

Maes
Bethoux
Gros
Brodiès

Stabilité de temps

Finsui

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour obtenir

Le Grade de Docteur-Ingénieur

par

José Mendes TEIXEIRA

1ère Thèse : Appareil de mesure et analyse numérique de la
résistivité électrique entre 4 et 300°K
Application aux alliages Niobium-Hafnium

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25.6.1970 devant la Commission d'Examen

MM. B. DREYFUS

Président

A. LACAZE

O. BETHOUX

P. HAFN

}
Examineurs

Doyen honoraire : Monsieur M. MORET
Doyen : Monsieur E. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	NEEL Louis	Physique Expérimentale
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique Rationnelle
	CHABAUTY Claude	Calcul différentiel et intégral
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	CHENE Marcel	Chimie Papetière
	FELICI Nošl	Electrostatique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	BARBIER Reynold	Géologie Appliquée
	SANTON Lucien	Mécanique des Fluides
	OZENDA Paul	Botanique
	FALLOT Maurice	Physique Industrielle
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques
	GALVANI Octave	Mathématiques
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	TRAYNARD Philippe	Chimie Générale
	SOUTIF Michel	Physique Générale
	CRAYA Antoine	Hydrodynamique
	REULOS René	Théorie des Champs
	BESSON Jean	Chimie Minérale
	AYANT Yves	Physique Approfondie
	GALLISSOT François	Mathématiques
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques
	BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrométallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie Animale
	PILLET Emile	Physique Industrielle-Electrotechnic
	YOCCOZ Jean	Physique Nucléaire Théorique
	DEBELMAS Jacques	Géologie Générale
	GERBER Robert	Mathématiques
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	VAUQUOIS Bernard	Calcul Electronique
	BARJON Robert	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Physique
	SILBER Robert	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique

	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	KLEIN Joseph	Mathématiques
	VAILLANT François	Zoologie et Hydrobiologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	SENGEL Philippe	Zoologie
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BRISSONNEAU Pierre	Physique
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
Mme	KOFLER Lucie	Botanique
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	PEBAY-PEROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie Systématique
	DUCROS Pierre	Cristallographie Physique
	DODU Jacques	Mécanique Appliquée I.U.T.
	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des Fluides
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	JIRAUD Pierre	Géologie
	PERRET René	Servo-mécanisme
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	GIDON Paul	Géologie
Mme	BARBIER M. Jeanne	Electrochimie
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides
	GLENAT René	Chimie
	BARRA Jean	Mathématiques Appliquées
	COUMES André	Electronique
	PERRIAUX Jacques	Géologie et Minéralogie
	ROBERT André	Chimie Papetière
	BIARREZ Jean	Mécanique Physique
	BONNET Georges	Electronique
	CAUQUIS Georges	Chimie Générale
	BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
	DEPOMMIER Pierre	Physique nucléaire-Génie Atomique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
Mme	KAHANE Josette	Physique
Mme	BONNIER Jane	Chimie
	VALENTIN Jacques	Physique
	REBECQ Jacques	Biologie
	DEPORTES Charles	Chimie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	BERTRANDIAS J. Paul	Mathématiques Appliquées
	AUBERT Guy	Physique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. RODRIGUES Alexandre
MORITA Susumu
RADHAKRISHNA

Mathématiques Pures
Physique Nucléaire
Thermodynamique

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	LANCIA Roland	Physique Atomique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques
MM.	KAHANE André	Physique Générale
	DOLIQUE Jean Michel	Electronique
	BRIERE Georges	Physique
	DESRE Georges	Chimie
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
	LONGEQUEUE J. Pierre	Physique
	SOHM Jean-Claude	Electrochimie
	ZADWORNY François	Electronique
	DURAND Francis	Chimie Physique
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	PFISTER Jean-Claude	Physique
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	BLOCH Daniel	Electrotechnique I.P.
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (C.S.U. Chambéry)
	SIBILLE Robert	Construction mécanique (I.U.T.)
	BRUGEL Lucien	Energétique I.U.T.
	BOUVARD Maurice	Hydrologie
	RICHARD Lucien	Botanique
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées (I.P.G.)
	MOREAU René	Hydraulique I.P.G.
	ARMAND Yves	Chimie I.U.T.
	BOLLIET Louis	Informatique I.U.T.
	KUHN Gérard	Energétique I.U.T.
	PEFFEN René	Chimie I.U.T.
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	JOLY Jean René	Mathématiques Pures
Melle	PIERY Yvette	Biologie animale
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	MOHSEN Tahain	Biologie (C.S.U. Chambéry)
	CONTE René	Mesures Physiques I.U.T.
	LE JUNTER Noël	Génie Electrique Electronique I.U.T.
	LE ROY Philippe	Génie Mécanique I.U.T.

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, avec l'aide d'une bourse de l'Instituto de Alta Cultura de Lisbonne.

Je remercie Monsieur le Professeur DREYFUS, Directeur du C.R.T.B.T., de m'avoir accueilli dans son laboratoire, où j'ai pu travailler dans d'excellentes conditions.

Je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur LACAZE, mes sentiments de profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a accordé à mon travail.

Ce sujet a été proposé par Monsieur BETHOUX, à qui j'adresse tous mes remerciements pour ses conseils et encouragements.

Monsieur HAEN, qui m'a orienté tout au long du travail, et Monsieur GROH m'ont accordé leur aide et un intérêt constant. Je suis heureux de les remercier.

Je remercie enfin tous ceux dont l'accueil amical, l'aide et les conseils m'ont permis de mener à bien cette étude.

S O M M A I R E

I - INTRODUCTION

II - APPAREILLAGE EXPERIMENTAL

1 - Generalités

- 1.1. Description de l'appareil cryogénique
- 1.2. Mode opératoire

2 - Mesures de température

3 - Mise en température et isolement électrique des échantillons. Mesures de tension

4 - Etalonnage des thermomètres

5 - Erreurs

- 5.1. Erreurs affectant les mesures de température
- 5.2. Erreurs affectant les mesures de résistance des échantillons.
- 5.2. Erreurs affectant les calculs de résistivité
- 5.4. Résumé

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX - INTERPRETATION

1 - Conditions des mesures

- 1.1. Plomb
- 1.2. Argent
- 1.3. Niobium
- 1.4. Alliages de niobium - hafnium

2 - Interprétation et discussion des résultats

- 2.1. La théorie de Bloch-Wilson
- 2.2. La méthode de calcul
- 2.3. Plomb

2.4. Argent

2.5. Niobium

2.6. Alliages de niobium - hafnium

IV - CONCLUSION

I --- I N T R O D U C T I O N

Les alliages de métaux de transition du groupe V (V, Nb, Ta) avec ceux du groupe IV (Ti, Zr, Hf) présentent un grand intérêt, à cause de leurs propriétés supraconductrices. En effet, c'est parmi ces alliages que l'on trouve la plupart des matériaux supraconducteurs utilisés dans la pratique.

C'est dans ce cadre que se situe l'étude du système niobium-hafnium, dont les propriétés métallurgiques étaient examinées par ailleurs, alors que des mesures de leurs propriétés supraconductrices étaient effectuées au laboratoire (1).

Cette étude nécessitait des mesures de résistivité électrique à température variable. A cet effet, nous avons construit un appareil susceptible de faire ces mesures à des températures variant entre 4°K et l'ambiante.

Les mesures effectuées sur un nombre élevé d'échantillons à concentrations et traitements thermiques différents, nous ont permis de déterminer les températures critiques et l'évolution des paramètres intervenant dans la loi de la résistivité donnée par la théorie de Bloch-Wilson.

II --- APPAREILLAGE EXPERIMENTAL

1 - GENERALITES

1.1 -- Description de l'appareil cryogénique

De nombreux appareillages susceptibles d'être utilisés pour la mesure de résistivité à température variable ont été envisagés par différents auteurs (2) (8).

Ils sont toujours constitués d'une cellule de mesure refroidie par un courant de vapeur d'hélium et réchauffée électriquement de façon à obtenir un équilibre thermique à différentes températures, moyennant une régulation plus ou moins raffinée.

Dans la plupart des cas (3, 4, 5, 6, 8), le courant d'hélium gazeux est obtenu par pompage sur une bombonne d'hélium liquide ; l'enceinte de mesure peut alors être très bien découplée thermiquement du liquide, ce qui permet d'obtenir toutes les températures intermédiaires entre 4 et 300°K.

Dans les autres cas (2, 7), la cellule de mesure est refroidie par convection naturelle (la vaporisation du liquide étant éventuellement accélérée par une résistance de chauffage placée au fond du bain). Avec cette disposition, la cellule de mesure est obligatoirement assez bien liée thermiquement au bain et il faut utiliser successivement deux liquides cryogéniques : hélium de 4 à 100°K environ, puis azote.

C'est pourtant cette seconde disposition que nous avons adoptée, en nous inspirant largement du travail de Lauriat et Perio (2), car elle était la plus rapide à mettre en oeuvre,

étant donné que la cellule de mesure pouvait être réalisée facilement aux dimensions d'un cryostat existant. En outre, comme nous le verrons plus loin, nous avons pu obtenir toutes les températures entre 4 et 300°K, à partir d'un seul bain d'hélium liquide.

L'ensemble du dispositif cryogénique est représenté sur la figure 1. Le détail de la cellule est donnée sur la figure 2. Cette boîte de mesure (1) est soudée à l'extrémité d'un tube inox (2) d'environ 50 cm de long et introduite dans un vase (3) de diamètre 10 cm et de 1,50 m environ de long. Elle a été obtenue à partir d'un bloc cylindrique de cuivre et sa surface extérieure est taillée de façon à constituer une conduite hélicoïdale traversée par les vapeurs d'hélium.

L'épaisseur des parois de la boîte ainsi constituée est de 6 mm et l'espace dont on dispose à l'intérieur a un volume de $\pi \times 13^2 \times 106 \text{ mm}^3$. Son poids total est d'environ 1200 g.

Tout l'ensemble est isolé du vase par une couronne cylindrique en nylon (4) appuyée sur des joints toriques (5).

Nous avons au début, ainsi que l'avaient fait LAURIAT et PERIO (2), intercalé entre cette boîte et le liquide, de manière à les découpler thermiquement, une série d'écrans en cuivre (6). Ces écrans se sont révélés superflus et ont été par la suite supprimés.

Un autre système d'écrans (7), placé au-dessus de la boîte empêche l'arrivée d'énergie par rayonnement et convection.

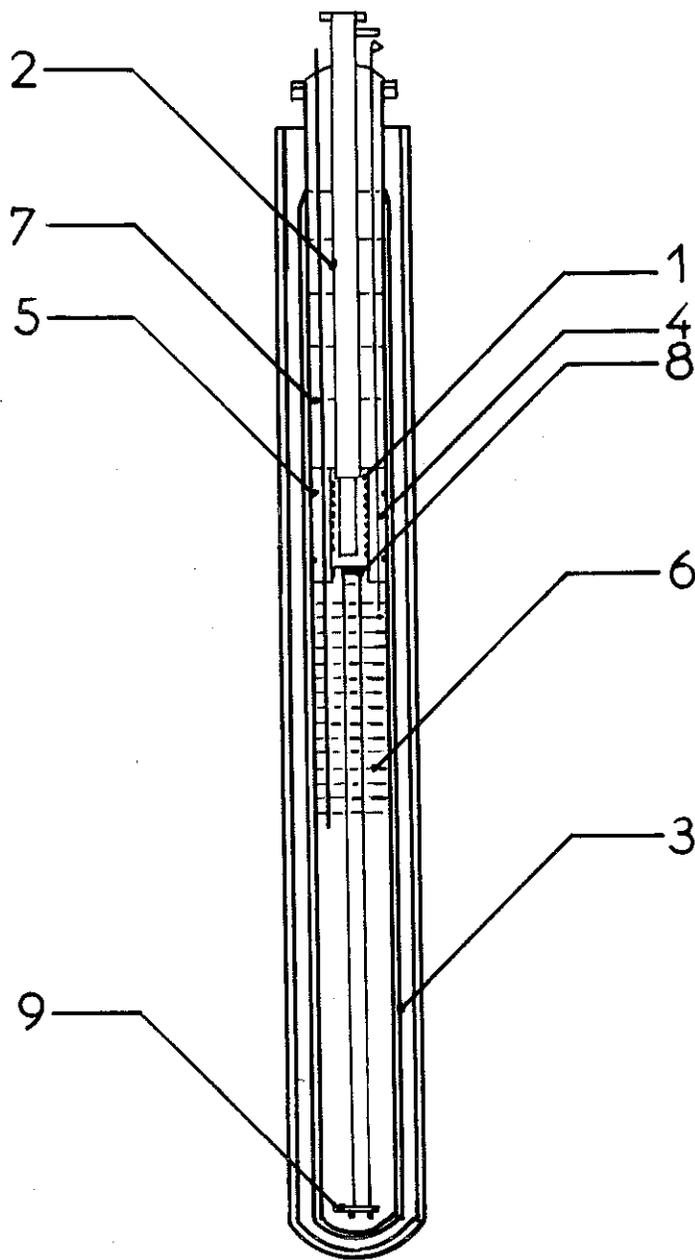


fig.1

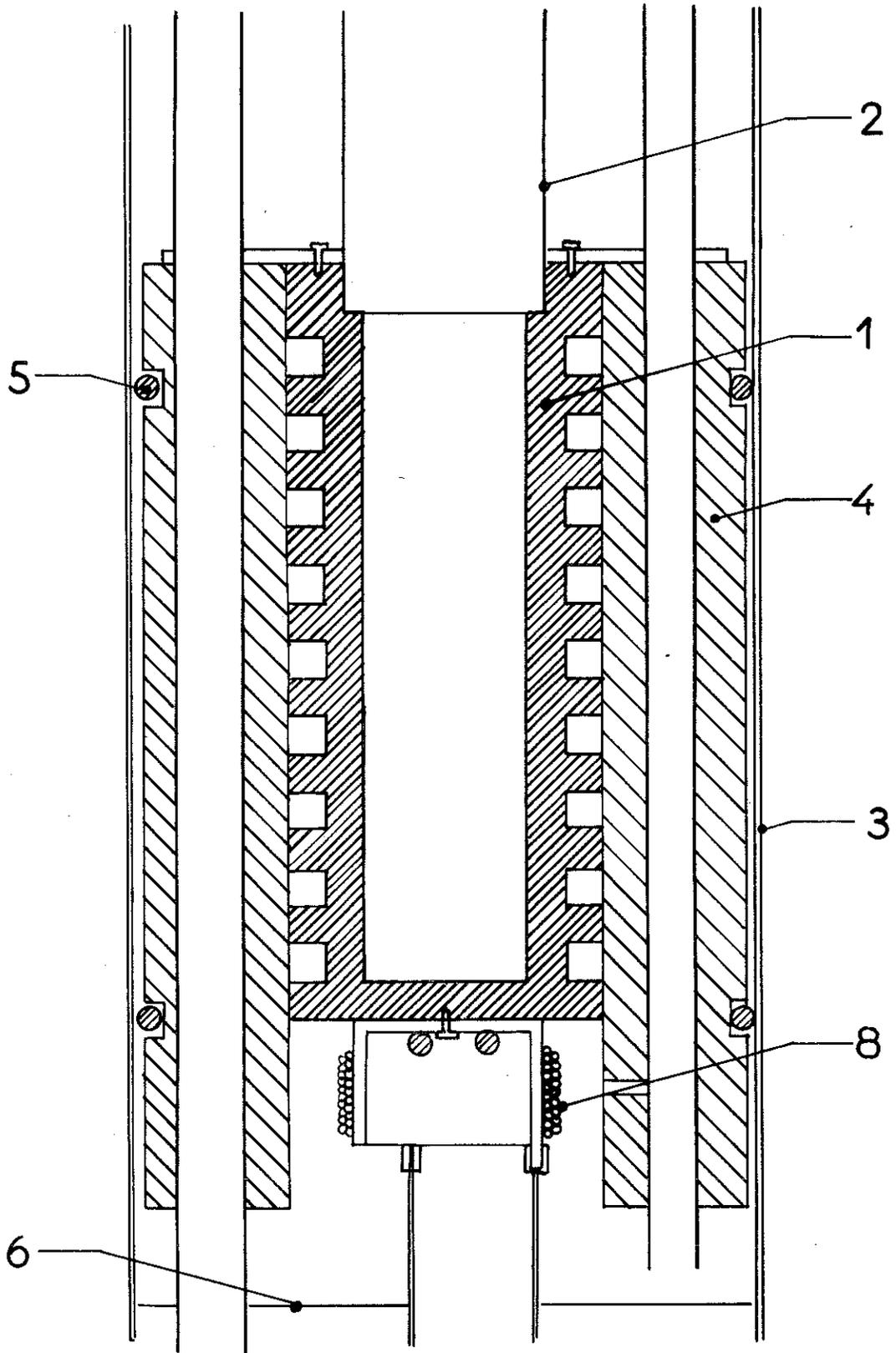


fig. 2

Le schéma du système de chauffage et de régulation de température est indiqué sur la figure 3.

Il est constitué par 2 sondes de mesure de température (une résistance de platine Lyon-Allemand de 100Ω à 0°C et une résistance de carbone Allen-Bradley de 390Ω à 0°C) et deux résistances chauffantes en constantan bobiné. Cet ensemble désigné par (8) sur les figures 1 et 2 est fixé au fond de la boîte. Les sondes suivent rapidement les variations de température et l'inertie est donc diminuée.

La résistance chauffante supplémentaire permet d'obtenir les puissances supérieures au maximum fourni par le pont de régulation (cf. mode opératoire).

Les échantillons sont introduits par la partie supérieure au moyen d'une canne en inox désigné par (10) sur la figure 4, au bout de laquelle est vissé le porte-échantillon (11). La masse thermique, un disque de cuivre solidaire de la canne, constitue le couvercle de la boîte (12). Un système d'écrans (13) empêche l'arrivée de radiations. La mesure de température à l'intérieur de la boîte est faite par deux sondes préalablement étalonnées (14) (cf. paragraphe 2).

1.2 -- Mode opératoire

A l'intérieur de la boîte nous utilisons l'hélium gazeux à pression atmosphérique comme gaz d'échange. Après le remplissage du vase jusqu'au niveau de la boîte (ce qui permet d'obtenir la température de l'hélium), il est possible d'agir sur la quantité de liquide qui est vaporisée par unité de temps, au moyen d'une résistance située au fond du vase et indiquée par (9) sur la figure 1.

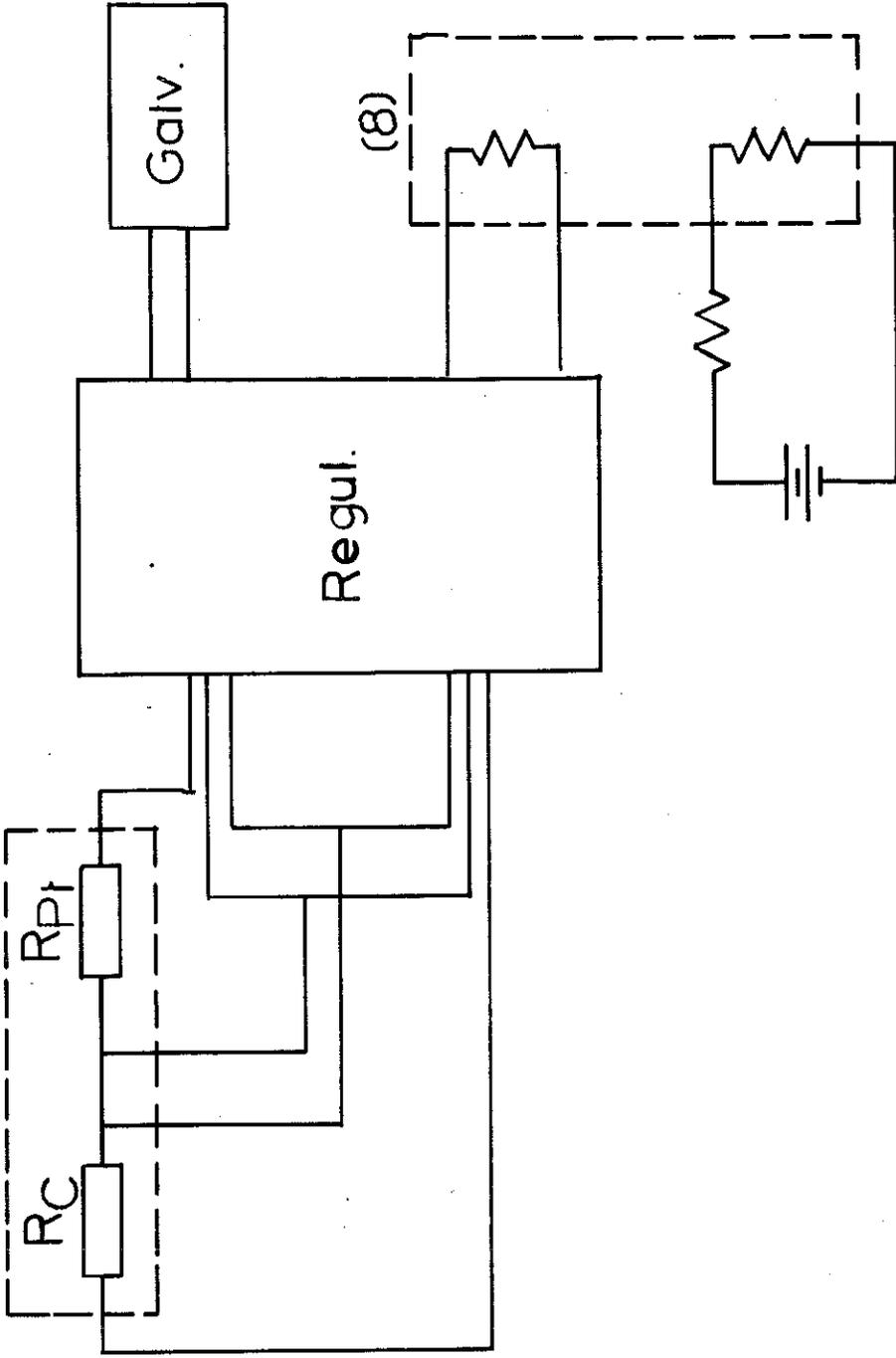


fig. 3

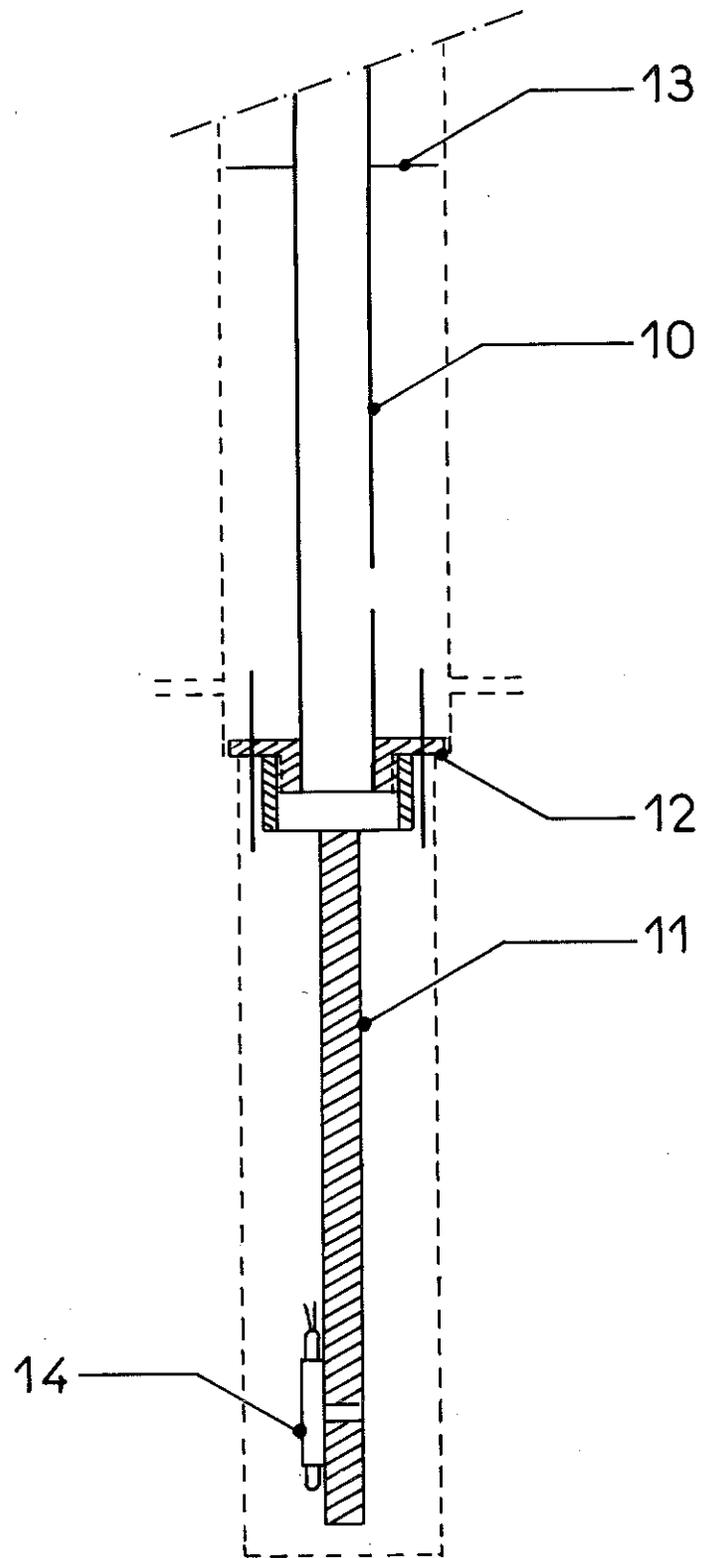


fig. 4

On le fait de telle façon que l'évolution de la température se fasse dans le sens du refroidissement. Le pont de régulation de température apporte alors la quantité de chaleur nécessaire en plus des apports naturels, à la stabilisation de la température choisie.

Remarquons qu'au dessus de 40°K , environ, la vaporisation normale de l'hélium est suffisante pour donner une décroissance de température, c'est-à-dire, qu'à cette température il y a équilibre entre les apports d'énergie de refroidissement provenant du bain d'hélium et les apports naturels de chaleur.

Remarquons encore que, à cause de l'augmentation des chaleurs spécifiques avec la température, la puissance nécessaire à la stabilisation de températures élevées est importante - elle atteint 50 W au voisinage de la température ambiante. Cela nous a obligé à ajouter une deuxième résistance chauffante dans laquelle est dissipée une puissance constante qui s'ajoute à la puissance variable (mais inférieure à 5 W) qui fournit le pont de régulation. L'ordre de grandeur de ces puissances est donnée dans le tableau suivant :

T ($^{\circ}\text{K}$)	130	150	180	200	250
P (W)	5	15	20	25	30

Ce dispositif sera prochainement supprimé, car on dispose maintenant d'une régulation de température capable de fournir une puissance de 50 W et utilisant la même sonde de température de 4 à 300°K , à savoir une diode d'arseniure de gallium.

2 - MESURES DE TEMPERATURE

Pour mesurer la température à l'intérieur de la boîte, nous utilisons deux sondes étalonnées. Pour les températures inférieures à 20°K, une résistance de carbone Allen-Bradley de 390 Ω à 0°C, et pour les températures supérieures, une résistance de platine de 100 Ω à 0°C de marque Lyon-Allemand.

La mesure de chacune de ces deux résistances est faite par une méthode de 4 fils, le courant étant mesuré par un potentiomètre A.O.I.P. du type P 12 et les tensions par le potentiomètre Tinsley qui sert également à mesurer la tension sur les échantillons.

Le schéma électrique du montage est indiqué sur la figure 5. On voit que, bien qu'ayant un point commun, les résistances sont toujours alimentées séparément. Les courants de mesure sont différents dans les deux cas : 200 μ A pour la résistance de platine et 5 μ A pour la résistance de carbone.

La mesure se fait avec et sans courant, ou, pour les tensions suffisamment faibles, en inversant le courant, de façon à tenir compte des tensions de nature thermique dues au gradient de température auquel les fils de mesure sont soumis, ce qui est surtout important pour la résistance de platine à basse température.

3 - MISE EN TEMPERATURE ET ISOLEMENT ELECTRIQUE DES ECHANTILLONS MESURE DE TENSION

Pour toutes les mesures, nous avons utilisé comme porte-échantillons une plaque en cuivre de 5 mm d'épaisseur vissée à la masse thermique de la canne. Toutefois, il est possible d'utiliser d'autres dispositifs comme porte-échantillons, suivant les besoins.

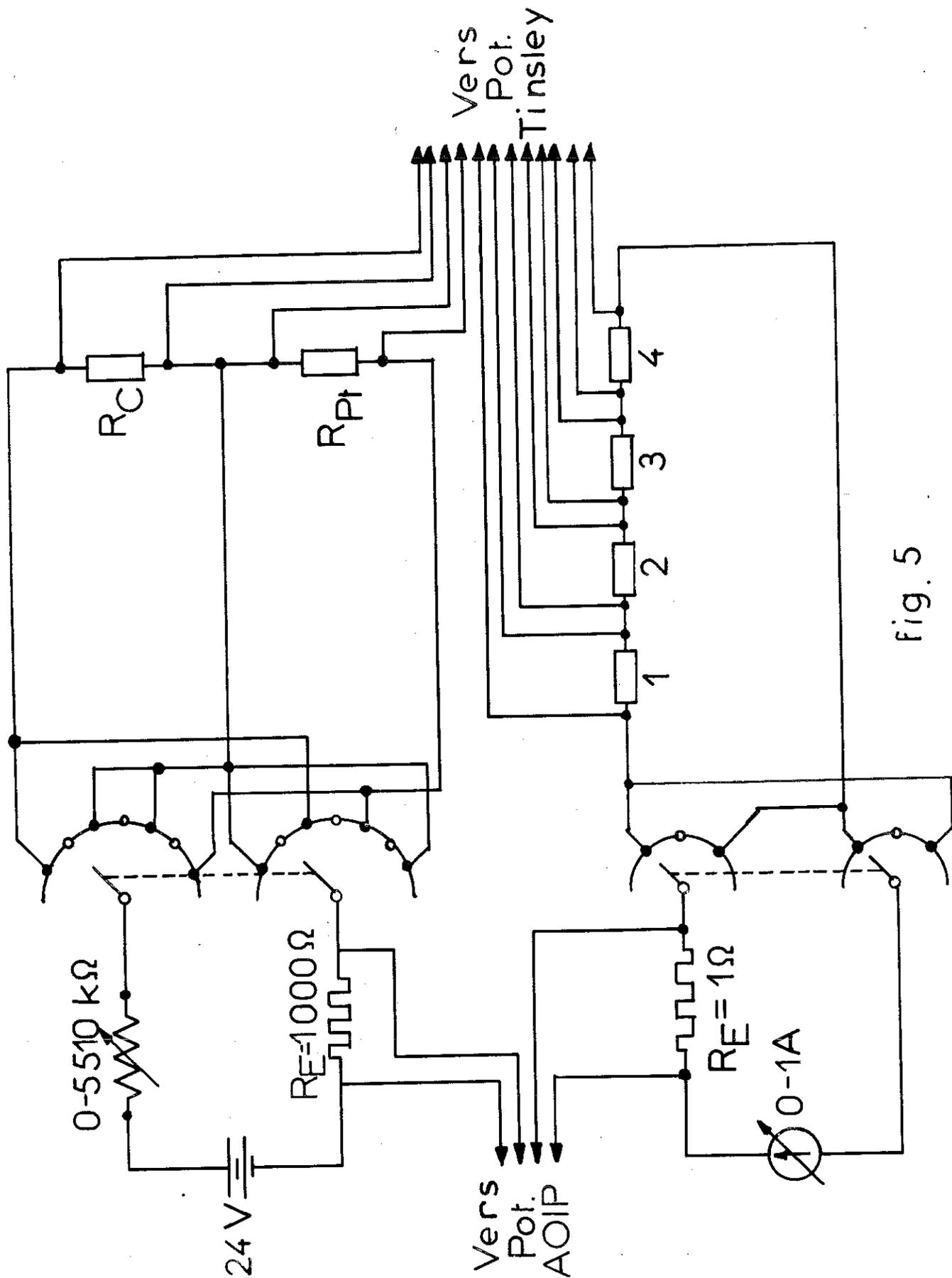


fig. 5

Les échantillons étant des cylindres de 3mm de diamètre et 20 mm de longueur, nous avons adopté une disposition longitudinale avec deux échantillons de chaque côté de la plaque (fig.6).

Afin de les isoler électriquement, la plaque a été couverte par deux feuilles de mylar collées à l'araldite. Les échantillons étaient fixés sur cette plaque par des petites pièces de téflon en forme de pont. Pour les prises de tension, nous avons utilisé le même système, les pièces étant dans ce cas traversées par des vis pointues en laiton (fig.7).

Les amenées de courant sont aussi en laiton et un bon contact est assuré par compression longitudinale.

Les résistances de carbone et de platine ont été collées chacune dans un tube de cuivre fixé par une vis au bout du porte-échantillons (voir fig.4).

Le schéma complet du montage est indiqué sur la fig. 5.

Toutes les mesures de résistance ont été faites avec 4 échantillons en série, traversés par un courant de 100 mA ; ce courant était fourni par une alimentation de courant stabilisé et sa valeur était contrôlée par mesure de la tension aux bornes d'une résistance étalon de 1Ω montée en série, en utilisant un potentiomètre AOIP du type P.12.

Les mesures de tension ont été faites en inversant le courant de façon à pouvoir éliminer les effets dûs aux tensions de nature thermique. A cet effet, nous avons utilisé un potentiomètre Tinsley, modèle Disselhorst, donnant 0,1 μ V par plot, un Amplispot et un enregistreur Sefram (700Ω). Ce même potentiomètre est utilisé pour les mesures de tension aux bornes des sondes thermométriques, comme nous l'avons mentionné ci-dessus.

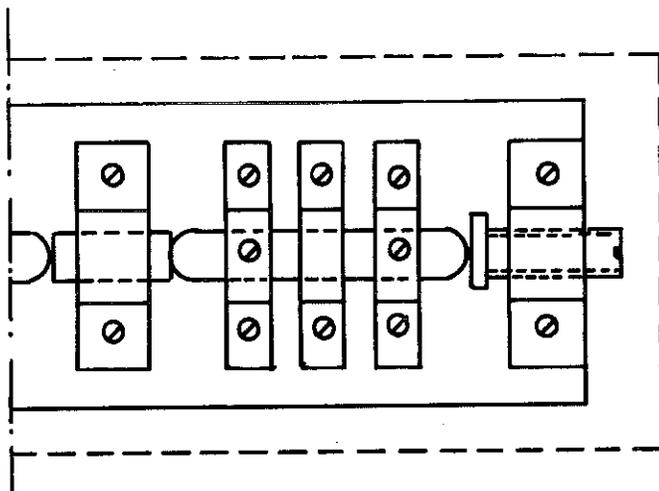


fig. 6

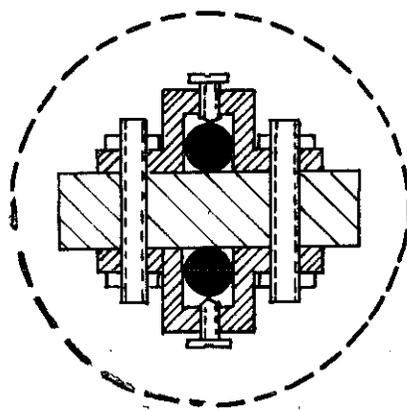


fig. 7

4 - ETALONNAGE DES THERMOMETRES

Pour procéder à l'étalonnage, nous avons utilisé un cryostat à hélium dans lequel plongeait la canne et son porte-échantillons où étaient fixées les résistances de carbone et de platine.

Dans le liquide plongeait également une pièce de cuivre, suspendue par un tube inox. Cette pièce supportait une résistance bobinée de constantan de 50Ω et la résistance de carbone qui devait par la suite nous servir de sonde de régulation. La résistance de platine servant à la régulation n'a pas été étalonnée.

Nous avons utilisé successivement trois liquides cryogéniques différents: azote, para-hydrogène et hélium. Dans les deux derniers cas, un pompage sur le liquide, assorti d'une régulation au moyen de l'ensemble résistance de chauffage - résistance de carbone, nous a permis d'effectuer un étalonnage entre 20° et 14°K et entre $4,5$ et $3,5^\circ\text{K}$.

Les températures étaient déterminées d'après les tables des tensions de vapeur, la pression sur le bain étant mesurée par un manomètre à mercure. Il a été tenu compte approximativement de la pression hydrostatique (en la calculant) et de la température de mercure.

Dans le cas de l'azote, nous n'avons fait qu'une mesure, car il y a une erreur systématique due à l'oxygène dissous en quantité inconnue.

Dans le cas de la résistance de carbone, les résultats obtenus nous ont permis de tracer une courbe de $\log R$ en fonction de $1/T$, capable de définir des température entre 4° et 20°K avec une précision supérieure à $0,1^\circ\text{K}$ dans les cas les plus défavorables, ce qui était suffisant pour nos mesures.

Remarquons encore que, par la suite, la mesure de la température de transition d'un échantillon de plomb pur nous a permis d'obtenir un point d'étalonnage supplémentaire (7,19°K).

En ce qui concerne la résistance de platine nous disposons des tables fournies par le National Bureau of Standards qui donnent les valeurs du rapport $R(T)/R(0)$ pour une résistance de platine de pureté élevée, $R(T)$ et $R(0)$ étant respectivement les résistances à la température T et à 0°C .

Nous avons admis ce qui est une assez bonne approximation, que la résistance Lyon-Allemand possède une résistivité idéale identique à celle du N.B.S. et dans ces conditions, il suffit de connaître la résistance résiduelle et deux points d'étalonnage pour pouvoir appliquer la table du N.B.S.

En effet, la résistance s'écrit dans les deux cas :

$$\begin{cases} R(T) = R_0 + K \rho(T) \\ R'(T) = R'_0 + K' \rho(T) \end{cases}$$

Les lettres avec une prime se rapportant aux valeurs de la résistance dont nous disposons.

$\rho(T)$ est une fonction monotone croissante de la température. Cette fonction est la résistivité idéale du platine. Elle est donc la même dans les deux cas.

Eliminant $\rho(T)$ entre les deux équations, on obtient :

$$R(T) = R_0 + \frac{K}{K'} [R'(T) - R'_0]$$

La table donne les valeurs du rapport :

$$k(T) = \frac{R(T)}{R(0)} = \frac{R_0 + \frac{K}{K'} [R'(T) - R'_0]}{R_0 + \frac{K}{K'} [R'(0) - R'_0]}$$

$R(0)$ et $R'(0)$ étant les valeurs des résistances à 0°C .

Cette expression peut s'écrire :

$$k(T) = \frac{R'(T) - A}{B}$$

avec $A = R'_0 - \frac{K'}{K} R_0$

et $B = \frac{K'}{K} R_0 - R'_0 + R'(0) = R'(0) - A$

indépendants de T.

Il suffit donc de déterminer les résistances R'_0 et $R'(0)$ et de calculer $\frac{K'}{K}$ à partir d'une valeur expérimentale de $R(T)$ pour avoir les coefficients de l'expression précédente.

Une autre méthode consiste à prendre plutôt deux points à des températures différentes et calculer directement les coefficients A et B.

En fait, nous avons utilisé plusieurs points d'étalonnage - ceux que nous avons mentionné ci-dessus à propos de l'étalonnage de la résistance de carbone et encore des mesures dans la glace fondante et à l'ambiante, la température étant mesurée dans ce cas par un thermomètre à mercure.

Cela nous a permis de vérifier l'expression établie et d'augmenter la précision du calcul des coefficients.

La loi adoptée est

$$k(T) = \frac{R'(T) - 0,166}{99,08}$$

Cela équivaut à dire que la valeur de notre résistance à 0°C est de 99,246Ω. Tenant compte de la mesure de sa résistance résiduelle ($R'_0 = 0,225 \Omega$) nous obtenons la valeur du rapport $K'/K = 0,868$.

Remarquons la valeur élevée de la résistance résiduelle de la sonde Lyon-Allemand par rapport aux valeurs indiquées par le N.B.S. ($R_0 = 0,0677\Omega$).

La valeur $k(T)$ calculée de cette façon, à partir de la résistance mesurée $R'(T)$ nous fournit, par interpolation sur la table N.B.S., la température correspondante.

5 - ERREURS

Ci-dessous, nous indiquons les causes d'erreur qu'on pourrait considérer, et le degré dans lequel nous en avons tenu compte.

Nous classifions les différentes erreurs selon que leur incidence se fait sur les mesures de température, de résistance ou les dimensions. Dans la plupart des cas, nous indiquons l'ordre de grandeur de l'erreur auquel on peut s'attendre, en déduisant de là son importance relative pour nos mesures.

5-1 - Erreurs affectant les mesures de température

5.1.1. Homogénéité de température dans la boîte de mesure.

Etant données les dimensions de la boîte et son chauffage localisé au fond, on pourrait éventuellement s'attendre à un gradient longitudinal de température assez important. Pour l'estimer, nous avons installé, pendant les essais préliminaires, deux couples thermo-électriques différentiels entre les parties supérieure et inférieure de la boîte, à l'intérieur et à l'extérieur. Il s'agissait de couples or-fer/chromel, la tension étant mesurée par le potentiomètre Tinsley. Nous avons vérifié que, pendant les variations de température,

l'écart prenait des valeurs élevées, atteignant 5° à l'extérieur de la boîte et 1° à l'intérieur. Pourtant, après stabilisation, l'écart de température à l'intérieur de la boîte n'a jamais dépassé 0,1% de la température, c'est-à-dire $0,3^{\circ}$ au maximum (à 300°K).

Cette incertitude étant petite par rapport à la précision que nous voulions obtenir, nous avons pris pour valeur de la température celle indiquée par les sondes de carbone et de platine placées au bout du porte-échantillons.

Cependant, il y a toujours la possibilité de réduire l'erreur due à cette hétérogénéité de température, soit en augmentant le temps de stabilisation, soit en mettant les sondes thermométriques en meilleur contact thermique et dans le voisinage immédiat de l'échantillon. Nous avons eu l'occasion de le faire pour procéder à des étalonnages de sondes thermométriques (arseniure de gallium, par exemple). Pourtant, dans la généralité des cas, nous nous sommes contentés d'avoir une précision de 0,1%.

5.1.2. Stabilité du courant parcourant les sondes thermoélectriques

Le courant qui alimentait les sondes était fourni par une alimentation à tension constante de 24 V. Le réglage du courant, se faisant à travers des boîtes de résistances A.O.I.P. mises en série dans le circuit extérieur, leur échauffement et la variation de résistance des sondes entraîne une variation du courant. Pour chaque point, il faut donc le réajuster. A cet effet, nous mesurons la tension aux bornes d'une résistance étalon de 1000Ω , en utilisant un potentiomètre A.O.I.P.

Pour la résistance pde platine, l'incertitude de la mesure est égale à $\Delta I/I = 0,05\%$; donc $(\Delta R/R)_V = 0,05\%$. L'erreur relative sur la température qui en résulte est sensiblement la même, car la variation de cette résistance avec la température est approximativement linéaire. Alors

$$\left(\frac{\Delta T}{T}\right)_V = 0,05\%$$

En ce qui concerne la résistance de carbone, on a $\Delta I/I \approx 0,1\%$; donc $(\Delta R/R)_V \approx 0,1\%$.

Comme $\log R$ est à peu près proportionnel à $1/T$, on a une première approximation de la température en écrivant

$$T = \frac{K}{\log R - D}$$

Dans ces conditions,

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T}{K} \left(\frac{\Delta R}{R}\right)$$

K est déduit des valeurs expérimentales. Sa valeur est de $5,7^\circ\text{K}$. Alors $(\Delta T/T)_V$ varie entre un minimum au voisinage de la température de l'hélium, de l'ordre de $0,1\%$ et un maximum pour la température maximale d'utilisation de la sonde (20°K) de l'ordre de $0,4\%$.

Ces erreurs, assez élevées par rapport à celles trouvées pour la résistance de platine, sont surtout dues à la valeur relativement élevée de l'erreur relative sur la mesure du courant, conséquence du besoin d'utiliser de faibles courants ($5\mu\text{A}$, au lieu de $200\mu\text{A}$, pour la résistance de platine). Pourtant, elles doivent pouvoir être diminuées dans l'avenir, car le courant dans les sondes sera prochainement fourni par une alimentation stabilisée à 10^{-4} .

5.1.3. Mesure des tensions aux bornes des sondes thermométriques

Les mesures de tension étant faites en utilisant une méthode de 4 fils, l'effet des forces thermo-électriques est éliminé en inversant le courant ou, à défaut, en faisant une mesure à courant nul.

La précision de la mesure est de 0,1 μ V ou 0,01 μ V selon les cas ; l'erreur relative dans les cas les plus défavorables est égale à $\Delta V/V = (\Delta R/R)_I \simeq 10^{-5}$.
 $\Delta V/V = (\Delta R/R)_I \simeq 2 \cdot 10^{-5}$ pour les résistances de platine et de carbone, respectivement.

A ces erreurs correspondent des erreurs relatives sur la température égales à $(\Delta T/T)_I = 0,001\%$, pour la résistance de platine et $(\Delta T/T)_I$ variant entre 0,001% (à 4°K) et 0,007% (à 20°K), pour la résistance de carbone.

5.1.4. Erreurs dues à l'étalonnage

Les mesures qui ont servi à l'établissement des points d'étalonnage des deux sondes thermométriques, étant faites dans les mêmes conditions que les mesures postérieures, sont affectés des mêmes erreurs.

Toutefois, il s'agit d'erreurs aléatoires ; donc, le tracé de la courbe dans le cas de la résistance de carbone et le calcul à partir de plusieurs points dans le cas de la résistance de platine, les réduisent à des valeurs négligeables

Nous avons encore à considérer comme erreur aléatoire celle due à l'imprécision de lecture du manomètre à mercure qui a servi à déterminer les tensions de vapeur sur les liquides cryogéniques. Admettant une erreur absolue de l'ordre de 0,5mm, nous avons pour chaque fluide cryogénique :

		P (mm de Hg)	T (°K)	$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta H}{H}$ (%)	$\frac{\Delta T}{T} = \frac{P}{T} \frac{1}{\frac{dP}{dT}} \left(\frac{\Delta P}{P} \right)$ (%)
He	min	350	3,5	0,14	0,032
	max	1000	4,4	0,05	0,014
H ₂	min	60	14,0	0,75	0,092
	max	750	20,2	0,06	0,011

(les valeurs de dP/dT étant celles tirées des tables usuelles)

Ces valeurs étant aléatoires, deviennent également négligeables après le tracé de la courbe $R(T)$.

D'autres erreurs d'étalonnage seraient encore à considérer mais nous avons estimé que leur importance est négligeable. Nous nous bornons donc à les mentionner :

- dissolution d'oxygène dans l'azote,
- calcul de la pression hydrostatique du liquide cryogénique sur la sonde,
- impuretés du mercure du manomètre
- tension superficielle non compensée due à une inégalité des deux branches du manomètre.

5.1.5. Reproductibilité

La non reproductibilité est surtout due aux contraintes mécaniques auxquelles les sondes thermométriques sont soumises pendant les variations de température.

Nous n'avons pas fait d'essais pour en connaître l'ordre de grandeur. Nous supposons que, pour la résistance de platine, étant donnée la façon dont elle est construite, la reproductibilité doit être vérifiée.

On sait qu'il n'en va pas de même pour les résistances de carbone et que dans certains cas (par exemple, la mesure de chaleurs spécifiques), on doit les réétalonner à chaque expérience ou, à défaut, prendre quelques points de référence auxquels on adapte une des lois empiriques connues.

Nous avons pu observer des variations de notre résistance de carbone à la température de l'hélium liquide et aussi aux températures de transition du plomb ($7,19^{\circ}\text{K}$) et du niobium ($9,17^{\circ}\text{K}$) entre deux essais consécutifs.

Dans ce dernier cas nous avons observé un écart de l'ordre de $0,1^{\circ}\text{K}$, ce qui correspond à une erreur relative de 0,9%. Cette erreur serait considérablement diminuée en utilisant une résistance de germanium convenablement étalonnée.

5.1.6. Variations de température pendant me les mesures

Nous avons constaté que, à basse température, la température de stabilisation était atteinte de façon monotone et selon une courbe exponentielle. A haute température, nous avons vérifié souvent une oscillation avant ce processus.

Pour éviter d'attendre trop longtemps la stabilisation définitive, les mesures de résistivité ont été faites pendant la variation de température, quand celle-ci devenait suffisamment lente. Cette variation a été contrôlée pour tous les points, en faisant les mesures des sondes avant et après celles de échantillons.

L'erreur qui en résulte est donc contrôlable et peut être réduite à des valeurs négligeables. Pour les résultats que nous voulions obtenir, nous l'avons maintenue à des valeurs de l'ordre de 0,05%.

Dans la pratique, ce problème ne se pose qu'à des températures assez élevées où le temps de stabilisation peut atteindre 20 minutes.

5.1.7. Echauffement des échantillons

Nous avons utilisé un courant de 100 mA pour toutes les mesures. Les résistances les plus élevées que nous avons mesurées étaient d'environ 1,40 m Ω . Dans ces conditions, la puissance dissipée par effet Joule dans chaque échantillon était égale à 28 μ W, au maximum.

Considérons d'abord le gradient de température à l'intérieur de l'échantillon. La température au centre est supérieure à la température superficielle de :

$$\Delta T = q \frac{D^2}{16k}$$

où D est le diamètre de l'échantillon, k, sa conductivité thermique et q l'énergie dissipée par unité de volume.

On obtient $\Delta T \approx 5.10^{-4} \text{ } ^\circ\text{K}$ pour les cas les plus défavorables, c'est-à-dire, pour les plus faibles valeurs de k, soit 2 mW/cm $^\circ\text{K}$ (valeur de l'inox, qui doit être un bon ordre de grandeur).

Cela amène à des erreurs relatives sur la température qui sont, dans cette zone, de l'ordre de 0,01% ce qui est tout à fait négligeable.

En supposant que les échantillons ne soient pas en contact thermique avec le porte-échantillons en cuivre, mais uniquement par le gaz d'échange, on peut considérer l'échange thermique par convection de l'hélium gazeux. Pour ce cas, nous égalons la puissance dissipée dans l'échantillon à la puissance échangée par convection, $h S \Delta T$, où h est le coefficient d'échange et S la surface.

Nous trouvons, dans ces conditions, une chute de température de l'ordre de $0,05^{\circ}\text{K}$ dans le cas le plus défavorable, qui est maintenant le voisinage de l'ambiante, quand h est minimum.

L'erreur relative dans ce cas sera donc d'environ $0,02\%$.

5.1.8. Conclusion

En faisant le bilan des différentes erreurs que nous venons de mentionner à propos de la mesure de température, on peut établir le tableau suivant et la courbe tracée sur la fig. 8.

		1	2	3	5	6	7	$\Sigma(\%)$	$\Delta T(^{\circ}\text{K})$
Rés. de carbone	à 4°K	0,1	0,07	0,001	0,9	0,05	0,002	0,943	0,037
	à 20°K	0,1	0,35	0,007	0,9	0,05	0,02	1,247	0,25
Rés. de platine		0,1	0,05	0,001	-	0,05	0,02	0,221	0,04 à 0,6

Nous indiquons, ce qui nous paraît le plus intéressant, l'erreur absolue dans chaque cas.

Remarquons que seule l'erreur 1, c'est-à-dire l'erreur due à l'hétérogénéité de température à l'intérieur de la boîte,

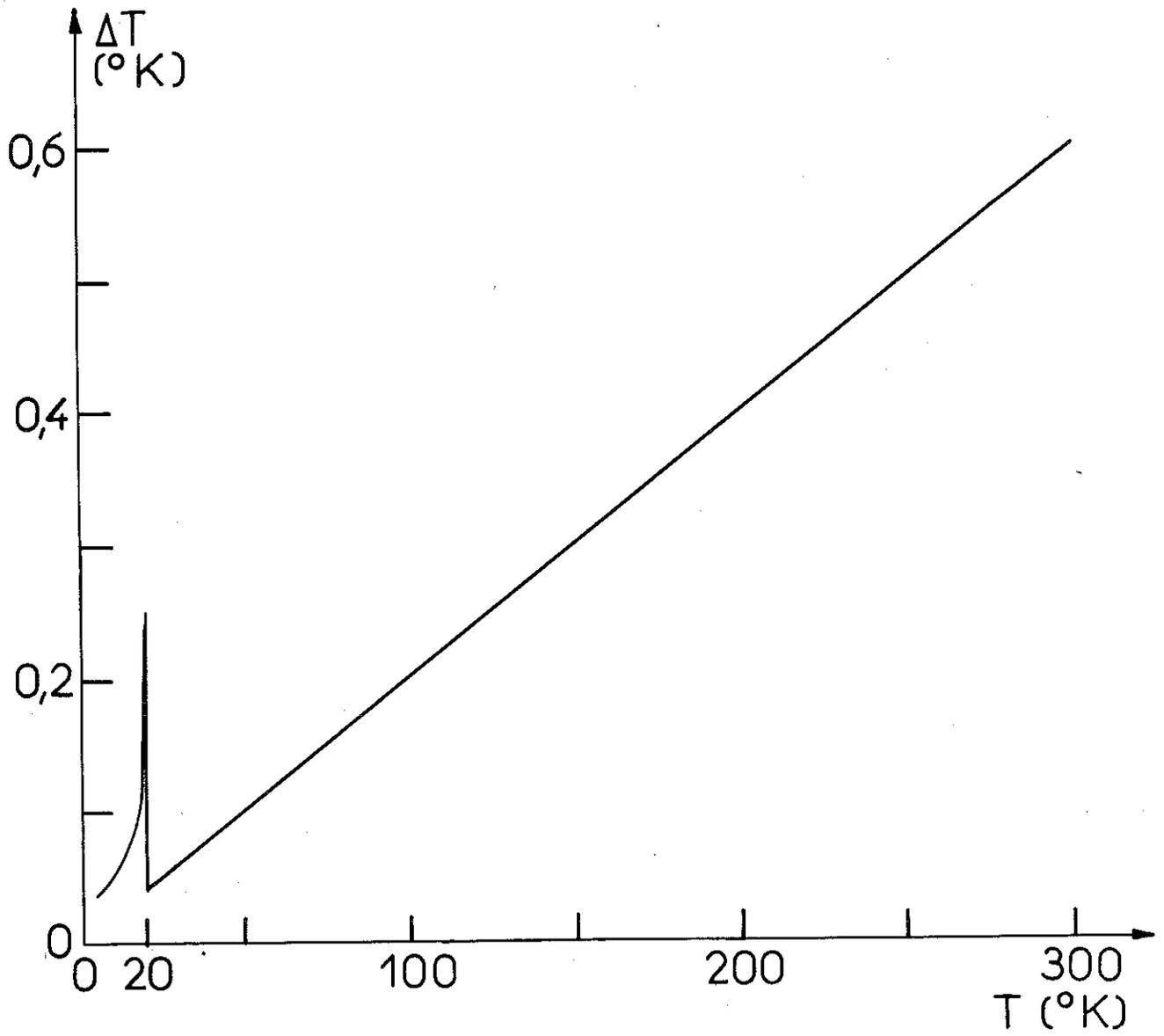


fig.8

est intrinsèque à l'appareil. Toutes les autres sont dues aux mesures et aux étalonnages et sont donc susceptibles de réduction.

5.2. Erreurs affectant les mesures de résistance des échantillons

5.2.1. Mesure du courant parcourant les échantillons

Pour chaque point, nous avons contrôlé la valeur de ce courant, en mesurant la tension aux bornes d'une résistance étalon de 1Ω , avec le potentiomètre A.O.I.P., P I2. L'imprécision relative de la mesure était de 0,01 %. On a donc la même erreur relative sur la résistance :

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_V = 0,01\%$$

5.2.2. Mesure des tensions

L'erreur absolue de mesure au potentiomètre Tinsley était, dans tous les cas, de $0,01\mu V$. Tenant compte du fait que les tensions à mesurer se situaient entre 10 et $150\mu V$, nous avons des erreurs relatives variant entre 0,1 et 0,006%, suivant l'échantillon et la zone de mesure. Cette erreur se traduit sur la résistance par :

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_I = 0,006 \text{ à } 0,1\%$$

5.2.3. Orthogonalité des surfaces équipotentiellles par rapport à l'axe des échantillons

La longueur de chaque échantillon étant de 20mm environ, et le diamètre de 3mm, nous avons placé les prises de

tension écartées de 10mm, c'est-à-dire à 5mm des extrémités, distance qui représente presque le double du diamètre. De cette façon, nous évitons les effets dus à la non orthogonalité des surfaces équipotentielles par rapport à l'axe de l'échantillon, et nous pouvons négliger complètement l'erreur qui en résulterait.

5.2.4. Conclusion

En tenant compte des résultats obtenus ci-dessus, nous pouvons conclure que les erreurs sur les mesures de résistance sont tout à fait négligeables devant la précision qu'on voulait obtenir.

En effet, $\Delta R/R$ varie entre 0,016% et 0,11% selon la valeur de la résistivité de l'échantillon, c'est-à-dire, environ $0,1\mu\Omega$, en valeur absolue dans tous les cas.

5.3. Erreurs affectant les calculs de résistivité

5.3.1. Forme des échantillons

Pour les mesures, nous avons eu comme principale difficulté la forme des échantillons. En effet, leur section n'était pas souvent parfaitement circulaire et les diamètres, pris à différents endroits sur un même échantillon, avaient des variations autour de la valeur moyenne allant jusqu'à 1,5%.

Avec des mesures répétées au palmer, nous avons réduit l'erreur relative sur la mesure du diamètre à 0,5% environ.

D'autre part, les prises de tension, décrites auparavant, ne permettaient pas une bonne définition de la longueur. Nous avons essayé d'observer les marques laissées par les vis de prise de tension, mais l'incertitude était toujours d'au moins 0,1mm, ce qui, sur une longueur de 10mm, représente 1%.

Pour résoudre ce problème, nous avons fait un porte-échantillons cylindrique en téflon, traversé par deux vis pointues d'acier inox qu'on a maintenu toujours dans la même position (fig.9). L'échantillon était comprimé par deux vis plates en laiton, en position opposée.

Avec ce porte-échantillons, nous avons mesuré la résistance de tous les échantillons à la température ambiante. La comparaison des résultats avec les courbes $R(T)$ obtenues précédemment a permis le calcul dans chaque cas, d'un facteur correctif ramenant ces mesures à des valeurs qui correspondent à une distance entre prises de tension identique pour tous les échantillons.

L'incertitude sur la distance entre les prises de tension étant ainsi négligeable, il ne reste que l'erreur de 0,5% sur le diamètre, auquel correspond une erreur sur la résistivité de 1%.

Remarquons toutefois, qu'il reste sur les valeurs absolues de résistivité une erreur assez importante, l'incertitude sur la longueur étant toujours de 1% environ. Mais, la méthode exposée permet de faire des comparaisons entre les échantillons avec une bonne précision, ce qui était notre principal objectif.

5.3.2. Dilatation thermique

D'après les valeurs tirées de "Rare Metals Handbook" (9-10), nous prenons comme valeur moyenne du coefficient de dilatation thermique linéaire entre 4°K et 300°K, $\alpha = 6.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$, qui est celui du niobium.

Si nous prenons les dimensions à l'ambiante, pour une température plus basse nous devrions multiplier la résistivité par un facteur $(1 - \alpha \Delta T)$, ΔT étant l'écart entre cette température et l'ambiante.

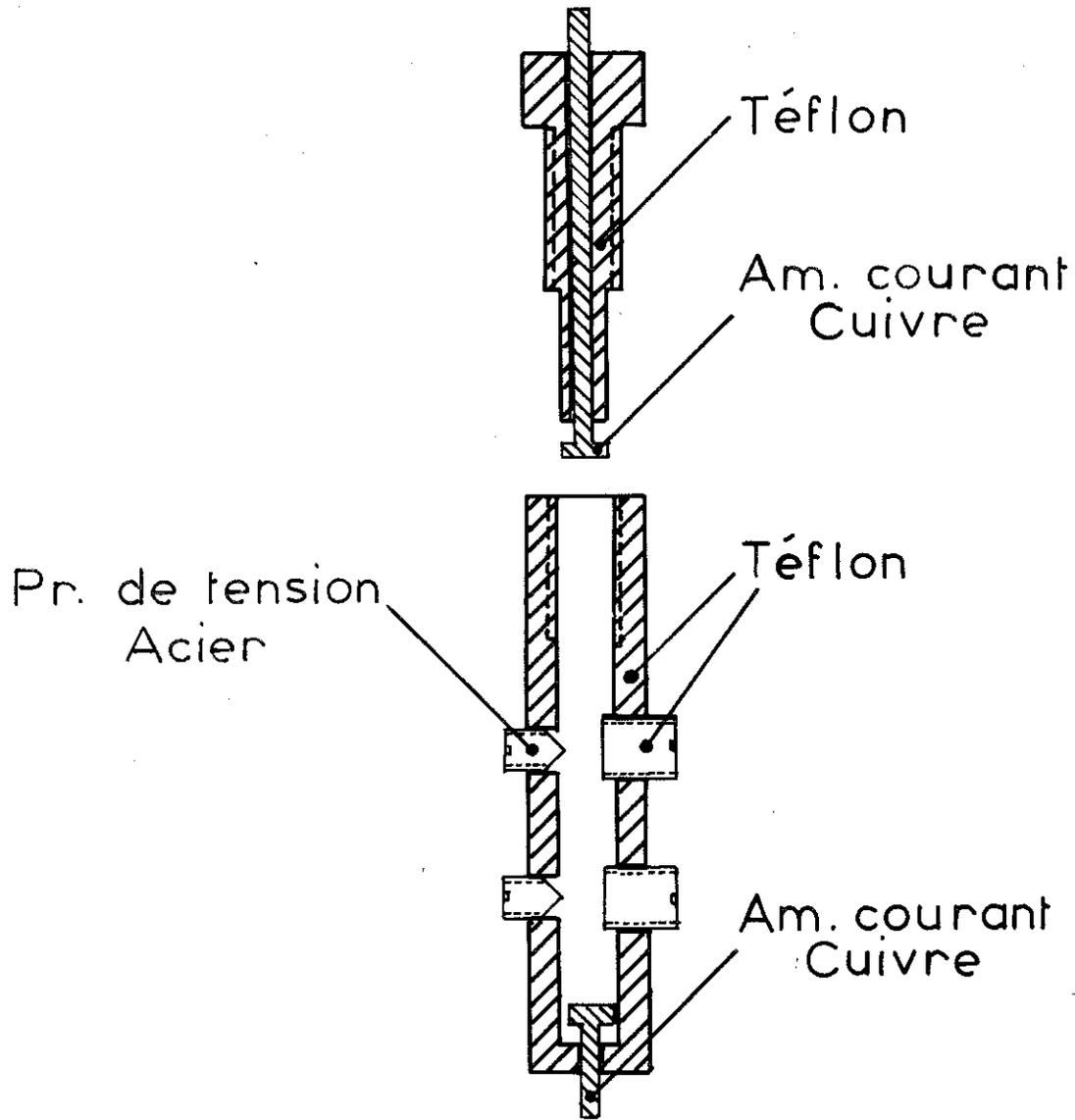


fig. 9

Le calcul de ce facteur pour le cas extrême, la température de l'hélium, donne

$$\alpha \Delta T = 1,8.10^{-3}$$

c'est-à-dire que l'erreur varie de façon linéaire depuis une valeur nulle à l'ambiante, jusqu'à un maximum de 0,18% à 4°K. Nous ne l'avons pas prise en considération dans nos calculs, car, semble-t-il, les différents auteurs que nous avons lus n'en tiennent pas non plus compte (cf. Meaden (11)).

5.3.3. Conclusion

En tenant compte des erreurs de forme et de celles dues aux dilatations, nous concluons que, en ce qui concerne les dimensions, les calculs de résistivité amènent à des résultats dont l'imprécision varie entre 1,2% à 4°K et 1,0% à l'ambiante. (Nous rappelons que ces erreurs sont à considérer lorsqu'on compare nos échantillons entre eux. Dans l'absolu, nos mesures sont sujettes à des erreurs pouvant aller jusqu'à 2,2%).

Si nous tenons compte des résultats obtenus dans le paragraphe 5.2. concernant les erreurs sur les mesures de résistance, nous pouvons conclure que, dans les cas les plus défavorables (échantillons de faible résistivité à 4°K), l'erreur sur la résistivité ne dépasse pas 1,3%.

5.4. Résumé

Nous avons établi un graphique (fig.10) donnant les erreurs relatives en fonction de la température, qui résume les résultats obtenus dans les paragraphes précédents.

En résumé :

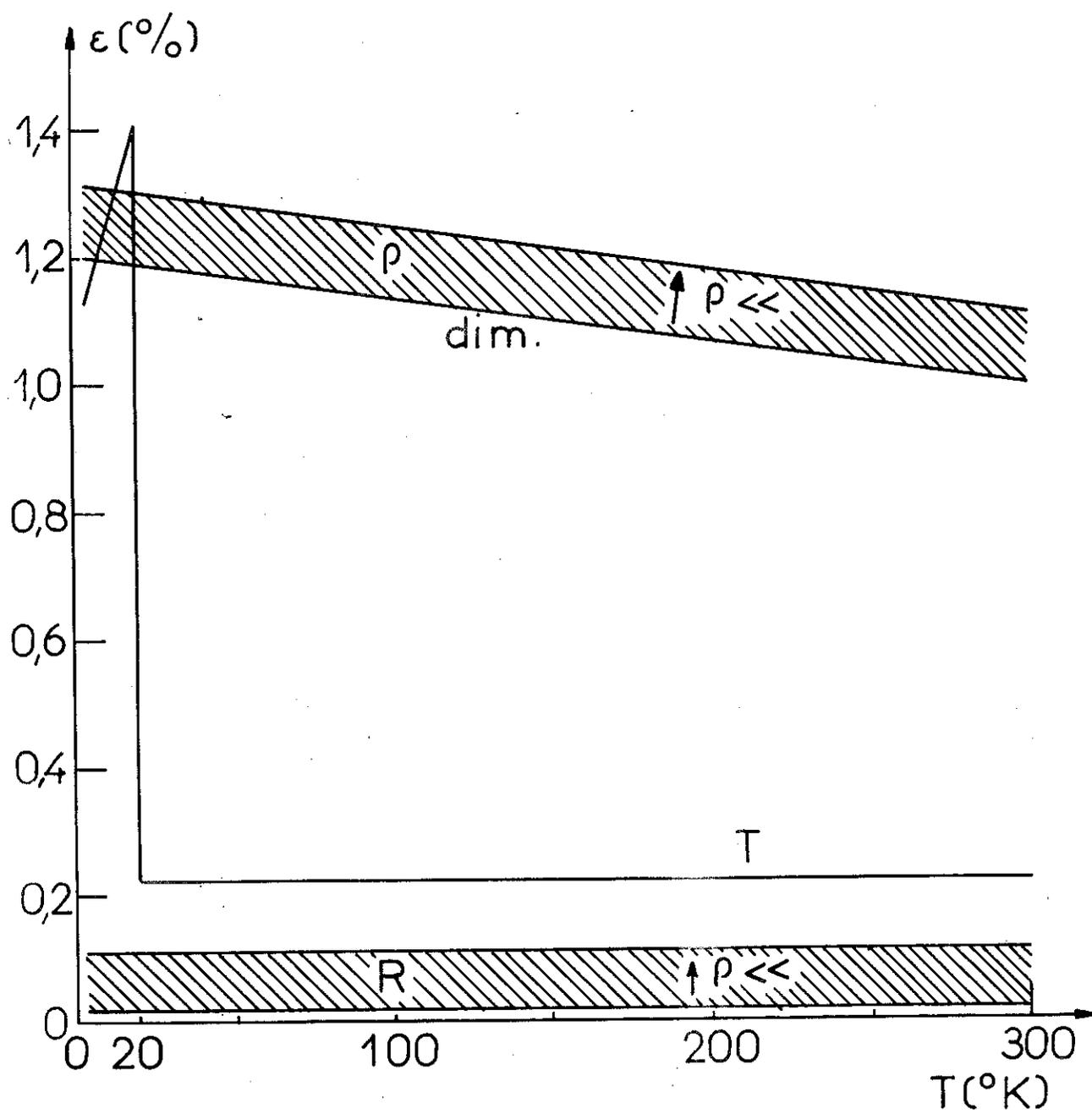


fig. 10

- Température : variation linéaire de 1,12% à 4°K
jusqu'à 1,41% à 20°K et constante (0,22%)
au-dessus de 20°K.
- Résistance : de 0,016%, pour les échantillons de plus grande
résistivité, jusqu'à 0,11%, pour les échantillons
de plus faible résistivité.
- Dimensions : variation linéaire de 1,2% à 4°K jusqu'à
1,0% à l'ambiante.
- Résistivité : analogue à l'erreur sur les dimensions (1,2 à
1,0%), pour les échantillons de grande résisti-
vité, pouvant atteindre 1,3 à 1,1%, pour les
échantillons de plus faible résistivité.

Les deux premières erreurs représentent bien
l'ordre de grandeur de la dispersion expérimentale sur les
courbes R(T).

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX : INTERPRETATION

I - CONDITIONS DES MESURES

Afin de tester l'appareil que nous venons de décrire, nous avons procédé à des mesures de résistivité entre 4 et 300°K de différents échantillons de plomb, argent et niobium, avant d'effectuer les mesures des alliages niobium hafnium.

Nous décrivons ici uniquement les conditions dans lesquelles ont été faites les mesures.

1.1. Plomb

Nous avons mesuré successivement deux échantillons de plomb. Le premier a été obtenu à partir d'un fil fourni par Light Co de 3mm de diamètre. Le degré de pureté indiqué par le fournisseur était de 99,9999%. Un rapport réel de résistivité ρ 300°K/ ρ 1°K de l'ordre de 38 000 (compte tenu de la magnétorésistance) a été mesuré par Allain (12). Pour nos mesures, ce fil a été étiré jusqu'à un diamètre de 1mm environ.

Le deuxième échantillon provenait d'un fil de 10mm de diamètre fabriqué par Metals Research, avec la même pureté que l'échantillon précédent. Ce fil a été étiré jusqu'à 5mm et puis à 1mm de diamètre, approximativement.

Nous n'avons pas fait subir de recuit à ces échantillons. En effet, il doit se faire assez rapidement, à température ambiante. D'autre part, selon Van der Berg (13) le traitement thermique par recuit n'apporte pas de changements à la résistivité du plomb.

Dans les deux cas, nous avons fait les mesures par une méthode de 4 fils, en inversant le courant à chaque mesure.

Le contact électrique a été établi au moyen de soudures à l'alliage de Wood.

Il était difficile de déterminer très précisément les dimensions, surtout en ce qui concerne les diamètres, ce qui nous a amené à normaliser nos résultats à la valeur de la résistivité à 273°K, indiquée par Grüneisen (14) : $19,3\mu\Omega\text{cm}$.

Cela nous a permis de déduire le diamètre des échantillons : 0,82mm (les mesures au palmer donnaient 0,80 à 0,85mm), en prenant pour longueur la distance mesurée entre prises de tension, soit 60,3mm pour le premier échantillon et 63,9mm pour le second.

1.2. Argent

Pour l'argent, nous disposons également de deux échantillons, tous les deux provenant d'un fil de 5mm de diamètre fourni par Johnson Matthey, qui indiquait une pureté de 99,999%.

Le premier échantillon avait été obtenu par étirage jusqu'à 0,5mm environ et avait subi un recuit de 3 heures à 600°C, sous vide. Il avait ensuite servi à d'autres mesures, ce qui l'avait vraisemblablement écroui à nouveau.

Le deuxième fil a été étiré jusqu'à 1mm de diamètre environ et a subi ensuite le même recuit.

Dans les deux cas, nous avons utilisé une méthode de mesure de 4 fils, le contact électrique étant obtenu par soudure à l'étain.

Comme pour le plomb, à cause de l'incertitude sur les dimensions, nous avons normalisé nos résultats, à une

valeur de la résistivité idéale communément adoptée, celle à 273°K donnée par Gerritsen (15) : $1,47\mu\Omega$ cm.

— Les valeurs alors déduites pour les diamètres des deux échantillons étaient de 0,490mm et 0,940mm, compte tenu des mesures des longueurs que nous avons faites précédemment - 60,0mm et 64,0mm, respectivement.

1.3. Niobium

Nous avons mesuré un échantillon recuit fourni par Ugine Kuhlmann, qui contenait 100 p.p.m. d'impuretés métalliques et 100 p.p.m. d'impuretés gazeuses.

La méthode de mesure était toujours à 4 fils. Le contact électrique a été réalisé au moyen de fils de platine que nous avons soudé à l'étain après avoir fait un dépôt de platine sur le niobium, par fusion électrique d'un fil en contact avec l'échantillon.

Les prises de tension étaient écartées de 39mm, environ. Pour la normalisation, fait comme pour les cas précédents, nous avons pris la valeur de la résistivité idéale à 295°K obtenue par White et Woods (16) : $14,5 \mu\Omega$ cm. Une autre valeur ($13,2\mu\Omega$) est indiquée par Perriot (17) ; pourtant, c'est la première qui paraît être universellement retenue.

Le diamètre de l'échantillon qu'on en déduit alors est de 0,908mm, valeur proche de celle mesurée.

Par la suite, nous avons été amenés à faire des mesures de résistivité sur un échantillon de niobium écroui, dont les caractéristiques sont mentionnées au paragraphe suivant.

1.4. Alliages Niobium Hafnium

Nous avons mesuré la résistivité de trois séries d'échantillons d'alliages niobium-hafnium de différentes concentrations, écrouis et recuits, et, pour une même concentration (48 at% Hf), à différents traitements thermiques tous fournis par Ugine Kuhlmann.

Dans tous les cas, les échantillons étaient de forme cylindrique, de diamètre et longueur de l'ordre de 3mm et 20mm respectivement.

La liste des échantillons écrouis et recuits que nous avons mesurés est donnée ci-dessous.

Echantillons écrouis	Echantillons recuits	Concentration (at % Hf)
BB 99 E1	BB 99 E2	6,3
BB 102 E1	BB 102 E2	7,6
BB 103 E1	BB 103 E2	15,2
BB 104 F1	BB 104 F2	27,4
BB 107 E1	BB 107 E2	35,5
BB 106 E1	BB 106 E2	43,9
BB 105 E1	BB 105 E2	55,6
BB 108 E1	BB 108 E2	65,7
BB 101		86,3
BB 110		89,0

La concentration en hafnium indiquée est la concentration obtenue après analyse d'une partie des échantillons.

Le diagramme de phase des alliages de niobium hafnium a été étudié par Siemens, Babitzke et Kato (18) (fig.11) et Tylkina, Tsyganova et Savitskii (19) (fig.12) qui en présentent des résultats différents.

D'après les essais effectués par Uguine Kuhlmann tous nos échantillons sont en phase β cubique centrée, sauf les deux derniers (BB 101 et BB 110) qui se trouvent dans la zone $\beta + \alpha$ Hf.

On trouvera des détails sur leur préparation dans la thèse de Guérin (1). Nous nous limitons à donner ci-dessous un résumé du traitement thermique appliqué.

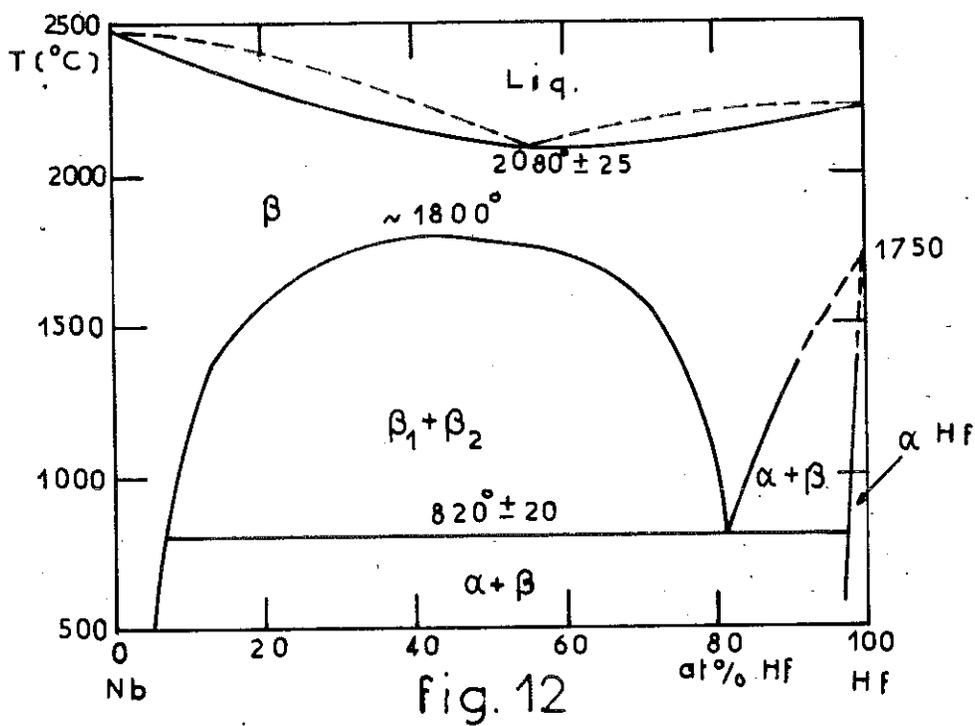
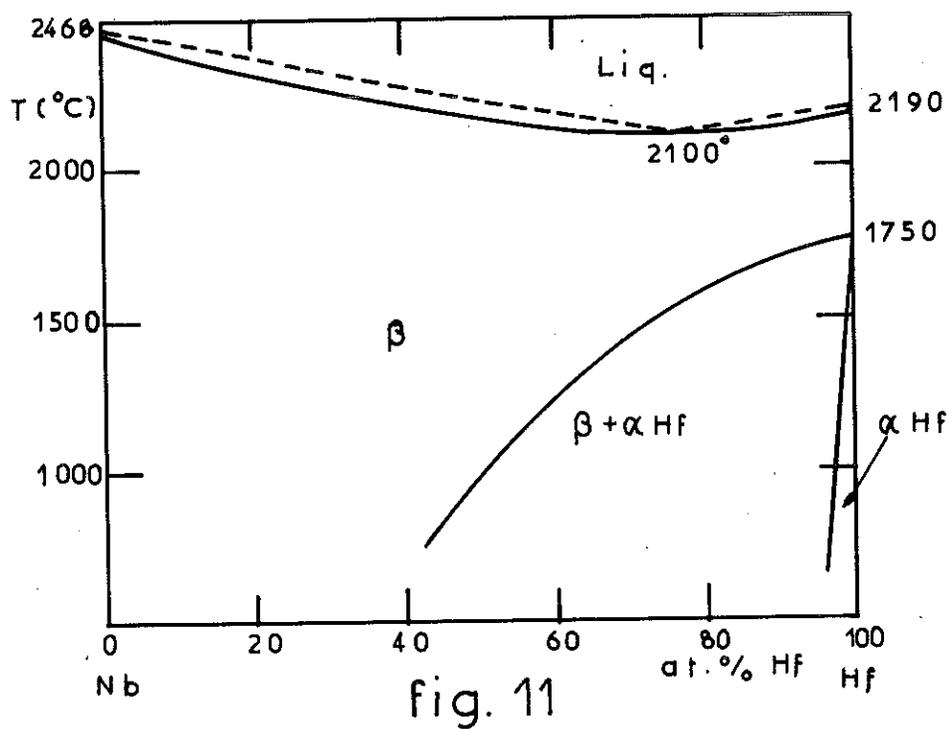
Tous les échantillons ont été obtenus à partir de niobium fourni par Kawecky contenant au départ environ 2000 p.p.m. de tantale et qui avait été refondu par bombardement électronique. L'hafnium utilisé contenait environ 0,63% de zirconium, 300 p.p.m. d'autres impuretés métalliques et 70 p.p.m. d'impuretés gazeuses.

La fusion a été faite dans un four à bombardement électronique sous une pression de 10^{-4} Torr. On a obtenu de cette façon, des boutons de 50mm de diamètre et 15mm d'épaisseur. Ces boutons ont été forgés à chaud, jusqu'à obtenir des barreaux de 12 à 14mm de côté.

Après avoir enlevé la couche superficielle, on a obtenu, par usinage, des cylindres de 8,5mm de diamètre, postérieurement martelés à froid jusqu'à 3mm de diamètre.

Le recuit a été fait à 1000°C pendant 3 heures, sous vide et suivi d'une trempe à huile.

Nous avons aussi une série d'échantillons, désignés VB 272, dont la concentration atomique en hafnium était d'environ 48% ; l'incertitude sur cette valeur est d'au moins 2%.



Ils avaient été élaborés à partir du même hafnium que les échantillons précédents, mais avec du niobium un peu plus pur, fourni par Ciba.

Par fusion, on a obtenu des lingots de 60mm de diamètre, postérieurement forgés à froid jusqu'à 8mm. Finalement, on a obtenu des cylindres de 3mm de diamètre, par martelage.

Ils ont été soumis ensuite à des recuits à différentes températures pendant 24 heures, respectivement à 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, et 1000°C.

En outre, nous disposons d'un échantillon - BB 242 - de niobium pur écroui fourni également par Ugine Kuhlmann.

Nous avons mesuré la résistance des échantillons, et les valeurs de résistivité calculées selon la méthode décrite au chapitre II, ont été postérieurement normalisées de façon à obtenir pour l'échantillon BB 242 de niobium écroui une valeur de $\rho_{295^{\circ}\text{K}} - \rho_0$ égale à $14,5\mu\Omega \cdot \text{cm}$ à 295°K , chiffre indiqué par White et Woods (16).

L'analyse qualitative de nos résultats montre que :

- I/ La différence de résistivité entre deux échantillons d'une même concentration, écroui ou recuit, demeure inférieure à la précision des mesures (1,3%) sauf dans trois cas, où elle atteint 3%, ce qui peut s'expliquer par des différences de concentration.

- 2/ La résistivité résiduelle augmente rapidement avec la concentration en hafnium (fig.13). Les résultats obtenus précédemment par Berlincourt et Hake (20), puis par Siemens, Oden et Deardorff (21) indiquent des valeurs supérieures aux nôtres, ce qui peut être attribué, soit à des différences de

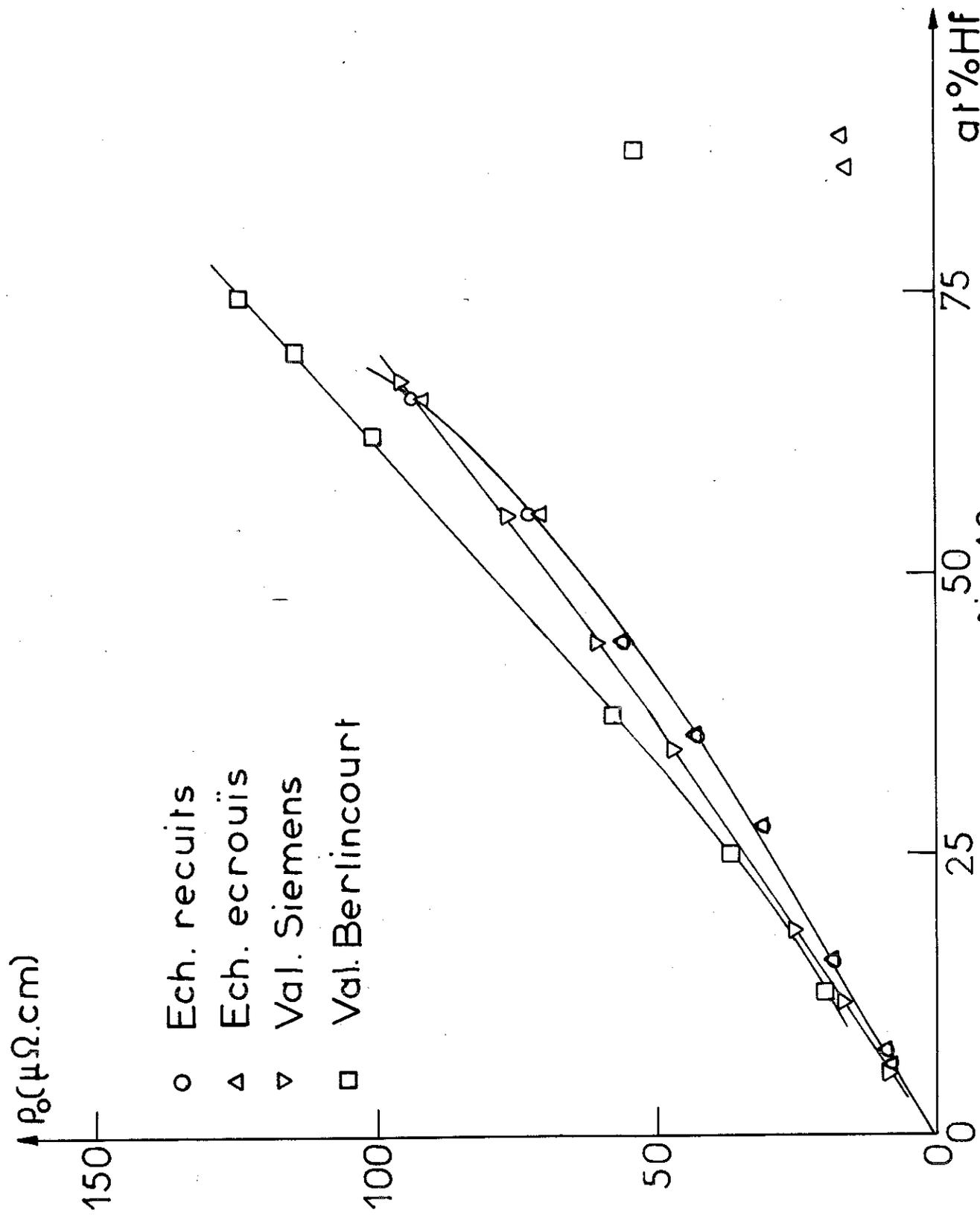


fig. 13

pureté des échantillons, soit au fait que leurs valeurs ne sont pas normalisées comme les nôtres, soit, dans le cas de Berlincourt et Hake, au manque de précision de la méthode de mesure. —

Des résultats analogues ont été obtenus sur des alliages du même type : Nb-Ti (22), Ta-Ti (23), Nb-Zr (24).

- 3/ Le rapport de résistivité décroît très rapidement avec la concentration. Pour l'échantillon à 65,7 at% de Hf il n'est que de 1,05 (fig.14). On a également observé des résultats analogues sur les alliages que nous venons de citer. Ames et Mc Quillan (22) obtiennent même des rapports de résistivité inférieurs à 1, dans les alliages de Nb-Ti, les plus concentrés en Ti.
- 4/ La courbe représentant $\rho_{300^\circ\text{K}} - \rho_0$, tracée en fonction de la concentration, présente un maximum vers la concentration de 5at % de hafnium (fig.15).
- 5/ La température critique tracée en fonction de la concentration atomique de hafnium, passe par un maximum, placé à environ 10 at % de Hf et décroît ensuite linéairement jusqu'à la concentration de 65,7 at % de Hf.
La fig. 16 indique nos résultats et ceux obtenus par Guérin (1) déduits des mesures d'aimantation.
- 6/ La résistivité des échantillons à 48 at % de Hf qui ont subi différents traitements thermiques décroît rapidement entre les températures de recuit de 500°C et 600°C et remonte lentement ensuite jusqu'à atteindre, pour l'échantillon recuit à 900°C une valeur sensiblement égale à celle de l'échantillon brut de martelage. Ce minimum est plus accentué aux basses températures. Ainsi, la réduction de résistivité résiduelle est d'environ 8%, tandis que la réduction de résistivité à l'ambiante n'est que de 4%. Cela implique l'existence de maximum du rapport de résistivité (fig. 17) et de $\rho_{300} - \rho_0$.

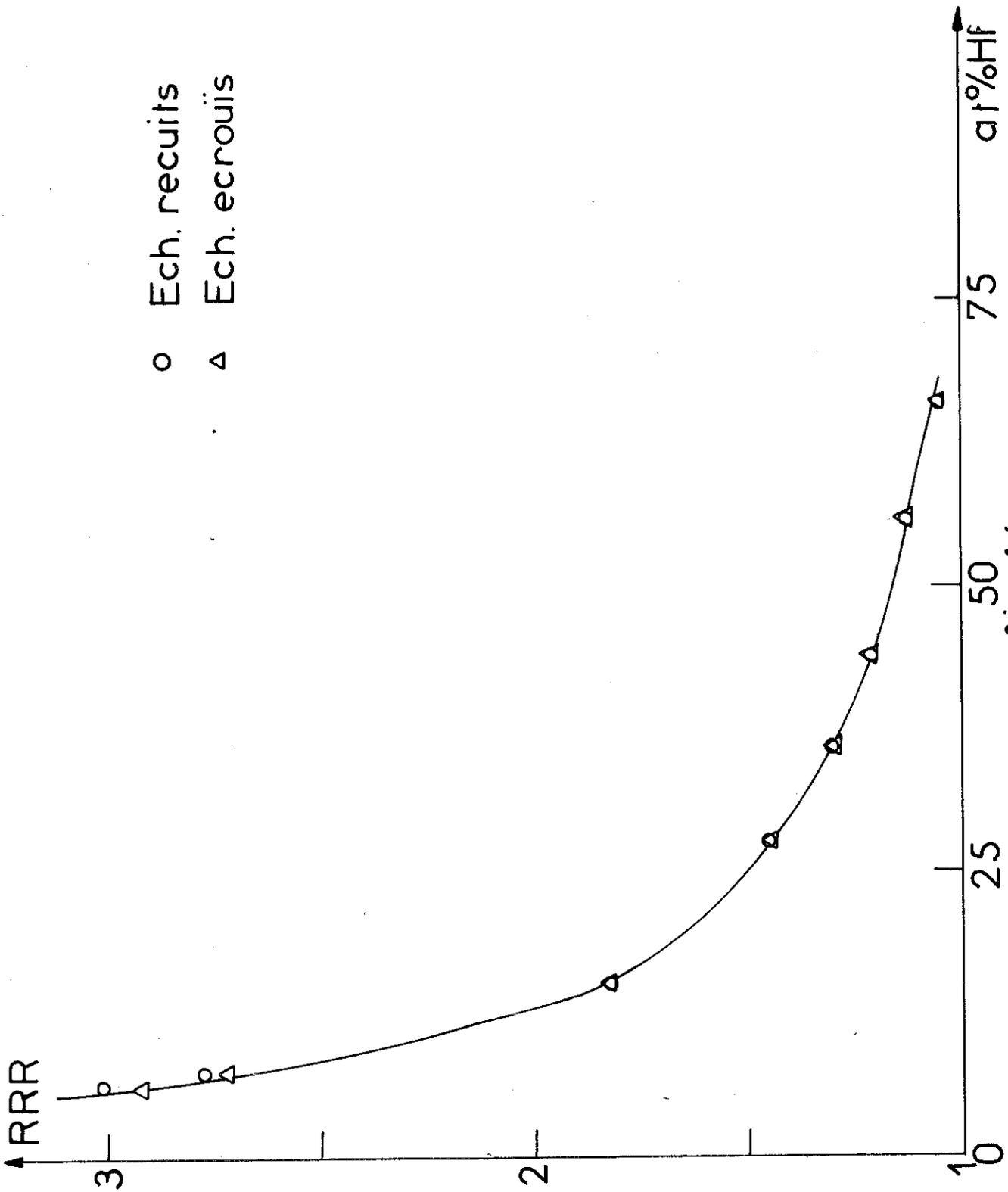


fig. 14

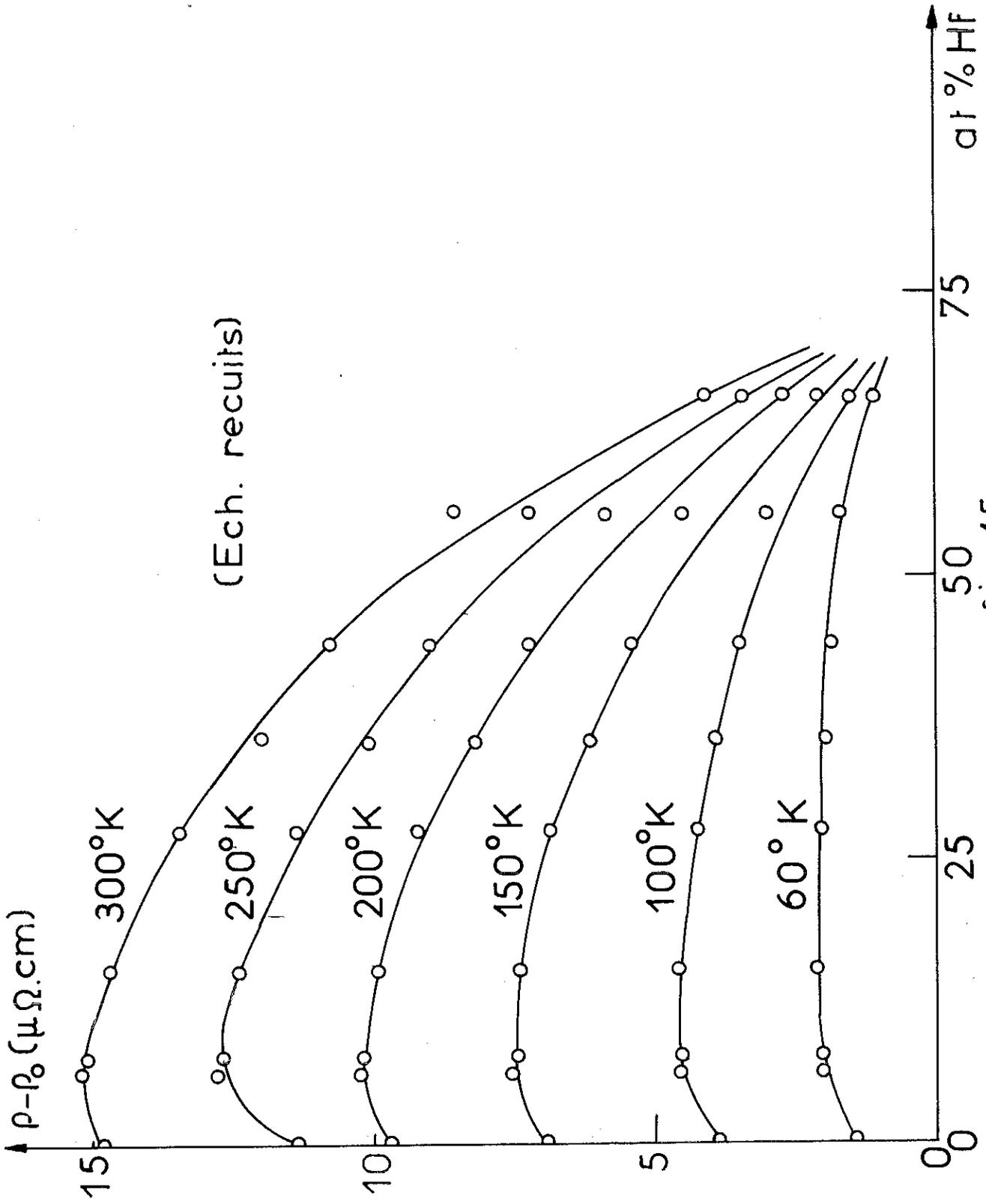


fig.15

Ech. recuits
Ech. ecrouis

Nos mesures ○
Val. de Guérin □
Val. de Siemens ●

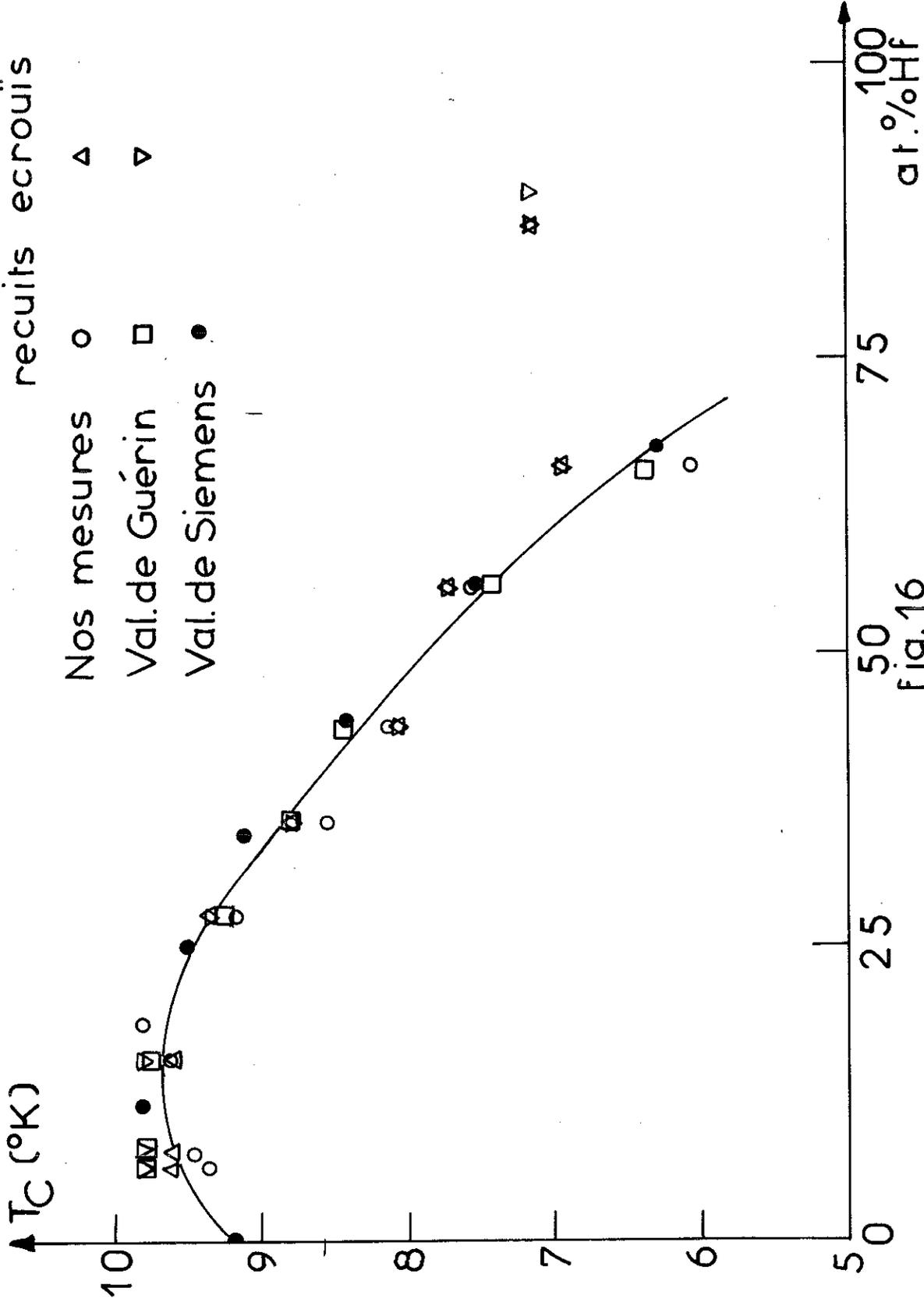


Fig.16

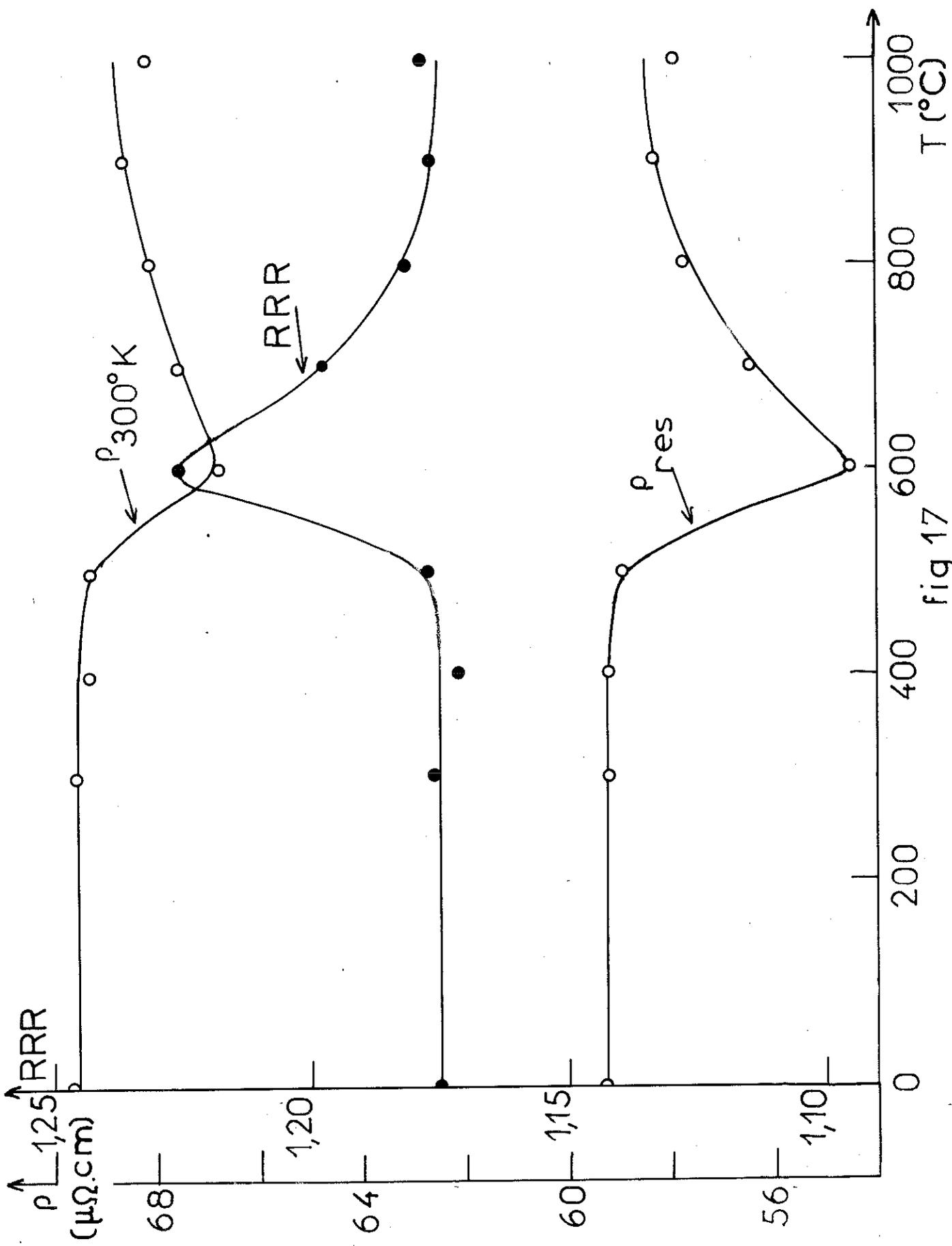


fig.17

(fig. 18), placés dans la même zone.

Des résultats analogues ont été trouvés dans les alliages de Nb-Zr (25) contenant 75 et 80 at % de zirconium.

2 - INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

2.1. La théorie de Bloch Wilson

Nous faisons dans ce paragraphe un rappel de la théorie de la résistivité de Bloch (26) et, en ce qui concerne les métaux de transition, le travail de Wilson (27), en nous basant sur la présentation qu'en fait Ziman (28). La théorie de Bloch interprète la partie de la résistivité due à l'interaction électron-phonon.

De façon schématique, on peut considérer l'interaction électron-phonon comme un échange d'énergie et de moment entre l'électron et le système de phonons : un électron de moment \vec{k} interagit avec le réseau ; le moment devient \vec{k}' et un phonon de moment \vec{q} est absorbé. Ce processus est réversible et peut être représenté par :

$$\vec{k} + \vec{q} \rightleftharpoons \vec{k}'$$

qui constitue donc une condition à respecter et qui implique qu'un nombre restreint de phonons intervient dans ce processus d'interaction.

Pour obtenir la loi de la résistivité, on part de l'équation de Boltzmann :

$$-\vec{v}_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \vec{r}} - \frac{e}{\hbar} (\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}_k \wedge \vec{H}) \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \vec{k}} = \left[-\frac{\partial f_k}{\partial t} \right]_{\text{dif.}}$$

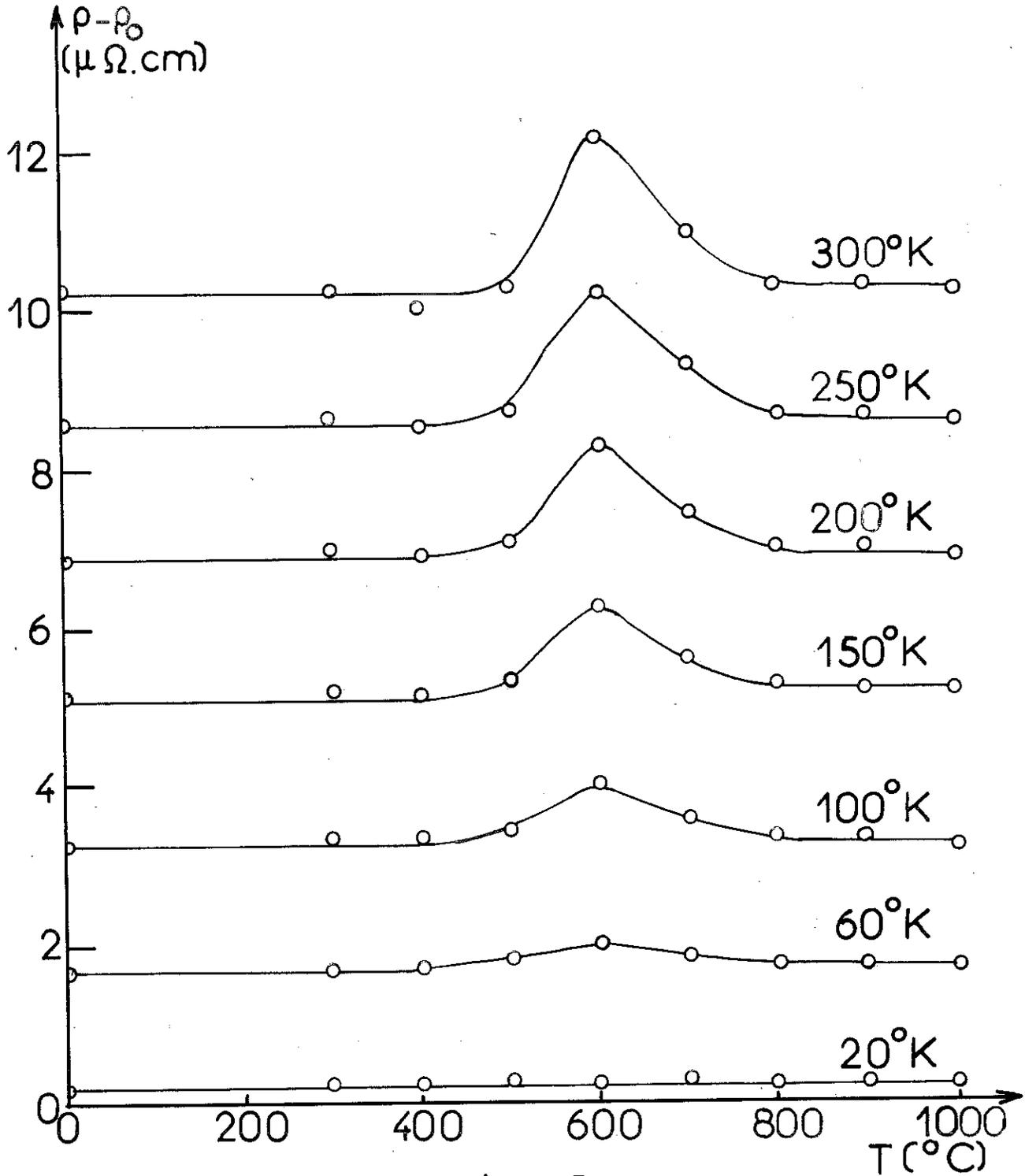


fig. 18

où $f_k(\vec{r})$ est la fonction de distribution électronique. Elle donne le nombre d'électrons dans l'état \vec{k} , au voisinage du point \vec{r} .

Cette équation est simplifiée si on suppose que les écarts de $f_k(\vec{r})$ de l'équilibre sont faibles et que la diffusion est élastique, ce qui signifie qu'on admet que le nombre de transitions par unité de temps d'un état \vec{k} à un état \vec{k}' , $P_{\vec{k}, \vec{k}'}$, est proportionnel au nombre d'électrons dans le premier état et au nombre de trous dans le second, c'est-à-dire :

$$P_{\vec{k}, \vec{k}'} d\vec{k}' = f_k (1 - f_{k'}) \Pi_{\vec{k}, \vec{k}'} d\vec{k}'$$

où $\Pi_{\vec{k}, \vec{k}'}$ est la probabilité de transition $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$.

On considère ensuite l'échantillon en l'absence de champ magnétique et isotherme et on introduit une fonction ϑ_k qui mesure l'écart de l'équilibre de la fonction f_k :

$$f_k \equiv f_k^0 - \vartheta_k \frac{\partial f_k^0}{\partial E_k}$$

Dans ces conditions, l'équation de Boltzmann s'écrit :

$$-e \vec{v}_k \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial E_k} \vec{E} = - \int (\vartheta_k \frac{\partial f_k^0}{\partial E_k} - \vartheta_{k'} \frac{\partial f_{k'}^0}{\partial E_{k'}}) \Pi_{\vec{k}, \vec{k}'} d\vec{k}'$$

Comme les électrons obéissent à la statistique de Fermi, on a :

$$\frac{\partial f_k^0}{\partial E_k} = \frac{f_k^0 (f_k^0 - 1)}{kT}$$

et nous pouvons écrire :

$$-e \vec{v}_k \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial E_k} \vec{E} = \frac{1}{kT} \int (\vartheta_k - \vartheta_{k'}) P_{\vec{k}, \vec{k}'} d\vec{k}'$$

qui est une équation soluble en utilisant le principe variationnel ; la solution doit donner la valeur extrême de :

$$\frac{\frac{1}{2kT} \iint (\varphi_k - \varphi_{k'})^2 p_{\vec{k}}^{\vec{k}'} d\vec{k} d\vec{k}'}{\left| \int e\vec{v}_k \varphi_k \frac{\partial f_k^0}{\partial E_k} d\vec{k} \right|^2} \quad (1)$$

Pour obtenir la résistivité électrique, on part de l'expression de l'entropie en statistique de Fermi, pour un système proche de l'équilibre

$$S = -k \int [f_k \ln f_k + (1 - f_k) \ln(1 - f_k)] d\vec{k}$$

Le développement limité de la dérivée par rapport au temps donne :

$$\dot{S} \approx -\frac{1}{T} \int \varphi_k \dot{f}_k d\vec{k} + \frac{1}{T} \int E_k \dot{f}_k d\vec{k}$$

On ne s'intéresse qu'au premier terme, où l'on sépare la contribution due à la diffusion :

$$\dot{S}_{\text{dif}} = \frac{1}{2kT^2} \iint (\varphi_k - \varphi_{k'})^2 p_{\vec{k}}^{\vec{k}'} d\vec{k} d\vec{k}'$$

D'un autre côté, la production d'entropie dans un circuit de résistivité ρ parcouru par un courant \vec{J} est donnée par :

$$\dot{S} = \frac{\rho \vec{J}^2}{T}$$

la densité de courant \vec{J} étant :

$$\vec{J} = \int e \vec{v}_k (f_k - f_k^0) d\vec{k}$$

On aura donc :

$$\rho = \frac{T\dot{s}}{j^2} = \frac{\frac{1}{2kT} \iint (\varphi_k - \varphi_{k'})^2 P_k^{k'} d\vec{k} d\vec{k}'}{\left| \int e^{\vec{v}_k} \varphi_k \frac{\partial f^0_k}{\partial E_k} d\vec{k} \right|^2} \quad (2)$$

Si on compare ce résultat avec l'expression (1), on peut conclure que la résistivité électrique représente la valeur extrême de la fonction variationnelle en champ électrique unitaire

Quand on passe à l'étude de l'interaction électron-phonon, les collisions n'étant pas élastiques, on doit ajouter à l'équation de Boltzmann des termes du type :

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{dif.}} = -\frac{1}{kT} \iint (\varphi_k + \varphi_q - \varphi_{k'}) P_{\vec{k}, \vec{q}}^{\vec{k}'} d\vec{k}' d\vec{q} \\ + \frac{1}{kT} \iint (\varphi_k - \varphi_q - \varphi_{k'}) P_{\vec{k}, \vec{q}}^{\vec{k}'} d\vec{k}' d\vec{q}$$

qui tiennent compte de la création ou de l'annihilation d'un phonon à chaque collision.

Pour pouvoir résoudre cette équation, on suppose le système de phonons en équilibre thermique, en faisant $\varphi_q = 0$. On obtient alors une expression du type (2) où il faut faire l'intégration aussi sur les vecteurs \vec{q} :

$$\rho = \frac{\frac{1}{kT} \iint (\varphi_k - \varphi_{k'})^2 P_{\vec{k}, \vec{q}}^{\vec{k}'} d\vec{k} d\vec{k}' d\vec{q}}{\left| \int e^{\vec{v}_k} \varphi_k \frac{\partial f^0_k}{\partial E_k} d\vec{k} \right|^2} \quad (3)$$

Dans l'étape suivante, on prend comme fonction d'essai φ_k la fonction :

$$\varphi_k = \vec{k} \cdot \vec{u}$$

où u est le vecteur unitaire dans la direction du champ électrique \vec{E} .

Le dénominateur donne alors, si on suppose l'isotropie de la distribution électronique :

$$\left| \int e \vec{v}_k (\vec{k}, \vec{u}) \frac{\partial f_k^0}{\partial E_k} d\vec{k} \right|^2 = \frac{ek_F S_F}{12 \pi^3 K}$$

où k_F et S_F sont respectivement le rayon et l'aire de la surface de Fermi.

Pour calculer le numérateur, on a besoin de déterminer le nombre de transitions par unité de temps $P_{i \rightarrow f}^f$.

La théorie des perturbations fonctions du temps donne comme expression de cette probabilité de transition entre un état $|i\rangle$ d'énergie E_i et un état $|f\rangle$ d'énergie E_f :

$$P_{i \rightarrow f}^f = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle i | \mathcal{H}' | f \rangle|^2 \frac{\text{sen} \frac{E_f - E_i}{\hbar} t}{\pi (E_f - E_i)} \quad (4)$$

où \mathcal{H}' est l'hamiltonien de la perturbation, c'est-à-dire, de l'interaction électron-phonon, dans le cas qui nous occupe.

Pour t suffisamment élevé, l'expression entre parenthèses se comporte comme la fonction de Dirac ; en effet, dans ce cas, elle traduit la conservation d'énergie.

Pour le calcul de l'élément de matrice $\langle i | \mathcal{H}' | f \rangle$, on prend comme fonction d'onde le produit des fonctions d'onde d'un électron isolé par les fonctions φ_k .

Le déplacement $\vec{\eta}_{\vec{I}, \vec{b}}$ d'un ion en (\vec{I}, \vec{b}) est donné par :

$$\vec{\eta}_{\vec{I}, \vec{b}} = -i \sum_{\vec{q}, p} \left(\frac{\hbar}{2NVm_b} \right)^{1/2} e^{i\vec{q} \cdot \vec{I}} \vec{e}_{\vec{q}, \vec{b}, p} (a_{\vec{q}, p}^* - a_{-\vec{q}, p})$$

où \vec{I} représente la coordonnée de l'ion et m_b sa masse.

$a_{\vec{q}, p}^*$ et $a_{-\vec{q}, p}$ sont respectivement les opérateurs de création et annihilation du phonon de fréquence $\omega_{\vec{q}, p}$, vecteur d'onde \vec{q} et polarisation p .

L'opération $\vec{\eta}_{\vec{I}, \vec{b}}$ n'intervient qu'entre les états pour lesquels le nombre de phonons diffère de l'unité.

Nous avons donc l'élément de matrice :

$$M(\vec{k}, \vec{k}') = \langle n_{\vec{q}, p} | \int \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \mathcal{H}_{ef} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} | n_{\vec{q}, p} - 1 \rangle \quad (5)$$

On admet ensuite que l'hamiltonien \mathcal{H}_{ef} est une fonction linéaire du déplacement $\vec{\eta}_{\vec{I}, \vec{b}}$ de l'ion :

$$\mathcal{H}_{ef} = \delta U = \sum_{\vec{I}, \vec{b}} \vec{\eta}_{\vec{I}, \vec{b}} \frac{\partial U(r_i)}{\partial \vec{\eta}_{\vec{I}, \vec{b}}}$$

Remplaçant dans l'expression (5) et faisant le calcul, on obtient :

$$M(\vec{k}, \vec{k}') = (n_{\vec{q}, p})^{1/2} \left(\frac{\hbar}{2mNV} \right)^{1/2} \omega_{\vec{q}, p} \delta_{\vec{g}, \vec{k}' - \vec{k} - \vec{q}} I_{\vec{q}, p}(\vec{k}, \vec{k}')$$

avec

$$I_{\vec{q}, p}(\vec{k}, \vec{k}') = \int \Psi_{\vec{k}}^* \left(\vec{e}_{\vec{q}, p} - \frac{\partial U}{\partial \vec{\eta}} \right) \Psi_{\vec{k}'} d\vec{r}$$

\vec{g} étant le vecteur du réseau réciproque.

On voit que la valeur du vecteur d'onde du phonon est conditionnée par :

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k} - \vec{g}$$

Ici, nous séparons deux types d'interaction (voir fig.19).

Dans le premier cas, $\vec{g} = 0$ et l'angle de déviation dépend de $|\vec{q}|$. Comme l'énergie du phonon est très inférieure à l'énergie de Fermi, jusqu'aux températures ambiantes, l'énergie de l'électron reste pratiquement inchangée. Cela signifie que l'électron est diffusé vers un autre point de la surface de Fermi. Comme il existe une limite supérieure pour \vec{q} ($|\vec{q}|$ ne peut pas être supérieur à la distance entre le centre et la périphérie de la zone de Brillouin), il y a aussi une limite supérieure pour l'angle de déviation de l'électron. C'est le processus normal.

Dans le deuxième cas, au contraire, la diffusion se fait avec des angles supérieurs à cette limite - l'électron diffusé par le phonon subit aussi une réflexion de Bragg sur la périphérie de la zone de Brillouin. Ce processus, appelé Umklapp, ne peut se produire qu'à des températures élevées ; en effet, il y a en général, dans ce cas une valeur minimale pour q .

Nous revenons maintenant à l'expression (4) qui s'écrit :

$$P_{\vec{k}, \vec{q}}^{\vec{k}' } = \frac{\pi}{mN \nu} \delta_{\vec{g}, \vec{k}' - \vec{k} - \vec{q}} |I_{\vec{q}, p}(\vec{k}, \vec{k}')|^2 \delta(E_{\vec{k}} + \hbar \nu - E_{\vec{k}'}) n_{\vec{q}}^0 f_{\vec{k}}^0 (1 - f_{\vec{k}'})^0$$

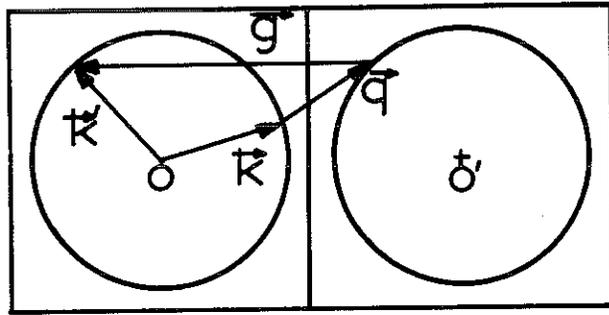


fig. 19

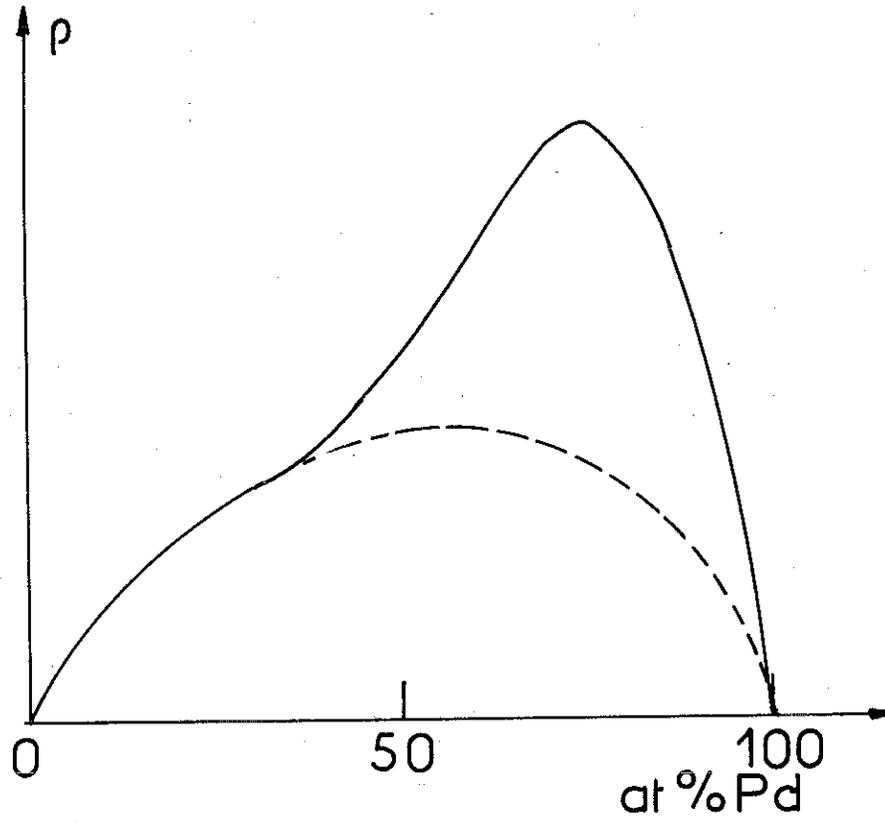


fig. 20

Pour évaluer $I_{\vec{q},p}$, on fait les transformations suivantes :

$$\begin{aligned}
 I_{\vec{q},p}(\vec{k}, \vec{k}') &= \int \Psi_{\vec{k}}^* \left(\vec{e}_{\vec{q},p} \cdot \frac{\partial U}{\partial \vec{\eta}} \right) \Psi_{\vec{k}'} d\vec{r} = \\
 &= -\vec{e}_{\vec{q},p} \cdot \int \Psi_{\vec{k}}^* (\vec{\nabla} U_a) \Psi_{\vec{k}'} d\vec{r} \approx \\
 &\approx -e_{\vec{q},p} \cdot [U(r_0) - E_0] \int \vec{\nabla} (\Psi_{\vec{k}}^* \Psi_{\vec{k}'}) d\vec{r} \approx \\
 &\approx -ie_{\vec{q},p} \cdot [U(r_0) - E_0] (\vec{k}' - \vec{k}) \int \Psi_{\vec{k}}^* \Psi_{\vec{k}'} d\vec{r}
 \end{aligned}$$

où $U(r_0)$ est l'énergie potentielle de l'électron sur la frontière de la cellule et E_0 l'énergie minimale de la bande.

Dans ce calcul, on suppose :

1/ Que le potentiel autour de chaque ion est rigidement lié à lui. De cette façon le potentiel $U(r_0)$ est la somme des potentiels $U_a(\vec{r} - \vec{x}_I)$ liés à chaque ion et alors :

$$\frac{\partial U}{\partial \vec{\eta}} = - \frac{\partial U_a}{\partial \vec{r}} = -\vec{\nabla} U_a$$

2/ Que le potentiel U_a est nul à l'extérieur de la cellule correspondante.

3/ On pose $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u(\vec{r})$ et on suppose que $u(\vec{r})$ a une symétrie sphérique et que son gradient s'annule sur la surface sur la surface de la cellule de Wigner-Seitz.

4/ On néglige $\vec{\nabla} u(r)$ sur le volume de la cellule.

En introduisant maintenant le vecteur de diffusion :

$$\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$$

on obtient

$$I_{\vec{q},p}(\vec{k}, \vec{k}') = -i \vec{e}_{\vec{q},p} \cdot \vec{k} [U(r_0) - E_0] \int \psi_{\vec{k}}^* \psi_{\vec{k}'} d\vec{r}$$

En simplifiant :

$$I_{\vec{q},p}(\vec{k}, \vec{k}') = \vec{e}_{\vec{q},p} \cdot \vec{k} c(|\vec{k}|)$$

Le calcul de l'intégrale (3) donne enfin :

$$\rho_t = \frac{9\pi\hbar}{2e^2 mNkT} \frac{1}{k_F^2 S_F^2} \iint \frac{(\vec{k} \cdot \vec{u})^2 (\vec{k} \cdot \vec{e})^2 c^2(k)}{(1 - e^{-\hbar\omega/kT})(e^{\hbar\omega/kT} - 1)} \frac{dS_F dS'_F}{v v'} \quad (6)$$

où \vec{k} et \vec{k}' sont pris sur la surface de Fermi, étant donné que l'énergie du phonon ne peut pas dépasser $k\Theta$, très inférieure à l'énergie de l'électron, Θ étant la température de Debye.

Pour $n^0_{\vec{q}}$, on a pris la distribution de Bose-Einstein parce qu'il s'agit de phonons, donc de bosons.

Pour pouvoir poursuivre et déterminer une loi $\rho(T)$, on est obligé de faire maintenant deux simplifications importantes. On suppose le métal monovalent et avec une surface de Fermi sphérique.

$(\vec{k} \cdot \vec{u})^2$, pour un réseau cubique, vaut en moyenne $\frac{1}{3} k^2$. Quant à $(\vec{k} \cdot \vec{e})^2$, si nous prenons seulement les vibrations longitudinales des phonons, c'est-à-dire les processus N, il vaut k^2 . Cette simplification est valable dans la mesure où c'est ce type de diffusion qui domine.

L'intégration peut alors se faire sur l'angle entre les vecteurs \vec{k} et \vec{k}' et nous avons :

$$\rho_N = \frac{3\pi\kappa}{4e^2 m N k T k_F^4 v_F^2} \int_0^Q \frac{q^5 c^2(q) dq}{(1-e^{-h\omega/kT})(e^{h\omega/kT}-1)}$$

où Q est le rayon de Debye et l'indice N indique que cette résistivité se rapporte aux processus normaux.

Pour tenir compte des processus Umklapp nous revenons à la fig. 19.

En général, la distribution des points du réseau réciproque n'a pas la symétrie sphérique.

L'intégrale (6) doit être calculée en prenant le vecteur \vec{g} fixe et intégrant sur toutes les directions possibles pour \vec{k} et \vec{k}' . On ne fait pas une grande erreur, en laissant d'abord fixes \vec{k} et \vec{k}' et en faisant varier \vec{g} , et ensuite en faisant varier \vec{k}' par rapport à \vec{k} .

Dans ces conditions, on obtient :

$$\rho_U \sim \frac{3\pi\kappa}{4e^2 m N k T k_F^4 v_F^2} \frac{1}{2g} \iint \frac{k^4 c^2(k) dk dq}{(1-e^{-h\omega/kT})(e^{h\omega/kT}-1)}$$

Quant aux limites d'intégration, on conclue immédiatement de la fig. 19 que, en ce qui concerne k , sa valeur minimale est égale à $g - q$ et son maximum est le diamètre de la sphère de Fermi, $2k_F$; en ce qui concerne q , le minimum est $g - 2k_F$ et le maximum est fixé par le rayon Q de la surface de Debye.

Cette intégrale étant calculée pour un point du réseau réciproque, il faut encore la multiplier par le nombre de proches voisins équivalents, c'est-à-dire, le nombre de coordination z . Un calcul plus précis pourrait être fait dans chaque cas particulier, si la distribution des points du réseau réciproque et les rayons des surfaces de Fermi et de Debye sont connues de façon à tenir compte des zones de superposition et des zones à l'extérieur.

Nous avons finalement :

$$\rho_U \sim \frac{3\pi h}{4e^2 m N k T k_F^4 v_F^2} \int_{g-2k_F}^Q \frac{q^5 C_U^2(q)}{(1-e^{-h\nu/kT})(e^{h\nu/kT}-1)}$$

avec

$$C_U^2(q) = \frac{z}{2g q^4} \int_{g-q}^{2k_F} k^4 C^2(k) dk$$

qui a la forme de ρ_N . Additionnant les deux termes, on obtient finalement la résistivité totale, due aux vibrations du réseau :

$$\rho_t = \frac{3\pi h}{4e^2 m N k T k_F^4 v_F^2} \int_0^Q \frac{q^5 [C^2(q) + C_U^2(q)] dq}{(1-e^{-h\nu/kT})(e^{h\nu/kT}-1)}$$

supposant en plus $C_U^2(q)$ nul pour $q < g - 2k_F$

La simplification suivante consiste à prendre $C(k)$ constant pour les processus normaux et nul pour les processus Umklapp.

On obtient finalement la formule de Bloch :

$$\rho_t = 4 K \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 J_5 \left(\frac{\Theta}{T} \right)$$

$$\text{où } K = \frac{3 \pi K Q^6 C^2 (0)}{16 e^2 m N k \Theta k_F^4 v_F^2}$$

$$\text{et } J_5 \left(\frac{\Theta}{T} \right) = \int_0^{\Theta/T} \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})}$$

La fonction $J_5 \left(\frac{\Theta}{T} \right)$ varie en $1/T^4$ quand Θ/T tend vers zéro et devient pratiquement constante (égale à 124,4) pour Θ/T supérieur à 20,0. La loi $\rho_t(T)$ est donc une loi en T^5 à basse température devenant pratiquement linéaire en T au dessus de la température de Debye. La loi en T^5 à basse température résulte de 3 contributions :

- 1/ Une contribution en T^2 du nombre de phonons intervenant dans la diffusion, le nombre total de phonons variant avec T^3 , mais les règles de conservation de moment et d'énergie limitant le nombre de phonons qui interviennent à ceux qui se placent sur une surface de l'espace \vec{q} .
- 2/ Une contribution en T provenant du carré de l'élément de la matrice d'interaction $M(\vec{k}, \vec{k}')$; or, nous avons vu que ce dernier est proportionnel à q (voir (5)), donc proportionnel à \sqrt{T} .
- 3/ Une contribution en T^2 provenant du temps de relaxation. En effet, celui-ci peut être défini par

$$\tau(k) = \frac{1}{\int (1 - \cos \theta) \Omega_{\vec{k}'} d\vec{k}'}$$

et est donc inversement proportionnel, pour les petits angles, au carré de l'angle θ entre \vec{k} et \vec{k}' . Or, pour les petites déviations, cet angle θ est proportionnel à q/k_F et donc à \sqrt{T} .

Comme, en moyenne, le moment de l'électron est proportionnel à T , nous avons au total une contribution en T^2 .

Dans le cas des métaux de transition, cette analyse est incomplète. En effet, nous avons deux bandes s et d non complètement remplies d'électrons ayant des propriétés très différentes. Dans la bande s il y a une basse densité d'électrons ayant des vitesses v_s très élevées ; dans la bande d , au contraire la densité d'électrons est élevée et leur vitesse v_d faible :

$$v_s \gg v_d \quad m_s \ll m_d$$

L'analyse suit alors les mêmes étapes que celle qu'on a fait ci-dessus. L'intégrale (3) va maintenant se diviser en 3 parties, concernant les diffusions qui amènent les électrons d'un état s à un autre état s , d'un état s à un état d et d'un état d à un état d . Comme fonction d'essai φ_k , il est maintenant plus logique de mettre :

$$\varphi_k = \vec{v}_k \cdot \vec{u}$$

conformément à l'équation de Boltzmann.

La contribution ρ_{ss} est la même qu'auparavant. Quant à la contribution ρ_{sd} , on obtiendrait :

$$\rho_{sd} \sim \frac{9\pi\kappa}{2e^2 m N K T v_s^2 S_{F_s}^2} \left(\int \frac{(v_s - v_d)^2 (\vec{k} \cdot \vec{e})^2 C_{sd}^2(k)}{(1 - e^{-h\nu/kT})(e^{h\nu/kT} - 1)} \frac{dS_{F_s}}{v_s} \frac{dS_{F_d}}{v_d} \right)$$

équivalent de l'expression (6).

D'un autre côté, le calcul du courant donne :

$$|\vec{J}| = \left| \int \vec{e} \cdot \vec{v}_k \varphi_k \frac{f_k^0}{E_k} d\vec{k} \right| = \left| \frac{\vec{e}}{12\pi^3 \kappa} (v_s S_{F_s} + v_d S_{F_d}) \right|$$

et comme S_{F_s} est de l'ordre de S_{F_d} , le courant n'est pratiquement dû qu'aux électrons s et nous pouvons négliger la contribution ρ_{dd} .

Cela signifie que la bande d se comporte comme un piège qui disperse les électrons s et diminue de cette façon leur contribution au courant électrique.

Cet effet est visible quand on prend par exemple un alliage d'un métal non de transition avec un métal de transition. Un exemple classique est donné par le système Ag-Pd (fig.20). Jusqu'à un certain pourcentage de palladium, les électrons de l'argent remplissent les trous de la bande d du palladium et la loi de Nordheim est suivie. A partir de ce pourcentage, les électrons ne sont plus suffisants pour remplir les trous de la bande d et une nouvelle contribution à la résistivité, due aux transitions sd apparaît.

On pourrait faire maintenant un calcul de ρ_{sd} de façon analogue à celle qu'on a utilisée dans le calcul de ρ_{ss} . Le résultat en est :

$$\rho_{sd} \sim \frac{9 \pi^4 q^4 c_{sd}^2(0)}{4 e^2 m N k \Theta k_F^2 v_s v_d} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 J'_3 \left(\frac{\Theta}{T} \right)$$

Donc :

$$\rho_{sd} = K_{sd} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 J'_3 \left(\frac{\Theta}{T} \right)$$

$$\text{où } J'_3 \left(\frac{\Theta}{T} \right) = \int_A^{\Theta/T} \frac{z^3 dz}{(1-e^{-z})(e^z-1)}$$

La limite inférieure d'intégration, A , est fixée par la valeur minimale que prend q , et qui est celle nécessaire à exciter une transition sd (27) :

$$A = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{h \nu_E}{kT}$$

ν_E étant la fréquence correspondante.

Dans le cas où $A = 0$, nous avons une loi en T^3 à basses températures. Si $A > 0$, la loi est exponentielle (en $e^{-\Theta_E/kT}$), ce qui n'est pas observé dans la pratique. On admet alors généralement dans le calcul que A est égal à 0.

Nous posons donc comme résistivité idéale d'un métal de transition

$$\rho_i = \rho_{ss} + \rho_{sd} = K_{ss} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^5 J_5\left(\frac{\Theta}{T}\right) + K_{sd} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 J_3\left(\frac{\Theta}{T}\right)$$

Il convient encore de faire mention de la contribution à la résistivité des interactions électron-électron.

Comme cela n'est pas quantitativement important dans les cas qui nous ont occupés, nous ne faisons pas le développement des calculs.

Dans les deux cas - métaux de transition ou non, on obtient une contribution en T^2 qui peut être importante dans les métaux de transition et même devenir dominante à basse température.

Pour terminer, nous allons mentionner les écarts prévisibles à haute température à la loi indiquée.

Comme la bande d est très étroite, on doit tenir compte du changement de sa densité d'états dû à la diffusion d'électrons provenant de la bande s .

Un développement limité de la fonction $\frac{d\rho}{dE}$ autour

du potentiel de Fermi, ξ , donne (28)

$$\delta\rho = \frac{\pi^2}{6} k^2 T^2 \left[\frac{\partial^2 \rho_{sd}}{\partial E^2} \right]_{E=\xi}$$

Si on prend pour densité d'états d une courbe parabolique, on obtient :

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = -\frac{\pi^2}{24} \left(\frac{kT}{E_{Fd}} \right)^2 = -K T^2$$

où E_{Fd} est la distance entre la surface de Fermi et la partie supérieure de la bande d .

Comme cet effet n'est sensible qu'à haute température, c'est-à-dire, quand ρ est de la forme :

$$\rho = A + mT$$

nous avons :

$$\begin{aligned} -\delta\rho &\approx (A + mT) \cdot KT^2 \\ &= AKT^2 + mKT^3 \end{aligned}$$

termes que nous ajoutons dans l'expression de la résistivité totale, en sachant que leur importance ne se manifeste que pour des températures suffisamment élevées.

On constate encore une variation en T^2 due à la diminution de la température de Debye, qui accompagne la dilatation du réseau et qui est sensible, en particulier dans les métaux nobles.

Pour tenir compte de cette variation de résistivité, on pose :
(29)

$$\rho \propto (1 + 2\alpha \gamma T)$$

où α est le coefficient de dilatation linéaire et γ la constante de Grüneisen.

Il y a donc un terme proportionnel à T^2 qui s'ajoute à haute température.

Enfin, il a été observé qu'à haute température une croissance en T^2 peut apparaître, qui est due à la formation de lacunes dans le réseau cristallin, qui sont une nouvelle source de diffusion des électrons (30,31).

En conclusion, nous aurons d'une façon générale, une expression du type

$$\rho = A + BT^2 + C \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 J_3 \left(\frac{\Theta}{T} \right) + D \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 J_5 \left(\frac{\Theta}{T} \right) + ET^3$$

où les coefficients A, B, C, D et E sont éventuellement nuls. En particulier, il est facile de démontrer que, dans la plupart des cas, le terme ET^3 est négligeable.

Remarquons encore que le terme BT^2 concerne, en général, des contributions très différentes, raison pour laquelle on ne peut pas toujours tirer des conclusions à partir de sa valeur.

2.2. La méthode de calcul

Pour pouvoir séparer les différentes contributions à la résistivité, il est nécessaire d'obtenir la traduction analytique des courbes expérimentales par des lois du type indiqué ci-dessus. Dans les paragraphes qui suivent, nous exposons la façon dont nous avons effectué ces calculs.

Le problème consistait à déterminer, à partir de paires de valeurs (T, ρ) les meilleurs coefficients A, B, C, D, E et Θ (éventuellement imposés nuls) de la loi indiquée au paragraphe précédent.

Nous choisissons une valeur de Θ et, par une méthode de moindres carrés, nous calculons les meilleurs coefficients A, B, C, D et E .

Pour chaque valeur expérimentale de la température, nous calculons ensuite la résistivité, en utilisant la formule théorique, puis la différence entre cette valeur et la résistivité expérimentale correspondante, et enfin l'erreur quadratique moyenne.

Ces calculs sont répétés pour toute une série de valeurs de Θ . On constate alors qu'en fonction de Θ , l'erreur quadratique moyenne passe par un minimum et c'est l'ensemble des paramètres A, B, C, D, E, Θ correspondant à ce minimum qui est choisi comme devant représenter le mieux la courbe de résistivité expérimentale.

Les calculs ont été programmés en langage Algol.

2.3. Plomb

Le plomb est un métal à structure cubique faces centrées. Son nombre atomique est égal à 82.

Comme nous l'avons dit au chapitre III, nous disposions de deux échantillons ayant à peu près la même pureté. Les rapports de résistivité $\rho_{300^{\circ}\text{K}} / \rho_{7,2^{\circ}\text{K}}$ étaient dans les deux cas de 1570 environ.

Remarquons que ce résultat concorde assez bien avec les mesures réalisées par Allain (12) sur le plomb Light and Co. Cela nous amène à conclure que le tréfilage n'a pas eu de conséquences importantes sur la pureté des échantillons.

Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux publiés par Van der Berg (13) et Aleksandrov et D'Yakov (32). L'accord est toujours bon pour la zone de température commune, c'est-à-dire, entre la température de transition ($7,19^{\circ}\text{K}$) et 90°K (voir Fig.21). Au-dessus de cette température, Meaden (11) donne un certain nombre de valeurs qui sont obtenues par interpolation linéaire entre 90°K (dernière valeur fournie par Van den Berg) et 273°K (la valeur donnée par Grüneisen (14)), avec lesquelles nos résultats sont en désaccord.

Nous avons vérifié que cette interpolation linéaire n'était pas correcte. D'ailleurs, des résultats expérimentaux obtenus entre la température de transition et l'ambiante et relevés par M. LACAZE, confirment nos mesures (voir fig.21).

On observe donc, qu'au dessus de 200°K environ, la résistivité du plomb n'est plus linéaire, mais croît plus rapidement. Ce résultat est explicable par la formation de lacunes en nombre croissant avec la température.

Sur la fig.22, nous avons tracé la résistivité

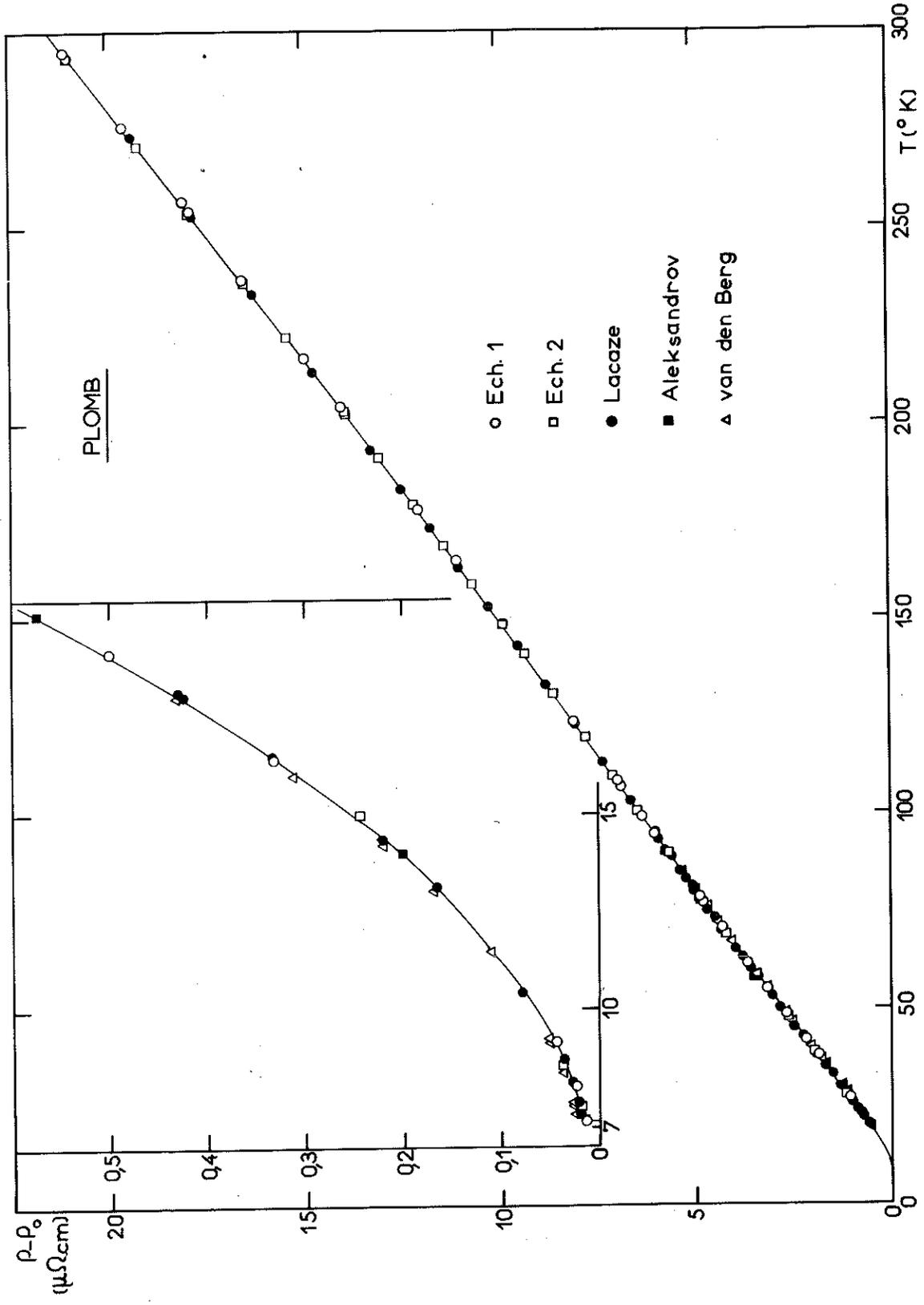
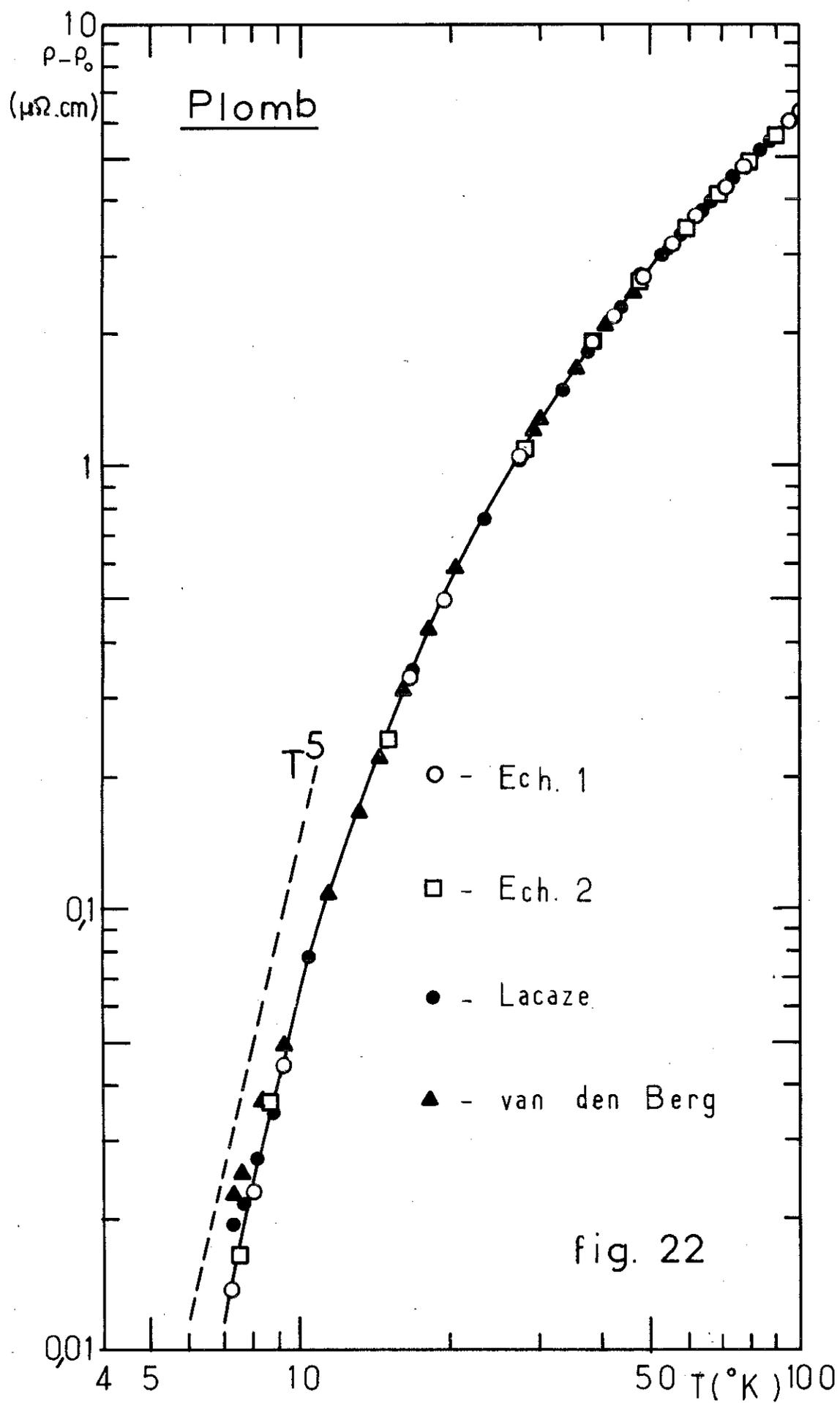


Fig. 21



idéale $\rho_i = \rho - \rho_0$, en prenant pour ρ_0 , résistivité résiduelle, la valeur de $0,56 \text{ n}\Omega.\text{cm}$ déduite du rapport $\rho_{300^\circ\text{K}} / \rho_{1^\circ\text{K}} = 38\ 000$ trouvé par Allain (12) pour le plomb Light and Co. Ce tracé confirme la loi en T^5 , à basse température (13, 32).

Nous avons essayé de reproduire la courbe $\rho(T)$ avec une loi du type :

$$\rho = A + BT^2 + D \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 J_5 \left(\frac{\Theta}{T} \right)$$

où le deuxième terme correspond à l'augmentation de résistivité due à la formation de lacunes dans la matrice, comme nous l'avons mentionné ci-dessus.

Auparavant, nous avons essayé une loi qui ne contenait pas ce terme en T^2 . Le résultat obtenu montre bien que cette équation ne traduit pas le comportement de la résistivité à haute température (voir fig. 23).

On a obtenu comme paramètres :

$$\begin{aligned} A &= 0,006403 \mu\Omega.\text{cm} \\ B &= 0,2649 \cdot 10^{-4} \mu\Omega.\text{cm}^\circ\text{K}^{-2} \\ D &= 21,95 \mu\Omega.\text{cm} \\ \Theta &= 86^\circ\text{K} \end{aligned}$$

Remarquons que la valeur de A ainsi calculée ne correspond pas à la résistivité résiduelle de l'échantillon. En effet, la valeur de la résistivité résiduelle est inférieure à l'erreur quadratique et, un programme qui utilise un calcul par une méthode de moindres carrés ne peut pas déterminer correctement ρ_0 si celui-ci est trop faible. Ainsi, par exemple, si, au lieu de $\Theta = 86^\circ\text{K}$, nous prenons $\Theta = 85^\circ\text{K}$, nous trouvons déjà une valeur négative pour le paramètre A , tandis que l'erreur quadratique moyenne varie peu.

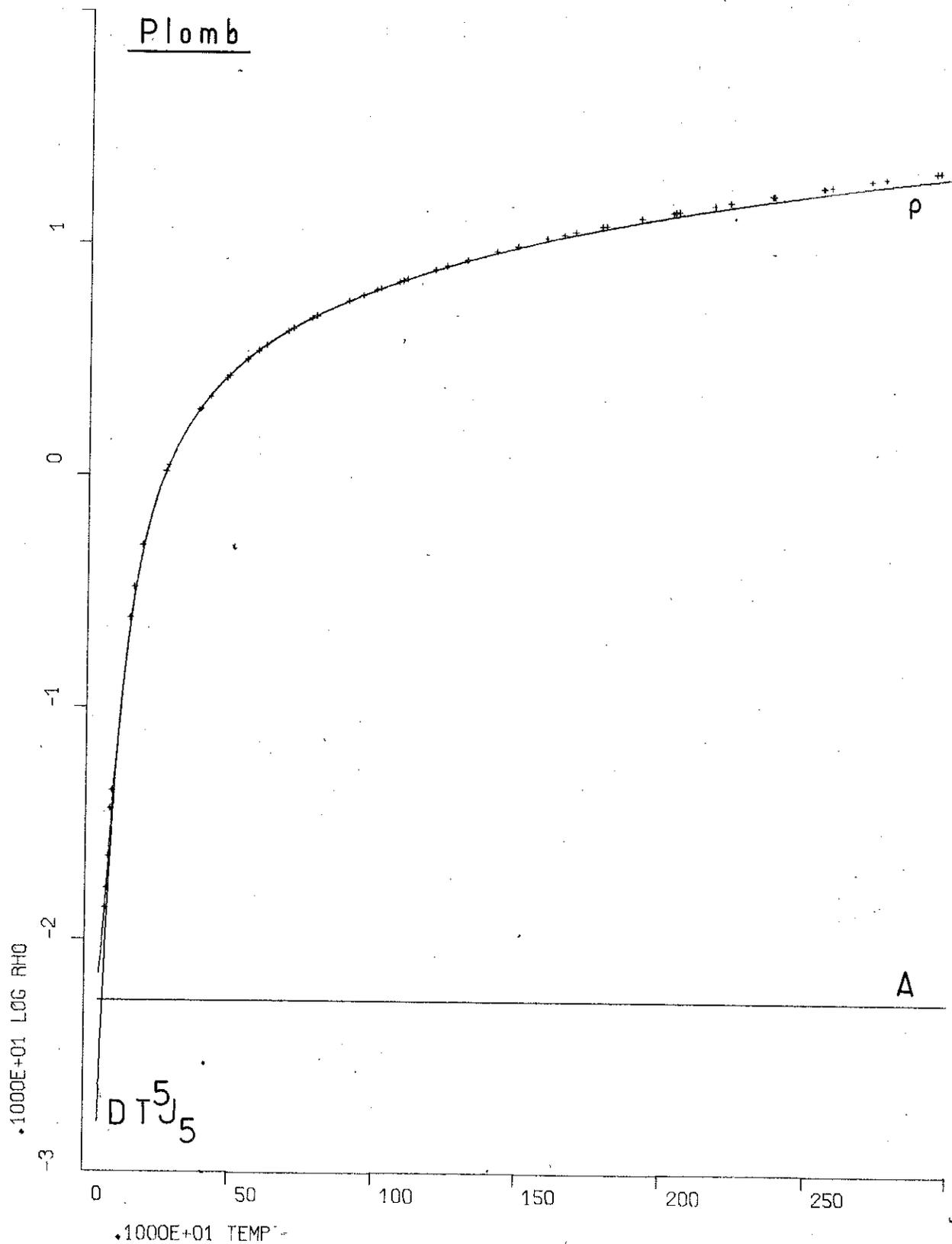


fig. 23

La courbe tracée avec ces paramètres donne une assez bonne représentation des résultats expérimentaux (fig.24).

Sur la fig. 25, nous avons tracé, en échelle logarithmique, l'évolution des différents termes contribuant à la résistivité totale.

La valeur de Θ est proche de la valeur de Θ_D obtenue par mesures de chaleur spécifique (107°K à 0°K et 88°K entre $\Theta_D/2$ et Θ_D (11)).

A haute température, on pourra utiliser la formule simplifiée

$$\rho_i \approx 5,488 \left(\frac{T}{\Theta} \right) + 0,196 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2 = 0,0638T + 0,265 \cdot 10^{-4} T^2$$

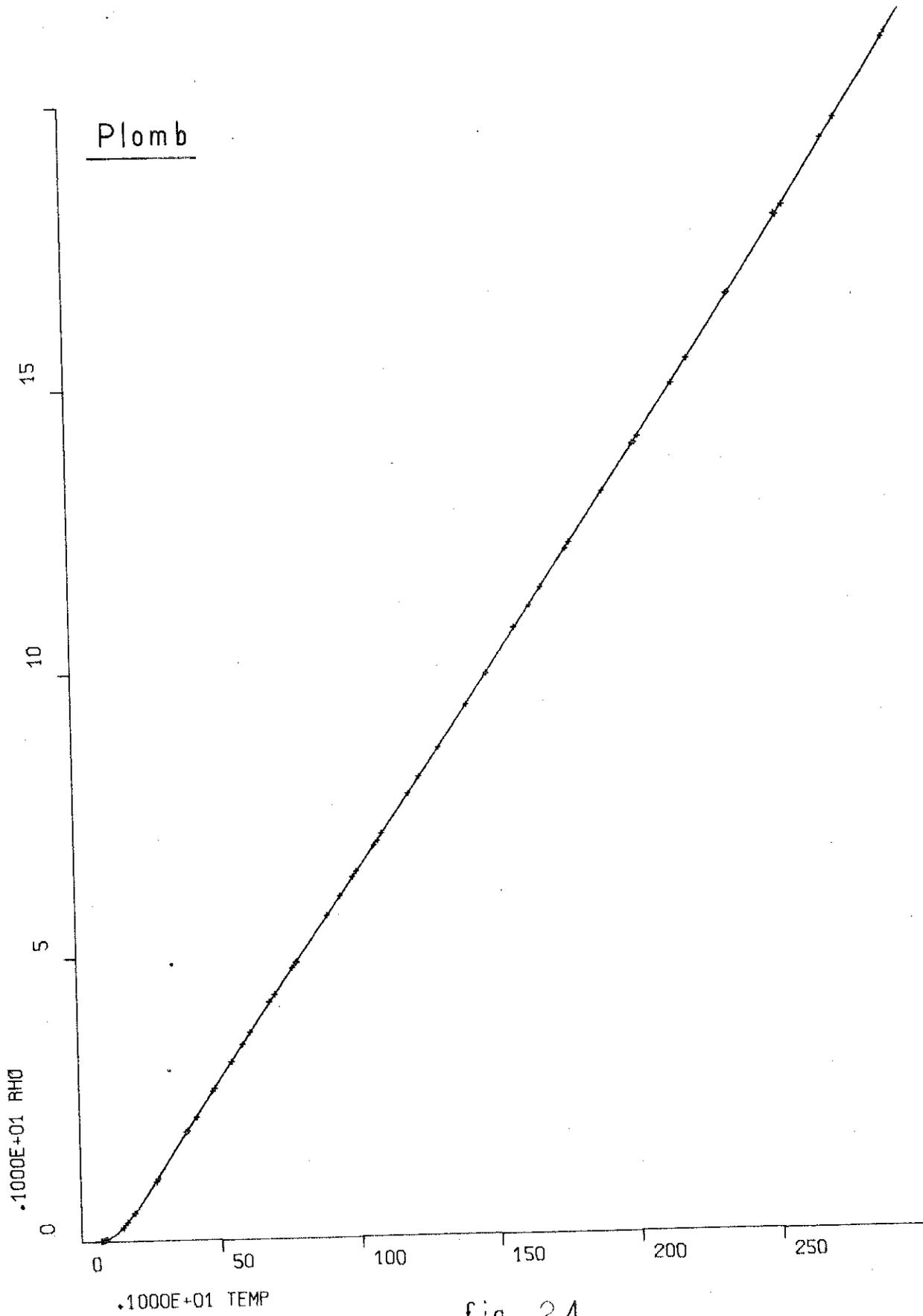


fig. 24

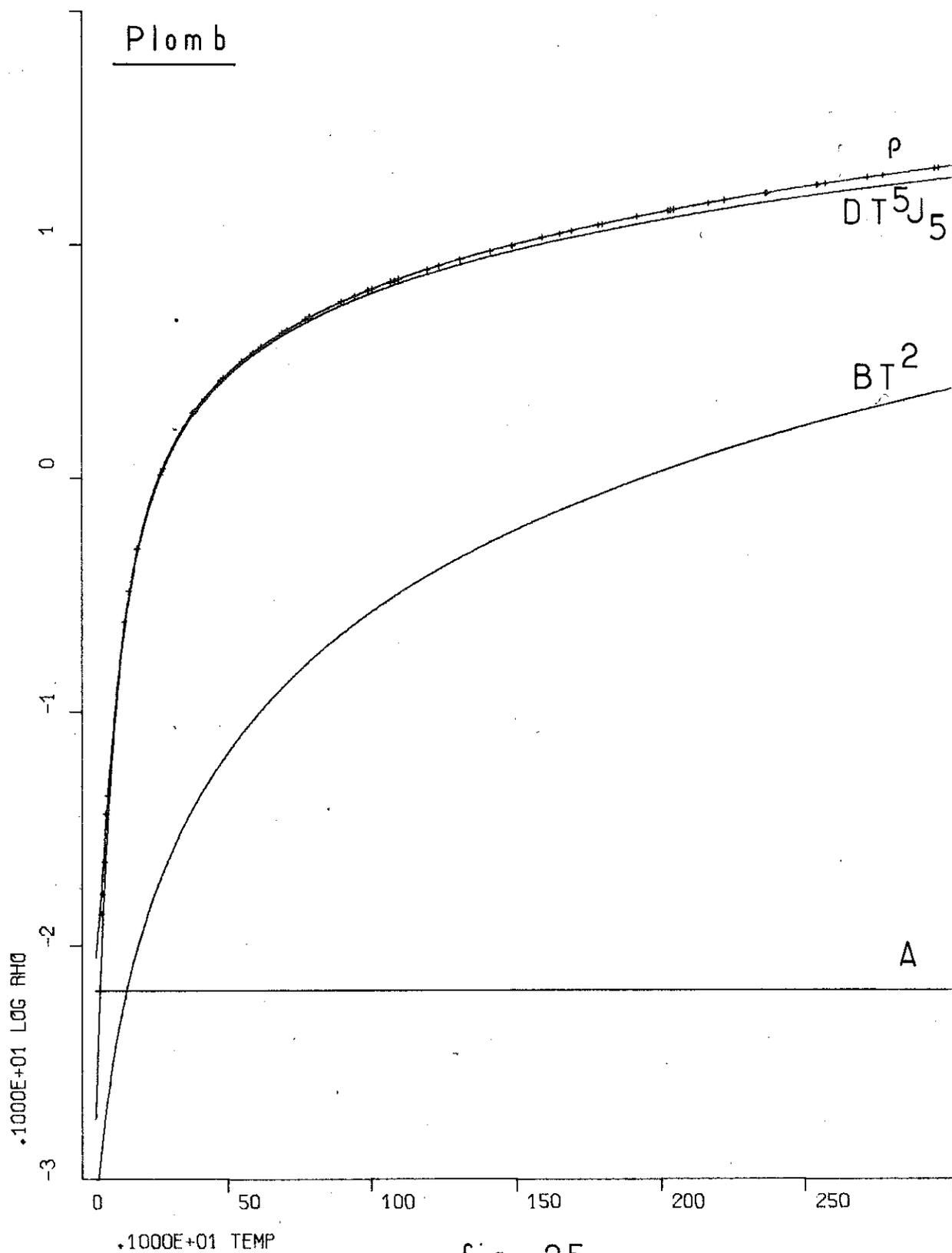


fig. 25

2.4. Argent

L'argent a une structure à faces centrées et le nombre atomique 47. La couche électronique 5s est la seule non complètement remplie. On peut donc s'attendre à une bonne vérification de la loi de résistivité.

Nous avons commencé par comparer nos résultats avec ceux publiés par White et Woods (16). L'accord est bon pour toute la gamme de températures (fig. 26).

Sur la fig. 27 nous portons, en échelle logarithmique, $\rho - \rho_0$, où ρ_0 est égal au palier présenté par la courbe $\rho(T)$ aux basses températures.

Nous constatons que la variation de résistivité est en T^3 , tandis que White et Woods indiquent $T^{4,7}$. D'autre part, d'après la théorie de Bloch, on devrait s'attendre à une variation en T^5 .

Nous pensons que ces différences sont dues à des différences de pureté et de taux d'écroutissage des échantillons. En effet, les rapports de résistivité $\rho_{300^\circ\text{K}}/\rho_{4^\circ\text{K}}$ que nous avons trouvés, étaient de 84,5 et 157, respectivement pour le premier et le second échantillon, inférieurs à ceux indiqués par White et Woods (260, 1000 et 2000), bien que les échantillons aient le même degré nominal de pureté.

Il semble donc que, dans le cas de l'argent, des écarts à la loi de Matthiessen apparaissent rapidement quand le nombre de défauts augmente.

Nous avons cependant essayé une loi du type :

$$\rho = A + BT^2 + D\left(\frac{T}{T_0}\right)^5 J_s \left(\frac{T}{T_0}\right)$$

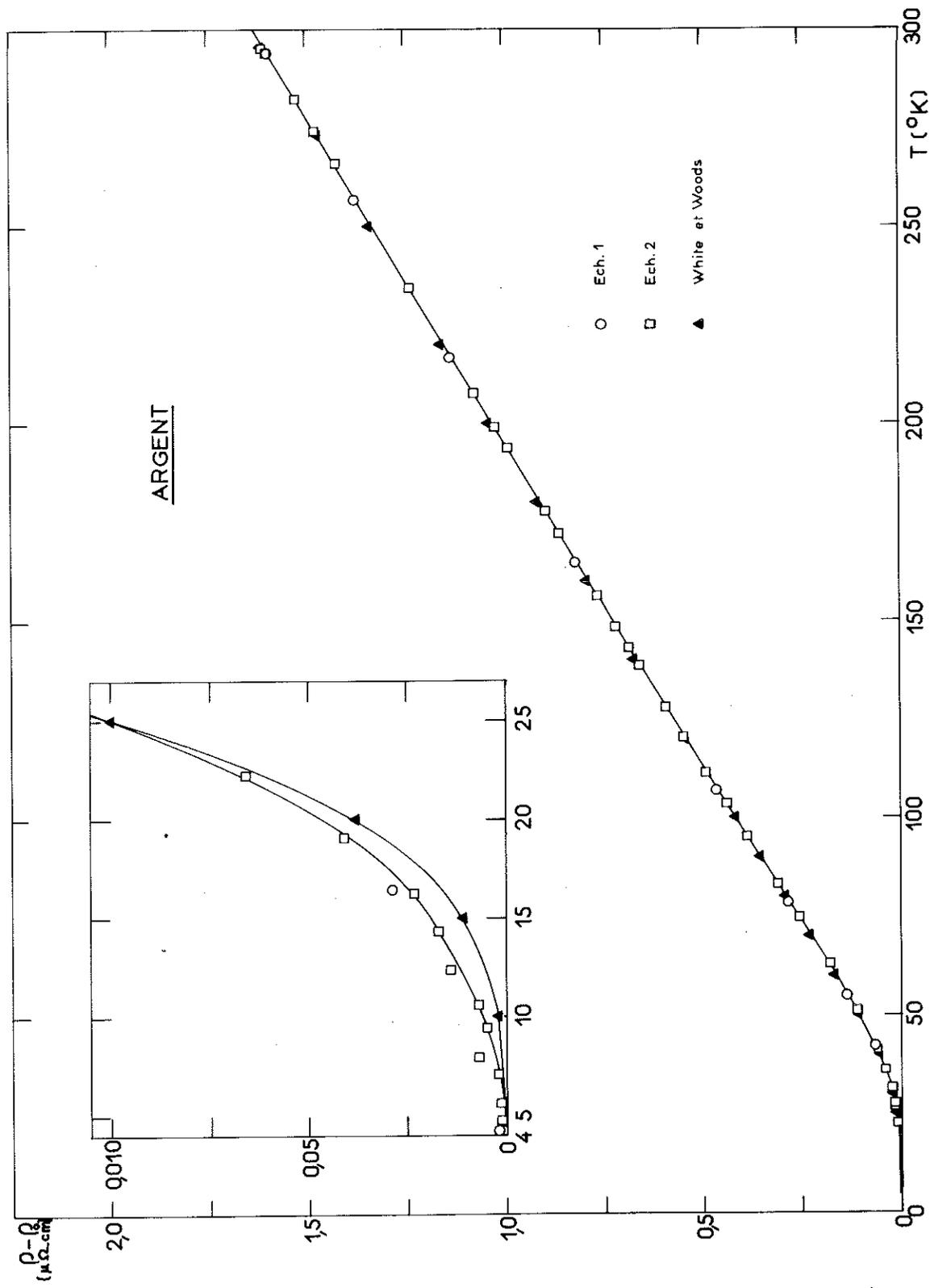
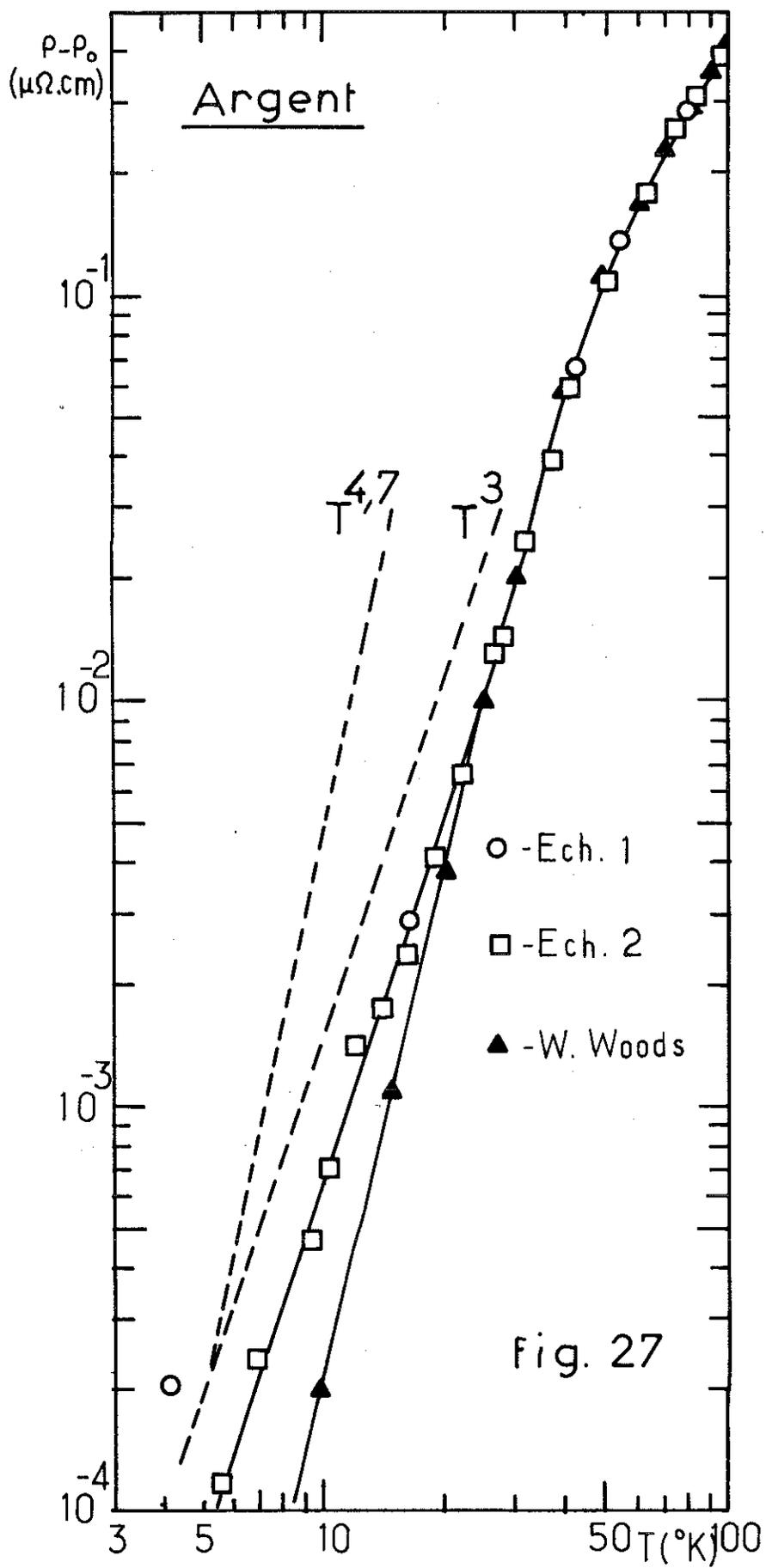


fig. 26



Le terme en T^2 est ici introduit pour tenir compte de la rapide décroissance de Θ , constatée dans les métaux nobles (29).

Nous avons obtenu les paramètres suivants :

$$A = 0,01104 \mu\Omega \cdot \text{cm}$$

$$B = 9,693 \cdot 10^{-7} \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-2}$$

$$D = 4,775 \mu\Omega \cdot \text{cm}$$

$$\Theta = 225^\circ\text{K}$$

La valeur de Θ_D obtenue par des mesures de chaleur spécifique est de 226°K à 0°K et 220°K entre $\Theta_D/2$ et Θ_D (11).

En coordonnées ordinaires, la courbe calculée avec ces paramètres représente assez bien les résultats expérimentaux (fig. 28). Sur la fig. 29, nous avons fait le tracé de la même courbe en coordonnées logarithmiques, de façon à mettre en évidence la contribution des différents termes à la résistivité totale. On constate alors des écarts dans la zone des basses températures, mais ils restent de l'ordre de l'erreur quadratique moyenne.

A haute température (pour des valeurs de T supérieures à Θ) nous trouvons :

$$\begin{aligned} \rho_1 &= 1,194 \left(\frac{T}{\Theta} \right) + 0,0491 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2 \\ &= 0,005305 T + 9,70 \cdot 10^{-7} T^2 \end{aligned}$$

Remarquons que le terme en T^2 ne représente que 3,7 % de la résistivité totale à 200°K et 5,4 % à 300°K , raison pour laquelle on pourra souvent prendre la loi linéaire en T jusqu'à ces températures.

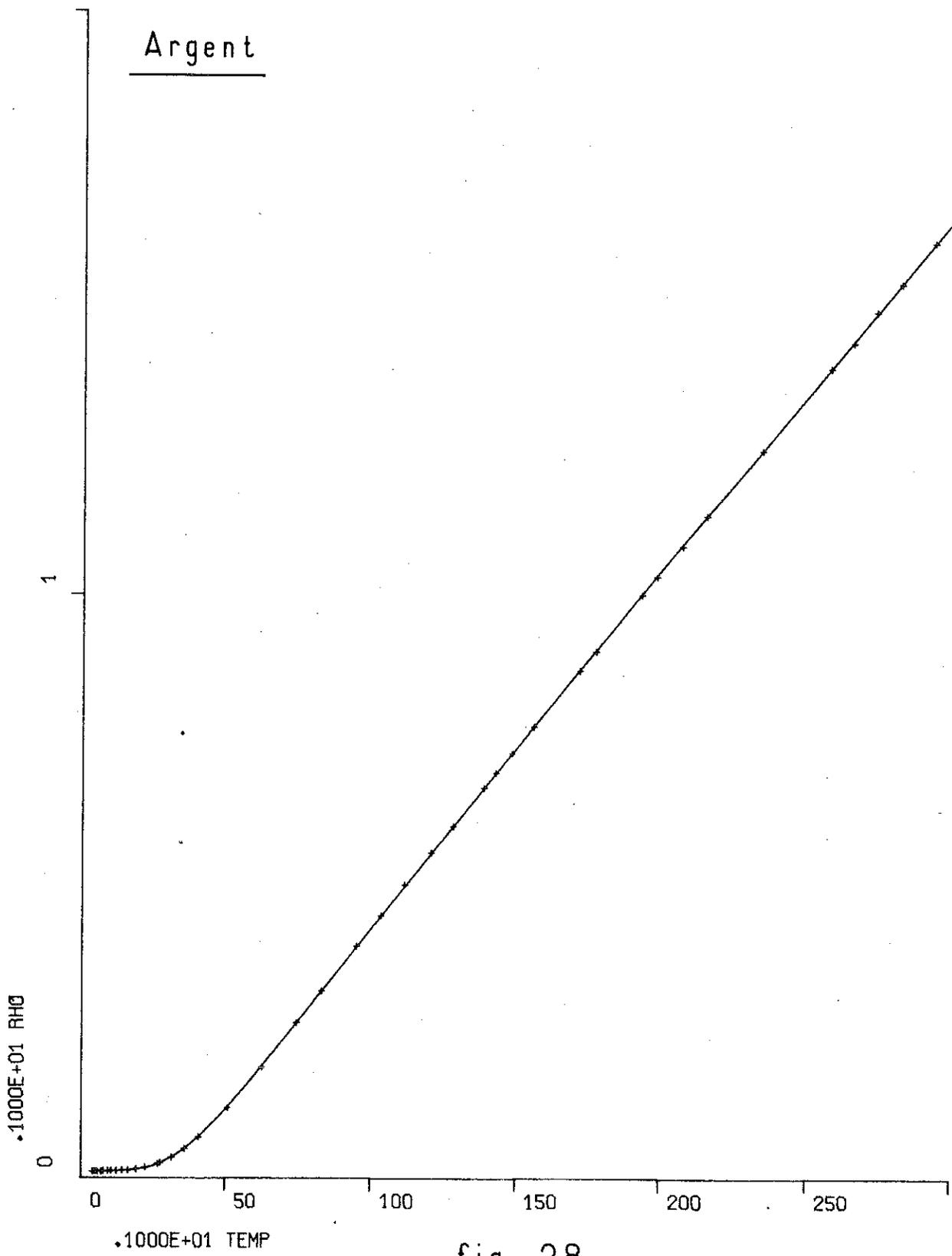


fig. 28

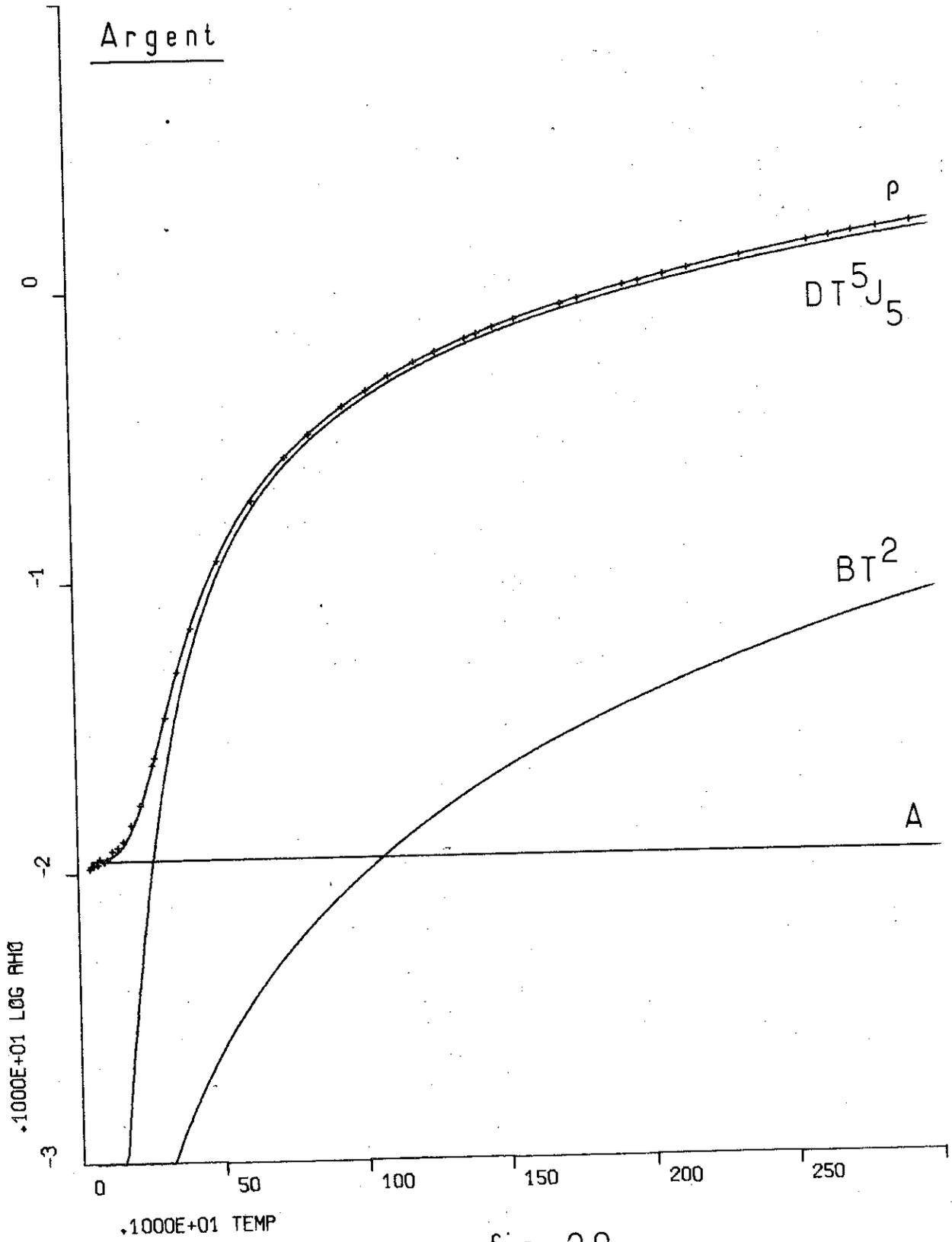
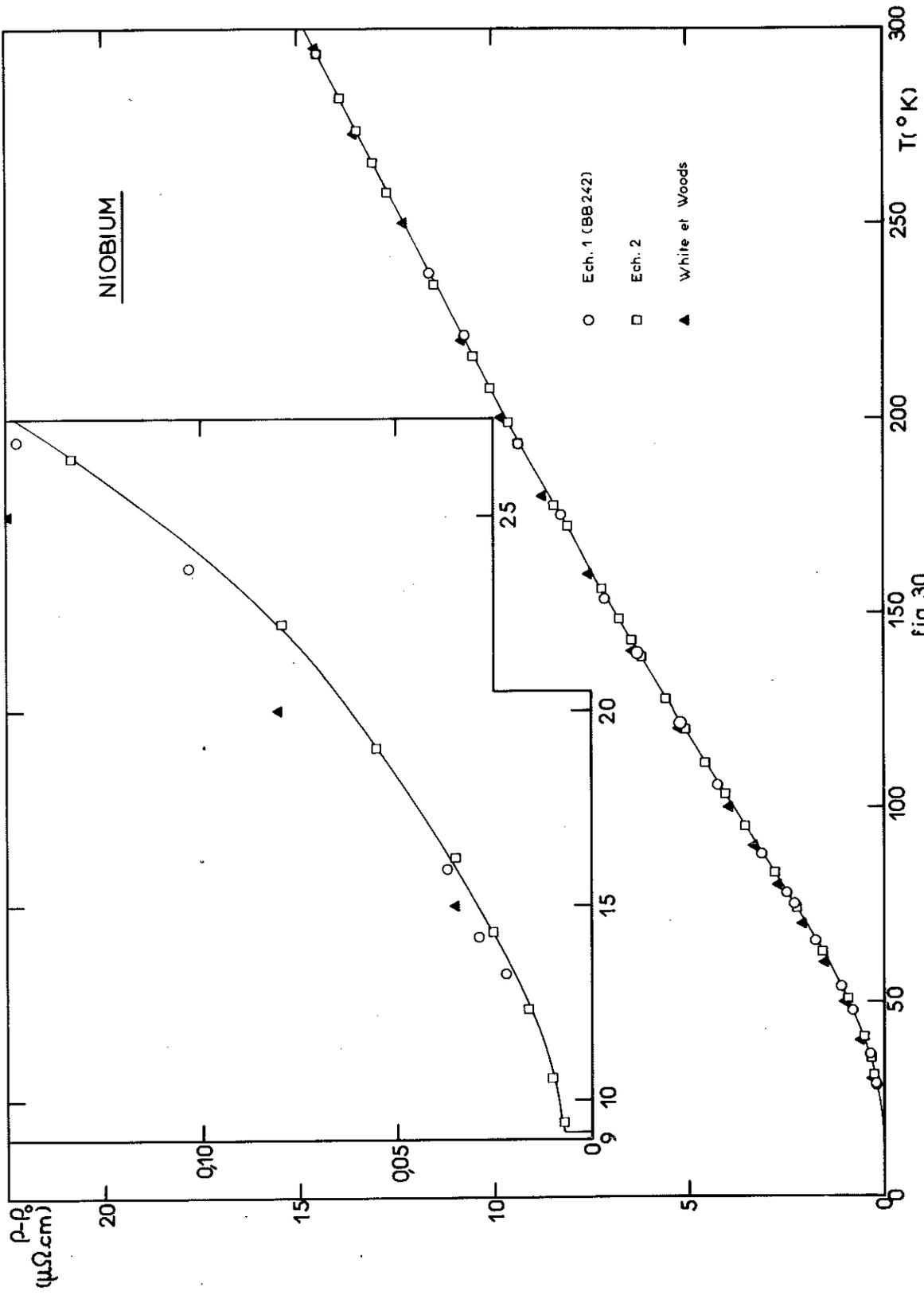
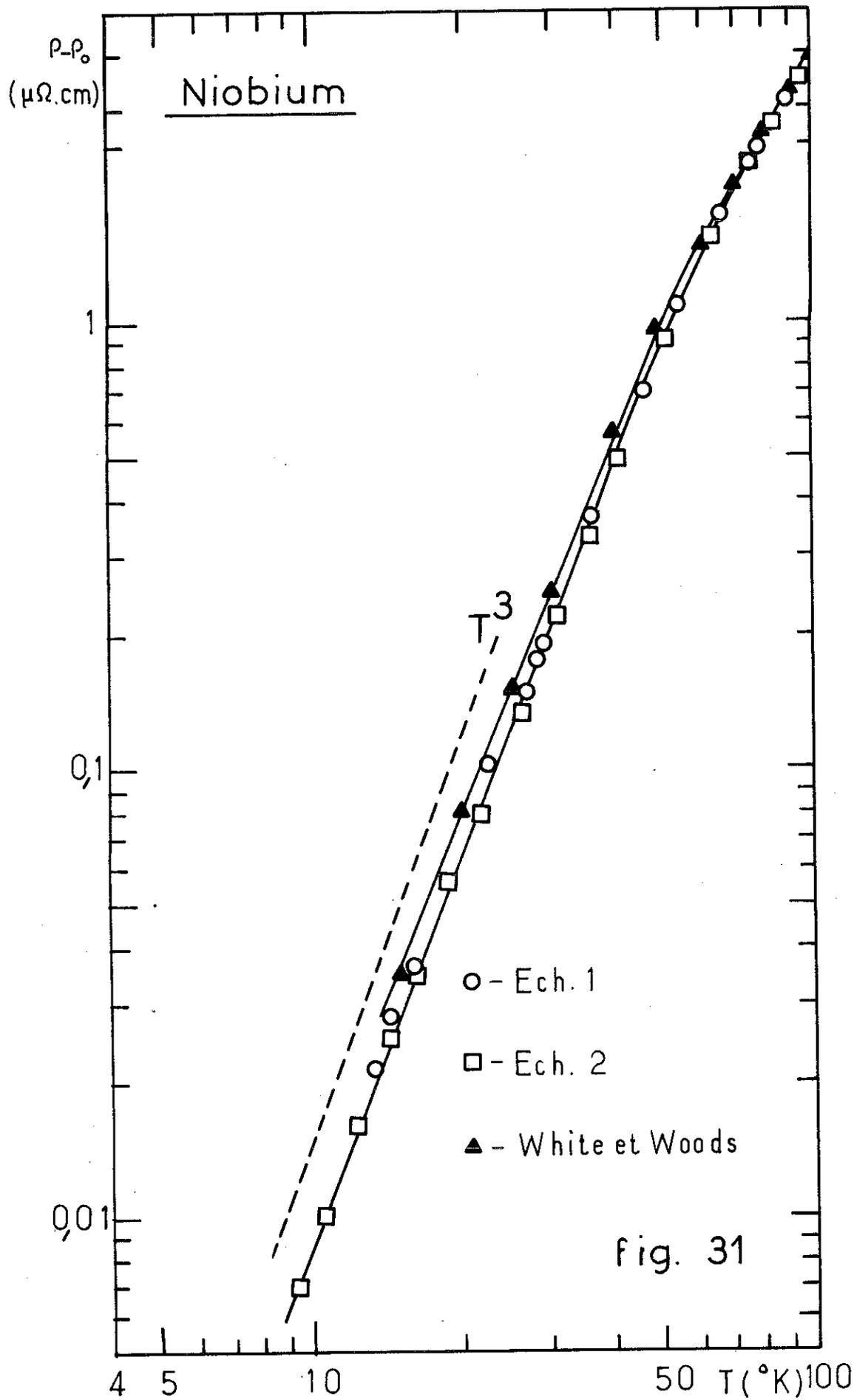


fig. 29





où le terme en T^2 est introduit pour tenir compte de l'interaction électron-électron qui peut être importante, si on a affaire à des échantillons de haute pureté. Il arrive pourtant, à des valeurs extrêmement faibles.

Dans le cas de nos échantillons, cette contribution est tout à fait négligeable. Cependant, nous avons été obligés d'introduire un terme en T^2 , mais pour tenir compte du changement de la densité d'états de la bande d (que, par contre, Webb a négligé). Ce terme, négatif, n'est important qu'à température élevée, mais il s'oppose à celui, positif, provenant de l'interaction électron-électron ; nous pensons que c'est la raison pour laquelle Webb obtient un coefficient B positif, mais très faible.

Dans le tableau ci-dessous, nous donnons les valeurs des paramètres A, B, C, D, et Θ dans les trois cas et leur importance relative à température ambiante.

L'échantillon 1 est le niobium écroui désigné auparavant par BB 242.

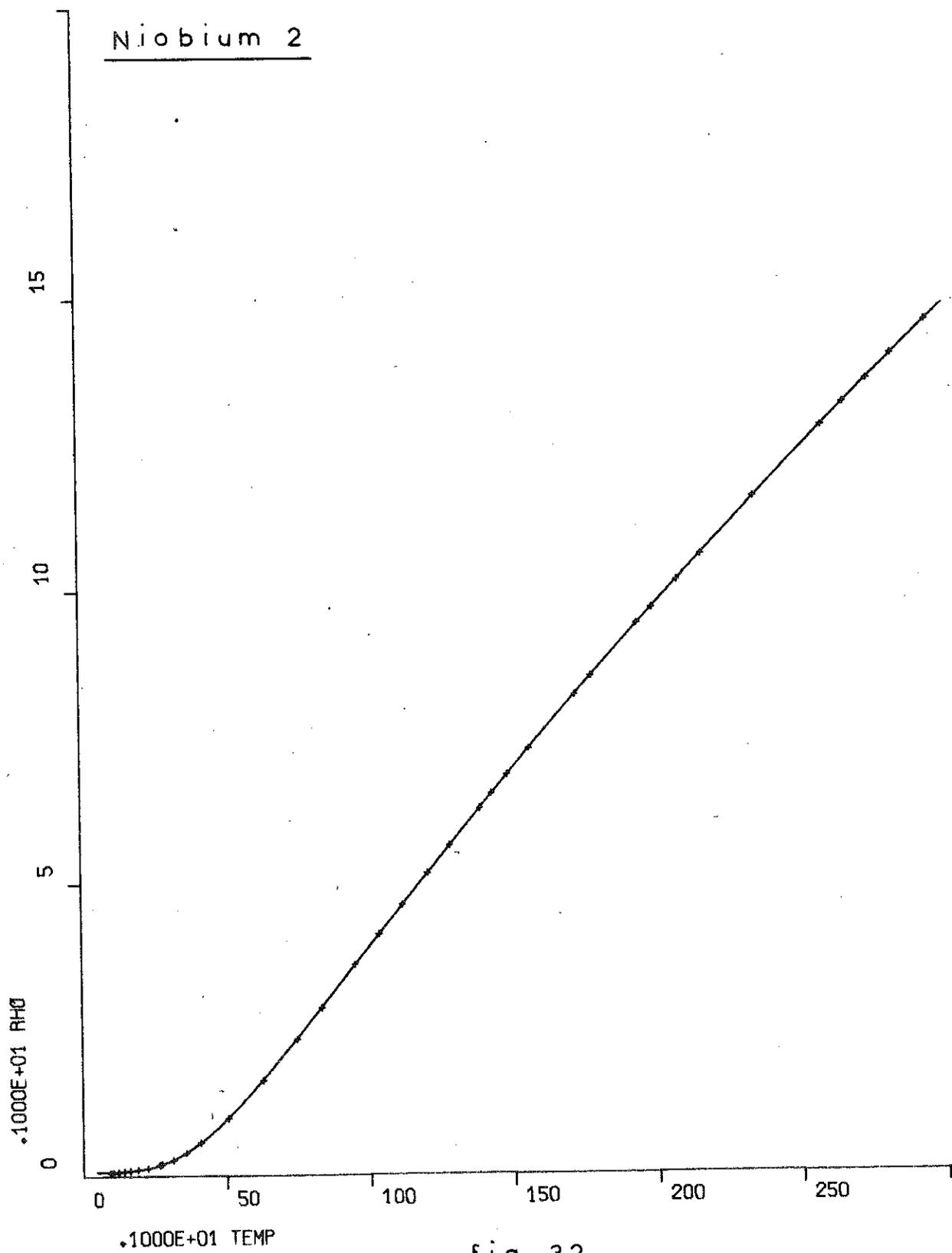
L'échantillon 2 est le niobium recuit que nous avons décrit précédemment.

La troisième colonne indique les valeurs obtenues par Webb (33) sur des échantillons de haute pureté.

	Echantillon 1	Echantillon 2	Webb
A ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	0,151	0,062	$7,221 \times 10^{-4}$
B ($\mu\Omega \cdot \text{cm}^\circ\text{K}^{-2}$)	$-1,805 \times 10^{-5}$	$-1,751 \times 10^{-5}$	--
C ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	23,788	20,737	12,268
D ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	15,938	26,795	30,774
Ⓜ (°K)	290	287	270
$\frac{A}{\rho_{300^\circ\text{K}}} (\%)$	1,04	0,43	0,005
$\frac{BT^2}{\rho_{300^\circ\text{K}}} (\%)$	11,20	10,87	--
$\frac{C \left(\frac{300}{\Theta}\right)^3 J_3}{\rho_{300^\circ\text{K}}} (\%)$	81,50	74,13	45,26
$\frac{D \left(\frac{300}{\Theta}\right)^5 J_5}{300^\circ\text{K}} (\%)$	26,01	50,74	53,91
RRR	96	234	16500

La fig. 32 représente la résistivité de l'échantillon .
 Sur les fig. 33,34 et 35 nous donnons, en échelle logarithmique
 l'évolution de la résistivité de nos deux échantillons et le
 résultat obtenu par Webb, mettant en évidence les différents
 termes ; les courbes sont calculées à partir des paramètres
 indiqués dans le tableau.

On remarque, à partir de ces résultats que l'import-
 tance relative du terme en T^3 croît (au détriment du terme
 en T^5) quand la pureté diminue. Nous verrons plus loin que le



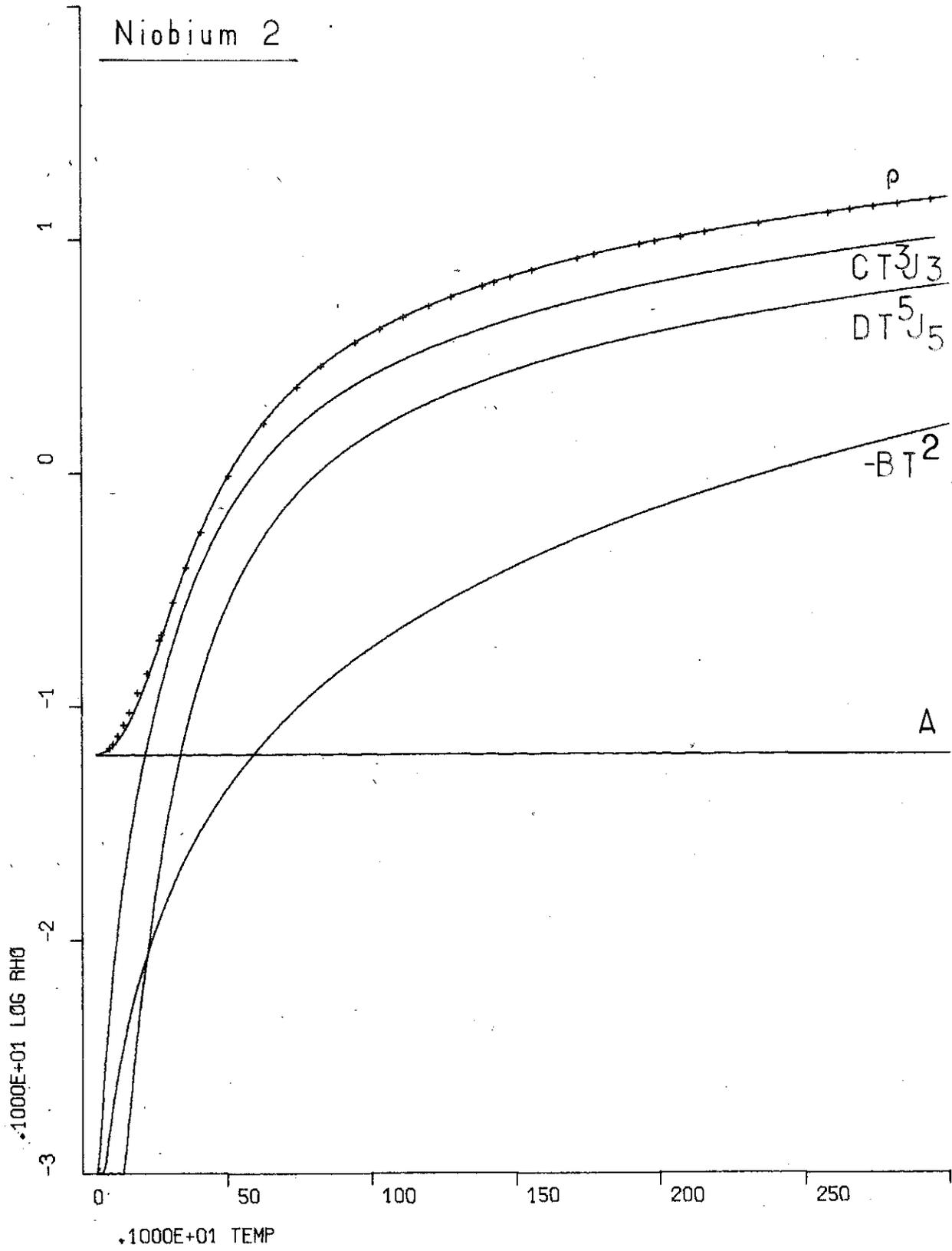


fig. 33

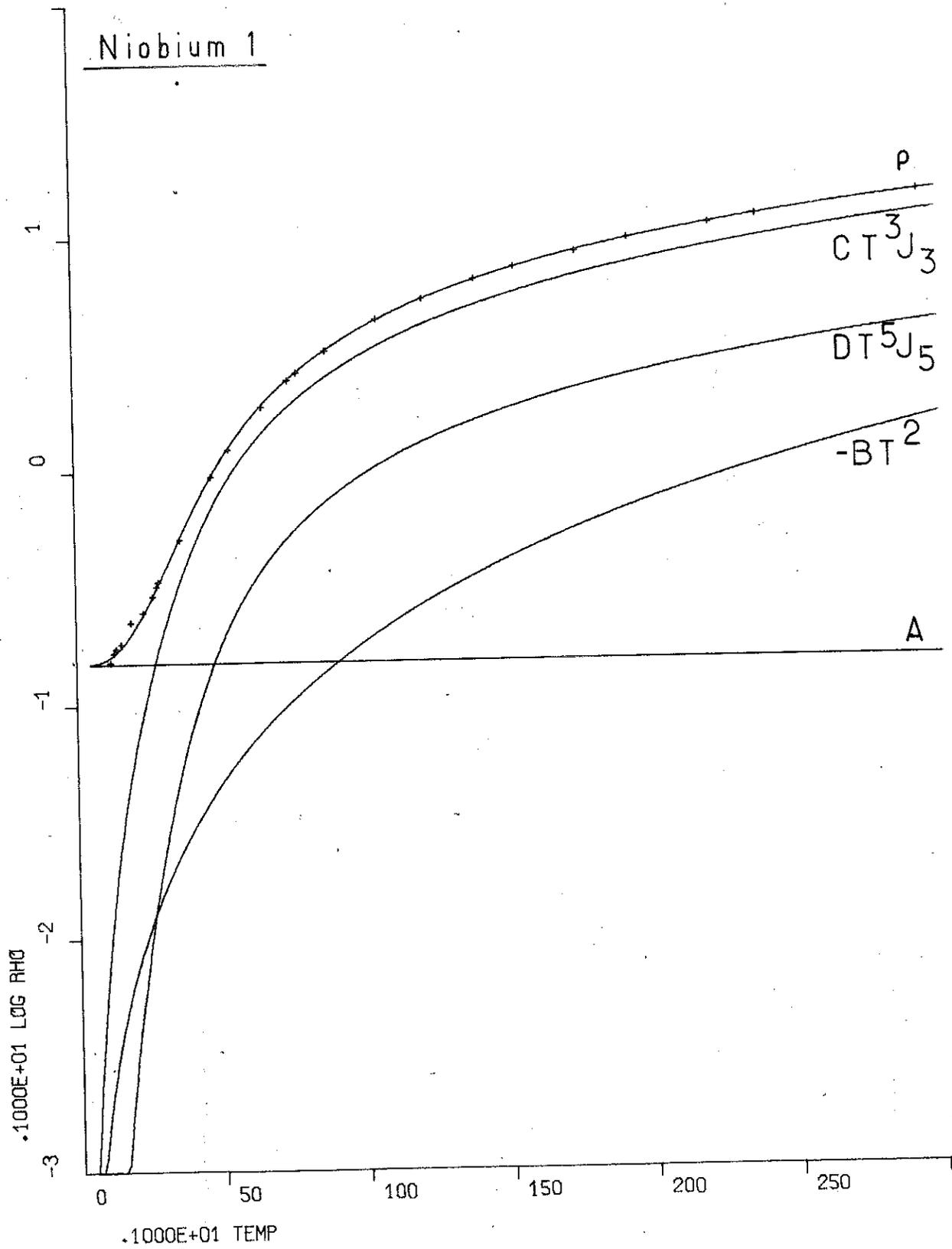


fig. 34

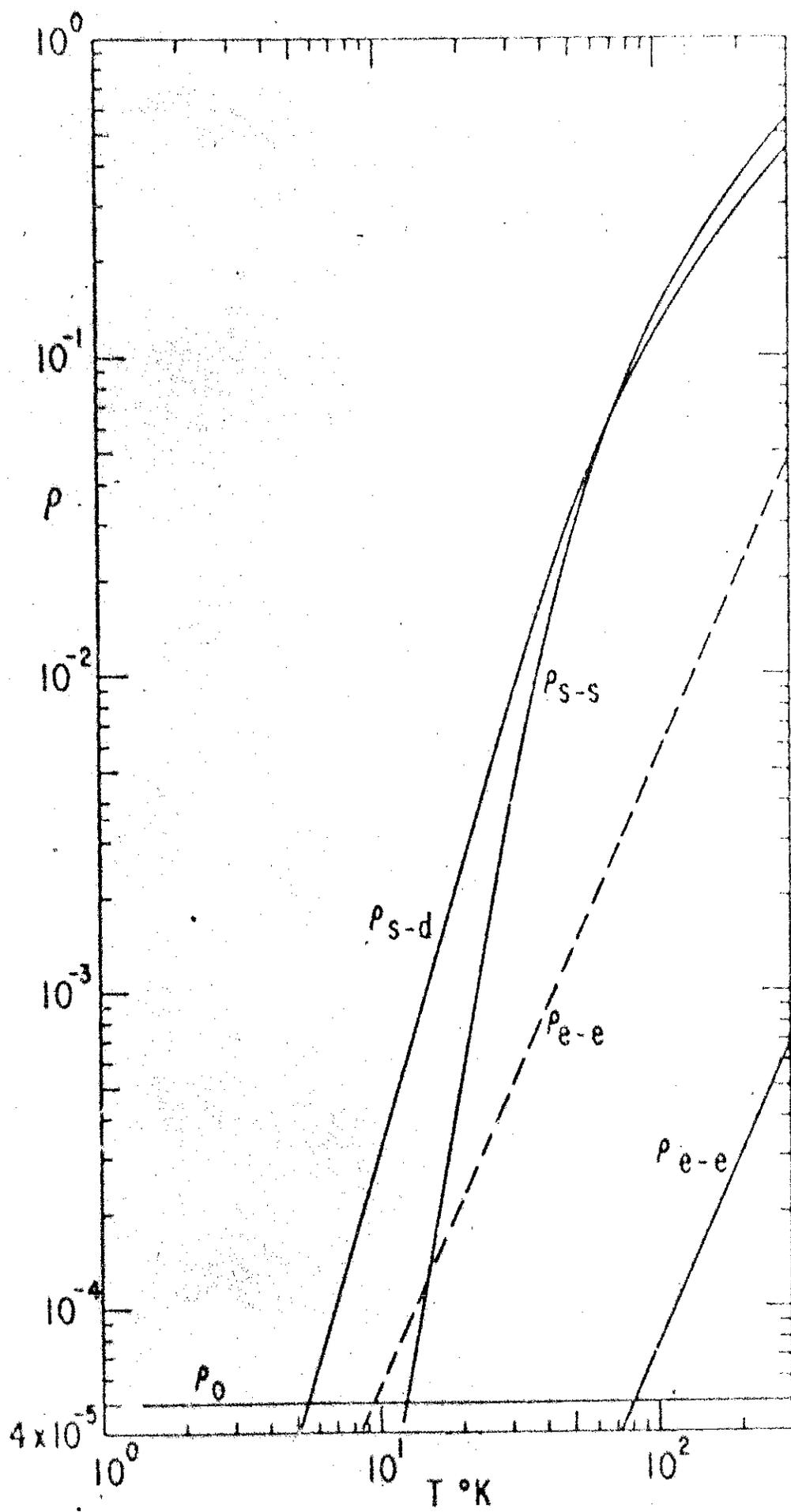


Fig. 35

terme en T^5 devient quasi nul dans les alliages Nb-Hf.

2.6. Alliages Niobium-Hafnium

Nous nous sommes surtout intéressés à l'analyse numérique des résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons recuits. Ces résultats étaient, en effet, plus complets et présentaient une dispersion expérimentale plus faible que les mesures effectuées sur les échantillons écrouis. Une analyse postérieure des résultats de la série des échantillons écrouis a d'ailleurs confirmé l'analyse précédente.

Le hafnium est un élément de transition de nombre atomique 72 et structure hexagonale compacte, ayant une couche 5d avec 2 électrons et une couche 6s avec 2 électrons. Nous avons donc des alliages de deux métaux de transition.

La théorie exposée au début de ce chapitre n'est évidemment pas applicable de façon rigoureuse à ces alliages. Nous avons admis, pourtant, que la présence de deux métaux de transition aurait comme effet une augmentation importante du terme dû aux transitions de bande, c'est-à-dire, le terme en $T^3 J_3 \left(\frac{\Theta}{T} \right)$.

Les résultats obtenus pour les échantillons de niobium pur, ainsi que la simple analyse de la courbe de résistivité résiduelle (qui ne suit pas la loi de Nordheim) (fig.13) confirmaient cette hypothèse.

Toutefois, nous avons commencé par essayer d'obtenir la représentation de la courbe de résistivité avec le terme d'interaction électron-phonon en T^5 , c'est-à-dire en essayant une loi du type :

$$\rho = A + BT^2 + C \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 J_3 \left(\frac{\Theta}{T} \right) + D \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 J_5 \left(\frac{\Theta}{T} \right)$$

Le calcul des meilleures valeurs des coefficients A, B, C, D et Θ a, pourtant, montré que la formule ne convenait pas. Nous avons obtenu pour le coefficient D des valeurs très faibles, qui ne variaient pas régulièrement. De plus, l'erreur quadratique ne présentait pas de minimum, mais des oscillations.

Nous étions donc amenés à essayer plutôt une loi du type

$$\rho = A + B T^2 + C \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 J_3 \left(\frac{\Theta}{T} \right)$$

Nous avons alors obtenu un accord correct avec les points expérimentaux. Dans les fig. 36 à 39 ces courbes théoriques ont été tracées.

Les figures suivantes (40 à 42) représentent les mêmes courbes mais où sont portés, à titre de comparaison les points expérimentaux obtenus avec les échantillons écrouis.

Nous avons déjà noté que les écarts entre ces deux séries de résultats sont suffisamment faibles pour permettre de conclure qu'aucune différence sensible n'apparaît entre un échantillon recuit et l'échantillon écroui correspondant. Cette conclusion a été confirmée par le calcul des paramètres A, B, C et Θ à partir des points expérimentaux obtenus sur la série des échantillons écrouis.

Sur les fig. 43 à 46, nous donnons l'évolution des paramètres A, B, C et Θ en fonction de la concentration.

La croissance très rapide de la résistivité résiduelle et donc du paramètre A, implique une décroissance de l'importance relative des autres paramètres et, pour les derniers échantillons, la marge d'erreur avec laquelle ils sont calculés est très augmentée. Ainsi, par exemple, pour l'échantillon

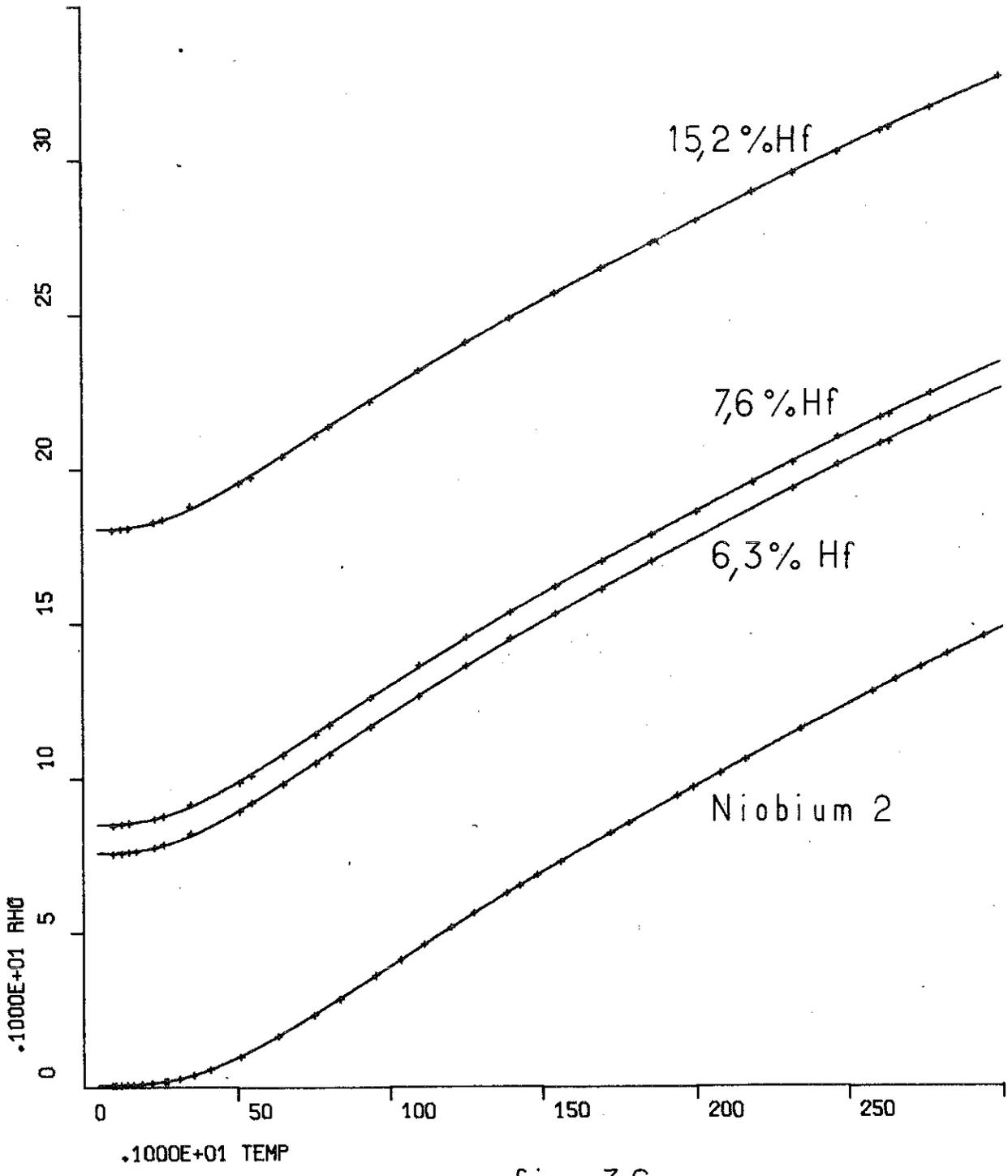


fig. 36

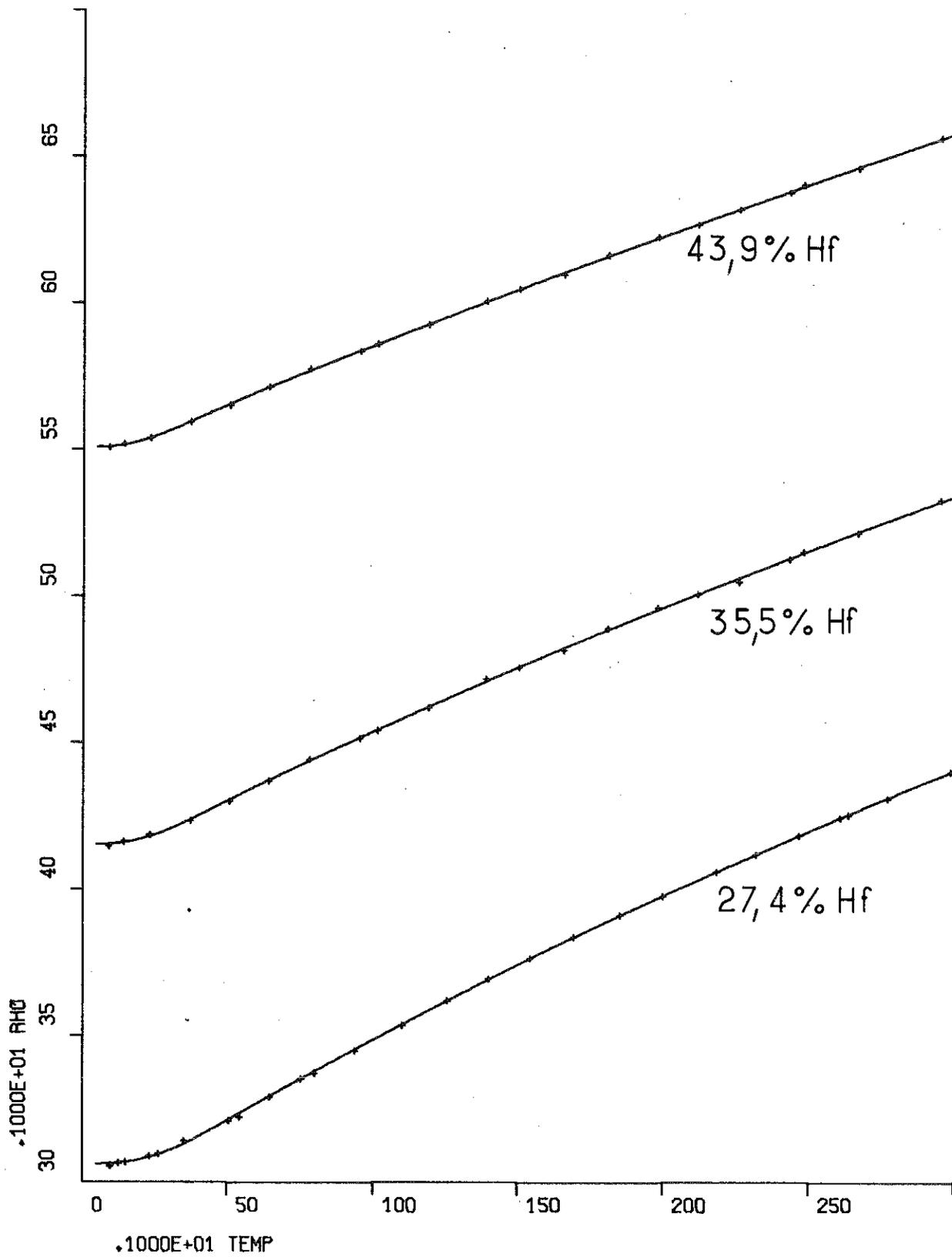


fig. 37

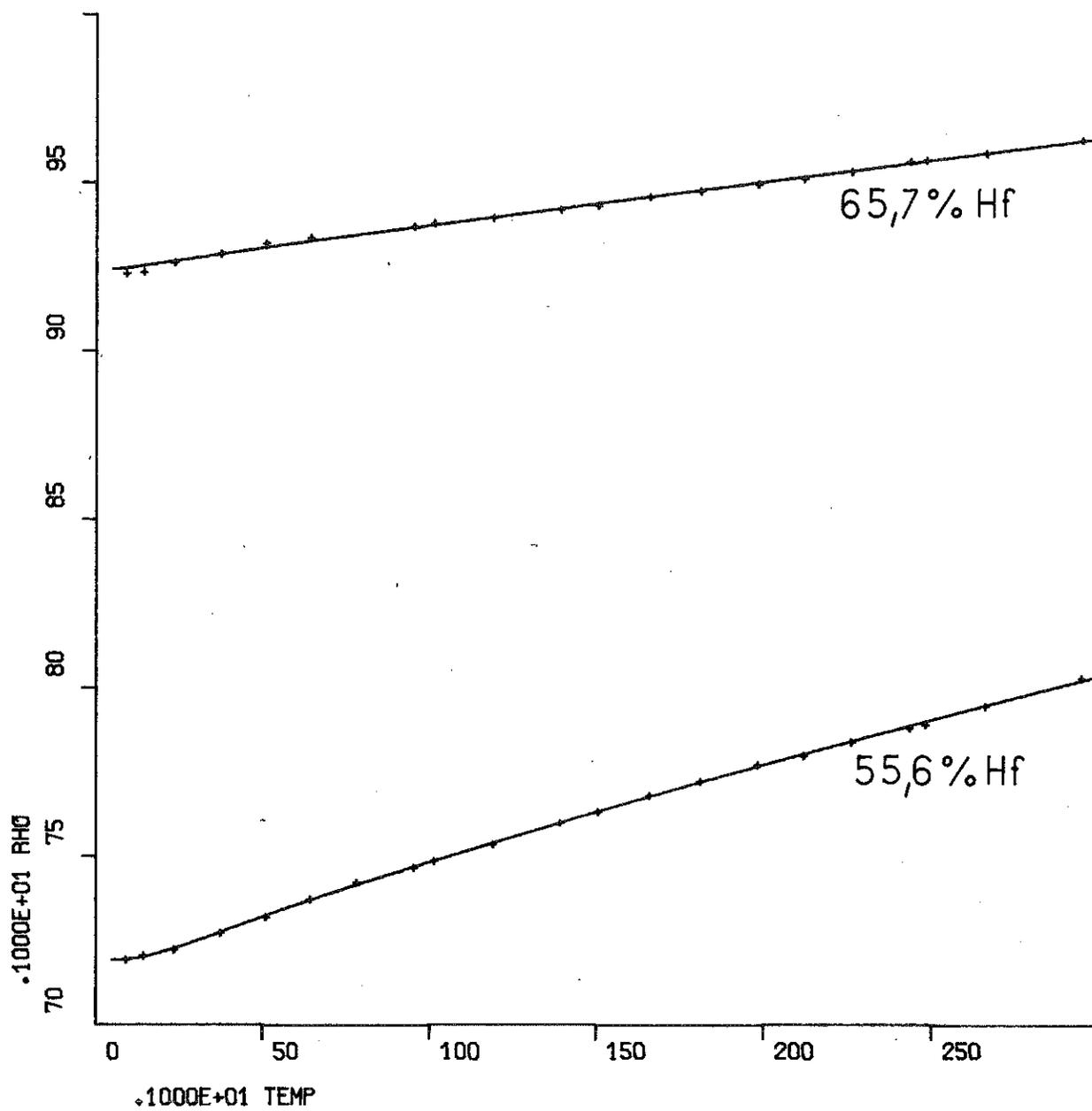


fig. 38

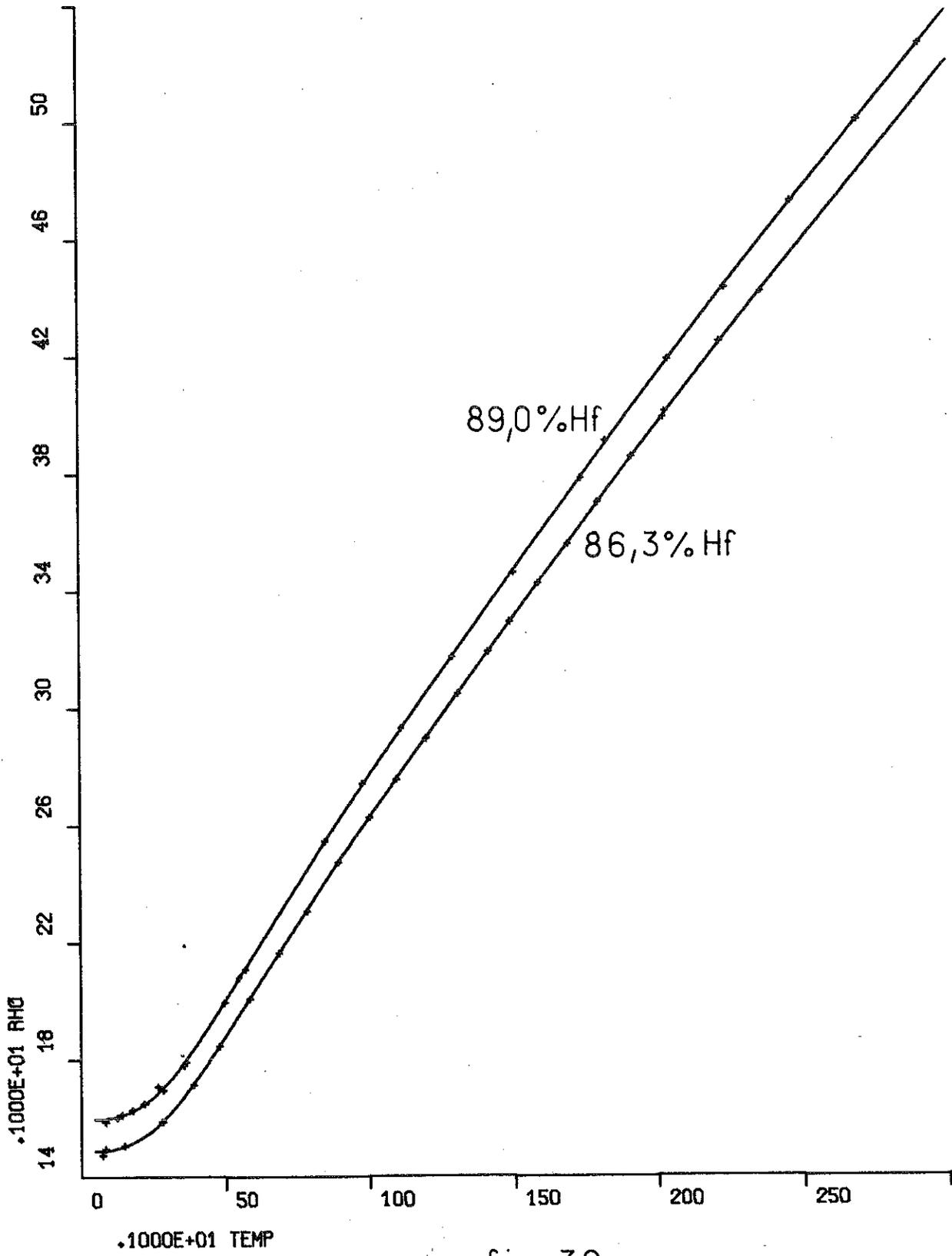


fig. 39

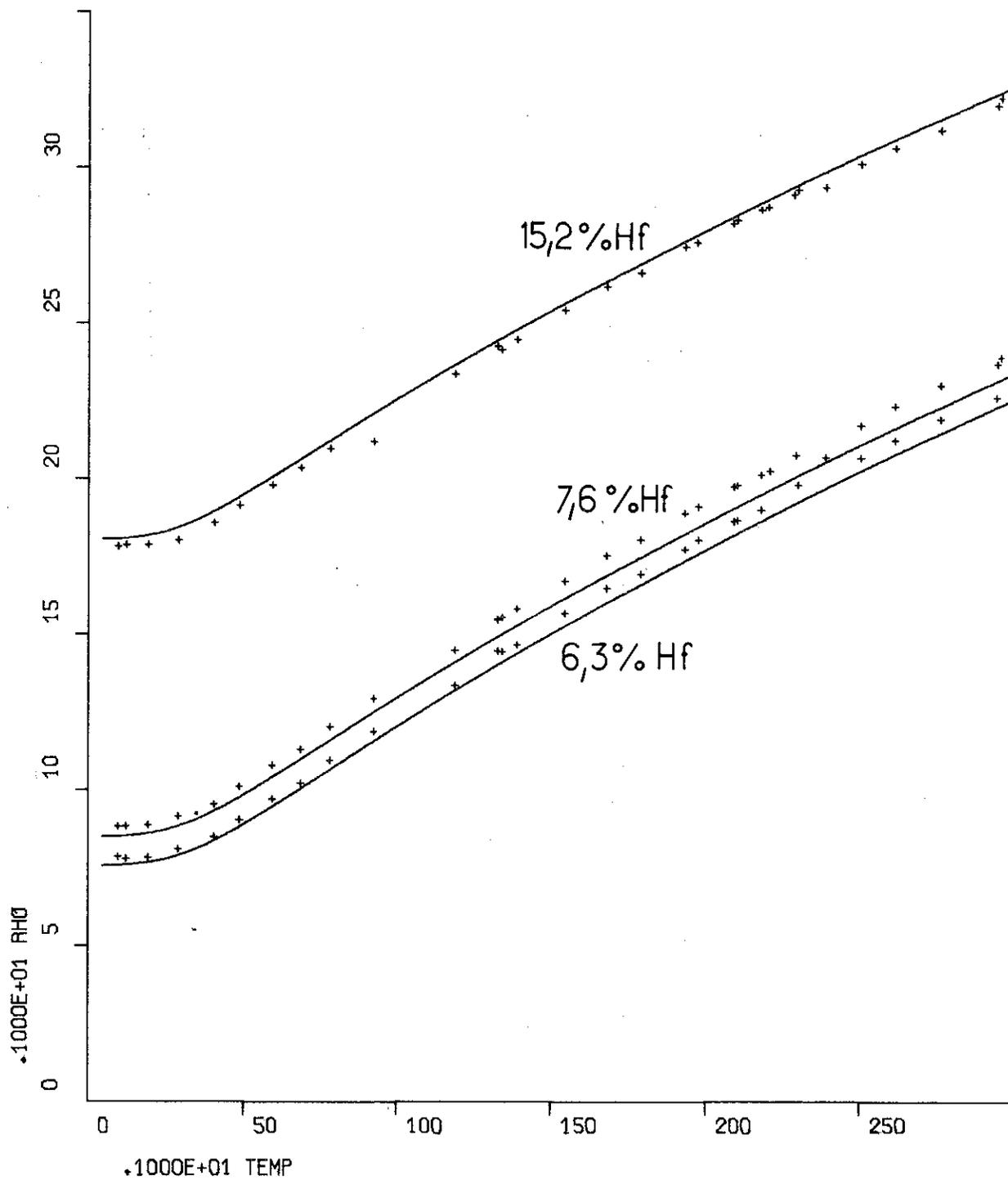


fig. 40

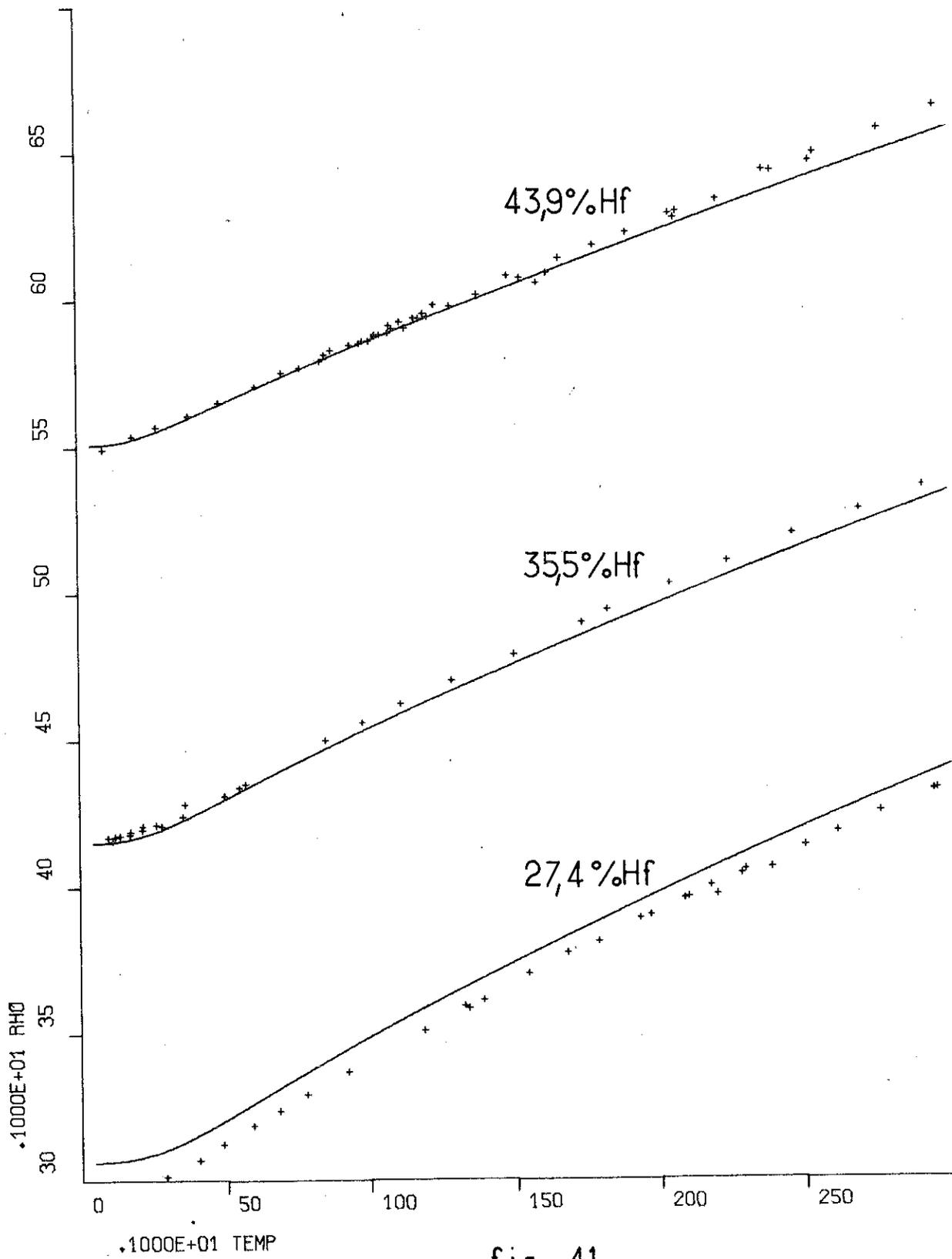


fig. 41

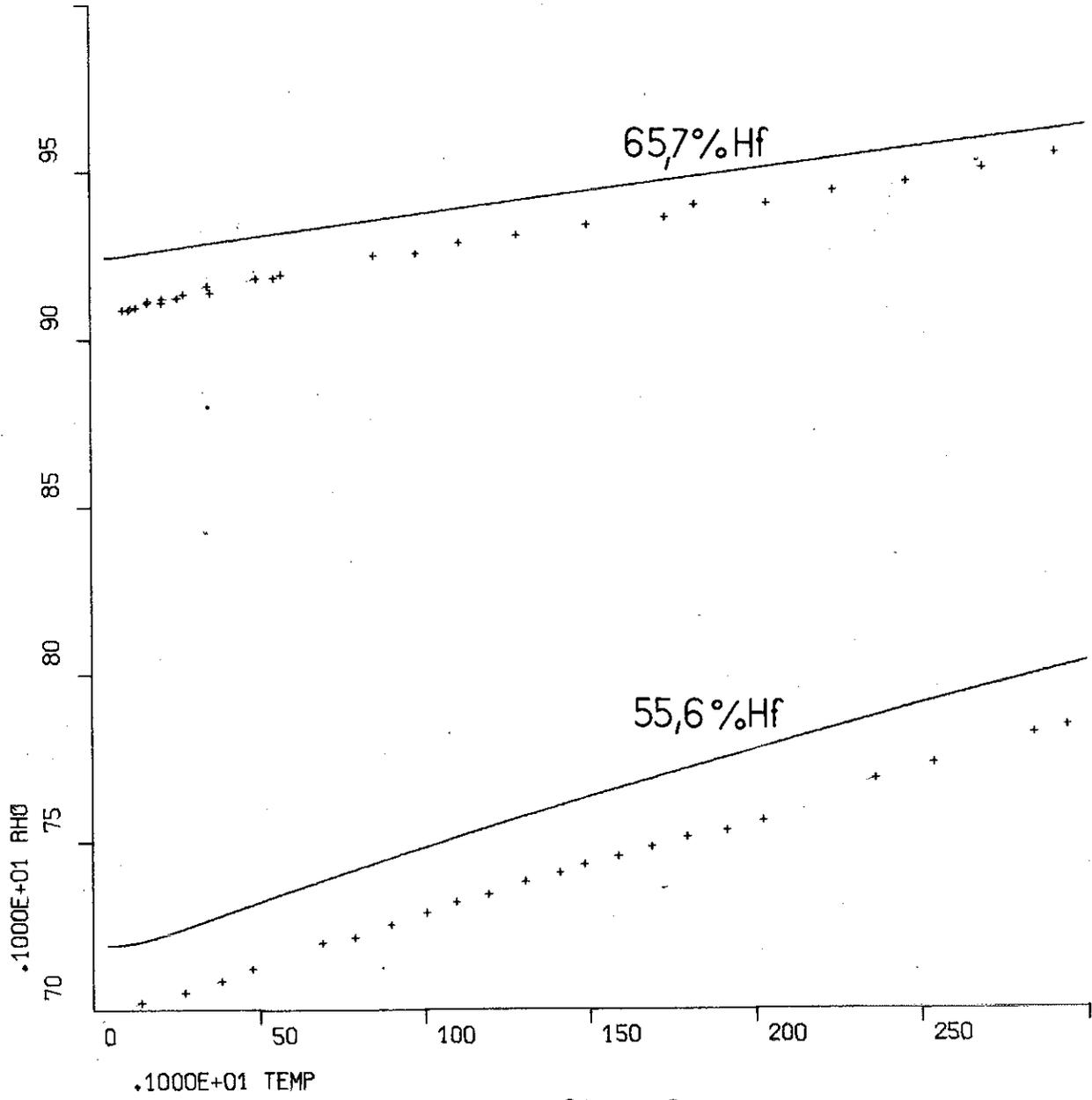


fig. 42

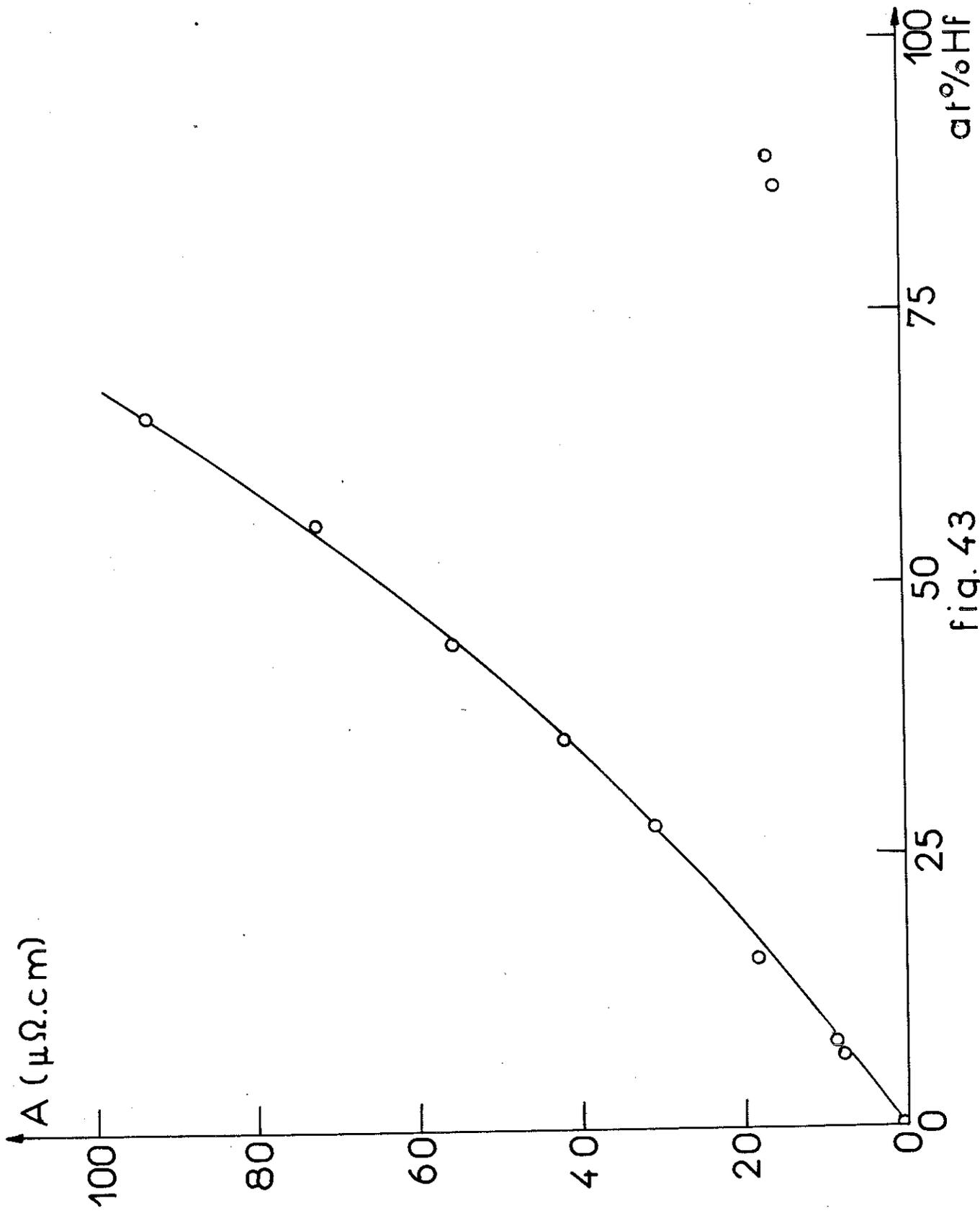


fig. 43

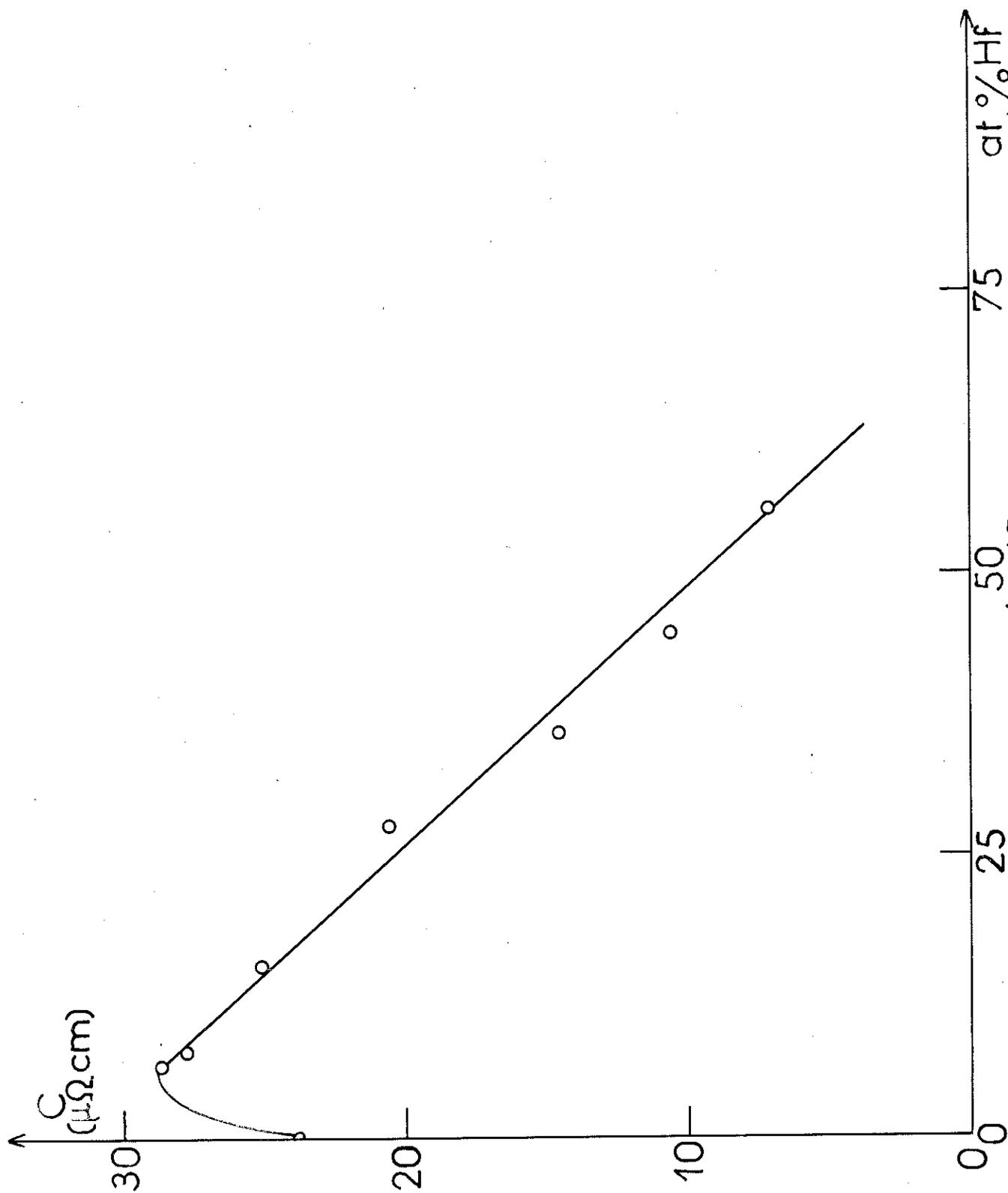


fig. 45

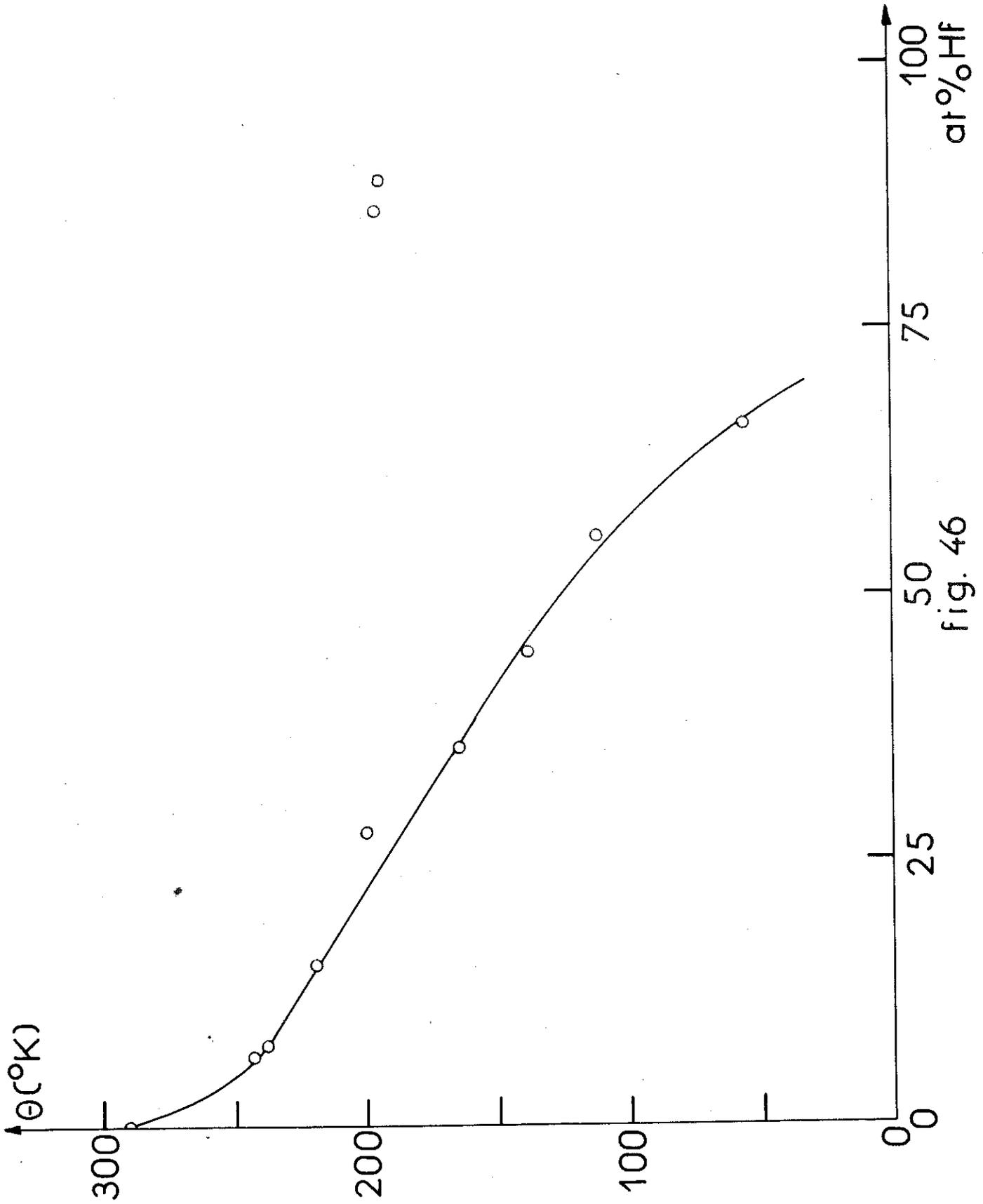


fig. 46

BB 108 E2, à 65,7 at% de Hafnium, la résistivité résiduelle représente 96% de la résistivité totale à 300°K.

Enfin, la fig.47 donne les contributions $C \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$, $J_3 \left(\frac{\Theta}{T}\right)$ et BT^2 à la résistivité à 300°K. Nous voyons qu'il y a une diminution en valeur absolue des deux termes, mais que les proportions relatives ne changent guère.

Nous revenons maintenant à la formule citée dans le paragraphe 2.1, donnant l'écart prévu à la loi linéaire et dû au changement avec la température de la densité d'états de la bande d :

$$-\delta\rho = \frac{\pi^2}{24} \left(\frac{kT}{E_{Fd}}\right)^2 \rho \approx A K T^2 = -BT^2$$

A partir des valeurs déterminées pour les paramètres A et B, nous sommes donc en mesure de faire une évaluation de l'énergie E_{Fd} , différence entre l'énergie de Fermi et le sommet de la bande d.

Nous donnons sur la fig. 48 l'évolution de cette énergie E_{Fd} . Remarquons, toutefois, que la précision des résultats est discutable, étant donnée les hypothèses faites et la méthode de calcul, et, en particulier, le fait de considérer la variation en T^2 comme étant seulement due à la variation de la densité d'états de la bande d.

Un travail analogue a été fait sur la série VB 272, c'est-à-dire, sur les échantillons à 48 at % de Hafnium et ayant subi des recuits de 24 heures à des températures différentes entre 300° et 1000°C. Les courbes $\rho(T)$ sont données sur les fig. 49 et 50. L'évolution des paramètres A, B, C et Θ est donnée sur les fig. 51 à 54. La fig.55 indique la variation de l'énergie E_{Fd} , calculée à partir des paramètres A et B.

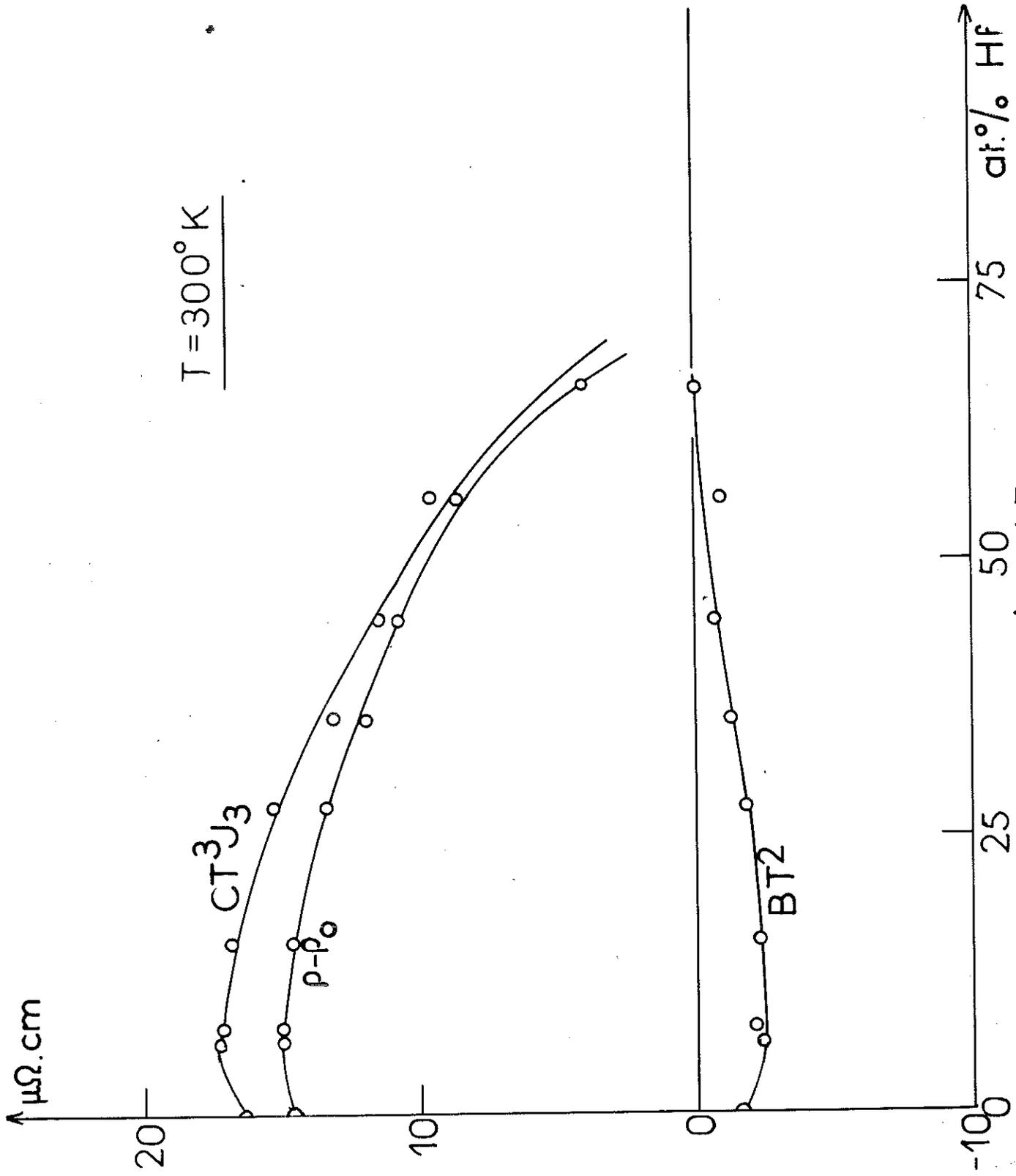


fig. 47

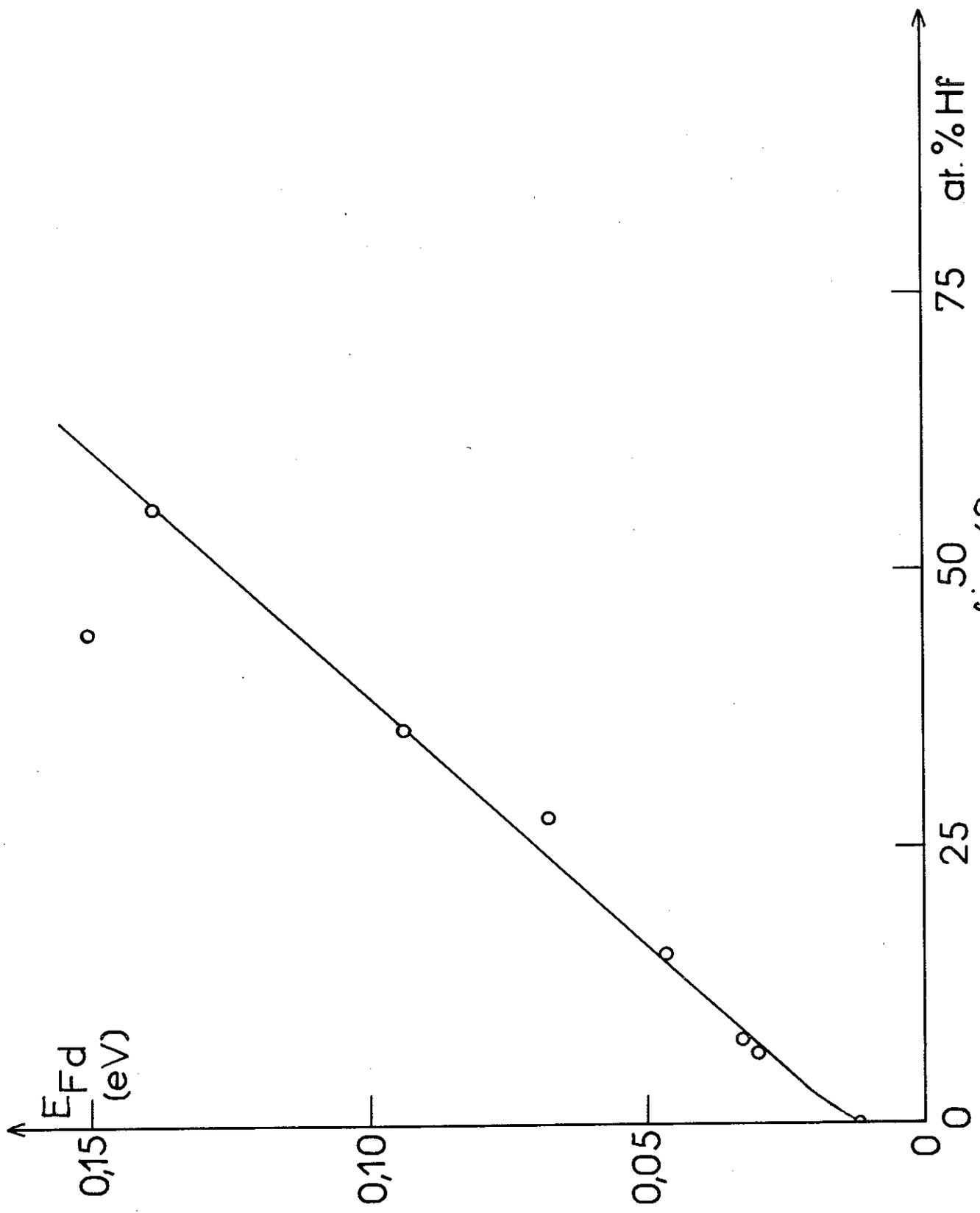


fig. 48

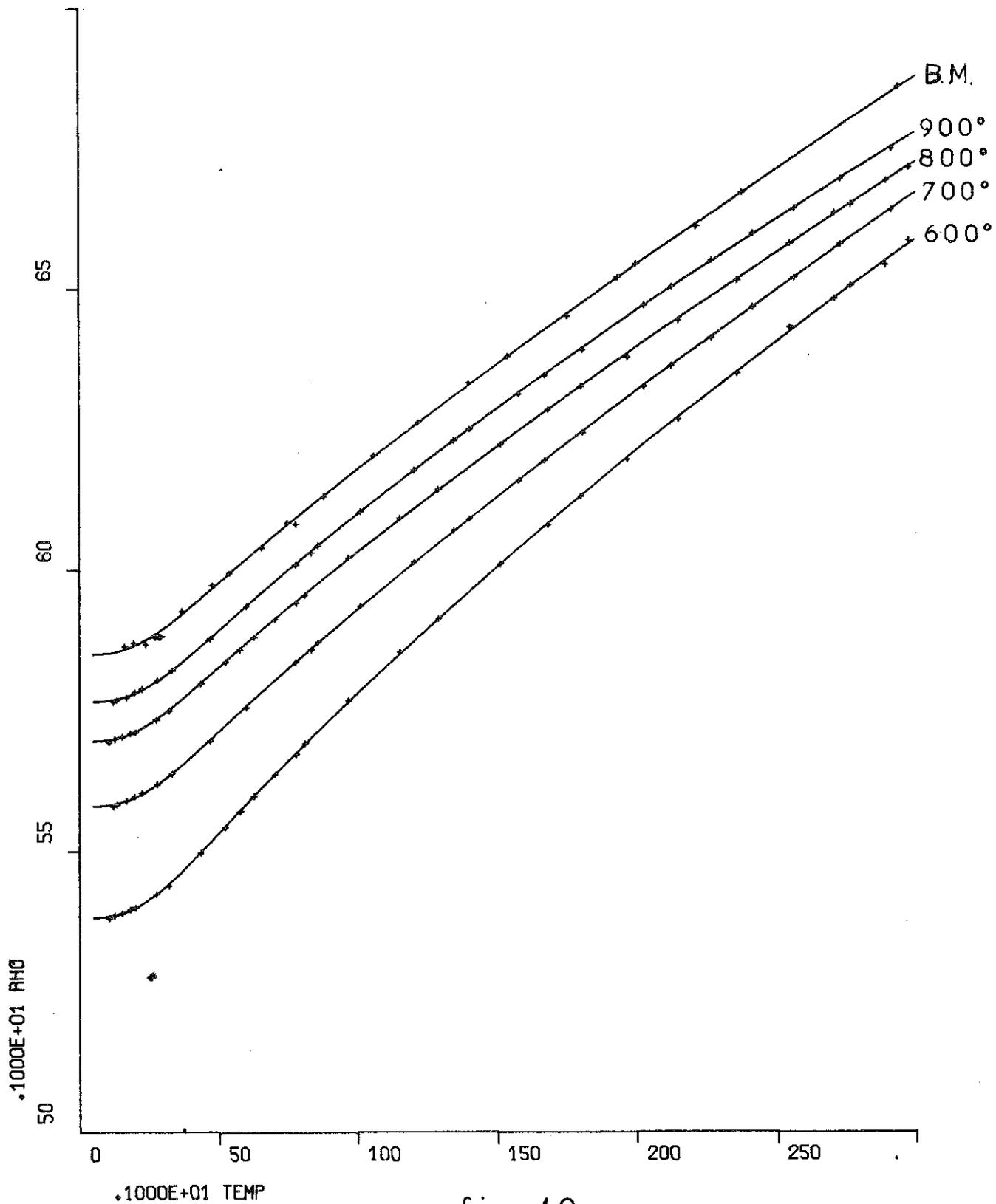


fig. 49

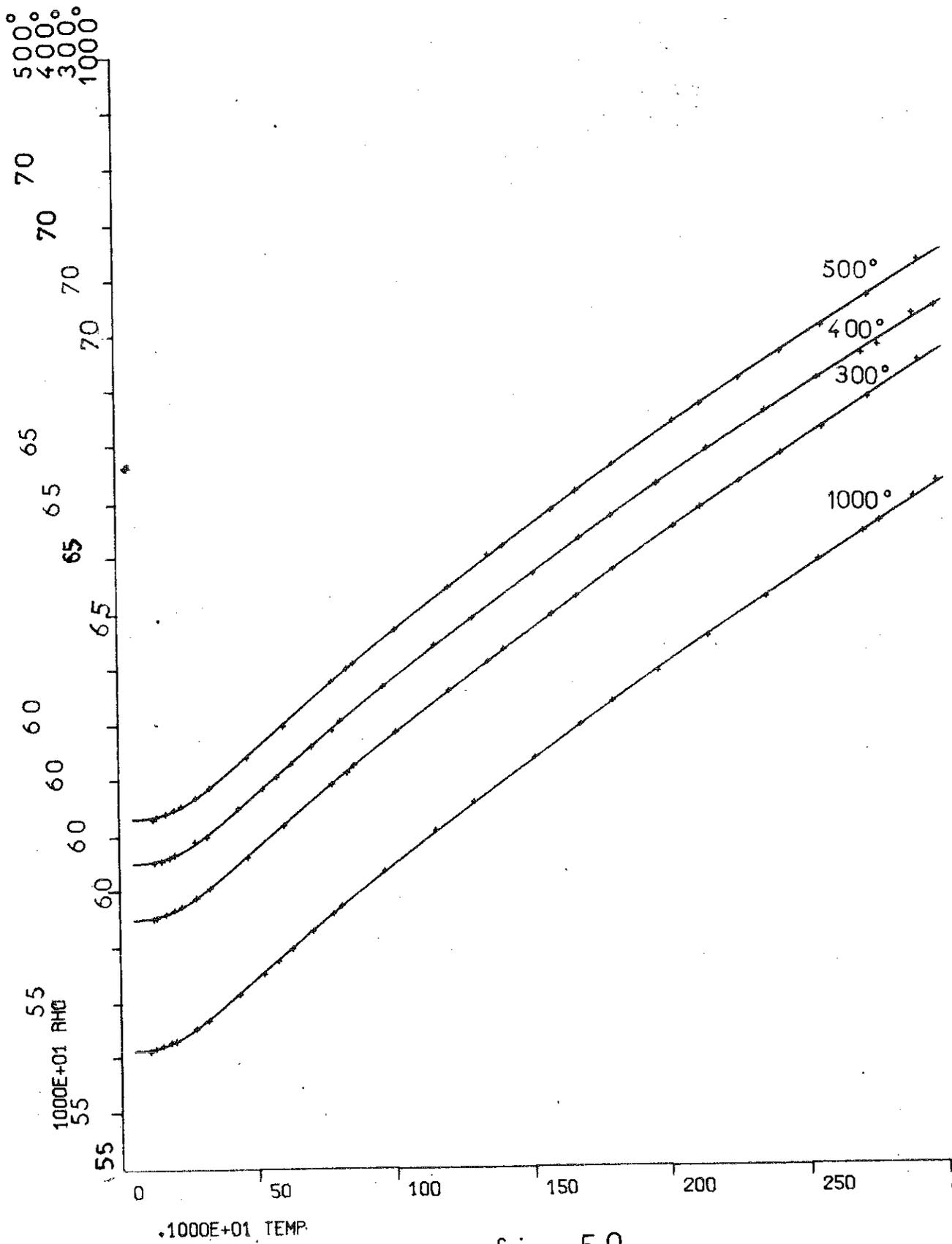


fig. 50

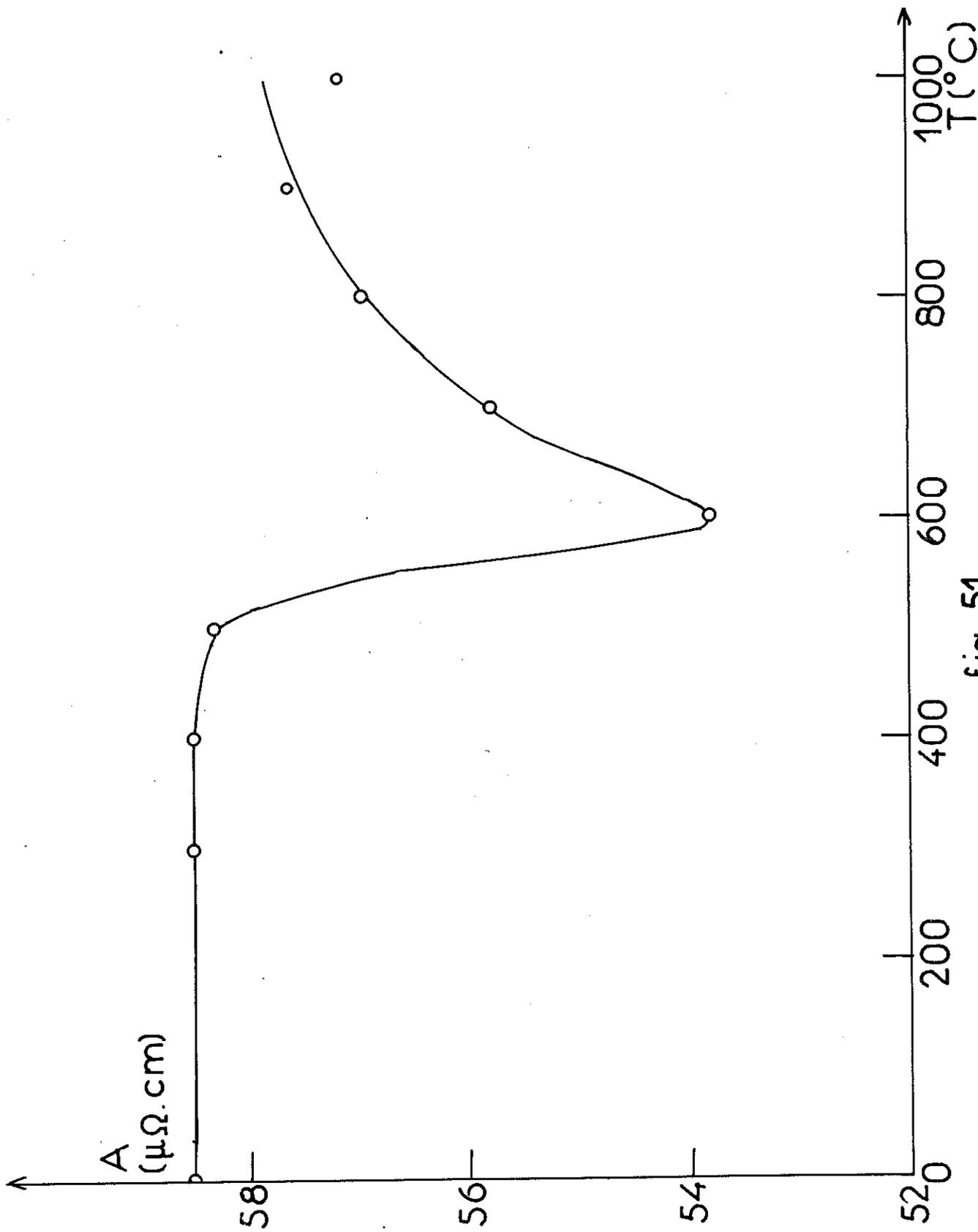


fig. 51

$(\times 10^{-5}) \uparrow B (\mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot ^\circ\text{K}^{-2})$

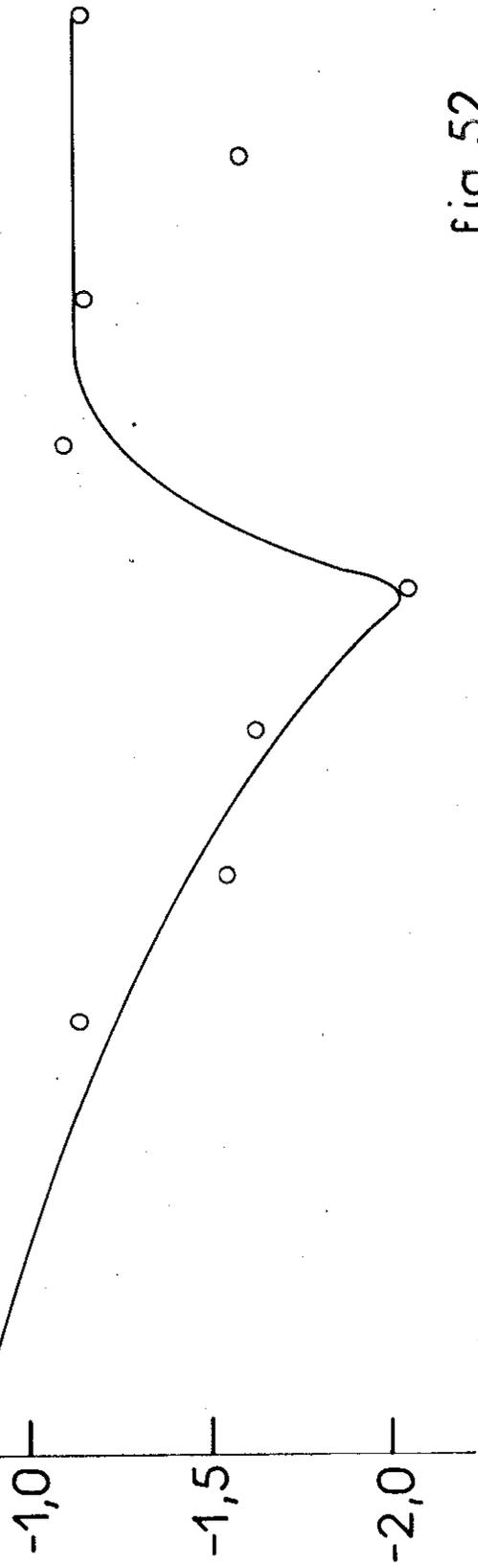


Fig. 52

$\uparrow C (\mu\Omega \cdot \text{cm})$

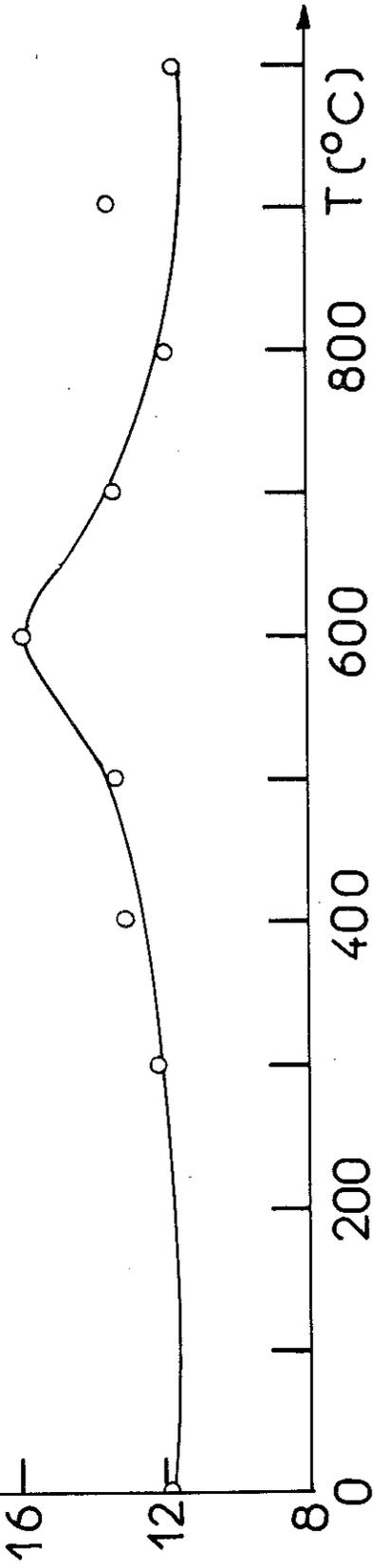


Fig. 53

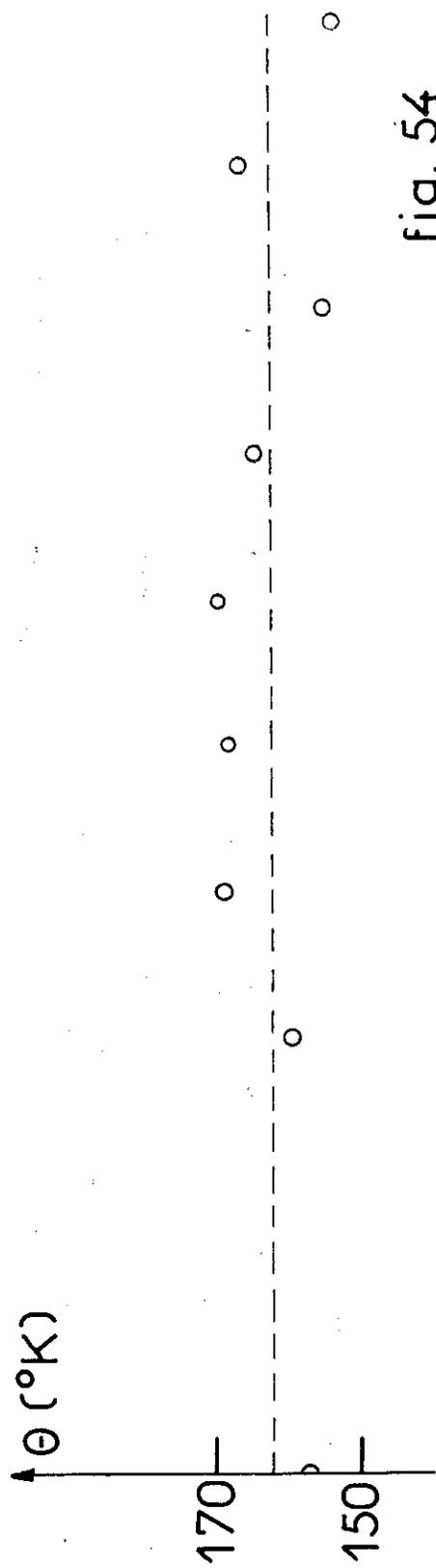


fig. 54

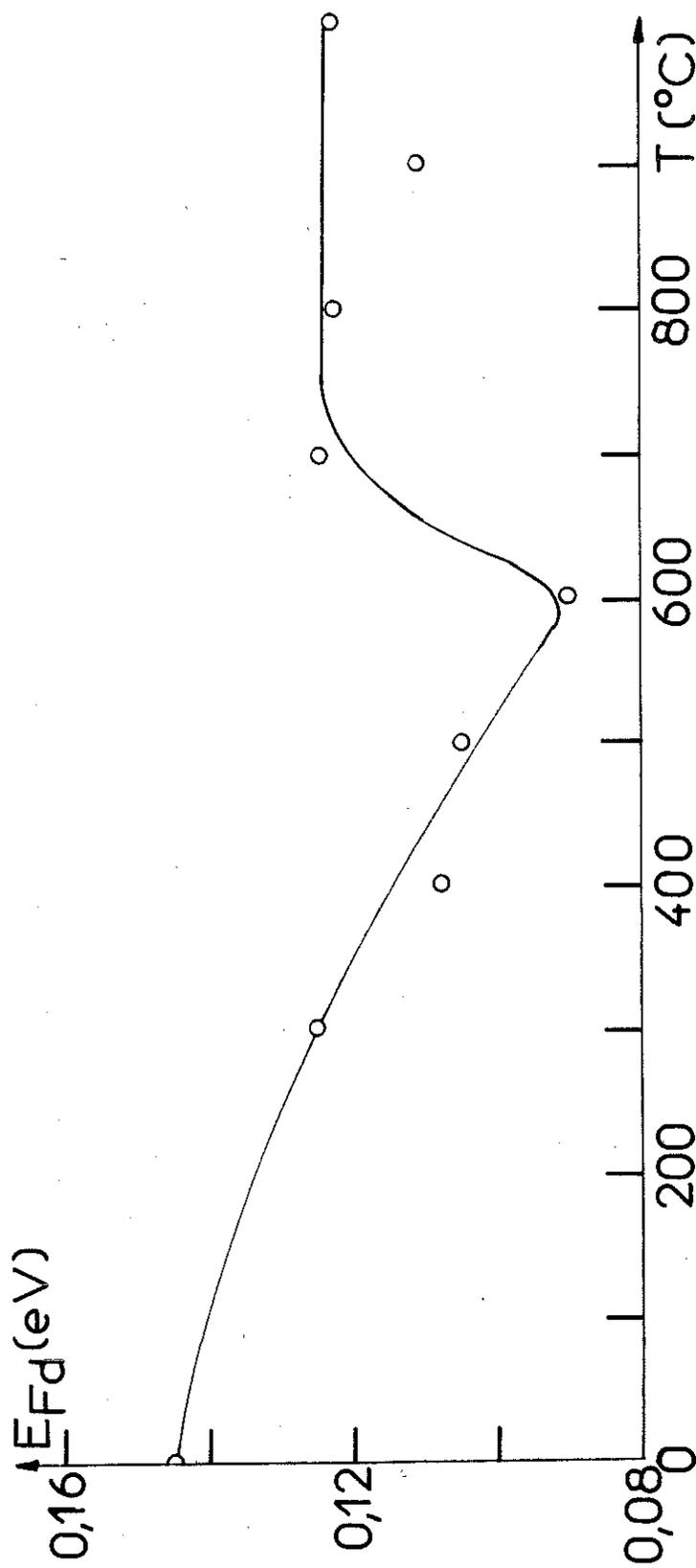


fig. 55

Les variations des paramètres C et \textcircled{H} concordent avec celles de A et B, mais sont faibles et tombent dans les limites de précision de nos résultats.

Le paramètre A est identique à ρ_0 mesuré (fig.17). Nous pensons que l'on peut expliquer l'évolution de ce paramètre de la façon suivante.

Revenons au diagramme de phase donné précédemment (fig.11). Dans l'alliage brut de martelage trempé depuis le domaine β , nous sommes en présence de cette seule phase. A la température ambiante, la précipitation de la phase α ne peut se faire qu'en un temps quasi infini.

Les échantillons suivants ont été recuits et trempés à l'huile à partir de leur température de recuit. Nous voyons que la résistivité résiduelle ne change pas, tant que la température du recuit est inférieure à 500°C.

Cela signifie que le temps de recuit n'a pas été suffisamment long pour permettre la précipitation de la phase α dans ces alliages. Au voisinage de la température de recuit de 600°C, nous observons un minimum de résistivité résiduelle. Si nous tenons compte de l'évolution du paramètre A en fonction de la concentration (fig. 43), nous pouvons expliquer la diminution de résistivité résiduelle par l'appauvrissement en hafnium de la matrice β , dû à la précipitation de la phase α (qui contient presque uniquement du Hafnium). Si on suppose que la température de 600°C correspond au nez de la courbe TTT, le minimum de résistivité coïncide avec le maximum possible de phase α précipitée pendant un recuit de 24 heures. Lorsque la température de traitement thermique augmente, la quantité de phase α formée diminue, pour s'annuler à la température d'équilibre des phases β et $\beta + \alpha$, qui, selon les auteurs, varie entre 600° et 900°C (18-19-34).

La résistivité résiduelle a alors une valeur qui est légèrement inférieure à celle de l'échantillon brut de martelage, car il n'y a plus la contribution due aux dislocations.

D'après la fig. 44, qui donne l'évolution de B en fonction de la concentration, et la fig. 48, donnant la variation de l'énergie E_{Fd} , on voit que ces deux paramètres doivent varier dans le même sens que A.

Les fig. 52 et 55, montrent, en effet, que B et E_{Fd} varient à peu près de la même façon que A, en fonction de la température de recuit (fig. 51).

Toutefois, ces figures montrent qu'une variation apparaît déjà sur l'échantillon recuit à 300°C, suivie d'une évolution continue jusqu'à la température de traitement de 600°C.

Cela nous amène à émettre l'hypothèse que, pour ces échantillons, recuits à des températures inférieures à 600°C, la décomposition commence à se faire, mais la diffusion des atomes étant très lente, les "précipités" sont de taille très réduite, ou même seule une "pré-précipitation" a lieu, créant une simple modulation de la concentration. Dans ces conditions, le potentiel vu par les électrons n'est guère affecté, raison pour laquelle la résistivité résiduelle (c'est-à-dire, le paramètre A) ne change pratiquement pas.

Pourtant, cette hypothèse ne pourra être vérifiée qu'en effectuant des mesures analogues sur le niobium pur ou sur des échantillons bien recuits, de façon à éliminer l'éventuelle contribution des dislocations à cette variation des paramètres.

La phase α précipitée n'a pas été identifiée par observation au microscope optique. Par contre, elle

vient d'être observée aux rayons X par Dixmier, à Orsay, sur un échantillon recuit à 600°C.

D'autres mesures de résistivité, ainsi que des observations aux rayons X, sont en cours, sur des échantillons de concentration différente, qui permettront de préciser la limite des domaines β et $\beta+\alpha$ du diagramme d'équilibre, pour des concentrations en hafnium inférieures à 50% at.

C O N C L U S I O N

Nous avons construit un appareil de mesure de résistivité entre 4° et 300°K, utilisant un seul liquide cryogénique. Les dimensions de la boîte de mesure et le nombre de sorties électriques prévues permettent de mesurer jusqu'à 6 échantillons simultanément.

Des mesures d'essai ont été portés sur des échantillons de plomb, argent et niobium purs et les résultats comparés avec ceux publiés précédemment.

Nous avons réalisé ensuite des mesures de résistivité et de températures de transition d'échantillons d'alliages Niobium-Hafnium à différentes concentrations et traitements thermiques.

Divers programmes de calcul ont été mis au point pour faire l'étude, à partir de la théorie de Bloch-Wilson, des courbes $\rho(T)$ mesurées. Ces programmes, qui permettent en particulier de déterminer la température Θ_R , sont adaptables à un grand nombre de métaux.

Nous avons observé des lois de résistivité identiques pour les échantillons de Niobium-Hafnium écrouis ou recuits. La résistivité résiduelle croit rapidement avec la concentration en même temps qu'on observe une décroissance du rapport de résistivité et de la température Θ_R . Pour tous les échantillons, une loi qui tient compte des transitions s-d apparaît comme suffisante pour décrire le comportement à basse température. Pour des températures élevées, il faut tenir compte de la déformation de la bande d, due à l'augmentation de sa densité d'états.

En ce qui concerne les échantillons à 48 at % de Hf et recuits à différentes températures, nous donnons une interprétation de la variation des paramètres intervenant dans la loi de Bloch-Wilson, et en particulier de la variation de résistivité résiduelle, laquelle peut être interprétée par la précipitation de la phase α Hf.

R E F E R E N C E S

- 1 J.Y. GUERIN, Thèse, Fac. des Sciences de Grenoble, à paraître.
- 2 J.P. LAURIAT et P. PERIO, Dispositifs pour mesures de résistivité électrique entre 5°K et 100°K, Revue de Physique Appliquée, Tome 3, Juin 1968, 185.
- 3 J. DENIS et P. ROUBEAU, Dispositif cryogénique pour mesures magnétiques entre 4 et 300°K, Revue de Physique Appliquée, Tome 1, Mars 1966, 23.
- 4 G.U. BEHRING et L.R. LUCAS, Cryostat for Tension Testing in the Temperature Range 4, to 300°K, The Review of Scientific Instruments, May 1965, 36, 5, 617
- 5 M. VANDEVYVER, P. ROUBEAU et H.J. ALBANY, Cryostat à température réglable entre 4° et 300°K et mesure de la conductibilité thermique, Revue de Physique Appliquée, Tome 1, Mars 1966, 25.
- 6 G. KLIPPING, D. VETTERKIND and G. WALENTOWITZ, An electrical temperature control for continuous flow cryostats between 4,2 and 293°K, Cryogenics, April 1965, 76
- 7 J. BIGELEISEN, F.P. BROOKS, T. ISHIDA et S.V. RIBNIKAR, Cryostat for thermal measurements between 2-300°K, The Review of Scientific Instruments, Mars 1968, 39, 3, 353.

- 8 R.R. CONTE, J. DURAL et P. SONIGO, Enceinte à Température variable entre 4,2°K et 500°K, Revue de Physique Appliquée, Tome 3, Mars 1968, 93.
- 9 Edwin M. SHERWOOD, Columbium, in Rare Metals Handbook, ed. Clifford A. Hampel, Reinhold Publishing Corporation.
- 10 Donald R. MARTIN et Philip J. PIZZOLATO, Hafnium, in Rare Metals Handbook, ed. Clifford, A. Hampel, Reinhold Publishing Corporation.
- 11 J.T. MEADEN - Electrical Resistance of metals, Heywood Books, 1965.
- 12 J.P. ALLAIN, Thèse, Faculté des Sciences de Grenoble, à paraître.
- 13 G.J. VAN DEN BERG, The electrical resistance of Potassium, Tungsten, Copper, Tin and Lead at low temperatures, Physica, XIV, n. 2-3, April 1948, 111.
- 14 E. GRÜNEISEN , *Ergebn. exakt. Naturw.*, 21, 50 (1945)
- 15 A.N. GERRITSEN, 1956 *Handbuch der Physics*, 19, 137
- 16 G.K. WHITE et S.B. WOODS, Electrical and Thermal Resistivity of the transition elements at low temperatures, *Phil. Trans. Royal Society*, Vol. A. 251, 1959, 273.
- 17 G. PERRIOT, *J. Physique (Paris)*, 28, 472 (1967)
- 18 R.E. SIEMENS, H.R. BABITZKE et H. KATO, Columbium Hafnium equilibrium diagram, U.S. Bureau of Mines, 1964.
- 19 M.A. TILKINA, I.A. TSYGANOVA et E.M. SAVITSKII, The Hafnium-niobium system, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 9, N°7 (1964)

- 20 T.G. BERLINCOURT et R.R. HAKE, Superconductivity at High Magnet Fields, *Physical Review*, 131, 1, 140 (1963)
- 21 R.E. SIEMENS, L.L. ODEN et D.K. DEARDORFF, Effect of microstructure on Superconductivity in the Columbium-Hafnium system, U.S. Bureau of Mines, 1969
- 22 S.L. AMES et A.D. Mc QUILLAN, The resistivity- temperature-concentration relationships in the system niobium-titanium, *Acta Metallurgica*, Vol. 2, 831 (Nov. 1954)
- 23 D.A. COLLING, K.M. RALLS et J. WULFF, High-Field superconductivity of Tantalum- Titanium Alloys, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Vol. 236, 1218 (Aout 1966)
- 24 D.J. EVANS et R.A. ERICKSON, Electrical Resistivity of Niobium - Zirconium Alloys below 273,2°K, *Journal of Applied Physics*, Vol. 36, n°11, 3517 (1965)
- 25 Yu. F. BYCHKOV , I.N. GOUCHAROV et I.S. KHUKAREVA, Influence of the Structural State on the Superconducting properties of zirconium alloys containing 20 to 25% Niobium, *Soviet Physics J.E.T.P.*, vol. 21, n°3, 543 (1965)
- 26 F. BLOCH, *Z. Phys.* 59, 208 (1930)
- 27 A.H. WILSON, The Electrical conductivity of the transition metals, *Proceedings Royal Society (London)*, serie A, 167, 580 (1938)
- 28 J.M. ZIMAN, *Electrons, and Phonons*, Oxford, 1960
- 29 N.F. MOTT et H. JONES, *the Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford (1936), Dover (1958)

- 30 R.O. SIMMONS et R.W. BALLUFFI, Measurements of Equilibrium Vacancy Concentrations in Aluminium, Physical Review, 117, 1, 52 (1960)
- 31 R.O. SIMMONS et R.W. BALLUFFI, Measurements of the High Temperature Electrical Resistance of Aluminum : Resistivity of Lattice Vacancies, Physical Review, 117, 1, 62 (1960)
- 32 B.N. ALEKSANDROV et I.G. D'YAKOV, Variation of the Electrical Resistance of Pure Metals with decrease of temperature, Soviet Physics J.E.T.P., Vol. 16 n°3, March 1963, 603
- 33 G.W. WEBB, Low Temperature Electrical Resistivity of Pure Niobium, Physical Review, Vol. 181, n° 3, May 1969, 1127.
- 34 J.P. GIVORD, R.T. N° 69C09 - Rapport final à la D.G.R.S.T. (3 Mars 1961).

VU

Grenoble, le

Le Président de la Thèse,

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences