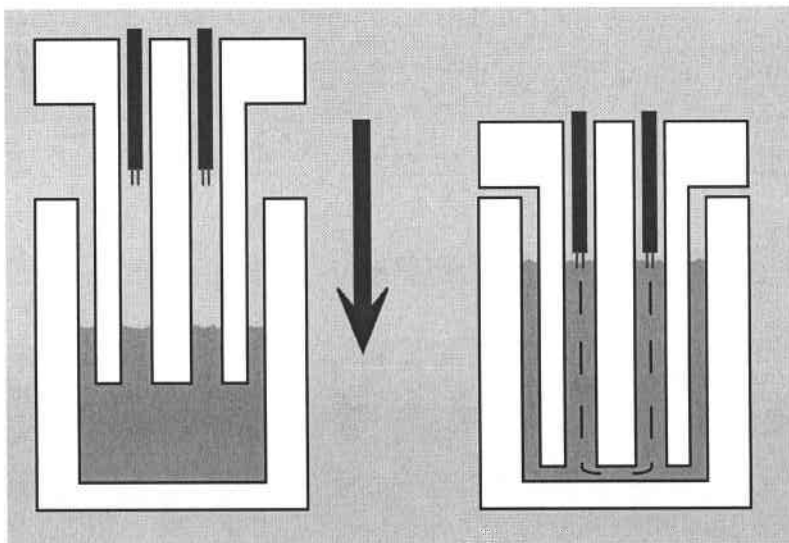


Figure 20 : cellule verticale en nitrure de bore. Les pointillés représentent les lignes de courant.

Cette cellule ne peut, par contre, pas être utilisée pour une mesure de pouvoir thermoélectrique absolu. Les deux thermocouples sont trop proches pour pouvoir créer une différence de température suffisante entre eux.

Enfin, une cellule horizontale en nitrure de bore et alumine a été mise au point. Cette cellule est composée de deux récipients en alumine dans lesquels on fait fondre sous vide l'alliage à étudier. Un capillaire en nitrure de bore relie ces deux réservoirs. Une fois l'alliage devenu liquide, on applique à l'extérieur du capillaire une pression d'argon de l'ordre de deux bars absolus ; l'argon ne peut pas pénétrer dans le capillaire qui reste donc sous vide. Le liquide est ainsi comprimé dans le capillaire.

Le fait que l'on puisse appliquer une pression extérieure variable nous permet d'éliminer la plupart des risques d'apparition de bulle. Par contre, un inconvénient apparaît : si un des métaux de l'alliage étudié présente une tension de vapeur élevée, on risque de modifier la composition de l'alliage en faisant plus s'évaporer l'un des métaux que l'autre. Si des bulles résiduelles apparaissent, alors elles seraient situées dans les deux mini-réservoirs en dehors des lignes de courant.

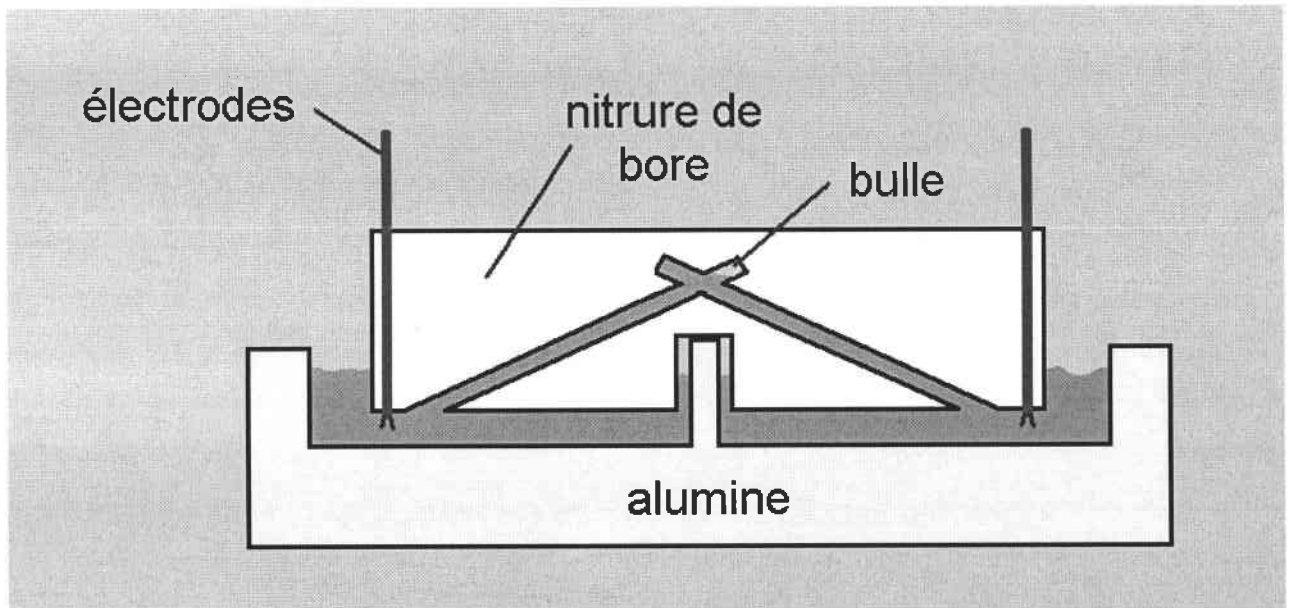


Figure 21 : cellule horizontale en nitrure de bore

3.4 Cellules de mesure du PTA

Les cellules de mesure du PTA développées dans ce travail sont dérivées de celles mises au point par Auchet [37]. Le principe de la mesure du pouvoir thermoélectrique absolu ne nous impose pas de donner une forme précise au métal (contrairement à la mesure de la résistivité). Par contre, si on utilise la méthode des petites variations de température, deux thermocouples doivent être en contact électrique avec l'alliage liquide. Dans les cellules en quartz, ces électrodes sont des fils de thermocouples en tungstène et tungstène/rhénium. Il est nécessaire de disposer d'un gradient de température entre les deux points de la cellule où sont plongés les thermocouples. Ce gradient doit être variable. La situation idéale est obtenue lorsque la température T d'une des paires d'électrodes reste constante alors que l'autre varie de $T - 3^{\circ}\text{C}$ à $T + 3^{\circ}\text{C}$ environ.

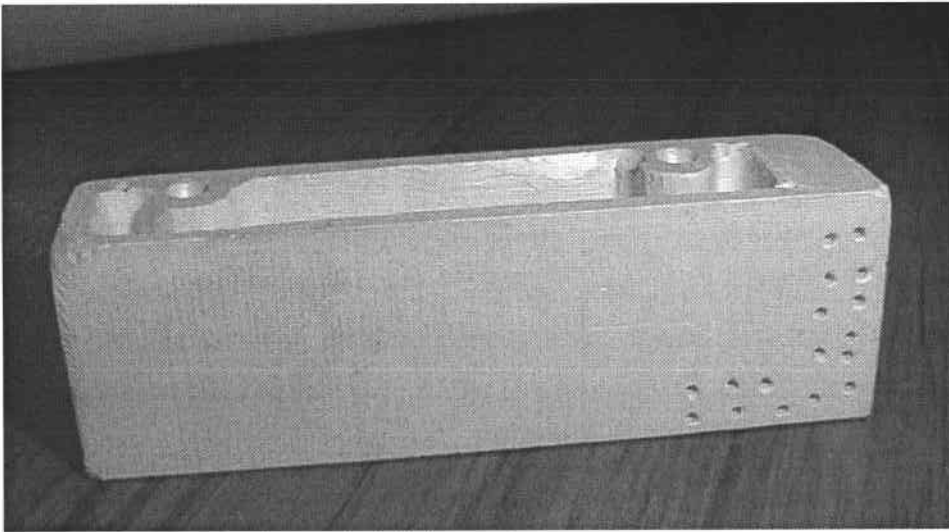


Figure 22 : photographie d'une cellule de mesure du PTA

La cellule en nitrure de bore que nous avons mise au point est présentée sur les photographies 22 et 23 et sur la figure 24. Les fils constituant les électrodes sont maintenus en position par des perles multifillaires en alumine. Ils ne sont pas pliés dans toute la zone chaude du four. En effet, un fil plié est fragilisé. Ce phénomène est accentué lorsque la température augmente. Pour être plus précis, on peut dire que des fils de chromel, d'alumel, de platine et de platine/rhodium résistent bien aux pliures. Par contre les fils à base de tungstène (très cassant à ces températures) y sont très sensibles.

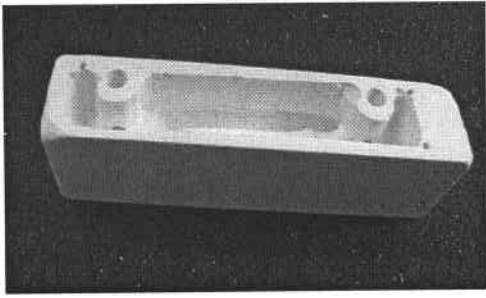


Figure 23 : photographie d'une cellule de mesure du PTA

La position de la cellule dans l'enceinte et de l'enceinte dans le four nous permet d'avoir, à l'équilibre, un gradient de 1°C à 3°C entre les deux zones où les mesures sont faites. Les trous sur la droite de la cellule (photographie 22) sont traversés par un fil de molybdène. Un échauffement par effet Joule apparaît dans ce fil s'il est traversé par un courant électrique. Typiquement, un courant de deux

ampères est suffisant pour engendrer une augmentation de température de 4°C lorsque la cellule est à la température de 1500°C . On a donc un moyen de créer et de contrôler le gradient de température.

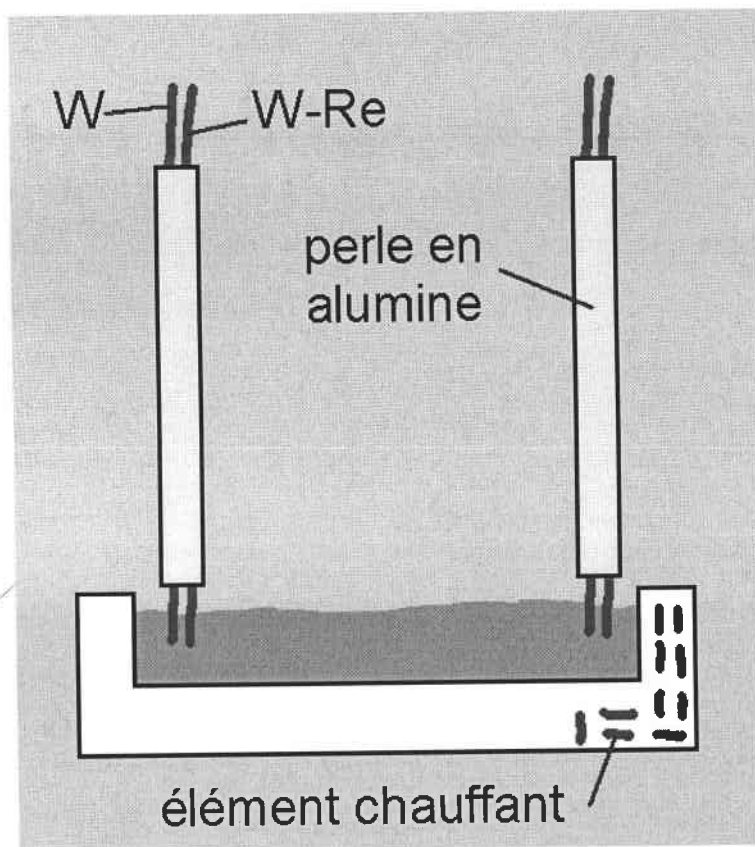


Figure 24 : schéma de principe d'une cellule de mesure de PTA

Plusieurs méthodes ont été testées pour réaliser le contact électrique entre les électrodes et le métal liquide. Elles sont présentées sur la figure 25. Chacune de ces méthodes possède des avantages et des inconvénients. La réussite d'une expérience peut dépendre du choix de l'un ou de l'autre de ces montages. Beaucoup de choix de dispositif

s'offrent à l'expérimentateur, d'autant plus que l'on peut utiliser d'autres méthodes que celle des petites variations de température ; par exemple les méthodes de Bath [34] ou de Van Zytveld [38].

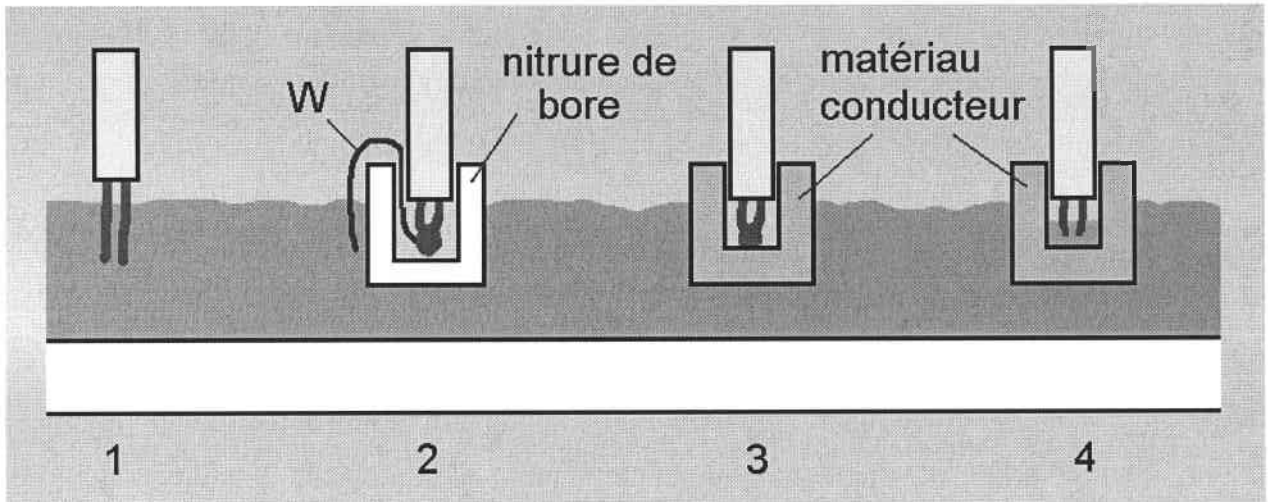


Figure 25 : différents types de contacts électriques.

1 : contact direct entre les électrodes et le métal liquide.

2 : contact par un fil de tungstène intermédiaire, le thermocouple est protégé du métal liquide par du nitrure de bore.

3 et 4 : contact par un conducteur intermédiaire, le thermocouple est protégé du métal liquide par un matériau qui assure le contact électrique. Les deux fils formant le thermocouple sont soudés ensemble contre le matériau conducteur (3) ou trempent dans un métal liquide intermédiaire (4).

3.5 Autres cellules

D'autres modèles de cellules ont été utilisés dans d'autres laboratoires. On peut citer les cellules en métal. Le bon point est la facilité de fabrication, l'usinage des métaux est bien maîtrisé. Par contre, un énorme point négatif apparaît : la cellule étant elle-même conductrice, il s'agit de mesurer deux résistances en parallèle (la première étant le métal liquide, la seconde la cellule elle-même). La précision de mesure est diminuée.

Enfin, il existe des cellules de mesure de la résistivité sans électrodes. Plusieurs principes ont été utilisés :

→ Méthode de la disparition des courants de Foucault, Contamin [39]

L'échantillon est placé dans un champ magnétique uniforme créé par un solénoïde primaire. Le courant dans ce solénoïde est coupé brusquement. Il apparaît dans le métal liquide des courants de Foucault qui s'opposent à la disparition du champ initial.

On observe la décroissance des courants de Foucault à l'aide d'une bobine secondaire.
On peut en déduire la résistivité.

→ Méthode de la modification du champ d'un solénoïde", Tomlinson-Lichter [40]

Un échantillon de forme parfaitement connue est placé au coeur d'un solénoïde. Les courants de Foucault dans le noyau modifient la valeur du champ et de la résistance apparente de la bobine.

→ Méthode du creuset tournant, Roll et Motz [41]

Un creuset contenant le métal liquide est suspendu à un fil de torsion et est placé dans un solénoïde. Les courants de Foucault entraînent un déplacement du fluide qui fait tourner le creuset. La mesure du couple de torsion permet de déterminer la résistivité.

→ Méthode du creuset tombant, Haisty et Krebs [42]

Un creuset rempli de métal liquide tombe à l'intérieur d'un solénoïde. Il apparaît une impulsion électrique transitoire dont la forme est liée à la résistivité. Cette méthode a été développée au CEA à Grenoble.

4 L'étalonnage des thermocouples

Les thermocouples utilisés pour la mesure des températures doivent être étalonnés. On étalonnera chaque type de fil utilisé.

De plus, dans la formule $S_{\text{métal}}(T_m) = \frac{S_{A/B}(T_m)}{p-1} + S_A(T_m)$ on voit apparaître $S_{A/B}(T)$ et $S_A(T)$

qui sont les coefficients de Seebeck d'un couple A/B et d'un métal pur A . Ces fonctions sont déterminées avec le même dispositif que l'étalonnage.

Pour des raisons de réactivité chimique, on ne peut pas utiliser de thermocouples standards de type K (chromel/alumel) ou S (platine/platine-rhodié). Il nous est quasiment imposé de travailler avec des fils de tungstène ou de rhénium. Le molybdène peut être utilisé également mais cela n'a pas été le cas dans ces travaux.

L'étalonnage des thermocouples est réalisé de la manière suivante : on place dans un

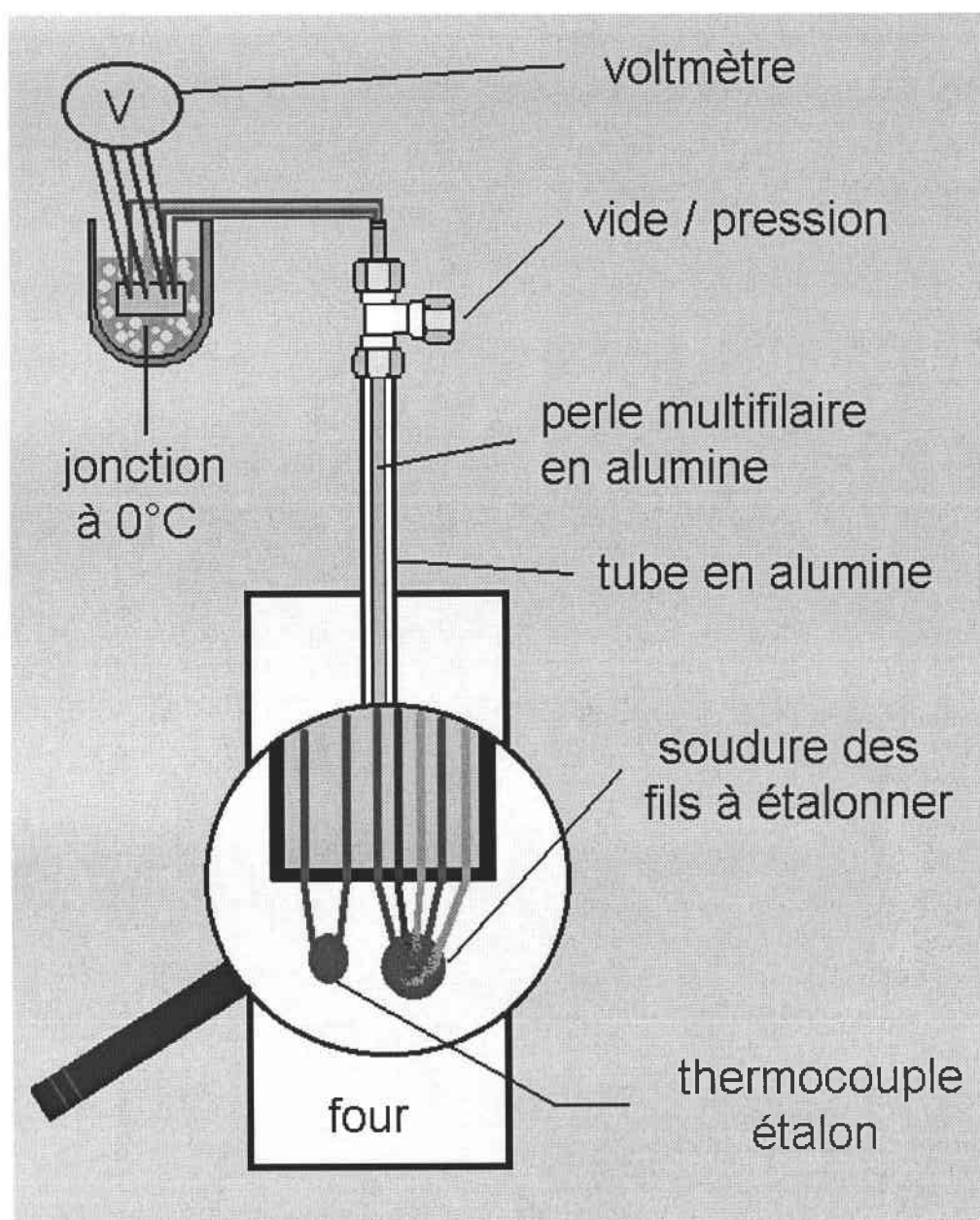


Figure 26 : schéma de principe de l'étalonnage des thermocouples

four un ensemble de fils de nature différente que l'on soude en une jonction. Parmi ces fils, on a un fil de platine pur. Ce fil est la référence pour la mesure du pouvoir thermoélectrique absolu. Un thermocouple de référence (de type S) est utilisé pour mesurer précisément la température de la soudure.

On mesure les valeurs de la force électromotrice de chaque couple en fonction de la température. On ajuste un polynôme $T=f(E_{AB})$ (pour chaque couple) sur les valeurs expérimentales. La forme caractéristique des courbes obtenues pour les couples à base de tungstène est présentée sur la figure 27. Pour le polynôme ajusté sur les valeurs, on a

souvent besoin d'un terme en racine $T = a_0 \sqrt{E} + a_1 + a_2 E + \dots + a_n E^{n-1}$, a_1 est théoriquement égal à zéro. Ce polynôme sera utilisé dans le programme de pilotage automatique.

Ces mêmes valeurs expérimentales nous permettent d'obtenir $E_{A/B} = f(T)$. On dérivera ensuite cette fonction (par rapport à la température) pour obtenir $S_{A/B} = f(T)$.

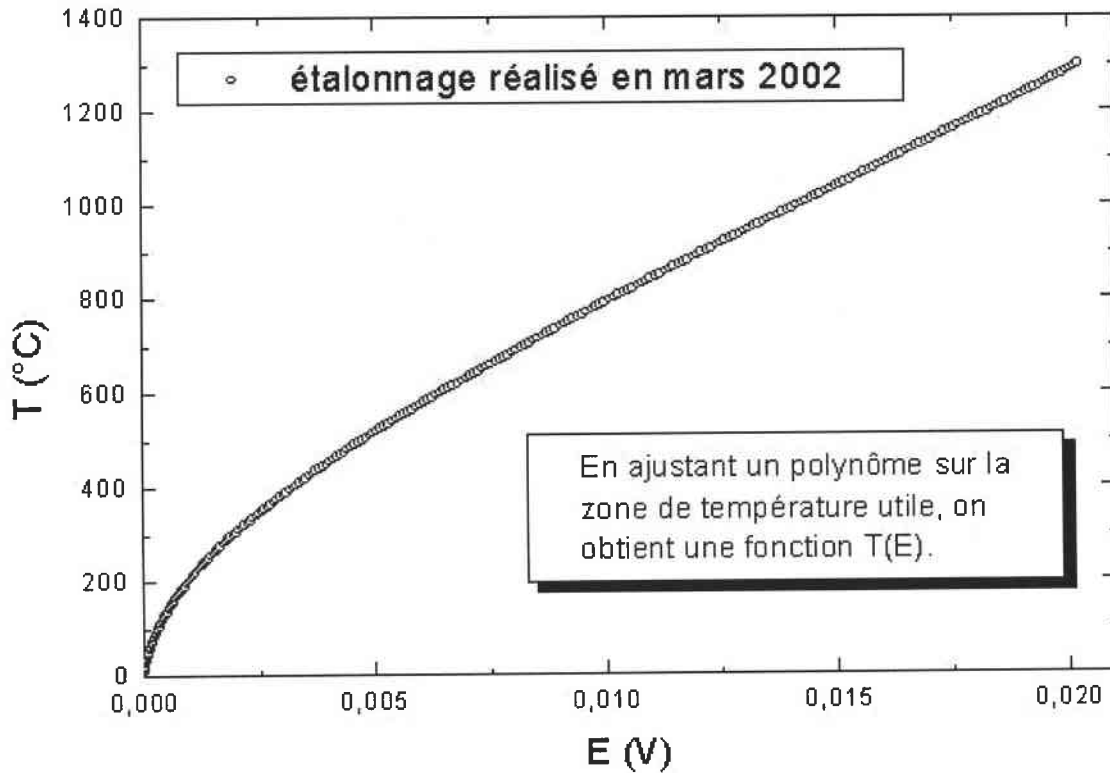


Figure 27 : exemple d'étalonnage d'un thermocouple W-Re5%_{massiques} / W-Re25%_{massiques}

Les mesures des différences de potentiel entre les fils à étalonner et le fil de platine nous permettent de calculer le pouvoir thermoélectrique absolu S_A en utilisant la relation

$$S_A(T) = \frac{dE_{AlPt}(T)}{dT} + S_{Pt}(T) \quad . \text{ On rappelle que } S_{Pt}(T) \text{ provient des travaux de Roberts.}$$

Comme précédemment, on ajuste des polynômes sur les valeurs expérimentales pour obtenir des fonction $S_{A/B}(T)$ et $S_A(T)$ nécessaires au fonctionnement du programme de pilotage.

5 Remarques générales

5.1 Pilotage automatisé

Le pilotage de l'expérience est assuré par un programme écrit en turbo pascal lors de mon stage de DEA et régulièrement amélioré depuis (voir annexe 3). Le programme permet de réaliser des mesures de résistivité, de PTA et les deux simultanément ou alternativement. Il gère la présence de 0 à 3 thermocouples de contrôle (souvent placés en dehors de la cellule de mesure) en plus des deux thermocouples en tungstène/tungstène-rhénium plongés dans le métal liquide. Les thermocouples de contrôle sont de nature différente de ceux plongés dans le métal. On a ainsi un recoupement d'informations, ce qui est toujours appréciable.

De plus, on peut effectuer automatiquement une correction du zéro du voltmètre. En effet, tout voltmètre permet un réglage du zéro, réglage qui est effectué avant le début des séries de mesure. Il a toutefois été remarqué que le zéro peut varier dans le temps. Si une expérience dure plusieurs jours, cette dérive ne pourra plus être négligée. Ce petit problème est réglé en mesurant systématiquement le zéro du voltmètre (par un court-circuit) avant chaque mesure et en corrigeant toutes les lectures de l'appareil.

Toutes les grandeurs lues par le voltmètre sont systématiquement sauvegardées dans des fichiers de sécurité. On peut alors calculer le pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage étudié avec différents polynômes $S_A(T)$ et $S_{A/B}(T)$. On pourrait par exemple refaire des calculs avec de nouveaux polynômes issus d'un étalonnage plus précis que le précédent.

Enfin le programme lit un fichier de données qui renseigne l'ensemble des paramètres ajustables. Parmi eux, on peut citer les limites A et B du gradient de température lors des mesures du PTA (le réservoir ayant une température variable de $-A^{\circ}\text{C}$ à $+B^{\circ}\text{C}$ autour de la température T , fixe, du second réservoir), la constante de cellule, la valeur de la résistance étalon, le nombre et la nature des thermocouples de contrôle, etc...

5.2 Système de vide/pression

La forte réactivité chimique des métaux aux hautes températures (surtout avec l'oxygène) est un problème sérieux. Toute oxydation de l'alliage étudié fausserait les mesures. De plus, les thermocouples à base de tungstène s'oxydent très facilement au dessus de 500°C. Un fil de tungstène oxydé s'effriterait très rapidement, mettant fin à la série de mesures.

Il est donc nécessaire de travailler sous atmosphère contrôlée et d'empêcher toute entrée de gaz extérieur. La plupart du temps, le gaz choisi comme atmosphère est l'argon pur. Pour les alliages qui s'oxydent fortement, on a utilisé de l'argon-hydrogène, avec un faible pourcentage d'hydrogène (2%) pour que le risque d'explosion, si la bouteille se vidait dans le laboratoire, soit évité. Les thermocouples à base de tungstène donnent des résultats similaires sous atmosphère neutre et sous atmosphère réductrice.

Le vide est effectué (à froid si possible, selon le type de cellule, pour éviter l'évaporation des métaux à forte tension de vapeur) puis on introduit le l'argon pur. Plusieurs vidanges sont effectuées successivement. Durant les mesures, la cellule est constamment en surpression pour limiter les entrées de gaz extérieur, surtout pendant les phases d'ajout de métal, phases qui nécessitent l'ouverture de l'enceinte.

Différentes pompes à vides sont disponibles :

- une pompe turbo moléculaire
- des pompes secondaires à diffusion
- des pompes primaires à palettes

Le choix du type de pompe est déterminé par la propreté de l'ensemble des éléments placés sous vide (les risques de casse avec la pompe turbo sont élevés lorsqu'on aspire des poussières) et par le débit nécessaire, sachant que les pompes à diffusion dont on dispose sont à très bon vide maximum mais à faible débit.

5.3 Le four et son pilotage

Deux types de fours sont disponibles pour les expériences : un four Pyrox vertical et les fours « faits maison » basculants (horizontaux ou verticaux). Le Pyrox permet d'atteindre des températures élevées (1450°C à 1700°C selon le bouchon utilisé) mais la

température est moins homogène qu'avec les autres fours. De plus il ne peut pas pivoter. Les fours du laboratoire peuvent pivoter. Ils peuvent chauffer jusqu'à 900°C à 1200°C selon le four et selon sa disposition (horizontale ou verticale).

Dans les deux cas, le pilotage du four est réalisé par un régulateur de type P.I.D. de la marque JUMO. On pourrait commander le four depuis le programme de pilotage de l'expérience, comme cela a déjà été fait par le passé, mais les avantages ne sont pas évidents. Dans ce travail, on a donc choisi de ne pas intégrer le pilotage du four au programme en Turbo Pascal.

6 Incertitudes

On différencie deux types d'incertitudes : les incertitudes de type A et de type B. Le type A caractérise la dispersion des résultats obtenus. Elle est estimée par l'écart type expérimental. Les erreurs de type B sont appréciées par l'expérimentateur. Elles dépendent du montage.

6.1 Résistivité

On part de la formule $\rho = \frac{V_{\text{métal}}}{V_{\text{étalon}}} \cdot \frac{R_{\text{étalon}}}{C}$. On a :

$$\frac{u(\rho)^2}{\rho^2} = \frac{u(V_{\text{métal}})^2}{V_{\text{métal}}^2} + \frac{u(V_{\text{étalon}})^2}{V_{\text{étalon}}^2} + \frac{u(R_{\text{étalon}})^2}{R_{\text{étalon}}^2} + \frac{u(C)^2}{C^2}$$

On lit les tensions $V_{\text{métal}}$ et $V_{\text{étalon}}$ avec le même voltmètre. On a donc :

$$\frac{u(\rho)^2}{\rho^2} = 2 \frac{u(V)^2}{V^2} + \frac{u(R_{\text{étalon}})^2}{R_{\text{étalon}}^2} + \frac{u(C)^2}{C^2}$$

La constante de cellule C est mesurée en utilisant la formule $\rho = \frac{V_{\text{métal}}}{V_{\text{étalon}}} \cdot \frac{R_{\text{étalon}}}{C}$.

$$\text{Donc } \frac{u(C)^2}{C^2} = 2 \frac{u(V)^2}{V^2} + \frac{u(R_{\text{étalon}})^2}{R_{\text{étalon}}^2} + \frac{u(\rho_{\text{Hg}})^2}{\rho_{\text{Hg}}^2}$$

Finalement
$$\frac{u(\rho)^2}{\rho^2} = 4 \frac{u(V)^2}{V^2} + 2 \frac{u(R_{\text{étalon}})^2}{R_{\text{étalon}}^2} + \frac{u(\rho_{\text{Hg}})^2}{\rho_{\text{Hg}}^2} .$$

Selon le constructeur, $\frac{u(R_{\text{étalon}})^2}{R_{\text{étalon}}^2} = (0.00002)^2$ (AOIP Mesures F-91006 Every ; certificat d'étalonnage n° E-1030, 1992).

La notice du voltmètre Keithley 2000 indique que sur la gamme utilisée (0.1V), on a :

$$U(V) = 50 \times 10^{-6} \times V + 35 \times 10^{-6} \times 0.1 , \text{ où } V \text{ est la tension mesurée.}$$

Enfin $\frac{u(\rho_{\text{Hg}})^2}{\rho_{\text{Hg}}^2} = (0.00033)^2$ [36]. On tient compte dans cette estimation de l'incertitude sur

la connaissance de la résistivité du mercure et de l'incertitude sur la température du mercure.

L'incertitude généralisée s'écrit $U(x) = k u(x)$. Si on choisit $k = 2$, le choix classique, on a 95% des valeurs mesurées comprises entre $x + U(x)$ et $x - U(x)$.

En prenant une valeur typique de tension mesurée au voltmètre : $V=1\text{mV}$, on peut estimer l'incertitude : $U(\rho) / \rho = 0.71\%$.

6.2 PTA

On part de la formule
$$S_{\text{métal}}(T_m) = \frac{S_{A/B}(T_m)}{p-1} + S_A(T_m) .$$

On a :

$$u(S_{\text{métal}})^2 = \left(\frac{\partial S_{\text{métal}}}{\partial S_{A/B}} \right)^2 u(S_{A/B})^2 + \left(\frac{\partial S_{\text{métal}}}{\partial S_A} \right)^2 u(S_A)^2 + \left(\frac{\partial S_{\text{métal}}}{\partial p} \right)^2 u(p)^2$$

$$u(S_{\text{métal}})^2 = \left(\frac{u(S_{A/B})}{p-1} \right)^2 + u(S_A)^2 + \left(\frac{S_{A/B}}{p-1} \right)^2 u(p)^2$$

Une explication s'impose. Les valeurs de $S_{A/B}$ dans nos expériences peuvent provenir de plusieurs sources. Soit ces données existent dans la littérature (pour les couples standards) soit nous les avons mesurées auparavant. Par contre, les valeurs de S_A proviennent obligatoirement de la littérature (Roberts [3]). Roberts indique que $U(S_p) = 0.2 \mu\text{V/K}$.

Dans le cas où nous effectuons nous même l'étalonnage des fils formant les électrodes,

nous mesurons une différence de potentiel $V_{AB}(T)$ et ce sur toute une gamme de températures. En dérivant $V_{AB}(T)$ par rapport à la température, nous obtenons $S_{AB}(T)$. Nous avons donc :

$$\left(\frac{u(S_{AB})}{S_{AB}} \right)^2 = 2 \left(\left(\frac{u(V_{AB})}{V_{AB}} \right)^2 + \left(\frac{u(T)}{T} \right)^2 \right)$$

Or V_{AB} est mesurée avec le multimètre Keithley 2000 :

$U(V_{AB}) = 50 \times 10^{-6} \times V_{AB} + 35 \times 10^{-6} \times 0.1$ dans la gamme (0.1 V). La température est mesurée par un thermocouple étalon de type S (Pt-Rh_{10%} / Pt). L'erreur sur la température est largement inférieure à 0.5°C sur toute la gamme de mesure.

L'erreur sur S_{AB} est négligeable devant celle de S_A provenant de Roberts, sauf si la pente p est proche de 1.

Une application numérique avec des valeurs typiques $S_{AB} = 0.16 \mu\text{V/K}$, $V_{AB} = 1\text{mV}$, $p = -7.8 \times 10^{-2}$ nous donne $U(S_{AB})$ de l'ordre de $10^{-6} \mu\text{V/K}$. Ce qui est effectivement négligeable devant l'incertitude de Roberts.

De plus, l'erreur sur la pente est également négligeable. On effectue la mesure d'un grand nombre de différences de potentiel avant de calculer la pente avec la méthode des moindres carrés.

Finalement, on observe que la quasi totalité de l'incertitude est portée par la référence de Roberts.

$$U(S_{\text{métal}}) \approx 0.2 \mu\text{V/K}$$

6.3 Discussion

Il faut tout d'abord noter que l'on n'a pas tenu compte de l'incertitude sur la pureté des métaux et sur la composition des alliages étudiés. Si on travaille avec un corps pur, l'incertitude ne changera pas de manière significative car on voit dans l'annexe 1 que les métaux utilisés sont très purs. Dans le cas des alliages, il arrive qu'on change la composition en cours de mesure. Le laboratoire dispose d'une balance au millième de gramme. Cette précision est suffisante pour que les incertitudes sur la résistivité et le PTA ne soient pas changées significativement.

Enfin, il appartient à l'expérimentateur de commenter les valeurs obtenues pour les incertitudes : $U(\rho) / \rho = 0.71\%$ et $U(S_{\text{métal}}) = 0.2 \mu\text{V/K}$. Deux remarques s'imposent. Tout

d'abord la résistivité est donnée en incertitude relative, ce qui est classique. Par contre on donne une incertitude absolue sur le PTA. En effet, les valeurs de PTA mesurées dans ce travail sont très proches de zéro. Il serait absurde de calculer une incertitude relative qui prendrait une valeur gigantesque.

La deuxième remarque qui s'impose est la suivante : certaines sources d'erreur n'apparaissent pas dans les calculs ci dessus. Dans le cas de la résistivité, ces sources n'ont pas d'influence notable sur l'incertitude. Parmi ces causes d'erreur, on peut noter l'inhomogénéité des fils de mesure, la légère variation de température de la jonction froide (théoriquement à 0°C), ... Ces erreurs sont négligeables et la valeur $U(\rho) / \rho = 0.71\%$ semble correcte. Par contre, dans le cas du PTA, les mesures sont plus sensibles aux parasites et elles durent plus longtemps que pour la résistivité. Par exemple, la régulation du four génère des parasites. Lorsqu'un courant électrique est imposé dans les éléments chauffants du four, les tensions mesurées au microvoltmètre seront parasitées. De plus, la mesure du PTA ne se fait qu'en présence d'un gradient variable de température. On voit quelquefois apparaître des phénomènes de retard : la température mesurée par le thermocouple n'est quelquefois pas exactement la même que celle du métal. Il est difficile de quantifier l'influence de ces erreurs sur la mesure de PTA. La plupart des expérimentateurs ont évalué l'augmentation de l'incertitude absolue entre 0.1 et 0.2 $\mu V/K$.

Pour conclure, on aura donc :

$$U(\rho) / \rho = 0.71\%$$

$$U(S_{\text{métal}}) = 0.4 \mu V/K$$

Chapitre 4 : Résultats

Table des matières

Chapitre 4 : Résultats.....	74
1 Introduction.....	76
2 Travaux relatifs au ternaire Mg-Ga-Zn.....	77
2.1 L'alliage Ga-Zn.....	77
2.1.1 Matériel utilisé.....	77
2.1.2 Résistivité.....	78
2.1.3 Pouvoir thermoélectrique absolu.....	81
2.1.4 Conductivité thermique.....	84
2.2 L'alliage Ga-Mg.....	85
2.2.1 Attaque chimique.....	85
2.2.2 Correction des valeurs.....	87
2.3 L'alliage Mg-Zn.....	89
2.4 Les cellules originales.....	91
2.4.1 Cellules en céramique horizontales.....	91
2.4.2 Cellules en nitrure de bore.....	92
2.4.3 Cellules de mesure du PTA.....	93
3 Autres travaux.....	94
3.1 Introduction.....	94
3.2 L'alliage plomb-bismuth.....	95
3.2.1 Introduction.....	95
3.2.2 Méthode expérimentale.....	96
3.2.3 Résistivité.....	96
3.2.4 Pouvoir thermoélectrique absolu.....	99
3.2.5 Conductivité thermique.....	101

3.2.6 Discussion.....	103
3.3 L'alliage indium-étain.....	105
3.3.1 État des lieux.....	105
3.3.2 Dispositif expérimental.....	105
3.3.3 Résistivité.....	106
3.3.4 Coefficient de température.....	109

1 Introduction

Le fil conducteur de cette thèse est l'étude d'un alliage à l'état liquide, formant des quasicristaux lorsqu'il est solide. Des résultats de transport électronique sur de tels alliages liquides n'ont été publiés que très exceptionnellement.

Les quasicristaux ont été découverts en 1984 par Shechtman [43]. Ils possèdent un ordre atomique à longue distance présentant une symétrie d'ordre 5 mais pas de symétrie de translation propre aux cristaux. Ils sont généralement fabriqués par un refroidissement rapide d'un mélange de métaux fondus. Composés de bons conducteurs, ils sont paradoxalement de très bons isolants (thermiques et électriques). Actuellement, ils sont utilisés, entre autre, dans des plaques de cuissons ; on en a fait des poêles à frire.

Une étude bibliographique a été réalisée (annexe 4). Parmi tous ces systèmes, il a fallu choisir le composé que l'on allait étudier. Pour cela plusieurs critères ont été pris en considération : il fallait tout d'abord que la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu des matériaux choisis n'aient pas déjà été mesurés (cette condition n'est pas difficile à remplir !), ensuite les points de fusion de tous les constituants ne doivent pas être trop élevés (ainsi les composés contenant du tantale sont exclus immédiatement) et enfin il faut une compatibilité chimique entre les métaux formant le quasicristal et la cellule de mesure.

Nous avons retenu le composé⁶ suivant : $\text{Mg}_{39.5}\text{-Ga}_{20.5}\text{-Zn}_{40}$. La mesure sur le composé binaire Ga-Zn semble un bon point de départ notamment pour la mise au point du nouveau dispositif expérimental en raison de la simplicité de manipulation du zinc et du gallium.

Quel que soit le composé quasicristallin choisi, on remarque que l'un des éléments (au moins) est chimiquement très réactif (Al, Mg, les terres rares, ...). Les cellules en silice fondue classiques ne seront donc pas utilisables.

Le développement de nouvelles cellules de mesure sera donc un point essentiel de ce travail. Parallèlement, le développement de réacteurs nucléaires de quatrième génération nécessite la connaissance de la conductivité thermique d'alliages susceptibles de servir de source de neutron par spallation et de fluide caloporteur. C'est le cas des alliages de métaux à numéros atomiques élevés, dont l'alliage plomb-bismuth. Par ailleurs, des

6 Dans ce chapitre et sauf indication contraire, quand on écrit la composition d'un alliage, il s'agit de pourcentages atomiques.

travaux expérimentaux récents de structure d'alliages indium-étain ont mis en évidence des changements d'environnement local au dessus de 700°C. Il était par conséquent intéressant de vérifier les changements de propriétés de transport électronique aux mêmes températures.

2 Travaux relatifs au ternaire Mg-Ga-Zn

2.1 L'alliage Ga-Zn

La mesure des coefficients de transport de cet alliage est le premier pas dans l'étude du ternaire Mg-Ga-Zn. Le gallium a un point de fusion très bas (29.8°C). Il n'est réactif ni avec le quartz ni avec le tungstène des électrodes. Le zinc ne pose pas plus de problèmes chimiquement parlant, mais son point de fusion plus élevé (419.5°C) et surtout très proche du point d'ébullition (905°C) le rend plus délicat à utiliser. Il est impossible de faire le vide longtemps de manière poussée lorsqu'on utilise du zinc.

2.1.1 Matériel utilisé

Une cellule en silice fondue classique a été utilisée. Les électrodes sont en tungstène et tungstène / rhénium 26%_{massiques}. Ces fils ont été étalonnés précédemment. On dispose à l'extérieur de thermocouples de type K pour vérifier que les températures données par le couple non standard W/W-Re₂₆ sont correctes. Le gaz utilisé est de l'argon pur, à une pression de 1.5 bar absolu.

Pour réaliser les mesures sur tout le diagramme de phase, deux cellules ont été utilisées. La première à partir du zinc pur (Zn 99.999%, voir annexe 1) jusqu'à Zn₄₀-Ga₆₀ en modifiant de 10%_{atomiques} en 10%_{atomiques}. La seconde à partir de gallium pur (Ga 99.9999%, voir annexe 1) jusqu'à Ga₅₀-Zn₅₀, toujours de 10% en 10%. Il est intéressant de procéder à un recouvrement : c'est à dire de mesurer avec deux cellules différentes la résistivité et le PTA d'une même concentration. C'est le cas ici pour les alliages Zn₅₀-Ga₅₀ et Zn₄₀-Ga₆₀.

2.1.2 Résistivité

Les mesures ont été réalisées à onze concentrations différentes. La figure 28 montre les résultats de la résistivité en fonction de la température. La résistivité du zinc présente un minimum à 675°C alors que celle du gallium croît avec la température. L'ajout de 10% de gallium dans le zinc suffit pour rendre la résistivité strictement croissante.

Un comportement linéaire est vérifié pour des concentrations en gallium de 100% à 60%. Pour la partie riche en zinc, des paraboles strictement croissantes (sauf pour le zinc pur) représentent bien les données. Nos valeurs de résistivité ont été ajustées par des polynômes disponibles dans le tableau 2.

Composition	A_0	$A_1 \times 10^3$	$A_2 \times 10^6$	Coefficient de corrélacion	Gamme de température (°C)
Ga	25.707	19.270	-	0.99958	275-800
Ga ₉₀ Zn ₁₀	26.192	18.141	-	0.99996	275-800
Ga ₈₀ Zn ₂₀	26.636	17.687	-	0.99997	275-800
Ga ₇₀ Zn ₃₀	27.337	16.833	-	0.99990	275-800
Ga ₆₀ Zn ₄₀	28.022	16.037	-	0.99995	275-800
Ga ₅₀ Zn ₅₀	31.652	7.117	5.460	0.99956	325-800
Ga ₄₀ Zn ₆₀	33.040	3.393	7.373	0.99978	350-800
Ga ₃₀ Zn ₇₀	35.015	-1.855	9.751	0.99974	400-800
Ga ₂₀ Zn ₈₀	37.558	-8.671	12.841	0.99953	425-800
Ga ₁₀ Zn ₉₀	40.793	-16.920	16.137	0.99786	450-800
Zn	45.964	-29.681	21.784	0.99891	475-800

Tableau 2 : coefficients des polynômes ajustés sur la résistivité électrique de différents alliages Ga-Zn liquides, avec $\rho = A_0 + A_1 T_C + A_2 T_C^2$ (ρ en $\mu\Omega.cm$)

On représente la variation de résistivité en fonction de la concentration en gallium à deux températures (550°C et 750°C) sur la figure 29. On observe aux deux températures un maximum pour la composition Ga₅₀-Zn₅₀.

Les valeurs expérimentales sont comparées à des valeurs déterminées par le calcul. Ces calculs sont basés sur le formalisme de Faber-Ziman avec :

- une structure de type « sphères dures »
- les interactions électrons-ions sont décrites par le potentiel d'Ashcroft [19] dépendant de l'énergie et la fonction diélectrique de Vashishta-Singwi [20]
- on ajuste le paramètre R_C du potentiel d'Ashcroft de manière à obtenir la résistivité

expérimentale de chaque corps pur à la température considérée. Deux valeurs de paramètres R_c répondent à cette condition. L'une des valeurs est non physique et est éliminée [44]. On ajuste ensuite un second paramètre Γ [19] [44] sur le PTA expérimental de chaque corps pur à la même température.

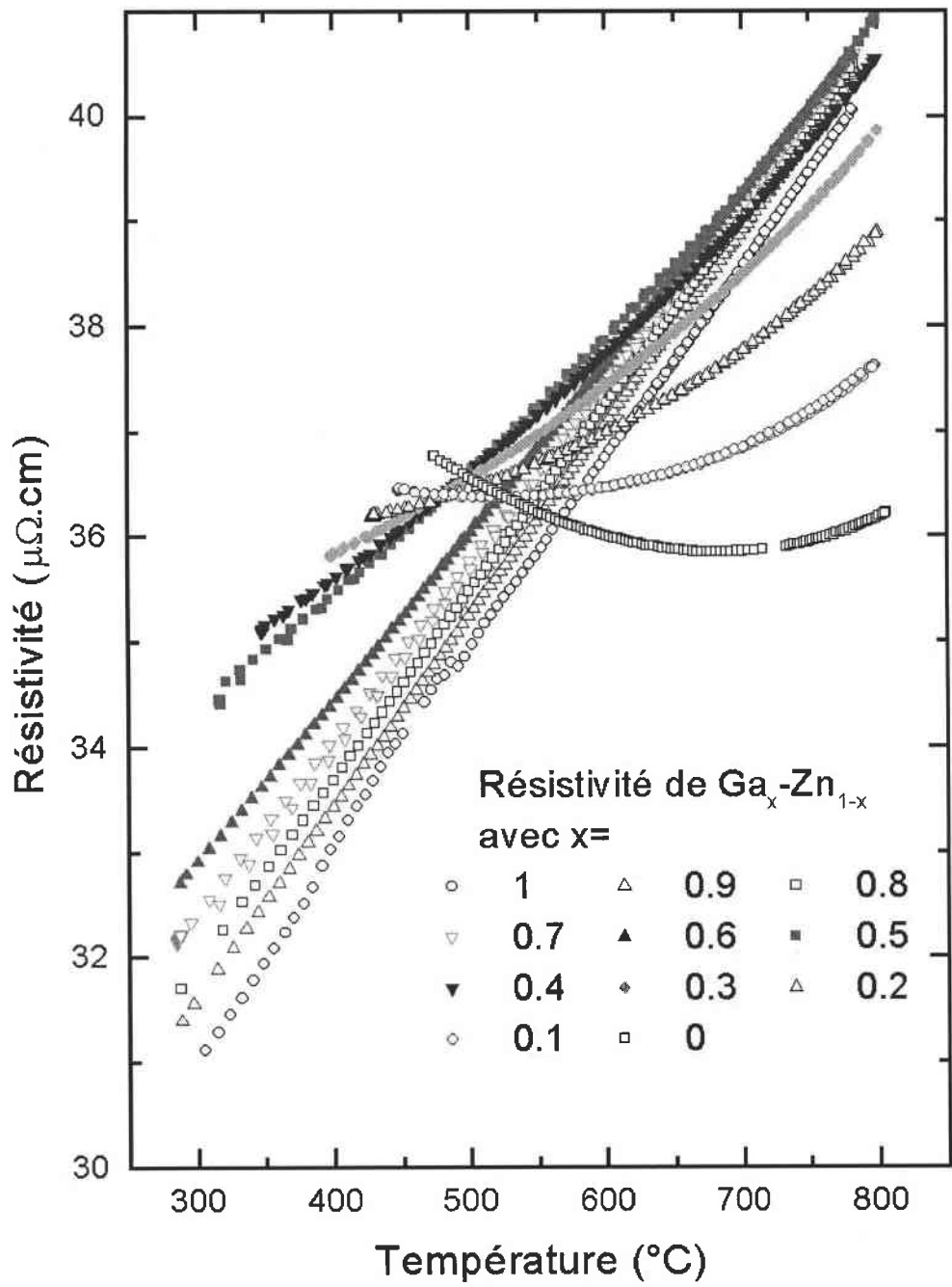


Figure 28 : résistivité de différents alliages Ga-Zn en fonction de la température

On se référera à la publication [45] pour plus de détails.

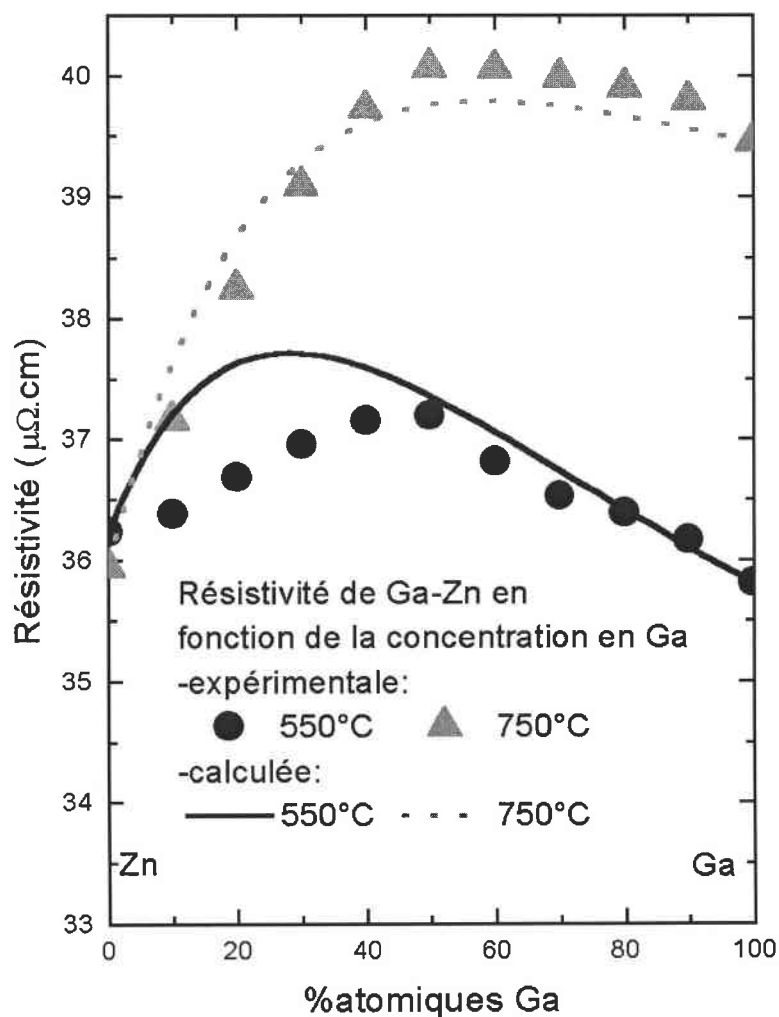


Figure 29 : résistivité de différents alliages Ga-Zn en fonction de la concentration

On remarque que les valeurs expérimentales et calculées sont comparables aux deux températures. La plus grande différence apparaît pour une concentration de 20% de gallium. Cette différence est de l'ordre de $1 \mu\Omega.cm$ (soit 3%). Il faut toutefois rappeler que les valeurs pour les corps purs sont ajustées sur les valeurs expérimentales. Ce calcul indique en fait que le modèle de structure de type « sphères dures » décrit bien la résistivité de l'alliage Ga-Zn.

2.1.3 Pouvoir thermoélectrique absolu

On présente sur la figure 30 les mesures du PTA aux onze compositions.

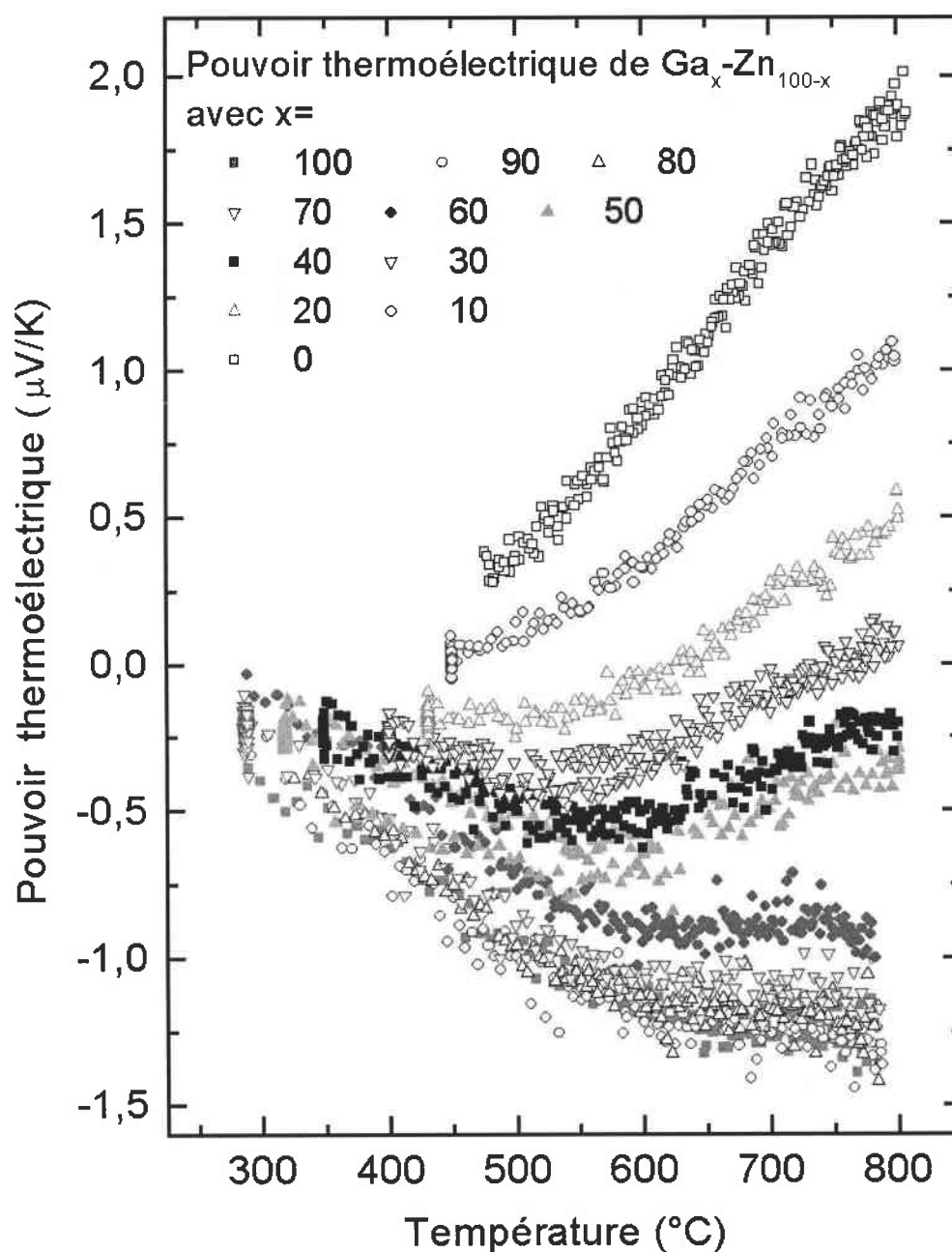


Figure 30 : PTA de différents alliages Ga-Zn en fonction de la température

Le PTA est positif pour le zinc pur et les alliages dont le pourcentage de gallium n'excède pas 20%. La courbe représentative du PTA devient parabolique pour les alliages allant de Ga₂₀-Zn₈₀ à Ga₆₀-Zn₄₀. Au delà, il est négatif et strictement décroissant. On remarque un changement de pente pour la plupart des concentrations (sauf Zn et Ga₁₀-Zn₉₀). Enfin, pour les alliages riches en gallium, le pouvoir thermoélectrique ne varie pas sensiblement d'une composition à l'autre. On observe une différence seulement à partir de 40% de zinc. On trace le PTA en fonction de la concentration à deux températures différentes (550°C et 750°C) et on compare aux valeurs calculées numériquement. Les valeurs pour les corps purs sont à nouveau ajustées sur les valeurs expérimentales. Les détails sont donnés dans la publication [45]. Les coefficients de Seebeck expérimentaux sont décroissants en fonction de la concentration aux deux températures. Pour le zinc et les alliages riches en zinc, le pouvoir thermoélectrique est plus élevé à 750°C qu'à 550°C. C'est le contraire pour le gallium et les alliages riches en gallium. L'inversion se situe pour l'alliage Ga₄₀-Zn₆₀. Les calculs font apparaître un phénomène similaire. L'inversion se fait alors à la concentration Ga₅₀-Zn₅₀.

Composition	A ₀	A ₁ ×10 ³	A ₂ ×10 ⁶	Coefficient de corrélacion	Gamme de température (°C)
Ga	1.31	-6.76	4.43	0.954	300-800
Ga ₉₀ Zn ₁₀	1.43	-7.29	4.93	0.922	300-800
Ga ₈₀ Zn ₂₀	1.65	-7.87	5.43	0.920	300-800
Ga ₇₀ Zn ₃₀	1.34	-6.71	4.58	0.978	300-800
Ga ₆₀ Zn ₄₀	1.87	-8.09	5.87	0.927	300-800
Ga ₅₀ Zn ₅₀	1.34	-6.84	6.00	0.816	300-800
Ga ₄₀ Zn ₆₀	1.56	-7.39	6.58	0.850	350-800
Ga ₃₀ Zn ₇₀	1.36	-6.60	6.37	0.876	400-800
Ga ₂₀ Zn ₈₀	1.05	-5.46	6.01	0.967	425-800
Ga ₁₀ Zn ₉₀	0.15	-2.23	4.30	0.988	450-800
Zn	-2.26	5.22	-	0.995	475-800

Tableau 3 : coefficients des polynômes ajustés sur le pouvoir thermoélectrique absolu de différents alliages Ga-Zn liquides, avec $S = A_0 + A_1 T_c + A_2 T_c^2$ (S en $\mu V/K$)

On peut noter que dans l'ensemble, les valeurs expérimentales sont en bon agrément avec les calculs. En effet, les facteurs de structure ne sont pas connus pour les alliages, et la moindre variation du facteur de structure ($\pm 5\%$) entraîne une variation importante du pouvoir thermoélectrique ($\pm 0.4\mu V/K$).

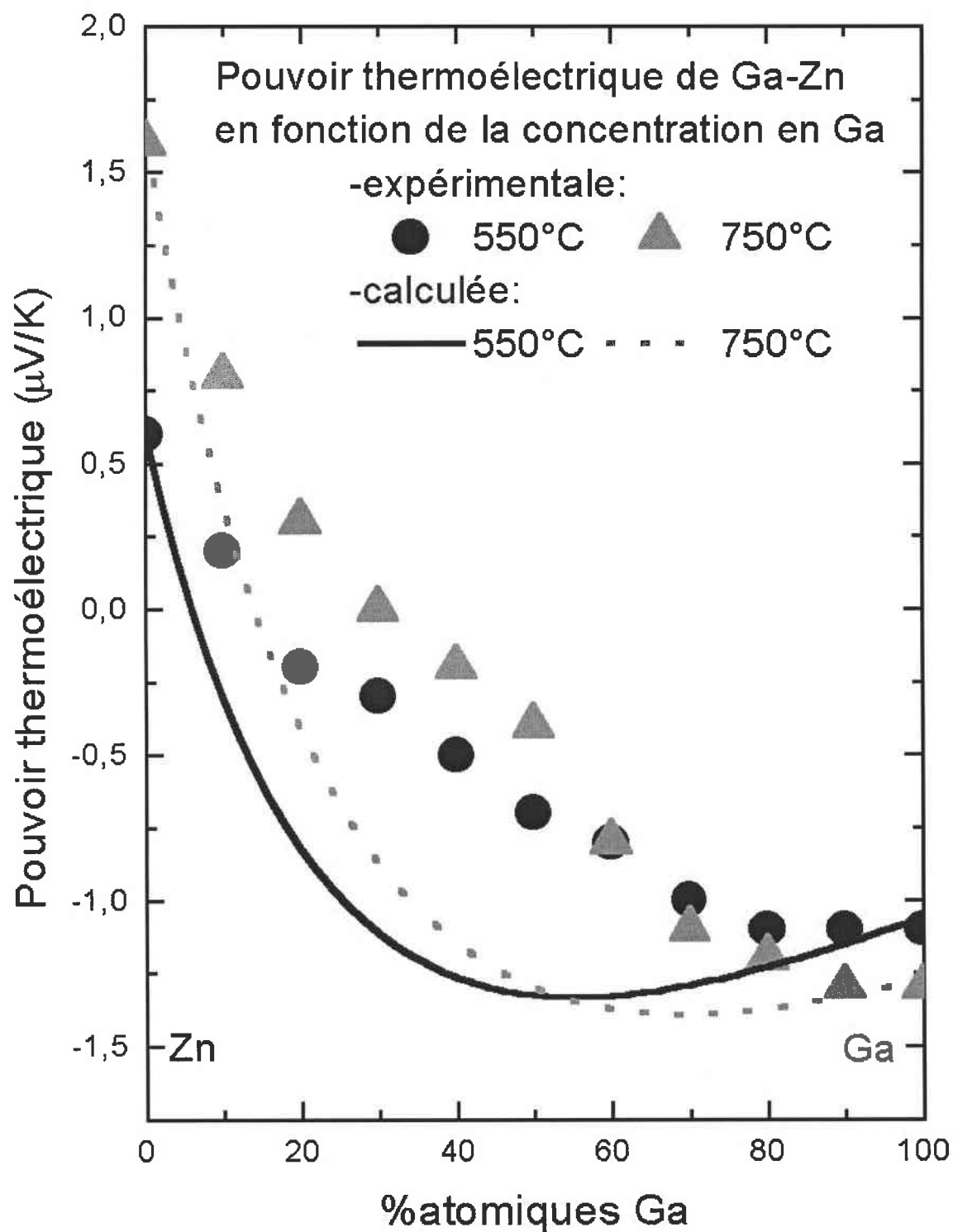


Figure 31 : PTA de différents alliages Ga-Zn en fonction de la concentration

2.1.4 Conductivité thermique

Elle est calculée à partir des valeurs de résistivité. La formule utilisée est la relation de Wiedemann-Franz (f.6) (disposant des valeurs du coefficient de Seebeck, on a pu vérifier que cette approximation est justifiée).

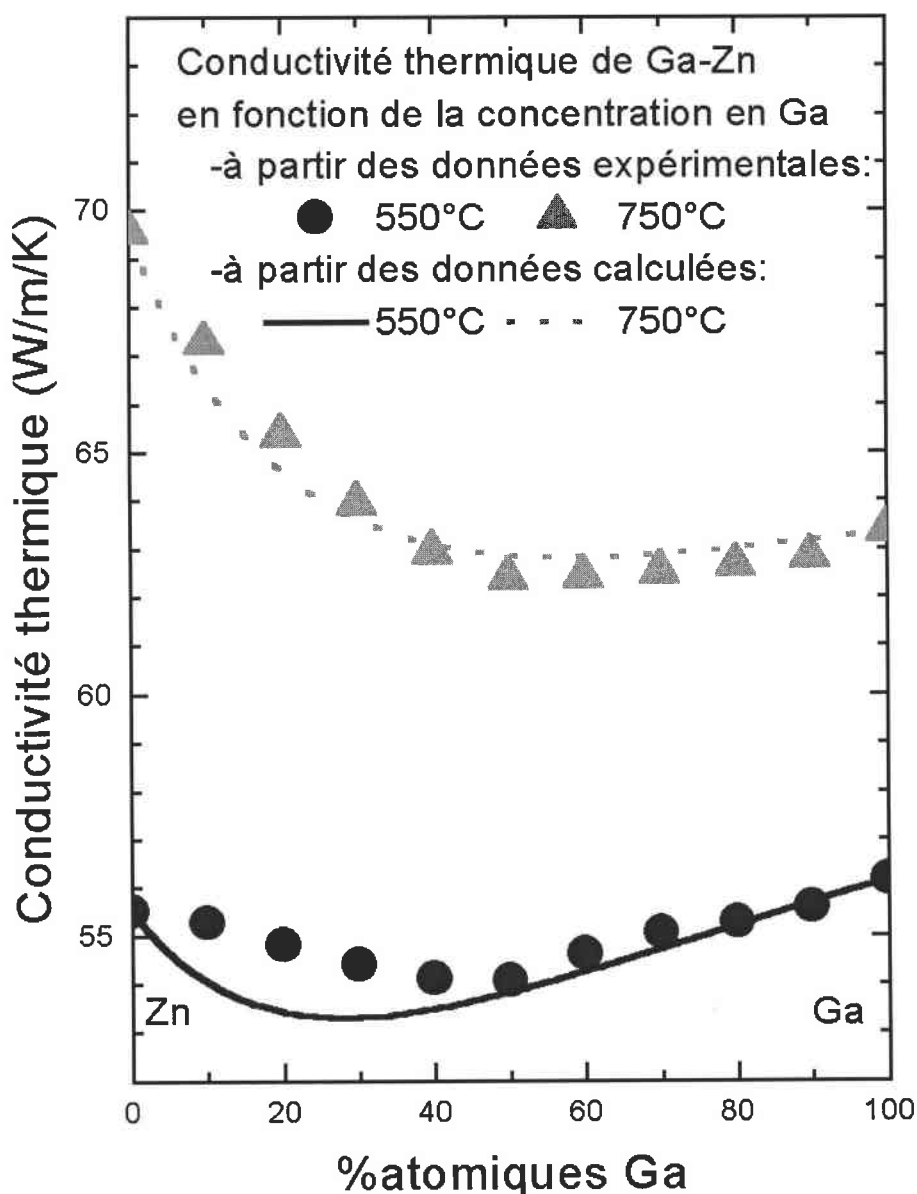


Figure 32 : conductivité thermique de différents alliages Ga-Zn en fonction de la concentration

L'écart le plus important entre les valeurs de la conductivité thermique à 550°C et celles à 750°C est obtenu pour les concentrations en zinc élevées. On peut très bien expliquer cela. La conductivité thermique est proportionnelle à la température et inversement proportionnelle à la résistivité électrique. Quand la température augmente de 550°C à 750°C, la résistivité du gallium augmente de $36\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à $39.5\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Ceci limite donc l'augmentation de la conductivité thermique pour les concentrations riches en gallium. Pour les concentrations riches en zinc, en considérant la même augmentation de température, la résistivité du zinc ne varie que très peu, d'où une plus forte croissance de la conductivité thermique avec la température.

Les valeurs calculées sont proches des valeurs expérimentales. L'écart le plus important est logiquement obtenu pour une concentration de 20% de gallium, c'est-à-dire à la concentration qui correspond à l'écart maximal entre la résistivité calculée et la résistivité expérimentale.

2.2 L'alliage Ga-Mg

2.2.1 Attaque chimique

Le magnésium pur est un métal très réactif. Il s'oxyde très facilement et attaque chimiquement les cellules en silice. À l'opposé, le gallium, qui a pour seul défaut une tendance à coller aux parois des cellules, reste inerte en présence de quartz. On pouvait donc espérer pouvoir utiliser les cellules classiques avec l'alliage Ga-Mg aux concentrations riches en gallium.

Des mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique ont été réalisées. On observe sur le graphique 33, pour une concentration riche en gallium, un phénomène typique de réaction entre l'alliage et le dispositif de mesure : une dérive apparaît. Ce phénomène est observé pour les alliages contenant de 40% à 60% de magnésium. Nous expliquons cela par deux effets simultanés qui peuvent en être rendus responsables. Tout d'abord le magnésium attaque les parois du capillaire et donc modifie le profil géométrique de la cellule. On entend par modification du profil non pas une augmentation du diamètre du capillaire par attaque corrosive du quartz, mais plutôt diminution du diamètre de ce

capillaire. En effet, le magnésium réagit avec la silice et formerait une couche d'oxyde. Cette couche obstrue en partie le capillaire. Les valeurs de résistivité sont modifiées au travers de la constante de cellule.

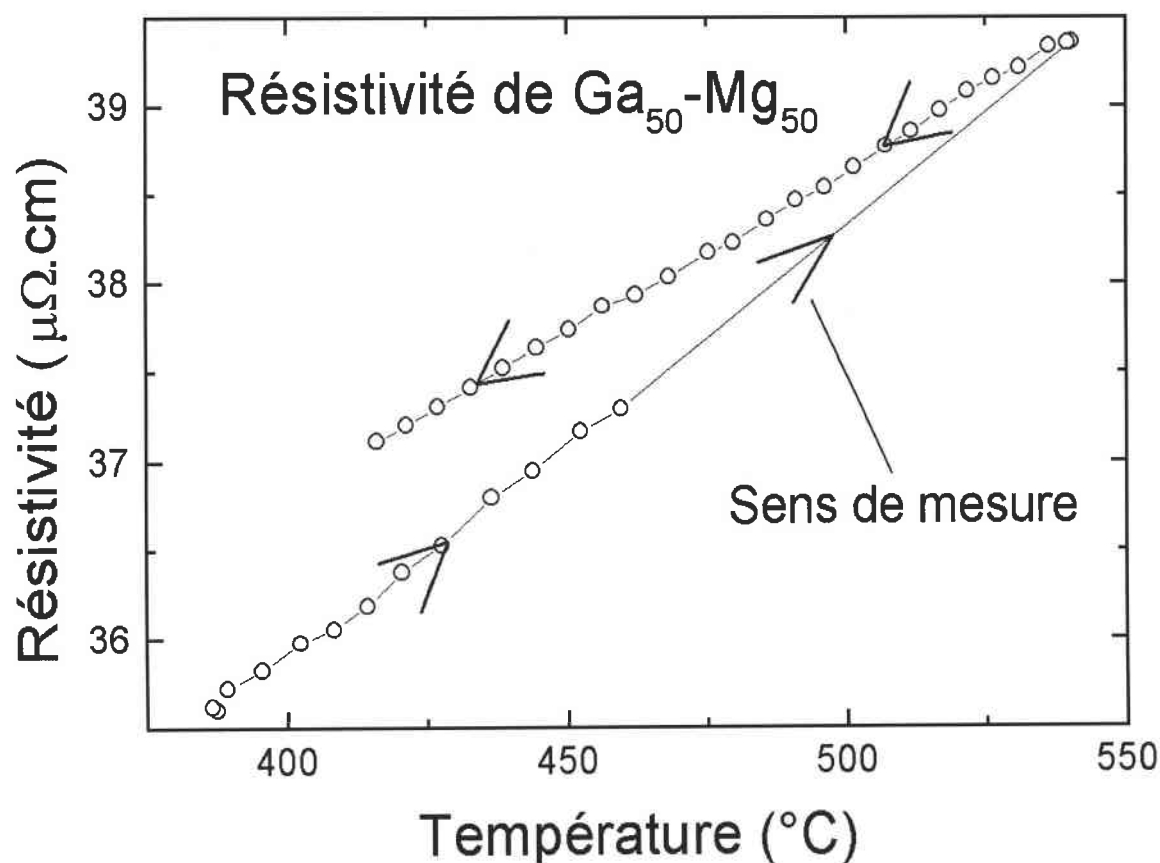


Figure 33 : dérive de la résistivité de $Ga_{50}-Mg_{50}$

De plus, un nouvel élément chimique se trouve mélangé à l'alliage Ga-Mg : le silicium (le magnésium réduit la silice SiO_2). La résistivité mesurée n'est plus celle de l'alliage désiré mais celle du mélange alliage/silicium dans un capillaire au diamètre réduit. On estime toutefois que la quantité de magnésium oxydé est suffisamment faible pour que la concentration de l'alliage étudié reste voisine des concentrations atomiques initiales. On continuera d'appeler $Ga_{60}-Mg_{40}$ plutôt que de préciser $Ga_{60+\epsilon}-Mg_{40-\epsilon}$. Ces effets affectent peu le PTA, car il est indépendant de la géométrie de la cellule.

2.2.2 Correction des valeurs

Lorsque la section du capillaire augmente, la résistivité augmente. D'après l'allure des courbes, on peut considérer que l'alliage n'a commencé à réagir avec le quartz que pour une concentration de Mg supérieure à 30%.

La correction s'effectue sur la constante de cellule. On détermine la variation dans le temps de la résistivité. Puis on considère que la dérive se fait linéairement dans le temps. La qualité de cette approximation est vérifiable d'après l'allure des courbes. La différence entre la montée et la descente est représentative du type de dérive. Cette méthode a été utilisée pour les deux compositions les plus riches en magnésium ($\text{Ga}_{50}\text{-Mg}_{50}$ et $\text{Ga}_{40}\text{-Mg}_{60}$). Pour $\text{Ga}_{60}\text{-Mg}_{40}$, on a observé que la dérive n'apparaît qu'à partir de 450°C. La correction n'a donc pas été appliquée sur toute la zone de température mais uniquement aux températures les plus élevées.

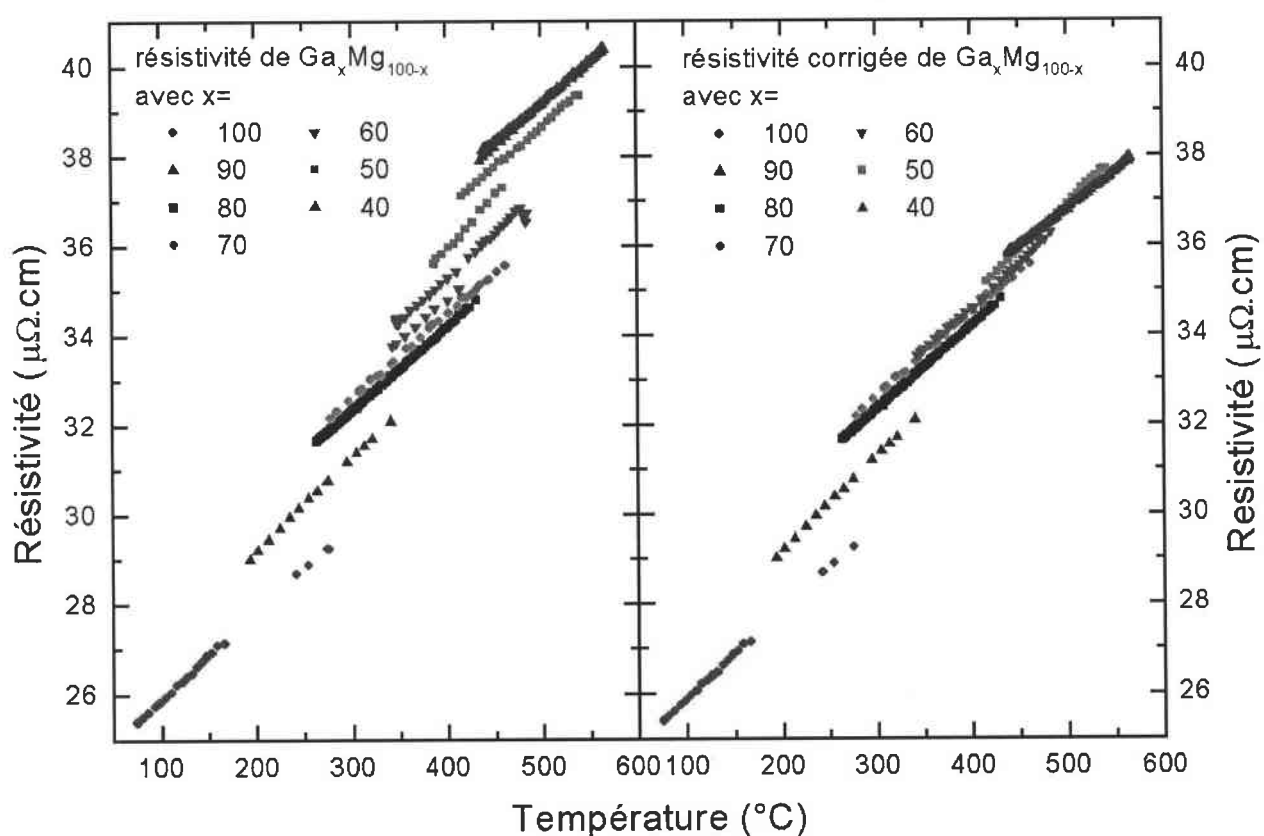


Figure 34 : résistivité de différents alliages Ga-Mg et résistivité corrigée de différents alliages Ga-Mg en fonction de la température

Pour donner un ordre de grandeur de la modification de la constante de cellule, on observe une dérive de $0.007 \mu\Omega\cdot\text{cm}/\text{heure}$ à basse température pour $\text{Ga}_{60}\text{-Mg}_{40}$ et $0.1186 \mu\Omega\cdot\text{cm}/\text{heure}$ pour $\text{Ga}_{50}\text{-Mg}_{50}$, alors qu'une série de mesures dure environ deux heures.

On observe une augmentation de la résistivité avec l'ajout de magnésium. Ce phénomène perd de l'ampleur à partir de 30% de magnésium. On remarque un changement de

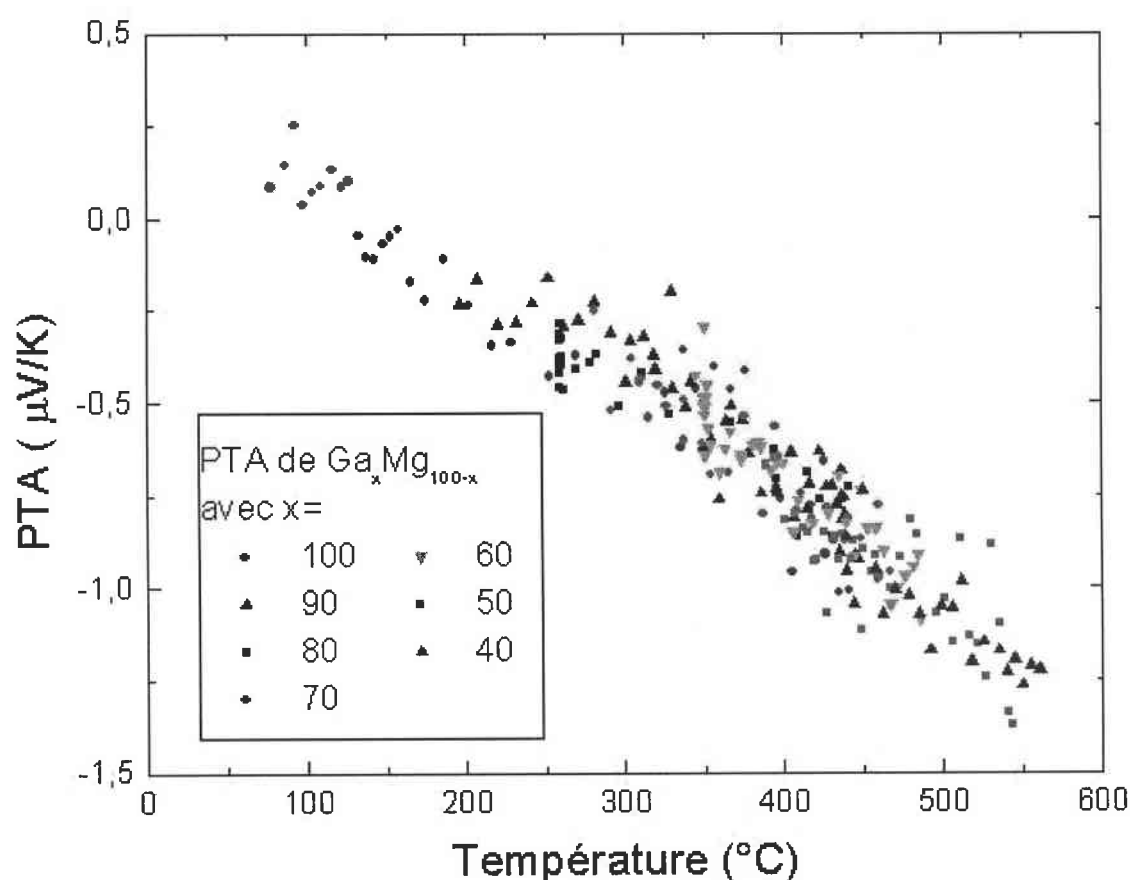


Figure 35 : PTA de différents alliages Ga-Mg en fonction de la température

tendance pour la dernière concentration (60% de gallium). La résistivité commence à diminuer lorsque l'on ajoute du magnésium. On peut donc supposer que la résistivité du magnésium est inférieure à celle de l'alliage $\text{Ga}_{40}\text{Mg}_{60}$, ce que l'on vérifiera plus loin. Cette inversion de tendance s'accompagne d'un changement de pente pour la dernière composition.

Les valeurs de pouvoir thermoélectrique absolu du gallium et du magnésium sont connues, le PTA du gallium a été mesuré dans cette thèse, celui du magnésium par

VanZytveld [38]. On observe le même phénomène qu'avec l'alliage Ga-Zn, c'est à dire que l'ajout de magnésium dans l'alliage ne fait pas varier le PTA de manière importante. On peut supposer que le PTA de l'alliage augmenterait si on ajoutait plus de magnésium, le PTA du magnésium pur est d'environ $1.6 \mu\text{V/K}$ juste au dessus de son point de fusion.

2.3 L'alliage Mg-Zn

Le raisonnement pour cet alliage a été le même que pour Ga-Mg. Ici le zinc est le métal qui pose le moins de problèmes. Deux différences toutefois : tout d'abord le zinc a une tension de vapeur élevée. Ce qui implique un travail sous pression et la limitation des phases sous vide. Le deuxième point est, quant-à lui, beaucoup plus problématique : le zinc a une température de fusion proche de 420°C , température assez basse certes, mais qu'il faut comparer à 30°C pour le gallium. Les mesures seront donc effectuées à des températures élevées.

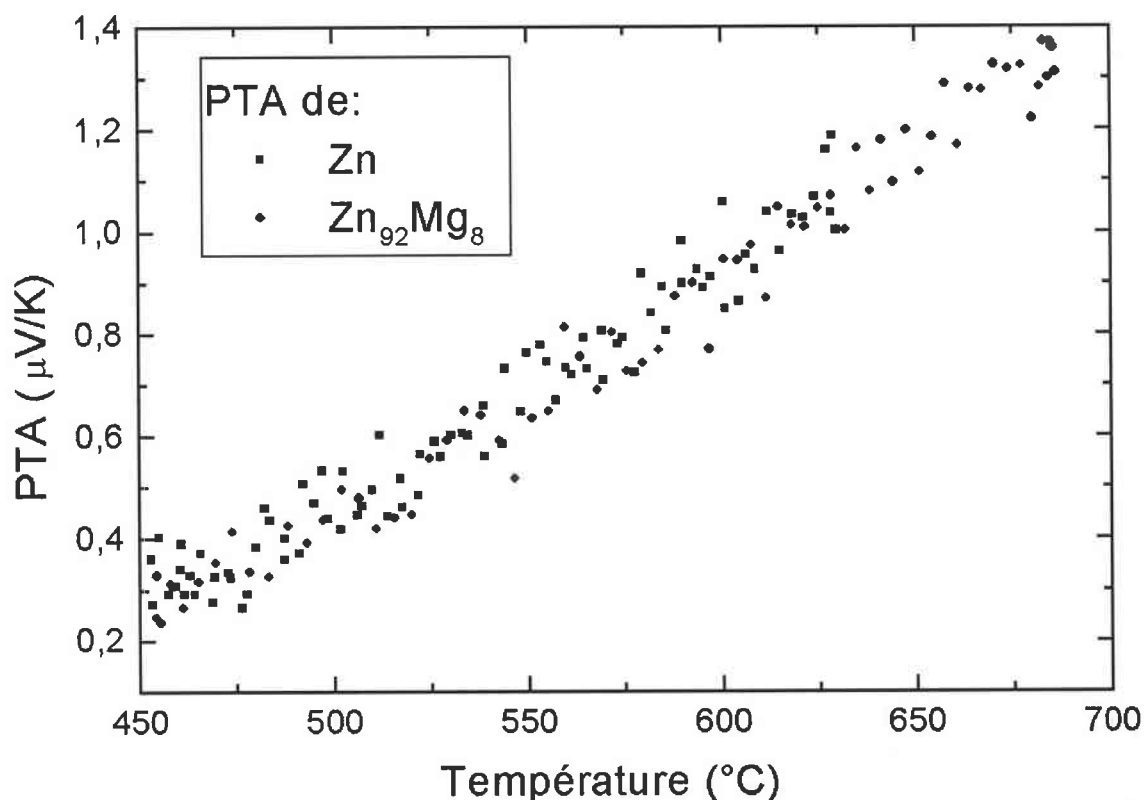


Figure 36 : PTA de deux alliages Mg-Zn en fonction de la température

Nous avons procédé de la manière suivante : on utilise une cellule en quartz classique avec, comme métal étudié, le zinc. On effectue des mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu. Puis on effectue le changement de composition en ajoutant 8% de magnésium. L'alliage $\text{Mg}_8\text{-Zn}_{92}$ est un eutectique. On mesure le PTA et la résistivité de l'alliage (figures 36 et 37).

Il semble que le mélange n'est pas effectué. De plus, la cellule a très rapidement montré des signes de faiblesse. Elle a cassé avant que le programme de pilotage n'ait effectué une deuxième série de mesures.

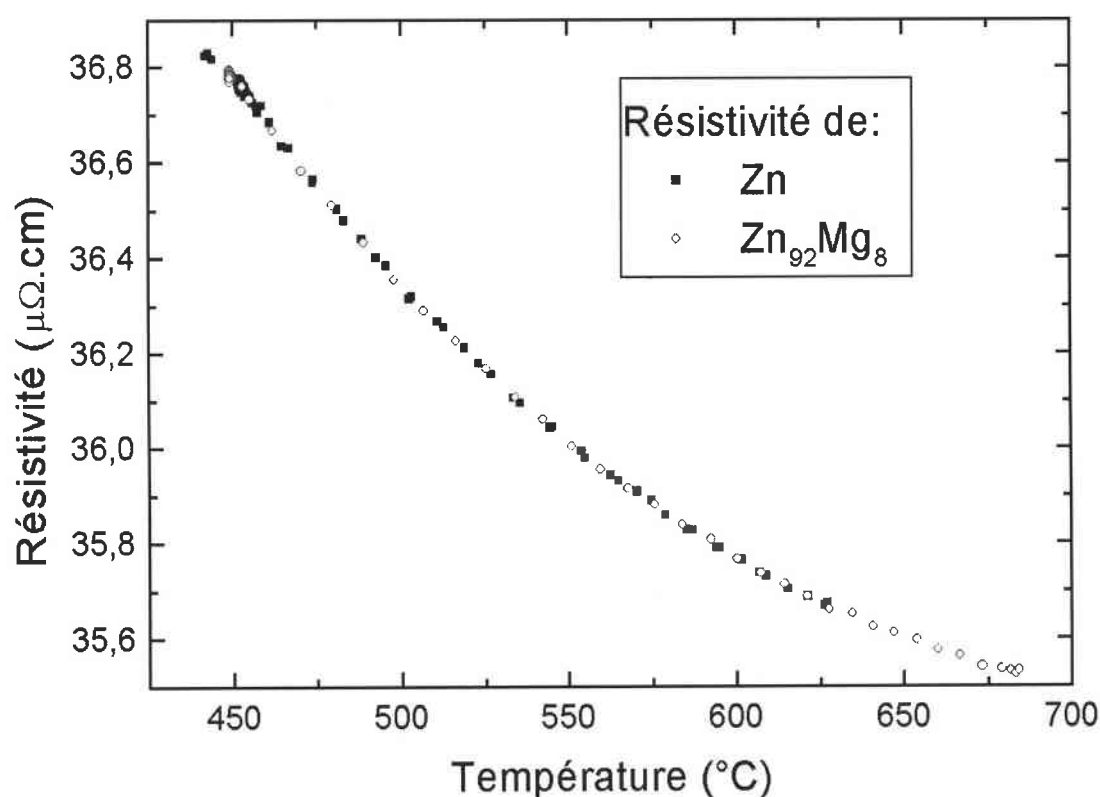


Figure 37 : résistivité de deux alliages Mg-Zn en fonction de la température

Le fait qu'on n'observe pas de dérive dans le temps et que les valeurs soient semblables d'une composition à l'autre nous montre que le magnésium est resté en surface et ne s'est pas mélangé. S'il était arrivé dans le capillaire, la constante de cellule aurait été modifiée et une dérive observée. De plus, après la casse de la cellule, on a pu observer que le point de rupture semblait être le haut du grand réservoir, l'endroit où le magnésium est vraisemblablement resté. Des essais ultérieurs dans des cellules en alumine nous ont

confirmé que le magnésium et le zinc ne sont pas facile à mélanger.

Les cellules en quartz ne sont donc pas adaptées aux mesures des propriétés d'alliages à base de magnésium. Seul un cas particulier, l'alliage Ga-Mg, a pu être étudié en raison de son bas point de fusion. Il faut donc mettre au point un nouveau type de cellule. Pour remédier au problème de non-mélange du magnésium dans le zinc, on préparera des lingots à l'avance. Cette technique consiste à remplacer l'introduction au fur et à mesure d'un corps dans la cellule par la préparation à la composition souhaitée d'un lingot que l'on introduira dans une cellule vide.

2.4 Les cellules originales

La mise au point de cellules d'un nouveau type s'est révélée indispensable. Plusieurs pistes ont été explorées. Comme on l'a vu au chapitre 3, les matériaux choisis sont des céramiques : l'alumine et le nitrure de bore.

2.4.1 Cellules en céramique horizontales

C'est certainement la cellule la plus prometteuse. Elle est adaptable aux mesures de pouvoir thermoélectrique. La réalisation d'une cellule en alumine est relativement délicate mais peu onéreuse. Dans un premier temps, le laboratoire ne disposait que d'un four de frittage à 1450°C. C'est trop peu pour notre alumine qui devait être frittée 300°C plus haut. Nos premiers essais ont donc été réalisés dans des conditions difficiles. De la céramique incomplètement frittée est certes déjà solide et étanche (aux liquides) mais sa taille n'a pas diminué comme c'est le cas lorsque le frittage est correct. Il reste des porosités qui contiennent de l'air. Lors de la mise en place de la cellule, on fait le vide. On peut espérer éliminer une bonne partie de ces gaz absorbés mais pas la totalité. De ce fait, tous nos essais sur le magnésium ont été des échecs. Ce métal est bien trop réactif et s'est systématiquement oxydé. La couche d'oxyde de magnésium forme un cocon qui empêche le métal liquide de couler et de prendre place dans le capillaire.

Nous n'avons donc pas obtenu de résultats intéressants avec la cellule en alumine horizontale. Le laboratoire s'est équipé par la suite d'un four de frittage à 1800°C. On peut

dorénavant considérer le problème de dégazage comme résolu. Des essais ont été réalisés dans l'optique de le vérifier et se sont avérés concluants. De plus, le principe de fonctionnement est adéquat car le dispositif fonctionne à température ambiante avec le mercure (pendant l'étalonnage de la constante de cellule). Enfin lors des essais avec la céramique incomplètement frittée, nous avons obtenu des valeurs correctes de résistivité pour le zinc liquide, à différentes températures. Le zinc s'oxydant moins que le magnésium, le dégazage a eu moins d'importance. Tous ces éléments font que malgré l'absence de résultats nouveaux, cette cellule semble très prometteuse.

2.4.2 Cellules en nitrure de bore

Comme notre premier four de frittage s'est avéré insuffisant, des solutions alternatives ont été développées. La cellule en nitrure de bore décrite au paragraphe 3.3 du chapitre 3 est très simple. Une bonne mesure de la résistivité du magnésium a été réalisée pour la première fois, à notre connaissance, sur une telle gamme de température.

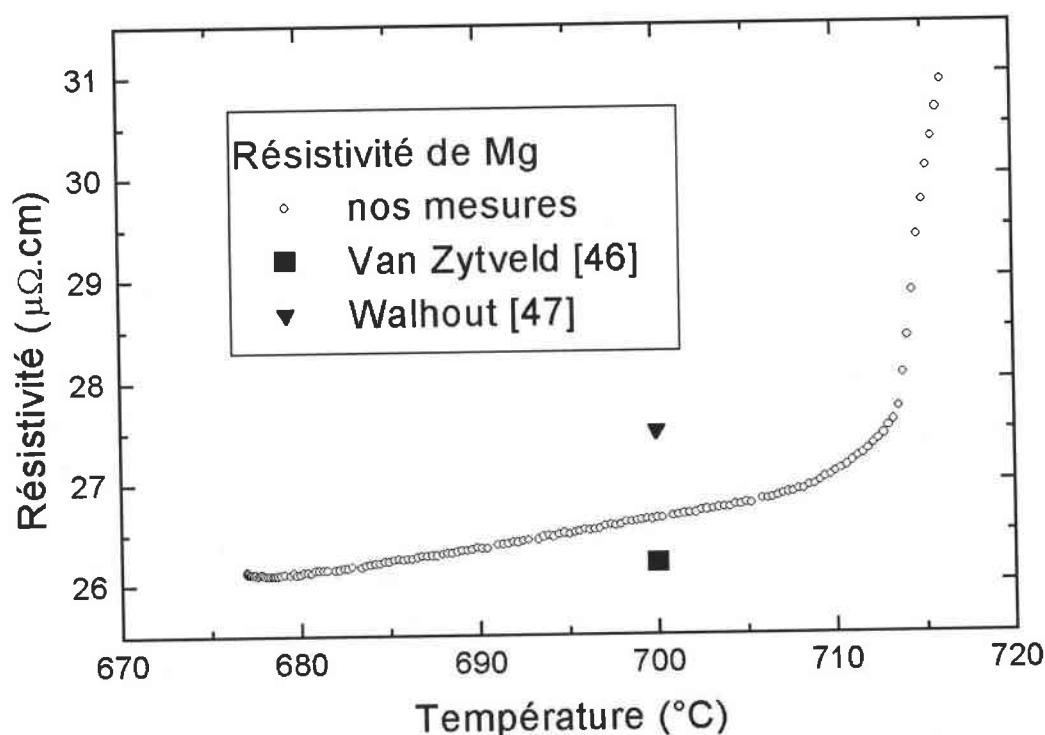


Figure 38 : résistivité de Mg en fonction de la température, avec oxydation du magnésium à partir de 710°C

Les valeurs sont cohérentes par rapport à l'unique valeur de Van Zytveld [46] à 700°C et à celle de Walhout [47]. La résistivité du magnésium semble suivre un comportement linéaire sur la zone étudiée. On peut ajuster une fonction :

$\rho_{Mg}(T) = 7.547 + 27.273 \times 10^{-3} \times T_C$. Le coefficient de corrélation correspondant est de 0.99882. Le brusque changement de pente à 710°C n'est pas significatif d'un phénomène physique mais est typique d'une réaction chimique du magnésium (oxydation) ou de l'apparition d'une bulle dans le liquide. On a laissé cette anomalie pour mettre en évidence un exemple de phénomène susceptible d'induire de fausses conclusions. Nos différentes expériences avec le magnésium nous ont fait voir ce genre de courbes à de nombreuses reprises.

2.4.3 Cellules de mesure du PTA

Le pouvoir thermoélectrique absolu du ternaire $Mg_{39.5}Ga_{20.5}Zn_{40}$ a été mesuré à l'état solide et à l'état liquide en utilisant une cellule en nitrure de bore (voir paragraphe 3.4 du troisième chapitre). Nous avons préparé un lingot du mélange à la composition formant un quasicristal à l'état solide. Ce lingot n'a pas été refroidi rapidement. Nous ne pouvons pas affirmer s'il s'agit ou non d'un quasicristal car nous ne disposons pas de mesures de structure (rayons X, neutrons, ...).

Les valeurs obtenues sont portées sur la figure 39. Nos valeurs sont proches de celles de Mizutani et Matsuda (voir [48] et [49]) jusqu'à 150°C. Mizutani observe une forte décroissance du PTA pour les températures plus élevées. Nous n'observons rien de tel. Le PTA du ternaire à l'état solide semble osciller autour d'une fonction linéaire. Son évolution générale est une légère croissance en fonction de la température. Au dessus du point de fusion, le PTA devient positif et sa courbe représentative a une allure linéaire. La variation de $11 \mu V K^{-1}$ à la fusion est a priori surprenante. Qui plus est, le PTA de l'alliage liquide est positif alors que les alliages binaires Mg-Ga et Ga-Zn comprenant à peu près la même proportion entre divalent et trivalent ont un PTA négatif ou proche de zéro. Ce comportement est clairement anomal. Des expériences complémentaires (résistivité) fourniraient peut être des informations supplémentaires nécessaires à l'interprétation de cette anomalie.

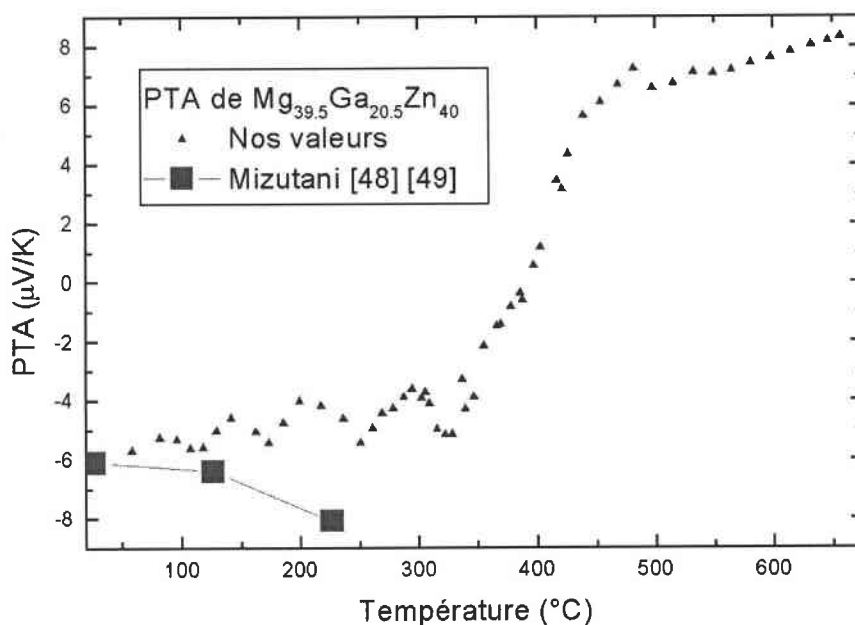


Figure 39 : PTA de $Mg_{39.5}Ga_{20.5}Zn_{40}$ en fonction de la température

3 Autres travaux

3.1 Introduction

Durant ces années de thèse, j'ai eu, à plusieurs reprises, l'occasion de réaliser des mesures sur des alliages n'ayant pas de rapport direct avec l'alliage Mg-Ga-Zn. L'actualité dans le domaine des métaux liquides étant riche, nous avons eu des sujets intéressants à traiter en parallèle. Tout d'abord l'étude de l'alliage Pb-Bi, à bas point de fusion, qui pourrait servir de liquide caloporteur et source de neutrons par spallation dans les réacteurs nucléaires européens de quatrième génération.

Des résultats nouveaux ont été publiés sur l'alliage In-Sn. Tschirner et Wobst [50] avaient mesuré, en 1970, la résistivité en fonction de la concentration par une méthode sans électrodes. Ils avaient observé des anomalies. Fanq-Qiu *et al.* [51] ont observé en 2004 un changement de structure marqué à 700°C dans l'alliage $In_{80}-Sn_{20}$ (en pourcentages massiques, soit $In_{80.52}-Sn_{19.48}$ en pourcentages atomiques). Il nous a donc semblé intéressant d'étudier cet alliage car la résistivité est très sensible à la structure.

3.2 L'alliage plomb-bismuth

3.2.1 Introduction

Le plomb a déjà été utilisé comme échangeur thermique dans les réacteurs nucléaires à spallation. L'avantage d'y ajouter du bismuth est l'abaissement du point de fusion. On pense particulièrement à l'eutectique $Pb_{45}-Bi_{55}$. En effet, le point de fusion de $Pb_{45}-Bi_{55}$ est de 400K (127°C) et le point d'ébullition de 1940K (1167°C). Il ne brûle pas lorsqu'il entre en contact avec l'air et ne réagit pas exothermiquement avec l'eau ou la vapeur d'eau. Cet alliage a été utilisé avec succès pour la première fois en 1952 en Russie et semble être le

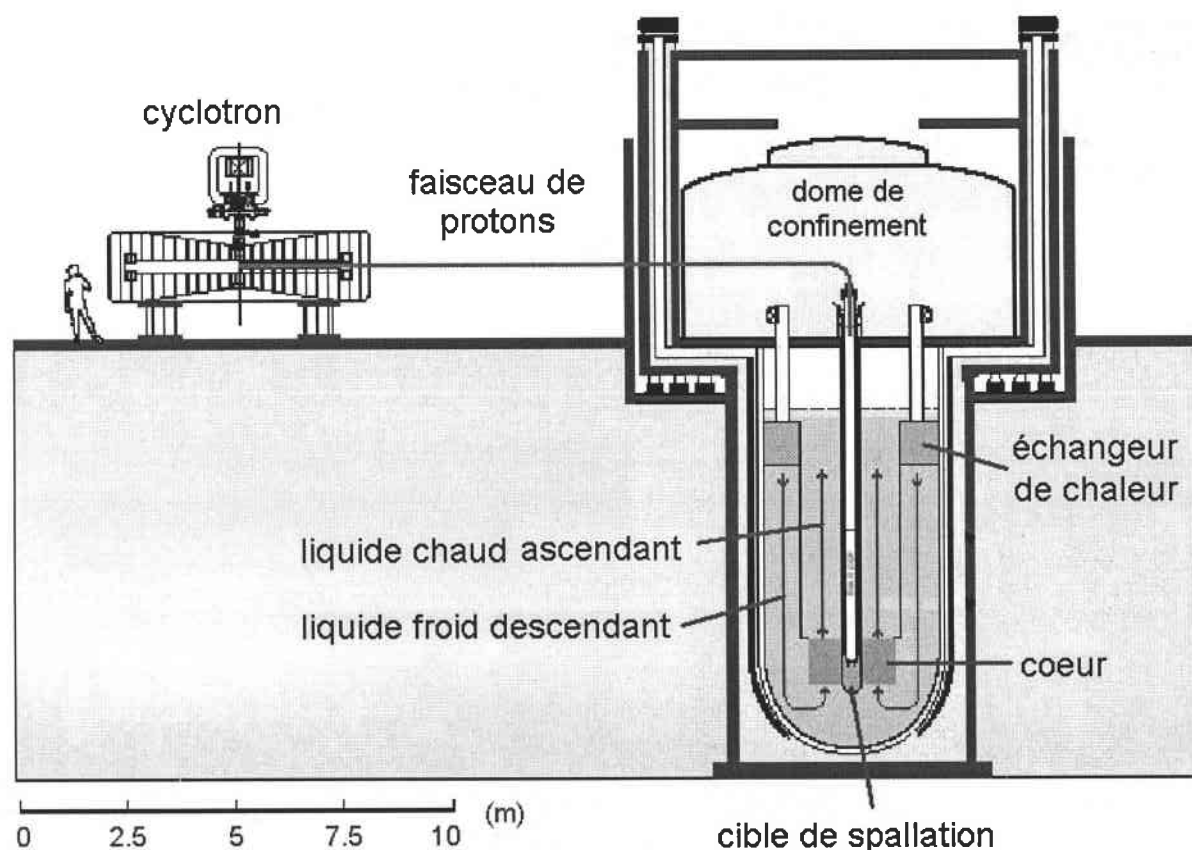


Figure 40 : réacteur à spallation

meilleur candidat pour le futur réacteur nucléaire européen [52].

Pourtant sa conductivité thermique n'est pas connue. On a mesuré la résistivité électrique

et le pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage sur tout son diagramme de phase (de 10% en 10%) sur une gamme de température adaptée à son utilisation dans le réacteur. La conductivité thermique a été calculée à partir des valeurs de résistivité et de PTA et comparée à des simulations numériques.

3.2.2 Méthode expérimentale

Une cellule en silice fondue avec un élément chauffant auxiliaire et des électrodes en tungstène et tungstène-rhénium (W et W-Re26%, 26% en pourcentage massique) a été utilisée. Les fils des électrodes ont été étalonnés auparavant. Il nous a donc été possible de mesurer simultanément le pouvoir thermoélectrique et la résistivité.

L'atmosphère était constituée d'argon pur. La pression était de 1.5 bar absolu. Les métaux utilisés étaient du plomb « six neufs » et du bismuth « cinq neufs » (voir annexe 1).

3.2.3 Résistivité

La résistivité électrique du plomb pur et du bismuth pur ont été publiés par plusieurs auteurs. Nous avons comparé nos valeurs à celles de Vinckel [53] et de Mayoufi (2004, non publiées à ce jour) pour le bismuth et avec celles de Adams [54] et Roll [55] pour le plomb. Les données de Mayoufi n'apparaissent pas sur le graphique. Elles sont trop proches des nôtres pour déceler une différence. Une fonction linéaire a été ajustée sur les valeurs expérimentales aux douze concentrations. Les résultats sont portés dans le tableau 4.

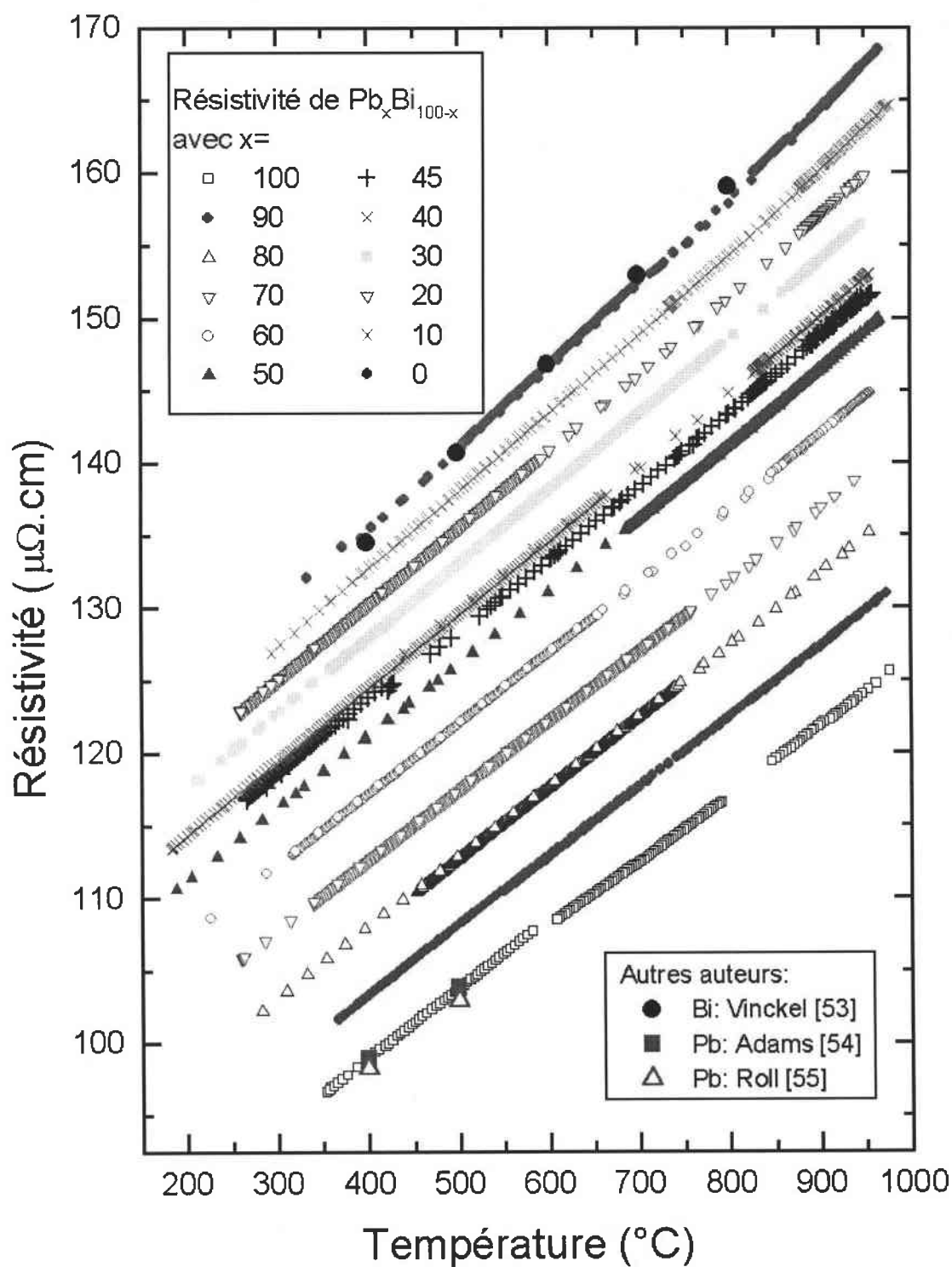


Figure 41 : résistivité de différents alliages Pb-Bi en fonction de la température

La résistivité a été tracée en fonction de la concentration à 400°C et à 700°C.

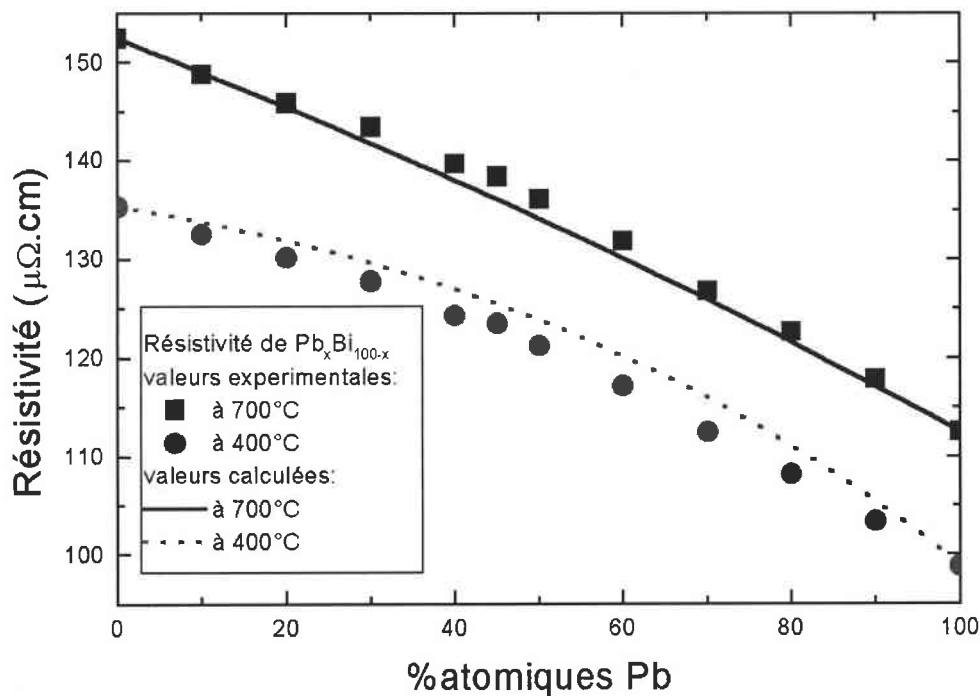


Figure 42 : résistivité de différents alliages Pb-Bi en fonction de la concentration en plomb

Composition	A_0	$A_1 \times 10^3$	Coefficient de corrélacion	Gamme de température (°C)
Pb	80.126	46.428	0.99944	350-975
Pb ₉₀ Bi ₁₀	84.130	47.909	0.99997	360-975
Pb ₈₀ Bi ₂₀	88.468	48.618	0.99996	275-975
Pb ₇₀ Bi ₃₀	93.343	48.007	0.99997	250-950
Pb ₆₀ Bi ₄₀	97.249	49.534	0.99994	250-950
Pb ₅₀ Bi ₅₀	100.779	50.563	0.99985	200-975
Pb ₄₅ Bi ₅₅	103.489	50.018	0.99988	275-950
Pb ₄₀ Bi ₆₀	104.006	50.997	0.99997	200-950
Pb ₃₀ Bi ₇₀	107.024	51.891	0.99996	200-950
Pb ₂₀ Bi ₈₀	108.948	53.143	0.99991	250-950
Pb ₁₀ Bi ₉₀	110.325	55.207	0.99984	300-975
Bi	111.626	58.418	0.99981	350-950

Tableau 4 : coefficients des polynômes ajustés sur la résistivité de Pb-Bi ; $\rho = A_0 + A_1 T_c$ (ρ en $\mu\Omega\text{cm}$)

3.2.4 Pouvoir thermoélectrique absolu

Nos valeurs ont été comparées à celles de Vinckel [53] pour le bismuth et de Chaib [56] pour le plomb. Des polynômes d'ordre deux ont été ajustés sur les valeurs expérimentales. Ils sont donnés dans le tableau 5.

Composition	A_0	$A_1 \times 10^3$	$A_2 \times 10^6$	Coefficient de corrélacion	Gamme de température (°C)
Pb	0.502	-13.32	6.68	0.929	350-800
Pb ₉₀ Bi ₁₀	0.444	-10.99	4.62	0.935	350-800
Pb ₈₀ Bi ₂₀	-0.064	-7.92	2.57	0.972	300-900
Pb ₇₀ Bi ₃₀	-0.048	-6.38	1.05	0.984	260-900
Pb ₆₀ Bi ₄₀	0.471	-7.64	2.87	0.972	230-875
Pb ₅₀ Bi ₅₀	0.450	-6.52	2.35	0.974	200-875
Pb ₄₅ Bi ₅₅	0.689	-6.95	2.85	0.953	300-850
Pb ₄₀ Bi ₆₀	0.526	-6.74	3.36	0.981	200-825
Pb ₃₀ Bi ₇₀	0.504	-5.76	2.59	0.988	225-825
Pb ₂₀ Bi ₈₀	0.807	-6.32	3.39	0.941	250-850
Pb ₁₀ Bi ₉₀	1.092	-6.83	3.95	0.866	325-900
Bi	1.202	-6.72	4.10	0.844	300-875

Tableau 5 : coefficients des polynômes ajustés sur le PTA de Pb-Bi ; $S = A_0 + A_1 T_c + A_2 T_c^2$ (S en $\mu V/K$)

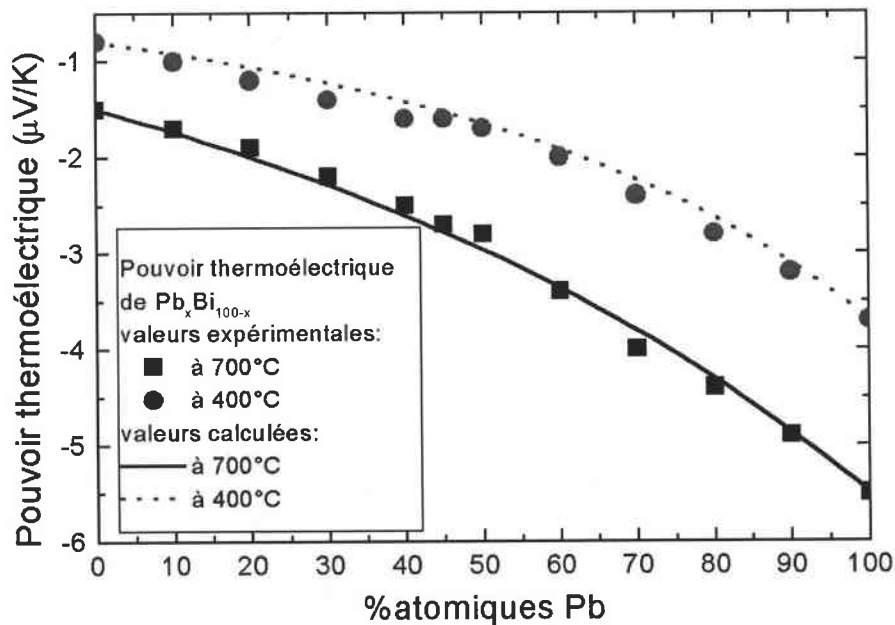


Figure 43 : PTA de différents alliages Pb-Bi en fonction de la concentration

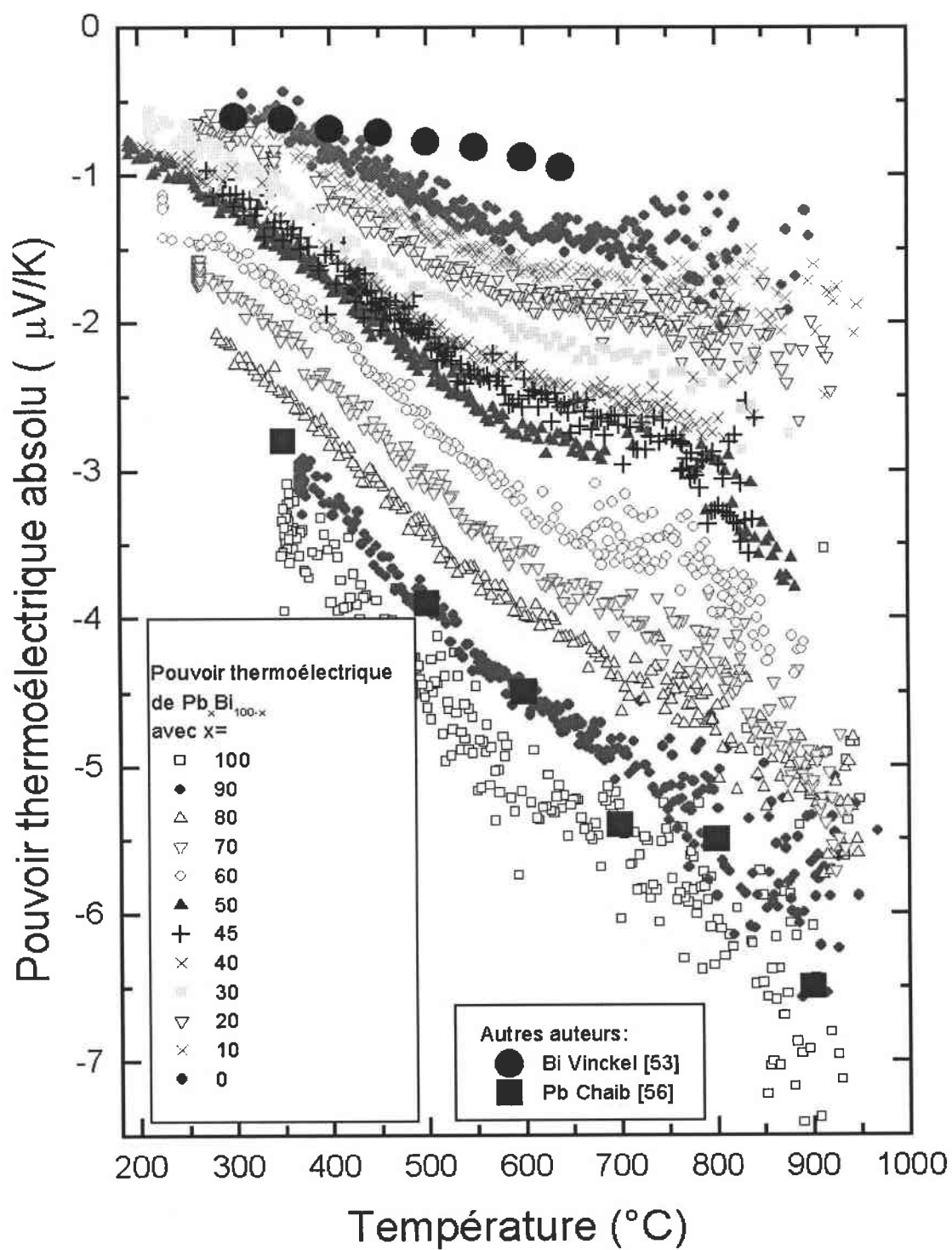


Figure 44 : PTA de différents alliages Pb-Bi en fonction de la température

3.2.5 Conductivité thermique

La conductivité thermique n'a pas été mesurée directement mais a été déduite des

valeurs de résistivité électrique et de PTA d'après la formule $\lambda = \frac{(L_0 - S^2)}{\rho} T$. Dans cette

formule apparaît le PTA (de symbole S). Les valeurs expérimentales du coefficient de Seebeck ont été mesurées sur une gamme de température plus faible que celle de la résistivité. Dans les zones où le PTA n'était pas disponible, on a utilisé l'approximation de

Wiedemann-Franz $\lambda = \frac{L_0 T}{\rho}$. L'incertitude de mesure est estimée à $U(\lambda) / \lambda = 3\%$ [35].

Des fonctions ont été ajustées sur les valeurs expérimentales et apparaissent dans le tableau 6.

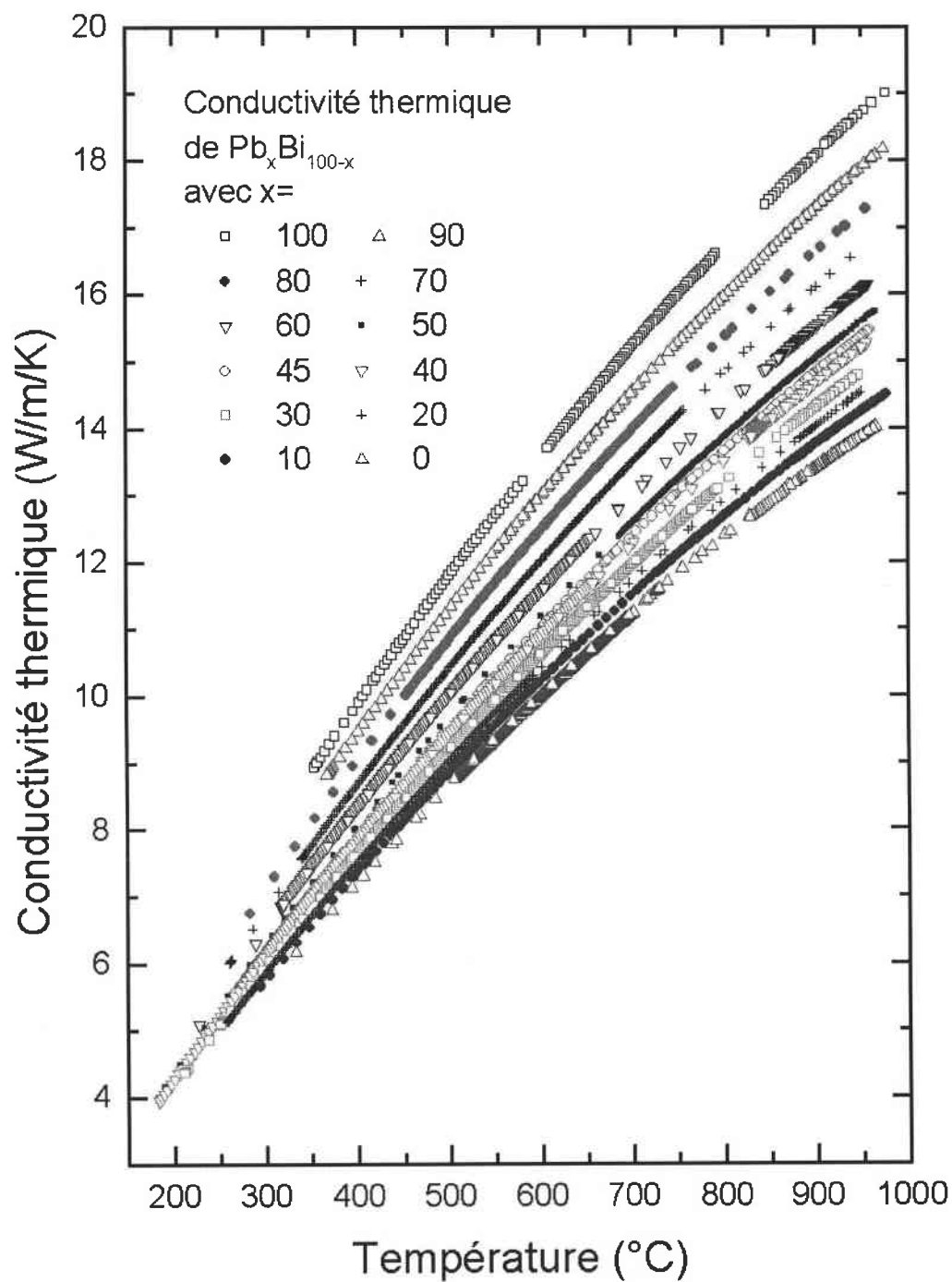


Figure 45 : conductivité thermique de différents alliages Pb-Bi en fonction de la température

Composition	A_0	$A_1 \times 10^3$	$A_2 \times 10^6$	Coefficient de corrélacion	Gamme de température (°C)
Pb	8.944	21.474	-5.833	0.99991	350-975
Pb ₉₀ Bi ₁₀	8.674	20.305	-5.467	0.99998	360-975
Pb ₈₀ Bi ₂₀	8.109	20.050	-5.572	0.99996	275-975
Pb ₇₀ Bi ₃₀	7.532	19.894	-5.556	0.99998	250-950
Pb ₆₀ Bi ₄₀	7.202	19.194	-5.276	0.99999	250-950
Pb ₅₀ Bi ₅₀	6.916	18.604	-5.035	0.99998	200-975
Pb ₄₅ Bi ₅₅	6.690	18.586	-5.102	0.99998	275-950
Pb ₄₀ Bi ₆₀	6.659	18.389	-5.072	0.99998	200-950
Pb ₃₀ Bi ₇₀	6.497	17.825	-4.835	0.99999	200-950
Pb ₂₀ Bi ₈₀	6.339	17.693	-4.941	0.99998	250-950
Pb ₁₀ Bi ₉₀	6.309	17.088	-4.668	0.99999	300-975
Bi	6.262	16.550	-4.573	0.99994	350-950

Tableau 6 : coefficients des polynômes ajustés sur la conductivité thermique de Pb-Bi ; $\lambda = A_0 + A_1 T_C + A_2 T_C^2$
(λ en W/m/K)

3.2.6 Discussion

La résistivité présente un caractère bien linéaire sur toute la gamme de température et pour toutes les compositions. Aucun comportement anormal n'est observé. Pour les corps purs, nos valeurs sont en bon accord avec celles des autres auteurs (notamment celles de Mayoufi qui n'apparaissent pas sur le graphique car elles sont confondues avec les nôtres).

La résistivité a été tracée en fonction de la concentration à 400°C et à 700°C. Ces courbes ne sont pas linéaires. Le maximum correspond au plomb pur et le minimum au bismuth pur. Aux deux températures, l'écart maximum entre nos courbes et des lignes virtuelles (qui joignent le plomb pur au bismuth pur) apparaît pour une concentration proche de l'eutectique (Pb₄₅-Bi₅₅).

Ce phénomène est retrouvé par le calcul. Les calculs ont été effectués avec une fonction d'écrantage de type Vashishta-Singwi et un pseudo-potentiel d'Ashcroft. Les valeurs de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu ont été ajustées sur les valeurs expérimentales pour les corps purs.

Pour la résistivité, la comparaison avec les valeurs calculées est très bonne. Aux deux températures, la différence est toujours inférieure à 2 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (soit <2%). En ce qui

concerne le PTA, les différences entre valeurs expérimentales et valeurs calculées sont toujours inférieures aux incertitudes de mesure.

Le PTA (d'après ses valeurs expérimentales) est négatif pour toutes les compositions quelle que soit la température. Il présente un aspect quasi linéaire pour le plomb et pour les alliages riche en plomb. Une inflexion apparaît à 600°C pour les mélanges plus riches en bismuth qu'en plomb et pour le bismuth pur.

La conductivité thermique est une fonction croissante de la température. On n'observe pas de discontinuité sur le graphique entre les zones où le calcul de la conductivité thermique a été réalisé en utilisant l'approximation de Wiedemann-Franz et les zones sans approximation. C'est une preuve que l'approximation de Wiedemann-Franz est justifiée. Ceci est dû au fait que le pouvoir thermoélectrique de l'alliage est faible. On a vérifiée que la différence entre l'approximation et la formule plus exacte est inférieure à 0.05%.

Le fait que, dans tous les cas, les différences entre le calcul et l'expérience soient minimales nous montre que la structure en sphères dures décrit bien les propriétés de transport électronique et qu'aucune réaction chimique n'a lieu dans le liquide. Le calcul en utilisant un rayon de coeur R_c du potentiel d'Ashcroft et un paramètre Γ (voir [19]) de dépendance en énergie de ce même rayon de coeur permet de très bien représenter la résistivité et le PTA des alliages. R_c est ajusté sur la résistivité et le PTA des corps purs. Cette conclusion est importante dans la mesure où elle justifie le calcul plutôt que l'expérience des propriétés de transport d'alliages à trois, quatre ou plus de composants.

Par contre, la conductivité thermique de cet alliage est faible. À la température de 1000°C, le plomb a une conductivité thermique de 24 W/m/K, ce qui est faible si on la compare aux bons conducteurs tels que l'argent (170 W/m/K), l'aluminium (170 W/m/K) ou même l'étain (environ 50 W/m/K). L'étain est un métal plus onéreux mais son faible point de fusion et sa bonne conductivité thermique pourraient en faire un candidat, en faible concentration, pour améliorer l'alliage Pb-Bi. On peut également penser à des métaux plus « exotiques » tels que le gallium et l'indium. Ils ont des points de fusion très faibles (respectivement 29.8°C et 156.2°C) et de relativement bonnes conductivités thermiques (respectivement 60 W/m/K et 70 W/m/K environ). Ces éléments ne sont pas trop actifs chimiquement et présentent des points d'ébullition élevés (2237°C pour le gallium et 2000°C pour l'indium). Un faible pourcentage de ces éléments devrait augmenter la conductivité thermique.

3.3 L'alliage indium-étain

3.3.1 État des lieux

L'indium et l'étain sont deux métaux à bas point de fusion. L'indium fond à 156.2°C et l'étain à 231.9°C. Le diagramme de phase de l'alliage entre ces deux éléments est présenté dans l'annexe 2. On comprend que cet alliage ait été étudié depuis un certain temps. H.U. Tschirner et M. Wobst [50] ont publié un travail décrivant l'évolution de la résistivité en fonction de la température (de 200°C à 800°C) pour 41 compositions différentes d'alliages liquides $\text{In}_x\text{Sn}_{100-x}$. Des anomalies ont été observées pour dp/dT aux environs de $\text{In}_{70}\text{Sn}_{30}$ et de $\text{In}_{10}\text{Sn}_{90}$ sans que l'on puisse être sûr qu'il ne s'agissait pas de canulars liés à la méthode sans électrodes.

Très récemment, Fang-Qui Zu *et al.* [51] ont publié une étude montrant un changement

de phase liquide/liquide dans l'alliage $\text{In}_{80.52}\text{Sn}_{19.48}$. Pour résumer, ils observent un changement brusque de la structure de l'alliage à 700°C mesurée par diffraction de rayons X. Or tout changement de structure implique changement de facteur de structure et par conséquent de résistivité. À notre connaissance, ce type de phénomène n'était pas connu auparavant.

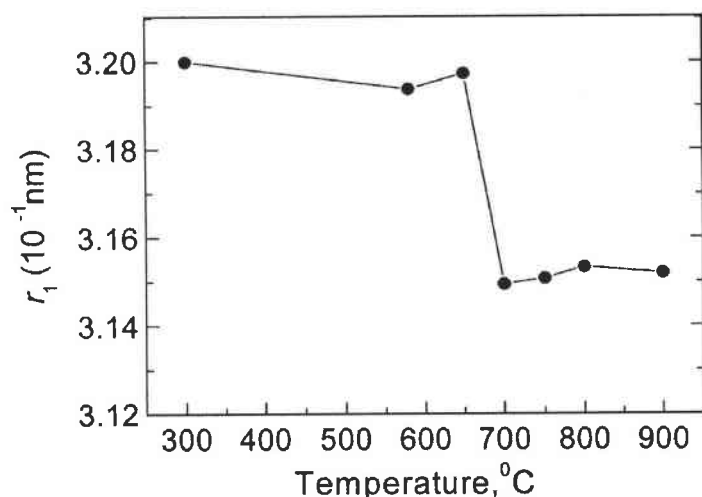


Figure 46 : distance au premier voisin, d'après Fang-Qui Zu [51]

Ces deux publications relatant des anomalies nous ont incitées à refaire une étude complète de l'alliage In-Sn. Les mesures de Tschirner étaient effectuées avec une méthode sans électrodes. Nos mesures avec électrodes sont plus précises. De plus, la résistivité est un indicateur très sensible aux changements de structure. On pouvait logiquement espérer observer des phénomènes intéressants.

3.3.2 Dispositif expérimental

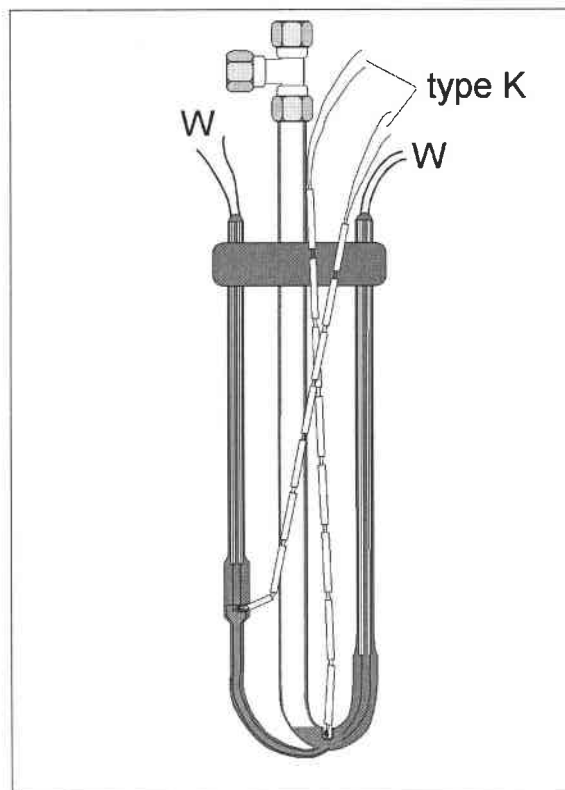


Figure 47 : cellule de mesure de résistivité

Le pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage In-Sn n'est pas utile dans le cadre de nos objectifs. Une cellule de quartz avec quatre électrodes de tungstène correspond à nos besoins.

La température est mesurée en plusieurs points de la cellule, afin de vérifier que la température du métal est homogène dans tout le capillaire. Contrairement aux mesures de PTA, la présence d'un gradient de température n'est pas nécessaire. La cellule est donc placée dans une région du four où la température est constante. Les thermocouples utilisés sont de type K. Ils sont à l'extérieur de la cellule, sous atmosphère ambiante. On a choisi d'utiliser des couples de chromel/alumel car ils sont précis, ne se dégradent pas trop dans le temps (ce n'est pas

forcément le cas pour le tungstène) et ils sont économiques (contrairement au platine). Les métaux utilisés sont de grande pureté. On se référera à l'annexe 1.

3.3.3 Résistivité

La résistivité a été mesurée par la méthode des quatre électrodes pour des températures variant de $\approx 300^{\circ}\text{C}$ à $\approx 900^{\circ}\text{C}$ et sur tout le diagramme de phase de l'alliage, pour trente concentrations différentes. Une attention toute particulière a été portée sur les zones décrites comme anormales par Tschirner et par Fang-Qui Zu. Pour plus de clarté, on présente uniquement onze (sur trente) compositions sur le graphique 48.

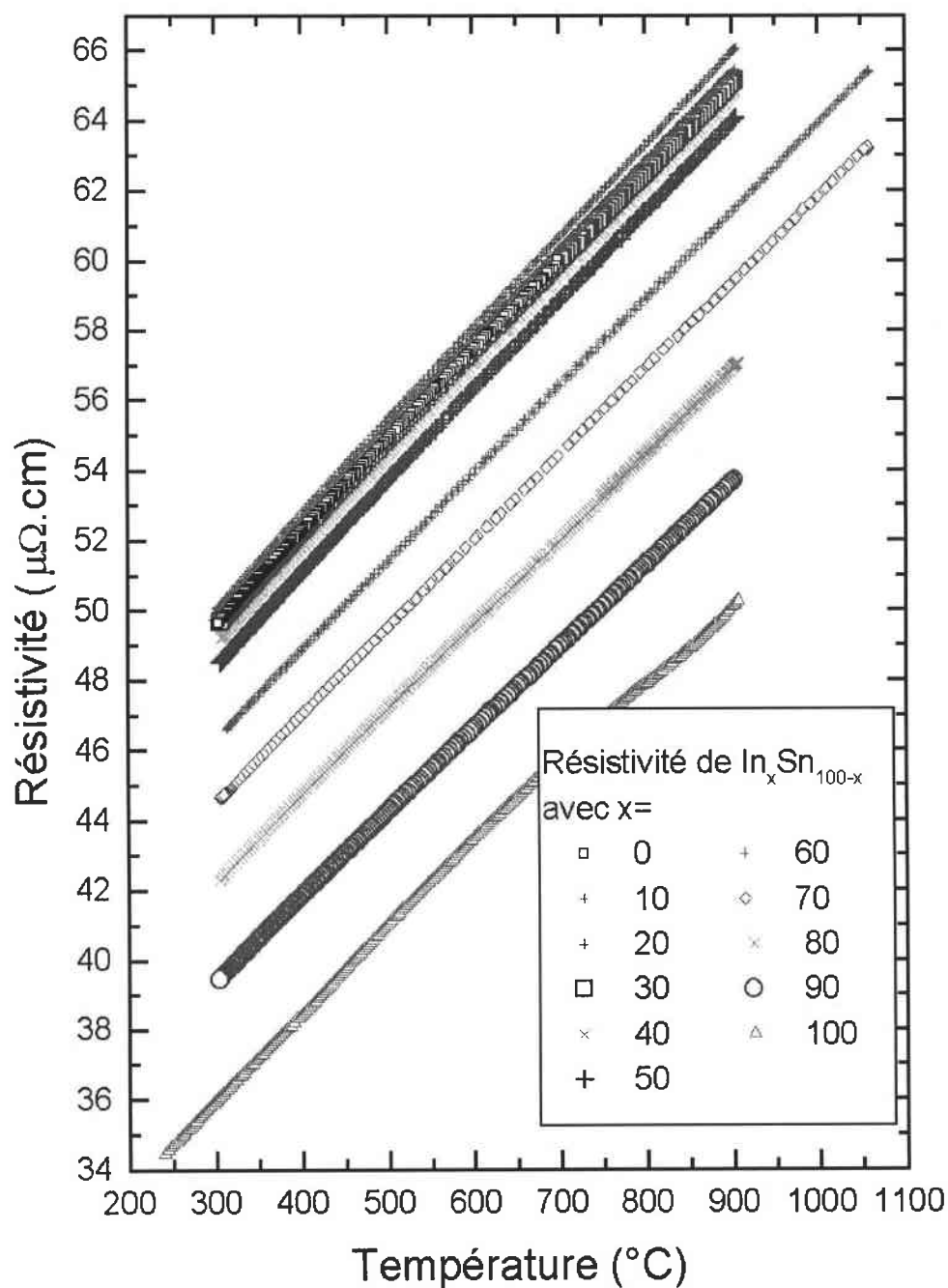


Figure 48 : résistivité de différents alliages In-Sn en fonction de la température

Sur le graphique 49, on a tracé la résistivité de chaque alliage à laquelle on a soustrait une valeur approchée de la résistivité de l'indium. On l'a approximée par une fonction linéaire $\rho_{\text{In}}(T) = 41.74 + 0.02615 \times T_C$ (en $\mu\Omega.\text{cm}$). On voit ainsi clairement l'évolution de la résistivité électrique lorsque la composition change.

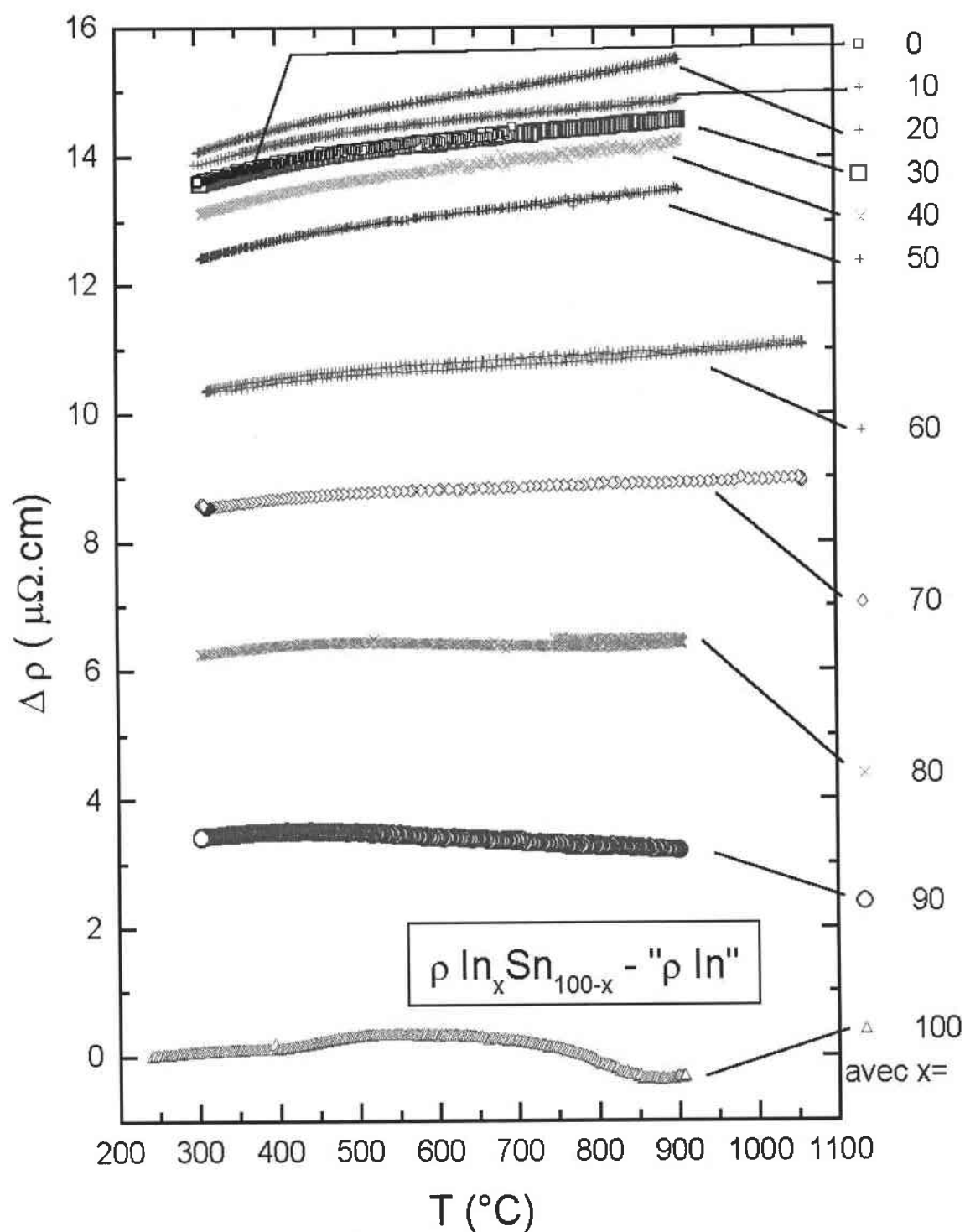


Figure 49 : écart entre la résistivité de différents alliages $\text{In}_x\text{Sn}_{100-x}$ et une approximation linéaire de la résistivité de In pur

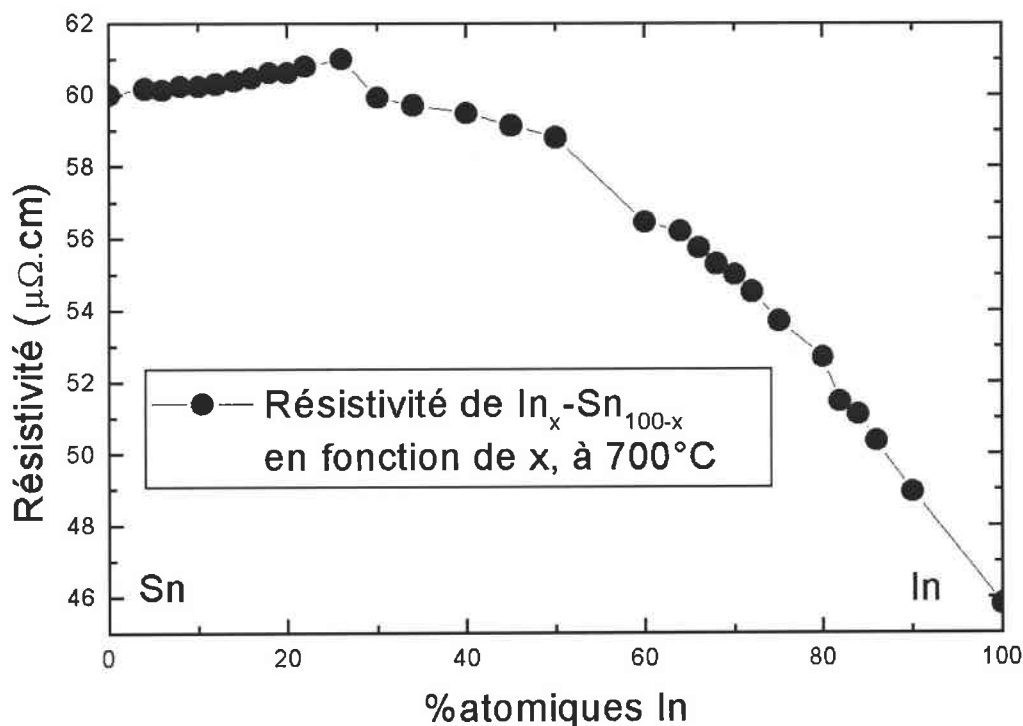


Figure 50 : résistivité de différents alliages In-Sn à 700°C en fonction de la concentration

3.3.4 Coefficient de température

Nous disposons des valeurs expérimentales de la résistivité en fonction de la température. On peut ajuster un polynôme sur ces points expérimentaux. On le dérive pour obtenir le coefficient de température en fonction de la température. L'observation des résultats nous permet de constater une variation linéaire de la résistivité avec un changement de pente à une température particulière. Pour mettre ce phénomène en évidence, il est judicieux de tracer l'écart entre la mesure et le polynôme d'ajustement du premier degré (voir le graphique 51). Sur ce graphique, on remarque immédiatement que si on approxime la résistivité par une fonction linéaire sur toute la gamme de température, on voit apparaître un écart non négligeable entre les données expérimentales et la fonction ajustée. Il y a un point d'inflexion, aux alentours de 500°C.

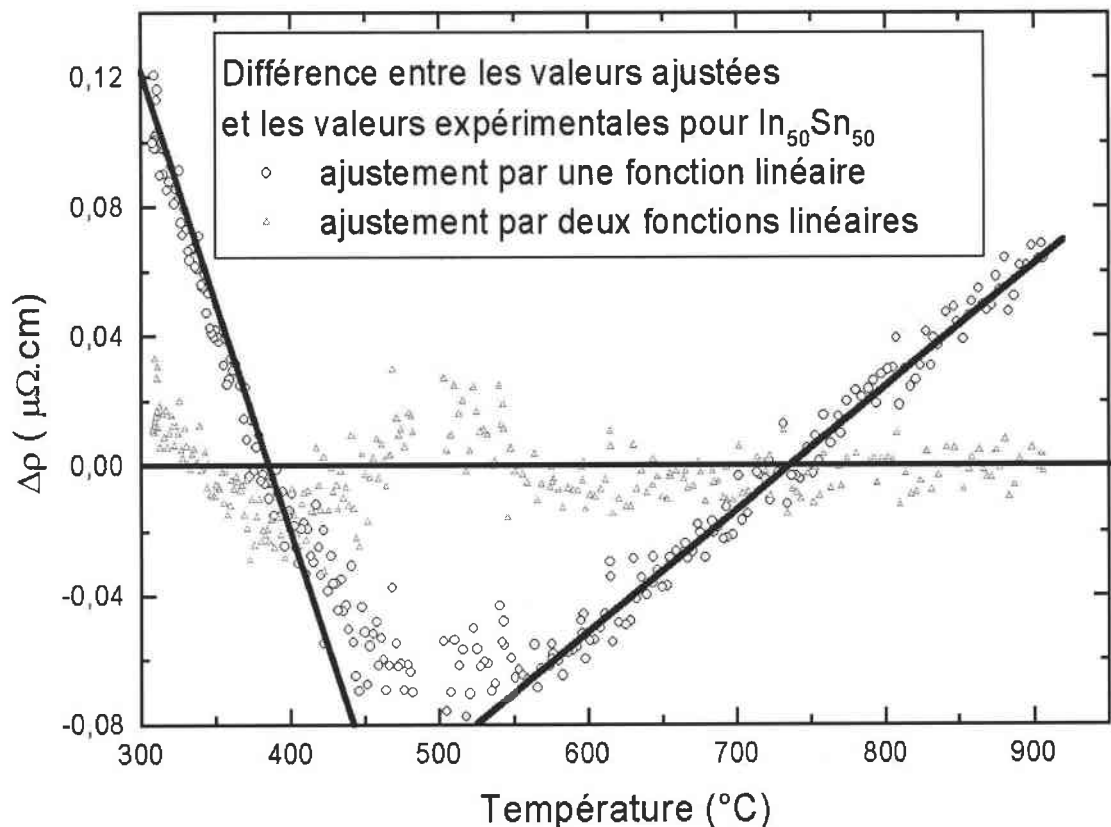


Figure 51 : $\rho_{ajustée} - \rho_{expérimentale}$ selon le type d'ajustement

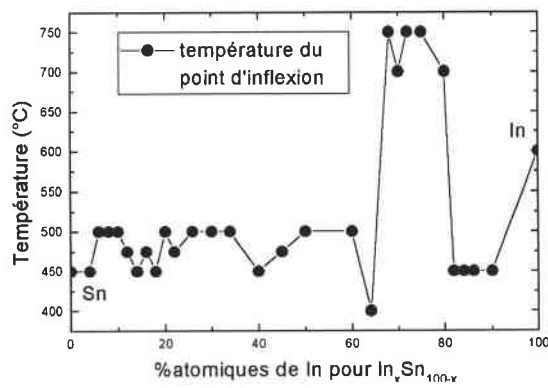


Figure 52 : température où apparaît le point d'inflexion de la résistivité

Nous avons corrigé notre méthode d'ajustement en séparant les données expérimentales en deux groupes : celles situées avant le point d'inflexion et celles situées après. Pour chaque zone, on a ajusté une fonction linéaire. Une différence de pente notable existe entre les deux zones. On peut vérifier sur le graphique 51 que notre choix de deux fonctions linéaires sur deux zones de température distinctes est judicieux. Cette opération a été effectuée

pour chaque composition. Un changement de pente a été observé pour toutes les compositions entre 450°C et 500°C sauf pour les compositions comprises entre $In_{66}Sn_{34}$ et $In_{80}Sn_{20}$ (lignes grisées dans les tableaux 7 et 8), où le point d'inflexion se situe à une température comprise entre 700°C et 750°C (voir figure 52). Les résultats sont donnés

dans les tableaux 7 et 8. Ce phénomène est original. Notre résultat pour $\text{In}_{80}\text{-Sn}_{20}$ confirme le changement de structure observé par Fang-Qui Zu *et al.*[51], à 700°C dans ce même alliage. Ils constatent une diminution brutale de la distance aux premiers voisins qui passe de 3.20 Å à 3.14 Å. Ils définissent une zone où existe l'ordre à courte distance par le critère de l'amplitude d'oscillation de $g(r)$. Ils considèrent qu'il n'y a plus d'ordre local lorsque les oscillations sont inférieures à 1%. L'extension spatiale de cette zone et le nombre d'atomes qui s'y trouvent varie brutalement à 700°C. Ce second critère nous semble moins pertinent.

Composition	A_0	$A_1 \times 10^3$	Coefficient de corrélacion	Gamme de température (°C)
Sn	42.118	25.486	0.99989	300-450
$\text{In}_4\text{Sn}_{96}$	41.588	27.011	0.99998	300-450
$\text{In}_6\text{Sn}_{94}$	41.755	26.655	0.99927	300-500
$\text{In}_8\text{Sn}_{92}$	41.794	26.741	0.99994	300-500
$\text{In}_{10}\text{Sn}_{90}$	41.748	26.855	0.99995	300-500
$\text{In}_{12}\text{Sn}_{88}$	41.734	27.036	0.99992	300-475
$\text{In}_{14}\text{Sn}_{86}$	41.718	27.247	0.99997	300-450
$\text{In}_{16}\text{Sn}_{84}$	41.742	27.248	0.99996	300-475
$\text{In}_{18}\text{Sn}_{82}$	41.670	27.636	0.99987	300-450
$\text{In}_{20}\text{Sn}_{80}$	41.788	27.650	0.99995	300-500
$\text{In}_{22}\text{Sn}_{78}$	41.721	27.682	0.99997	300-475
$\text{In}_{26}\text{Sn}_{74}$	41.649	27.952	0.99997	300-500
$\text{In}_{30}\text{Sn}_{70}$	41.407	26.889	0.99996	300-500
$\text{In}_{34}\text{Sn}_{66}$	41.305	26.718	0.99996	300-500
$\text{In}_{40}\text{Sn}_{60}$	40.850	27.207	0.99997	300-450
$\text{In}_{45}\text{Sn}_{55}$	40.551	27.077	0.99998	300-475
$\text{In}_{50}\text{Sn}_{50}$	40.261	26.894	0.99995	300-500
$\text{In}_{60}\text{Sn}_{40}$	38.451	26.023	0.99996	300-500
$\text{In}_{64}\text{Sn}_{36}$	38.080	26.529	0.99996	200-400
$\text{In}_{66}\text{Sn}_{34}$	38.120	25.256	0.99997	200-900
$\text{In}_{68}\text{Sn}_{32}$	37.685	25.301	0.99997	250-750
$\text{In}_{70}\text{Sn}_{30}$	37.305	25.311	0.99997	250-700
$\text{In}_{72}\text{Sn}_{28}$	36.948	25.074	0.99999	200-750
$\text{In}_{75}\text{Sn}_{25}$	36.340	24.903	0.99995	300-750
$\text{In}_{80}\text{Sn}_{20}$	34.452	26.018	0.99996	280-700
$\text{In}_{82}\text{Sn}_{18}$	34.088	25.373	0.99993	300-450
$\text{In}_{84}\text{Sn}_{16}$	33.640	25.320	0.99997	300-450
$\text{In}_{86}\text{Sn}_{14}$	33.058	25.199	0.99997	300-450
$\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$	31.842	24.944	0.99996	300-450
In	28.373	25.265	0.99995	250-600

Tableau 7 : coefficients des polynômes ajustés sur la résistivité de In-Sn à basse température ;
 $\rho = A_0 + A_1 T_c$ (ρ en $\mu\Omega.cm$)

Le grand nombre de données expérimentales dont nous disposons nous permet d'effectuer le même travail que Tschirner, avec une meilleure précision. Nous traçons sur le graphique 53 la valeur du coefficient de température tiré des tableaux 7 et 8 pour toutes nos compositions. Nous faisons apparaître deux courbes : une pour les températures inférieures au point d'inflexion, l'autre pour les températures supérieures. Les résultats sont comparés à ceux de Tschirner qui, de son côté, n'a pas remarqué de changement de pente. On peut noter que la méthode sans électrodes et le faible nombre de points expérimentaux ne lui ont certainement pas permis de remarquer un phénomène aussi fin.

Composition	A_0	$A_1 \times 10^3$	Coefficient de corrélacion	Gamme de température (°C)
Sn	41.441	26.999	0.99991	450-700
In ₄ Sn ₉₆	42.082	25.865	0.99974	450-800
In ₆ Sn ₉₄	42.447	25.265	0.99999	500-900
In ₈ Sn ₉₂	42.454	25.403	0.99999	500-900
In ₁₀ Sn ₉₀	42.499	25.320	0.99999	500-900
In ₁₂ Sn ₈₈	42.499	25.411	0.99999	475-900
In ₁₄ Sn ₈₆	42.432	25.682	0.99999	450-900
In ₁₆ Sn ₈₄	42.422	25.793	0.99999	475-900
In ₁₈ Sn ₈₂	42.345	26.112	0.99999	450-900
In ₂₀ Sn ₈₀	42.316	26.218	0.99998	500-900
In ₂₂ Sn ₇₈	42.231	26.547	0.99999	475-900
In ₂₆ Sn ₇₄	42.063	27.064	0.99999	500-750
In ₃₀ Sn ₇₀	42.144	25.380	0.99999	500-900
In ₃₄ Sn ₆₆	41.971	25.365	0.99998	500-900
In ₄₀ Sn ₆₀	41.550	25.666	0.99997	450-900
In ₄₅ Sn ₅₅	41.255	25.574	0.99999	475-900
In ₅₀ Sn ₅₀	40.912	25.562	0.99999	500-900
In ₆₀ Sn ₄₀	39.004	24.903	0.99999	500-1100
In ₆₄ Sn ₃₆	38.615	25.144	0.99999	400-850
In ₆₆ Sn ₃₄	38.120	25.256	0.99997	200-900
In ₆₈ Sn ₃₂	37.228	25.870	0.99994	750-900
In ₇₀ Sn ₃₀	36.296	26.620	0.99979	700-900
In ₇₂ Sn ₂₈	35.285	27.220	0.99960	750-900
In ₇₅ Sn ₂₅	32.935	29.151	0.99825	750-900
In ₈₀ Sn ₂₀	35.083	25.074	0.99966	700-900
In ₈₂ Sn ₁₈	34.716	23.941	0.99999	450-900
In ₈₄ Sn ₁₆	34.185	24.093	0.99999	450-900
In ₈₆ Sn ₁₄	33.594	23.950	0.99999	450-900
In ₉₀ Sn ₁₀	32.472	23.513	0.99999	450-900
In	30.651	21.576	0.99930	600-850

Tableau 8 : coefficients des polynômes ajustés sur la résistivité de In-Sn à **haute température** ;
 $\rho = A_0 + A_1 T_c$ (ρ en $\mu\Omega.cm$)

L'allure générale des courbes est comparable, même si une différence notable existe pour les concentrations élevées en indium. Nos valeurs de coefficient de température sont supérieures à celles de Tschirner. Tschirner indique deux zones de concentration dans lesquelles apparaissent des anomalies. Il donne une explication aux anomalies du coefficient de température de la dérivée de la résistivité en rappelant que la résistivité dépend de la structure (au travers du facteur de structure) et en notant que les deux zones de concentrations dans lesquelles apparaissent les anomalies correspondent aux deux zones du diagramme de phase (voir annexe 2) où l'alliage In-Sn (à l'état solide) a des structures β (autour de $\text{In}_{80}\text{Sn}_{20}$) et γ (autour de $\text{In}_{10}\text{Sn}_{90}$).

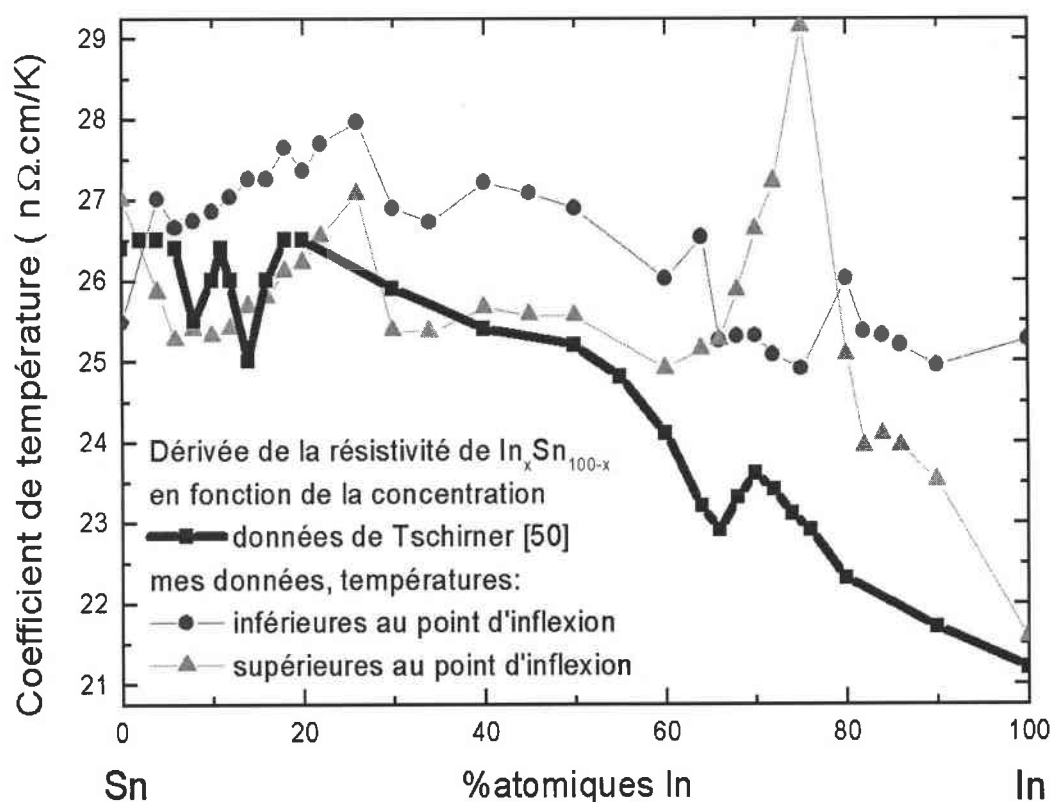


Figure 53 : coefficient de température de la résistivité en fonction de la concentration

Nous ne remarquons pas, pour notre part, de phénomène significatif pour les alliages de concentrations proches de $\text{In}_{10}\text{-Sn}_{90}$. Nous pouvons supposer que les variations du coefficient de température observées par Tschirner sont dues à un effet de moyenne entre les zones de température au dessus et en dessous du point d'inflexion. Par contre, pour les concentrations voisines de $\text{In}_{80}\text{-Sn}_{20}$, nous observons un brusque changement du coefficient de température surtout pour les hautes températures. De plus, cette zone

correspond à la zone où le point d'inflexion apparaît à 700-750°C au lieu de 450-500°C partout ailleurs. On remarque sur le diagramme de phase que cette zone correspond à la zone où le solide est en structure β . Les potentiels interatomiques responsables de cet arrangement ne disparaissent pas à l'état liquide et pourraient induire un ordre particulier à courte distance.

On sait que la fonction d'interférence $a(q)$ (ou le « structure factor » $S(q)$) de l'étain présente un épaulement après le pic des premiers voisins, comme on le voit sur la figure 54 (mesure par rayons X à 300°C ; à Chemnitz en 1989 par Hoyer, non publié). Cet épaulement disparaît lorsque la température augmente [57]. On remarque un changement de pente de la résistivité de l'étain pur à 450°C.

Lorsque l'étain est allié avec de l'indium, il aurait été intéressant que Fang-Qui Zu *et al.* publient leur fonction d'interférence pour voir si elle présente cet épaulement après le pic des premiers voisins et si cet épaulement disparaît à 450-500°C ou plutôt à 700-750°C

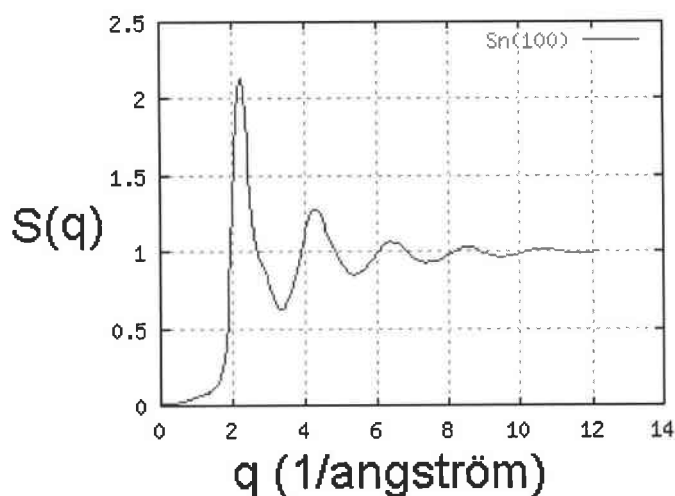


Figure 54 : « structure factor » de l'étain à 300°C

Chapitre 5 : Conclusion

Cette thèse est une contribution à l'étude des propriétés de transport d'alliages métalliques liquides. C'est un travail expérimental, qui, dans la continuité des précédentes thèses soutenues dans notre laboratoire, a permis de lever un certain nombre de verrous technologiques. Un bilan s'impose.

Dans une première partie, nous avons développé de nouveaux dispositifs de mesures. Un programme de pilotage permettant d'effectuer des mesures de résistivité électrique et de PTA a été écrit. D'une utilisation simple, il a été amélioré tout au long de cette thèse et lors d'une collaboration de plusieurs mois avec Monsieur Moussa Mayoufi de l'Université d'Annaba. Nos résultats sont présentés en annexe 5.

Il a été nécessaire de disposer de cellules de mesure spécifiques à l'étude des métaux présentant un haut point de fusion, ou une réactivité chimique très importante. Nous avons mis au point plusieurs cellules en alumine et en nitrure de bore. Ces cellules ont été testées avec succès. Les cellules en alumine sont très prometteuses. Leur marge d'évolution est importante. C'est vers cette technologie que devraient se tourner les futurs expérimentateurs désirant une cellule inerte avec la plupart des éléments et peu coûteuse. Le fait que cette cellule n'ait pas été utilisée plus souvent dans cette thèse est une conséquence de l'acquisition tardive du four de frittage 1750°C dont nous ne disposons que depuis 2005. Les futurs travaux du laboratoire pourront sans aucun doute confirmer les espoirs de notre nouvelle cellule en alumine.

D'autre part, et de manière complémentaire, nous souhaitons aussi développer des cellules en nitrure de bore. Les cellules que nous avons mises au point permettent d'obtenir de bons résultats pour la résistivité électrique avec des métaux chimiquement très actifs à des températures très élevées. Ces cellules ont l'avantage d'être simples et

rapides à fabriquer. À la question « quel type de cellule choisir, alumine ou nitrure de bore ? », on peut répondre que les deux types de cellules sont prometteurs. Les possibilités d'amélioration et d'adaptation sont grandes dans les deux cas. On peut dire que si une expérience doit utiliser un grand nombre de cellules on préférera une cellule en alumine, moins coûteuse, alors qu'on envisagera l'utilisation des cellules en nitrure de bore dans le cadre d'expériences plus ponctuelles notamment avec des éléments réagissant avec l'alumine, tel le magnésium.

À notre connaissance, il n'existe aucun travail publié sur le PTA d'alliages liquides dont la composition correspond à des quasicristaux à l'état solide. Nos résultats sont a priori surprenant et doivent être confirmés par des mesures de résistivité de l'alliage $\text{Mg}_{39.5}\text{Ga}_{20.5}\text{Zn}_{40}$ et par des mesures de résistivité et de PTA d'alliages de compositions voisines.

La troisième partie de cette thèse est l'étude de la conductivité thermique de l'alliage plomb-bismuth. Nous avons déterminé cette grandeur sur une large gamme de température (de 200°C à 950°C) pour douze concentrations différentes, dont l'eutectique $\text{Pb}_{45}\text{Bi}_{55}$. Les résultats obtenus sont intéressants dans le cadre de la mise au point des centrales nucléaires de quatrième génération. En effet, l'alliage plomb-bismuth pourrait être le liquide caloporteur et la source de neutrons par spallation du réacteur. Nous avons montré qu'aucun effet d'ordre chimique n'apparaît dans l'alliage plomb-bismuth liquide. On estime toutefois que l'ajout d'un troisième élément à l'alliage permettrait l'amélioration de la conductivité thermique et la diminution du point de fusion. Le choix de ce troisième élément pourrait se porter sur l'étain, le gallium ou l'indium. Des travaux complémentaires seraient alors nécessaires.

Enfin la dernière partie de ce travail est l'étude de l'alliage indium-étain qui présente des changements d'ordre local. Ce travail a confirmé les résultats de mesure de structure par rayons X de Fang-Qui Zu en 2004. Bien que très fin, cet effet est une mise en évidence d'un changement de structure en phase liquide.

De nombreuses perspectives viennent conclure cette thèse. Le laboratoire dispose de nouveaux dispositifs de mesure de la résistivité et du PTA résistants à l'activité

chimique des métaux les plus actifs jusqu'à des températures qui pourraient être portées à 1900°C, on peut imaginer de nombreuses applications. Peu de mesures de pouvoir thermoélectrique absolu ont été effectuées à l'état liquide. Il serait intéressant de mesurer le PTA d'alliages de métaux de transition dont certains ont un PTA positif et d'autres un PTA négatif. Ce travail a été amorcé dans le cadre d'une collaboration avec Monsieur Moussa Mayoufi. Par ailleurs, les métaux très actifs chimiquement peuvent dorénavant être étudiés. C'est le cas par exemple des alliages formant des quasicristaux, des terres rares et de leurs alliages.

Chapitre 6 : Bibliographie

- [1] Roberts RB ; Phil. Mag. 36 (1977) 91
- [2] Roberts RB ; Phil. Mag. B 43 (1981) 1125
- [3] Roberts RB, Righini F, Compton RC ; Phil. Mag. B (1985) 145 :83
- [4] Ziman JM ; Phil. Mag. 6 (1961) 1013
- [5] Faber TE, Ziman JM ; Phil. Mag. 11 (1965) 153
- [6] Evans R, Greenwood DA, Lloyd P ; Phys. Lett. 35A (1971) 57
- [7] Dreirach O, Evans R, Günterodt HJ, Künzi U ; Phys. Lett. 35A (1971) 57
- [8] Mott [8]
- [9] Enderby et Barnes [9]
- [10] Faber TE ; « An introduction to the theory of liquid metals » ; Cambridge, UK ; Cambridge at the University Press (1972)
- [11] Smith AC, Janak JF, Adler RB ; « Electronic conduction in solid » ; McGraw-Hill Series in Phys. Quant. Electronics (1967)
- [12] Young WH ; « Handbook of thermodynamic and transport properties of alkali metals » ; Oxford, UK ; Blackwell Scientific Publications (1985)
- [13] Barnard RD ; « Thermoelectricity in metals and alloys » ; Washington DC, USA ; Taylor and Francis (1972)
- [14] Ziman JM ; « Electrons and Phonons » ; Oxford ; Oxford University Press (1960)
- [15] Heine V, Abarenkov I ; Phil. Mag. 9 (1964) 451
- [16] Abarenkov I, Heine V ; Phil. Mag. 12 (1965) 1249
- [17] Ashcroft NW ; Phys. Lett. 23 (1966) 48
- [18] Shaw RW ; Phys. Rev. 174 (1968) 769

- [19] Ashcroft NW ; J. Phys. (Proc. Phys. Soc.) C (1968) 1 :232
- [20] Vashishta P, Singwi KS ; Phys. Rev. B (1971) 6 :875
- [21] Dreirach O, Evans R, Günterodt HJ, Künzi U ; J. Phys. F : Metals 2 (1972) 709
- [22] Mukhopadhyay G, Jain A, Ratti VK ; Sol. St. Com. 13 (1973) 1623
- [23] Slater JC, Phys. Rev 82 (1951) 538
- [24] Kohn W, Sham LJ ; J. Phys. Rev. 4A (1965) 140,1133
- [25] Ziman JM ; Proc. Phys. Soc. 91 (1967) 701
- [26] Esposito E, Ehrenreich H, Gelatt CD ; Phys. Rev. B 18 ; 3913 (1978)
- [27] Ashcroft NW, Lekner J ; Phys. Rev. 145 ; 83 (1966)
- [28] Wertheim MS ; Phys. Rev. Lett. 8 (1963) 321
- [29] Thiele E ; J. Chem. Phys. 39 (1963) 474
- [30] Ashcroft NW, Langreth DC ; Phys. Rev. ; 156 :500 (1967)
- [31] Enderby JE, North DM ; Phys. Chem. Liquids 1 (1968) 1
- [32] Lebowitz JL ; Phys. Rev. 133 (1964) A895
- [33] Silbert M, Young WH ; Phys. Lett. 58A (1976) 469
- [34] Bath A ; Thèse de doctorat ; Université de Metz (1983)
- [35] Giordanengo B, Benazzi N, Vinckel J, Gasser JG, Roubi L ; J. Non-Cryst. Solids (1999) 250-252
- [36] Kreichgauer, Jaeger ; Ann. Phys. 47 (1892) 513
- [37] Auchet J, Mémoire du diplôme d'ingénieur CNAM, Université de Metz, 1984
- [38] Van Zytveld JB, Enderby JE, Collings EW ; J. Phys. F : Metal Phys. 3 (1973) 1819
- [39] Contamin P, rapport scientifique de l'ATP liquides et matériaux amorphes. Contrat n°2067 (1978)
- [40] Tomlinson JL, Lichter BD ; Ttans. AIME 245 (1969) 2261
- [41] Roll A, Felger H, Motz H ; Z. Metallk 47 (1956) 707
- [42] Haisty RW, Krebs H ; J. Non-Cryst. Solids 1 (1969) 399-426
- [43] Shechtman D, Blech I, Gratias D, Cahn J W ; Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 1951-3

- [44] Bath A, Gasser JG, Bretonnet JL, Bianchin R, Kleim R ; Colloque C8, supplément au numéro 8, Tome 41 (1980), 519
- [45] Sar F, Gasser JG ; Intermetallics 11 (2003) 1369-1376
- [46] : VanZytveld JB, Enderby JE, Collings EW ; J. Phys. F : Met. Phys. 2 (1972) 73-8
- [47] : Walhout M, Haarsma L, VanZytveld JB ; J. Phys. : Condens. Matter 1 (1989) 2923-2934
- [48] Matsuda T, Sakabe Y, Ohara I, Mizutani U ; J. Non-Cryst. Solids 117-118 (1990) 804
- [49] Mizutani U, Sakabe Y, Matsuda T ; J. Phys. : Condens. Matter 2 (1990) 6153
- [50] Tschirner HU, Wobst M ; J. Less-Common Met. 6, (1964) 153-158
- [51] Fang-Qui Z, Xian-Fen L, Li-Jun G, Hua Y, Xu-Bo Q, Zhen-Gang Z ; Phys. Lett. A 324 (2004) 472-478
- [52] Gromov BF *et al.* ; Nuclear Engineering and Design 173 (1997), 207
- [53] Vinckel J, Gasser JG ; Journal of Non-Crystalline Solids 105-207 (1996), 388
- [54] Adams PD, Leach JSL ; Physical Review 156 (1967), 178
- [55] Roll A, Biswas TK ; Zeitschrift Metallkunde (1964), 794
- [56] Chaib C ; Thèse de Doctorat, Université de Metz (1987)
- [57] North DM, Enderby J, Egelstaff PA ; J. Phys. C 1 (1968) 1075

Chapitre 7 : Annexes

1 Pureté des métaux utilisés

Voici une liste des métaux utilisés dans les différentes expériences tout au long de cette thèse :

Zinc : Cérac Stock Z-1000, lot 1998, 99.999%

Gallium : Alfa Aesar, gallium splatters 2-4 mm, lot L02I13, 99.9999%

Magnésium : Good Fellow, lot LS166517LC, 99.9%

Bismuth : Johnson Matthey SA, grenaille de bismuth, lot 31051, 99.999%

Plomb : Johnson Matthey Chemicals SA, batch 101982, 99.9999%

Indium : Alfa, lot 22173, 99.9999%

Étain : Johnson Matthey SA, lot 0091000, 99.999%

Voici une liste des références de certains fils utilisés :

Platine 67.pour l'étalonnage des thermocouples.

Tungstène : Good Fellow, fil de 0.125mm, lot LS166999JV, 99.95%

Tungstène : Good Fellow, fil de 0.25mm, lot LS182798NL, 99.95%

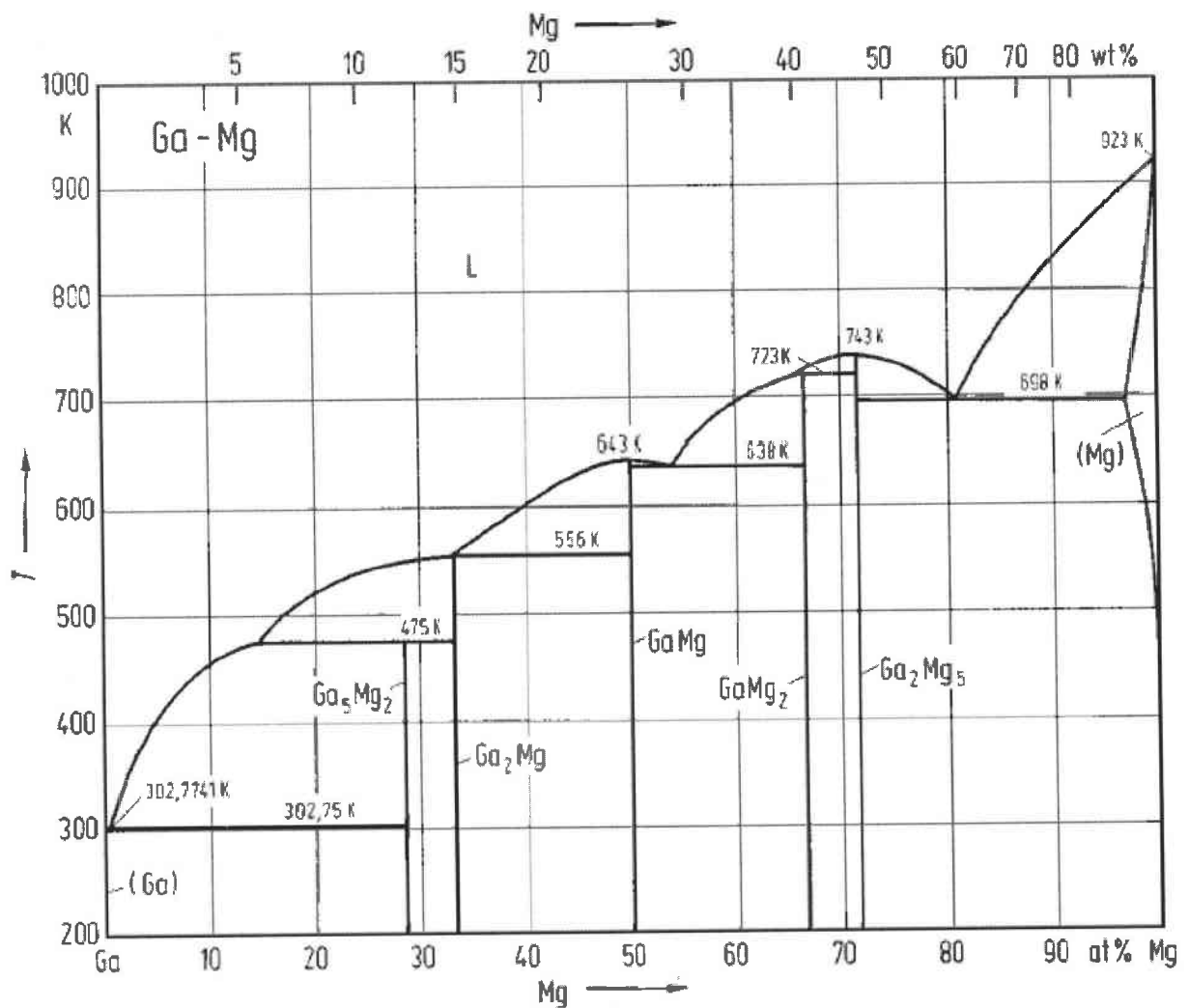
Tungstène 95%-Rhénium 5%_{massique} : Good Fellow, fil de 0.125mm, recuit, lot LS166999/2

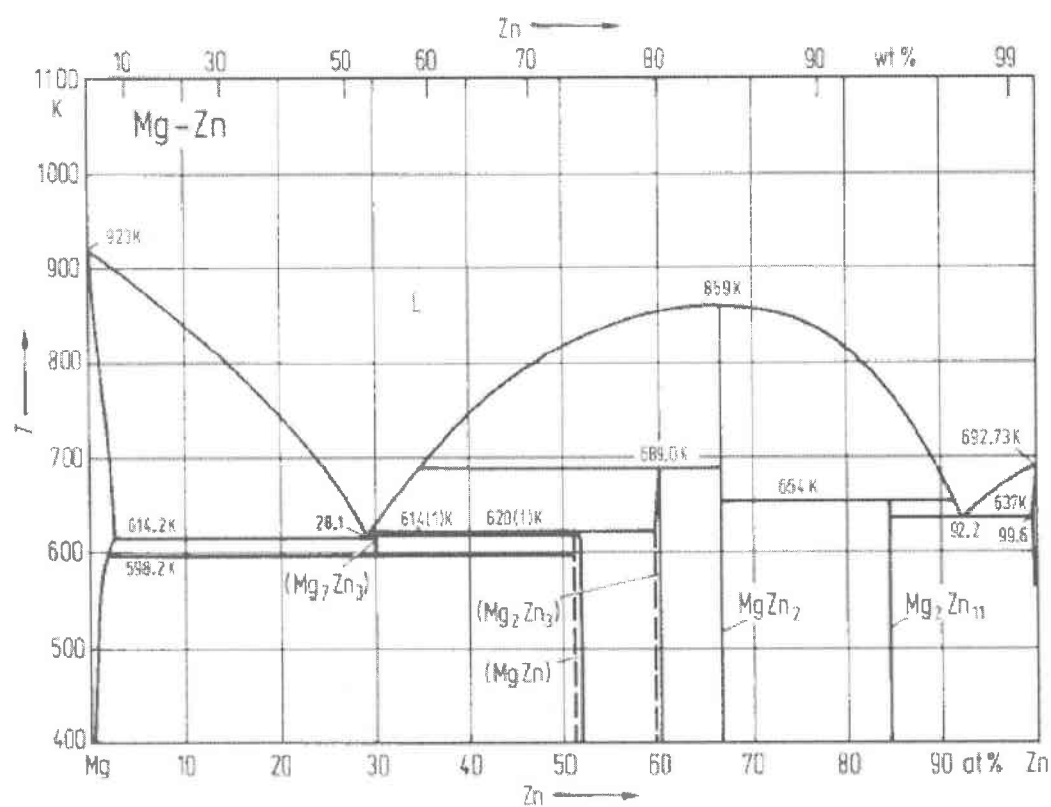
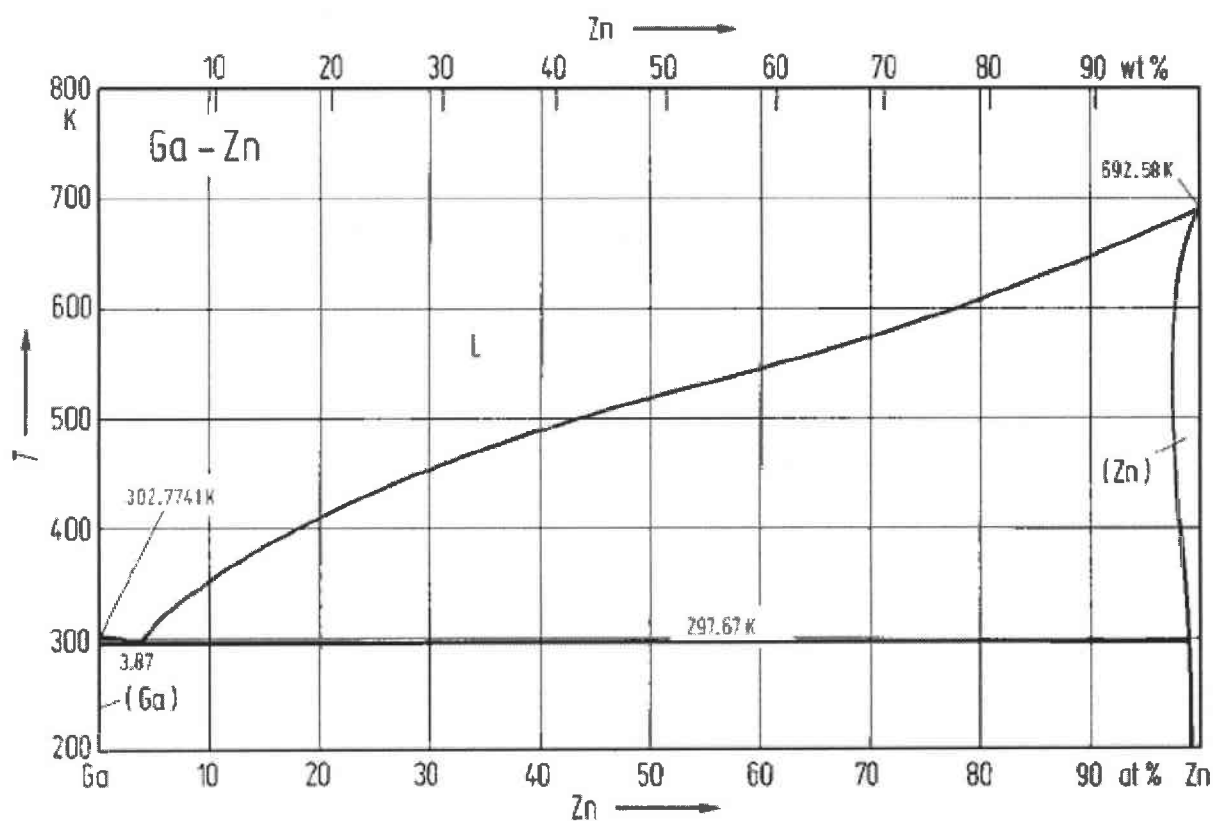
Tungstène 75%-Rhénium 25%_{massique} : Good Fellow, fil de 0.125mm, recuit, lot LS166999/5

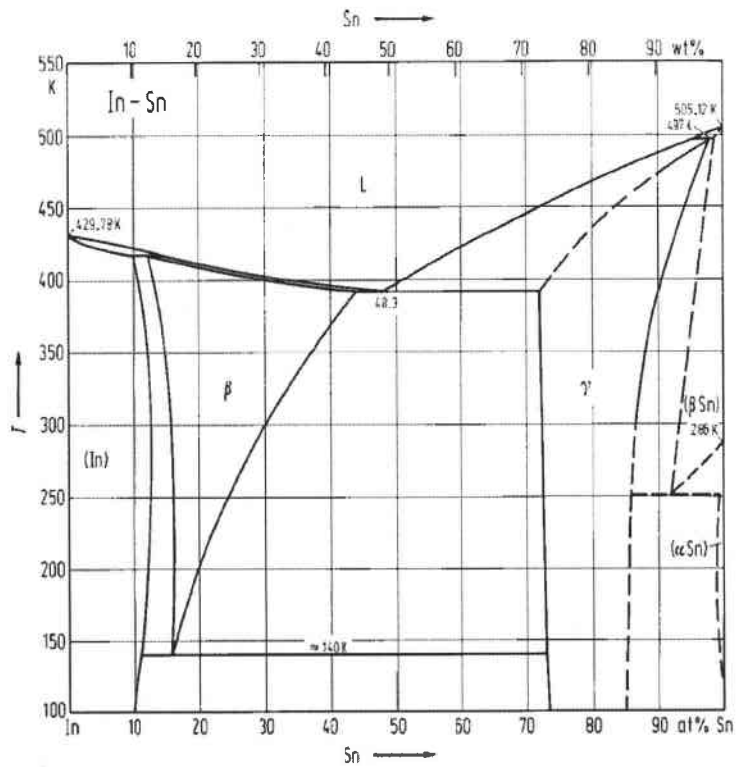
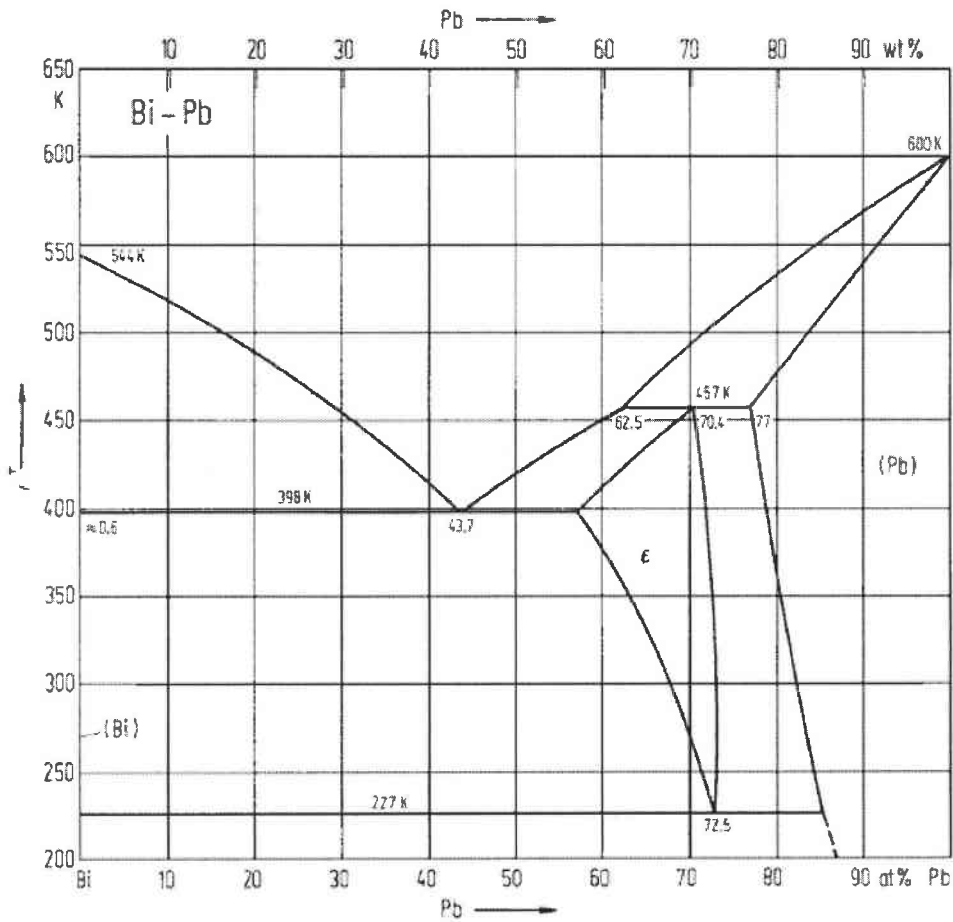
Tungstène 76%-Rhénium 24%_{massique} : Good Fellow, fil de 0.125mm, recuit, lot LS166999/3

2 Diagrammes de phase

Ces diagrammes de phase proviennent de B. Predel.







3 Notice du programme de pilotage

Il semble nécessaire de rédiger une notice technique du programme de pilotage que j'ai écrit. Le programme s'appelle PTA_RO6.PAS (ou PTA_RO6.EXE). Le chiffre « 6 » indique que c'en est la sixième version. Toutes les versions précédentes fonctionnent sur le même principe, avec la même structure mais avec des options supplémentaires. La raison du choix du langage Turbo Pascal est sa simplicité. En effet, tout utilisateur, d'où qu'il provienne peut être amené à modifier le programme. Un compilateur gratuit est disponible sur internet, de nombreux documents d'initiation également. Une adaptation sous LabWindows de ce programme est en cours de réalisation.

Notice du programme mesure_de_resistivite_et_de_pta_ecrit_par_sar_frederic_2003.

Notice du programme pta_ro6.pas

Pta_ro2.pas est une ancienne version fréquemment utilisée qui fonctionne sur le même principe.

Toutes les unités sont celles du système international, sauf les températures qui sont en degrés Celsius.

sommaire :

1-général

2-lecture des données

2.1-fichier de données

2.2-fichiers de polynômes

3-utilisation de l'interface

1-général

Dans tout ce programme, il est considéré que l'on travaille sur une cellule à deux réservoirs, un petit sur lequel est fixé un élément chauffant et un grand réservoir toujours à la température du four. On appellera température chaude la température du grand réservoir et température froide celle du petit réservoir ; on adopte cette notation pour bien indiquer que pour effectuer la mesure du PTA, il faut que le réservoir équipé du chauffage auxiliaire soit au départ à une température plus basse que l'autre réservoir. Cette description convient parfaitement à une cellule classique en quartz.

Il est possible de faire plusieurs séries de mesures à la suite, sans intervention. Pour cela, il faut entrer les données nécessaires au fonctionnement du programme plusieurs fois de suite, comme on le décrira plus loin. On peut ainsi faire une première partie de l'expérience avec un jeu de polynômes puis une seconde partie avec d'autres polynômes. On peut préciser deux températures limites (une minimum, une maximum). Lorsque l'on atteint l'une de ces températures, le programme charge les données suivantes et continue l'expérience. Il est très important que les températures limites de deux séries de mesures se chevauchent. par exemple : 1^{ère} série : de 20 à 200°C avec un jeu de polynôme. Lorsque le four atteint 200°C, le programme charge les nouvelles données, notamment les températures limites. Si les limites de la 2^{ème} série sont 300°C-500°C alors le programme quittera tout de suite. En effet, le four étant à 200°C environ, on est en dessous de la limite inférieure donc le programme stoppe la série.

Le programme utilise des fichiers "tpu". il y en a deux : "i3e.tpu" qui contrôle le Keithley (2000 et 199) et "pcpia.tpu" qui contrôle la carte PCPIA. C'est dans le fichier "i3e.pas" que l'on peut modifier les caractéristiques des mesures (gamme de mesure, vitesse de mesure, filtre ou pas de filtre, ...). On compile "i3e.pas" que l'on a modifié comme on le souhaite (se référer à la notice du voltmètre pour connaître les commandes) pour obtenir une nouvelle version de "i3e.tpu". Il est plus sage de faire des sauvegardes des fichiers de départ (qui fonctionnent) !

Le programme peut effectuer une correction de la dérive du réglage du zéro. Il faut écrire dans le fichier de données si cette correction doit être faite ou pas (on mesure la force électromotrice (fém) délivrée par un court-circuit). Si oui, il faut en plus préciser si les tensions mesurées par le voltmètre doivent être corrigées directement par le programme ou pas. Si on choisit de ne pas corriger les tensions directement, il sera possible de le faire par la suite car les fém mesurées sont toutes enregistrées dans des fichiers de sauvegarde, parmi ces tensions figure la valeur du décalage du zéro (si on a choisit de le mesurer, évidemment). Il est conseillé de toujours mesurer le décalage du réglage du zéro et d'effectuer automatiquement les corrections.

On peut utiliser des thermocouples de contrôle. C'est une des nouveautés de la version 6 par rapport aux précédentes. Il faut indiquer leur nombre dans le fichier de données (voir plus loin), le polynôme associé (car ces thermocouples ne sont pas forcément de la même nature que les thermocouples de mesure plongés dans le métal) et leur canaux respectifs.

Le calcul des températures se fait en mesurant une fém puis en effectuant un calcul utilisant un polynôme $T=f(\text{fém})$ lu dans un fichier. Ce polynôme provient soit des ouvrages de référence pour les couples standards soit d'étalonnages préalables. Ce polynôme diverge lorsque les fém sont trop grandes ou trop petites (cela arrive lorsque des mesures ne

fonctionnent pas correctement, par exemple à cause de tensions parasites). On a donc dans le fichier de lecture du (ou des) polynôme(s) de température des valeurs de $f_{\text{ém}}$ minimum et maximum qui définissent la zone d'utilisation du polynôme. Si la tension injectée est hors limite, le calcul ne sera pas effectué et une erreur sera renvoyée. C'est un bon moyen d'éviter que le programme ne s'arrête après une erreur critique (de dépassement de capacité de calcul par exemple).

Le programme attend automatiquement un certains nombres de minutes entre les mesures. Ce nombre de minutes est mentionné dans le fichier de données. Il peut être égal à zéro.

En ce qui concerne la lecture des canaux : quels que soient nos choix pour le dispositif (thermocouples de contrôle, court-circuit, ...), on a toujours dix valeurs de canaux lues : canal de V13, de V24, de Uétalon, de Umétal, de Tchaud, de Tfroid, de court-circuit, 3 canaux de thermocouples de contrôle. Si l'on n'utilise pas l'une des fonctions, on peut mettre ce que l'on veut dans le numéro de canal, zéro par exemple.

2-lecture des données

Toutes les données sont lues dans un fichier. Le nom de ce fichier est lu dans le fichier "nomfich.dat". Tous ces fichiers doivent se trouver dans le même répertoire que le programme.

2.1-fichier de données

Voici comment rédiger "nomfich.dat" :

```
"test.dat  
"
```

Il faut terminer le nom du fichier de données par le caractère "entrée" (ou "return"). les noms de fichier sont composés de 8 caractères et d'une extension (un point puis 3 caractères). depuis windows95, on peut avoir plus de 8 caractères, mais pas dans les dos de versions précédentes.

Le fichier de données a la forme suivante :

```
"gzn.r01  
gzn.p01  
gzn_s.r01  
gzn_s.p01  
twwre.pol  
sw.pol  
swwre.pol  
20  
1200  
2
```

-2
3
1
1
3E4
0.1
1
1
0
6
7
1
2
3
4
5
0
0
0
fin
"

Analyse de chaque ligne :

"gazn.r01" est le nom du fichier de résultat de résistivité qui contient dans l'ordre la résistivité puis la température.

"gazn.p01" est le nom du fichier de résultat du PTA qui contient dans l'ordre le PTA puis la température.

"gazn_s.r01" est le nom du fichier qui contient toutes les grandeurs mesurées nécessaires au calcul de la résistivité. soit : Uétalon.val[1], Uétalon.val[2], Umétal.val[1], Umétal.val[2], Uchaud.val[1], Uchaud.val[2], Ufroid.val[1], Ufroid.val[2] (la moyenne de Uétalon.val[1] et Uétalon.val[2] correspond à Uétalon, de même pour les autres grandeurs) puis (toujours sur la même ligne) les valeurs de fem des thermocouples de contrôle si on en a utilisé et la valeur du décalage du zéro si on l'utilise.

"gazn_s.p01" est le nom du fichier de PTA qui contient dans l'ordre les valeurs expérimentales nécessaires au calcul du PTA soit la valeur de différence de potentiel moyenne $U_{\text{température}}$ (telle que $\text{température} = f(U_{\text{température}})$), la pente et le décalage du zéro si on l'utilise.

"twvre.pol", "sw.pol" et "swvre.pol" sont les trois fichiers contenant les polynômes. Ils sont décrits plus loin.

"20" et "1200" sont les températures minimum et maximum de la série de mesures en court. Si la température expérimentale est hors de cet intervalle, le programme passe à la série de mesures suivante (ou quitte si il n'y a qu'une série de mesures).

"2" et "-2" représentent les variations de température du petit réservoir par rapport au grand (méthode des petites variation de température) lors de la mesure du PTA.

"3" : c'est le nombre de minutes que le programme attend entre deux mesures. On peut ne pas attendre, il faut dans ce cas entrer "0" (zéro).

"1" et "1". cela décrit si on veut mesurer la résistivité et le PTA (dans cet ordre). "0" (zéro) signifie qu'on ne veut pas de mesure et autre chose ("1" par exemple) signifie qu'on veut des mesures. "0" puis "1" signifie qu'on ne veut que des mesures de PTA. "1" puis "0" signifie qu'on ne veut que des mesures de résistivité.

"3E4" et "0.1" sont les valeurs de la constante de cellule (en m^{-1}) et de la résistance étalon en ohm.

"1" et "1". le premier "1" indique que l'on fait la mesure de la dérive du zéro du voltmètre. Si on ne veut pas que cette mesure soit faite on met "0" (zéro) à la place (et dans ce cas, le deuxième "1" ne doit pas apparaître !). Le deuxième "1" indique que l'on veut que les températures soient corrigées directement. si on ne veut pas de cette correction (pour la faire manuellement plus tard par exemple) il faut mettre "0" (zéro).

"0" (zéro) indique qu'on n'utilise aucun thermocouple de contrôle. Si on souhaite en utiliser, il faut indiquer combien on en a ("2" à la place de "0" par exemple) puis sur la ligne suivante on indique le fichier de polynôme $T=f(fém)$ qui leur correspond. Si on n'utilise pas de thermocouples de contrôle, on ne crée pas la ligne qui indique le fichier contenant ce polynôme.

"6", "7", "1", "2", "3", "4", "5", "8", "9" et "10". Ce sont les canaux de lecture. Dans l'ordre : V13, V24, Uétalon, Umétal, Tchaud et Tfroid puis le canal de court-circuit puis des thermocouples de contrôle. On doit toujours avoir 10 valeurs, si certaines fonctions ne sont pas utilisées, on peut mettre "0" (zéro) comme numéro de canal.

"fin" indique si on a une suite ou pas. Si on écrit "suite" cela veut dire qu'une deuxième série de mesures est renseignée. Si on écrit autre chose (par exemple "fin"), cela veut dire que le programme doit s'arrêter dès qu'une limite de température est dépassée.

Voici un autre exemple où cette fois on a plusieurs séries (et des thermocouples de contrôle) :

```

"gazn.r01
gazn.p01
gazn_s.r01
gazn_s.p01
twwre.pol
sw.pol
swwre.pol
20
200
2
-2
1
1
1
3E4
0.1
1

```

1
2
tnicral.pol
6
7
1
2
3
4
5
8
9
0
suite
gazn.r02
gazn.p02
gazn_s.r02
gazn_s.p02
twwre.pol
sw.pol
swwre.pol
180
400
2
-2
3
1
1
3E4
0.1
0
1
tnicral.pol
6
7
1
2
3
4

5
8
0
0
suite
gazn.r03
gazn.p03
gazn_s.r03
gazn_s.p03
tw wre.pol
sw.pol
sw wre.pol
380
1200
2
-2
1
1
3E4
0.1
1
1
1
0
6
7
1
2
3
4
5
0
0
0
fin
"

Attention : les fichiers de sauvegarde (gazn.r01,...) doivent porter des noms différents d'une série à l'autre. Dans le cas contraire, les premiers seraient perdus, écrasés par les suivants.

2.2-fichiers de polynômes

Il y en a trois. Le premier donne la température en fonction de la fém d'un couple (W-WRe26%, chromel-alumel, ...), le deuxième donne le PTA d'un corps en fonction de la température (PTA de W, ...) et le dernier donne le PTA d'un couple en fonction de la température (PTA W-WRe26%, ...). Dans les trois cas, le polynôme s'écrit $a_0+a_1T+a_2T^2+a_3T^3+...$

Les polynômes de PTA sont de la forme :

```
"9
0.38948E-6
5.28735E-8
-3.1361E-10
20.1534171E-13
-6.73335E-15
12.28578E-18
-12.49654E-21
66.62424E-25
-14.52699E-28
non
```

provient de l'étalonnage fait par Sar en 2002, tensions en volt, températures en °C.

Convient pour $50 < T < 1050$ (°C).

"

Le premier nombre indique le rang du polynôme (ici 9). Les neuf nombres suivants sont les coefficients $a_0, a_1, a_2, ...$

Puis on écrit "non". Cela signifie qu'il n'y a pas de terme racine. Si on avait mis "oui" on aurait eu une ligne supplémentaire contenant le coefficient du terme racine. Enfin on écrit un commentaire (pas obligatoire) de forme quelconque, aussi long que l'on veut.

Le polynôme de température est différent : il comporte deux lignes supplémentaires qui définissent la zone de validité du polynôme. Ceci permet d'éviter des dépassements de capacité de variables lors du calcul de la température à partir d'une valeur de fém fantaisiste. Ces lignes se trouvent après le terme racine si il y en a un ou après le terme "non".

Par exemple :

```
"10
-35.47151
-8363.50175
5480243.9212
-1268508940.01616
204240399975.21783
-2.1009E13
1.3696E15
```

-5.465E16
 1.2162E18
 -1.156E19
 oui
 7508.73256
 0.13E-3
 15.34E-3

TWVRe=f(V)

provient de l'etalonnage fait par sar en 2002, tensions en volt, temperatures en °C.
 convient pour $50 < T < 1050$ (°C) soit de 0.13mV a 15.34mV.

"

3-utilisation de l'interface

Toutes les opérations mettent un certain temps avant de s'effectuer. Il ne faut surtout pas s'énervier sur le clavier ! On exécute PTA_RO6.EXE en tapant "PTA_RO6" dans le dos. Le curseur peut se déplacer dans les cases à gauche de l'écran. La case 'valeurs' permet de visualiser un certain nombre de grandeurs utiles. La case 'V24=f(V13)' permet d'afficher la courbe de V24 en fonction de V13 lors des mesures du PTA. 'res' permet d'afficher la résistivité en fonction de la température et 'pta' permet d'afficher le PTA en fonction de la température. 'etat' affiche certains paramètres indiquant ce que le programme est en train de faire. Enfin 'quitter' passe à la série de mesures suivante (ou quitte si on est à la dernière série).

On peut changer de fenêtre soit en bougeant le curseur et en validant son choix (avec la touche espace) lorsque l'on est sur la case souhaitée ou en saisissant la première lettre de chaque case (attention, "v" est différent de "V").

Les touches :

- '8' : fait monter le curseur d'une case.
- '2' : fait descendre le curseur d'une case.
- ' ' : rend active la fenêtre sur laquelle se trouve le curseur.
- 'v' : rend active la fenêtre "valeur".
- 'V' : rend active la fenêtre "V24=f(V13)".
- 'r' : rend active la fenêtre "res".
- 'p' : rend active la fenêtre "pta".
- 'e' : rend active la fenêtre "etat".
- 'q' : quitte (ou passe a la série suivante).
- '0' (zéro) : appuyer sur "0" lorsque la fenêtre active est "res" (ou "pta") stoppe les mesures de résistivité (ou de PTA).
- '1' : appuyer sur "1" lorsque la fenêtre active est "res" (ou "pta") reprend les mesures de résistivité (ou de PTA).
- '-' : dézoom lorsqu'on est sur une fenêtre présentant un graphique.

'+' : zoom lorsqu'on est sur une fenêtre présentant un graphique.

'=' : remet le zoom dans l'état initial.

'z' : fait un zoom automatique (affiche toutes les valeurs).

Toutes les fonctions de zoom sont à utiliser avec précaution (car pas tout à fait au point)...

4 Liste de composés quasicristallins

Cette bibliographie n'est pas exhaustive. Elle a été réalisée lors de mon DEA dans le but de choisir quel alliage étudier.

Corps	Auteur (1 ^{er})	Revue	Année	Sujet
$\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$	Tsai	PRB 49	1994	Structure
$\text{Al}_{53}\text{Si}_{27}\text{Mo}_{20}$				
AlCuFe	Sahnoune	PRB 46	1992	Conductivité électrique
$\text{Al}_{82}\text{Fe}_{18}$	Yousuf	PRB 41	1990	Variation de résistivité avec la pression
AlCuLi	Wagner	PRB 38	1988	Transport thermique
AlCuMg				
AlPdRe	Prejan	PRB 61	2000	Résistivité à basse température
AlPdRe	Rodmar	PRB 61	2000	Résistivité pour $T=0.1$ à 40 K
RMgZn	Fisher	PRB 59	1999	Avec $R=Y, Y_{1-x}\text{Gd}_x, Y_{1-x}\text{Tb}_x, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ et Er , magnétisme et résistivité à très basses températures
AlPdRe	Ahlgren	PRB 55	1997	Résistivité à $T=0$ K
AlPdRe	Guo	PRB 52	1995	Transition structurale vers 700 °C
AlCuCr	Banerjee	PRB 52	1995	Résistivité
$\text{Al}_3\text{Mn}, \text{Al}_{13}\text{Fe}_4,$	Volkov	PRB 52	1995	Approximants, résistivité anisotrope
$\text{Al}_{13}\text{Co}_4$				
AlMgZn	Tsunehiro	PRB 52	1995	Résistivité, chaleur spécifique, effet Hall
AlCuFe	Ahlgren	PRB 51	1995	Magnétorésistance T de 0 à 80 K
AlCuRu	Shastri	PRB 50	1994	Structure et propriétés électriques
AlCuFe				
AlCuRu	Tamura	PRB 50	1994	Conductivité T de 0 à 300 K

CdCa	Guo	PRB 62	2000	Paramètres de maille
CdYb				
AlMn				
AlMn	Feng Liu	PRB 49	1994	Magnétisme
AlMn	Herlach	PRB 46	1992	Basse température, étude de la croissance
AlMn	Sikka	PRB 47	1994	Structure
MgZn				
AlMn	Machado	PRB 38	1988	Résistivité à 0 K
AlCuFe	Biggs	PRB 43	1991	Pouvoir thermoélectrique
Al ₆₂ Si ₃ Cu ₂₀ Co ₁₅	Lin Shun-Yuan	PRB 41	1990	Pouvoir thermoélectrique T de 80 à 400 K
Al ₇₃ Pd ₁₅ Ru ₁₂	Tamura	CM 11 n°50	1999	Résistivité en fonction de température
AlFeCe	Lin	CM 11 n°41	1998	État liquide
Al ₆₀ Mn ₄₀	Maret	CM 6 N°30	1994	Étude de structure à l'état liquide
Al ₇₁ Pd ₁₉ Mn ₁₀				
AlFe	Cabrera Trujillo	CM 5 n°33A	1993	Structure électronique
Al ₈₆ V ₁₄	Liu	CM 4 N°32	1992	Structure lors de changement de phase
Ti ₅₆ Ni _{28-x} Fe _x Si ₁₆	Bahadur	CM 3 N°23	1991	Résistivité jusqu'aux assez hautes températures
AlCuRu	Mizutani	CM 2 n°28	1990	Chaleur spécifique, résistivité pour T=4 à 300 K et refonte
MgAlAg	Mizutani	CM 2 n°28	1990	Résistivité et Hall en fonction de température
MgAlCu				
MgZnGa				
AlMn	Lalla	CM 1 n°41	1989	Résistivité pour T de 300 à 700 K
Composés binaires	Guo	Nature 408	2000	Quasicristaux binaires stables
ZrPd	Murty	Applied Physics Letters	2000	Nanograins pendant la cristallisation
ZrPt	Saida	Applied Physics Letters	2000	Généralités
AlCo	Emeric	Microelec. Eng. 50	2000	Caractéristiques dans des films minces
AlMn	Popescu	Thin Solid Film		Croissance des films minces
AlMo	Monagheddu	Nnostructured Materials 11	1999	Structure à différentes températures
TiFe	Abramovici	European Physical Journal B	1998	Approximant
AlCo	Chen	Applied Physics Letters	1997	Changement de phase avec T de 550 à 600 K
TaTe	Uchida	Japanese Journal of Applied Physics	1997	Généralités

CdCu	Kreiner	Journal of Alloys and Compounds 259	1997	Généralités
AlNi	Pohla	Acta Materiala 45	1997	Structure
MnGa	Wu	Metallurgical and Materials Transactions a Physical Metallurgy and Material Science	1997	Structure
AlMg	Donnadieu	Zeitschrift für Metallkunde 88	1997	Structure
AlPd	Li	Phylosophical Magazine 74	1996	Généralités
Fe _{50+x} Nb _{50-x}	Dunlop	Journal of Applied Physics	1994	Généralités
AlFe	Kim	Journal of Material Science 29	1994	Structure
MnBi	Reyes-Gasga	Thin Solid Films 196	1991	Film mince
AlPd AlPt	Wang	Journal of Less Common Metals 163	1990	Structure
NiCr	Beeli	Journale de Physique 51	1990	Structure
TiMn	Gibbons	Phylosophical Magazine 59	1989	Structure
AlRu	Anlage	PRB 38	1988	Propriétés électroniques pour T de 0 à 300 K
AlTi, TiFe, AlMn, TiMn, TiNi	Yavari	Journal of Materials Science 23	1988	Structure
AlIr, AlPd, AlPt	Ma	Scripta Metallurgica 22	1988	Structure
AlMn, AlV	Knowles	Journal of Microscopy 146	1987	Structure
PbBi	Sekhar	Scripta Metallurgica 21	1987	Structure
AlMnCr	Schenk	Journal of Alloys and Compounds 281	1998	Diagramme de phase à l'équilibre solide-liquide
AlMnPd	Klein	thèse	1997	Étude de structure en phase liquide
AlPdMnRe	Pope	PRB 63	2001	Pouvoir thermoélectrique
AlPdRe, AlCuFe, TiZrNi	Zavaliche	Physica Status Solidi B 218	2000	Pouvoir thermoélectrique pour T de 10 à 300 K
AlNiCo	Shuyuan	PRB 77	1996	Pouvoir thermoélectrique pour T de 300 à 800 K

AlNiCo	Naugle	Journal of Non-crystalline solids	1996	Pouvoir thermoélectrique pour T de 4.2 à 300 K
généralités	Dubois	Mat. Res. Soc., Symp. Proc. Vol. 533	1998	Généralités
généralités	Dubois	Les quasicristaux, matière à paradoxes, livre/Christian Janot	1998	Généralités
généralités	Perrot	Thèse dirigée par Dubois J.M.	1997	Transport thermique
Ti-Fe, Al-Cu-Fe (-Cr), Al-Cu-Co (-Si), Al-Pd-Mn	Chuang	Thèse dirigée par Dubois J.M.	1991	Structure, formation

Avec :

PRB : Physical Review B

CM : Condens Matter

5 Résistivité de Bi-Mn et Bi-Ni

Ces résultats sont issus d'un travail réalisé en collaboration avec Moussa Mayoufi. Le but est de comparer l'évolution de la résistivité électrique d'un corps (le bismuth) en lui ajoutant un élément plus résistif (le manganèse) ou un élément meilleur conducteur (le nickel). Je ne présente ici que les courbes de résistivité en fonction de la température. Une publication dans laquelle on comparera ces résultats à une simulation numérique est en cours de rédaction. Il faut tout de même signaler que ces expériences représentent la limite de l'utilisation des cellules classiques en quartz. Il est impossible d'ajouter plus de nickel, en raison de son haut point de fusion (en effet plus l'alliage bismuth-nickel est riche en nickel, plus haut est son point de fusion). De même, il est impossible d'ajouter plus de 40% de manganèse : cette fois en raison de l'activité chimique très forte du manganèse.

Composition	A_0	$A_1 \times 10^3$	$A_2 \times 10^6$	Coefficient de corrélation	Gamme de température (°C)
Bi ₅₀ Mn ₅₀	217.219	-53.15	44.39	0.99952	1060-1180
Bi ₅₅ Mn ₄₅	213.223	-55.78	46.08	0.99952	920-1170
Bi ₆₀ Mn ₄₀	185.867	-34.10	41.94	0.99994	800-1090
Bi ₇₀ Mn ₃₀	153.946	1.92	28.88	0.99992	550-1060
Bi ₈₀ Mn ₂₀	131.107	43.54	2.74	0.99987	400-1070
Bi ₉₀ Mn ₁₀	122.981	42.90	6.35	0.99990	360-1060
Bi	120.759	29.97	21.31	0.99946	460-1150
Bi ₉₀ Ni ₁₀	128.053	16.40	18.29	0.99953	490-1160
Bi ₈₀ Ni ₂₀	145.404	-18.52	31.82	0.99967	660-1170
Bi ₇₀ Ni ₃₀	172.728	-69.70	51.44	0.99972	870-1170
Bi ₆₀ Ni ₄₀	183.656	-89.93	56.70	0.99954	1080-1170

Tableau 9 : coefficients des polynômes ajustés sur la résistivité électrique de différents alliages Bi-Ni et Bi-Mn liquides, avec $\rho = A_0 + A_1 T_c + A_2 T_c^2$ (ρ en $\mu\Omega.cm$)

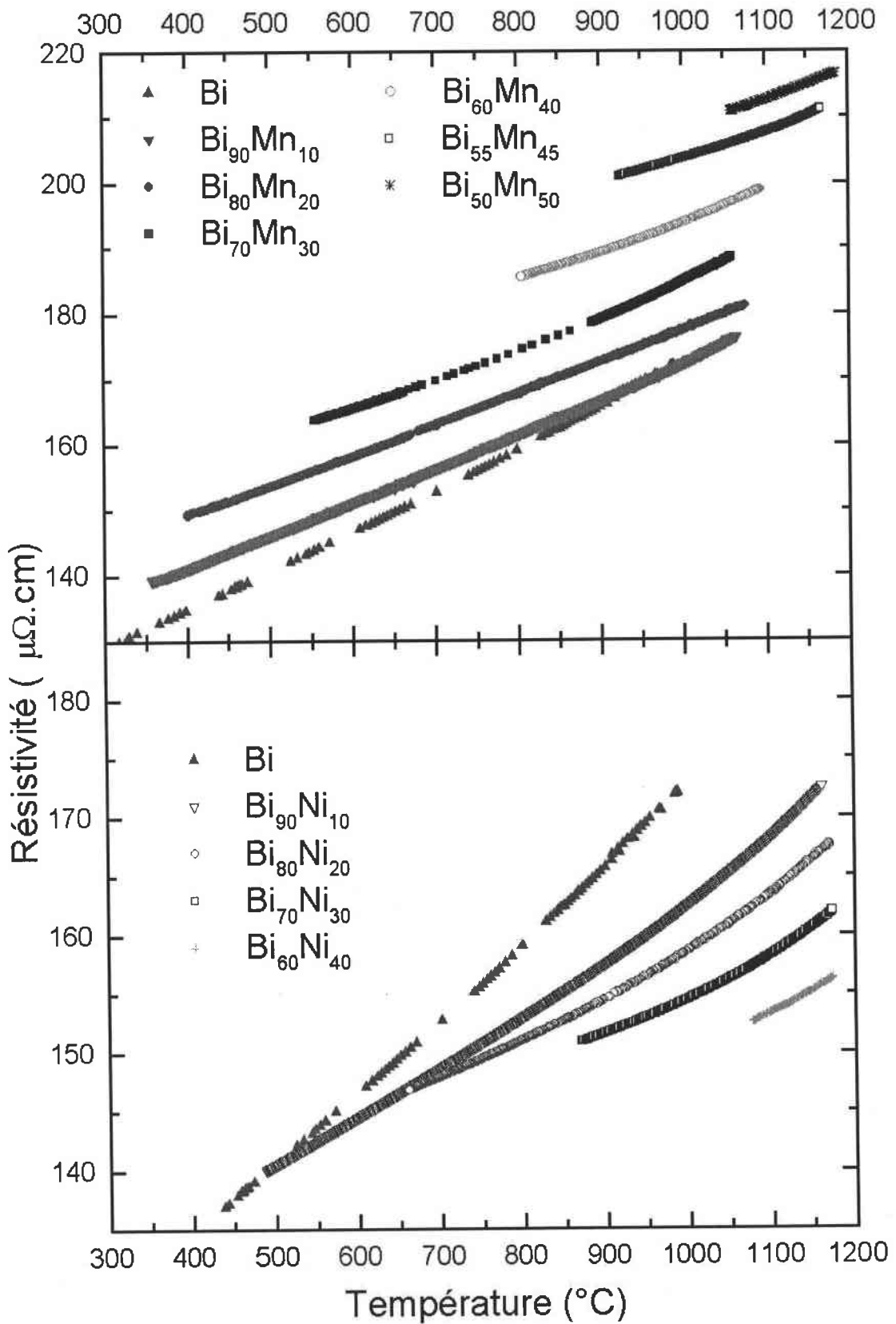


Figure 55 : résistivité de différents alliages de Bi-Mn et Bi-Ni en fonction de la température