

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار- عنابة

Faculté des Sciences  
Département de Physique

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
Doctorat en Sciences

**Étude des propriétés de transport électroniques  
des matériaux métalliques et amorphes**

Option: Matière et Rayonnement

Par

**ABADLIA LAKHDAR**

Devant le jury

Directeurs de thèse:	Moussa MAYOUFI	Prof. Université d'Annaba
	Jean-Georges GASSER	Prof. Université Lorraine Metz-France
Président:	Moussa ZAHZOUH	Prof. Université d'Annaba
Examineurs:	Mokhtar GHERS	Prof. Université d'Annaba
	El jamai BELBACHA	Prof. Université de Batna
	Aissa BELGACEM-BOUZIDA	Prof. Université de Batna

Année 2015/2016

# Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une bourse Franco-Algérienne (BAF) de 18 mois au laboratoire de Physique des Milieux Denses à l'Université Paul Verlaine – Metz, dirigé par le professeur **J-G. Gasser**. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son équipe et pour m'avoir guidé dans mes recherches expérimentales. Il a su me guider habilement dans un sujet riche tout en m'accordant sa confiance. Ses conseils avisés, la pertinence de ses analyses et son approche de questions scientifiques sont pour moi un exemple.

Je tiens à remercier également mon encadreur le professeur **MAYOUFI Moussa** pour avoir accepté de diriger cette thèse, et dont l'aide précieuse m'a été indispensable sur le plan scientifique et humain. Je lui présente également ma plus sincère gratitude pour la confiance et la sympathie qu'il m'a témoignées au cours de ces années de travail.

Je tiens à remercier particulièrement monsieur **ZAHZOUH Moussa** professeur à l'UBM Annaba, en qualité de président et pour avoir accepté de rapporter, de présider le jury et de m'avoir prodigué de nombreux conseils.

Je tiens à remercier messieurs **BELGACEM Bouzida-Aissa** et **BELBACHA El Jamai** professeurs à l'UHL Batna, en qualité de membres de jury pour avoir accepté de rapporter ce travail.

J'associe à mes remerciements monsieur **GHERS Mokhtar**, Professeur à l'UBM Annaba, pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je voudrais remercier tout particulièrement **madame F. Gasser** qui a écrit le programme Labview permettant le pilotage convivial et l'acquisition automatisée des données de mesure simultanée de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu sans lequel il aurait été impossible d'effectuer le grand nombre de mesures figurant dans ma thèse.

J'exprime tous mes remerciements à Monsieur Dr **Khalouk Karim** pour l'aide dont il m'a fait bénéficier et pour ses conseils et ses discussions surtout au début de ce travail.

J'adresse mes salutations et mes remerciements à la technicienne de laboratoire **C. Perrin** pour son aide.

J'adresse mes sincères remerciements à mon frère **ABADLIA Mohamed Tahar, Recteur** de l'université de Blida 1 pour son aide et ses conseils.

Enfin, Mes plus grands remerciements vont naturellement aussi à ma femme, mes filles et mes parents, qui m'ont toujours soutenu et encouragé en toutes circonstances.

# Sommaire

Introduction générale .....	12
Références bibliographiques .....	15

## ***Chapitre I : Aspects théoriques***

<b><i>Etude théorique des propriétés de transport électronique des métaux</i></b> .....	18
I.1 Introduction .....	18
I.2 Le transport électronique dans les solides.....	18
I.2.1 Théorie électronique quantique (Théorie de Sommerfeld).....	18
I.2.1.1 Le gaz d'électrons libres de Fermi à 3 dimensions.....	19
I.2.1.2 Etat quantique et niveaux d'énergie d'un électron.....	19
I.2.1.3 Densité d'états, énergie totale.....	20
I.2.1.4 Distribution de Fermi-Dirac.....	22
I.2.1.5 Variation du potentiel chimique en fonction de la température .....	23
I.3 L'effet thermoélectrique .....	24
I.3.1 L'effet Peltier.....	25
I.3.2 L'effet Thomson.....	27
I.3.3 L'effet Seebeck.....	28
I.4 Résistivité électrique.....	31
I.4.1 Equation de Boltzmann.....	31
I.4.2 Conductivité électrique.....	32
I.4.3 Temps de relaxation.....	32
I.4.4 Elément de matrice du potentiel diffusant.....	33
Références bibliographiques .....	35

## ***Chapitre II :***

### **Principe et techniques expérimentales de mesure de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu des solides**

II.1 Introduction.....	37
II.2 Principe de mesure de la résistivité électrique.....	37
II.2.1 Protocole de mesure la résistivité électrique.....	38

II.3 Principe de mesure du pouvoir thermoélectrique.....	40
II.3.1 Méthode des petites variations de températures $\Delta T$ (Méthode différentielle).....	40
II.3.2 Protocole de mesure le pouvoir thermoélectrique .....	43
II.3.3 Méthode des grandes $\Delta T$ (méthode intégrale) .....	43
II.4 Schéma synoptique de description du dispositif expérimental pour la détermination simultanée de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu ( <i>PTA</i> ).....	44
II.5 Description du dispositif de mesure.....	45
II.6 Programme Labview et mesures simultanées.....	48
II.7 Régulation de la température et du four.....	52
II.8 Profil du four horizontal.....	52
II.9 Système de vide-pression et puissance électrique .....	54
Références bibliographiques .....	56

### **Chapitre III : Partie 1**

#### **Étude par le transport électronique (résistivité, pouvoir thermoélectrique absolu et conductivité thermique) des corps purs**

III.1.1 Introduction.....	58
III.1.2 Echelles de thermoélectricité.....	58
III.1.2.1 Échelle absolue de thermoélectricité.....	58
III.1.2.2 Notre pouvoir thermoélectrique de référence .....	64
III.1.3 Pouvoir thermoélectrique des métaux étudiés (Cu, Pt, W, Ni).....	68
III.1.3.1 La puretés des métaux utilisés .....	68
III.1.3.2 Pouvoir thermoélectrique du cuivre .....	68
III.1.3.3 Pouvoir thermoélectrique du platine.....	71
III.1.3.4 Pouvoir thermoélectrique du tungstène.....	73
III.1.3.5 Pouvoir thermoélectrique du nickel.....	73
III.1.4 Résistivité électrique.....	75
III.1.4.1 Résistivité électrique, aux températures ambiantes, des métaux étudiés (Cu, Pt, Ni).....	75
III.1.4.2 Résistivité électrique du cuivre.....	78
III.1.4.3 Résistivité électrique du platine .....	78
III.1.4.4 Résistivité électrique du nickel.....	79
III.1.5 Conductivité thermique (Pt, Cu, Ni).....	82

III.1.5.1 Conductivité thermique du platine .....	82
III.1.5.2 Conductivité thermique du cuivre .....	83
III.1.5.3 Conductivité thermique du nickel .....	83
Références bibliographiques .....	87

## **Chapitre III : Partie 2**

### **Étude des changements structuraux dans l'alliage amorphe Fe<sub>86</sub>Cr<sub>6</sub>P<sub>6</sub>C<sub>2</sub>**

III.2.1 Introduction.....	90
III.2.2 Préparation et dimensions des rubans.....	90
III.2.3 Techniques de recherche du caractère amorphe dans l'alliage Fe <sub>86</sub> Cr <sub>6</sub> P <sub>6</sub> C <sub>2</sub> .....	91
III.2.3.1 Analyse par MEB.....	91
III.2.3.2 Analyse spectrale par des rayons X.....	91
III.2.3.3 Mesure de résistivité .....	93
III.2.4 Etude d'existence de phases par le transport électronique (résistivité et <i>PTA</i> ).....	93
III.2.4.1 Mesure isochrone (non isotherme).....	93
III.2.4.2 Changement de température à faibles taux de chauffage (vitesse 0.5°C/min)..	94
III.2.4.3 Changements des températures à vitesse moyenne (5 °C/min).....	98
III.2.4.4 Effet de la vitesse de chauffage.....	98
III.2.4.5 Changement de phase à température constante.....	100
III.2.4.6 Hystérésis à basse température.....	100
III.2.5 Régime isotherme et isochrone.....	103
III.2.5.1 Protocole expérimental de réalisation des isothermes.....	103
III.2.5.2 Energie d'activation et, calcul.....	104
Références bibliographiques .....	109
<b>Conclusion</b> .....	111

## **Listes des figures**

### **Chapitre I**

<b>Figure 1.1:</b> Configuration de l'énergie cinétique des électrons dans un puits de potentiel $U$ ...	19
<b>Figure 1.2:</b> Densité des états électroniques d'une particule en fonction de l'énergie $E$ pour un gaz tridimensionnel à $T=0$ .....	21

<b>Figure I.3:</b> Distribution de Fermi-Dirac en fonction de $\mu$ ( $T$ ) à différentes températures.....	22
<b>Figure I.4:</b> Effet Peltier, potentiel de jonction [3].....	25
<b>Figure I.5:</b> L'effet Peltier: (a) dégagement de chaleur, (b) absorption de chaleur, selon le sens du courant.....	26
<b>Figure I.6:</b> Mise en évidence de l'effet Peltier [4].....	27
<b>Figure I.7:</b> Représentation de l'effet Thomson [3].....	28
<b>Figure I.8:</b> Représentation schématique de l'effet Seebeck [3].....	29
<b>Figure I.9:</b> Résistivité électrique en fonction de la température dans le cas du cuivre et trois alliages dont un a été déformé. Les contributions des vibrations thermiques, des impuretés et de la déformation à la résistivité sont indiquées à $-100^{\circ}\text{C}$ [14].....	34

## **Chapitre II**

<b>Figure II.1:</b> Circuit électrique de mesure de la résistivité.....	37
<b>Figure II.2:</b> Face postérieure de multimètre Keithley 2001.....	39
<b>Figure II.3:</b> Schéma de branchement des fils avec dans la carte de connexion.....	40
<b>Figure II.4:</b> Schéma de mesure du pouvoir thermoélectrique.....	41
<b>Figure II.5:</b> Pouvoir thermoélectrique du Chromel et Chromel/Alumel en fonction de la température .....	42
<b>Figure II.6:</b> Illustration de la méthode des grands $\Delta T$ (méthode intégrale du <i>PTA</i> ).....	44
<b>Figure II.7:</b> Schéma synoptique de description du dispositif expérimental.....	45
<b>Figure II.8(a):</b> Dispositif de mesure.....	47
<b>Figure II.8(b):</b> Fixation de l'échantillon: vue de face coupe longitudinale présentant l'ensemble de l'échantillon.....	47
<b>Figure II.8(c):</b> Fixation de l'échantillon vue de droite ou de gauche.....	47
<b>Figure II.8(d):</b> Passage étanche des fils de connexion à travers la perle mufti-trous en alumine.....	47
<b>Figure III.9:</b> Programme LabView: face avant ( <i>onglet configuration</i> ).....	49
<b>Figure II.10:</b> Programme LabView, face avant ( <i>onglet résistivité</i> ): (a) Evolution en fonction de la température, (b): Evolution en fonction de temps.....	50
<b>Figure II.11:</b> Programme LabView, face avant ( <i>onglet PTA</i> ), (a) Echelle de gauche: Températures, différence de température (courbe en points jaunes), (b) Echelle de droite : <i>PTA</i> en fonction de la température.....	51
<b>Figure II.12:</b> Programme LabView, face avant ( <i>onglet Pouvoir thermoélectrique</i> ): pente $p$ .....	51
<b>Figure II.13(a):</b> Profil thermique naturel du four horizontal à la température $100^{\circ}\text{C}$ .....	53

<b>Figure II.13(b):</b> Profil thermique naturel du four horizontal à la température 400 °C.....	53
<b>Figure II.14(a):</b> Photo du montage expérimental présentant la partie de système vide pression, alimentation électrique et four.....	54
<b>Figure II.14(b):</b> La suite de photo du montage expérimental présentant l'appareillage du dispositif de mesure.....	55

### **Chapitre III : Partie 1**

<b>Figure III.1.1:</b> Pouvoir thermoélectrique absolu des trois métaux de références en fonction de la température: (••) Cusack [1], (—) Roberts [2-4], (xxx) Christian [6].....	61
<b>Figure III.1.2:</b> Pouvoir thermoélectrique absolu du platine: (O) Roberts [3], (●) Roberts [4]. (x) Tungstène obtenu à partir d'un thermocouple W/Pt et du $S_{Pt}(T)$ Roberts [4], (+) Tungstène à partir des mesures de $h_w$ débutant de 900K Roberts [4], (---) Cusack [1], (—) Rundnitskii [7].....	61
<b>Figure III.1.3:</b> Pouvoir thermoélectrique absolu $S$ du platine pur en fonction de la température. Courbe extraite de Kuhn [11].....	63
<b>Figure III.1.4:</b> Le pouvoir thermoélectrique absolu du platine pur entre 1.35K- 90K. Courbe extraite de Lee et al [12].....	63
<b>Figure III.1.5:</b> Le pouvoir thermoélectrique absolu du platine pur entre 2.5K- 15K. Courbe extraite de Lee et al [12].....	64
<b>Figure III.1.6:</b> Pouvoir thermoélectrique absolu du platine pur comparé à notre formule d'interpolation, sur la plage 0 K-273K (Echelle de droite) et leur différence (Echelle de gauche).....	67
<b>Figure III.1.7:</b> Pouvoir thermoélectrique du platine pur dans la plage 273K-1800K et notre formule d'interpolation.....	67
<b>Figure III.1.8:</b> Comparaison de la différence entre le pouvoir thermoélectrique expérimental et interpolé. (○) notre interpolation résiduelle sur la plage 273K-1800K, (■) interpolation résiduelle de Burkov [8] sur la plage 273K-1500K.....	68
<b>Figure III.1.9:</b> Comparaison de nos mesures du pouvoir thermoélectrique absolu du cuivre pur en fonction de la température avec celles de Cusack [1], Roberts [3] et Burkov [8].....	70
<b>Figure III.1.10:</b> Cuivre: La différence du Pouvoir thermoélectrique entre nos mesures et celles de Cusack [1] (◇), Roberts [3] (○), Burkov [8] (▲).....	70

<b>Figure III.1.11:</b> Pouvoir thermoélectrique absolu du cuivre pur en fonction de la température. Nos mesures (○) comparées avec celles de Roberts [3] (■).....	71
<b>Figure III.1.12:</b> Pouvoir thermoélectrique du platine pur en fonction de la température. Ce travail (○) comparées avec celles de Roberts [4] (■).....	72
<b>Figure III.1.13:</b> Valeurs expérimentales du platine de Roberts [4] (■) et nos valeurs interpolées en fonction de la température (○).....	72
<b>Figure III.1.14:</b> Différence entre les valeurs expérimentales en fonction de la température du platine de Roberts [4] et les valeurs interpolées de ce travail.....	73
<b>Figure III.1.15:</b> Pouvoir thermoélectrique du tungstène pur en fonction de la température: (▲) mesures de Roberts [4], (◇) mesures de Cusack [1], (●) ce travail .....	74
<b>Figure III.1.16:</b> Comparaison de nos mesures du pouvoir thermoélectrique du tungstène pur à celle de Cusack [1] et Roberts [4].....	74
<b>Figure III.1.17:</b> Pouvoir thermoélectrique du nickel pur en fonction de la température: (△) mesures de Burkov [8], (□) mesures de Ponnambalam [13], (—■—) mesures de Vedernikov [16], (◆) mesures de IPM SRX [15], (○) ce travail.....	75
<b>Figure III.1.18(a):</b> Résistivité électrique du cuivre pur à température régulée aux alentours de 21.97-31.29 °C.....	77
<b>Figure III.1.18(b):</b> Résistivité électrique du platine à température régulée aux alentours de 17.086-31.466 °C.....	77
<b>Figure III.1.18(c):</b> Résistivité électrique du nickel à température régulée aux alentours de 22.22-34.79 °C.....	78
<b>Figure III.1.19:</b> Résistivité électrique du cuivre pur on fonction de la température. (□) mesures de CRC Handbook [18], (×) mesures de Schuster et al [19], (○) ce travail.....	80
<b>Figure III.1.20:</b> Différence des interpolations de la résistivité électrique du cuivre pur en fonction de la température. (△) ce travail- Schuster et al [19], (○) ce travail-CRC Handbook [18].....	80
<b>Figure III.1.21:</b> Résistivité électrique du platine pur, en fonction de la température. (△) mesures de Burkov [8], (■) mesures de Powell [21], (◆) mesures de Martin [22], (—□—) mesures de Wilthan [23], (○) ce travail.....	81
<b>Figure III.1.22:</b> Résistivité électrique du nickel pur en fonction de la température. Ce travail (○) comparées par celles de Burkov [8] (▲), Ponnambalam [13] (□), Cezairliyan [24] (■), Laubitz [14] (◆) .....	81

<b>Figure III.1.23:</b> Conductivité thermique avec et sans <i>PTA</i> (Echelle de gauche), et leur différence (Echelle de droite).....	82
<b>Figure III.1.24:</b> Conductivité thermique du platine pur en fonction de la température. Ce travail (○) comparés à ceux de <i>CRC Handbook</i> [18] (▲), de <i>Flynn Hagan</i> [27] (◇) et de <i>Powell-Tye</i> [21] (□).....	84
<b>Figure III.1.25:</b> Différence de conductivité thermique du platine entre les valeurs de <i>Powell-Tye</i> [21] et le calcul interpolé de ce travail.....	84
<b>Figure III.1.26:</b> Conductivité thermique du cuivre en fonction de la température. Ce travail (●) comparé aux résultats de <i>CRC Handbook</i> [18] (▲) et ceux de <i>Powell-Tye</i> [21] (■).....	85
<b>Figure III.1.27:</b> Différence de conductivité thermique du cuivre entre <i>Powell-Tye</i> [21] et ce travail .....	85
<b>Figure III.1.28:</b> Conductivité thermique du nickel en fonction de la température. Ce travail (○) comparé aux résultats de <i>CRC Handbook</i> [18] (▲) et ceux de <i>Powell-Tye-Hickman</i> [28] (—■—).....	86

### **Chapitre III: Partie 2**

<b>Figure III.2.1:</b> Images MEB à différents agrandissement du ruban amorphe ( $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$ ) a): Face mate (coté roue), b): Face brillante (coté libre).....	92
<b>Figure III.2.2:</b> Spectre de diffraction des rayons X du ruban amorphe brut $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$ . a): Face mate, b): Face brillante.....	93
<b>Figure III.2.3:</b> Mesures simultanées de la résistivité électrique normalisée (échelle de droite) et du pouvoir thermoélectrique (échelle de gauche) de l'alliage $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$ en fonction de la température à la vitesse de chauffage $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	95
<b>Figure III.2.4:</b> Mesures de la résistivité électrique normalisée (échelle de droite) et DSC (échelle de gauche) de l'alliage $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$ en fonction de la température à la vitesse de chauffage $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	97
<b>Figure III.2.5:</b> Mesures de pouvoir thermoélectrique en fonction de la température à la vitesse de chauffage $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	97
<b>Figure III.2.6:</b> Résistivité relative et DSC de l'alliage $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$ à la vitesse de chauffage $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ entre $[150-700\text{ }^\circ\text{C}]$ .....	99

<b>Figure III.2.7:</b> Résistivité électrique relative de l'alliage $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$ en fonction de la température à la vitesse de chauffage 0.5, 3 et 5 °C/min.....	99
<b>Figure III.2.8:</b> Résistivité électrique en fonction du temps à température constante (■) (échelle de droite). La stabilité de la température est mesurée à 435 °C (○), échelle de gauche).....	100
<b>Figure III.2.9(a):</b> Effet du cycle sur le décalage de la résistivité électrique correspondant à la plage de température 30-400 °C. (1): sans cycle, (2): avec cycle.....	102
<b>Figure III.2.9(b):</b> Zoom sur la plage de la figure III.2.9(a) montrant le décalage des transitions. (1): sans cycle, (2): avec cycle.....	102
<b>Figure III.2.9(c):</b> Evolution de la résistivité électrique en fonction du cycle dans le domaine de température de relaxation [25 à 400 °C].....	103
<b>Figure III.2.10</b> Résistivité normalisée et fraction du volume cristallisé ( $\alpha$ ) de l'alliage $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$ en fonction du temps de maintien: 1 <sup>ère</sup> transition (414, 422 et 430 °C)...	106
<b>Figure III.2.11</b> Résistivité normalisée et fraction du volume cristallisé ( $\alpha$ ) de l'alliage $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$ en fonction du temps de maintien: 2 <sup>ème</sup> transition (457, 465 et 473 °C)..	106
<b>Figure III.2.12</b> Résistivité normalisée et fraction du volume cristallisé ( $\alpha$ ) de l'alliage $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$ en fonction du temps de maintien: 4 <sup>ème</sup> transition (550, 560 et 565 °C)...	107
<b>Figure III.2.13:</b> Dépendance de $\ln(t_{0,5})$ en fonction de $1000/T$ pour trois transitions et détermination de l'énergie d'activation $E_a$ (a): 1 <sup>ère</sup> transition, (b): 2 <sup>ème</sup> transition), (c): 4 <sup>ème</sup> transition.....	108

## Listes des tableaux

### Chapitre II:

<b>Tableau II.1:</b> Polynômes du pouvoir thermoélectrique de $S_{Cr}(T)$ et $S_{Al/Cr}(T)$ en fonction de la température, $T$ exprimée en °C.....	42
--	----

### Chapitre III: Partie I

<b>Tableau III.1.1:</b> Les valeurs expérimentales du pouvoir thermoélectrique absolu de Cusak [1].....	59
<b>Tableau III.1.2:</b> Pouvoir thermoélectrique du platine et du tungstène de Roberts [4].....	60
<b>Tableau III.1.3:</b> Pouvoir thermoélectrique du platine de Moore et al (1973) [5].....	60
<b>Tableau III.1.4:</b> Les valeurs du PTA ont été reprises à partir des figures 2 et 4 de la publication	

Lee et al [12].....	63
<b>Tableau III.1.5:</b> Correction du <i>PTA</i> du platine de Moore et al [5] à partir de la différence entre des données de Roberts [2] et Christian et al [6] du plomb.....	65
<b>Tableau III.1.6:</b> Nouvelle échelle corrigée du pouvoir thermoélectrique de platine pur entre 0- 1800 K.....	66
<b>Tableau III.1.7:</b> Nos mesures expérimentales du <i>PTA</i> du cuivre pur comparées à celles de Cusack [1], Roberts [3] et Burkov [8].....	69
<b>Tableau III.1.8:</b> Nos mesures de la résistivité aux températures ambiantes. cuivre, platine et nickel.....	76

### ***Chapitre III: Partie 2***

<b>Tableau III.2.1:</b> Récapitule des températures du début de transition $T_{xi}$ par deux techniques (RE et DSC) et les énergies d'activations $E_a$ obtenues à partir de la résistivité électrique.....	105
---	-----

# Introduction générale

### Introduction générale

Les propriétés de transport électronique sont des moyens importants appropriés à l'étude et la caractérisation des matériaux et trouvent une large application au niveau industriel. Elles sont directement liées à la structure atomique, au réseau cristallographique, à la taille et à la croissance des grains, à la texture, aux défauts, à la diffusion, à la formation de phases intermétalliques, à la nucléation, à la précipitation, à l'agrégation, à la dislocations, et aux lacunes ...etc.

La modification de la «structure» conduira à une modification des propriétés de transport électronique. Par conséquent, le transport électronique peut être utilisé pour caractériser les changements dans le solide, en particulier les transformations de phase et de leurs cinétiques. De ce fait, la formation de nouvelles phases, la modification locale de la composition ou la présence d'impuretés entraînent une modification de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu qui deviennent des sondes très sensibles pour caractériser un matériau et ses changements de phase.

À température ambiante, la résistivité des semi-conducteurs communs est d'environ  $10^3-10^9 \mu\Omega.cm$  tandis que celle des alliages métalliques est comprise entre  $1$  et  $200 \mu\Omega.cm$  [1].

Le pouvoir thermoélectrique des métaux est généralement compris entre  $-40 \mu V/K$  et  $+30 \mu V/K$  [2], celui des semi-conducteurs (par exemple le silicium à température ambiante [3]) s'échelonne entre  $-1500$  et  $+1600 \mu V/K$ .

Les techniques de mesure des coefficients de transport électronique et les équipements de mesures les plus employés sont largement décrits dans [Handbook Rowe of Thermoelectrics](#) [4]. Ces équipements sont en général suffisamment précis pour mesurer le pouvoir thermoélectrique élevé des semi-conducteurs, mais ne parviennent pas à mesurer avec suffisamment de précision les faibles résistivités et les faibles pouvoir thermoélectriques des métaux et alliages métalliques. Certains chercheurs ont développé des dispositifs de laboratoire pour étudier des alliages métalliques. Ces dispositifs fonctionnent à des températures cryogéniques [5-9], à température modérée [10-13] ou à des températures élevées) [14-19]. Très peu d'auteurs ont travaillé à des températures plus élevées à l'exception de [Vedernikov](#) [20].

La plupart des dispositifs expérimentaux industriels [5-9] ont été cités dans les articles concernant les semi-conducteurs. Une discussion très intéressante au sujet de la non-linéarité des effets de potentiels de contact sur les mesures du pouvoir thermoélectrique ont été publiée par [Werheit et al](#) [21]. Lorsque ces effets apparaissent, les méthodes de mesure du pouvoir

thermoélectrique classique peuvent échouer, chose dont le montage expérimental de ce travail est épargné. Une synthèse intéressante, contenant de nombreuses références, sur les semi-conducteurs, les matériaux thermoélectriques et leur utilisation a été publiée par [Snyder et al \[22\]](#). Dans le même ordre d'idée, la métrologie du pouvoir thermoélectrique à haute température a été enrichi par [Martin et al \[23\]](#). Ainsi deux méthodes classiques de mesures de pouvoir thermoélectrique ont été décrites à savoir : la méthode de la grande différence en température et celle de la petite différence en température.

Contrairement à tous les documents cités précédemment, nous avons utilisé une autre méthode pour mesurer le pouvoir thermoélectrique dont la description a été faite pour la première fois par [Ivory \[24\]](#). Celle-ci a été constamment développée et améliorée dans le laboratoire [\[25-35\]](#) afin de permettre les mesures du pouvoir thermoélectrique, des matériaux conducteurs ou semi-conducteurs, entre la température ambiante et  $1375^{\circ}\text{C}$ . Toutes les mesures, que ce soit de pouvoir thermoélectrique ou de résistivité se font dans le cadre de la norme [ASTM \[36\]](#) dans laquelle le pouvoir thermoélectrique absolu du platine, connu avec précision, constitue l'unique référence. Ce dernier a été mis en équation par [Burkov \[14\]](#) sous forme d'une interpolation empirique recouvrant la plage des températures allant de  $100\text{ K}$  à  $1500\text{ K}$ . Par la suite et dans le cadre de ce travail cette plage a été étendue vers les basses températures  $25\text{ K}$  et vers les hautes températures jusqu'à  $1600\text{ K}$  en la scindant en deux partie afin d'améliorer la précision. Grâce à la recherche bibliographique, cette nouvelle plage a été prolongée vers  $0\text{ K}$  pour les basses températures et  $1800\text{ K}$  pour les hautes températures. L'acquisition des mêmes mesures dans la nouvelle échelle  $0\text{-}1800\text{ K}$  est une question de moyens permettant d'atteindre les extrémités de celle-ci.

Le dispositif de mesure confectionné est aussi performant sinon mieux dans l'acquisition des mesures de résistivité. Il est piloté par un programme LabView original [\[37\]](#) permettant des mesures automatiques et simultanées (ou séparées) du pouvoir thermoélectrique et de la résistivité électrique d'un élément pur ou d'un alliage en fonction de la température et du temps.

Le travail exposé dans cette thèse comporte une introduction générale, trois chapitres et une conclusion générale.

Le premier concerne l'étude des propriétés de transport électronique des métaux du point de vue théorique.

Dans le deuxième traite le dispositif expérimental piloté par un programme LabView pour réaliser des mesures simultanées de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu des matériaux solides sur une large gamme de température.

Le troisième est composé de deux parties réservées aux résultats expérimentaux. La première partie traite les échelles thermoélectriques existantes et la déduction d'une nouvelle échelle de Roberts étendue aux températures plus élevées, d'une part, d'autre part les mesures de résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique des corps purs dans le cadre de cette nouvelle échelle. Et en dernier lieu le calcul, à partir des mesures expérimentales, de la conductivité thermique des certains métaux purs.

La deuxième partie est consacrée aux mesures de résistivité et du pouvoir thermoélectrique relatifs à l'étude des changements structuraux dans l'alliage amorphe  $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$ .

## Bibliographie

- [1] William M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics 94 rd edition, CRC Press (2013).
- [2] Robin E. Bentley. Theory and Practice of Thermoelectric Thermometry (Handbook of temperature.
- [3] T. H. Geballe and W. Hull, Phys. Rev. **98**, 4940 (1955).
- [4] D. M. Rowe : CRC Handbook of Thermoelectrics CRC Press Boca Raton London (1995).
- [5] D. R. Zrudsky, A. B. Showalter, Rev. Sci. Instrum. **44**, 497 (1973).
- [6] O. Boffoué, A. Jaquot, A. Dauscher and B. Lenoir, Rev. Sci. Instrum. **76**, 053907 (2005).
- [7] A. Soni and G. S. Okram, Rev. Sci. Instrum. **79**, 125103 (2008).
- [8] J. Chaussy, A. Guessous and J. Mazuer, Rev. Sci. Instrum. **52**, 1721 (1981).
- [9] L. S. S. Chandra, A. Lakhani, D. Jain, S. Pandya, P. N. Vishwakarma, M. Gangrade and V. Ganesan, Rev. Sci. Instrum. **79**, 103907 (2008).
- [10] V. Ponnambalam, S. Lindsey, N. S. Hickman and T. M. Tritt, Rev. Sci. Instrum. **77**, 073904 (2006).
- [11] J. Ravichandran, J. T. Kardel, M. L. Scullin, J.H. Bahk, H. Heijmerikx, J. E. Bowers and A. Majumdar, Rev. Sci. Instrum. **82**, 015108 (2011).
- [12] P. Biplab, Measurement **45**, 133 (2012).
- [13] A. Guan, H. Wang, H. Jin, W. Chu, Y. Guo and G. Lu, Rev. Sci. Instrum. **84**, 043903 (2013).
- [14] A. T. Burkov, A. Heinrich, P. P. Konstantinov, T. Nakama and K. Yagasaki, Meas. Sci. Technol. **12**, 264 (2001).
- [15] Z. Zhou and C. Uher, Rev. Sci. Instrum. **76**, 023901 (2005).
- [16] L. D. Zoltan, C. Wood, and J. P. Fleurial, Proceedings of the Ninth International Conference on Thermoelectrics, 323 19–20 March (1990).
- [17] C. Byl, D. Berardan and N. Dragoë, Meas. Sci. Technol. **23**, 035603 (2012).
- [18] M. Gunes, M. Parlak and M. Ozenbas, Meas. Sci. Technol. **25**, 055901 (2014).
- [19] S. Iwanaga, E. S. Toberer, A. Lalonde, and G. J. Snyder, Rev. Sci. Instrum. **82**, 063905 (2011).
- [20] M. V. Vedernikov, Adv. Phys. **18**, 337 (1969).
- [21] H. Werheit, U. Kuhlmann, B. Herstell and W. Winkelbauer, Journal of Physics: Conference Series **176**, 012037 (2009).
- [22] G. J. Snyder and E. S. Toberer, Nature Materials. **7**, 105 (2008).

- [23] J. Martin, T. Tritt, and C. Uher, *Journal of Applied Physics*. **108**, 121101 (2010).
- [24] J. E. Ivory, *Rev. Sci. Instrum.* **33**, 992 (1962).
- [25] J. G. Gasser and R. Kleim ; *le journal de Physique Lettres*. **36**, L93 (1975).
- [26] J. G. Gasser. Thèse de Doctorat d'État, Université de Metz, France (1981).
- [27] A. Bath. Thèse de Doctorat d'État, Université de Metz, France (1983).
- [28] F. Sar. Thèse de Doctorat, Université de Metz, France (2007).
- [29] K. Khalouk, Thèse de Doctorat, Université de Metz, France (2009).
- [30] J. G. Gasser. *J. Phys. Condens. Matter*. **20**, 114103 (2008).
- [31] F. Sar and J.G. Gasser. *Intermetallics*. **11**, Issues 11–12, 1369 (2003).
- [32] M. Mayoufi, F. Sar, L. Anno, and J.G. Gasser, *Phys. Chem. Liq.* **46**, 201 (2008).
- [33] J. Vinckel, J. Hugel and J. G. Gasser, *Phil.Mag.* **73**, 231 (1996).
- [34] J. Vinckel, thèse de Doctorat, Université de Metz, France (1994).
- [35] J. G. Gasser, K. Khalouk and F. Gasser. Procédé et appareil de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu d'un échantillon (Process and Equipment for absolute thermoelectric power measurement), patent deposit at the "Institut National de la Protection Industrielle (INPI)" under the reference FR1257261.
- [36] Annual book of American Society for Testing and Materials (ASTM). Section 14: General methods and instrumentation. Volume **14. 03**: Temperatures Measurement. (1995).
- [37] F. Gasser, Mesures automatisées de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu (Automatic measurement of resistivity and of absolute thermoelectric power) (2010). Software, registered at the Agency for the Protection of Programs, Reg. No. R.001.190009.000. S.P.2010.000.31235.

# **Chapitre I**

## **Étude théorique des propriétés de transport électronique des métaux**



# **I Étude théorique des propriétés de transport électronique des métaux**

## **I.1 Introduction**

Dans ce chapitre nous allons rappeler d'une façon succincte les fondements ayant conduit aux définitions des propriétés physiques, conductivité électrique, thermique et pouvoir thermoélectrique, thèmes de ce travail. Ce rappel sera une compilation d'idées exposées et traitées dans la majeure partie des livres de physique du solide cités en référence à la fin de ce chapitre.

Les porteurs de charge dans un métal sont affectés par l'application de perturbations extérieures telles que le champ électrique, le champ magnétique ou le gradient de température. Il en résulte des flux de charges et d'énergie. Ces processus irréversibles, issus des systèmes hors équilibre, sont désignés sous l'appellation générale de "phénomènes de transport électronique".

## **I.2 Le transport électronique dans les solides**

Le transport des électrons [1] dans les solides a intéressé les chercheurs pendant plus d'un siècle. Drude a élaboré la première théorie des solides à la fin du vingtième siècle (1900). Celle-ci est considérée comme un grand pavé dans l'édifice de la physique, car elle consiste à décrire un métal comme un gaz parfait d'électrons au sens de la physique statistique où, à l'intérieure d'un métal, les électrons se déplacent librement sans interaction mutuelle. Leur énergie est uniquement de forme cinétique. Ce modèle a conduit à une interprétation intéressante des lois fondamentales telles que la loi d'Ohm qui décrit la conductivité électrique et la chaleur dans les métaux. La contribution de Lorentz (1905), à travers la distribution classique de Maxwell-Boltzmann, n'a pas apporté d'amélioration puisque cette théorie a échoué dans l'explication de la capacité calorifique.

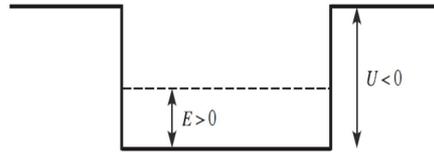
### **I.2.1 Théorie électronique quantique (Théorie de Sommerfeld)**

Lorsque le comportement des électrons est revêtu d'un caractère quantique, en considérant ces derniers comme des fermions qui obéissent au principe d'exclusion de Pauli, les insuffisances intrinsèques au modèle de Drude-Lorentz peuvent être levées. C'est ainsi que la distribution de Maxwell-Boltzmann, utilisée en théorie cinétique des gaz et dans le modèle de Drude-Lorentz fut remplacé par celle de Fermi-Dirac.

Dans le cadre de la statistique de Fermi-Dirac le mouvement des électrons libres est, par hypothèse, dans un potentiel effectif constant qui résulte de l'interaction moyenne de l'électron considéré avec l'ensemble de tous les électrons et les ions.

### I.2.1.1 Le gaz d'électrons libres de Fermi à 3 dimensions

Il s'agit de déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons confinés dans un volume  $V$ . Dans l'approximation des électrons indépendants, on peut trouver l'état fondamental en déterminant les niveaux d'énergie d'un seul électron dans le volume  $V$ , puis en remplissant les niveaux d'énergie en accord avec le principe d'exclusion selon lequel les électrons ne peuvent occuper à plusieurs le même état quantique.



**Figure 1.1:** Configuration de l'énergie cinétique des électrons dans un puits de potentiel  $U$ .

### I.2.1.2 Etat quantique et niveaux d'énergie d'un électron

Il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire à un électron,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r) = E\psi(r) \quad (\text{I.1})$$

où l'énergie cinétique est mesurée depuis le fond du puits de potentiel. On tient compte du confinement de l'électron dans le volume  $V$  par les conditions aux limites, qui dépendent de la barrière de potentiel  $U$  et de la forme géométrique de la surface délimitant le volume  $V$ . Pour un volume  $V$  assez grand, les propriétés du métal massif ne dépendent pas du choix particulier de la surface. On choisit en général un cube de côté  $L = V^{1/3}$ , et une fonction d'onde  $\psi(r)$  qui obéit aux conditions de bord périodiques dites conditions de *Born-Von Karman* (BVK).

La solution de l'équation (I.1) est du type:

$$\psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(ik \cdot r) \quad (\text{I.2})$$

Les valeurs propres correspondantes à la solution (I.2) sont:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{I.3})$$

Le nombre de valeurs de  $k$  incluses dans un volume  $\Omega$  de l'espace réciproque que l'on suppose

grand par rapport aux dimensions d'une cellule de volume  $V' = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{8\pi^3}{V}$  d'un état, est donné par

$$N = \frac{\Omega}{V'} = \frac{\Omega}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{\Omega V}{8\pi^3} \quad (\text{I.4})$$

En d'autres termes la densité de valeurs de  $k$  permises, dans l'espace réciproque, est donnée par  $\frac{V}{8\pi^3}$ . Dans le cas où  $V$  est grand ( $V$  tend vers l'infini), le réseau de points dans l'espace réciproque est serré et l'on peut remplacer la somme sur les valeurs  $k$  du réseau par une intégrale (règle de Simpson):

$$\sum_k F(K) \cong \frac{V}{8\pi^3} \sum_k F(K) \Delta^3 k \quad (\text{I.5})$$

Soit :

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_k F(K) = \int \frac{d^3 k}{8\pi^3} F(k) \quad (\text{I.6})$$

### I.2.1.3 Densité d'états, énergie totale

L'énergie totale du gaz électronique à température nulle s'écrit dans le modèle des particules indépendantes :

$$E = \sum_{k,s} E_{k,s} \quad (\text{I.7})$$

où les  $E_{k,s}$  sont les énergies à une particule et la somme est prise sur toutes les valeurs de  $k$  occupées et sur les deux orientations du spin ( $m_s = \pm 1/2$ ).

Dans le cas particulier du gaz d'électrons libres  $E_{k,s} = E(k)$  où  $E(k)$  est donné par (I.3), on a donc :

$$E = 2 \sum_{k, k \leq k_F} E(k) \quad (\text{I.8})$$

le facteur 2 tient compte des orientations spinales permises. De façon plus générale, nous rencontrerons des expressions du type:

$$\sum_{k,s} F(k) = 2 \sum_k F[E(k)] \quad (\text{I.9})$$

que l'on peut écrire en tenant compte de (I.6):

$$\frac{1}{V} \sum_{k,s} F(k) = \int \frac{d^3 k}{4\pi^3} F[E(k)] \quad (\text{I.10})$$

En tenant compte du fait que l'énergie ne dépend que du module de  $k$ , il vient

$$\int \frac{d^3 k}{4\pi^3} F[E(k)] = \int_0^{k_{max}} \frac{k^2 dk}{\pi^2} F[E(k)] = \int_0^{E_{max}} dE \cdot g(E) F(E) \quad (\text{I.11})$$

La densité d'états  $g(k)$  par unité de volume  $d^3 k$ , dans l'espace des  $k$  peut se déduire de (I.11)

$$g(E) = \frac{k^2}{\pi^2} \frac{dk}{dE} \quad (\text{I.12})$$

Cependant il faut connaître  $k_x$ ,  $k_y$  et  $k_z$  pour localiser  $d^3 k$ . Ce n'est pas pratique et la solution serait la connaissance de  $g(k)$  en fonction de  $E$ .

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \Rightarrow k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \cdot E^{1/2}, \quad \frac{dk}{dE} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \cdot E^{-1/2} \quad (\text{I.13})$$

Le traitement des expressions (I.13) avec (I.12) nous fournit la densité d'états par unité de volume :

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (\text{I.14})$$

$g(E)$  est le nombre de places disponibles entre  $E$  et  $E + dE$ . On introduit aussi la densité d'états  $D(E)$  dans un volume  $V$  contenant  $N$  particules, par:

$$D(E) = V \cdot g(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (\text{I.15})$$

La densité d'état  $D(E)$  en fonction de  $E$  est représentée sur la figure I.2.

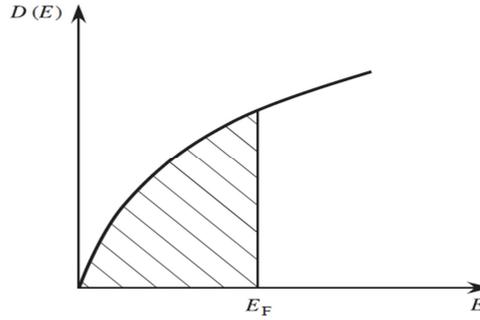
Le nombre de niveaux électroniques d'énergie inférieure à  $E_F$  s'obtient à partir de (I.11) en remplaçant  $f(E)$  par 1,

$$N = N(E_F) = \int_0^{E_F} dE \cdot D(E) = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot E_F^{3/2} \quad (\text{I.16})$$

On en déduit que :

$$D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{E_F} \quad (\text{I.17})$$

On constate que la densité d'états au niveau de Fermi correspond approximativement au nombre total d'électrons divisé par l'énergie de Fermi.



**Figure I.2:** Densité des états électroniques d'une particule en fonction de l'énergie  $E$  pour un gaz tridimensionnel. La partie hachurée correspond aux états occupés à  $T=0$ .

L'énergie totale par unité de volume du gaz électronique se calcule aussi à partir de (I.11)

$$\frac{E}{V} = \int_0^{E_F} E g(E) d(E) = \int_{|\vec{k}| < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} g(\vec{k}) d^3 \vec{k} \quad (\text{I.18})$$

Soit

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{5\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{3}{5} n E_F \quad (\text{I.19})$$

L'énergie par particule est ainsi donnée par

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} E_F = \frac{3}{5} k_B T_F \quad (\text{I.20})$$

Il est essentiel de remarquer que l'énergie par électron d'un gaz classique parfait est égale à  $\frac{3}{2} k_B T$ , elle s'annule en  $T=0$  et atteint une valeur correspondant à celle donnée par (I.20) pour des températures  $T = \frac{2}{5} T_F \cong 10^4 K$ .

### I.2.1.4 Distribution de Fermi-Dirac

La distribution de Fermi-Dirac exprime la probabilité qu'un niveau électronique d'énergie  $E$  soit occupé. Dans le cas d'un gaz électronique quantique, sans interaction entre particules, et en équilibre thermique, elle est donnée par:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{(E-\mu)}{k_B T}} + 1} \quad (\text{I.21})$$

$\mu$  est le potentiel chimique du gaz électronique, c'est une fonction de la température.  $\mu$  est déterminé de telle sorte que le nombre de particules reste constant.

À température nulle, seuls les niveaux tels que  $E_{k,s} \leq E_F$  sont occupés, soit:

$$\begin{aligned} f(E_{k,s}) &= 1 \quad \text{si } E_{k,s} = E(k) < E_F, \\ f(E_{k,s}) &= 0 \quad \text{si } E(k) > E_F. \end{aligned}$$

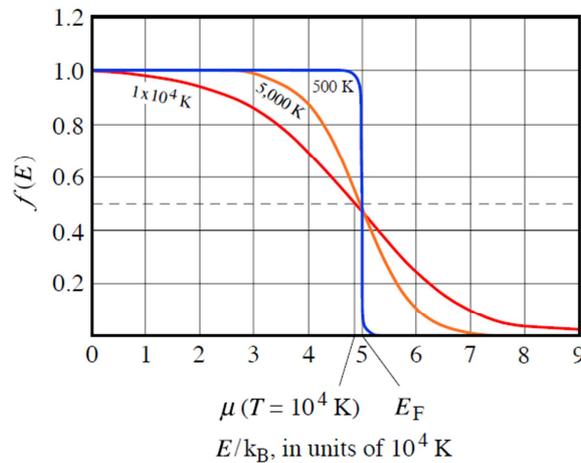
Lorsque  $T \rightarrow 0$  la distribution (I.21) est telle que :

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} f(E_{k,s}) &= 1 \quad \text{si } E < \mu \\ \lim_{T \rightarrow 0} f(E_{k,s}) &= 0 \quad \text{si } E > \mu \end{aligned}$$

Il est donc nécessaire que:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu = E_F \quad (\text{I.22})$$

Dans le cadre de cette distribution la température de fermi calculée est de l'ordre de  $10^4$  K. Pour les métaux, le potentiel chimique reste égal à  $E_F$  avec une bonne précision dans la limite des températures inférieures à quelques centaines de degré K. La figure (I.3) représente la distribution de Fermi-Dirac d'un gaz d'électrons libres et la variation de  $\mu(T)$  à diverses températures. Lorsque  $E = \mu$ ,  $f(E) = \frac{1}{2}$ . La largeur de la zone de transition entre la valeur 1 et 0 de  $f(E)$  est de l'ordre de grandeur de quelques  $k_B T$ .



**Figure I.3:** Distribution de Fermi-Dirac en fonction de  $E$  à différentes températures.

### I.2.1.5 Variation du potentiel chimique en fonction de la température

L'énergie totale du système d'un gaz électronique en fonction de la température  $T$ :

$$U = \sum_{k,s} E_{k,s} f(E_{k,s}) \quad (\text{I.23})$$

Cette somme est du type (I.7), mais avec (I.8) on peut la réécrire:

$$\frac{U}{V} = u = \int_0^{\infty} g(E) f(E) E dE \quad (\text{I.24})$$

Où l'intégrale peut être étendue jusqu'à l'infini, car  $f(E)$  tient compte du fait que le nombre de niveaux électroniques occupés varie rapidement autour de  $E = \mu$ . De même le potentiel chimique  $\mu = \mu(T)$  peut être déterminé en écrivant que la densité électronique reste constante.

$$n = \int_0^{\infty} g(E) f(E) dE \quad (\text{I.25})$$

Ces intégrales sont du type,

$$I = \int_0^{\infty} h(E) f(E) dE \quad (\text{I.26})$$

Elles peuvent être évaluées par partie en notant que  $f(E)$  varie rapidement autour de  $E = \mu$ , lorsque  $T \ll T_F$ . L'évaluation de (I.26) dans le cadre du développement limité de Sommerfeld va nous permettre la connaissance du potentiel chimique  $\mu$ , paramètre fondamental dans la thermoélectricité. La variation du potentiel chimique en fonction de  $T$  s'obtient en remarquant que la densité électronique  $n$  est constante lorsque la température varie (pour autant qu'on néglige les phénomènes de dilatation). Ecrivons l'équation (I.25) sous la forme

$$n = cte = \int_0^{\infty} f(E) g(E) dE \quad (\text{I.27})$$

où la densité d'états par unité de volume  $g(E)$  est donnée par l'équation (I.12). L'équation (I.27) est du type (I.26) dans laquelle  $h(E) = g(E)$ . L'application de l'approximation de  $T$  [2] à l'équation (I.27) donne:

$$n = cte = \int_0^{\mu} g(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial g}{\partial E} \right|_{E=\mu} + 0 (T^4) \quad (\text{I.28})$$

où  $n$  est donné à  $T = 0$  par:

$$n = \int_0^{E_F} g(E) dE \quad (\text{I.29})$$

L'équation (I.28) peut être réécrite:

$$\int_0^{E_F} g(E) dE = \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial g}{\partial E} \right|_{E=E_F} + 0 (T^4) \quad (\text{I.30})$$

L'équation (I.30) implique que  $\mu$  diffère de sa valeur en  $T = 0$  par des termes en  $T^2$ . Ainsi à l'ordre  $T^2$  il vient:

$$(E - \mu) g(E_F) = \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial g}{\partial E} \right|_{E=E_F} \quad (\text{I.31})$$

Soit :

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial g / \partial E}{g(E)} \right|_{E=E_F} \quad (\text{I.32})$$

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2 k^2 T^2}{6} \frac{d(\ln g(E))}{dE} \quad (\text{I.33})$$

Cette expression est générale et peut s'appliquer à des cas où la densité d'états est quelconque. Dans le cas du gaz d'électrons libres en trois dimensions  $g(E)$  est donné par (I.13) et en remplaçant,

$$\mu = E_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad (\text{I.34})$$

Le potentiel chimique ainsi obtenu est une caractéristique intrinsèque de chaque conducteur. A chaque fois qu'un matériau conducteur est soumis à une excitation extérieure (gradient de température, potentiel électrostatique), il sera, en terme de potentiel, le siège d'un nouvel équilibre donné par:  $\bar{\mu}(T) = \mu(T) - |e| V$ . L'équilibre en question engendre des distributions de charges différentes qui tendent à s'égaliser tant que l'excitation est maintenue. [3]. Ce processus est la base de la thermoélectricité et permet de définir les différents effets thermoélectriques.

### I.3 L'effet thermoélectrique

Les phénomènes de transport de chaleur et d'électricité dans les conducteurs donnent lieu à différentes manifestations connues sous le nom d'effets thermoélectriques. Ces effets, n'ont en fait pas d'existence séparée et sont la résultante de deux phénomènes de transport (chaleur et électricité) se produisant simultanément.

La thermoélectricité a été découverte au cours du 19<sup>ème</sup> siècle grâce aux travaux de Seebeck, Peltier ou encore Thomson/Kelvin. Lorsque l'on soumet un matériau à un gradient de température ou à un potentiel électrostatique, un flux d'électrons est alors provoqué. Le flux d'électrons transporte l'électricité et la chaleur (loi d'ohm et de Fourier). Ces électrons peuvent aussi s'accumuler localement et induire un effet de répulsion électrostatique sur les électrons incidents suivants. Au sein du matériau, s'organisent alors des distributions de charges différentes, qui dans le temps vont s'égaliser. Cette notion est à la base de la thermoélectricité et permet de définir les différents effets thermoélectriques. Lorsque la cause est électrique la conséquence sera thermique (ou réciproquement), il s'agit des phénomènes thermoélectriques.

Trois phénomènes ont été identifiés et portent le nom de leur découvreur : effet Seebeck, effet Peltier et effet Thomson. L'effet Joule, étant un effet irréversible, n'est pas considéré comme un effet thermoélectrique, il est néanmoins présent dans tout conducteur résistif parcouru par un courant, indépendamment des effets thermoélectriques.

### I.3.1 L'effet Peltier

Une jonction faite de deux matériaux conducteurs  $A$  et  $B$ , maintenue à une température  $T$ , est le siège d'un phénomène physique dont la découverte (1834) est attribuée au physicien Jean-Charles Peltier (Figure I.4). Chaque conducteur possède un potentiel chimique propre  $\mu$  traduisant une certaine barrière de potentiel (§ I.2.1.5).

Soient  $A$  et  $B$  deux conducteurs de potentiels chimiques respectifs  $\mu_A(T)$ ,  $\mu_B(T)$ . Naturellement ces derniers sont différents tel que:  $\mu_A(T) \neq \mu_B(T)$ .

Quand on les met en contact pour former une jonction ils se modifient respectivement pour produire à l'équilibre deux autres potentiels électrochimiques notés  $\bar{\mu}_A(T)$ ,  $\bar{\mu}_B(T)$ . Ces équilibres sont à la faveur du passage des électrons, donc équivalant à une polarisation positive. Celle-ci peut s'écrire:

$$\mu_A(T) - |e| V_A = \mu_B(T) - |e| V_B \Rightarrow \bar{\mu}_A(T) = \bar{\mu}_B(T) \quad (\text{I.35})$$

Il apparaît donc une différence de potentiel ( $V_B - V_A$ ) entre les deux matériaux définissant le coefficient de Peltier:

$$\pi_{AB} = \frac{\mu_A(T) - \mu_B(T)}{|e|} = V_A - V_B \quad (\text{I.36})$$

Où  $\pi_{AB} < 0$ , est le coefficient de Peltier de la jonction. Ce coefficient représente la *d.d.p* de contact entre les conducteurs  $A$  et  $B$ . Il ne dépend que de la température et de la nature des conducteurs, son unité est le volt (V). Le coefficient de Peltier de chaque matériau n'est pas directement mesurable.

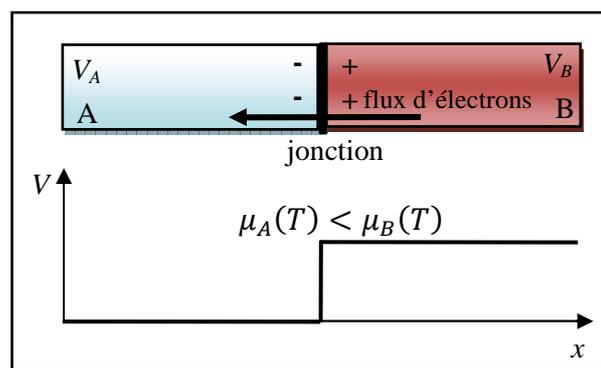


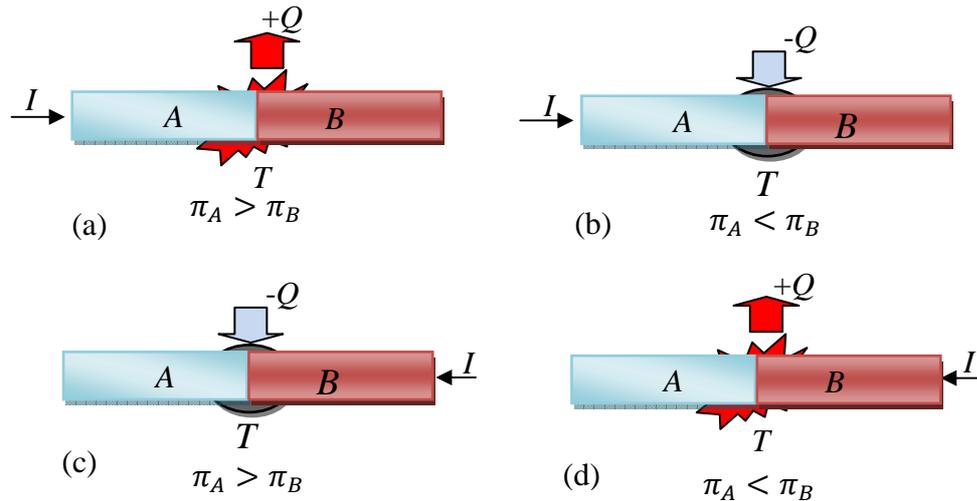
Figure I.4: Effet Peltier, potentiel de jonction [3].

Néanmoins si l'on fait passer un courant  $I$  dans la jonction, il se produit une absorption ou un dégagement suivant le sens du courant. Ce dégagement de chaleur n'a rien de commun avec l'effet de Joule. Ainsi, un courant circulant du matériau  $A$  vers  $B$ , va échauffer la

jonction si  $\pi_A > \pi_B$  ou refroidir la jonction si  $\pi_A < \pi_B$ . Le produit du coefficient de Peltier par le courant traversant la jonction définit la quantité de chaleur  $Q$  (absorbée ou dégagée) mise en jeu (Figure. I.5). Si  $\pi_A$  et  $\pi_B$  sont les coefficients de Peltier propres à chacun des deux matériaux.  $\pi_{AB}$  est donné par l'expression (I.38):

$$Q = \pi_{AB} \cdot I \quad (\text{I.37})$$

$$\pi_{AB} = \pi_A - \pi_B \quad (\text{I.38})$$

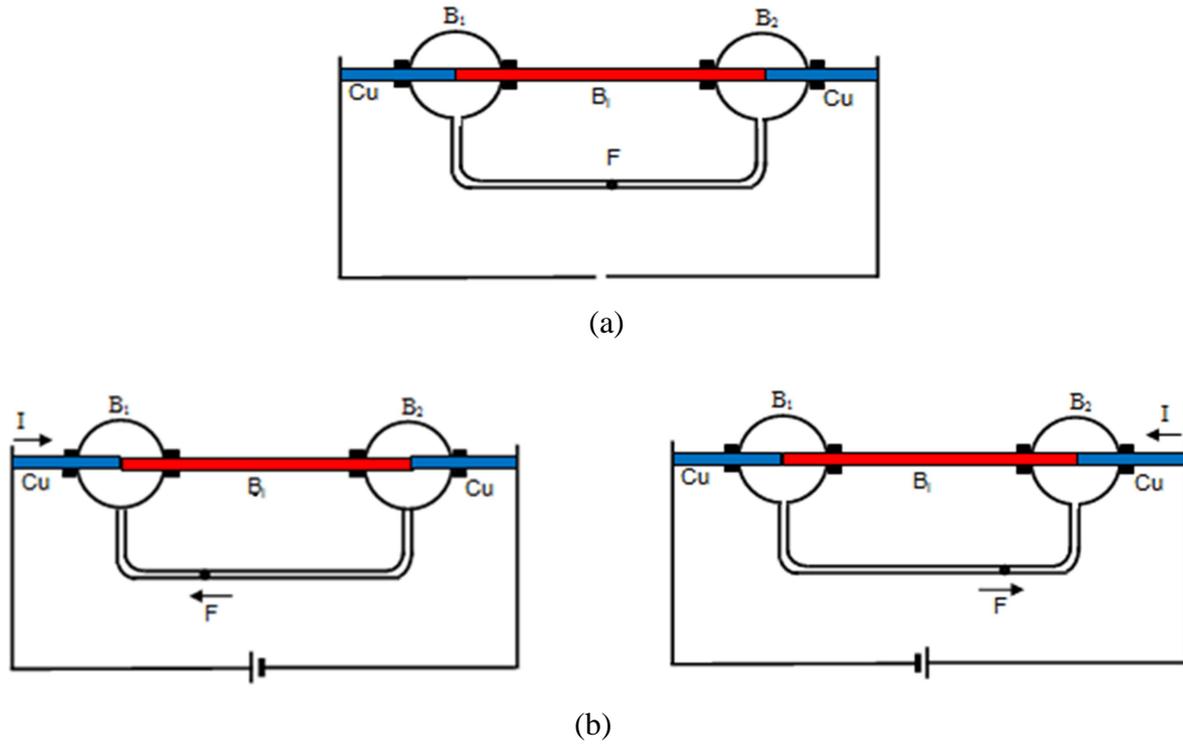


**Figure I.5:** L'effet Peltier: (a), (d) dégagement de chaleur, (b) (c) absorption de chaleur, selon le sens du courant.

Le coefficient de Peltier (et de Seebeck) d'un couple du matériau est mesurable.

### Mise en évidence de l'effet Peltier

L'effet Peltier peut être mis en évidence par une expérience simple [Figure I.6]. On choisit deux métaux, le cuivre et le bismuth par exemple, avec lesquels le phénomène est particulièrement marqué. Les deux jonctions sont placées dans de petits ballons  $B_1$  et  $B_2$  remplis d'air sous la pression atmosphérique et reliés entre eux par un tube capillaire dans lequel peut se déplacer un liquide coloré contenant un indicateur F. Lorsqu'on fait passer un courant  $I$  à travers les conducteurs, dans le sens indiqué par la flèche, l'indicateur F se déplace dans un sens. Si on inverse le sens de  $I$  le déplacement de l'index prend la direction opposée. Le passage du courant a donc produit un dégagement de chaleur d'un côté et une absorption de l'autre. La différence de température produite va engendrer une différence de pression dans chaque ballon ce qui explique le déplacement de F.



**Figure I.6:** Mise en évidence de l'effet Peltier [4].

- (a): Sans le passage du courant  $I$ , L'indicateur  $F$  de variation de la pression à l'intérieur du capillaire doit se trouver au milieu.
- (b) : Le passage du courant va nous indiquer le dégagement et l'absorption de la chaleur suivant le déplacement de l'indicateur  $F$  à gauche ou à droite.  
S'il se déplace à gauche cela veut dire que la jonction de droite se chauffe, et celle de gauche se refroidit et vice versa.

### 1.3.2 L'effet Thomson

Dans un conducteur homogène et unique soumis à un gradient de température apparaît un phénomène physique observé pour la première fois par Thomson (1851). Cette manifestation se traduit par l'équivalent de deux potentiels électrochimiques, le premier attribué au point  $M$  de température  $T$  et le second au point  $M'$  de température  $T+dT$  [Figure I.7(a)]. Les électrons sont alors soumis à deux forces : l'une liée à l'existence même du gradient, et l'autre due au gradient de potentiel électrochimique des électrons de conduction tels que :

$$d\bar{\mu} = \bar{\mu}_{M'} - \bar{\mu}_M \quad (\text{I.39})$$

En d'autres termes le gradient thermique crée le gradient électrochimique. Ce gradient engendre entre les points  $M$  et  $M'$  une différence de potentiel électrostatique proportionnelle à  $dT$  telle que:

$$dV = h(T)dT \quad (\text{I.40})$$

où  $h(T)$  désigne le coefficient de Thomson du conducteur, son unité est  $V/K$ .

On définit par ailleurs un deuxième coefficient de Thomson à partir des variations, du potentiel électrochimique  $\bar{\mu}$  en un point d'un conducteur, avec la température. C'est le pouvoir thermoélectrique absolu du conducteur:

$$S(T) = \frac{1}{|e|} \frac{d\bar{\mu}}{dT} \quad (\text{I.41})$$

Comme le coefficient de Peltier, le coefficient de Thomson n'est pas directement mesurable. Cependant, si l'on fait circuler un courant électrique  $I$  (continu) dans le conducteur métallique [Figure 1.7(b)], on peut mesurer la chaleur échangée  $dQ$  (absorption ou dégagement) avec le milieu extérieure entre les deux points  $M$  et  $M'$ , soumis à la différence de température  $dT$ . Ainsi, la mesure de cette chaleur permet indirectement de mesurer le coefficient de Thomson, telle que:

$$dQ = h(T) \cdot I \cdot dT \quad (\text{I.42})$$

Ce coefficient dépend de la nature du conducteur  $A$  (métallique pur ou alliage) et de la température  $T$ . Il est réversible comme l'effet Peltier: une inversion de courant par rapport au sens du gradient de température inverse le sens des effets thermiques. Le signe du coefficient de Thomson est pris positif si le conducteur absorbe de la chaleur lorsque les gradients de température et de tension sont dans le même sens le courant.

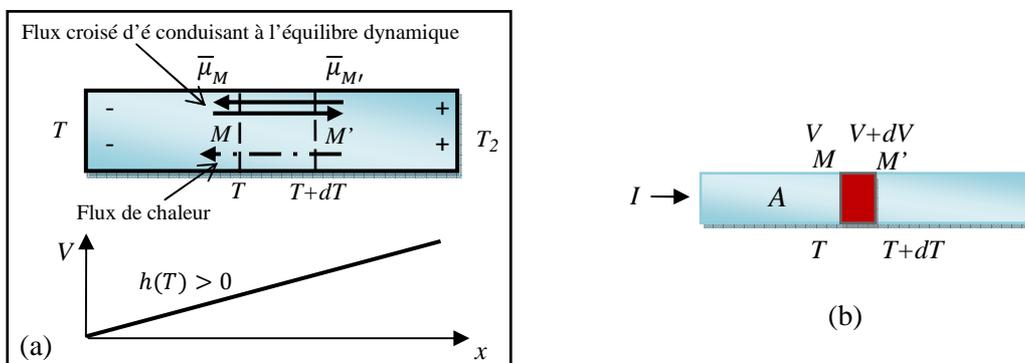


Figure I.7: Représentation de l'effet Thomson [3].

### I.3.3 L'effet Seebeck

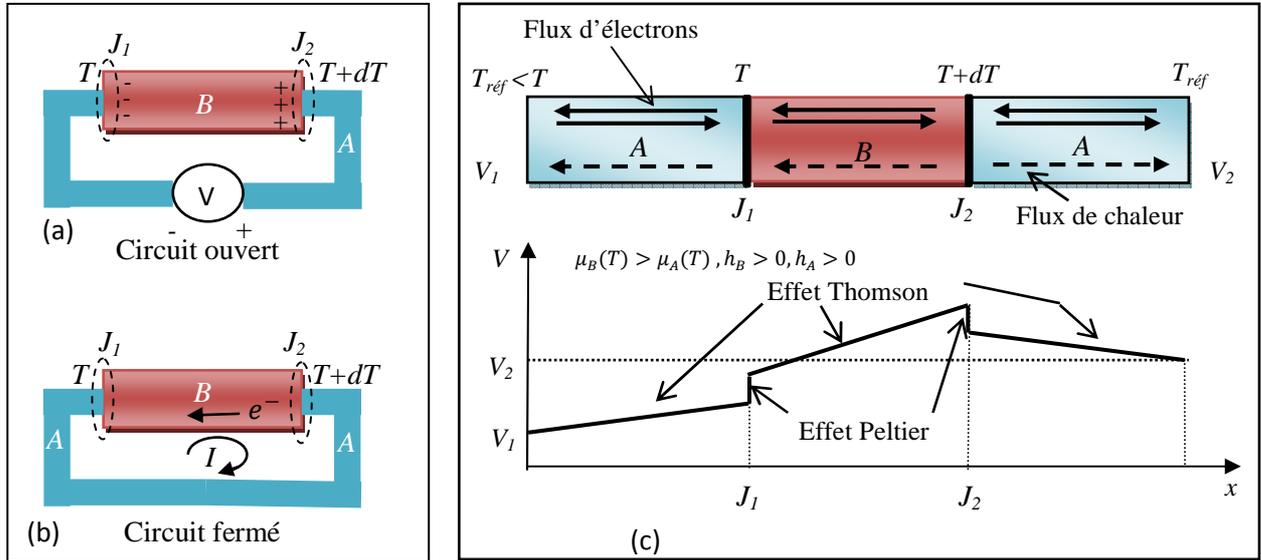
L'effet Seebeck est un effet thermoélectrique, découvert par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck en 1821. Cet effet est une manifestation d'une différence de potentiel électrique générée par un gradient thermique appliqué aux jonctions d'un couple de métaux ou d'alliages. Cette différence est mesurée en régime ouvert [Figure I.8(a)]. Le fait de mettre les jonctions précédentes en court-circuit, assure un déplacement continu des électrons

du coté chaud vers le coté froid tant que le gradient thermique est maintenu [Figure I.8(b)]. Le pouvoir thermoélectrique ou le coefficient de Seebeck d'un couple s'exprime en  $V/K$ .

L'effet Seebeck est la résultante des effets Peltier et Thomson. Considérons le montage de la figure I.8(c). Constitué par deux conducteurs A et B. On impose un gradient thermique de telle sorte que les jonctions  $J_1$  et  $J_2$  soient aux températures  $T$  et  $T+\Delta T$  et que les extrémités soient à la température  $T_{réf}$ . En vertu de l'effet Peltier, on peut exprimer les potentiels au niveau des jonctions  $J_1$  et  $J_2$  par:

$$\text{en } J_1: \bar{\mu}_A(T) = \bar{\mu}_B(T) \quad (\text{I.43})$$

$$\text{en } J_2: \bar{\mu}'_A(T + \Delta T) = \bar{\mu}_B(T + \Delta T) \quad (\text{I.44})$$



**Figure I.8:** Représentation schématique de l'effet Seebeck [3].

Par ailleurs, l'effet Thomson dans les trois conducteurs produit les différences des potentiels électrochimiques exprimées par:

$$\bar{\mu}_A(T) - \bar{\mu}_A(T_{réf}) = |e| \cdot \int_{T_{réf}}^T S_A \cdot dT \quad (\text{I.45})$$

$$\bar{\mu}_B(T + \Delta T) - \bar{\mu}_B(T) = |e| \cdot \int_T^{T+\Delta T} S_B \cdot dT \quad (\text{I.46})$$

$$\bar{\mu}'_A(T_{réf}) - \bar{\mu}'_A(T + \Delta T) = |e| \cdot \int_{T+\Delta T}^{T_{réf}} S_A \cdot dT \quad (\text{I.47})$$

Par addition de ces trois équations, on obtient:

$$\bar{\mu}'_A(T_{réf}) - \bar{\mu}_A(T_{réf}) = |e| \int_T^{T+\Delta T} (S_B - S_A) \cdot dT \quad (\text{I.48})$$

Le conducteur  $A$  qui se trouve de part et d'autre de la double jonction  $J_1$  et  $J_2$  possède le même potentiel chimique  $\mu_A(T)$ , mais doit transmettre la différence de potentiel électrostatique qui assurerait l'équilibre dans le circuit. Si  $V_1$  et  $V_2$  sont respectivement les potentiels électrostatiques des extrémités du conducteur  $A$  portées à  $T_{réf}$ , alors:

$$\begin{aligned}\bar{\mu}'_A(T_{réf}) - \bar{\mu}_A(T_{réf}) &= [\mu_A(T_{réf}) - |e|V_2] - [\mu_A(T_{réf}) - |e|V_1] \\ \bar{\mu}'_A(T_{réf}) - \bar{\mu}_A(T_{réf}) &= -|e|(V_2 - V_1)\end{aligned}\quad (\text{I.49})$$

Soit, en égalisant (I.48) et (I.49), et pour une différence  $\Delta T$  faible aux extrémités du conducteur  $B$ , on peut considérer la variation de pouvoir thermoélectrique linéaire sur l'intervalle  $[T+\Delta T]$  et écrire:

$$S_B - S_A = -\frac{d(V_2-V_1)}{dT} = -\frac{\Delta V}{\Delta T}\quad (\text{I.50})$$

On constate que la différence des pouvoirs thermoélectriques ne dépend que de la nature des métaux et de la différence des températures des jonctions. La mesure directe des pouvoirs thermoélectriques absolus des éléments n'est pas possible. Ainsi, la connaissance du  $PTA$  de l'élément  $S_A$  et la mesure du coefficient de Seebeck d'un couple, permet la déduction du  $PTA$  de l'autre élément  $S_B$ .

## Relations de Kelvin

Thomson a démontré l'existence de relations reliant les coefficients thermoélectriques: La première lie le coefficient de Seebeck à celui de Peltier :

$$\pi_{AB} = TS_{AB}\quad (\text{I.51})$$

La seconde, également lie les coefficients de Seebeck et Thomson :

$$h_A(T) = T \frac{dS_A}{dT}\quad (\text{I.52})$$

On peut aussi exprimer  $S_A$  en fonction de  $h_A$  par la relation

$$S_A(T) = \int_0^T \frac{1}{T} h_A dT.\quad (\text{I.53})$$

Pour déduire  $S_A(T)$ , il est nécessaire de connaître le coefficient de Thomson entre  $0$  et  $T$  K. Les deux relations liant les trois coefficients thermoélectriques permettent la détermination de  $S_A$  et  $\pi_A$  après avoir mesuré l'effet Thomson seul paramètre 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 [5, 6, 7] a mesuré le coefficient de Thomson du platine pour une gamme de températures allant de  $0$  K à

1600K. 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.

## I.4 Résistivité électrique

Dans un métal, la résistivité électrique est résultante de l'interaction des électrons de conduction avec l'arrangement atomique de réseau activé par la température, des défauts (lacunes, dislocations) et des impuretés. Ces défauts du réseau cristallin limitent le libre parcours moyen  $L_m$  des électrons de conduction ou, d'une manière équivalente, diminuent le temps de relaxation  $\tau$ .

### I.4.1 Equation de Boltzmann

Les propriétés de transport électronique s'expriment à l'aide de la fonction de distribution  $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ . Elle obéit à l'équation de Boltzmann, largement discutée dans les ouvrages de base [1,8-12] où il est montré que la variation de la fonction de distribution dans le temps est due à deux causes antagonistes:

- L'action du champ électrique et du gradient de température qui tendent à écarter le système d'équilibre.
- Les collisions qui agissent à la faveur de l'équilibre donc, dans le sens de son rétablissement.

L'équation de Boltzmann s'écrit:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla}_r f + \dot{\vec{k}} \cdot \vec{\nabla}_k f \quad (\text{I.54})$$

Avec  $\dot{\vec{r}} = \frac{\hbar \vec{k}}{m}$  et  $\dot{\vec{k}} = \frac{m \vec{\gamma}}{\hbar}$  ( $\vec{\gamma}$  : vecteur accélération de l'électron)

Lorsque le système atteint l'équilibre, la fonction  $f$  devient simplement la fonction de distribution de Fermi-Dirac  $f_o$  (I.18)

Lorsqu'on applique un champ électrique ou un gradient de température, la fonction  $f$  prend la forme :  $f = f_o + \xi$  où  $\xi$  est petit devant la distribution à l'équilibre  $f_o$ .

Si on perturbe le système, les collisions le ramènent à l'équilibre avec une constante de temps  $\tau$  appelée temps de relaxation :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{f-f_o}{\tau} = -\frac{\xi}{\tau} \quad (\text{I.55})$$

L'emploi des équations (I.54) et (I.55) nous permet d'écrire:

$$\left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \vec{v} \left[ \frac{E-\bar{\mu}}{T_k} \vec{\nabla} T + \vec{\nabla} \mu \right] = -\frac{f-f_0}{\tau} \quad (\text{I.56})$$

C'est l'équation de Boltzmann linéarisée pour un système dans un état stationnaire.  $\mu$  représente le potentiel chimique intrinsèque et  $\bar{\mu}$  le potentiel électrochimique à l'équilibre. On a  $\bar{\mu} = \mu - |e|V$  avec  $V$  potentiel extérieur appliqué.

## I.4.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique  $\sigma$ , caractérise la capacité de la substance à faciliter la conduction du courant électrique, sa dimension est donnée en siemens par mètre ( $S.m^{-1}$ ). Elle est en fonction de la nature du matériau et de la température. Mathématiquement elle est décrite par la loi d'Ohm microscopique où elle est considérée comme le coefficient de proportionnalité entre le champ électrique  $\vec{E}$  et la densité de courant  $\vec{j}$  tel que :  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$

La densité de courant  $\vec{j}$  est donnée par:

$$\vec{j} = \frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v} \cdot f \, d^3k \quad (\text{I.57})$$

Après calcul, décrits en détail dans [13], on obtient la forme générale

$$\vec{j} = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{S.d.F} \tau \frac{\vec{v}(\vec{v} \cdot \vec{\varepsilon})}{|\vec{v}|} dS \quad (\text{I.58})$$

L'intégrale est calculée sur la sphère de Fermi ( $S.d.F$ ). Si le matériau est isotrope et si le

champ électrique est dirigé suivant Ox, on a:  $\sigma = \frac{e^2}{12\pi^3 \hbar} \int_{S.d.F} \tau v \, dS \quad (\text{I.59})$

Dans l'hypothèse des électrons libres, on peut écrire:

$$\sigma = \frac{e^2 k_F^3}{3\pi^2 m} \tau \quad (\text{I.60}) \quad \text{et} \quad \rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{3\pi^2 m}{e^2 k_F^3} \cdot \frac{1}{\tau} \quad (\text{I.61})$$

La conductivité est pilotée par  $\tau$ , moins il a d'impuretés plus  $\tau$  augmente avec la conductivité et vice versa.

## I.4.3 Temps de relaxation

Ziman [10] a montré que le temps de relaxation peut s'exprimer en fonction de la probabilité de diffusion  $P(\theta)$

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi \int_0^{2\pi} P(\theta) (1 - \cos\theta) (k')^2 \sin(\theta) \, d\theta \quad (\text{I.62})$$

$$P(\theta) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \vec{k} + \vec{q} | U | \vec{k} \rangle|^2 N(E') \quad (\text{I.63})$$

en désignant par  $\theta$  l'angle entre les deux vecteurs  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$ .

où  $\langle \vec{k} + \vec{q} | U | \vec{k} \rangle$  est l'élément de matrice de transition de l'état  $\vec{k}$  vers  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$  où  $\vec{q}$  est le vecteur de transfert et  $N(E)$  est la densité d'état finale. L'expression (I.62) du temps de relaxation devient :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{\pi \hbar^3} \int_0^1 |\langle \vec{k} + \vec{q} | U | \vec{k} \rangle|^2 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (\text{I.64})$$

#### I.4.4 Élément de matrice du potentiel diffusant

L'élément de matrice du potentiel diffusant responsable de la transition  $|\vec{k}\rangle$  vers  $|\vec{k}'\rangle$  s'écrit [13]:

$$|\langle \vec{k}' + \vec{q} | U | \vec{k} \rangle| = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} U(r) d^3 r \quad (\text{I.65})$$

Le potentiel d'interaction est décomposé en une somme de potentiels dus aux ions centrés en

$$R_i: \quad U(r) = \sum_i u(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (\text{I.66})$$

En injectant (I.66) dans (I.65) on a le résultat très important:

$$\langle \vec{k}' | U | \vec{k} \rangle = S(q) u(q)$$

et

$$|\langle \vec{k}' | U | \vec{k} \rangle|^2 = S(q)^2 |u(q)|^2 = \frac{1}{N} a(q) |u(q)|^2 \quad (\text{I.67})$$

avec:

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

$$u(q) = \frac{N}{\Omega} \sum_i e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} u(r) d^3 r$$

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

$S(q)$  est le facteur de structure, il ne représente que les positions relatives des ions.

Le facteur de forme  $u(q)$  caractérise le "pouvoir diffractant" de chaque ion. Il est propre à la particule qui est diffusée (électron, neutron, rayon X) et est fonction de leur énergie.

La fonction d'interférence  $a(q)$  peut être obtenue expérimentalement par une expérience de diffraction de rayons X, de neutrons ou même d'électrons.

En injectant (I.67) dans (I.64) on obtient:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{N \pi \hbar^3} \int_0^1 a(q) |u(q)|^2 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (\text{I.68})$$

La résistivité  $\rho$  ( $\rho = \frac{1}{\sigma}$ ) devient à l'aide des relations (I.61) et (I.68)

$$\rho = \frac{3\pi m^2 \Omega}{\hbar^3 e^2 k_F^2 N} \int_0^1 a(q) |u(q)|^2 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (\text{I.69})$$

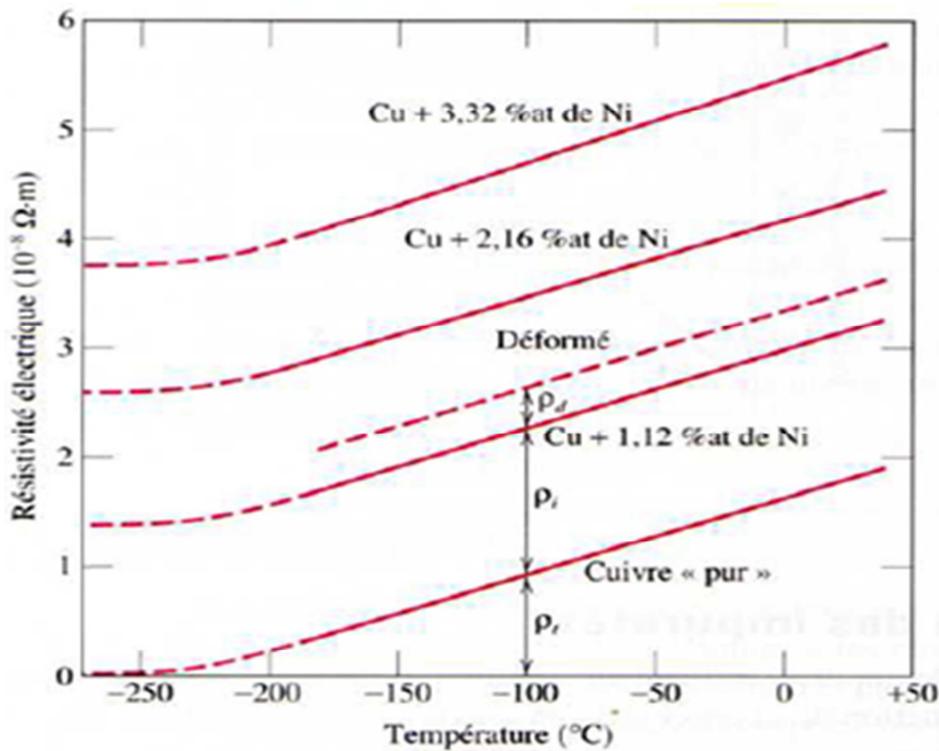
C'est la "formule de Ziman [10] qui permet de calculer la résistivité.

La connaissance de la résistivité via la théorie de Ziman [10] permet de déterminer le pouvoir thermoélectrique absolu. Ce dernier est relié à la dérivée par rapport à l'énergie de la résistivité électrique par la relation :

$$S(E) = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \left[ \frac{\partial \ln \rho(E)}{\partial E} \right]_{E_F} \quad (\text{I.70})$$

Mott a montré, après un calcul complexe que :  $S(E) = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left[ \frac{d \ln(\sigma)}{dE} \right]_{E_F}$  (I.71)

Une analyse quantitative indique que la résistivité est fonction entre autre de la température, des impuretés et de la déformation plastique. À ce titre la figure I.9 prise de Linde [14] montre l'incidence de chaque variable évoquée plus haut. Le libre parcours moyen (temps de relaxation) explique les changements dus aux grandeurs influentes évoquées.



**Figure I.9:** Résistivité électrique en fonction de la température dans le cas du cuivre et trois alliages dont un a été déformé. Les contributions des vibrations thermiques, des impuretés et de la déformation à la résistivité sont indiquées à  $-100^{\circ}C$  [14].

## Bibliographie

- [1] Livre "Solid State Physics" N. W. Ashcroft et N. D. Mermin (Saunders College, Philadelphia, 1988).
- [2] T. Hung. Diep, Physique de la matière condensée, Dunod (2003).
- [3] L. Simonet ; Effet des hétérogénéités sur le Pouvoir Thermoélectrique de l'acier de cuve  
Thèse Lyon : INSA de Lyon, 2006, 60 p.
- [4] J.Y. Le Pommellec, Contribution à l'étude des propriétés thermoélectriques des métaux de haute pureté ; application à la caractérisation métrologique des thermocouples platine et platine- palladium, Thèse 1992, p5.  
<http://kentika.lps.u-psud.fr/i-Record.htm?idlist=1&record=19112950124919301329>
- [5] R. B. Roberts; Phil. Mag. **36**, 91 (1977).
- [6] R. B. Roberts. Phil. Mag. **B43**, 1125 (1981).
- [7] R. B. Roberts, F. Righini and R. C. Compton; Phil. Mag. **52**, (1985) 1147.
- [8] R. D. Barnard.; Thermoelectricity in metals et alloys (Taylor Francis LTD, London, (1972)).
- [9] A. C. Smith, J. F. Janak. et R. B. Adler; Electronic conduction in solids (Mc Graw-Hill, New York, (1967)).
- [10] J.M. Ziman Principles of the theory of solide (Combridge University Prss (1972)).  
Physics of Solids, 2nd edition. New York, McGraw-Hill Book Company, (1970).
- [11] N. W. Ashcroft, Solids state physics. Copyright 1976 by Harcourt. Inc.
- [12] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7e Édition, Éditeur Dunod 1998, QC 176  
K62 1998 F ; ISBN 2-10-003267-4.
- [13] C. Chaïb; Thèse d'état (1987) Université de Metz.
- [14] J.O. Linde, Ann. Physik, vol. 5, n°219, 1932, et de C.A. Wert et R.M. THOMSON.

# **Chapitre II**

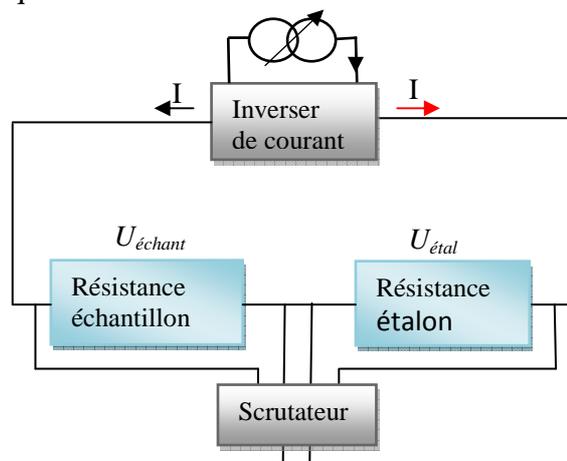
**Principe et techniques expérimentales  
de mesure de la résistivité et du pouvoir  
thermoélectrique absolu des solides**

## II.1 Introduction

Les mesures de résistivité et du pouvoir thermoélectrique sont basées sur des techniques simples et classiques. La première remonte aux travaux de [Matuyama \[1\]](#). La seconde a été initiée par [Ivory \[2\]](#). Celle-ci a été constamment améliorée [\[3-11\]](#). Récemment [Gasser et al \[12\]](#) l'ont adaptée et adoptée pour mesurer en une seule fois les mêmes propriétés des matériaux conducteurs ou semi-conducteurs. Le montage obtenu est piloté par un programme LabView original [\[14\]](#) permettant la saisie des mesures simultanées (ou séparées) et le calcul automatique de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique. La gamme des températures parcourue est dépendante des types de thermocouples homologués par la norme [ASTM \[15\]](#). Dans ce chapitre nous décrivons le dispositif expérimental qui a permis de mesurer simultanément la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu (*PTA*). Notons que les mesures simultanées garantissent l'obtention de deux propriétés voulues en une seule du même échantillon (matériaux solides et liquides) dans la gamme de température désirée.

## II.2 Principe de mesure de la résistivité électrique

La procédure de mesure consiste à faire passer à travers l'échantillon placé en série avec une résistance étalon  $R_{\text{étal}}$  (AOIP de  $0.1\Omega \pm 0.002\%$  à  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) un courant électrique continu  $I$  de valeur égale ou inférieur à  $50\text{ mA}$ , produit par une source de courant (Hewlett Packard 3490A de résolution  $1\mu\text{V}$ ) ([Figure II.1](#)). La qualité des mesures est améliorée par l'insertion d'un inverseur de courant, capable d'invertir le sens du courant dans les deux résistances (résistance étalon et résistance à mesurer) pour éliminer les forces électromotrices parasites d'origine thermoélectrique.



**Figure II.1 :** Circuit électrique de mesure de la résistivité.

Les tensions sont mesurées par un voltmètre Keithley 2001 dont la précision relative est de l'ordre de 0.03%.

Pour déterminer la résistivité de l'échantillon étudié, nous avons donc besoin de connaître avec précision :

- Le courant  $I$  traversant l'échantillon et la résistance étalon.
- Les tensions  $U_{\text{échant}}$  et  $U_{\text{étal}}$  respectivement aux bornes de la résistance de l'échantillon  $R_{\text{échant}}$  et aux bornes de la résistance étalon  $R_{\text{étal}}$ .
- La constante  $C$ , dépendante uniquement de la géométrie de l'échantillon.

Les équations relatant la grandeur  $\rho_{\text{échant}}$  sont formulées ci-dessous (II.1):

$$U_{\text{échant}} = R_{\text{échant}} \cdot I \quad (\text{II.1})$$

Il est à noter que l'intensité du courant est mesurée indirectement aux bornes de la résistance étalon :

$$U_{\text{éta}} = R_{\text{étal}} \cdot I \quad (\text{II.2})$$

Finalement la résistance de l'échantillon s'écrit:

$$R_{\text{échant}} = \frac{U_{\text{échant}}}{U_{\text{étal}}} \cdot R_{\text{étal}} \quad (\text{II.3})$$

$$R_{\text{échant}} = \frac{\rho}{A} \cdot l$$

Il s'en suit que la résistivité électrique prend la forme suivante:

$$\rho_{\text{échant}} = \frac{U_{\text{échant}}}{U_{\text{étal}}} \cdot \frac{R_{\text{étal}}}{l / A} \quad \text{ou bien} \quad \rho_{\text{échant}} = \frac{U_{\text{échant}}}{U_{\text{étal}}} \cdot \frac{R_{\text{étal}}}{C} \quad (\text{II.4})$$

Si la surface n'est pas constante  $C = \int_0^L \frac{dl}{A(l)}$

$C$  est appelée constante de l'échantillon, elle caractérise sa forme géométrique.  $A$  et  $l$ , représentent respectivement la section et la longueur d'échantillon.

## II.2.1 Protocole de mesure la résistivité électrique

Lors de la mesure de la résistivité, la température de la cellule doit être uniforme. La saisie des mesures s'effectue à l'aide d'un programme Labview en scrutant les huit canaux qui se trouvent dans la carte scan. La figure II.2 montre la face postérieure du multimètre Keithley 2001 abritant la carte de connexion (Figure II.3). Le protocole de mesure est le suivant :

- Canal1: Mesure de la tension aux bornes de la résistance étalon.

- Canal2: Mesure de la tension aux bornes de l'échantillon.
- Canal3: Mesure de  $T_{réf}$  (température donnée par la jonction chaude).
- Canal4: Mesure de  $T_{mod}$  (température donnée par la jonction froide).
- Canal5: Mesure de  $T_{ext1}$ .
- Canal6: Mesure du courant de court-circuit ( $c-c$ ).
- Canal9: Mesure de  $T_{ext2}$ .

Pour éliminer les effets thermoélectriques parasites, le programme inverse le courant, entame les mesures et récupère une autre série de mesures analogue à celle déjà faite. La valeur de la résistivité se calcule en passant par une moyenne des tensions obtenues avant et après l'inversion du courant (en faisant attention aux signes) de la façon suivante:

La mesure, avant l'inversion, donne:

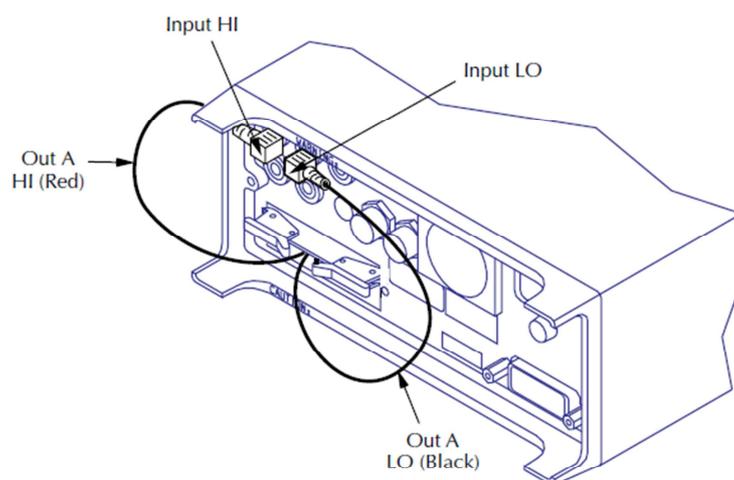
$$U_1 = R.I + U_{effets\ thermoélectriques}$$

- La mesure, après l'inversion, donne:

$$U_2 = -R.I + U_{effets\ thermoélectriques}$$

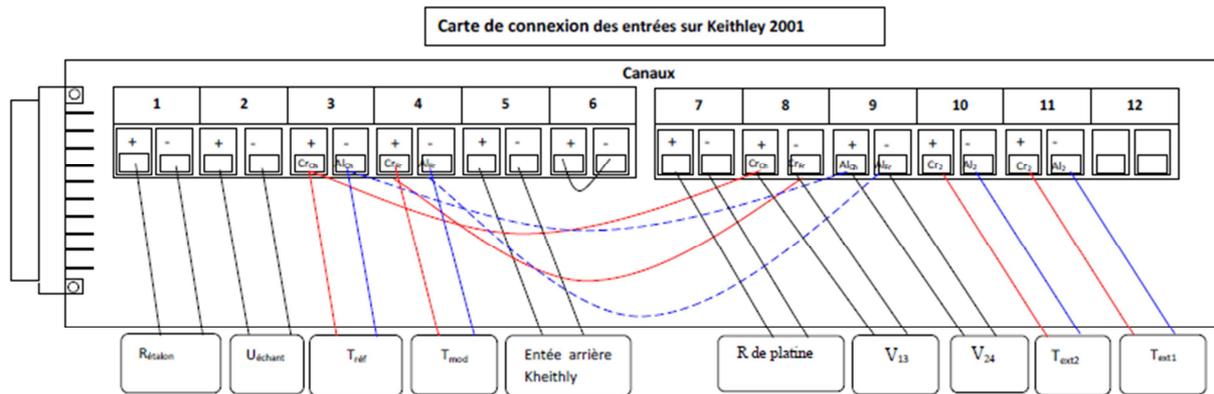
Si l'on admet que les effets parasites sont constants pendant toute la mesure (quelques secondes au maximum) et si on se rappelle que ces effets sont indépendants du sens du courant, on arrive à les éliminer en effectuant une moyenne de  $U_1$  et  $-U_2$ . Notons que les mesures s'effectuent alors que la température globale du four augmente (ou diminue) linéairement.

La valeur de la résistivité calculée après le cycle de scrutation est stockée dans les fichiers adéquats et en même temps représentée sur le graphe généré par le programme Labview.



Note: Card installation in a Model 2001/2002 is shown. For installation in Model 2000, turn card over.

**Figure II.2:** Face postérieure de multimètre Keithley 2001.



**Figure II.3:** Schéma de branchement des fils avec la carte de connexion.

### III.3 Principe de mesure du pouvoir thermoélectrique

Il existe deux techniques de base pour la mesure des pouvoir thermoélectrique [16]: la méthode des petits  $\Delta T$  (méthode différentielle) et la méthode des grands  $\Delta T$  (méthode intégrale).

#### II.3.1 Méthode des petits $\Delta T$ (méthode différentielle)

Cette méthode a été initiée pour les liquides au laboratoire LPMC à Metz par Bath [4]. Récemment elle a été adaptée à la mesure du pouvoir thermoélectrique des alliages métalliques solide (massif et amorphe). Le pouvoir thermoélectrique  $S$ , de l'échantillon ( $S_{\text{échant}}$ ) est obtenu avec deux conducteurs de référence. Elle consiste à établir une faible différence de température, ( $\Delta T \cong 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) entre deux jonctions (Figure II.4). Les circuits Chromel/échantillon/Chromel en abrégiation ( $Cr/\text{échant}/Cr$ ) et Alumel/échantillon/Alumel en abrégiation ( $Al/\text{échant}/Al$ ) donnent simultanément deux tensions thermoélectriques entre des fils de même nature ( $V_{13}$  et  $V_{24}$ ). Les tensions  $V_{12}$  et  $V_{34}$  donnent respectivement la température de la jonction de référence (fixe), et de la jonction modulée (variable). De cette manière la température de l'échantillon reste relativement homogène. Sur ce petit intervalle de température, on suppose que le pouvoir thermoélectrique absolu  $PTA$  en cours est une fonction linéaire de la température dans le domaine étudié. Le tracé de  $V_{24}(t) = V_2 - V_4$  en fonction de  $V_{13}(t) = V_1 - V_3$  est une droite dont la pente  $p$  donnée par l'expression suivante :

$$p = \frac{\Delta V_{24}}{\Delta V_{13}} \quad (\text{II.5})$$

Où  $p$  indépendante des forces électromotrices parasites, supposées constantes en fonction du temps et de la température.

Le  $\Delta T$  est récupéré des thermocouples employés et du pouvoir thermoélectrique absolu de ceux-ci grâce à l'expression [I2] relative à la figure II.4.

$$\Delta T = \frac{V_{12} - V_{34}}{S_{Al/Cr}} \quad (\text{II.6})$$

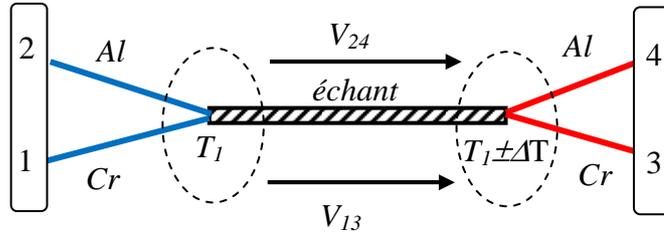


Figure II.4: Schéma de mesure du pouvoir thermoélectrique.

Les fils des thermocouples sont en contact thermique et électrique direct avec l'échantillon. Sur le circuit thermoélectrique constitué par (Cr/échant/Cr) on mesure entre les bornes 1 et 3 une *f.e.m* de Seebeck :

$$V_{13}(T) = \int_T^{T+\Delta T} h_{\text{échant/Cr}}(T) dT + \pi_{\text{échant/Cr}}(T + \Delta T) - \pi_{\text{échant/Cr}}(T) \quad (\text{II.7})$$

où  $h_{\text{échant/Cr}}$  et  $\pi_{\text{échant/Cr}}$  sont respectivement les coefficients d'effet Thomson et Peltier de l'échantillon par rapport au métal Cr.

De même que le circuit constitué par l'échantillon et le métal Al, apparait entre les bornes 2 et 4 la *f.e.m* thermoélectrique :

$$V_{24}(T) = \int_T^{T+\Delta T} h_{Al/\text{échant}}(T) dT + \pi_{Al/\text{échant}}(T + \Delta T) - \pi_{Al/\text{échant}}(T) \quad (\text{II.8})$$

On obtient donc par l'addition de ces deux équations ;

$$V_{13}(T) + V_{24}(T) = \int_T^{T+\Delta T} h_{Al/Cr}(T) dT + \pi_{Al/Cr}(T + \Delta T) - \pi_{Al/Cr}(T) \quad (\text{II.9})$$

Cette expression n'est autre que la *f.e.m* de Seebeck du métal Al par rapport au métal Cr.

Le pouvoir thermoélectrique  $S_{\text{échant/Cr}}$  est donné par Conan [17]:

$$S_{\text{échant/Cr}} = \frac{V_{13}}{V_{13} - V_{24}} \cdot \left[ \frac{d(V_{13} + V_{24})}{dT} \right]_{T_m} \quad (\text{II.10})$$

$T_m$  est la température moyenne de  $T$  et  $T + \Delta T$ .

$$S_{\text{échant/Cr}} = \frac{V_{13}}{V_{13} - V_{24}} \cdot S_{Al/Cr}(T_m) \quad (\text{II.11})$$

$$S_{\text{échant/Cr}} = \frac{1}{(1-p)} \cdot S_{Al/Cr}(T_m) \quad (\text{II.13})$$

Après la décomposition de  $S_{\text{échant}/Cr}$  on obtient l'expression finale du pouvoir thermoélectrique de l'échantillon  $S_{\text{échant}}$  comme suit:

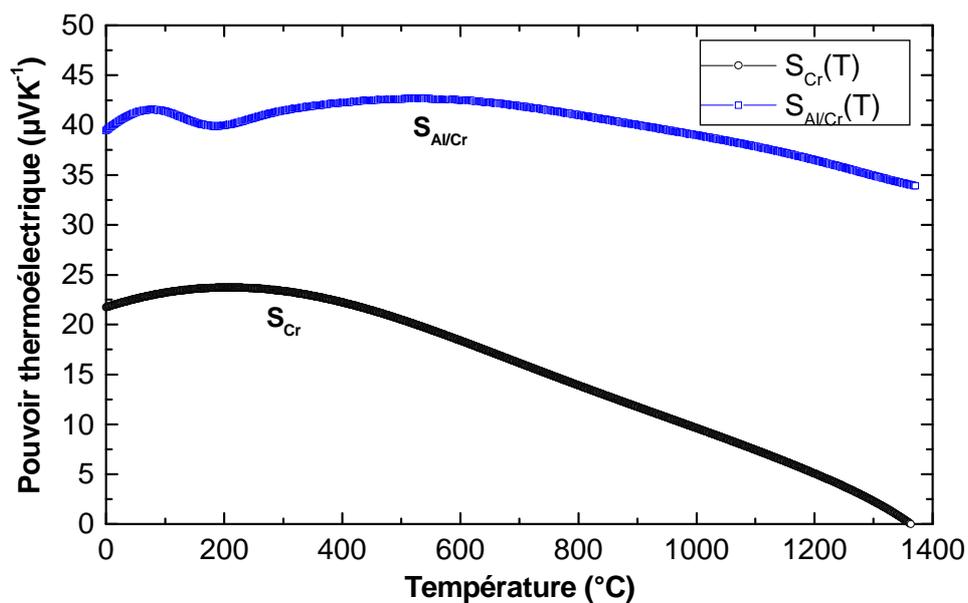
$$S_{\text{échant}} = \frac{1}{(1-p)} \cdot S_{Al/Cr}(T_m) + S_{Cr}(T_m) \quad (\text{II.14})$$

Une autre expression est donnée par Bath et Kleim [18].

Les polynômes du pouvoir thermoélectrique absolu du Chromel et Chromel/Alumel en fonction de la température sont dans le [tableau II.1](#) et représentés sur la [figure II.5](#).

**Tableau : II.1** Polynômes du pouvoir thermoélectrique de  $S_{Cr}(T)$  et  $S_{Al/Cr}(T)$  en fonction de la température,  $T$  exprimée en °C.

<b>Pouvoir thermoélectrique</b>	
$S_{Cr}(T)$ en ( $\mu\text{VK}^{-1}$ )	$S_{Al/Cr}(T)$ en ( $\mu\text{VK}^{-1}$ )
21.73195	38.921204975
+0.01914*T	+3.7117540064E-2*T
-4.40727E-5*T ^2	-29.8372778622E-5*T^2
-2.73127E-8*T^3	+12.7363782876E-7*T^3
+1.32176E-10*T^4	-28.0364224445E-10*T^4
-3.33969E-13*T^5	+33.6450354354E-13*T^5
+6.09194E-16*T^6	-22.4145040021E-16*T^6
-6.14096E-19*T^7	+77.7209177216E-20*T^7
+3.0727E-22*T^8	-10.8942491475E-23*T^8
-6.04393E-26*T^9	-2.8070439E-5*(T-126.9686)*exp( 1.183432E-4*(T-126.9686)^2)*1000



**Figure II.5:** Pouvoir thermoélectrique du Chromel et Chromel/ Alumel en fonction de la température.

### II.3.2 Protocole de mesure du pouvoir thermoélectrique

Après l'acquisition, le calcul et le stockage des mesures de la résistivité à la fin de son cycle, le programme coupe le courant ayant servi à la mesure de celle-ci et relance l'acquisition des mesures au niveau des canaux pour le compte du pouvoir thermoélectrique absolu selon l'enchaînement indiqué en dessous:

- Canal3: Mesure de  $T_{réf}$  (température donnée par la jonction chaude)
- Canal4: Mesure de  $T_{mod}$  (température donnée par la jonction froide)
- Canal5: Mesure de  $T_{ext1}$ .
- Canal6: Mesure du courant de court-circuit.
- Canal7: Mesure de la résistance de platine.
- Canal8: Mesure de la tension Chromel/Chromel ( $V_{13}$ ).
- Canal9: Mesure de la tension Alumel/Alumel ( $V_{24}$ ).
- Canal10: Mesure de  $T_{ext2}$ .

A la fin du cycle de scrutation des canaux utiles (Figure II.3), le programme calcule la pente, déduit le pouvoir thermoélectrique absolu, les stocke dans les fichiers créés et en même temps représente la valeur sur le graphe généré par le programme Labview. Le cycle de cette opération de mesure (résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu), de calcul, de stockage et de report sur le graphe dure environ une minute puis le cycle suivant s'enchaîne et ainsi de suite. De plus, les thermocouples de contrôles  $T_{ext1}$ , et  $T_{ext2}$  suivent le gradient de température entre les extrémités de l'échantillon. La température de celui-ci s'obtient en prenant la moyenne

de  $T_{réf}$  et  $T_{mod}$  donc : 
$$T_{échant} = \frac{(T_{réf} + T_{mod})}{2}$$

### III.3.3 Méthode des grands $\Delta T$ (méthode intégrale)

Cette méthode nécessite l'utilisation des échantillons de largeur assez grande et consiste à mesurer la *f.e.m* thermoélectrique  $E(T)$  d'un couple (*échant/Pt*) dont la soudure froide est maintenue à température constante ( $T_{réf}$ ), l'autre soudure est chauffée à la température  $T$  ( $T_{mod}$ ). Le pouvoir thermoélectrique absolu est lié au coefficient de Seebeck par la relation fondamentale (II.11):

$$S_{échant}(T) - S_{Pt} = S_{échant/Pt} \quad (\text{II.11})$$

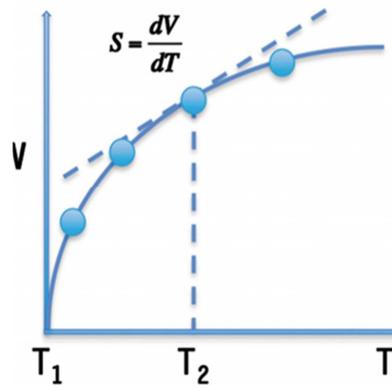
Où  $S_{Pt}(T)$  est le pouvoir thermoélectrique absolu du platine connu comme référence depuis les travaux de Roberts.

Pour effectuer des mesures de pouvoir thermoélectrique absolu de l'échantillon, on mesure la force électromotrice  $E_{\text{échant/Pt}}(T)$  du couple échantillon/Pt (*échant/Pt*), on ajuste un polynôme (par exemple  $E(\mu V) = A_0 + \sum A_i T^i$ ) sur les valeurs expérimentales et on le dérive par rapport à la température  $T$  pour obtenir le pouvoir thermoélectrique absolu du couple *échant/Pt*.

$$S_{\text{échant/Pt}} = \frac{dE_{\text{échant/Pt}}}{dT} \quad (\text{II.12})$$

Avec: 
$$S_{\text{échant}}(T) = S_{\text{échant/Pt}} + S_{\text{Pt}} \quad (\text{II.13})$$

Cette méthode n'est, en général, pas applicable aux échantillons monocristallins qui se présentent sous la forme de cubes ou cylindres de fortes sections et de faible longueur [17]. La [figure II.6](#) montre la méthode intégrale pour déterminer le pouvoir thermoélectrique absolu des couples.



**Figure II.6:** Illustration de la méthode des grands  $\Delta T$  (méthode intégrale du PTA).

## II.4 Schéma synoptique de description du dispositif expérimental pour la détermination simultanée de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu

La description générale du dispositif expérimental est décrite sur la [figure II.7](#). Elle comporte un ordinateur compatible PC gérant les différentes étapes des mesures et sauvegarde les résultats obtenus. La carte scan IEEE est branchée dans le scrutateur multimètre Keithley 2001, lit les canaux relatifs aux tensions ( $V_{R,\text{étal}}$ ,  $V_{12}$ ,  $V_{34}$ ,  $V_{\text{Text}1}$ ,  $V_{cc}$ ,  $V_{Pt}$ ,  $V_{13}$ ,  $V_{24}$ ,  $V_{\text{Text}2}$ ) et communique avec l'ordinateur par le biais d'un câble USB approprié.

### III.5 Description du dispositif de mesure

Le dispositif de mesure est représenté sur la [figure II.8\(a\)](#). Il se compose d'un tube en quartz (1) muni d'un flasque en inox (2) raccordable par le biais d'un joint torique (3) à un T double (4). Ce dernier est pourvu de sorties nécessaires au vide (5), à la pression (6) et à la connectique électrique (7). La distribution des différents thermocouples de type *K* le long de l'échantillon (8) est faite de façon à pouvoir suivre l'état du gradient de température. Les thermocouples  $Th_{mod}$ , et  $Th_{réf}$  positionnés aux extrémités de l'échantillon servent à prélever les températures  $T_{mod}$  et  $T_{réf}$ , les deux autres sont répartis équitablement le long de la longueur

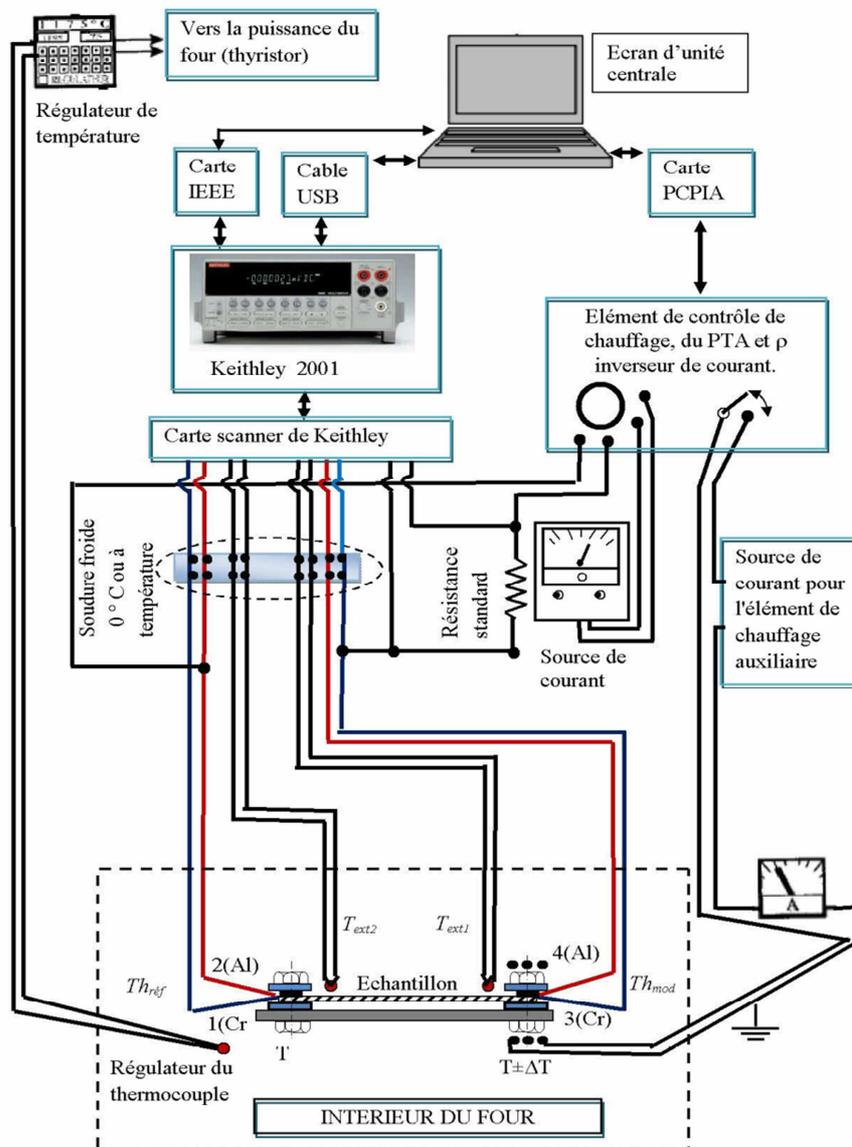


Figure II.7: Schéma synoptique de description du dispositif expérimental.

restante de façon à garantir au mieux la mesure de la température de caractérisation. Ils sont assemblés pour constituer un fuseau rigide pouvant servir de support direct aux échantillons robustes ou au porte échantillon (9) hébergeant ces derniers en cas de leur fragilité.

Les échantillons peuvent être sous forme d'un ruban, d'un fil ou d'une plaque. La longueur minimale requise pour les mesures du pouvoir thermoélectrique est de l'ordre de 30 mm. Cette distance représente le seuil inférieur qui permet la génération des  $\Delta T$  nécessaires aux mesures du pouvoir thermoélectrique. Un système de deux pièces plates, en inox (10) munies de deux trous à vis (11) permettant d'appliquer les électrodes sur l'échantillon, a été mis au point.

Les jonctions de thermocouples, obtenues sous forme de boules (12) après soudure, sont aplaties pour augmenter la surface de contact et améliorer la qualité du serrage (Figure II.8(b)). Le chauffage de la cellule est produit par un four horizontal tubulaire (13) commandé par un régulateur *PID* de fabrication *JUMO* capable de générer avec le concours du thermocouple de régulation (14), une évolution de température de l'ordre du dixième de degré par minute. Les  $\Delta T$  nécessaires au pouvoir thermoélectrique sont produits par un enroulement auxiliaire (15) placé près de la jonction froide et alimenté par une source indépendante du chauffage global. L'étanchéité de la sortie (7) est doublement organisée. D'abord entre la perle mufti-trous et les fils qui la traversent au moyen du scellement (16) en résine époxy araldite, ensuite entre la perle mufti-trous et le passage (7) lui-même grâce à une olive en téflon (17) compressible par serrage (Figure II.8(d))

La lecture des températures se fait soit en tension ou en degré Celsius selon les polynômes de conversion:

$$E (\mu V) = A_0 + \sum A_i T^i, \quad T (^\circ C) = B_0 + \sum B_i T^i$$

Où les  $A_i$  et  $B_i$  sont les coefficients constants des polynômes. L'échantillon entouré sur la figure II.8(a) est représenté avec plus de détails sur la figure II.8(b). Sur les quatre thermocouples employés dans les mesures, deux d'entre eux,  $Th_{mod}$  (température modulée) et  $Th_{réf}$  (température de référence), sont en contact physique avec l'échantillon de façon à mesurer la température qui formera avec la résistivité et le pouvoir thermoélectrique calculés la caractérisation recherchée. Les deux autres thermocouples  $T_{ext1}$ ,  $T_{ext2}$  [Figure II.8(b)] sont placés le long de l'échantillon (8) afin de suivre indépendamment son gradient de température. La figure II.8(b) représente le dispositif utilisé avec des rubans. Les détails du contact avec l'échantillon [encerclé sur la figure II.8(b)] sont représentés avec plus de détails sur la figure II.8(c).

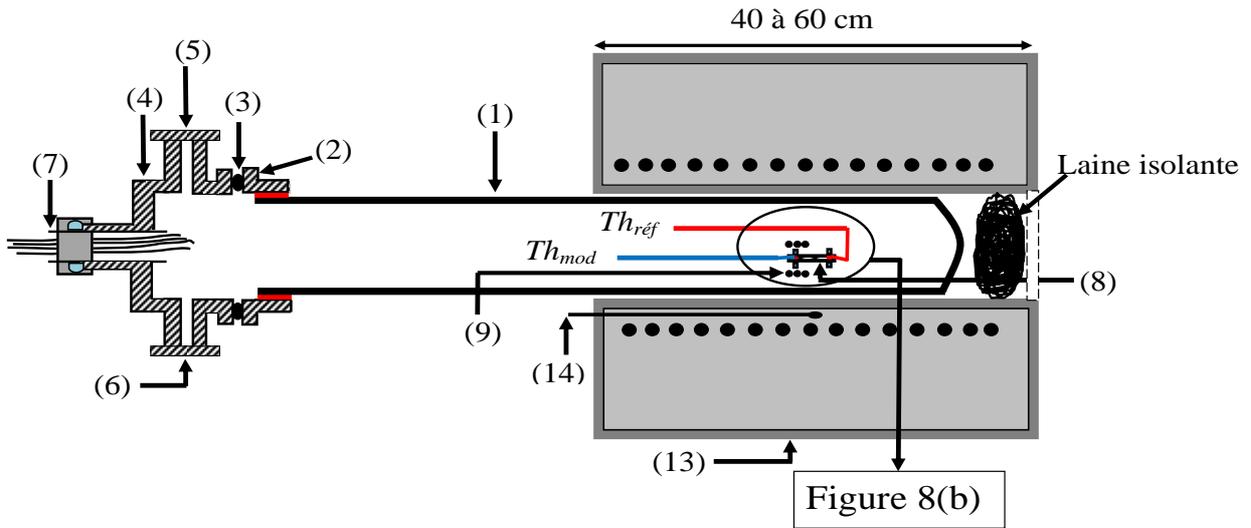


Figure III.8(a): Dispositif de mesure.

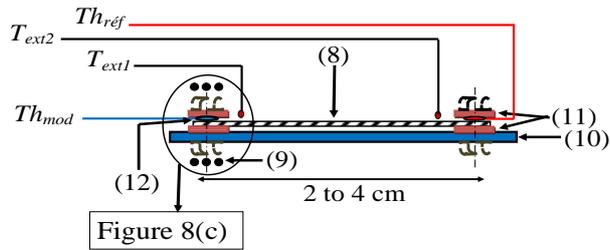


Figure II.8(b): Fixation de l'échantillon: vue de face coupe longitudinale présentant l'ensemble de l'échantillon.

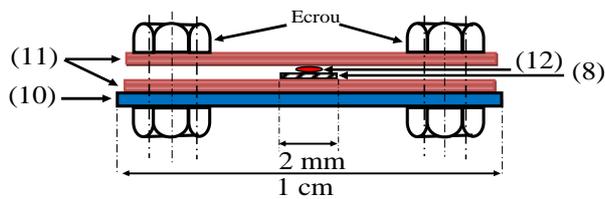


Figure II.8(c): Fixation de l'échantillon vue de droite ou de gauche.

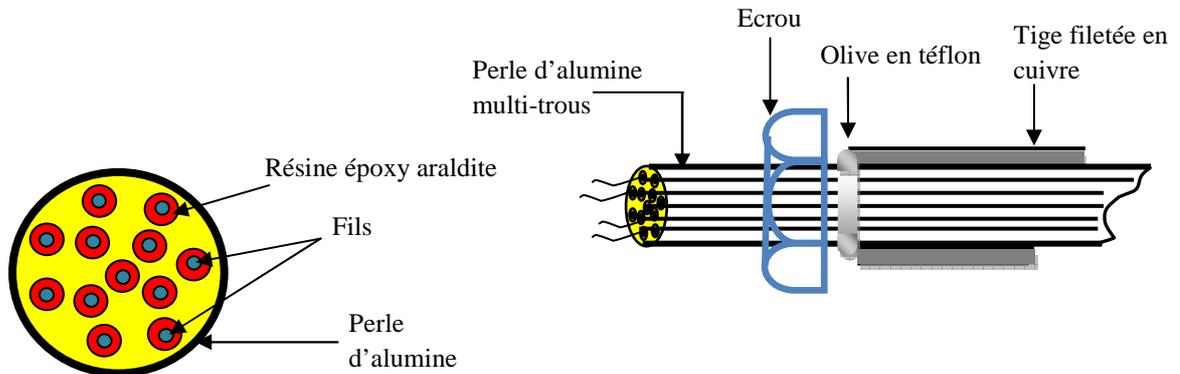


Figure II.8(d): Passage étanche des fils de connexion à travers la perle multi-trous en alumine.

## II.6 Programme LabView et mesures simultanées

Les mesures simultanées se font en boucle grâce au logiciel Labview. Le programme prend en charge l'acquisition, l'enregistrement en temps réel de toutes les mesures et les calculs qui en découlent dans quatre fichiers Excel, deux de mesures, l'un pour la résistivité et l'autre pour le pouvoir thermoélectrique, les deux autres sont réservés de la même façon aux résultats. Le programme est élaboré de façon à commencer toujours par les mesures de la résistivité. Avant le démarrage de toute expérience, un paramétrage est nécessaire au niveau de l'un des trois onglets générés par le programme: Dans le premier onglet appelé " *Configuration* " [figure II.9](#), des paramètres généraux doivent être saisis: le type du voltmètre utilisé (*K2000*, *K2001* ou *K2700*), le type de mesures: résistivité seule, ou pouvoir thermoélectrique absolu seul, ou les deux ensemble (mesures simultanées), constante géométrique *C* nécessaire au calcul de la résistivité, valeur de la résistance étalon, type de thermocouple (*K*, *N*, *W*, *T*, *S* etc...), coefficients des polynômes choisis pour la mesure de la température, coefficients du pouvoir thermoélectrique absolu du couple en service et ceux du platine comme métal de référence. D'autres paramètres, spécifiques au voltmètre (adresse *GPIB*, résolution, gamme, compensation de l'offset, filtres etc...) peuvent être choisis. Pour les mesures de pouvoir thermoélectrique l'intervalle  $\Delta T$  de température autour duquel doit osciller la température de l'élément chauffant auxiliaire par rapport à la température de référence est généralement fixée à  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $+2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mais elle peut aussi être asymétrique pour les mesures au voisinage de la température ambiante. Exemple de  $(Th_{mod}-Th_{réf})$  varie entre  $-2.6\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $+1.6\text{ }^{\circ}\text{C}$  (voir [figure II. 11](#) échelle de gauche).

Sur le deuxième onglet appelé " *Résistivité* ", les dix dernières mesures apparaissent dans un tableau en même temps que l'affichage de la courbe de la résistivité en fonction température et du temps [[Figure II.10\(a\)](#)] et de la [[Figure II.10\(b\)](#)]. L'échelle peut être choisie et modifiée au cours de l'expérience. La précision des mesures de résistivité (5-20 %) dépend de la précision de la constante géométrique *C* de l'échantillon. Celle-ci est généralement difficile à mesurer vu qu'elle dépend à son tour de la précision des mesures faites sur les dimensions (largeur, longueur et épaisseur). Une première solution consiste à déterminer de manière autonome la résistivité à la température ambiante (sur un échantillon de dimensions mesurables avec précision). Puis, on inverse le procédé pour récupérer la constante *C* qui sera utilisé par la suite pour les mesures à haute température. Cette constante doit être mesurée à la même valeur de la résistivité obtenue à la température ambiante.

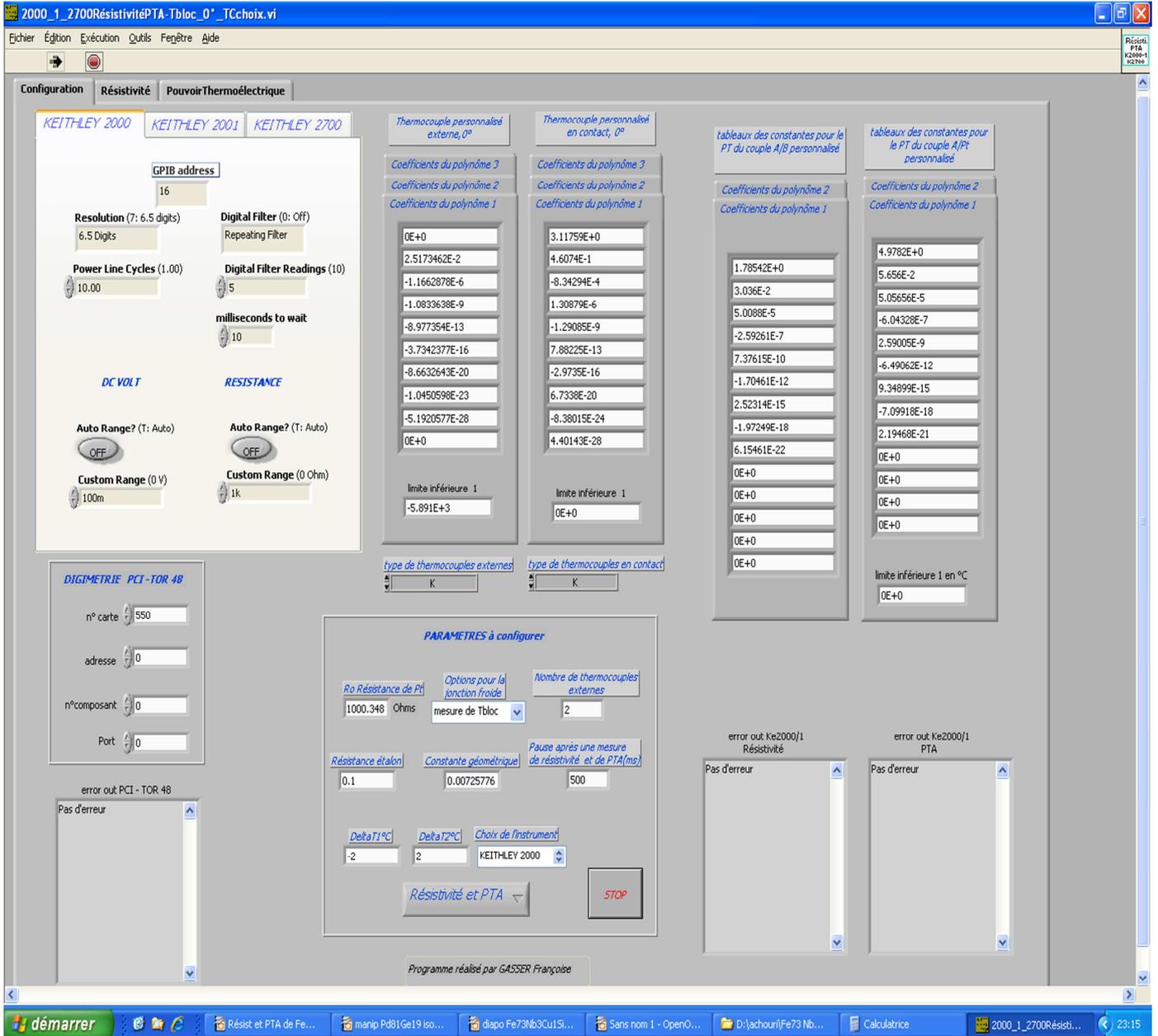
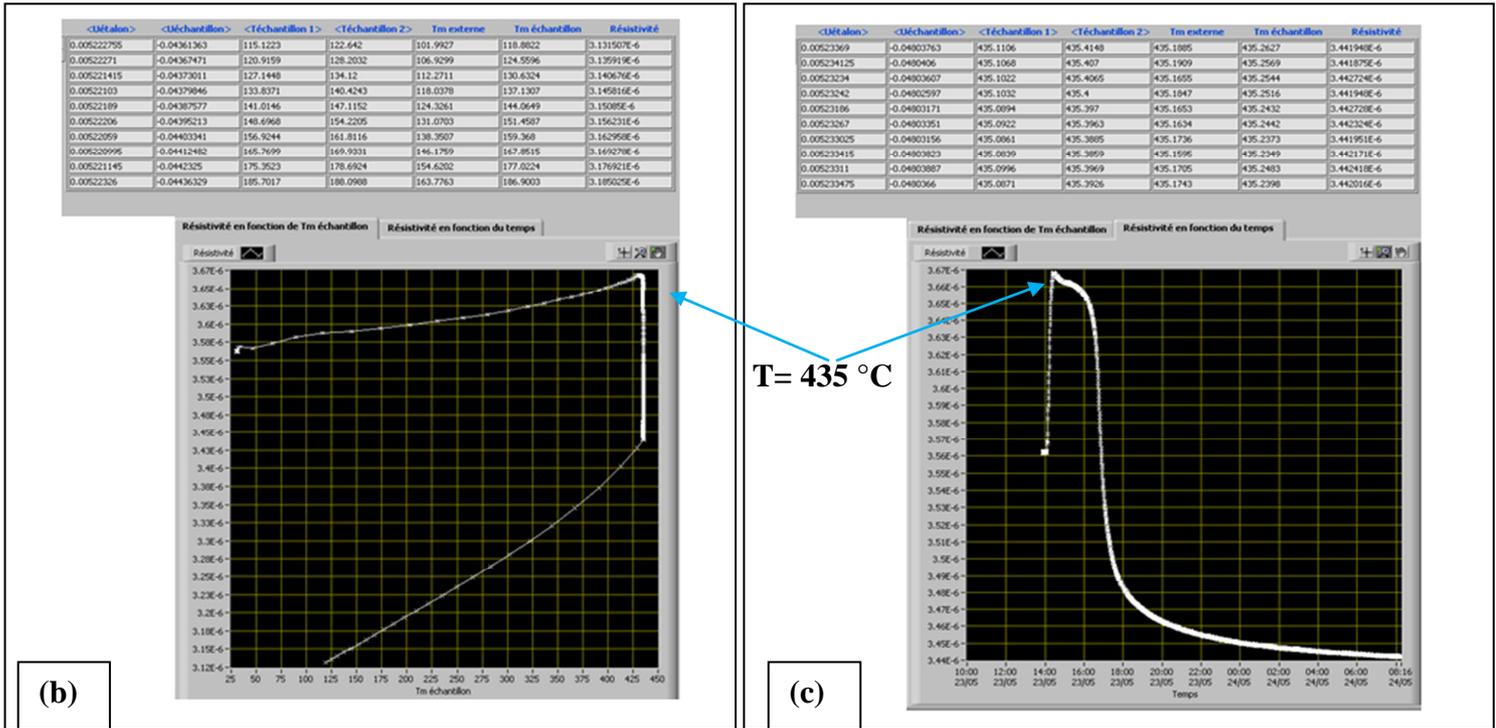


Figure II.9 : Programme LabView: face avant (onglet configuration)



**Figure II.10 :** Programme LabView, face avant (*onglet résistivité*) : (a) Evolution en fonction de la température, (b): Evolution en fonction de temps.

Le troisième onglet (*Pouvoir thermoélectrique*) montre d'une part les dix dernières mesures du pouvoir thermoélectrique absolu en tableau puis sur [figure II.11\(a\)](#) échelle de gauche la température en fonction du nombre d'itérations et la différence de température  $Diff = T_{réf} - T_{mod}$  (points jaunes échelle de droite). Sur cette échelle comme on peut le constater, nous mesurons d'abord entre  $-2,6$  et  $+1,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , puis nous sautons à l'intervalle  $-2$  et  $+2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les montées et descentes en différences de température (courbe jaune [figure II .11\(a\)](#)) génèrent des points sur la [figure II.11\(b\)](#) où est tracé le du pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de la température ou du temps (non représenté). La position de l'échantillon dans le four est révélée par la différence  $T_{ext1} - T_{ext2}$ . Généralement la faible valeur de cette différence indique la position du bon gradient. On peut aussi visualiser ([figure II.12](#)) la courbe  $V_{24}(t)$  en fonction de  $V_{13}(t)$  dont la pente  $p$  entre dans la formule (2). Comme on peut l'observer, la courbe linéaire ne passe pas par zéro  $(0,0, 0,0)$ . En général, la méthode de mesure classique (le pouvoir thermoélectrique absolu étant défini par  $\Delta V/\Delta T$ ) est faite en prenant un point  $(\Delta V, \Delta T)$  et en postulant que  $\Delta T = 0, \Delta V = 0$ . Evidemment cela est faux, surtout à des températures élevées. La méthode d'Ivory [2] surmonte cette difficulté et donne un pouvoir thermoélectrique absolu

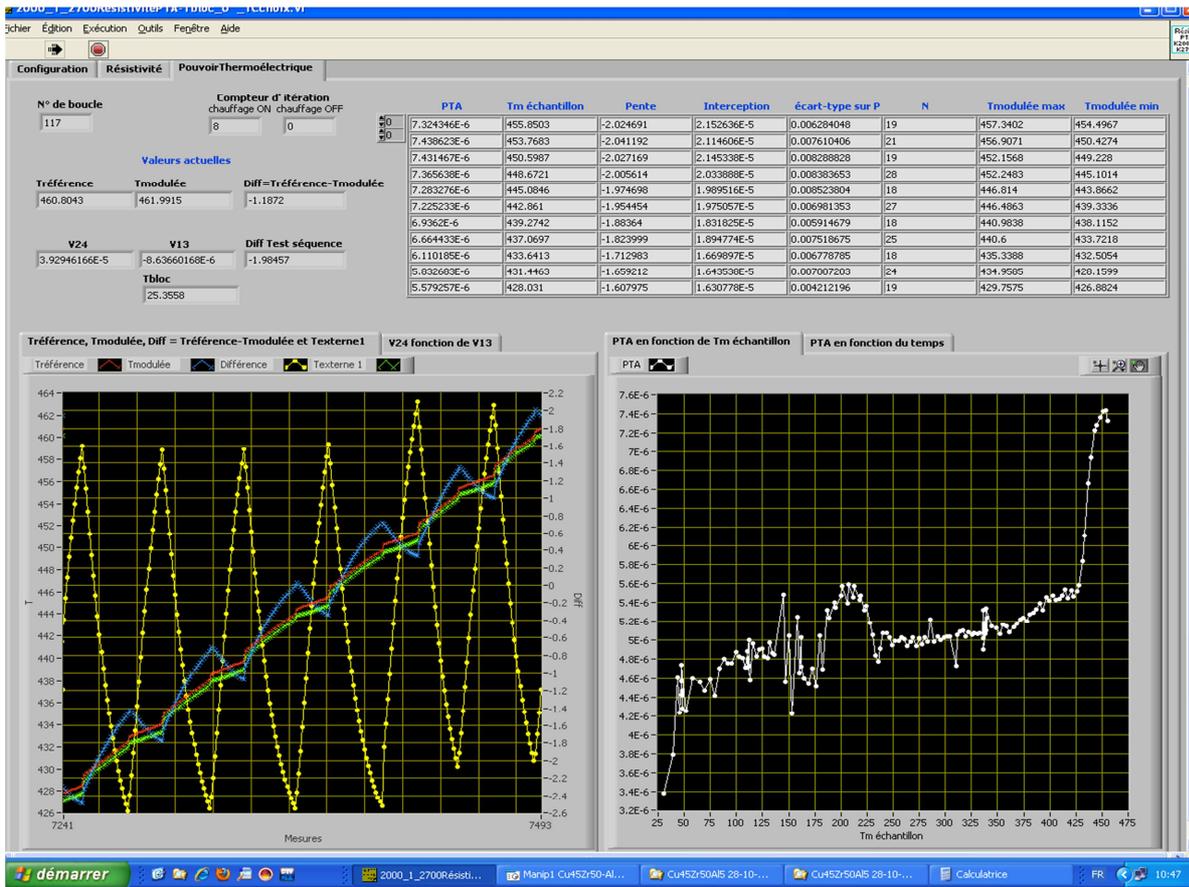


Figure II.11 : Programme LabView, face avant (onglet PTA), (a) Echelle de gauche : Températures, échelle de droite: différence de température (courbe en points jaunes). (b) PTA en fonction de la température

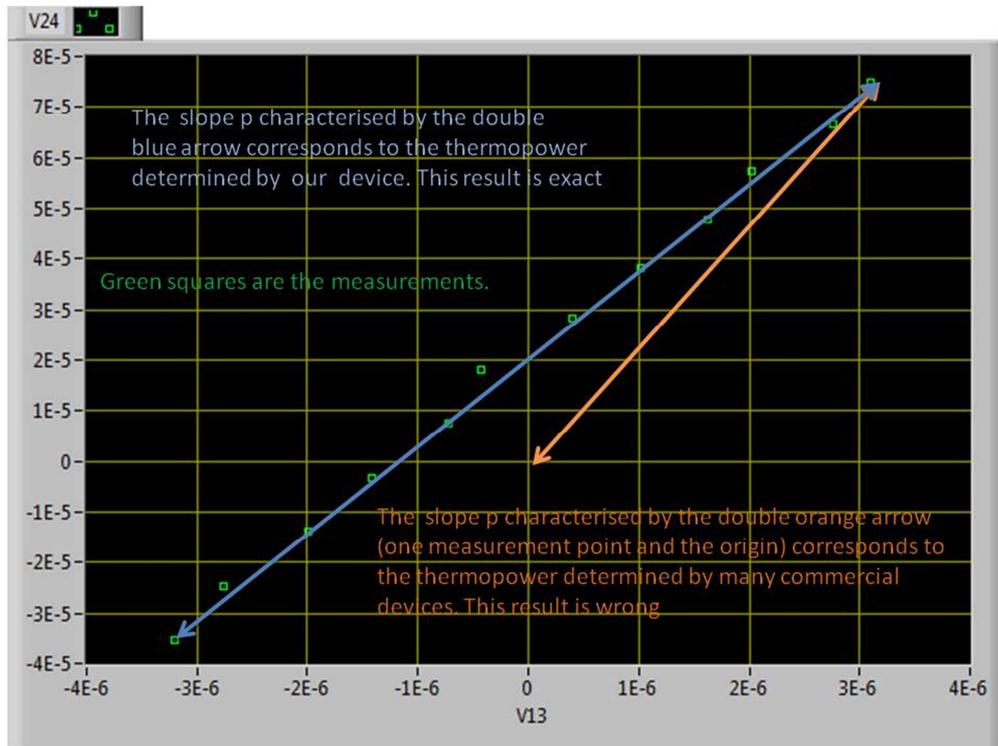


Figure II.12: Programme LabView, face avant (onglet Pouvoir thermoélectrique): pente  $p$

correct même si les deux thermocouples  $Th_{mod}$  et  $Th_{réf}$  ne sont pas exactement identiques. La pente  $p$  caractérisé par la double flèche bleue correspond au pouvoir thermoélectrique de ce travail. Le résultat est exact et la double flèche orange (avec un point de mesure origine) correspond au pouvoir thermoélectrique déterminé par des dispositifs commerciaux. Les résultats sont faux. Les carrés verts sont nos mesures.

## II.7 Régulation de la température et du four

Pour mesurer la résistivité et le pouvoir thermoélectrique nous avons utilisé un four tubulaire horizontal de marque *TBT* de longueur  $40\text{ cm}$  de diamètre  $4\text{ cm}$ . Il est alimenté à partir d'un autotransformateur de tension alternative de  $220\text{ V}$  ajustable pour une température maximale d'utilisation de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

La puissance du four est gérée par un régulateur de température de type *P.I.D.* Ce dernier ajuste la puissance voulue grâce à l'optimisation de certains paramètres sur une tranche de température donnée de manière à ce que le gradient de température le long de l'échantillon soit adéquat. De cette façon on peut obtenir un écart inférieur à  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  sur la longueur de l'échantillon. Dans les mesures du pouvoir thermoélectrique absolu, la puissance de l'élément chauffant est ajustable à la hausse dans la tranche des hautes températures. Les mesures du pouvoir thermoélectrique absolu se font avec une vitesse de  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  par minute pour ne pas rompre l'équilibre thermique. Par contre pour la résistivité nous pouvons faire les mesures avec plusieurs vitesses de chauffage. Le four, ainsi que la gaine du "*Thermocoax*", sont également mis à la terre. Tout ceci est fait pour éviter les perturbations d'origine électrique.

## II.8 Profil du four horizontal

Généralement le gradient naturel du four n'est pas symétrique. L'exploitation de ce déséquilibre pour avoir une température de l'un des cotés inférieure à celle de l'autre, est fonction de la position spécifique du tube d'essais dans le four. Nous avons relevé le profil thermique naturel du four horizontal pour connaître l'endroit précis du tube d'essais afin d'avoir la différence de température initiale indispensable pour la mesure du pouvoir thermoélectrique absolu. Pour cela on utilise les thermocouples ( $Th_{réf}$  et  $Th_{mod}$ ) placés aux extrémités de l'échantillon à l'intérieur du four maintenu à une température constante. En suite on déplace le four horizontalement pour ne pas secouer l'échantillon et les thermocouples. Le tube contenant l'échantillon étant fixe à l'intérieur, ce déplacement, engendre le changement de la température du tube et par conséquent permet d'établir un gradient thermique sans modifier

les conditions expérimentales. Les figures II.13(a) et figures II.13(b) montrent le profil naturel du four horizontal aux températures 100 °C et 400 °C respectivement dont  $T_{réf}$  est toujours supérieur à  $T_{mod}$  tant qu'elles ne dépassent pas le milieu du four en allant de gauche vers la droite. Le phénomène s'inverse de l'autre coté.

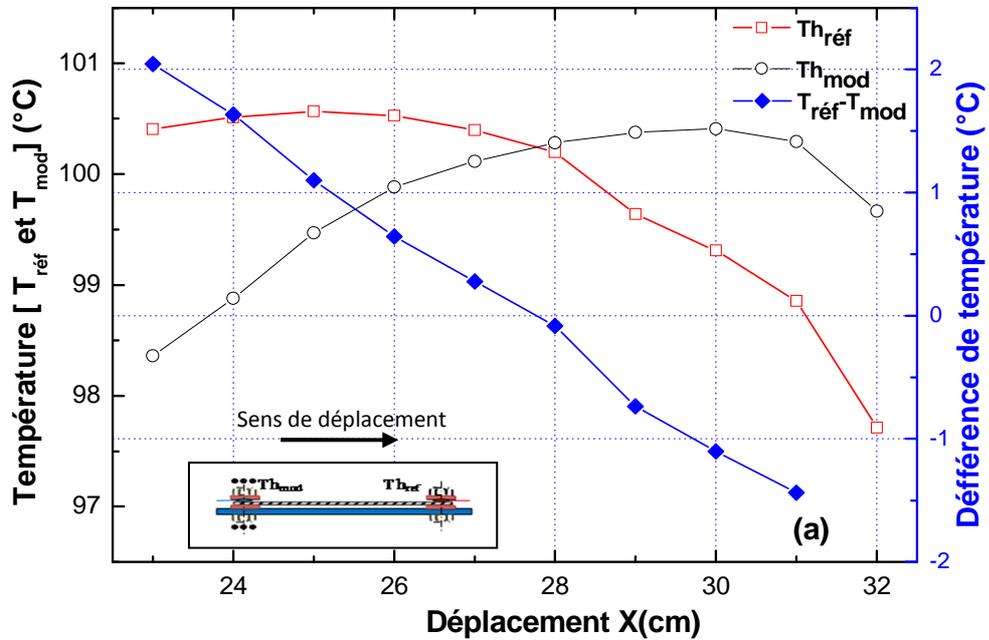


Figure II.13(a): Profil naturel du four horizontal à la température 100 °C.

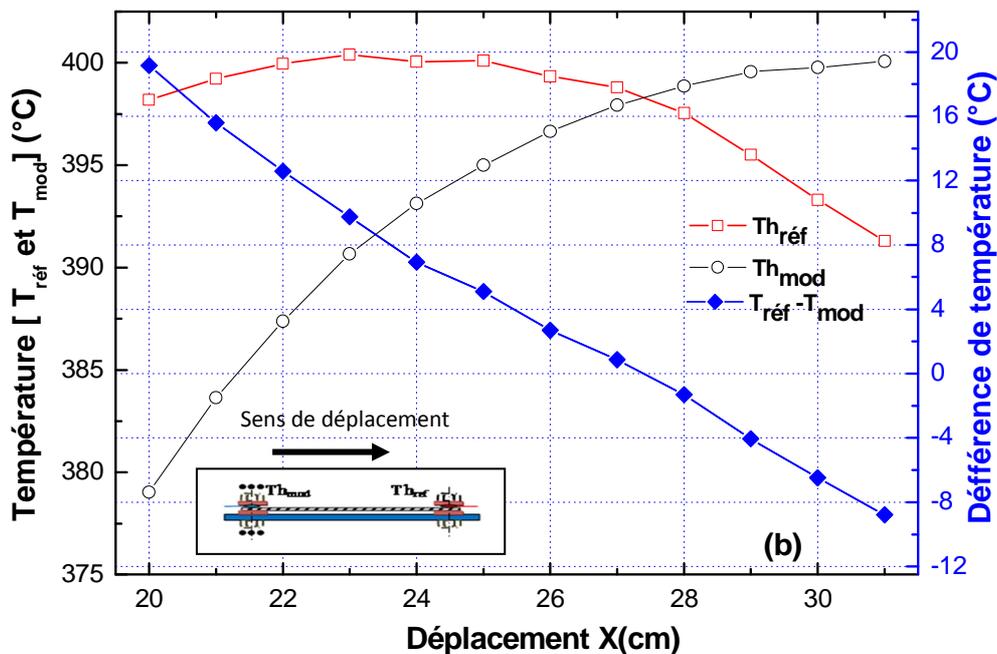
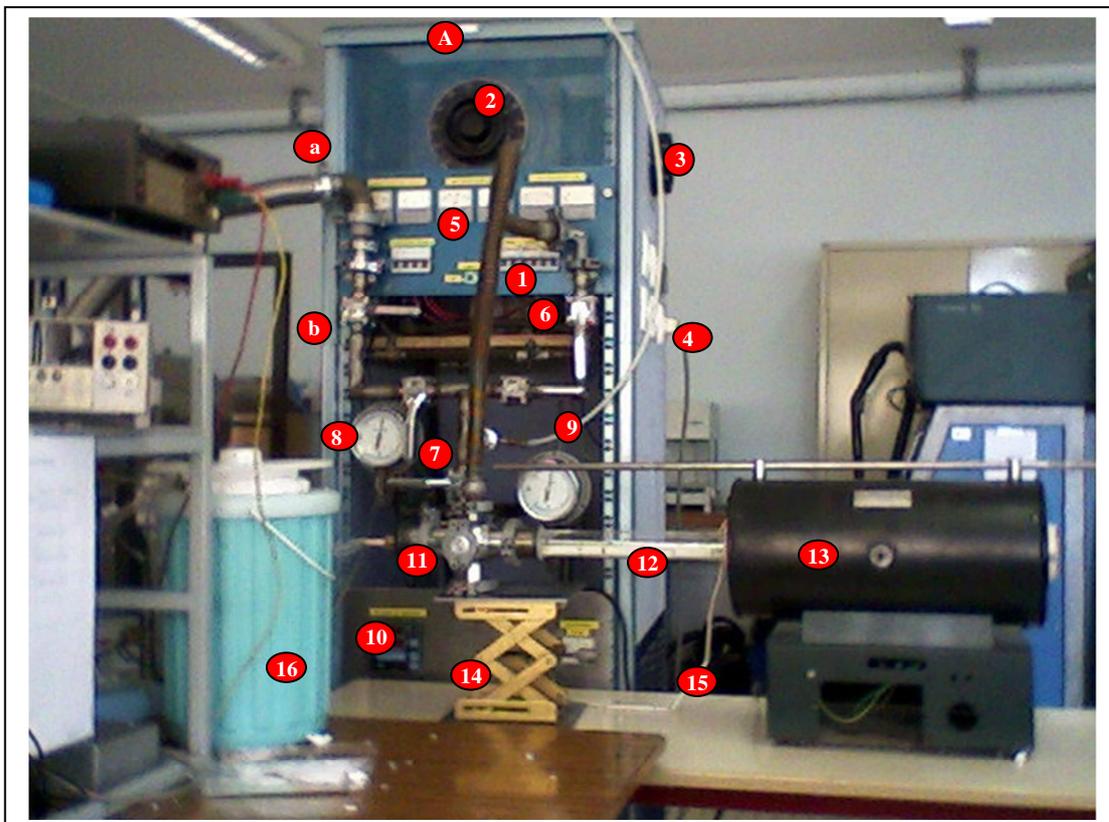


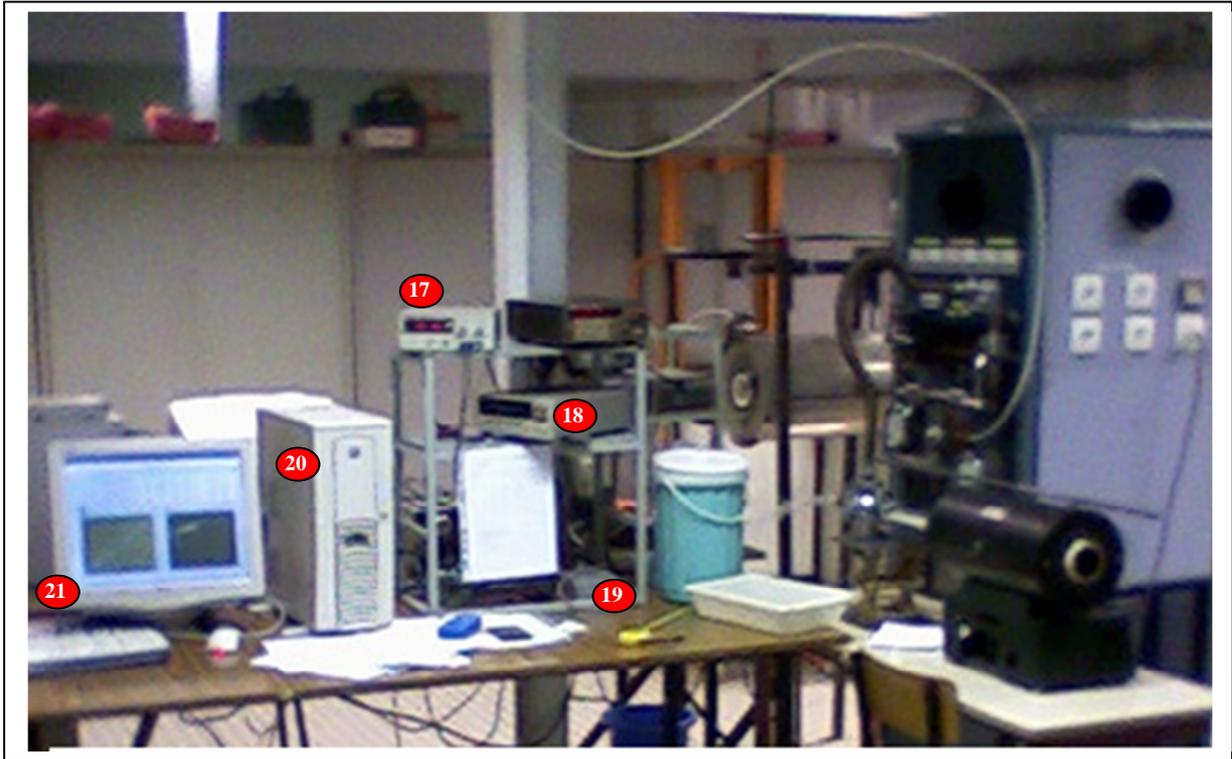
Figure II.13(b): Profil naturel du four horizontal à la température 400°C.

## II.9 Système de vide-pression et puissance électrique

La [figure II.14\(a\)](#) montre les photos du dispositif expérimental employé pour les mesures simultanées de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique. Le système de vide-pression et l'alimentation électrique sont localisés dans le rack (**A**) où la partie supérieure comporte un tableau de commandes électriques (**a**). Ce dernier est muni d'un dispositif de sécurité (1) (disjoncteurs), d'autotransformateur pour alimenter le four (2), d'autotransformateur pour alimenter l'élément chauffant (3), d'une prise (4) vers l'élément chauffant, d'un ampèremètre et voltmètre (5). La partie vide-pression (**b**) se compose d'une vanne (6) pour la pression, d'une vanne (7) pour le vide, d'un manomètre (8), d'une conduite de pression (9) reliée à une bouteille d'argon, d'une pompe à vide (10), d'une tête en inox à quatre sorties (11), d'un tube de quartz (12), d'un four tubulaire (13), d'un support (14), d'un thermocouple de régulation (15) et d'un récipient (16). La suite du montage expérimental est présentée sur la [figure II.14\(b\)](#) qui comporte: une source du courant (17), un multimètre Keithley 2001 (18), un inverseur de courant (19), une unité centrale (20) et un écran de visualisation (21).



**Figure II.14(a) :** Photo du montage expérimental présentant la partie de système vide pression, alimentation électrique et four.



**Figure II.14(b) :** La suite de photo du montage expérimental présentant l'appareillage du dispositif de mesure.

## Bibliographie

- [1] Matuyama Y. ; Sci. Rep. Tohoku, Univ. 16 (1927) 447.
- [2] J. E. Ivory, Rev. Sci. Instrum. **33**, 992 (1962).
- [3] J.-G. Gasser. Thèse de Doctorat d'État, Université de Metz, France (1981).
- [4] A. Bath. Thèse de Doctorat d'État, Université de Metz, France (1983).
- [5] F. Sar. Thèse de Doctorat, Université de Metz, France (2007).
- [6] K. Khalouk .Thèse de Doctorat, Université de Metz, France (2009).
- [7] J.-G. Gasser. J. Phys. Condens. Matter **20**, 114103 (2008).
- [8] F. Sar and J.-G. Gasser. Intermetallics **11**, Issues 11–12, 1369 (2003).
- [9] M. Mayoufi, F. Sar, L. Anno, and J.-G. Gasser, Phys. Chem. Liq. **46**, 201 (2008).
- [11] J. Vinckel, J. Hugel and J.-G. Gasser, Phil.Mag. **73**, 231 (1996).
- [12] J. Vinckel, thèse de Doctorat, Université de Metz, France (1994).
- [13] J.-G. Gasser, K. Khalouk, and F. Gasser. Procédé et appareil de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu d'un échantillon (Process and Equipment for absolute thermoelectric power measurement), patent deposit at the "Institut National de la Protection Industrielle (INPI)" under the reference FR1257261.
- [14] F. Gasser. Mesures automatisées de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu (Automatic measurement of resistivity and of absolute thermoelectric power) (2010). Software, registered at the Agency for the Protection of Programs, Reg. No. R.001.190009.000. S.P.2010.000.31235.
- [15] Annual book of American Society for Testing and Materials (ASTM). Section 14: General methods and instrumentation. Volume **14.03**: Temperatures Measurement. (1995).
- [16] G. K .White, Expérimental techniques in low tampérature, Clarendon Press, 1<sup>re</sup> éd, 1959.
- [17] A. Conan, Goureaux et Zoater. M Revue de Physique Appliquee, 1971, 6 (3), pp.383-388.
- [18] Bath. A, Kleim. R, Rev.Phys.App1. **14**, 595, (1979).

# **Chapitre III**

## **Résultats et commentaires**

### **Partie 1**

**Étude par le transport électronique  
(résistivité, pouvoir thermoélectrique absolu et  
conductivité thermique) des corps purs**

### III.1.1 Introduction

Le plan de cette partie traitera en premier lieu les échelles thermoélectriques existantes et la déduction d'une nouvelle échelle de Roberts étendue aux températures plus élevées. En deuxième lieu nous procéderons aux mesures de résistivité électrique et de pouvoir thermoélectrique dans le cadre de la nouvelle échelle en employant le dispositif expérimental décrit au chapitre II. Les résultats obtenus seront d'une précision meilleure pour les métaux purs étudiés. En fin nous déduirons, par emploi de la loi classique de *Wiedemann-Franz*, la conductivité thermique des métaux en question.

### III.1.2 Échelles de thermoélectricité

#### III.1.2.1 Échelle absolue de thermoélectricité

Dans chaque laboratoire, on est capable de faire une mesure de la *f.e.m* délivrée par un thermocouple *A/B* et d'en déduire par dérivation la différence de pouvoir thermoélectrique entre les deux éléments du thermocouple en question. Toutefois, ni le pouvoir thermoélectrique de l'élément  $S_A = dE_A/dT$  ni son coefficient Peltier absolue  $\pi_A$  ne seront accessibles expérimentalement. Il est nécessaire d'utiliser la seconde loi de Kelvin qui lie intégralement le pouvoir thermoélectrique par le coefficient Thomson entre  $0\text{ K}$  et la température considérée. Le coefficient de Thomson est la seule propriété thermoélectrique mesurable d'un seul élément (métal pur ou alliage). La première échelle cohérente de la thermoélectricité a été établie en 1958 par [Cusack \[1\]](#) en compilant des pouvoirs thermoélectriques disponibles pour différents métaux (cuivre pur, argent, or, platine, palladium, tungstène et molybdène) entre  $100\text{ K}$  et  $2400\text{ K}$  ([Tableau III.1.1](#)).

Aujourd'hui, la "nouvelle" échelle absolue de la thermoélectricité utilisée est celle de [Roberts \(1977-1981-1985\) \[2-4\]](#). Ses mesures sont considérées comme référence car elles sont les plus précises mesures jamais faites du coefficient de Thomson. Roberts a mesuré ainsi le coefficient de Thomson du plomb entre  $0\text{ K}$  à  $350\text{ K}$  [Roberts \[2\]](#) et  $273\text{ K}$  à  $550\text{ K}$ , celui du cuivre, l'or et du platine entre  $273\text{ K}$  à  $900\text{ K}$  [Roberts \[3\]](#) ([Figure IV.1.1](#)). De nouveau celui du platine entre  $273\text{ K}$  -  $1600\text{ K}$  et du tungstène entre  $273\text{ K}$  -  $1800\text{ K}$  [Roberts \[4\]](#) ([Figure IV.1.2](#)) ([Tableau III.1.2](#)). Il n'y a pas de métal de référence unique à l'ensemble de la gamme de température couvrant le domaine des mesures de Roberts. [Moore et al \[5\]](#) ont donné des valeurs du platine lissées entre  $25\text{ K}$  et  $1200\text{ K}$ , en partie mesurées par eux, en partie prises de la bibliographie ([Tableau III.1.3](#)).

À basse température, les mesures sont effectuées par rapport au plomb en employant la référence du pouvoir thermoélectrique absolu du plomb donnée par [Christian et al \[6\]](#). Celle-ci a été incluse par la suite dans l'échelle de [Cusack \[1\]](#).

**Tableau III.1.1:** Les valeurs expérimentales du pouvoir thermoélectrique absolu de [Cusack \[1\]](#).

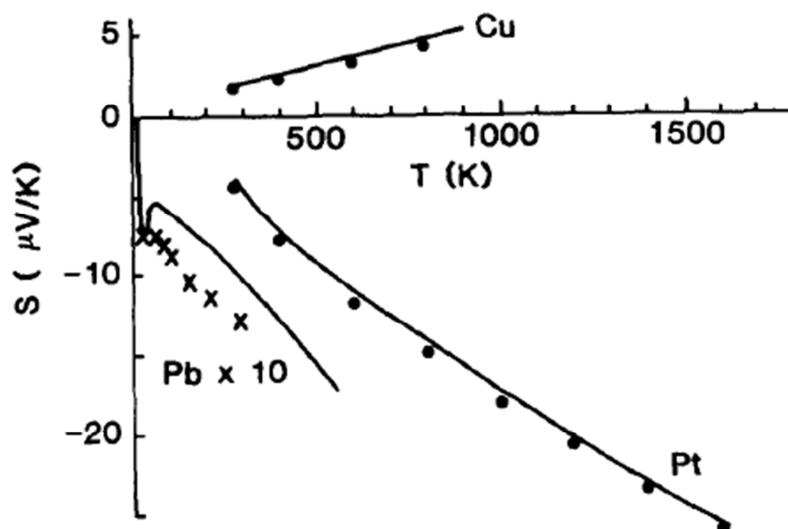
	$S$ ( $\mu\text{VK}^{-1}$ )						
<b>T(K)</b>	<b>Cu</b>	<b>Ag</b>	<b>Au</b>	<b>Pt</b>	<b>Pd</b>	<b>W</b>	<b>Mo</b>
100	1.19	0.73	0.82	4.29	2	...	...
150	1.12	0.85	1.02	1.32	-1.63	...	...
200	1.29	1.05	1.34	-1.27	-4.85	...	...
273	1.70	1.38	1.79	-4.45	-9	0.13	4.71
300	1.83	1.51	1.94	-5.28	-9.99	1.07	5.57
400	2.34	2.08	2.46	-7.83	-13	4.44	8.52
500	2.83	2.82	2.86	-9.89	-16.03	7.53	11.12
600	3.33	3.72	3.18	-11.66	-19.06	10.29	13.27
700	3.83	4.72	3.43	-13.31	-22.09	12.66	14.94
800	4.34	5.77	3.63	-14.88	-25.12	14.65	16.13
900	4.85	6.85	3.77	-16.39	-28.15	16.28	16.86
1000	5.36	7.95	3.85	-17.86	-31.18	17.57	17.16
1100	5.88	9.06	3.88	-19.29	-34.21	18.53	17.08
1200	6.4	10.15	3.86	-20.69	-37.24	19.18	16.65
1300	6.91		3.78	-22.06	-40.27	19.53	15.92
1400				-23.41	-43.3	19.6	14.94
1600				-26.06	-49.36	18.97	12.42
1800				-28.66	-55.42	17.41	9.52
2000				-31.23	-61.48	15.05	6.67
2200						12.01	4.3
2400						8.39	2.87

**Tableau III.1.2:** Pouvoir thermoélectrique du platine et du tungstène de Roberts [4].

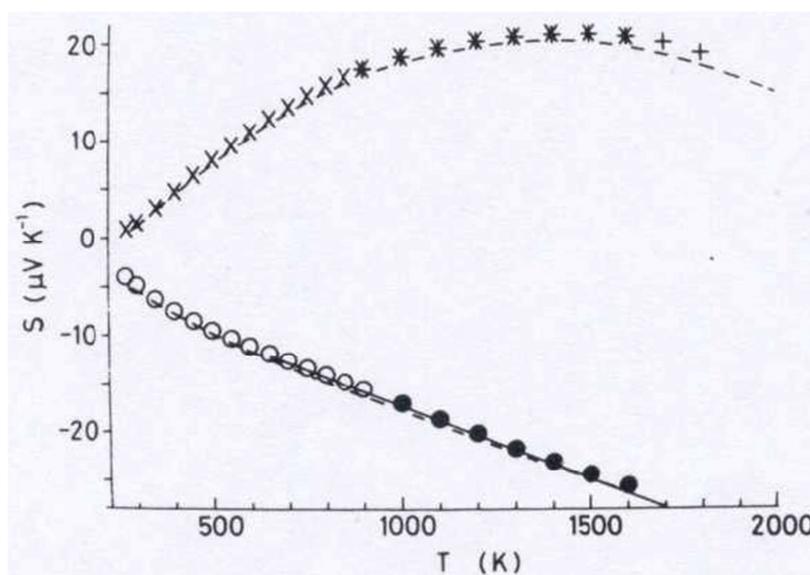
T(K)	S <sub>Pt</sub> de Roberts (1985) [4].	S <sub>W</sub> de Roberts (1985) [4].
273	-4.04	0.77
300	-4.92	1.44
350	-6.33	2.95
400	-7.53	4.62
450	-8.59	6.26
500	-9.53	7.85
550	-10.41	9.34
600	-11.22	10.75
650	-11.98	12.08
700	-12.71	13.33
750	-13.42	14.48
800	-14.14	15.51
850	-14.89	16.40
900	-15.66	17.19
1000	-17.21	18.46
1100	-18.77	19.40
1200	-20.29	20.06
1300	-21.78	20.45
1400	-23.18	20.63
1500	-24.49	20.70
1600	-25.67	20.61
1700		20.12
1800		19.15

**Tableau III.1.3:** Pouvoir thermoélectrique du platine de Moore et al (1973) [5]

T(K)	S <sub>Pt</sub> (μV/K)
25	3.24
30	4.05
40	4.95
50	5.51
60	5.8
70	5.78
80	5.52
90	5
100	4.3
120	2.99
140	1.74
160	0.56
180	-0.51
200	-1.47
220	-2.34
240	-3.13
260	-3.86
280	-4.53
240	-3.13
260	-3.86
280	-4.53
300	-5.15
320	-5.72
340	-6.25
400	-7.67
500	-9.68
600	-11.33
700	-12.87
800	-14.38
900	-15.97
1000	-17.58
1100	-19.03
1200	-20.56



**Figure III.1.1:** Pouvoir thermoélectrique absolu des trois métaux de références en fonction de la température : (••) Cusack [1], (—) Roberts [2-4], (x x x) Christian et al [6].



**Figure III.1.2:** Pouvoir thermoélectrique absolu du platine : (○) Roberts [3]; (●) Roberts [4]. (x) Tungstène obtenu à partir d'un thermocouple  $W/Pt$  et du  $S_{Pt}(T)$  Roberts [4], (+) Tungstène à partir des mesures de  $h_w$  débutant de 900K Roberts [4]; (---) Cusack [1]; (—) Rundnitskii [7].

Burkov [8] a corrigé les valeurs de Moore et Graves pour le platine entre 100K et 273K à partir de la différence entre le pouvoir thermoélectrique de Roberts [2] (1977) et celui de Christian et al [6] (1958) du plomb.

Nous avons étendu la méthode de Burkov à 25K en scindant son équation en deux parties. Ainsi, il est maintenant possible d'avoir un pouvoir thermoélectrique absolu du platine entre 25K et 1600K (Voir Paragraphe III.1.2.2 formule III.1.2 et III.1.3). Ces valeurs ont été

intégrées dans notre programme LabView. Toutefois, il est toujours possible d'étendre la "nouvelle échelle thermoélectrique de Roberts" en comparant le pouvoir thermoélectrique de tungstène de [Cusack \[1\]](#) dû à [Lander \(1948\) \[9\]](#) ( $17.41 \mu V/K$  à  $1800K$ ) ([Tableau III.1.1](#)) à celui de [Roberts \(19.15  \$\mu V/K\$  à  \$1800K\$ \)](#) ([Tableau III.1.2](#)) et retenir leur différence comme élément clé de l'extension,

$$[S_{(W\_Cusack\_Lander\_1800K)} - S_{(W\_Roberts\_1800K)} = -1.74 \mu V/K]$$

Cette différence issue des échelles différentes s'utilisera pour corriger le pouvoir thermoélectrique du platine. Le pouvoir thermoélectrique du platine dû à [Lander \[9\]](#) à  $1800 K$  est de  $-28.66 \mu V/K$  celui de Roberts à la même température est de  $-26.92 \mu V/K$ , leur différence,

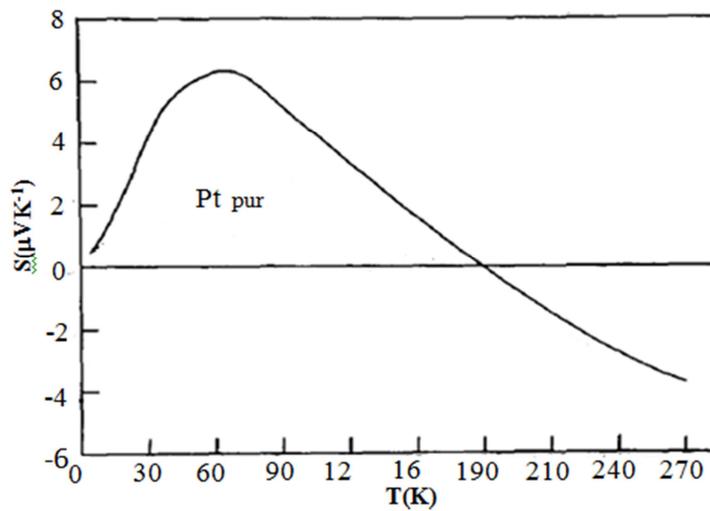
$$[S_{(Pt\_Cusack\_Lander\_1800K)} - S_{(Pt\_Roberts\_1800K)} = -1.74 \mu V/K]$$

Comme le pouvoir thermoélectrique du platine de Roberts doit être algébriquement  $1.74 \mu V/K$  plus élevé que celui de [Lander \[9\]](#), il s'en suit que sur l'échelle corrigée de Roberts la valeur du platine à  $1800 K$  sera  $-26.92 \mu V/K$ . Ce résultat est le meilleur qui peut être fait, cependant il est nécessaire de rappeler que l'échelle de Cusack n'est pas aussi homogène que celle de Roberts.

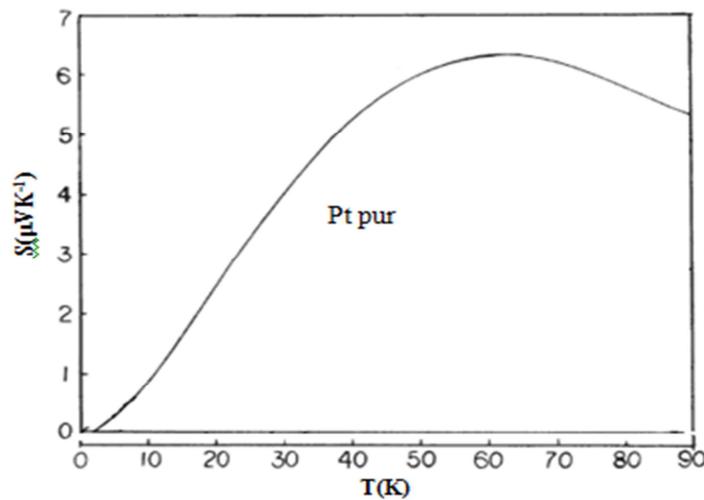
L'extension du pouvoir thermoélectrique du platine aux températures inférieures à  $25K$  est également possible. Les valeurs manquantes peuvent être trouvées dans l'annexe A du livre de [Bentley \[10\]](#). Nous pouvons sélectionner les valeurs comprises entre  $5K$  et  $20K$  ( $0.2 \mu VK^{-1}$  à  $5K$ ;  $0.9 \mu VK^{-1}$  à  $10K$ ;  $2.4 \mu VK^{-1}$  à  $20K$ ). Ces valeurs sont prises à partir des courbes présentées sur la figure 3 de l'article de [Kuhn et al \[11\]](#) ([figure III.1.3](#)) et des figures 2 et 4 de celui de [Lee et al \[12\]](#) ([figure III.1.4](#) et [figure III.1.5](#)). Sachant que le pouvoir thermoélectrique du platine est nul à zéro Kelvin, une analyse attentive des courbes de [Lee et al \[12\]](#) figures 2 et 4 nous délivre des valeurs un peu plus précises ([Tableau III.1.4](#)). Celles-ci sont compatibles avec les valeurs relatées à une décimale inférieure près par [Bentley \[10\]](#). Cependant l'échelle thermoélectrique de référence n'est pas clairement évoquée dans leur article.

**Tableau III.1.1.4:** Les valeurs du *PTA* ont été reprises à partir des figures 2 et 4 de la publication Lee et al [12].

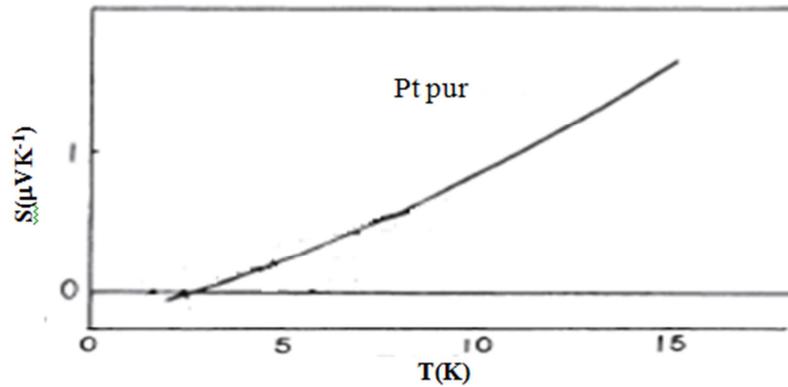
De 5K à 20K	
<i>PTA</i> du platine reprise graphiquement à partir des données expérimentales de Lee et al [12]	
Température (K)	Pouvoir thermoélectrique absolu ( $\mu V/K$ )
5	0.25
10	0.84
15	1.67
20	2.44



**Figure III.1.3:** Pouvoir thermoélectrique absolu  $S$  du platine pur en fonction de la température. Courbe extraite de Kuhn et al [11].



**Figure III.1.4:** Le pouvoir thermoélectrique absolu du platine pur entre 1.35K- 90K. Courbe extraite de Lee et al [12].



**Figure III.1.5:** Le pouvoir thermoélectrique absolu du platine pur entre 2.5K- 15K. Courbe extraite de [Lee et al [12].

### III.1.2.2 Notre pouvoir thermoélectrique de référence

La référence du pouvoir thermoélectrique du platine pur entre 25K et 1600K obtenue à partir de ce qui a été décrit plus haut, a été introduite dans notre programme. Nous avons utilisé la même méthodologie que Burkov [8] pour corriger les données de Moore et al [5].

Burkov [8] a donné une équation (III.1.1) valable pour toute la plage de température 100-1500K.

$$S_{Pt}(T_K) = 0.186 \cdot T \cdot \left[ \exp\left(-\frac{T}{88}\right) - 0.0786 + \frac{0.43}{1 + \left(\frac{T}{84.3}\right)^4} \right] - 2.57 \quad (\text{III.1.1})$$

Les différences entre le pouvoir thermoélectrique donné par l'expression de Burkov (III.1.1) et le pouvoir thermoélectrique corrigé de Moore et al [5] sont inférieures à  $0.05 \mu\text{VK}^{-1}$  dans la plage 100-300K.

Pour obtenir une meilleure précision, nous avons séparé en deux expressions, l'équation couvrant la plage évoquée l'une entre 25K et 273K (III.1.2) (similaire à l'expression de Burkov (III.1.1), mais avec nos nouvelles valeurs numériques), l'autre sous une forme polynomiale entre 273K et 1600K (III.1.3). Les deux expressions donnent la même valeur à 273K (point d'intersection entre les deux expressions) avec une différence de  $0.001 \mu\text{VK}^{-1}$  près. La formule obtenue entre 25K et 273K est:

$$S_{Pt}(T_K) = 0.2393 \cdot T \cdot \left[ \exp\left(-\frac{T}{74}\right) - 0.06255 + \frac{0.2017}{1 + \left(\frac{T}{84.35}\right)^4} \right] - 1.704 \quad (\text{III.1.2})$$

$T$  est la température en Kelvin.

Pour les températures comprises entre  $0^\circ\text{C}$  et  $1327^\circ\text{C}$  nous avons ajusté sur les valeurs de Roberts [4] (Tableau III.1.2) par un polynôme de degré 9. L'expression du pouvoir thermoélectrique du platine en fonction de la température (en degrés Celsius) est:

$$S_{Pt}(T_c) = (-4.03751 + T_c * (-0.03509 + T_c * (9.06124E-5 + T_c * (-3.50184E-7 + T_c * (1.10523E-9 + T_c * (-2.28982E-12 + T_c * (2.87318E-15 + T_c * (-2.10535E-18 + T_c * (8.30378E-22 + T_c * (-1.36296E-25)))))))))) \quad (\text{III.1.3})$$

La différence avec les valeurs expérimentales de Roberts et le fit de l'expression (III.1.3) donne un écart maximal d'une valeur de  $0.015 \mu\text{VK}^{-1}$  au lieu de la différence  $0.20 \mu\text{VK}^{-1}$  [voir figure III.1.8] entre les valeurs expérimental de Roberts et le fit évoqué dans l'article de Burkov [8], ainsi l'échelle est étendue à  $1327 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Entre  $25\text{K}$  et  $273\text{K}$ , nous avons utilisé des valeurs corrigées du platine afin d'être en conformité avec les valeurs de Roberts [2] du plomb. Entre  $273\text{K}$  et  $1600\text{K}$ , nous avons utilisé directement la «nouvelle» échelle du pouvoir thermoélectrique de Roberts [4].

**Tableau III.1.5:** Correction du PTA du platine de Moore et al [5] à partir de la différence entre des données de Roberts [2] et Christian et al [6] du plomb.

$\Delta S_{\text{Pb}} = S_{\text{Pb}}(\text{Roberts}[2]) - S_{\text{Pb}}(\text{Christian}[6])$		$S_{\text{Pt}}$ Moore et al [5]		* $S_{\text{Pt}}$ Moore et al corrigé	
T(K)	$\Delta S_{\text{Pb}}$ ( $\mu\text{V/K}$ )	T(K)	$S_{\text{Pt}}$ ( $\mu\text{V/K}$ )	T(K)	$S_{\text{Pt}}$ ( $\mu\text{V/K}$ )
25	0.058	25	3.24	25	3.298
30	0.117	30	4.05	30	4.167
40	0.18	40	4.95	40	5.130
50	0.237	50	5.51	50	5.747
60	0.252	60	5.8	60	6.052
70	0.253	70	5.78	70	6.033
80	0.25	80	5.52	80	5.770
90	0.262	90	5	90	5.262
100	0.282	100	4.3	100	4.582
120	0.296	120	2.99	120	3.286
140	0.298	140	1.74	140	2.038
160	0.3	160	0.56	160	0.860
180	0.29	180	-0.51	180	-0.220
200	0.286	200	-1.47	200	-1.184
220	0.279	220	-2.34	220	-2.061
240	0.264	240	-3.13	240	-2.866
260	0.255	260	-3.86	260	-3.605
280	0.25	280	-4.53	280	-4.280

$$*S_{\text{Pt}} \text{ Moore et al corrigé} = S_{\text{Pt}} \text{ Moore et al} + \Delta S_{\text{Pb}}$$

Nous sommes également en mesure de proposer deux échelles entre  $0 \text{ K}$  et  $273\text{K}$  d'un côté et de  $273\text{K}$  à  $1800\text{K}$  de l'autre. Dans cette gamme, la formule de Burkov [8] n'est pas en mesure de reproduire correctement les valeurs expérimentales. Nous avons simplement utilisé deux expressions polynomiales ajustées sur les valeurs décrites ci-dessus. Les températures sont exprimées en Kelvin.

$$S_{\text{Pt}} = B_{(i)} \sum_0^9 T^i \quad (\text{III.1.4})$$

a) Entre 0 K et 273K

$$\begin{aligned}
 S_{Pt}(T) = & -0.03244 + 0.01909 * T + 0.0099 * T^2 - 2.98338E^{-4} * T^3 \\
 & + 4.07308E^{-6} * T^4 - 3.25039 E^{-8} * T^5 + 1.60666E-10 * T^6 - 4.84368E^{-13} * T^7 \\
 & + 8.15709E^{-16} * T^8 - 5.87742E-19 * T^9
 \end{aligned} \tag{III.1.5}$$

b) Entre 273K et 1800K

$$\begin{aligned}
 S_{Pt}(T) = & 22.1561 - 0.23328 * T + 9.7007E^{-4} * T^2 - 2.68107E^{-6} * T^3 + 4.80917E^{-9} * T^4 \\
 & - 5.60664E^{-12} * T^5 + 4.18456E^{-15} * T^6 - 1.92118E^{-18} * T^7 \\
 & + 4.93085E^{-22} * T^8 - 5.40695E^{-26} * T^9
 \end{aligned} \tag{III.1.6}$$

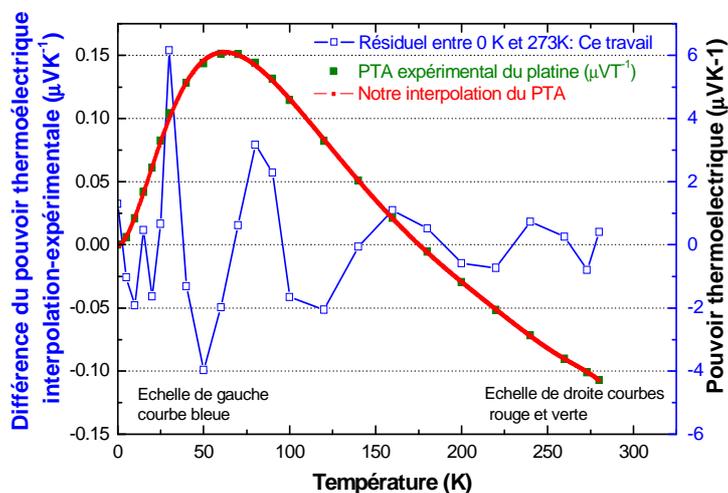
Nous présentons sur la [figure III.1.6](#), entre 25K et 273K, le pouvoir thermoélectrique du platine de [Moore et al \[5\]](#) corrigé à partir de la différence entre l'échelle de Cusack et celle Roberts d'un côté et en rajoutant des valeurs de [Lee et al \[12\]](#) ainsi que la valeur à 0 K ([Tableau III.1.6](#)). La valeur résiduelle comprise entre  $-0.10$  et  $0.15 \mu\text{VK}^{-1}$  est représentée sur l'échelle de gauche de la [figure III.1.6](#).

**Tableau III.1.6:** Nouvelle échelle corrigée du pouvoir thermoélectrique de platine pur entre 0-1800K.

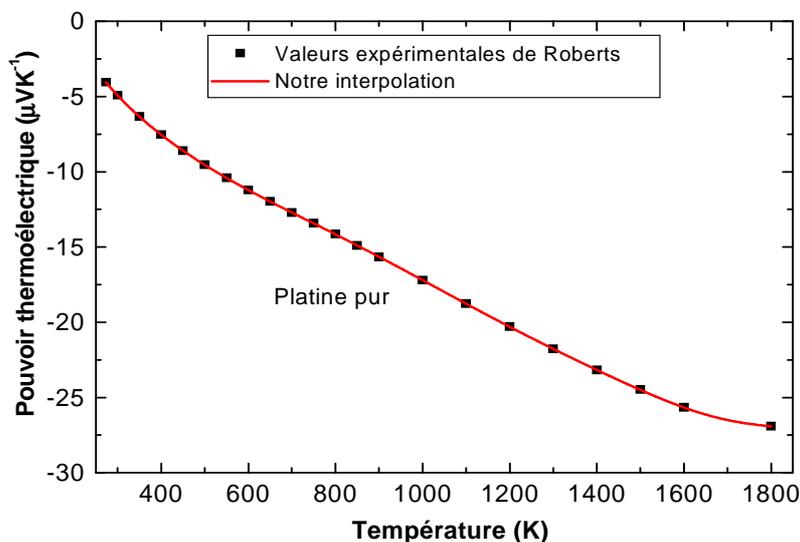
Référence	T(K)	$S_{Pt}(\mu\text{VK}^{-1})$	Référence	T(K)	$S_{Pt}(\mu\text{VK}^{-1})$
‘‘Ce travail’’	0	0		273	-4.04
PTA de Lee et al [12] 1977	5	0.25		280	-4.57
	10	0.84		290	-4.81
	15	1.67		300	-4.92
	20	2.44		350	-6.33
	25	3.298		400	-7.53
PTA de Moore et al [5] corrigé 1973	30	4.167	PTA de Roberts [4] 1977	500	-9.53
	40	5.130		550	-10.41
	50	5.747		600	-11.22
	60	6.052		650	-11.98
	70	6.033		700	-12.71
	80	5.770		750	-13.42
	90	5.262		800	-14.14
	100	4.582		850	-14.89
	120	3.286		900	-15.66
	140	2.038		1000	-17.21
	160	0.860		1100	-18.77
	180	-0.220		1200	-20.29
	200	-1.184		1300	-21.78
	220	-2.061		1400	-23.18
	240	-2.866		1500	-24.49
260	-3.605	1600	-25.67		
		‘‘Ce travail’’	1800	-26.92	

Sur la [figure III.1.7](#), nous avons tracé les valeurs de Roberts accompagnées de la valeur du platine corrigée à 1800K et comparée à notre courbe d'interpolation. Sur la [figure](#)

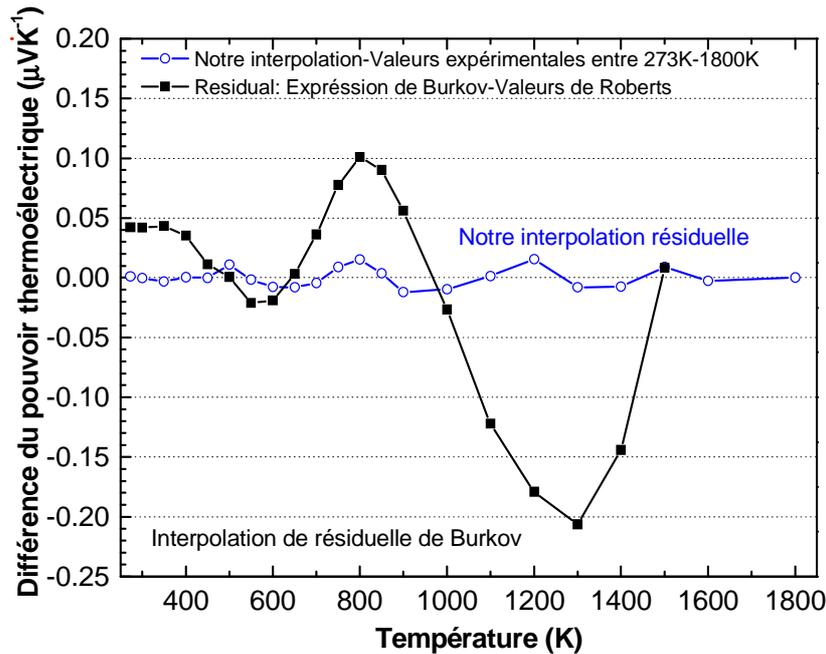
III.1.8 nous avons tracé notre courbe résiduelle qui varie entre  $-0.01$  et  $+0.015 \mu V/K$ . L'ajustement est excellent. Le partage de l'échelle de température en deux régions nous permet d'ajuster très précisément le pouvoir thermoélectrique de platine.



**Figure III.1.6 :** Pouvoir thermoélectrique absolu du platine pur comparé à notre formule d'interpolation, sur la plage  $0 K-273 K$  (Echelle de droite) et leur différence (Echelle de gauche). Le résiduel: Les mesures expérimentales moins les valeurs issues de l'interpolation.



**Figure III.1.7 :** Pouvoir thermoélectrique du platine pur dans la plage  $273 K-1800 K$  et notre formule d'interpolation.



**Figure III.1.8:** Comparaison de la différence entre le pouvoir thermoélectrique expérimental et interpolé. (○) notre interpolation résiduelle sur la plage 273K-1800K, (■) interpolation résiduelle de Burkov [8] sur la plage 273K-1500K.

### III.1.3 Pouvoir thermoélectrique des métaux étudiés (Cu, Pt, W, Ni)

#### III.1.3.1 La puretés des métaux utilisés

Afin d'étalonner notre dispositif et d'en extraire des mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique pour les comparer aux références existantes, nous avons pris quatre métaux de puretés respectives : Le cuivre (99,99%), le platine (99,99%), le tungstène (99,99%) et le nickel (99,999%).

#### III.1.3.2 Pouvoir thermoélectrique du cuivre

Le tableau III.1.9 montre nos mesures expérimentales du pouvoir thermoélectrique absolu comparées avec celles de Cusack [1], Roberts [3] et Burkov [8]. Nous présentons sur la figure III.1.9 nos mesures du pouvoir thermoélectrique avec celles de Cusack [1], Roberts [3] et Burkov [8].

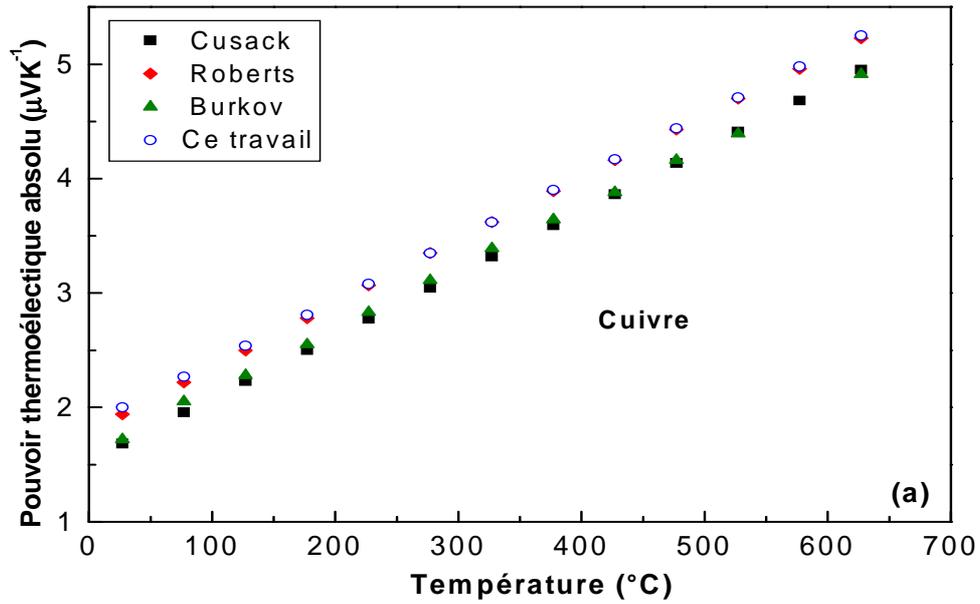
Sur la figure III.1.10 nous traçons la différence du pouvoir thermoélectrique absolu de Cusack [1], Roberts [3] et Burkov [8], et le notre. L'échelle de thermoélectricité peut être différente mais l'échantillon aussi. Nos mesures aux températures ambiantes sont à un maximum de  $0.06 \mu\text{V/K}$  de celles de Roberts [3] et se rapprochent aux alentours de  $300^\circ\text{C}$  puis s'écartent de nouveau à haute température pour atteindre une valeur de  $0.025 \mu\text{V/K}$ . Au

vu de ce constat nos mesures peuvent être considérées comme un excellent résultat. Actuellement c'est probablement la meilleure précision qu'un expérimentateur puisse obtenir, à des températures élevées, avec un quasi dispositif industriel. Ceci est cohérent puisque l'échelle de la thermoélectricité est la même. La seule différence réside dans l'échantillon. La différence est plus grande avec les valeurs de Cusack [1] et de Burkov [8]. Nos résultats sont en dessous des leurs à  $0.3 \mu V/K$  près (voir figure III.1.10). Cependant, les valeurs de Cusack sont basées sur son échelle de pouvoir thermoélectrique tandis que celles de Roberts sont directement liés à sa nouvelle échelle de thermoélectricité déduite après 10 ans de travail sur les mesures du coefficient Thomson du plomb (1977, 1981), du cuivre (1981), du platine (1981, 1985) et du tungstène (1985). Toutes les tables de thermoélectricité et les polynômes NIST qui en découlent sont basés sur l'échelle de Roberts ainsi déterminée. Ils ont été introduits dans le programme LabView.

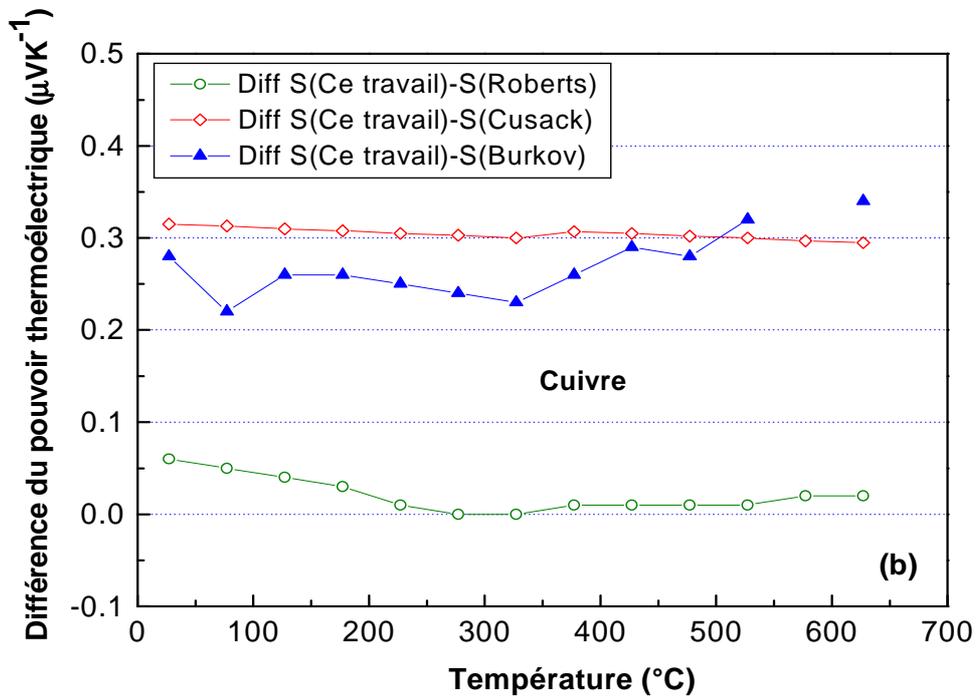
Sur la figure III.1.11 nous présentons le pouvoir thermoélectrique absolu du cuivre pur en fonction de la température en mesures contenues dans la plage de température entre l'ambiante et  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tableau III.1.7:** Nos mesures expérimentales du PTA du cuivre pur comparées à celles de Cusack [1], Roberts [3] et Burkov [8].

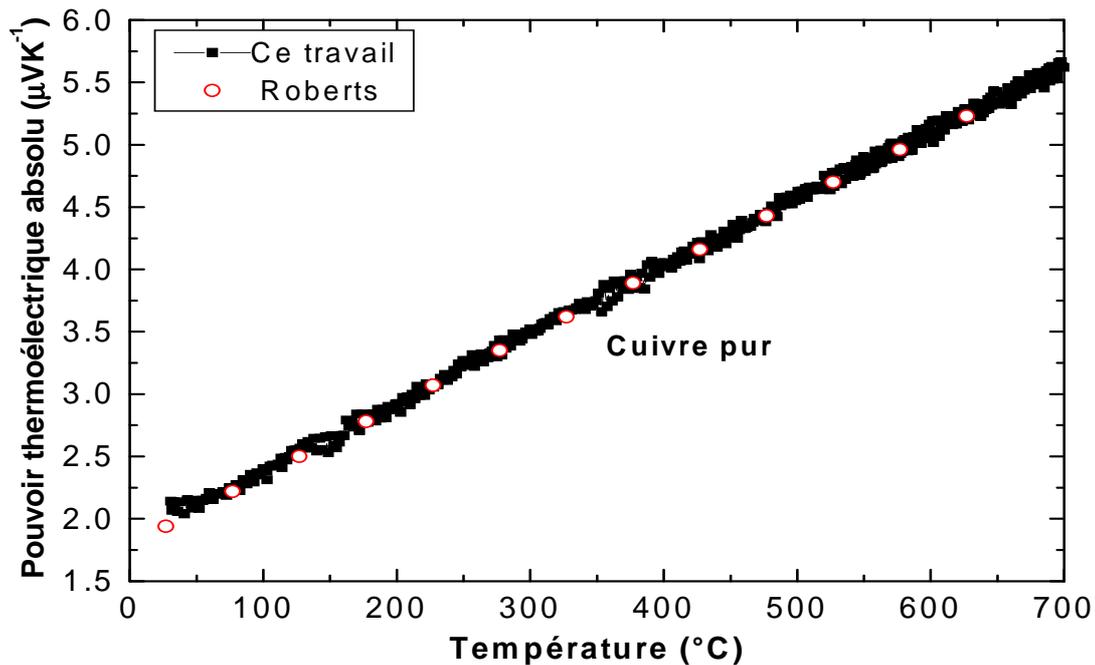
$T(^{\circ}\text{C})$	$T(\text{K})$	$S_{\text{Cu}}(\mu\text{VK}^{-1})$ Cusak [1]	$S_{\text{Cu}}(\mu\text{VK}^{-1})$ Roberts [3]	$S_{\text{Cu}}(\mu\text{VK}^{-1})$ Burkov [8]	$S_{\text{Cu}}(\mu\text{VK}^{-1})$ Ce travail
27	300	1.685	1.94	1.72	2
77	350	1.957	2.22	2.05	2.27
127	400	2.23	2.5	2.28	2.54
177	450	2.502	2.78	2.55	2.81
227	500	2.775	3.07	2.83	3.08
277	550	3.047	3.35	3.11	3.35
327	600	3.32	3.62	3.39	3.62
377	650	3.593	3.89	3.64	3.9
427	700	3.865	4.16	3.88	4.17
477	750	4.138	4.43	4.16	4.44
527	800	4.41	4.7	4.39	4.71
577	850	4.683	4.96	--	4.98
627	900	4.955	5.23	4.91	5.25



**Figure III.1.9:** Comparaison de nos mesures du pouvoir thermoélectrique absolu du cuivre pur en fonction de la température avec celles de Cusack [1], Roberts [3] et Burkov [8].



**Figure III.1.10:** Cuivre. La différence du pouvoir thermoélectrique entre nos mesures et celles de Cusack [1] (◇), Roberts [3] (○), Burkov [8] (▲).



**Figure III.1.11:** Pouvoir thermoélectrique absolu du cuivre pur en fonction de la température. Ce travail (○) comparées à celles de Roberts [3] (■).

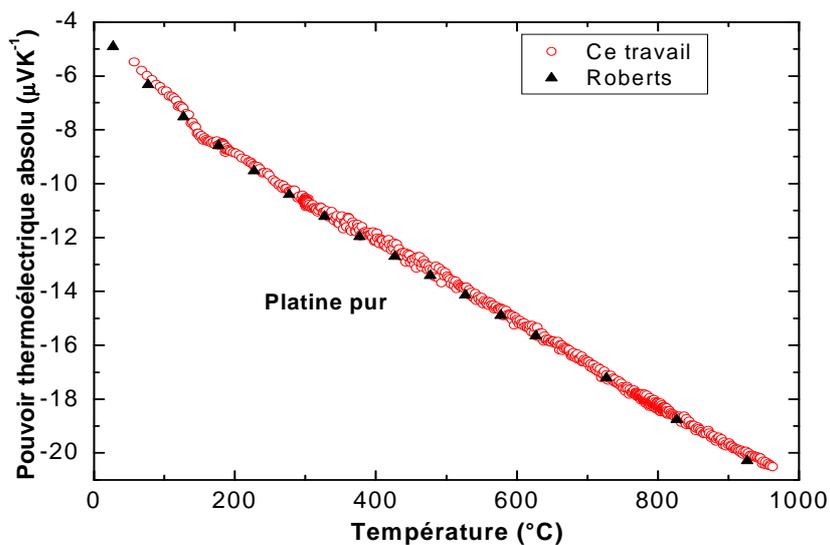
### III.1.3.3 Pouvoir thermoélectrique du platine

Le platine a été étudié de la même façon que le cuivre. Nos résultats sont présentés sur [figure III.1.12](#). Ils semblent en accord avec les résultats de Roberts. Le platine présente d'excellentes caractéristiques, il est le meilleur matériau utilisé dans le calibrage. Comme il a été mentionné précédemment, nous avons utilisé les données de Roberts [4] du platine 67 pur pour calculer notre référence de thermoélectricité.

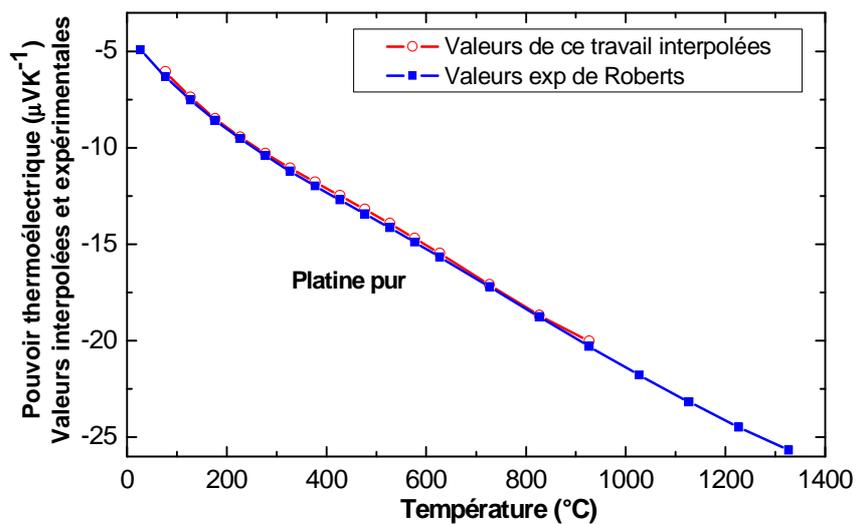
Par conséquent, nos mesures du coefficient de Seebeck de platine permettent une comparaison directe avec les valeurs de Roberts. La [figure III.1.13](#) montre nos valeurs interpolées du pouvoir thermoélectrique du platine pur en fonction de la température et les valeurs expérimentales du platine 67 de Roberts [4]. La [figure III.1.14](#) illustre la différence entre l'interpolation de nos mesures et celles de Roberts. Celle-ci a été assurée par le biais d'un polynôme de degré 4 indiqué en dessous.

$$S_{Pt} = -3.45685 - 0.03896 * T + 7.48988E-5 * T^2 - 9.5945E-8 * T^3 + 4.28016E-11 * T^4 \quad (\text{III.1.7})$$

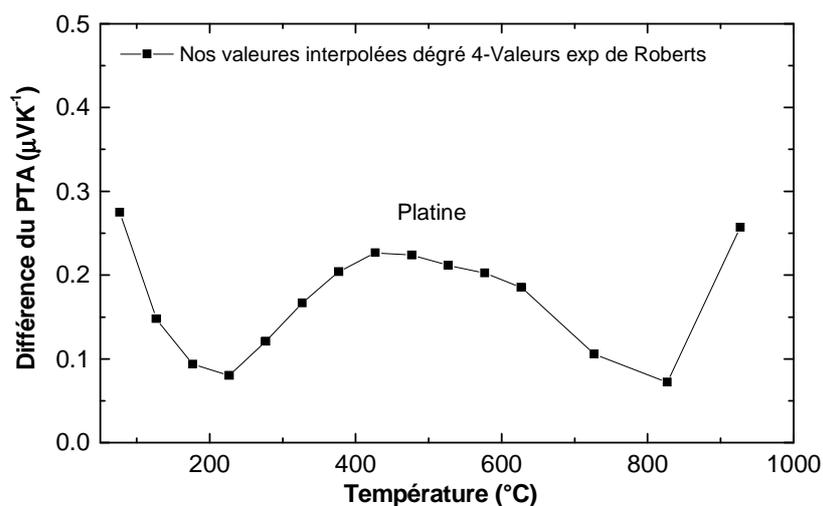
Le résultat de la différence obtenu est inférieur à la valeur  $0.27 \mu V/K$ . Cet écart est dû au fait que Roberts a utilisé le platine 67 tandis que le fil utilisé dans cet essai est un fil de platine pur d'un thermocouple S.



**Figure III.1 12:** Pouvoir thermoélectrique du platine pur en fonction de la température. Ce travail (○) comparées à celles de Roberts [4] (■).



**Figure III.1.13:** Valeurs expérimentales du platine de Roberts [4] (■) et nos valeurs interpolées en fonction de la température (○).



**Figure III.1 14:** Différence entre les valeurs expérimentales en fonction de la température du platine de Roberts [4] et les valeurs interpolées de ce travail.

### III.1.3.4 Pouvoir thermoélectrique du tungstène

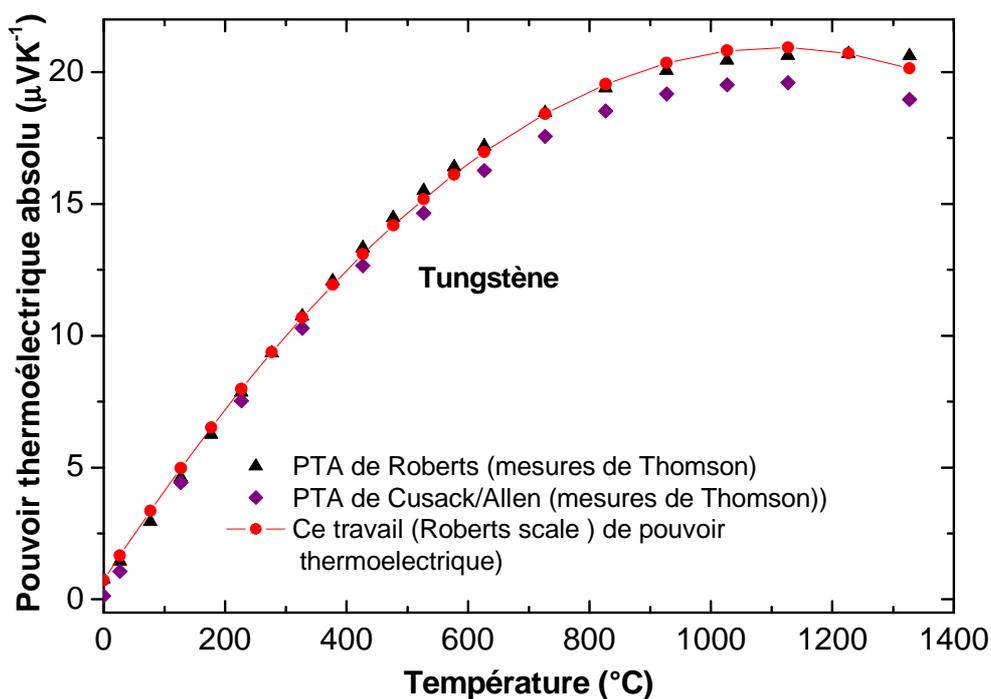
Sur la figure III.1.15 on représente nos mesures du pouvoir thermoélectrique de tungstène et également celles faites par Roberts [4] et Cusack [1].

D'après la figure III.1.16 les deux mesures sont en bon accord, le seul point qui est différent, est celui qui correspond à 1327 °C. Sa valeur est à 0.46 μV/K en dessous du point de Roberts. Alors l'écart de mesures entre Cusack et Roberts est de 1.64 μV/K.

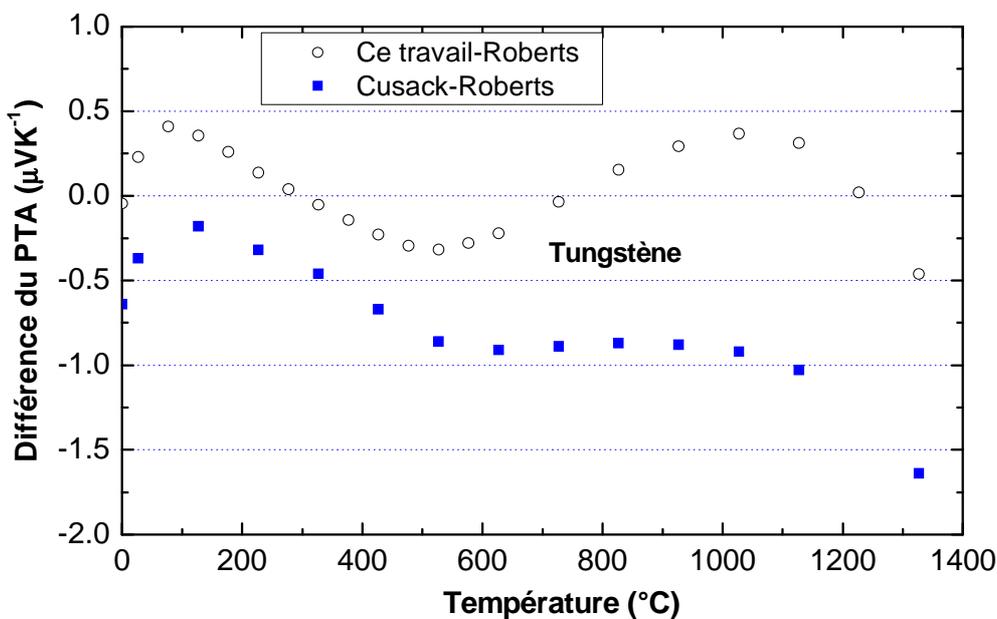
### III.1.3.5 Pouvoir thermoélectrique du nickel

Sur la figure III.1.17 nous présentons le pouvoir thermoélectrique du nickel pur. Il a été largement étudié à basses températures.

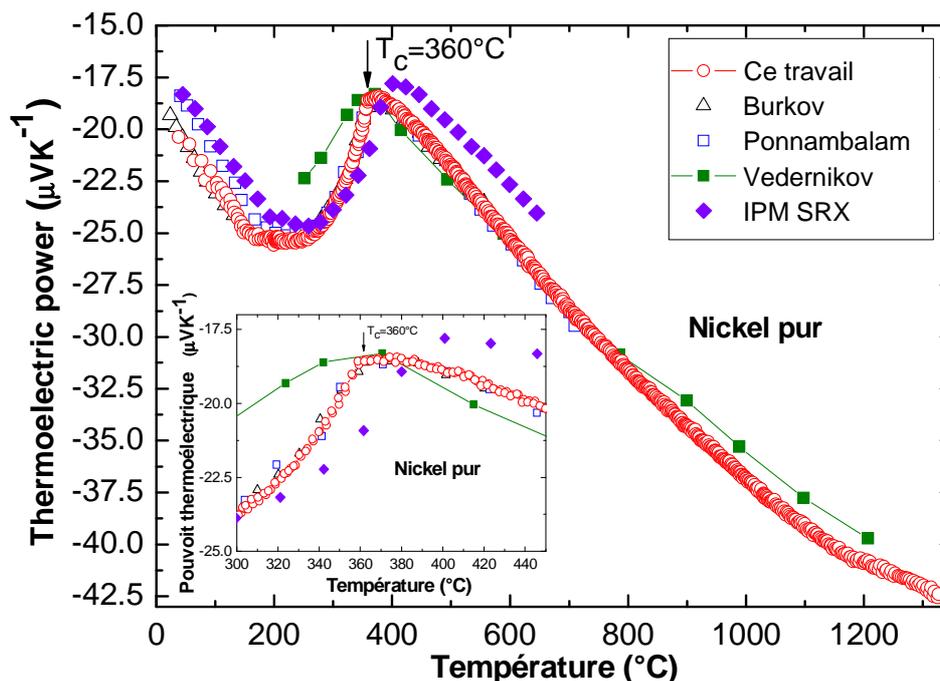
Nos résultats sont en excellent accord avec Burkov [8] à toutes leurs températures de mesure. Avec celles de Ponnambalam [13] nous sommes en accord entre 300-700°C. Nos résultats sont en désaccord avec ceux obtenus par IPM SRX [15] figurant dans les différents documents téléchargeables sur le site Fraunhofer. Les seules valeurs mesurées à haute température (1200 °C) sont celles, Vedernikov [16] et Kolomoets [17]. Ces mesures sont basées sur l'ancienne échelle thermoélectrique de Cusack [1]. La transition ferromagnétique est bien observée exactement à  $T_c=360$  °C par un changement du signe de la dépendance en température du pouvoir thermoélectrique (voir figure III.1.17 encadrée).



**Figure III.1.15:** Pouvoir thermoélectrique du tungstène pur en fonction de la température, (▲) mesures de Roberts [4], (◆) mesures de Cusack [1], (●) ce travail.



**Figure III.1.16:** Comparaison de nos mesures du pouvoir thermoélectrique du tungstène pur avec celle de Cusack [1] et Roberts [4].



**Figure III.17:** Pouvoir thermoélectrique du nickel pur en fonction de la température: ( $\Delta$ ) mesures de Burkov [8], ( $\square$ ) mesures de Ponnambalam [13], ( $\blacksquare$ ) mesures de Vedernikov [16], ( $\blacklozenge$ ) mesures de IPM SRX [15], ( $\circ$ ) ce travail. Température de Curie apparaît clairement.

#### IV.1.4 Résistivité électrique

La résistivité à température ambiante a été préalablement déterminée avec une bonne précision pour chaque corps étudié. Afin de réaliser des mesures simultanées de résistivité et du pouvoir thermoélectrique, on place nos échantillons généralement de faibles dimensions dans un dispositif de mesure prévu pour l'opération.

##### IV.1.4.1 Résistivité électrique, aux températures ambiantes, des métaux Étudiés (Cu, Pt, Ni)

Pour surmonter cette difficulté, nous faisons une mesure préliminaire par la technique de quatre pointes sur un échantillon plus large, au voisinage de la température ambiante dans un domaine où celle-ci est variable, entre  $17\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $46.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nous avons utilisé un fil de cuivre de diamètre de  $0.5\text{ mm}$  et de longueur de  $2500\text{ mm}$ , un fil de platine de longueur de  $1100\text{ mm}$  de diamètre de  $0.2\text{ mm}$  et un lingot nickel de  $130\text{ mm}$  de longueur et  $5\text{ mm}$  de diamètre. Des mesures dimensionnelles sont répétées et nous avons utilisé une valeur moyenne d'une vingtaine de mesures. La précision sur le diamètre est égale à  $1\mu\text{m}$ , la précision sur la

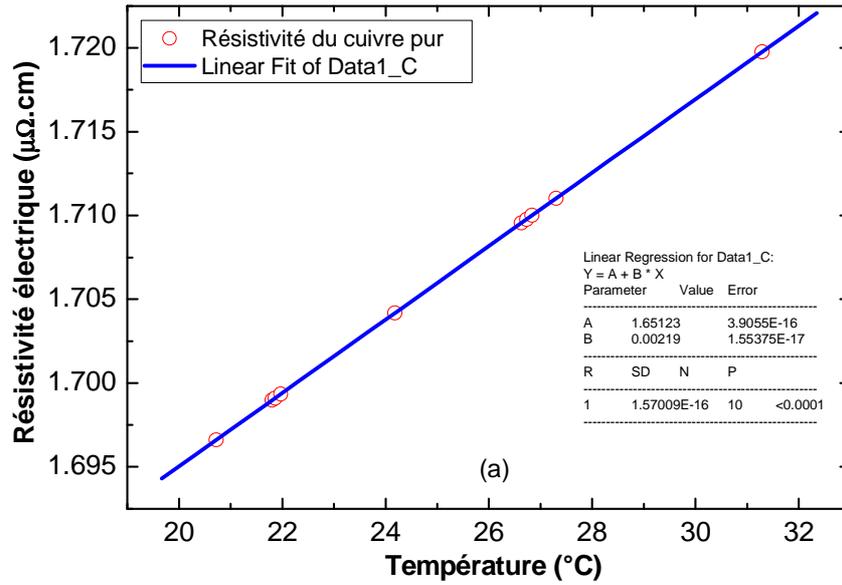
longueur est de  $1\text{ mm}$  pour le cuivre et le platine et de  $0.05\text{ mm}$  pour le lingot de nickel (entre les électrodes de potentiels). La précision globale de la résistivité est inférieure à  $1\%$ . Une fois la valeur de la résistivité précise est déterminée à la température ambiante, nous faisons des mesures à haute température avec un échantillon plus petit.

Le [tableau III.1.8](#) représente les mesures expérimentales de la résistivité électrique du cuivre, platine et nickel aux températures ambiantes. Sur la [figure III.1.18 \(a,b,c\)](#) nous traçons la résistivité électrique du cuivre, nickel et du platine dans la plage des températures ambiantes  $17\text{ °C} - 35\text{ °C}$ .

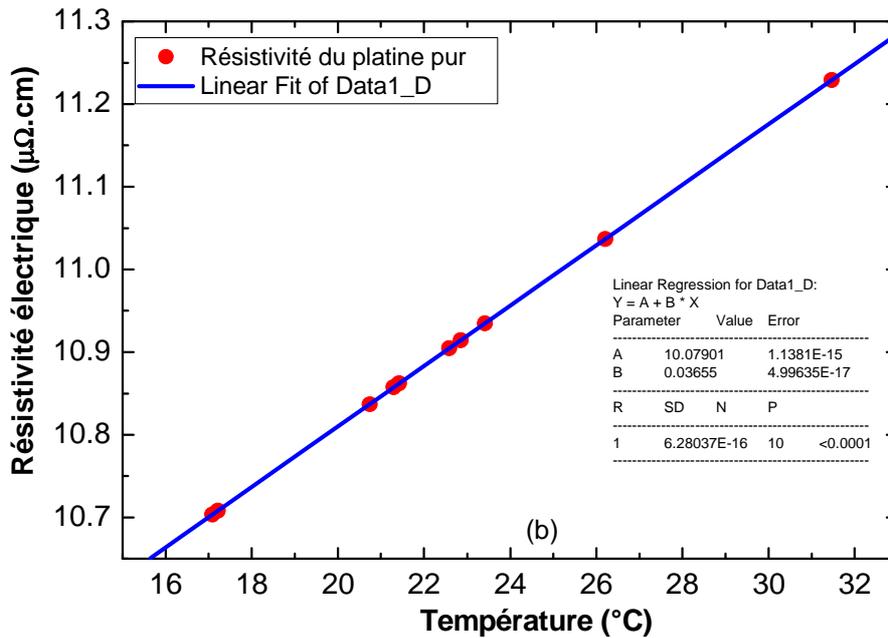
Au début de l'expérience, la constante géométrique est introduite dans le programme LabView afin d'obtenir exactement la même résistivité que le grand échantillon à la température ambiante. À  $300\text{K}$ , nous avons obtenu une résistivité de  $1.710\text{ }\mu\Omega\text{cm}$  pour le cuivre,  $11.06\text{ }\mu\Omega\text{cm}$  pour le platine et  $7.355\text{ }\mu\Omega\text{cm}$  pour le nickel. Ces valeurs sont de  $0.4\%$  en dessous des valeurs de la [CRC Handbook of Physics et Chemistry \[18\]](#) pour le cuivre,  $1.7\%$  au-dessus du platine et  $2.1\%$  au-dessus pour le nickel. En ce qui concerne le platine, nous sommes à  $1\%$  au-dessus [Burkov \[8\]](#). Nous sommes également  $1.3\%$  de plus que [Laubitz et al \[14\]](#) pour le cuivre et de  $1.4\%$  pour le platine (à  $273\text{K}$ ).

**Tableau III.1.8:** Nos mesures de la résistivité aux températures ambiantes. cuivre, platine et nickel.

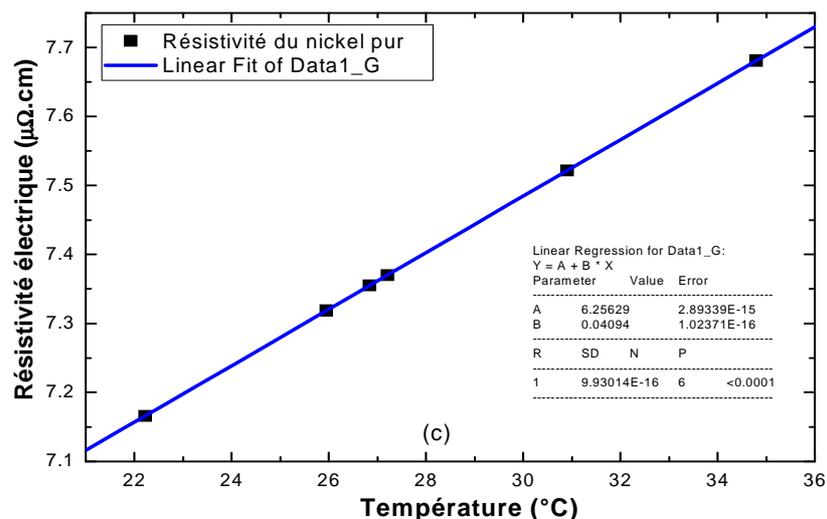
<i>Résistivité électrique (<math>\mu\Omega\text{cm}</math>)</i>					
<i>T(°C)</i>	<i>Cuivre</i>	<i>T(°C)</i>	<i>Platine</i>	<i>T(°C)</i>	<i>Nickel</i>
20.72	1.69661	17.086	10.7035	22.22	7.16598
21.8	1.69897	17.215	10.70822	25.95	7.31868
21.86	1.6991	20.74	10.83706	26.84	7.35512
21.97	1.69934	21.299	10.85749	27.21	7.37027
24.18	1.70418	21.426	10.86213	30.9	7.52134
26.63	1.70955	22.586	10.90453	34.79	7.68059
26.73	1.70977	22.85	10.91418		
26.84	1.71001	23.413	10.93476		
27.3	1.71102	26.21	11.03699		
31.29	1.71976	31.466	11.22909		



**Figure III.1.18(a):** Résistivité électrique du cuivre pur à température régulée aux alentours de 21.97 - 31.29 °C.



**Figure III.1.18(b):** Résistivité électrique du platine pur à température régulée aux alentours de 17.086 - 31.466 °C.



**Figure III.1.18(c):** Résistivité électrique du nickel pur à température régulée aux alentours de 22.22 °C -34.79 °C.

### III.1.4.2 Résistivité électrique du cuivre

La résistivité du cuivre est rapportée sur la [figure III.1.19](#) où nous avons indiqué aussi les résultats de la littérature, essentiellement ceux du [CRC Handbook \[18\]](#) et [Schuster et al \[19\]](#) obtenus par retraitement des anciennes données de [Matula \[20\]](#). L'effet de la dilatation thermique non pris en compte dans nos mesures brutes a été corrigé grâce au polynôme de [Powell-Tye \[21\]](#). Afin de comparer nos résultats de mesure avec la littérature, nous avons fait l'interpolation de degré 9 sur nos valeurs expérimentales et nous l'exploitons pour représenter nos mesures interpolées avec les températures de [CRC Handbook \[18\]](#) et [Schuster et al \[19\]](#), ce qui permet de procéder la comparaison entre nos mesures et la littérature.

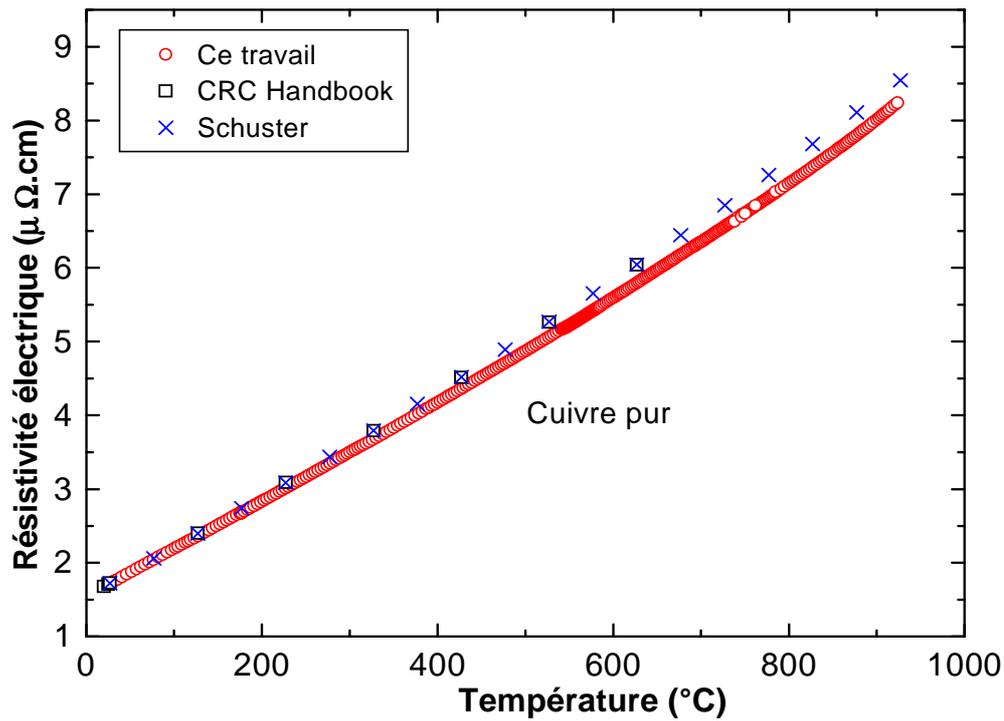
Nos résultats sont inférieurs à ceux aux températures élevées. L'écart maximum atteint est inférieure à  $0.31 \mu\Omega\text{cm}$  à la température 827 °C [[Figure III.1.20](#)].

### III.1.4.3 Résistivité électrique du platine

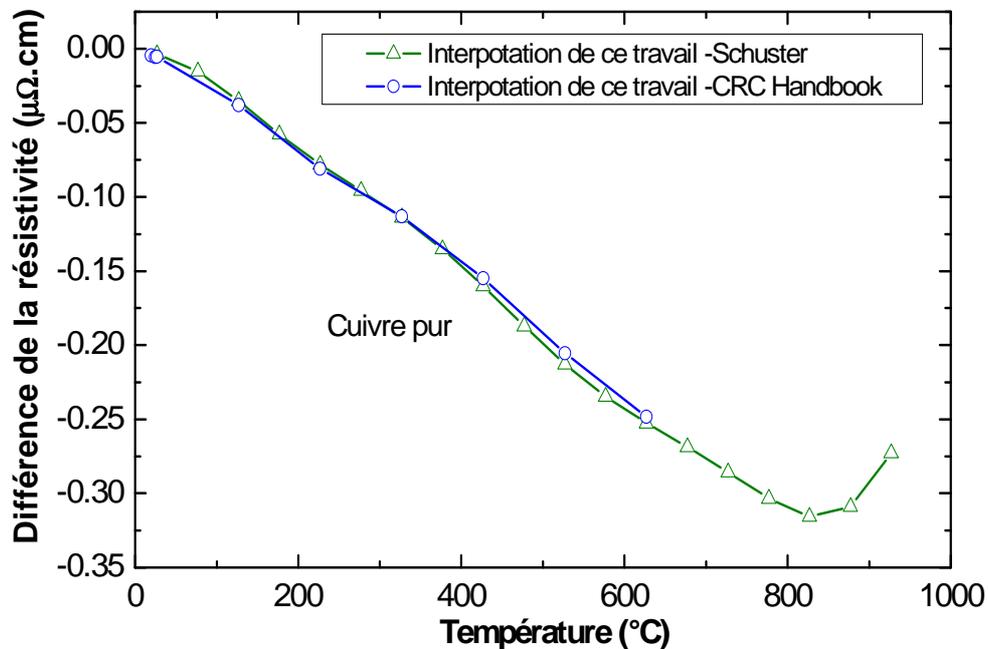
Les résultats du platine sont représentés sur la [figure III.1.21](#), où sont indiqués aussi les résultats d'autres auteurs [[8](#), [21](#), [22](#)] mais seulement jusqu'à 1000°C. Nous n'avons trouvé aucune mesure à très haute température à l'exception d'une méthode "sans contact" [Wilthan \[23\]](#) de 200 °C à 2600 °C (pulse de courant de 30  $\mu\text{s}$  chauffant avec une vitesse de montée de  $10^8$  K/s). Ces résultats sont extrêmement précis pour ce type de mesure.

#### III.1.4.4 Résistivité électrique du nickel

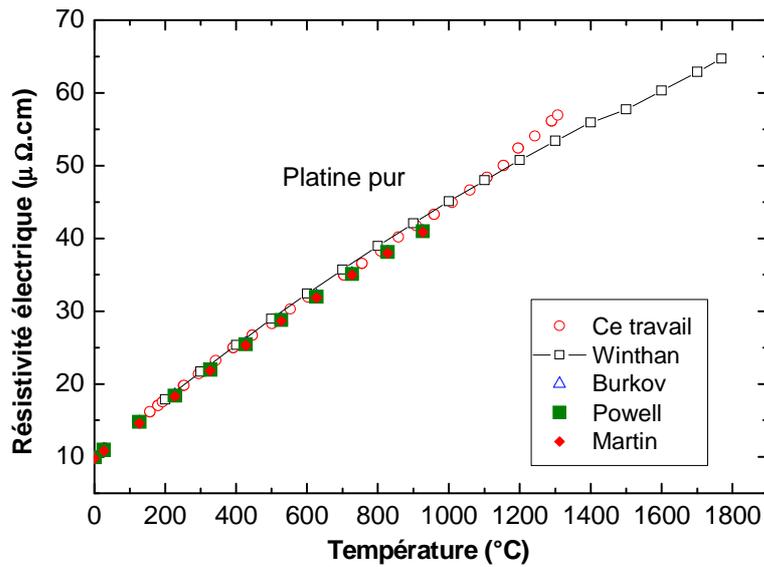
Nous illustrons sur la [figure III.1.22](#) les nouvelles mesures de résistivité du nickel pur à partir de la température ambiante à  $1330\text{ °C}$  comparés à d'autres résultats. Les mesures sont en bon accord relatif avec ceux de la littérature ([Burkov \[8\]](#) et [Laubitz \[14\]](#)). La différence est de l'ordre de  $4\%$  avec [Ponnambalam \[13\]](#). Comme [Wilthan \[23\]](#) pour le platine, [Cezairliyan et al \[24\]](#) utilisent une courte impulsion de courant de moins de durée inférieure à  $1$  seconde. Leurs résultats expérimentaux entre  $1027\text{°C}$  et  $1277\text{°C}$  sont rapportés sur la [figure III.1.21](#). [Wolfenden et al \[25\]](#) indiquent que le nickel a une température de Curie à  $633\text{K}$  ( $360\text{ °C}$ ). Cette transition ferromagnétique apparaît aussi clairement sous forme d'un genou sur la courbe de résistivité en fonction de la température à la température évoquée plus haut ([Figure III.1.22 encadrée](#)).



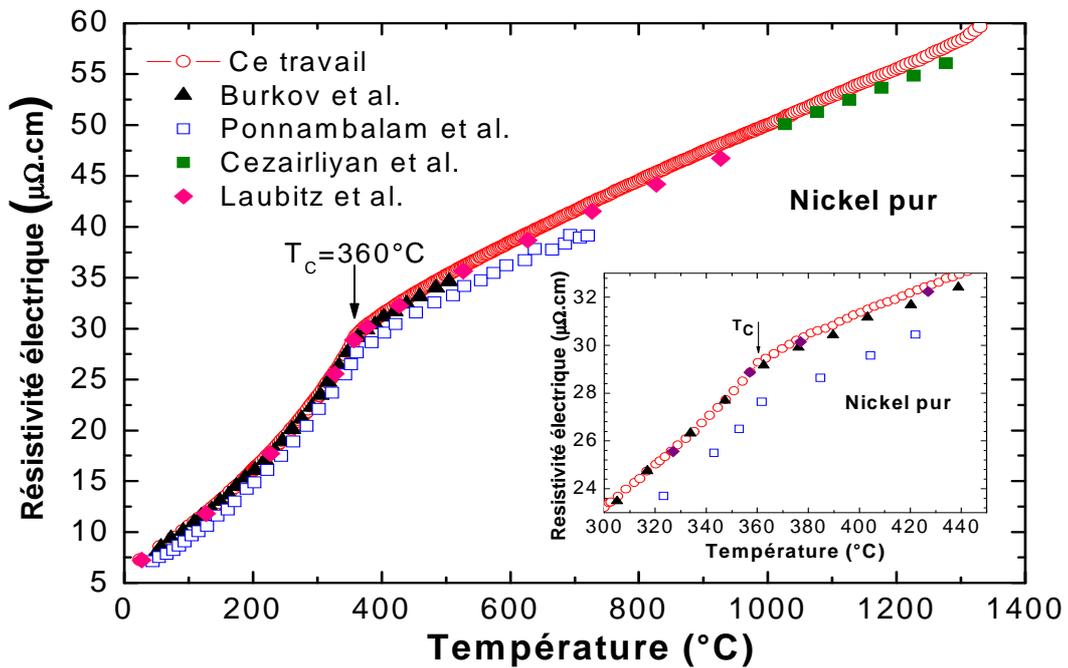
**Figure III.1.19:** Résistivité électrique du cuivre pur on fonction de la température. (□) mesures de CRC Handbook [18], (×) mesures de Schuster et al [19], (○) Ce travail.



**Figure III.1.20:** Différence des interpolations de la résistivité électrique du cuivre pur en fonction de la température. (△) ce travail – Schuster et al [19], (○) ce travail - CRC Handbook [18].



**Figure III.1.21:** Résistivité électrique du platine pur, en fonction de la température.  
 (△) mesures de [Burkov \[8\]](#), (■) mesures de [Powell \[21\]](#), (◆) mesures de [Martin \[22\]](#),  
 (—□—) mesures de [Wilthan \[23\]](#), (○) ce travail.



**Figure III.1.22:** Résistivité électrique du nickel pur en fonction de la température.  
 Ce travail (○) comparées par celles de [Burkov \[8\]](#) (▲),  
[Ponnambalam \[13\]](#) (□), [Cezairliyan \[24\]](#) (■), [Laubitz \[14\]](#) (◆).  
 Température de Curie apparaît clairement.

### III.1.5 Conductivité thermique (Pt, Cu, Ni)

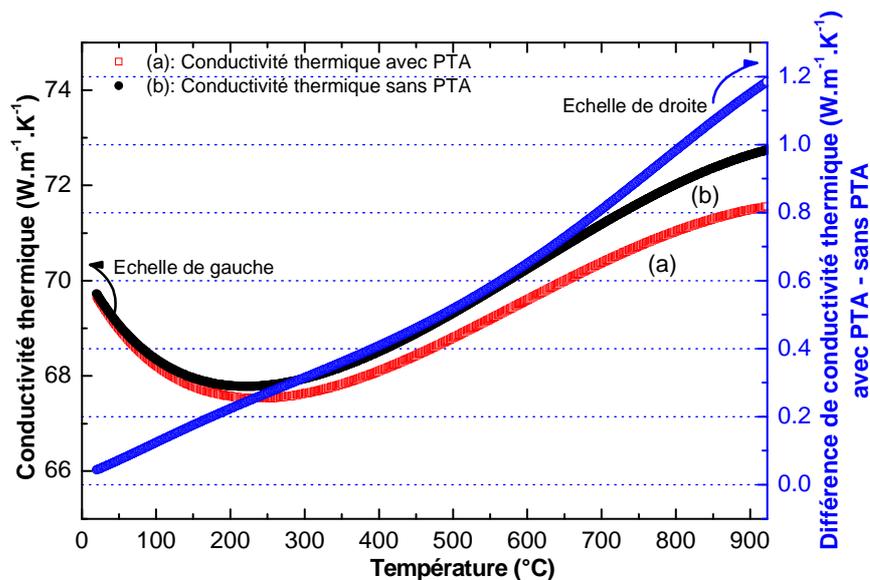
Les électrons conduisent la chaleur de la même façon que l'électricité. Ainsi la conductivité thermique électronique  $\lambda$  est liée à la résistivité électrique et au pouvoir thermoélectrique  $S$  par la relation générale:

$$\lambda = \frac{(L_0 - S^2)}{\rho} T \quad (\text{III.1.8})$$

où  $L_0$  est la «valeur Sommerfeld» du nombre de Lorenz. La loi de *Wiedemann Franz* qui relie la résistivité électrique à la conductivité thermique est bien connue. Cette loi se simplifie par approximation lorsque le pouvoir thermoélectrique peut être négligé. Ceci n'est possible qu'avec des métaux de transition, à l'opposé des métaux nobles comme la largement montré [26].

#### III.1.5.1 Conductivité thermique du platine

Afin de calculer la conductivité thermique nous avons fait l'interpolation par un polynôme de degré 5 sur nos valeurs expérimentales de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique entre 20 °C et 923 °C et nous les avons introduits dans l'expression de la conductivité thermique avec et sans *PTA*. Le résultat est que la prise en compte du pouvoir thermoélectrique dans le calcul engendre un décalage variant de 0 jusqu'à 1.2  $Wm^{-1}K^{-1}$  en fonction de la température sur la plage retenue (Figure III.1.23).



**Figure III.1.23:** Conductivité thermique avec et sans *PTA* (Echelle de gauche), et leur différence (Echelle de droite).

La [figure III.1.24](#) représente les calculs de la conductivité thermique du platine. Ces résultats sont issus de nos mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique. Ils sont à 3% des valeurs de la [CRC Handbook \[18\]](#) et à 6% des celles de [Powell et al \[21\]](#). La [figure III.1.25](#) relate l'évolution de la différence des conductivités en fonction de la température. Sur cette figure elle atteint une valeur maximale à  $5.23 \text{ WK}^{-1} \text{ m}^{-1}$  à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  et diminue après pour atteindre  $1.70 \text{ WK}^{-1} \text{ m}^{-1}$  à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Par contre l'écart entre [Flynn Hagan \[27\]](#) et [Powell-Tye \[21\]](#) atteint à  $9 \text{ WK}^{-1} \text{ m}^{-1}$  à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ .

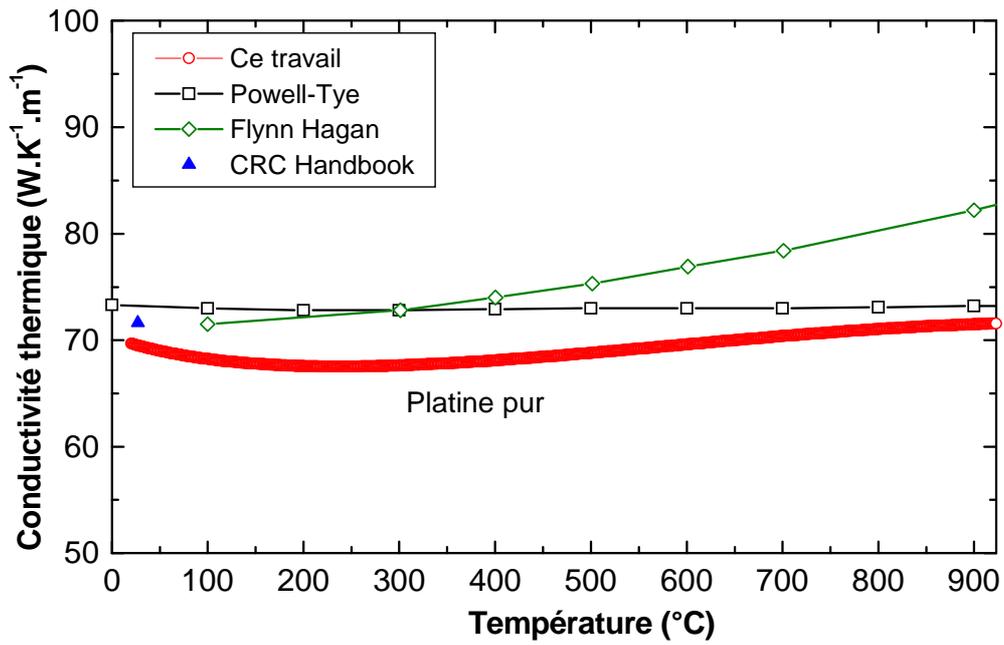
### III.1.5.2 Conductivité thermique du cuivre

Nous présentons sur la [figure III.1.26](#) nos valeurs de la conductivité thermique du cuivre calculées en fonction de la température dans la gamme  $0 \text{ }^\circ\text{C} - 700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Elles sont comparées avec celles de [Powell-Tye \[21\]](#) et [CRC Handbook \[18\]](#). Remarquons que la différence entre nos valeurs et celles de [Powell-Tye \[21\]](#) atteint à une valeur maximale de  $31.5 \text{ WK}^{-1} \text{ m}^{-1}$  à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  [[Figure III.1.27](#)].

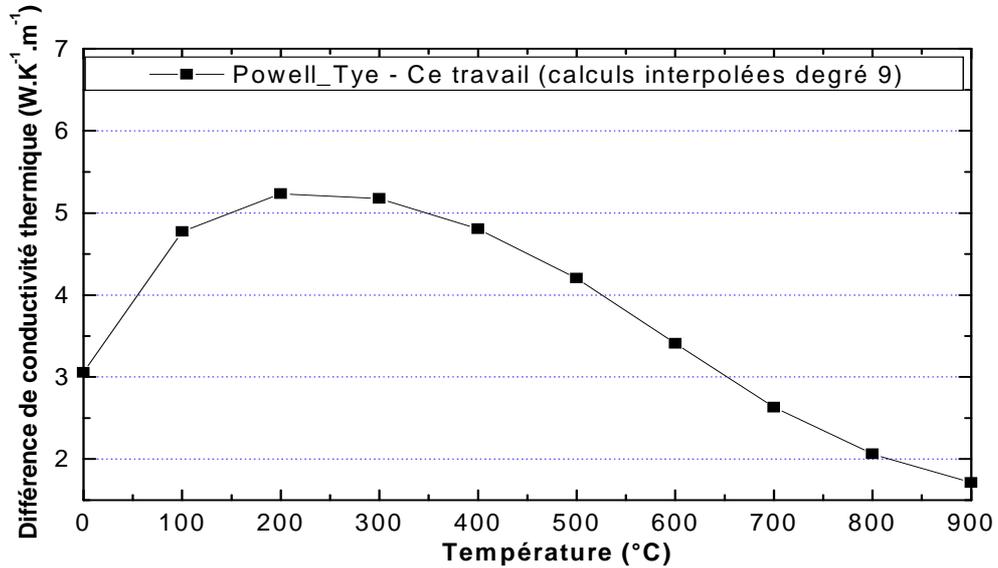
### III.1.5.3 Conductivité thermique du nickel

Nous la traçons sur la [figure III.1.28](#) la conductivité thermique de nickel en fonction de la température. Nous constatons que cette conductivité diminue linéairement jusqu'à la température de transition de Curie ( $360 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et augmente linéairement de nouveau après.

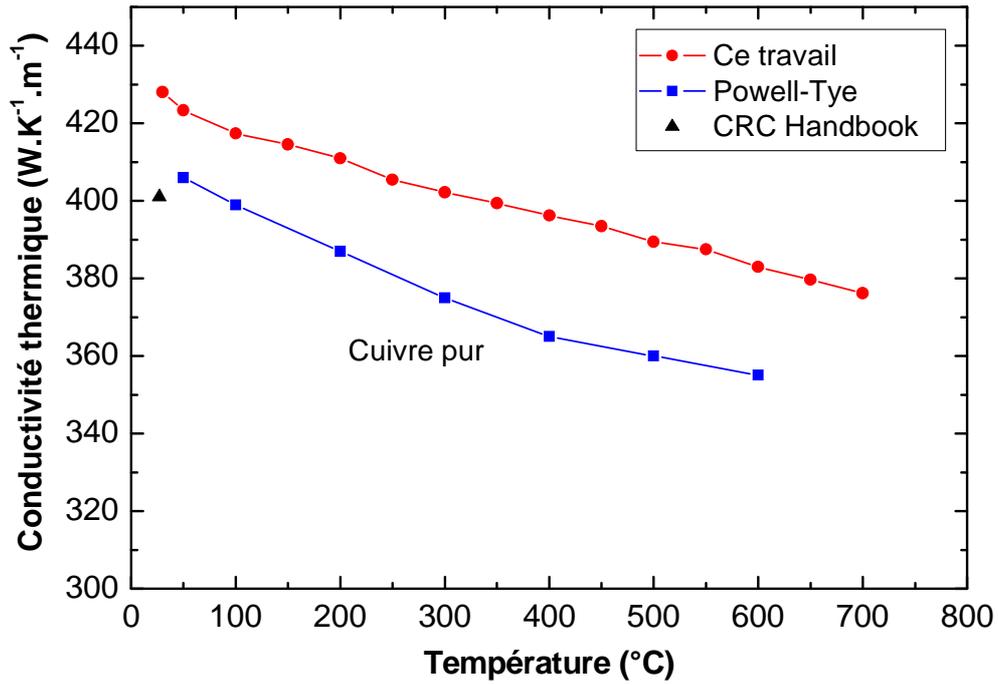
Pour la conductivité thermique d'une manière générale, si on prend en compte la dispersion importante des résultats expérimentaux, les valeurs présentées issues du calcul sont globalement satisfaisantes avec la littérature.



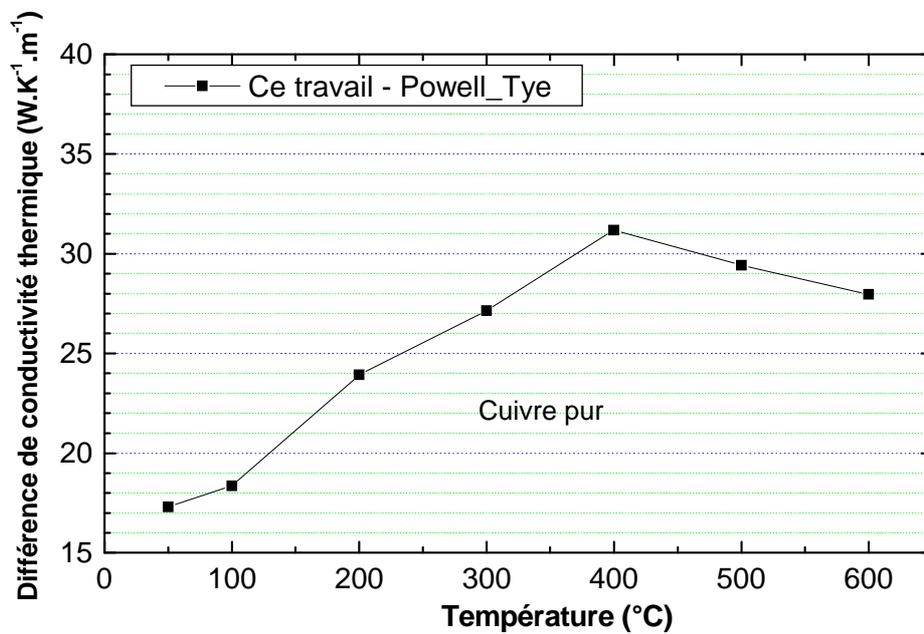
**Figure III.1.24:** Conductivité thermique du platine pur en fonction de la température. Ce travail (○) comparés à ceux de CRC Handbook [18] (▲), de Flynn Hagan [27] (◇) et de Powell-Tye [21] (□).



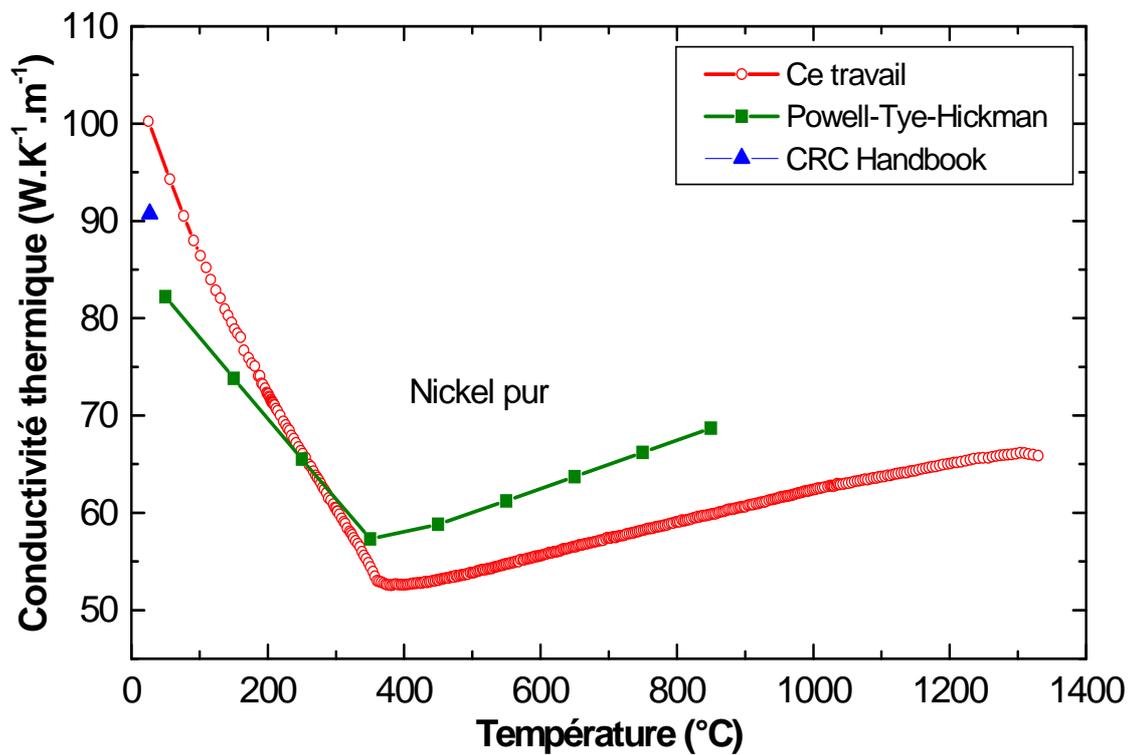
**Figure III.1.25:** Différence de conductivité thermique du platine entre les valeurs de Powell-Tye [21] et le calcul interpolé de ce travail.



**Figure III.1.26:** Conductivité thermique du cuivre en fonction de la température. Ce travail (●) comparé aux résultats de CRC Handbook [18] (▲) et ceux de Powell-Tye [21] (■).



**Figure III.1.27:** Différence de conductivité thermique du cuivre entre Powell-Tye [21] et ce travail.



**Figure III.1.28:** Conductivité thermique du nickel en fonction de la température. Ce travail (○) comparé aux résultats de [CRC Handbook \[18\]](#) (▲) et ceux de [Powell-Tye-Hickman \[28\]](#) (—■—).

## Bibliographie

- [1] N. Cusack and P. Kendall. Proc. Phys. Soc. London. **72**, 898 (1958).
- [2] R. B. Roberts; Phil. Mag. **36**, 91 (1977).
- [3] R. B. Roberts. Phil. Mag. **B43**, 1125 (1981).
- [4] R. B. Roberts, F. Righini and R. C. Compton; Phil. Mag. **52**, (1985) 1147.
- [5] J. P. Moore and R. S. Graves, J. Appl. Phys. **44**, 1174 (1973).
- [6] J. W. Christian, J.-P. Jan, W. B. Pearson and I. M. Templeton. Proc. Royal Soc. **245**, 213 (1958).
- [7] Rudniskii, A. A., 1956, Thermoelectric Properties of the Noble Metals and Their Alloys, (Moscow : U.S.S.R. Academy of Sciences) translation by U.S Atomic Energy Commission AEC-TR-3724.
- [8] A. T. Burkov, A. Heinrich, P. P. Konstantinov, T. Nakama and K. Yagasaki, Meas. Sci. Technol. **12**, 264 (2001).
- [9] J. J. Lander, Phys. Rev. **74**, 479 (1948).
- [10] Robin E. Bentley. Theory and Practice of Thermoelectric Thermometry (Handbook of Temperature Measurement; volume 3); Springer-Verlag Singapore Pte.Ltd. (1998).
- [11] J.R. Kuhn, C.L. Foiles and J. Bass, Physics Letters **63A**, 401 (1977).
- [12] C. W. Lee, J. R. Kuhn, C. L. Foiles, and J. Bass, International Conference on Thermoelectric Properties of Metallic Conductors, 1<sup>st</sup>, Book edited by J. Frank et al. Michigan State University, **307** (1977).
- [13] V. Ponnambalam, S. Lindsey, N. S. Hickman and T. M. Tritt, Rev. Sci. Instrum. **77**, 073904 (2006).
- [14] M. J. Laubitz, T. Matsumura and P. J. Kelly, Can. J. Phys. **54**, 92 (1976).
- [15] IPM-SRX-900K: Thermoelectric power factor up to 900 K Developed by Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechniken IPM.
- [16] M. V. Vedernikov, Adv. Phys. **18**, 337 (1969).
- [17] N.V. Kolomoets and M.V. Vedernikov, Sov. Phys. Solid State, **3**, 1996 (1962).
- [18] William M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics 94 rd edition, CRC Press 2013.
- [19] C. E. Schuster, M. G. Vangel, and H. A. Schafft. Microelectronics Reliability, **41**, 239 (2001).
- [20] R. A. Matula, J. Phys. and Chem. Ref. Data **8**, 1147 (1979).
- [21] R. W. Powell, and R. P. Tye, Int. J. Heat Mass Transfer, **10**, 581 (1967).

- [22] J. Martin, T. Tritt, and C. Uher, *Journal of Applied Physics* **108**, 121101 (2010).
- [23] B. Wilthan, C. Cagran, C. Brunner, G. Pottlacher, *Thermochimica Acta* **415**, 47 (2004).
- [24] A. Cezairliyan and A. P. Miiller *International Journal of Thermophysics*, **4**, 389 (1983).
- [25] A. Wolfenden, *Scripta Metallurgica* **12**, 103 (1978).
- [26] B. Giordanengo, N. Benazzi, J. Vinckel, J.G. Gasser, L. Roubi *J. Non-Cryst. Sol.* **250-252**, 377 (1999).
- [27] D. R. Flynn and M. E. O'Hagan, *Journal of Research of the National Bureau of Standards - C. Engineering and Instrumentation* **71C**, 255 (1967).
- [28] R. W. Powell, R. P. Tye and M. J. Hickman, *Int. J. Heat Mass Transfer.* **8**, 679 (1965).
- [29] R. W. Powell, R. P. Tye and M. J. Woodman, *Platinum Metal Rev* **6 (4)**, 138 (1962).
- [30] R. W. Powell, and R. P. Tye, *Brit. J. Appl. Phys.* **14**, 662 (1963).
- [31] M. J. Laubitz and M.P. van der Meer, *Rev. Can. de physique*, **44(12)**, 3173 (1966).
- [32] S.C. Jain, TC Goel and V. Narayan, *Brit. J. Appl. Phys. (J.Phys. D)* **2**, 109 (1969).
- [33] G.A. Slack *J. of Applied Physics*, **35 (2)**, 339 (1964).
- [34] Y. Terada, *Platinum Metal Rev* **49 (1)**, 21 (2005).

# **Chapitre III**

## **Résultats et commentaires**

### **Partie 2**

**Étude des changements structuraux dans l'alliage  
amorphe  $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$ .**

### III.2.1 Introduction

La résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu sont extrêmement sensibles aux changements structuraux au sein d'un alliage métallique amorphe. La modification de la "structure" conduira à une modification significative des propriétés de transport électronique. Par conséquent, la résistivité et le pouvoir thermoélectrique (qui est la dérivée de la résistivité en fonction de l'énergie) sont de bonnes et de très précises sondes pour caractériser la présence des impuretés, des changements de phase, des modifications locales de la composition, la croissance des grains, des précipitations, et des changements mécaniques ou thermiques induites. La cristallisation est une évolution d'un état amorphe particulièrement métastable vers un état cristallin stable, elle intéresse beaucoup d'utilisateurs des matériaux amorphes. Avant d'atteindre la température de relaxation structurale  $T_r$ , les matériaux amorphes sont doués de bonnes propriétés mécaniques comme la résistance mécanique, la ductilité ou la résistance à la corrosion. Malheureusement ces beaux comportements mécaniques disparaissent lors de la cristallisation. Alors, il est important de comprendre les mécanismes de la cristallisation pour pouvoir définir les limites d'utilisation qui garantissent les propriétés indiquées plus haut.

Dans ce chapitre, on étudie les propriétés thermoélectriques de l'alliage métallique amorphe  $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$ , en fonction de la température et du temps. Les changements structuraux, plus particulièrement les transformations de phases seront lues à la fois par la résistivité, le pouvoir thermoélectrique et la DSC. D'après la recherche bibliographique il n'y a aucune étude au sujet des propriétés de transport électrique de l'alliage en question. Les seuls travaux révélés par [Akiama et al \[1\]](#), [Asami et al \[2\]](#), [Shmyreva et al \[3\]](#) concernant des alliages de composition voisine et ont été étudiés sur des thèmes de la corrosion.

Nous allons montrer que la mesure de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique caractérise avantageusement le changement de phase, sans doute aussi bien (sinon mieux) que la DSC. Ainsi le changement de phases peut être suivi pendant plusieurs heures / jours à température constante.

### III.2.2 Préparation et dimensions des rubans

Le ruban est préparé par la technique de melt spinning. Les dimensions de ce dernier varient autour des valeurs suivantes:  $0.05\text{ mm}$  pour l'épaisseur,  $1.70\text{ mm}$  pour la largeur et  $30\text{ mm}$  pour la longueur. Il s'agit de l'amorphe métallique  $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$  élaboré dans le cadre de l'activité du centre de recherche de Pont-à-Mousson sur les matériaux.

### III.2.3 Techniques de recherche du caractère amorphe dans l'alliage

#### $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$

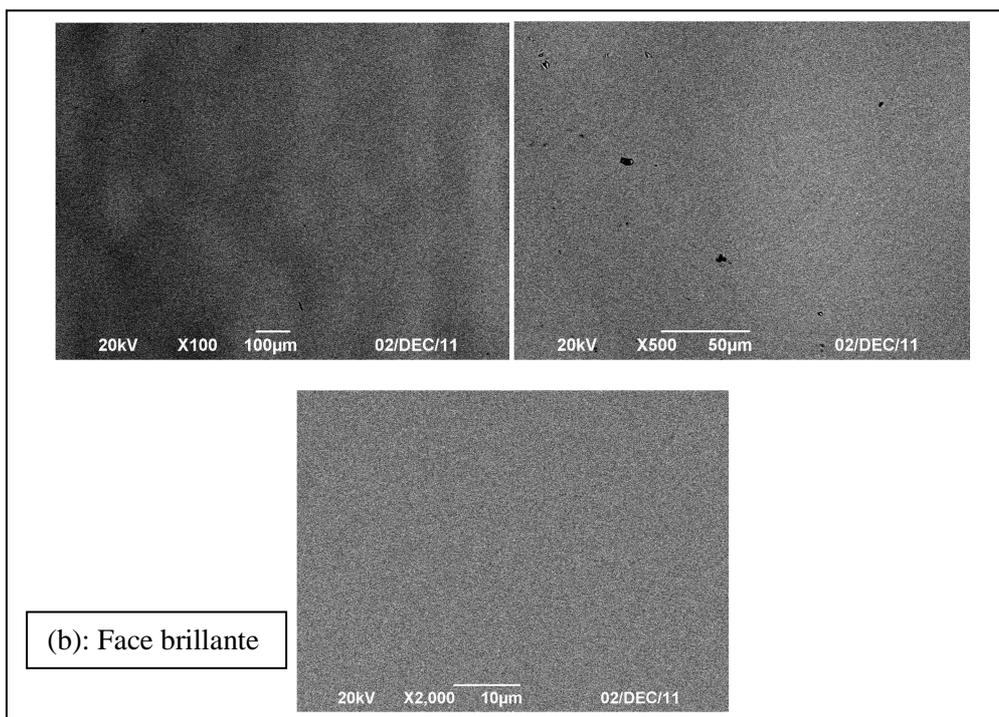
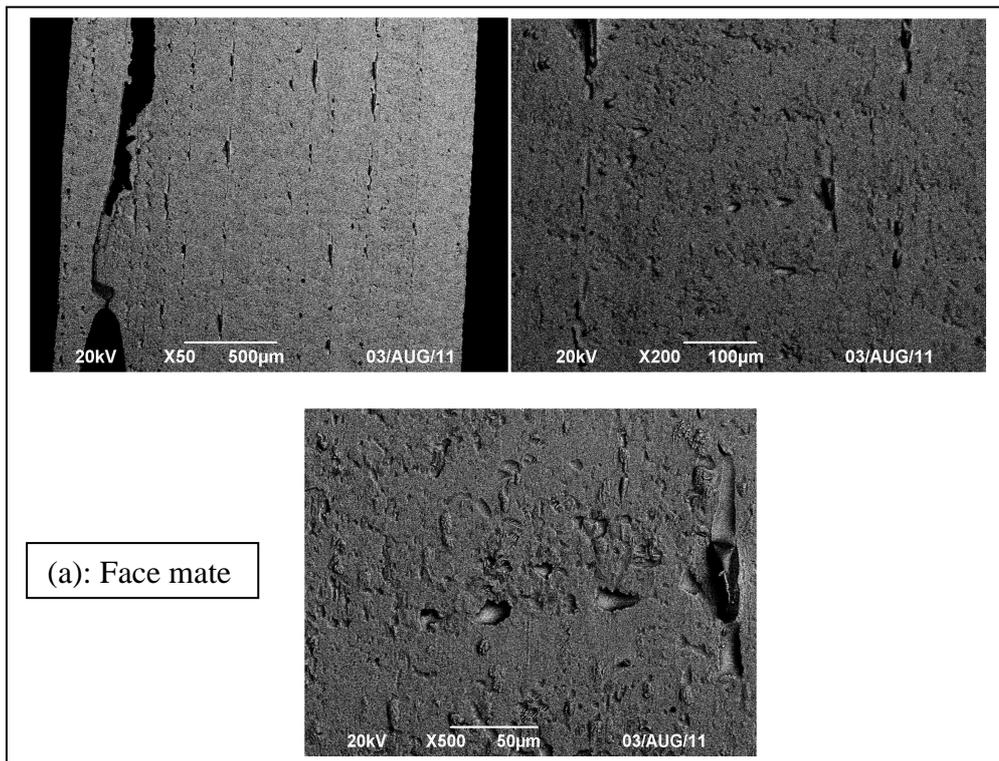
L'état de surface du ruban de l'amorphe à étudier a été vérifié. La qualité de l'état brut est déterminante dans la prospection future sur des transitions de phase probables. Ainsi l'état de surface et la structure du ruban des deux faces sont analysés par MEB et par diffraction des RX. Signalons que l'une des faces est en contact avec l'air et l'autre avec la roue. Par la suite on utilise les mesures électriques (Résistivité et pouvoir thermoélectrique absolu) en mesures simultanées et la DSC (calorimètre différentielle) pour identifier les températures de relaxation structurale  $T_r$ , début de transformation de phase  $T_x$ , et température de pic  $T_p$ .

#### III.2.3.1 Analyse par MEB

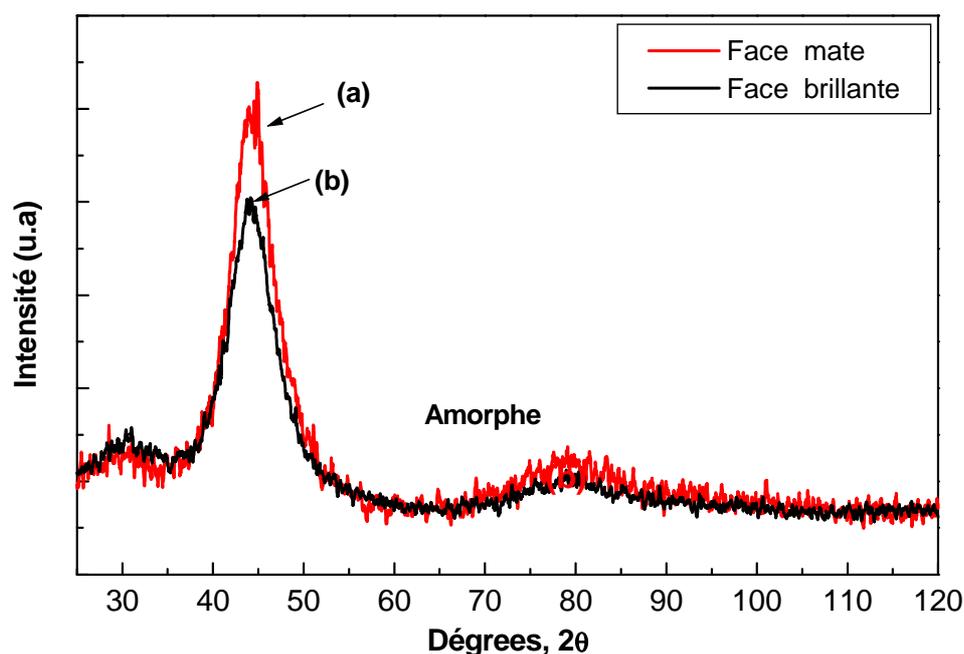
Les résultats obtenus par MEB de l'ensemble des rubans bruts montrent la qualité des faces d'un même ruban. Celles-ci sont différentes avec présence de poches sur la face roue, qui sera qualifiée par la suite de face mate et l'autre de face lisse (brillante) [figure III.2.1](#).

#### III.2.3.2 Analyse spectrale par des rayons X

Dans ce travail on a utilisé un diffractomètre Philips X' Pert, automatisé. Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation Cu  $K_\alpha$ , ayant une longueur d'onde de  $1.5418 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de  $20 \text{ KV}$  et un courant de  $40 \text{ mA}$ . Le balayage a été fait pas à pas à l'ordre (cadence) de  $0.02 \text{ degrés/s}$  pour un angle  $2\theta$  variant entre  $10$  et  $120$  degré, Le diffractomètre est lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes. Les rubans donnant des spectres de diffraction à pics cristallins sont alors qualifiés de « non amorphe » et vice versa. Après analyse des résultats, il ressort que la face mate n'est pas totalement amorphe car son spectre révèle l'existence d'un petit pic. Par contre la face brillante l'est totalement du fait de l'absence de pics de diffraction et l'existence d'un large halo centré autour de  $2\theta = 45$  degré, caractéristique des phases amorphes ayant un ordre à courte distance. L'absence de pics aigus globalement confirme le caractère amorphe d'un alliage. La bibliographie [4-7]. [La figure III.2.2](#) mentionne souvent la présence de germes cristallins sur la face roue (présence signalée du petit pic plus haut) que sur la face libre (lisse). En conclusion le ruban à étudier est amorphe.



**Figure III.2.1:** Des images MEB à différents agrandissement du ruban amorphe ( $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$ ) brut  
a): Face mate (coté roue) ; b): Face brillante (coté libre)



**Figure III.2.2:** Spectres de diffraction des rayons X du ruban brut  $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$ . Pour les deux faces : (a) Face mate (côté roue), (b) Face brillante (côté libre).

### III.2.3.3 Mesure de résistivité

La résistivité électrique qui renseigne sur les changements microstructuraux des métaux est quatre à cinq fois plus grande que l'état cristallin [8]. À la température ambiante les valeurs sont généralement supérieures à  $100 \mu\Omega \text{ cm}$  [9]. La résistivité à basse température est également importante. Dans le cas de notre alliage cette valeur est de  $356 \mu\Omega \text{ cm}$ .

## III.2.4 Etude d'existence de phases par le transport électronique (résistivité et PTA)

### III.2.4.1 Mesure isochrone (non isotherme)

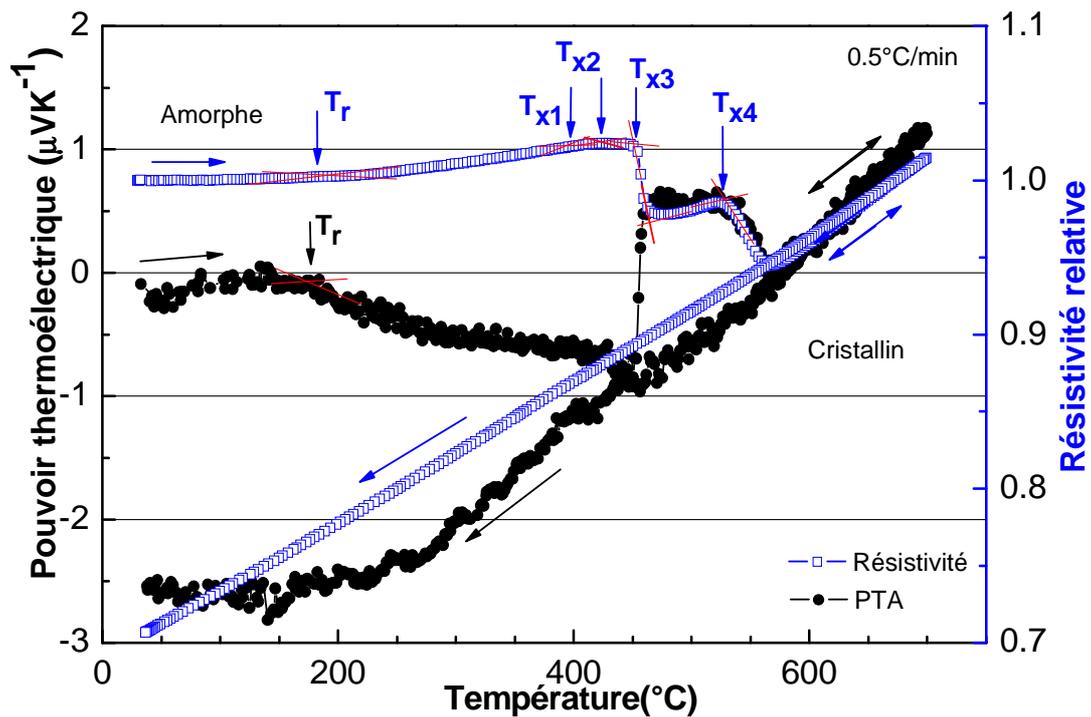
Elle permet de suivre les évolutions de la résistivité et le pouvoir thermoélectrique en fonction de la température lors d'un cycle dans des conditions thermiques prédéfinies et sous atmosphère contrôlée. Cette méthode permet de repérer et détecter les températures de relaxation structurale et de cristallisation de phase qui surviennent lors d'un chauffage à vitesse régulière dans un alliage. Ce repérage repose sur l'exploitation d'un phénomène physique traduisant une chute de résistivité ou pouvoir thermoélectrique intervenant lors de la transformation de phase. Ces chutes de résistivité ou du pouvoir thermoélectrique sont

représentatives des modifications microstructurales qui s'opèrent lors des transformations de phases, des restaurations et des recristallisations dans un matériau. Dans un premier temps il s'agira d'une description quantitative des résultats de mesure de résistivité et celles du pouvoir thermoélectrique en mettant en relief la lecture des phases susceptibles d'exister dans l'alliage amorphe. Par la suite, un intérêt particulier sera réservé à l'étude des mesures en isochrone, isothermes et en cycles afin de cerner au mieux la caractérisation des transitions de phase lues.

### **III.2.4.2 Changement de température à faibles taux de chauffage (vitesse $0.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ )**

Avant de commencer les expériences un compromis sur la réalisation des mesures simultanées de qualité impose un taux de chauffe inférieure ou égale à  $0.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , car pour des valeurs supérieures les mesures du pouvoir thermoélectrique seront erronées. Les courbes montrant la variation du pouvoir thermoélectrique et de la résistivité en fonction de la température sont obtenues à partir des fichiers de données créés par le programme de LabView. Nous présentons sur la [figure III.2.3](#), la résistivité relative, (échelle de droite) et le pouvoir thermoélectrique (échelle de gauche) entre la température ambiante et  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La résistivité semble avoir évolué normalement avec des valeurs de l'ordre admis par la littérature du domaine [9]. Si nous introduisons les dimensions mesurées du ruban, on obtient à  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  une résistivité de  $356 \pm 50 \mu\Omega.\text{cm}$ . L'erreur relative a été estimée à 15%. L'ordre de grandeur de la résistivité semble raisonnable, cette valeur confirme le comportement amorphe de l'alliage déjà connu par le procédé de fabrication et les analyses faites. La variation de la résistivité en fonction de la température révèle l'existence d'un coefficient de température légèrement positif jusqu'à  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  suivi d'un changement notable au-delà de celui-ci. Ce phénomène exprime la relaxation structurale connue des amorphes [10] et annonce le début d'une série de transformations de phase qui vont changer le comportement amorphe de l'échantillon à celui d'un cristal. Nous observons différents changements: modifications de la pente de la résistivité à la température  $T_r$ ,  $T_{x1}$  et  $T_{x2}$ ; des changements rapides de la résistivité à  $T_{x3}$  et  $T_{x4}$  terminant plusieurs degrés au-dessus. De  $560 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , la résistivité varie quasi linéairement.



**Figure III.2.3:** Mesures simultanées de la résistivité électrique normalisée (échelle de droite) et du pouvoir thermoélectrique (échelle de gauche) de  $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$  en fonction de la température à la vitesse de chauffage de  $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

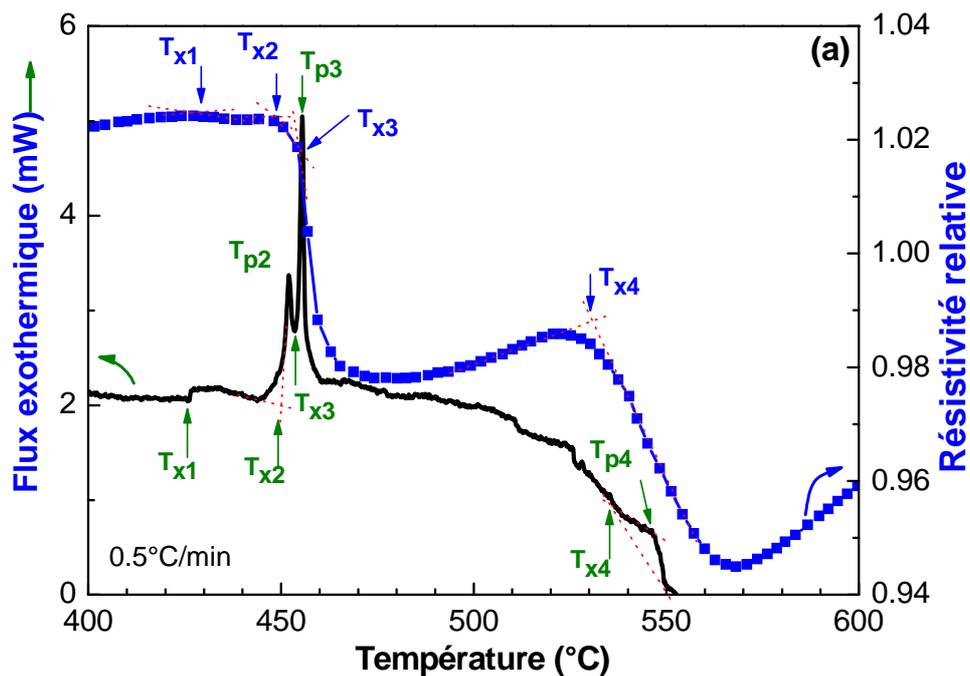
Avec le pouvoir thermoélectrique, nous n'observons pas clairement  $T_{x1}$ , concernant  $T_r$  et  $T_{x2}$  il semble qu'un changement de pente se produit. Il est plus difficile de le mettre en évidence en raison de la dispersion des mesures. Les changements  $T_{x3}$  et  $T_{x4}$  sont observées aussi bien avec le pouvoir thermoélectrique qu'avec une résistivité à la même température. Le pouvoir thermoélectrique commence à une valeur légèrement négative ( $-0.21\mu\text{V}/\text{K}$ ) à la température ambiante et diminue à  $-0.85\mu\text{V}/\text{K}$  à  $T=450\text{ }^\circ\text{C}$ . À cette température le pouvoir thermoélectrique développe brusquement une pente positive qui le fait passer de  $-0.85\mu\text{V}/\text{K}$  à  $+0.60\mu\text{V}/\text{K}$  à  $472\text{ }^\circ\text{C}$  et elle reste constante jusqu'à atteindre  $T_{x4}$ , puis décroît rapidement à  $0.0\mu\text{V}/\text{K}$  à  $T=560\text{ }^\circ\text{C}$ . Il augmente ensuite de nouveau jusqu'à  $1.2\mu\text{V}/\text{K}$ .

La troisième transition  $T_{x3}$  à  $454\text{ }^\circ\text{C}$  est largement visible grâce à la variation brusque de sa résistivité relative qui chute de  $1.02$  ( $454\text{ }^\circ\text{C}$ ) à  $0.98$  ( $472\text{ }^\circ\text{C}$ ) et enfin la dernière à  $530\text{ }^\circ\text{C}$  qui s'annonce d'une façon moins brusque en passant de  $0.99$  à  $0.95$  ( $560\text{ }^\circ\text{C}$ ), après une légère augmentation du coefficient de la résistivité dans la fourchette des températures  $454\text{ }^\circ\text{C}$  -  $530\text{ }^\circ\text{C}$ . Au refroidissement, la résistivité diminue quasi linéairement jusqu'à la température ambiante.

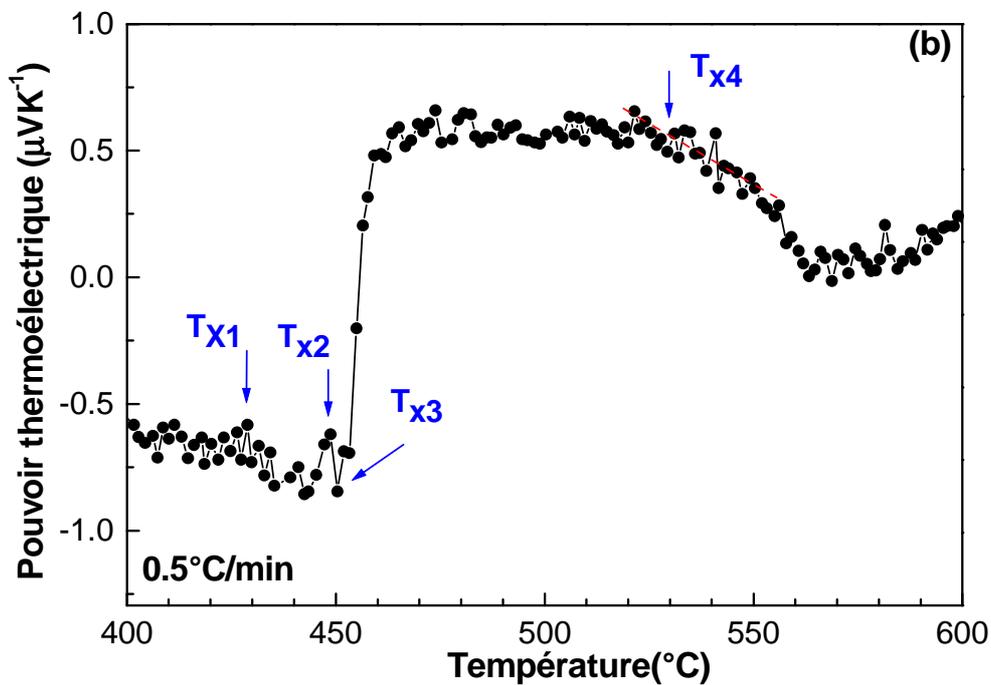
La courbe de refroidissement est superposée à la première courbe de chauffage de 700 °C à 550 °C, où s'est terminée la quatrième transition observée en première montée. De même, au refroidissement, le pouvoir thermoélectrique diminue de façon monotone. Après retour à la température ambiante, l'état amorphe s'est transformé en état cristallin en perdant environ 30% de la valeur de la résistivité initiale et environ  $-2.5 \mu V/K$  de celle du pouvoir thermoélectrique.

Nous comparons sur la [figure III.2 4](#) la résistivité (échelle de droit) et la DSC (échelle de gauche) sur la même échelle étendue de température, Les principales transformations de phase se produisent dans cette gamme. La vitesse de chauffage est la même pour toutes les expériences, elle est réglée à  $0.5 \text{ }^\circ C/min$ . La température  $T_{xi}$  indique le début de transition d'un pic de DSC et  $T_{pi}$  leur maximum. Il apparaît clairement que les températures de  $T_{x1}$ ,  $T_{x2}$ ,  $T_{x3}$ ,  $T_{x4}$  sont les mêmes pour toutes les expériences, à cette vitesse de chauffage. À de faibles taux de chauffage,  $T_{x4}$  devient très difficile à déterminer à partir de la DSC (début d'un changement de pente) alors qu'elle apparaît clairement sur la résistivité.

Sur la courbe de la résistivité ([Figure III.2.3](#)) nous constatons que la transformation  $T_r$  a lieu à  $190 \text{ }^\circ C$  et que les transformations de phases se produisent aux températures suivantes: à  $425 \text{ }^\circ C$  ( $T_{x1}$ ),  $450 \text{ }^\circ C$  ( $T_{x2}$ ),  $454 \text{ }^\circ C$  ( $T_{x3}$ ) et  $530 \text{ }^\circ C$  ( $T_{x4}$ ) ([Tableau III.2.1](#)). Comme indiquées précédemment  $T_r$ ,  $T_{x1}$  et  $T_{x2}$  sont probablement des transformations de phase de deuxième ordre alors que  $T_{x3}$  et  $T_{x4}$  sont celles de premier ordre. La variation de la résistivité à  $454 \text{ }^\circ C$  atteint  $-5\%$  de sa valeur. Un deuxième changement apparaît à  $T_{x4}$  ( $530 \text{ }^\circ C$ ) traduisant de nouveau une chute de  $-4\%$  environ. Ces changements sont relativement faibles, mais en raison de la très grande précision que nous pouvons obtenir à partir de mesures de résistivité, ils caractérisent très bien les transitions de phase. Les mêmes changements peuvent être observés sur le pouvoir thermoélectrique sur la [figure III.2.5](#).



**Figure III.2.4:** Mesures de la résistivité électrique normalisée (échelle de droite) et DSC (échelle de gauche) de  $Fe_{86}Cr_6P_6C_2$  en fonction de la température à la vitesse de chauffage de  $0.5\text{ °C/min}$ .



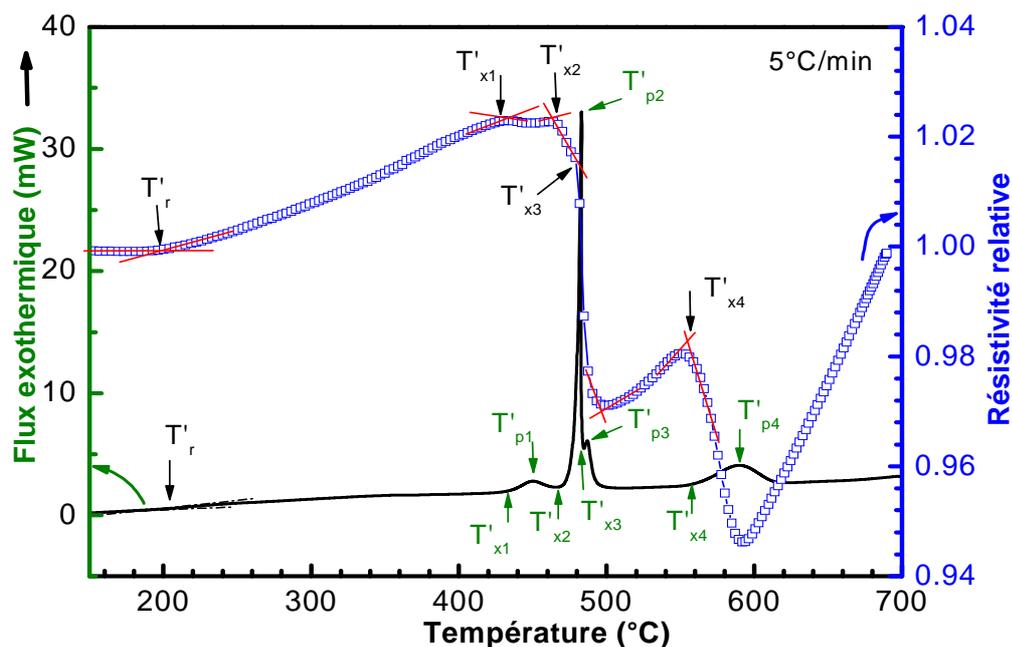
**Figure III.2.5:** Mesures de pouvoir thermoélectrique en fonction de la température à la vitesse de chauffage de  $0.5\text{ °C/min}$ .

### III.2.4.3 Changements des températures à vitesse moyenne (5 °C/min)

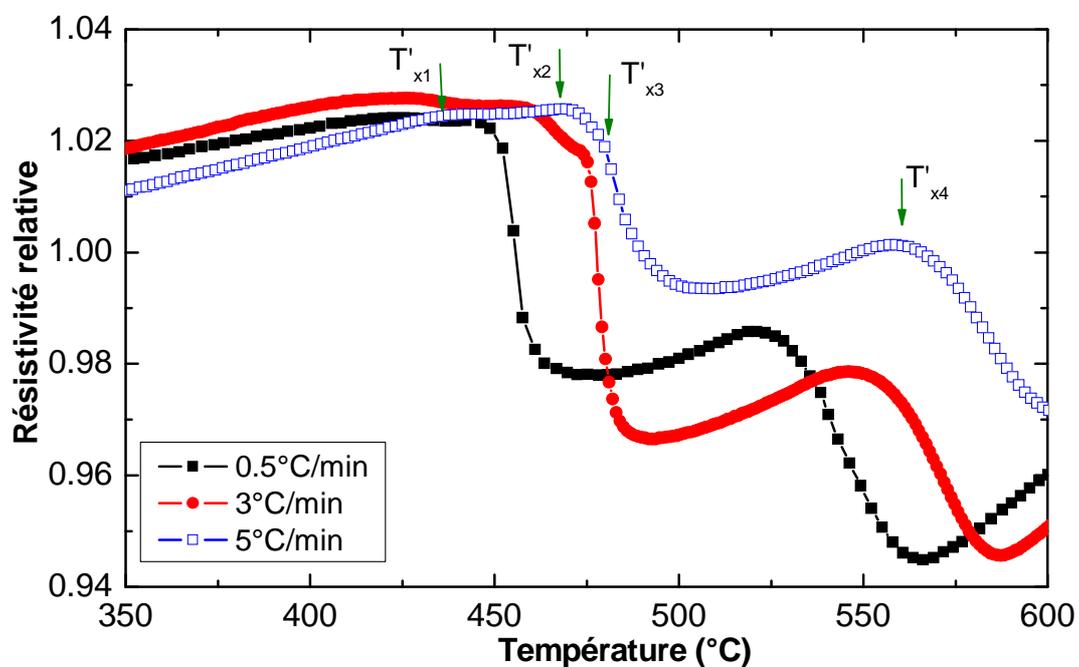
Les mêmes mesures peuvent être effectuées à une vitesse de chauffage dix fois plus élevée, plus facile à comparer avec les mesures de la DSC. Sur la [figure III.2.6](#), nous avons représenté à la fois la résistivité et la DSC à une vitesse de chauffage de 5 °C/min. L'augmentation du taux de chauffage fait décaler les transitions vers les hautes températures. La comparaison des mesures aux taux de chauffage 0.5 °C/min et 5°C/min, montre que les changements de température de phase sont décalées vers les hautes températures à la fois pour la résistivité et la DSC ([Tableau III.2.1](#)). Au taux de chauffage de 0.5 °C/min, les températures de début de transformations de la DSC  $T_{x1}$ ,  $T_{x2}$ ,  $T_{x3}$  et  $T_{x4}$  apparaissent clairement en coïncidence avec celles de la résistivité. La résistivité et la DSC peuvent décrire les mêmes changements de phase. L'avantage de la résistivité est de suivre ces changements des phases à taux de chauffage faible (mesures non isotherme) ou nulles (mesures isothermes). Comme le principe de fonctionnement de la DSC repose sur le flux de chaleur émis par l'échantillon ceci est un handicap vis-à-vis de la résistivité qui n'en demande pas. Donc la DSC est moins apte à suivre les changements de phase à faible température que la résistivité qui les suit parfaitement, même pendant plusieurs jours à température ambiante. La première température  $T_r = 201^\circ\text{C}$  sur la [figure III.2.6](#), caractérise la relaxation structurale connue des alliages amorphes [10] et annonce le début d'une série de transformations de phase qui vont progressivement modifier le comportement de l'échantillon amorphe à celui d'un cristal. Après une forte diminution de la résistivité à partir de  $T'_{x3}$  nous observons une légère augmentation entre 500 °C et 555 °C suivie d'une deuxième forte baisse ci-dessus  $T'_{x4}$ . Lors du refroidissement (non représentée), le comportement est similaire à celui de la [figure III.2.5](#)

### III.2.4.4 Effet de la vitesse de chauffage

La résistivité électrique a été mesurée en fonction de la température pour plusieurs vitesses de chauffe 0.5-3-5 °C/min. L'analyse des résultats confirme les phases déjà observées pour les vitesses retenues et montre un décalage vers les hautes températures du début de chaque transition comme l'explique les courbes de la [figure III.2.7](#).



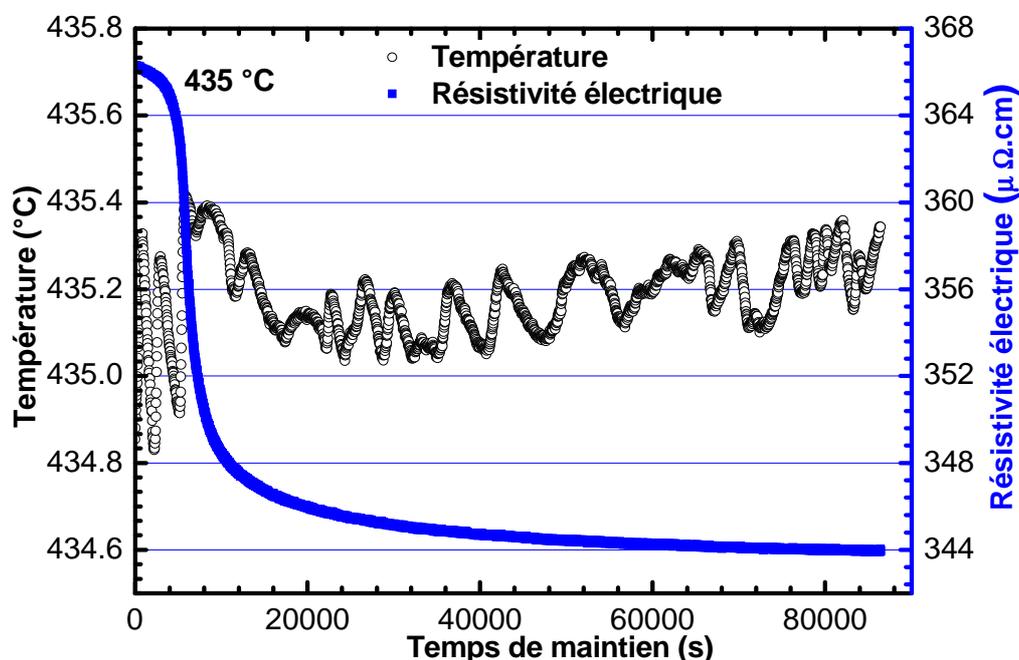
**Figure III.2.6:** Résistivité relative et DSC du  $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$  à une vitesse de chauffage  $5\text{ °C/min}$  entre  $[150\text{-}700\text{ °C}]$



**Figure III.2.7:** Résistivité électrique relative de  $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$  en fonction de la température à une vitesse de chauffage de  $0.5, 3$  et  $5\text{ °C/min}$ .

### III.2.4.5 Changement de phase à température constante

Sur la [figure III.2.8](#) nous avons tracé la résistivité en fonction du temps (échelle de droite) à une température constante de  $435\text{ °C}$  pendant un jour. On observe une décroissance exponentielle avec une constante de temps qui peut être facilement déterminée. Comme il est absolument nécessaire d'avoir une température très bien stabilisée, nous traçons aussi la température en fonction du temps (échelle de gauche). On peut observer que la température au cours de l'expérience d'un jour est stable à  $435.1 \pm 0.3\text{ °C}$ . Evidemment nous ne pouvons pas mesurer simultanément le pouvoir thermoélectrique parce que la stabilité de la température ne serait pas suffisante.



**Figure III.2.8:** Résistivité électrique en fonction du temps (échelle de droite) lors de la transformation de phase à température constante. La stabilité de la température est mesurée à  $435\text{ °C}$  ( $\circ$ ), échelle de gauche).

### III.2.4.6 Hystérésis à basse température

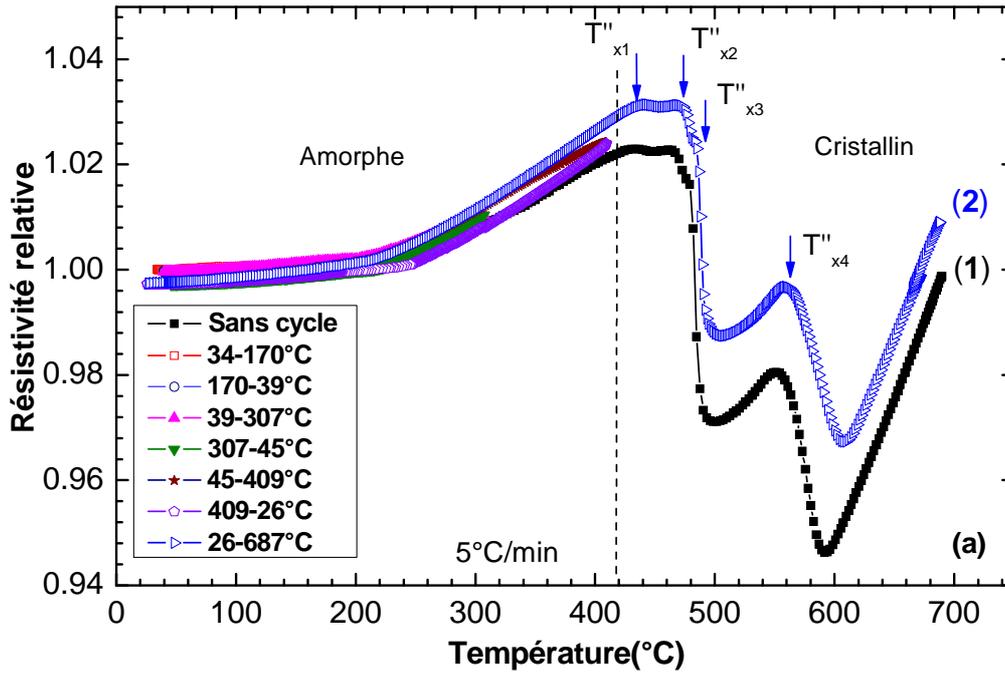
Les résultats obtenus sont cohérents avec d'autres alliages publiés [11]. La [figure III.2.9\(a\)](#) montre les mesures de résistivité avec cycle en dessous de  $409\text{ °C}$  (c'est à dire en dessous de la première température de transition  $T_{x1}$ ) et sans cycle, pour une vitesse de chauffage de  $5\text{ °C}/\text{min}$ . Sur la [figure III.2.9\(b\)](#), nous représentons les principales transitions sur une échelle élargie. Il apparaît clairement que l'historique des cycles à basse température a un effet sur les

valeurs élevées de la température. Les valeurs de résistivité et les températures de transitions  $T_{xi}$  sont décalées. La courbe noire avec des carrés pleins est la courbe obtenue à la première chauffe. La courbe bleue avec des triangles représente la courbe qui a été soumise au cycle. Le cycle [figure III.2.9(b)] augmente la résistivité et décale la température  $T'_{xi}$  (sans cycles) à  $T''_{xi}$  (cycles) à des températures augmentée d'environ 5 °C. Des mesures avec des cycles ont été utilisées pour étudier la structure située autour de la relaxation 201 °C ( $T'_r$ ) avant le début de la transformation de phase. L'exploration de la zone de 30 °C à 409 °C montre une modification dynamique de la résistivité en fonction des cycles successifs.

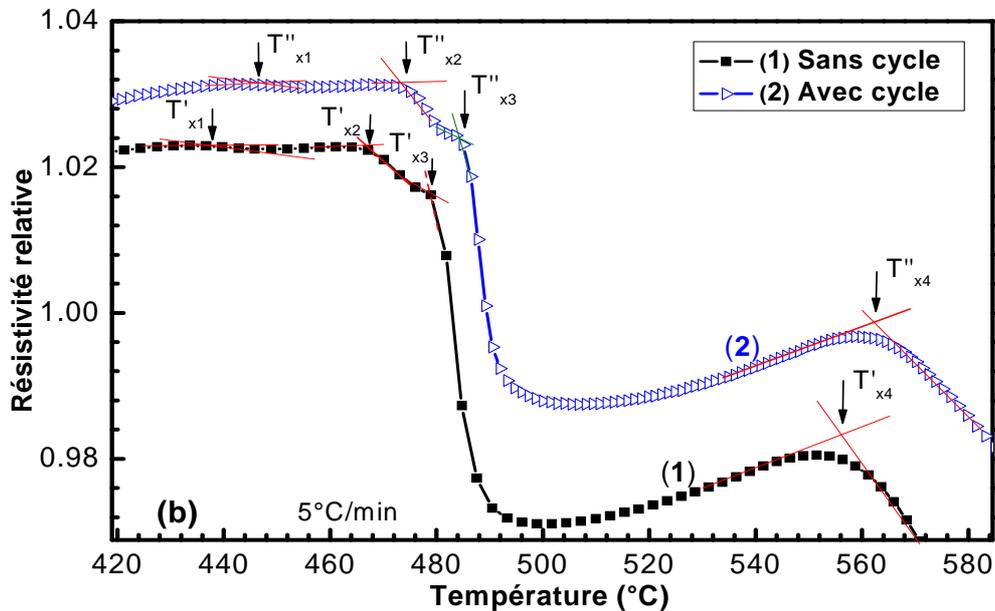
Nous représentons sur la figure III.2.9(c) haute résolution et haute précision des mesures de résistivité en suivant les cycles de température [voir la légende de la figure III.2.9(c)]. Nous avons d'abord chauffé à 170 °C en dessous de  $T_r$  puis diminuer à 39 °C puis on rechauffe de nouveau à 307 °C. Les trois courbes obtenues sont superposées avec une précision meilleure que 0.1% entre la température ambiante et 170 °C. Lorsque on diminue la température de 307 à 45 °C, la courbe n'est pas mieux superposée nous relient ceci au fait que nous chauffons au-dessus de la température de relaxation  $T'_r$  de 201 °C, où la pente de la résistivité change. Pour le troisième chauffage de 45 à 409 °C, elle perd 0.3% de sa valeur à la température ambiante. Sur la troisième courbe de refroidissement (409 °C à 26 °C) une hystérésis apparaît de nouveau. Le quatrième, et dernier chauffage est superposé au troisième jusqu'à 310 °C (près de la température atteinte lors du cycle d'avant).

Comme conclusion de ces observations, on voit le rôle de la température de relaxation qui introduit des changements irréversibles sur la résistivité correspondant à chaque cycle d'hystérisis. Nous observons des courbes reproductibles en dessous de  $T'_r$  et non reproductible au-dessus.

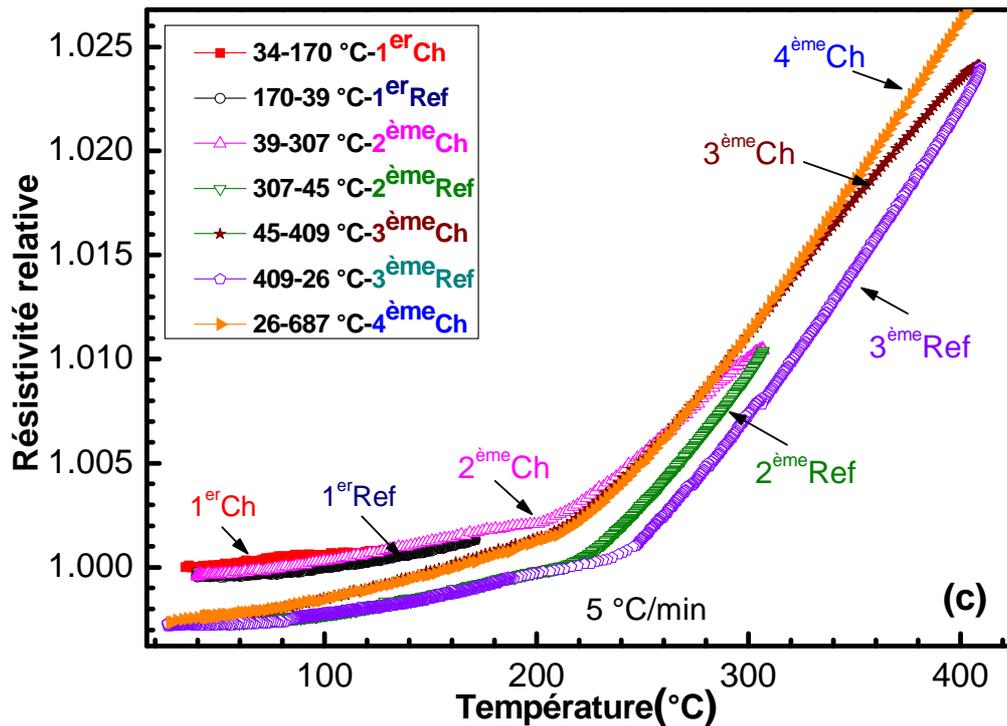
En conclusion générale de cette expérience les cycles au-dessus de la température de relaxation modifient d'une façon irréversible l'échantillon et décale vers le haut à la fois la résistivité et les températures des transitions de phases. Nous pouvons également constater sur la figure III.2.9(c) la très haute résolution obtenue avec les mesures de résistivité en permettant d'observer des phénomènes inaccessibles avec la DSC.



**Figure III.2.9(a):** Effet de cycle sur le décalage de la résistivité électrique sur toute la plage de température. La courbe (1) sans cycle de température, la courbe (2) avec des cycles de température entre la température ambiante et 400 °C.



**Figure III.2.9(b):** Zoom sur la plage 420-580 °C de la figure III.2.9(a) montrant le décalage des transitions. (1): sans cycle, (2): avec cycle.



**Figure III.2.9(c):** Evolution de la résistivité électrique en fonction du cycle dans le domaine de température de relaxation [25-400 °C]. Ch: chauffage, Ref: Refroidissement

### III.2.5 Régimes isotherme et isochrone

Les mesures en régime isochrones donnent des informations et un aperçu global sur le comportement des matériaux traités et leur évolution en fonction de la température. Celles du régime isotherme permettent de suivre l'évolution de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique en fonction du temps à température constante. Les mesures en isothermes donnent accès aux paramètres cinétiques de la cristallisation (fraction de volume transformée, l'énergie d'activation) dans les alliages métalliques amorphes. Le passage de l'état amorphe à l'état cristallin se traduit par une chute de résistivité. Si on considère que la variation relative de résistivité varie linéairement suivant la fraction cristallisée. Alors on peut déterminer la fraction cristallisée dans la phase amorphe en fonction du temps.

#### III.2.5.1 Protocole expérimental de réalisation des isothermes

Le protocole expérimental de réalisation des isothermes nécessaires aux calculs des fractions de volume transformées et de l'énergie d'activation se pratique de la manière suivante :

On choisit une série de températures de maintien espacées de la même valeur, généralement de l'ordre de 4 à 8 °C, avant le début de chaque transition. Puis on réalise les isothermes pour les transitions observées aux températures de maintien indiquées. Cette méthode nous permet de suivre l'évolution de la taille de grain en fonction du temps à chaque température de maintien et déterminer ainsi l'énergie d'activation des phases formées au cours des chauffages.

La réalisation a été faite de la manière suivante; on monte de l'ambiante jusqu'à la 1<sup>ère</sup>  $T$  de maintien on réalise la première isotherme, ensuite on change la température du four (sans revenir à l'ambiante) vers la 2<sup>ème</sup>  $T$  du maintien puis on ressort le tube du four pour changer l'échantillon, mettre le vide puis l'argon et remettre de nouveau le tube dans le four pour réaliser la 2<sup>ème</sup> isotherme et ainsi de suite. Les isothermes ont été faits à une vitesse de chauffe progressive (5 °C/min) de l'ambiante à la température de maintien.

### III.2.5.2 Energie d'activation, calcul

On représente l'énergie d'activation en  $kJ/mol$ . C'est la barrière d'énergie que les constituants doivent franchir pour former de nouveaux produits.  $E_a$  est une caractéristique d'une réaction quelque soit la température à laquelle se fait cette réaction.

Le calcul de l'énergie d'activation se déduit à partir de la diminution exponentielle des mesures de la résistivité en fonction du temps aux différentes températures de maintien espacées de 5 à 8 °C. Cette méthode est décrite par [Mitra et al \[12\]](#). L'évaluation a été réalisée à trois températures ( $T_{x1}$ ,  $T_{x2}$ ,  $T_{x4}$ ) parmi les quatre transitions observées. Les résultats sont basés sur la fraction du volume transformé ( $\alpha_t$ ) à 50%, selon l'équation.

$$\alpha_t = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0 - \rho_\infty} \quad (\text{III.2.1})$$

Où  $\rho_t$  est la résistivité à un instant ' $t$ '.  $\rho_\infty$  est la résistivité à la saturation (valeur constante de la résistivité après la tenue de l'échantillon pendant un temps suffisamment long à la température du maintien).  $\rho_0$  est la résistivité à la température de l'isotherme. Pendant le processus de cristallisation en isotherme, le temps  $t_\alpha$  nécessaire pour atteindre une fraction volumique cristallisée ( $\alpha$ ) est lié à la température de recuit par la relation d'Arrhenius [13,14].

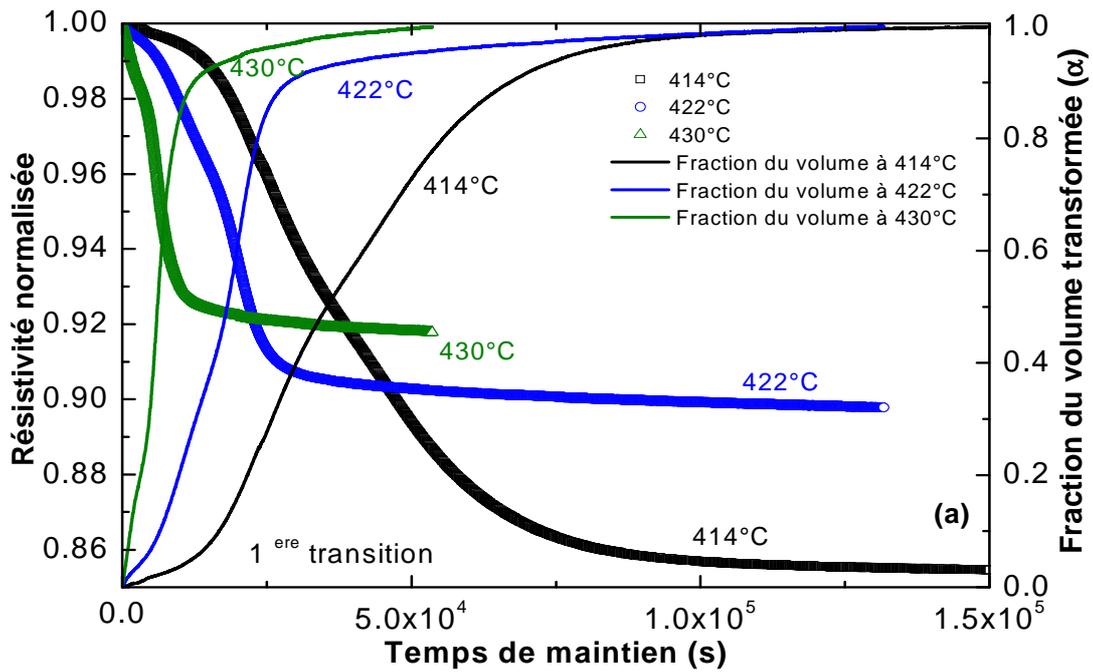
$$t_\alpha = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_i}\right) \quad (\text{III.2.2})$$

$$\ln t_\alpha = -\frac{E_a}{RT_i} + C \quad (\text{III.2.3})$$

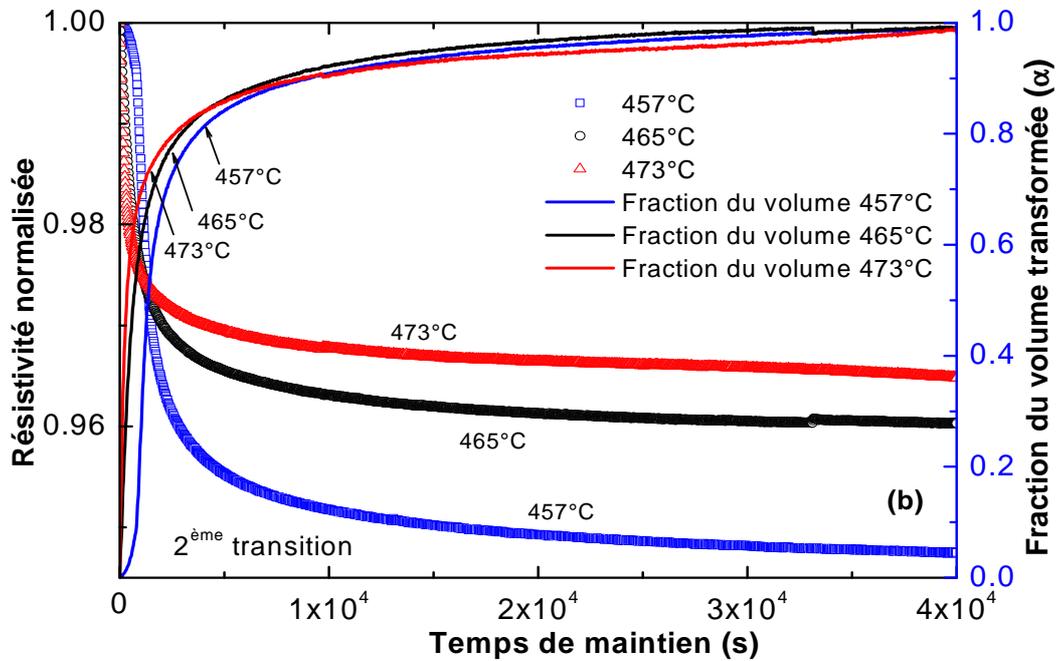
où  $\tau_0$  est la constante de temps,  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $T$  est la température d'isotherme, et  $R$  est la constante des gaz parfaits. Les figures III.2. 11, III.2.12, et III.2.13 montrent trois isothermes réalisés pour chaque transition 1, 2 et 4, le troisième est omis car sa température est trop proche de la température de la deuxième transition excluant toute possibilité de calcul. Ces figures montrent que la saturation est beaucoup plus rapide lorsque la température du maintien est élevée. L'allure typique des courbes [Figure III.2.14(a), III.2.14(b) et III.2.14(c)] est du genre  $\ln(t) = f(1/T)$ . Elles permettent la détermination de l'énergie d'activation et la déduction du coefficient de corrélation  $R_p$ . Les données récupérées des courbes relatives aux taux de cristallisation  $\alpha$  sont résumées dans le tableau III.2. 1.

**Tableau III.2.1:** Récapitule des températures du début de transition  $T_{xi}$  par deux techniques (RE et DSC) et les énergies d'activations  $E_a$  obtenues à partir de la résistivité électrique (RE).

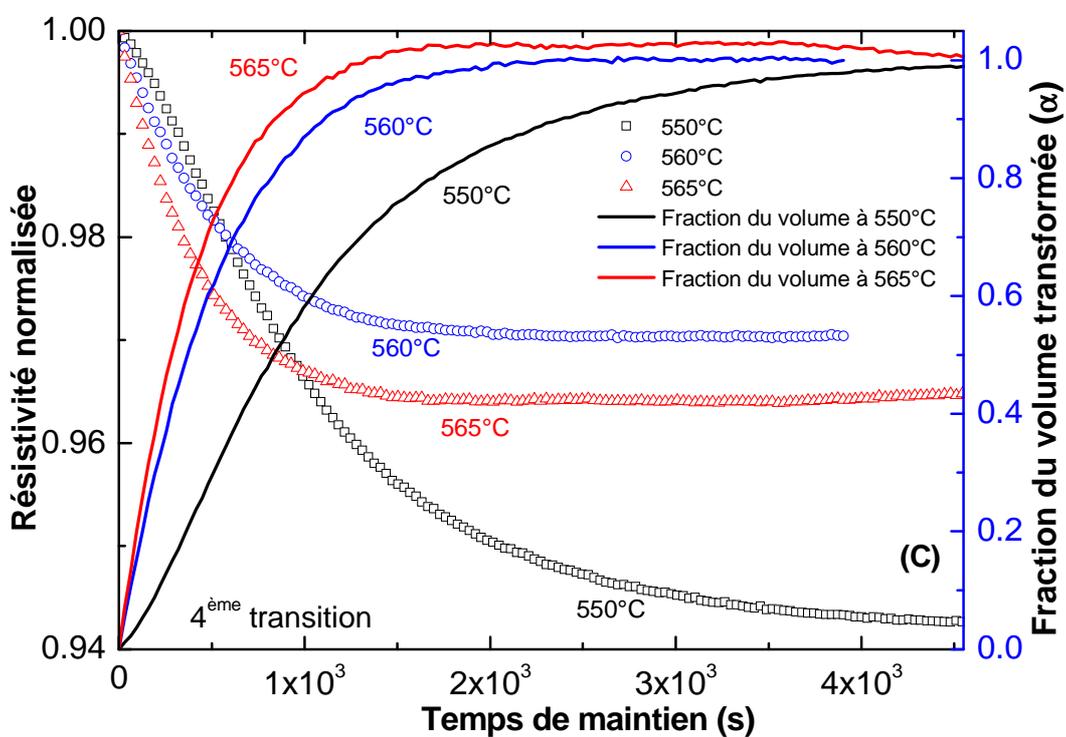
Technique de mesure	T(°C)	Vitesse de chauffage (°C/min)	1 <sup>ère</sup> transition	2 <sup>ème</sup> transition	3 <sup>ème</sup> transition	4 <sup>ème</sup> transition
Résistivité électrique (RE)	$T_x$ (onset)	0.5	425	450	454	530
		3	430	461	474	553
		5	435	466	478	558
DSC	$T_x$ (onset)	5	436	466	484	560
	$T_p$ (peak)		450	483	487	590
Energie d'activation $E_a$ (kJ/mol)			452	357	----	384



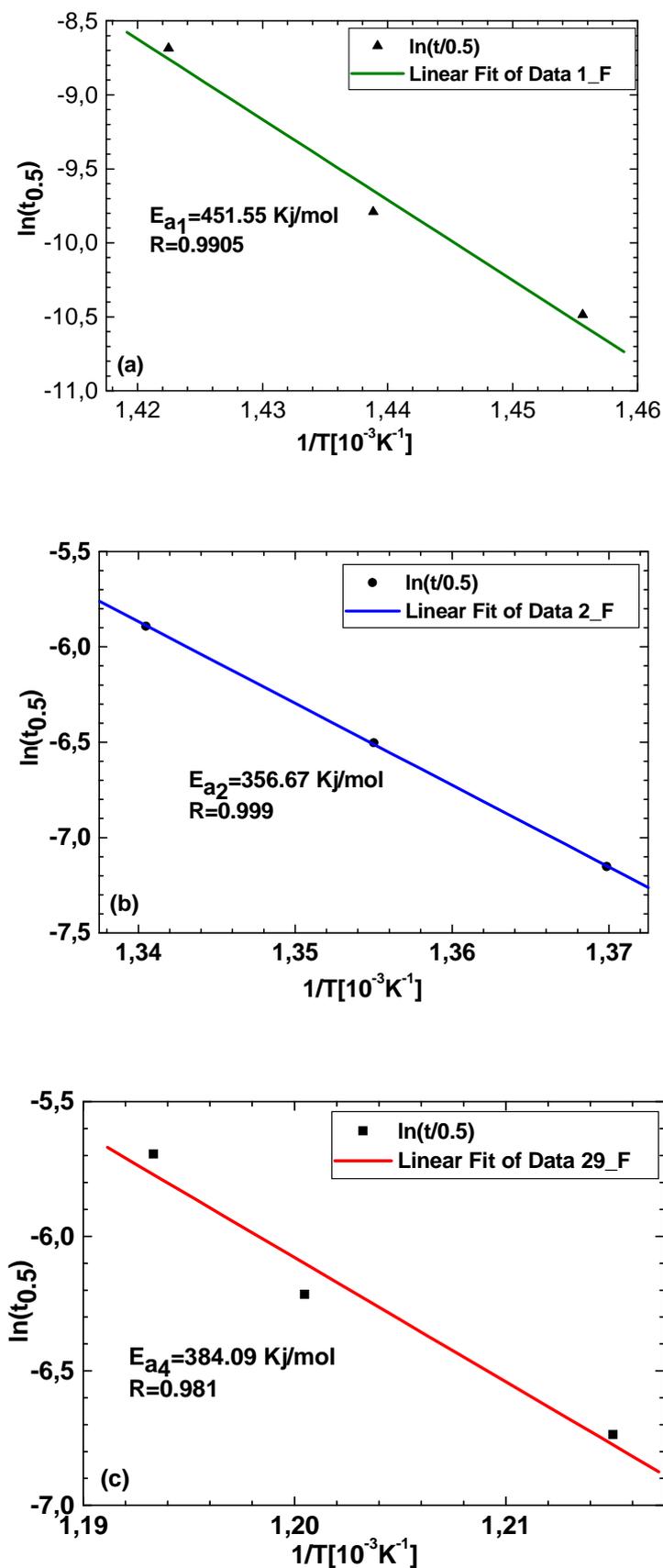
**Figure III.2.10** Résistivité normalisée et fraction du volume cristallisée ( $\alpha$ ) de l'alliage  $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$  en fonction du temps de maintien. (a): 1<sup>ère</sup> transition (414, 422 et 430 °C).



**Figure III.2.11** Résistivité normalisée et fraction du volume cristallisée ( $\alpha$ ) de l'alliage  $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$  en fonction du temps de maintien. 2<sup>ème</sup> transition (457, 465 et 473 °C).



**Figure III.2.12** Résistivité normalisée et fraction du volume cristallisée ( $\alpha$ ) de l'alliage Fe<sub>86</sub>Cr<sub>6</sub>P<sub>6</sub>C<sub>2</sub> en fonction du temps de maintien. 4<sup>ème</sup> transition (550, 560 et 565 °C).



**Figure III.2.13:** Dépendance de  $\ln(t_{0.5})$  en fonction de  $1000/T$  pour trois transitions et détermination de l'énergie d'activation  $E_a$ . (a): 1<sup>ère</sup> transition, (b): 2<sup>ème</sup> transition), (c): 4<sup>ème</sup> transition.

## Bibliographie

- [1] B-M. Im, E.Akiama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto. Corrosion Science, vol. **36**, 9, (1994), 1537.
- [2] K. Asami, K. Hashimoto, T. Masumoto and S. Shimodaira. Corrosion science, **16**, 12 (1976) 909.
- [3] S. Shmyreva, J. Knapp. "Nano-Amorphous Coating for Medical Instruments". In Medical device material: Proceeding of the Materials & processes for medical devices conference ASM international Material Parks USA edited by S. Shrivastava (2004) 103-107.
- [4] H.S. Chen, D. Turnbull, Acta Met., 16 (1968), p. 369.
- [5] Garcia Escoril A., Greer A. L. J. Mat Sci., 1987, 22 4388.
- [6] Aronin. A, Abrosimov. G, Zverkova. I, Lang. D, Luck. R . Phase transformations in Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> alloy at heating. J. Non-Cryt. Sol., 1996, 208, 139.
- [7] Stelmukh V., Serbryakov A. Surface cristallization on casting of amorphous metallic ribbons. Int. J. Rapid Sol., 1995, 9, 1.
- [8] Yoshimi Makino, Rapidly Quenched Metals, eds. S.steeb, H. Warlimont V, (1985) 1699.
- [9] Amorphous Metallic Alloys, éd. F.E. Luborsky, Monographs in Materials, Butterworth (1983).
- [10] Harmelin (M.), Etchessahar (E.), Debuigne (J.) et Bigot (J.), Thermochemica Acta 130, 192 (1988).
- [11] J. Barzola-Quiquia, P. Haussler Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 3237–3242.
- [12] A. Mitra, V. Rao, S. Pramanick and O.N. Mohanty. J. Mater. Sci., 27, (1992), 5863.
- [13] R.F. Cochrane, P. Schumacher and A.L. Greer. Mater. Sci. Eng.A, **134**, (1991), 367.
- [14] Y.L. Gao, J. Shen, J.F. Sun, G. Wang, D.W. Xing, H.Z. Xian and B.D. Zho. Mater. Lett., **57**, (2003), 1894.

## **Conclusion**

## Conclusion

La conception, d'un dispositif de mesure original et très flexible employant le LabVIEW comme support d'acquisition de données, s'est révélée très efficace au niveau de la précision, de la gestion des paramètres de la manipulation et de la diversité potentielle des échantillons au sujet de leur état (liquides, solides, amorphe, alliages cristallisés), de leur forme (fils, tiges, rubans, barreaux ...etc.) et de leur nature qui peut varier du métal le plus conducteur au semi-conducteur intrinsèque.

La méthodologie, le dispositif expérimental et le programme LabView utilisés ont donné de très bons résultats pour une valeur positive ou négative, faible ou élevée du pouvoir thermoélectrique. Les mesures sont également en très bon accord avec les travaux des pionniers du domaine en particulier ceux de Roberts ayant contribué à la standardisation de l'échelle du pouvoir thermoélectrique. Elles sont compatibles avec les mesures antérieures à des températures basses et moyennes. Les mesures de résistivité sont très précises et reproductibles à condition que la résistivité soit mesurée avec précision à la température ambiante.

Les propriétés de transport électronique ne sont pas seulement intéressantes en soi, mais elles sont aussi un outil très sensible pour caractériser la variation de la phase des matériaux conducteurs et de leur cinétique. Cas de la température de Curie observée sur les mesures du nickel.

Après les essais concluants consacrés aux mesures sur les corps purs dans le cadre de cette nouvelle échelle, une bonne partie de ce travail est consacrée à l'étude de l'amorphe  $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$ . En effet des mesures de résistivité, de pouvoir thermoélectrique et de DSC ont été faites pour caractériser cet alliage par la recherche de transition de phases probables.

L'imperfection des mesures séparées effectuées sur les mêmes échantillons qui ne peuvent pas être identiques en général, cache l'avantage de l'échantillon unique des mesures simultanées. Avec celles-ci nous sommes sûrs d'examiner l'état d'un même échantillon avec deux propriétés physiques différentes. Des mesures simultanées de résistivité et du pouvoir thermoélectrique ainsi décrites ont été comparés à celles de la DSC des mêmes échantillons.

Au vu des résultats discutés au chapitre III partie 2, la caractérisation simultanée par les mesures de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique est une technique d'analyse complémentaire équivalente à la DSC sinon mieux. Le grand avantage de cette technique est de pouvoir être utilisé facilement à température constante.

La haute précision des mesures de résistivité permet de mettre en évidence des phénomènes difficiles à caractériser avec d'autres techniques. Par ailleurs, l'étude des propriétés de l'amorphe  $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_6\text{P}_6\text{C}_2$  confirme les potentialités importantes du présent travail et la possibilité d'obtenir l'énergie d'activation à partir des mesures de la résistivité en fonction du temps.