AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

S/Mz
83/8
2 ex

THÈSE

présentée à

l'UNIVERSITÉ de METZ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

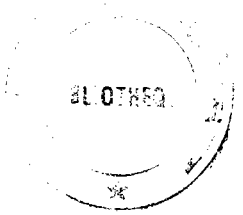
Armand BATH

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE -METZ
N° inv. 1983a125
Cote S/Mz 83/6
Loc Magasin

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE D'ALLIAGES MÉTALLIQUES LIQUIDES (Cd-Zn, Zn-Sb, Cd-Sb) EN RELATION AVEC LES EFFETS D'ORDRE STRUCTURAUX

Soutenue le 21 mars 1983, devant la Commission d'examen :

Président :	Mme	J. DUPUY
Examinateurs :	MM.	J. BLETRY
		M. CERTIER
		J. DURAND
		R. KLEIM
		J.-C. PERRON
		H. RUPPERSBERG



U N I V E R S I T E D E M E T Z

Président : M. DAVID Jean

U. E. R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"

Directeur : M. BONN Michel

AUTOMATIQUE

M. MUTEL Bernard

CHIMIE

Mme CAGNIANT Denise
M. FALLER Pierre
M. PAQUER Daniel
M. PLUVINAGE Guy
M. WENDLING Edgar

ECOLOGIE

M. NOURISSON Michel
M. PIHAN Jean-Claude

MATHEMATIQUE-INFORMATIQUE

M. CHAUVIN André
M. COUSOT Patrick
M. DAX Jean-Pierre
M. RHIN Georges
M. ROGER Claude
M. ROUX André
M. SCHMITT Bruno
Mme SEC Antoinette

MECANIQUE

M. BERVEILLER Marcel
M. MOLINARI Alain
M. WEBER Jean-Daniel

PHYSIQUE

M. BARO Raymond
M. CARABATOS Constantin
M. CERTIER Michel
M. CHARLIER Alphonse
M. DURAND Dominique
M. HEIZMANN Jean-Julien
M. KLEIM Roland
M. LERAY Joseph
M. LONCHAMP Jean-Pierre
M. TAVARD Claude
M. UZAN Edmond

A ma mère,
A la mémoire de mon père.

A Jacqueline,
Delphine et Isabelle.

- REMERCIEMENTS -

Le travail décrit dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Physique des Milieux Condensés de l'Université de Metz, sous la direction de Monsieur le Professeur R. KLEIM. Qu'il me soit permis de lui témoigner ma profonde reconnaissance pour les encouragements, la confiance et l'aide qu'il n'a cessé de m'accorder tout au long de cette étude.

Madame J. DUPUY, Maître de Recherche au C.N.R.S., m'a fait le grand honneur de présider le jury de cette thèse. Je la prie de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur J. BLETRY, Ingénieur de Recherche à St Gobain, Monsieur M. CERTIER, Professeur à l'Université de Metz, Monsieur J. DURAND, Professeur à l'Université de Nancy I, Monsieur J.C. PERRON, Maître de Recherche au C.N.R.S. et Monsieur le Professeur H. RUPPERSBERG, Co-Directeur de l'Institut Laue-Langevin, m'ont également fait l'honneur de participer à la Commission d'Examen. Qu'il me soit permis de leur exprimer toute ma gratitude, en particulier à Messieurs J. DURAND et J.C. PERRON qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je souhaite très vivement apporter l'assurance de ma reconnaissance aux personnes qui m'ont fourni une aide précieuse au cours de cette étude :

- Les expériences de diffraction de rayons X sur les alliages Cd-Zn ont été effectuées par Madame P. ANDONOV au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay. Tout au long de notre collaboration, j'ai pu apprécier ses grandes qualités scientifiques et humaines.

- L'étude de l'influence de l'ordre chimique local dans l'évaluation des propriétés de transport électronique est le fruit d'une collaboration enrichissante avec Monsieur J. BLETRY. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de mon amitié.

- Ma gratitude va également à Monsieur J.P. ZIELINGER, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui a fourni les échantillons polycristallins de $Zn_4\ Sb_3$.

- Je tiens aussi à remercier Monsieur C. VAN DER MAREL, de l'Université de Groningue, qui m'a envoyé leur programme de calcul des modèles de potentiel de Shaw-Hallers.

A tous les collègues du Laboratoire de Physique des Milieux Condensés de Metz, j'exprime ma gratitude pour toute l'aide matérielle et le soutien moral qu'ils m'ont apportés. Dans le groupe de physique des liquides métalliques, mes remerciements vont à Messieurs J.L. BRETONNET, G. GINTER, Maîtres-assistants à l'Université de Metz, et tout particulièrement à Monsieur J.G. GASSER également Maître-assistant à l'Université de Metz, avec qui j'ai eu de nombreuses discussions et qui a mis au point le dispositif expérimental de mesure de la résistivité.

Qu'il me soit permis de témoigner ma reconnaissance à Madame R. JOULIE, Assistante et Monsieur R. JOULIE, Maître-assistant, de l'Université de Montpellier, de m'avoir initié à leur montage de mesure de masse volumique ; qu'ils trouvent ici l'expression de mon amitié.

Que Monsieur L. DIM, Ingénieur C.N.A.M., qui a mesuré la masse volumique des alliages Zn-Sb soit également remercié.

La mise au point des dispositifs expérimentaux a été possible grâce à l'habileté et à la patience de Monsieur J.C. HUMBERT. Il est à l'origine de nombreuses améliorations, en particulier pour les cellules de mesure. Je tiens à lui témoigner ici toute ma reconnaissance et mon amitié. Je remercie aussi Messieurs E. CEZARD et N. KRETZ pour leur apport technique.

Par ailleurs, je suis reconnaissant à tout le service informatique de l'E.N.I.M., dirigé par Monsieur PIGNON, pour l'aide fournie dans l'exécution des calculs numériques.

Enfin, la forme finale de ce mémoire doit beaucoup à l'efficacité de Madame BOMBARDIER ; je la remercie tout spécialement d'avoir bien voulu assurer la frappe des formules.

- P L A N -

	page
CHAPITRE I : INTRODUCTION	
1.1 REGIME DE FAIBLE ET DE FORTE DIFFUSION	1
1.2 PRESENTATION DU TRAVAIL	2
CHAPITRE II : PROPRIETES ELECTRONIQUES DANS LE DOMAINE METALLIQUE - ASPECTS THEORIQUES	
2.1 TRAITEMENT THERMODYNAMIQUE DES EFFETS THERMOELECTRIQUES	5
2.2 RESISTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE DANS LE REGIME DE FAIBLE DIFFUSION	11
2.3 FACTEURS DE FORME	40
2.4 FACTEURS DE STRUCTURE	58
CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
3.1 POUVOIR THERMOELECTRIQUE	68
3.2 RESISTIVITE	86
3.3 MASSE VOLUMIQUE	90
CHAPITRE IV : POUVOIR THERMOELECTRIQUE DES METAUX LIQUIDES	
4.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX	97
4.2 COMPARAISON AVEC LA THEORIE	103
CHAPITRE V : ETUDE DU SYSTEME CADMIUM-ZINC	
5.1 INTRODUCTION	115
5.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX	117
5.3 INTERPRETATION DES RESULTATS	119
5.4 STRUCTURE ET PROPRIETES ELECTRIQUES	128

page

CHAPITRE VI : ETUDE DES SYSTEMES CADMIUM-ANTIMOINE ET ZINC-ANTIMOINE

6.1 INTRODUCTION 139

6.2 RESISTIVITE DE Zn-Sb ET Cd-Sb DANS L'INTERVALLE DE CONCENTRATION DES COMPOSES INTERMETALLIQUES 145

6.3 RESISTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE DU SYSTEME Cd-Sb 149

6.4 MASSE VOLUMIQUE DE Zn-Sb 156

6.5 RESISTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE DU SYSTEME Zn-Sb 160

6.6 DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSIONS 174

CHAPITRE VII : INFLUENCE DE L'ORDRE CHIMIQUE SUR LA RESISTIVITE DES ALLIAGES METALLIQUES LIQUIDES

7.1 RELATIONS ENTRE STRUCTURE ET RESISTIVITE DANS LA THEORIE DE FABER ET ZIMAN 180

7.2 INFLUENCE DU PARAMETRE D'ORDRE-RESULTATS ET DISCUSSION 184

CONCLUSION GENERALE 197

APPENDICE A 200

APPENDICE B 203

BIBLIOGRAPHIE 207

- CHAPITRE I -

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

page

1.1. REGIME DE FAIBLE DIFFUSION ET DE FORTE DIFFUSION 1

1.2. PRESENTATION DU TRAVAIL 2

1.2.1. Motivations 2
1.2.2. Choix des systèmes 3
1.2.3. Plan de ce travail 4

I. INTRODUCTION

Les métaux et les alliages métalliques à l'état liquide ont été l'objet de nombreuses études, avec un intérêt accru durant les deux dernières décades (1) (21). Les mesures des propriétés de transport électronique en particulier, ont été stimulées par les travaux de Ziman (1961 (5)) et de Faber et Ziman (1965 (20))qui ont développé une théorie "simple" de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique.

Les interprétations quantitatives effectuées dans cette thèse sont basées sur cette théorie, et nous avons cherché à en préciser les limites d'applicabilité. Afin de situer plus clairement les objectifs de ce travail, il nous a paru utile d'indiquer brièvement les deux régimes de conduction qui peuvent nous concerner.

1.1. REGIME DE FAIBLE DIFFUSION ET DE FORTE DIFFUSION.

Les matériaux liquides sont classés selon leurs propriétés électriques. La limite entre les deux régimes de faible et de forte diffusion est plus ou moins bien définie (198). Dans cette présentation nous référons au classement donné par Mott et Davis (199).

a) Régime de faible diffusion ou régime métallique :
Le libre parcours moyen des électrons est nettement supérieur à la distance moyenne entre deux atomes voisins. Le modèle des électrons presque libres de Ziman est applicable : on sépare les électrons de coeur des électrons de conduction qui sont faiblement liés et sont seuls responsables des propriétés caractéristiques de l'état métallique. Les fonctions d'onde des électrons de conduction ont le comportement d'ondes planes et la densité d'états $N(E)$ est du type électrons libres ($N(E) \alpha E^{1/2}$). La diffusion électron-ion est décrite dans l'approximation de Born à l'aide du concept de pseudopotentiel. La théorie est bien adaptée pour des conducteurs liquides dont la résistivité électrique reste inférieure à 200 $\mu\Omega$.cm environ. Cette valeur limite, mal définie, varie selon les auteurs de 100 à 300 $\mu\Omega$.cm.

b) Régime de forte diffusion :
L'interaction électron-ion est plus forte et ne peut plus être traitée

en perturbation. Le libre parcours moyen des électrons, déduit de la théorie des électrons libres, est inférieur ou à peu près égal à la distance interatomique moyenne. Nous nous restreignons à la zone intermédiaire entre les régimes métalliques et non métalliques, où les résistivités sont comprises approximativement entre 200 et 3 000 $\mu\Omega$.cm. La densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ est inférieure à la valeur $N_{e.l.}(E_F)$ du modèle des électrons libres : il y a apparition d'un "pseudogap" dans la densité d'états, qui est décrit à l'aide du paramètre g :

$$g = N(E_F) / N_{e.l.}(E_F)$$

avec g compris entre 0,3 environ et 1. La résistivité ρ est proportionnelle à $1/g^2$ et le pouvoir thermoélectrique S peut changer de signe en fonction de la concentration quand le niveau de Fermi passe par un minimum de la densité d'états.

L'accord entre les prévisions du modèle de Faber et Ziman et les propriétés électroniques dans le cas de faibles résistivités est assez satisfaisant, mais dès qu'on s'éloigne du régime métallique nous ne disposons plus de théorie de portée aussi générale qui permette une interprétation quantitative.

1.2. PRESENTATION DU TRAVAIL.

1.2.1. Motivations :

Dans ce travail nous désirons comparer les résultats expérimentaux de résistivité et de pouvoir thermoélectrique à la théorie de Faber et Ziman pour des alliages binaires à caractère nettement métallique et pour des systèmes dont les propriétés électriques se situent à la limite du régime de faible diffusion.

L'accord, considéré comme assez satisfaisant pour les métaux purs, est parfois difficile à apprécier car la détermination des paramètres du modèle de potentiel n'est pas très bien maîtrisée. Pour cette raison, nous avons porté notre attention essentiellement sur les variations de ρ et S en fonction de la concentration. En effet, même si on ajuste ρ et S pour les métaux purs, la théorie ne permet pas toujours de reproduire l'allure de ces grandeurs en fonction de la concentration.

Dans le modèle des électrons presque libres, le pseudopotentiel d'un composé dans l'alliage est déduit de celui du corps pur mais avec la densité électronique et l'écrantage appropriés. Les écarts entre les calculs et l'expérience peuvent ainsi être révélateurs de réarrangements électroniques dans l'alliage. Il leur correspond des effets d'ordre chimique qui se traduisent par des modifications (par rapport à un milieu désordonné) des facteurs de structure partiels.

Les études structurales sont donc fondamentales pour préciser au mieux l'ordre local. Toutefois en raison de leur difficulté, elles sont peu nombreuses et de précision parfois limitée. Aussi les mesures de propriétés thermodynamiques ou de transport électronique, moins compliquées à mettre en oeuvre, conservent tout leur intérêt.

1.2.2. Choix des systèmes :

Nous avons mesuré le pouvoir thermoélectrique des alliages liquides Cd-Zn, la résistivité et le pouvoir thermoélectrique des systèmes Zn-Sb et Cd-Sb ainsi que la masse volumique de Zn-Sb. La structure de Cd-Zn a aussi été étudiée par diffraction de rayons X.

Ces alliages binaires ont été choisis pour les raisons suivantes :

a) Cd-Zn :

A l'état liquide, ce système est proche du mélange idéal. La résistivité est faible, très représentative du régime métallique et le modèle de Faber et Ziman devrait bien convenir à son interprétation. De plus, la valence moyenne est indépendante de la concentration rendant possible l'utilisation du modèle dit de "substitution" qui constitue un test simple et efficace de la théorie. Enfin l'étude structurale aux rayons X doit permettre d'affiner la comparaison.

b) Zn-Sb, Cd-Sb :

Ces systèmes se situent à la frontière du régime de faible diffusion. Ils présentent des maxima de résistivité qui ne dépassent guère 200 $\mu\Omega$. cm au voisinage du liquidus, et des coefficients de température $d\rho/dT$ négatifs assez importants à l'échelle métallique. D'un point de vue thermodynamique, ils s'écartent sensiblement du mélange idéal. L'étude diffère suivant le domaine de température.

i) Pour des températures proches du liquidus, les expériences mettent en évidence l'existence d'interactions hétéroatomiques, la tendance à l'association étant la plus forte dans l'intervalle de concentration des composés intermétalliques de l'état solide. Les termes employés dans la littérature pour désigner ces regroupements sont très divers, selon la force des interactions (associations, complexes, pseudomolécule, prémolécule, aggrégat, amas, etc...). Il ne s'agit pas ici de formation de molécules, au sens habituel, mais plutôt de petits domaines qui ont une configuration similaire à une phase intermétallique, avec localisation partielle d'électrons, et dont l'association est transitoire. La position du maximum de ρ en fonction de C devrait indiquer la composition correspondant à l'association la plus forte.

ii) A des températures plus élevées le maximum de $\rho(C)$ est moins prononcé et $|d\rho/dT|$ est faible. La question est de savoir si le modèle des électrons presque libres permet encore d'expliquer ces résultats, en particulier si on adopte une meilleure description de la structure que celle que donne le modèle théorique des sphères dures de Percus Yevick.

Enfin un regain d'intérêt est apparu pour ces systèmes dans la conversion photovoltaïque (190) et dans les possibilités d'amorphisation (193).

1.2.3. Plan de ce travail :

Dans le chapitre 2, nous traitons des propriétés électroniques des métaux et des alliages métalliques liquides. La théorie générale est développée dans les paragraphes 2.1 et 2.2. Dans les paragraphes 2.3 et 2.4 nous présentons respectivement les modèles de potentiel et les modèles structuraux théoriques utilisés dans ce travail.

Dans le chapitre 3 nous décrivons les dispositifs expérimentaux de mesure de pouvoir thermoélectrique, de résistivité et de masse volumique.

Les résultats concernant le pouvoir thermoélectrique des métaux purs sont présentés au chapitre 4.

Les chapitres 5 et 6 correspondent à l'étude expérimentale et théorique des systèmes Cd-Zn, Zn-Sb et Cd-Sb.

Dans le dernier chapitre nous examinons l'influence de l'effet d'ordre chimique dans les calculs de résistivité pour un certain nombre d'alliages, en faisant appel aux modèles structuraux géométriques développés par Blétry (54). Cette étude permettra de mieux tester la limite d'applicabilité de la théorie de Faber et Ziman.

- CHAPITRE II -

PROPRIETES ELECTRONIQUES DANS LE DOMAINE METALLIQUE - ASPECTS THEORIQUES

page

2.1. TRAITEMENT THERMODYNAMIQUE DES EFFETS THERMOELECTRIQUES. 5

2.1.1. Relations de Kelvin 5
2.1.2. Effet Seebeck 10

2.2. RESISTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE DANS LE REGIME DE FAIBLE DIFFUSION. 11

2.2.1. Fonction de distribution des électrons en présence d'un champ électrique et d'un gradient de température 11
2.2.2. Coefficients de transport 13
2.2.3. Résistivité et pouvoir thermoélectrique d'un métal liquide : formalisme de Ziman 16
2.2.4. Approximation du temps de relaxation et problèmes connexes 24
2.2.5. Alliages liquides : formalisme de Faber et Ziman et de Bhatia et Thornton 30

2.3. FACTEURS DE FORME. 40

2.3.1. Notion de pseudo-potentiel 40
2.3.2. Potentiels locaux - Modèle de potentiel d'Ashcroft 42
2.3.3. Potentiels non locaux - Modèle de potentiel de Shaw-Hallers 48

2.4. FACTEURS DE STRUCTURE. 58

2.4.1. Propriétés générales 58
2.4.2. Modèle des sphères dures 62
2.4.3. Modèles géométriques : sphères "adhésives" 65

II. PROPRIETES ELECTRONIQUES DANS LE DOMAINE METALLIQUE -

ASPECTS THEORIQUES.

Nous traitons dans ce chapitre les propriétés de transport électronique dans un métal d'abord d'un point de vue macroscopique à l'aide de la thermodynamique des phénomènes irréversibles, puis d'un point de vue microscopique à partir de l'équation de Boltzmann. Nous exprimons ensuite la résistivité et le pouvoir thermoélectrique dans le formalisme développé par Ziman pour les métaux liquides et généralisé aux alliages binaires par Faber et Ziman. Nous discutons des différents termes (pseudopotentiels et facteurs de structure) intervenant dans ce modèle d'électrons presque libres, et plus particulièrement de ceux utilisés dans les calculs théoriques de ce travail.

2.1. TRAITEMENT THERMODYNAMIQUE DES EFFETS THERMOELECTRIQUES.

2.1.1. Relations de Kelvin :

Les effets thermoélectriques sont des phénomènes associés à l'existence de gradients thermiques et de gradients de potentiel électrique, qui provoquent simultanément un courant électrique et un flux de chaleur dans le milieu.

L'étude de ces phénomènes par la thermodynamique des phénomènes irréversibles (1) (2) conduit aux relations entre le pouvoir thermoélectrique absolu S, le coefficient de Thomson σ_T et le coefficient de Peltier π, connues sous le nom de relations de Kelvin. Dans cette approche où l'entropie joue un rôle central, le système hors d'équilibre est divisé en sous-systèmes, petits à l'échelle macroscopique mais grands à l'échelle microscopique pour que les grandeurs thermodynamiques (thermostatiques) y aient un sens. Chaque sous-système est considéré en équilibre localement. Les paramètres intensifs dépendent ainsi des coordonnées de position (des sous-systèmes) et les gradients $\vec{F}$ de ces paramètres, appelés forces généralisées, produisent des phénomènes irréversibles qui se traduisent par des densités de courant ou flux $\vec{J}$ (particules, chaleur...).

Si on n'est pas trop loin de l'équilibre, les forces généralisées sont faibles et on se limite à une relation linéaire entre flux et forces,

$$\vec{J}_i = \sum_j L_{ij} \vec{F}_j$$

où les coefficients L_{ij} dépendent de la nature du conducteur et de la température. Onsager (3) a montré que, par un choix convenable des flux et des forces, la production d'entropie par unité de temps et de volume peut s'écrire sous la forme :

$$\theta_s = \Sigma \vec{J}_i . \vec{F}_i \qquad (2.1)$$

ce qui entraîne une matrice des coefficients phénoménologiques L_{ij} symétrique (sans champ magnétique extérieur).

$$L_{ij} = L_{ji}$$

Dans ce cas, $\vec{J}_i$ et $\vec{F}_i$ sont appelés flux et force conjugués.

Considèrons un système de volume V pour lequel les seules particules mobiles sont les électrons. L'équation de Gibbs s'écrit :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \qquad (2.2)$$

où U est l'énergie interne, P la pression, N le nombre d'électrons et μ le potentiel électrochimique des électrons. On a par définition : $\mu = \mu_e + e V_E$ où μ_e est le potentiel chimique et $e V_E$ l'énergie potentielle d'un électron de charge $e = - |e|$, dans le potentiel électrostatique V_E. La valeur de V_E dépend du volume des sous-systèmes, et pour s'affranchir de ce problème, on prend des volumes élémentaires unités auxquels on attribuera pour V_E la valeur moyenne du potentiel électrostatique dans ce volume unité. L'équation (2.2) deviendra :

$$d s = \frac{1}{T} du - \frac{\mu}{T} dn \qquad (2.3)$$

où s, u, n sont les variables extensives rapportées à l'unité de volume.

La variation d'entropie au cours du temps, dans le volume V de surface A, est provoquée par deux causes. On a d'une part une entrée d'entropie à travers la surface qui a pour expression :

$$- \int_A \vec{J}_s \, d\vec{A}$$

$\vec{J}_s$ étant le vecteur flux sortant par unité de surface et par unité de temps et $d\vec{A}$ le vecteur élément de surface. D'autre part, on a création interne d'entropie dans le volume. Cette contribution prend la forme :

$$\int_V \theta_s \; d^3r$$

Si $\frac{\partial s}{\partial t}$ est l'accroissement d'entropie par unité de volume, on a :

$$\theta_s = \frac{\partial s}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s \qquad (2.4)$$

Le terme $\partial s/\partial t$ se déduit de (2.3) :

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\mu}{T} \frac{\partial n}{\partial t} \qquad (2.5)$$

Par ailleurs, d'après (2.3), $\vec{J}_s$ apparaît comme le flux d'entropie dû au flux des grandeurs extensives énergie interne et nombre de particules.

$$\vec{J}_s = \frac{1}{T} \vec{J}_u - \frac{\mu}{T} \vec{J}_n \qquad (2.6)$$

Ces variables extensives u et n se conservant, les équations de continuité s'écrivent :

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_u = 0$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n = 0 \qquad (2.7)$$

A l'aide des relations (2.5), (2.6) et (2.7), l'équation (2.4) devient :

$$\theta_s = \vec{J}_u \cdot \overrightarrow{\nabla\left(\frac{1}{T}\right)} - \vec{J}_n \overrightarrow{\nabla\left(\frac{\mu}{T}\right)}$$

qui a bien la forme (2.1) requise. Mais expérimentalement, les grandeurs accessibles sont la densité de courant $\vec{I} = e \vec{J}_n$ et le flux de chaleur $\vec{J}_Q = T \vec{J}_s = \vec{J}_u - \mu \vec{J}_n$; on écrira donc la production d'entropie en fonction des flux $\vec{J}_n$ et $\vec{J}_Q$. On obtient :

$$\theta_s = \vec{J}_Q \cdot \overrightarrow{\nabla\left(\frac{1}{T}\right)} - \frac{1}{T} \vec{J}_n \cdot \vec{\nabla\mu}$$

où les paires de flux et de forces conjuguées sont $(\vec{J}_Q, -\frac{1}{T^2}\vec{\nabla}T)$ et $(\vec{J}_n, -\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu)$.

Les équations phénoménologiques s'écrivent :

$$\vec{J}_n = -L_{11}\frac{\vec{\nabla}\mu}{T} - L_{12}\frac{\vec{\nabla}T}{T^2} \qquad (2.8.a)$$

$$\vec{J}_Q = -L_{21}\frac{\vec{\nabla}\mu}{T} - L_{22}\frac{\vec{\nabla}T}{T^2} \qquad (2.8.b)$$

avec $L_{12} = L_{21}$.

Les coefficients L_{ij} peuvent maintenant être rattachés aux grandeurs expérimentales.

- La conductivité électrique σ d'un système isotherme ($\vec{\nabla}T = \vec{0}$) est définie par $\vec{I} = e\,\vec{J}_n = -\sigma\vec{\nabla}V_E$

De la relation (2.8.a) on déduit :

$$\sigma = e^2\,\frac{L_{11}}{T} \qquad (2.9)$$

- La conductivité thermique κ , mesurée à courant nul ($\vec{J}_n = \vec{0}$) est définie par $\vec{J}_Q = -\kappa\vec{\nabla}T$. L'équation (2.8.b) nous donne, à l'aide de (2.8.a)

$$\kappa = \frac{1}{T^2}\left(L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}}\right) \qquad (2.10)$$

- Le pouvoir thermoélectrique absolu S est défini par la relation

$$S = -\frac{1}{e}\frac{\vec{\nabla}\mu}{\vec{\nabla}T}$$ à courant nul.

L'équation (2.8.a) nous conduit à :

$$S = \frac{1}{e\,T}\,\frac{L_{12}}{L_{11}} \qquad (2.11)$$

- Le coefficient de Peltier est le flux de chaleur disponible par unité de courant électrique à température constante : $\vec{J}_Q = \pi\, e\,\vec{J}_n$.
Le rapport des équations (2.8.a) et (2.8.b) fournit :

$$\pi = \frac{1}{e} \frac{L_{21}}{L_{11}} \qquad (2.12)$$

Des expressions (2.11) et (2.12) on déduit la première relation de Kelvin :

$$\pi = T\,S \qquad (2.13)$$

- Pour déterminer le coefficient de Thomson, nous devons calculer la quantité de chaleur émise (absorbée) par un conducteur soumis à un gradient de température et parcouru par un courant. Il faut pour cela calculer $\vec{\nabla}.\ \vec{J}_u$ et nous exprimons d'abord les équations (2.8) à l'aide de σ, S et κ .

$$\vec{J}_n = -\frac{\sigma}{e^2}\vec{\nabla\mu} - \frac{S\sigma}{e}\vec{\nabla}T \qquad (2.14.a)$$

$$\vec{J}_Q = -T\,S\,\frac{\sigma}{e}\vec{\nabla\mu} - (\kappa + T\,S^2\,\sigma)\vec{\nabla}T \qquad (2.14.b)$$

On peut écrire ces relations sous une forme plus transparente, à l'aide de la densité de courant $\vec{I}$, soit :

$$-\frac{1}{e}\vec{\nabla\mu} = \frac{1}{\sigma}\vec{I} + S\,\vec{\nabla}T \qquad (2.15.a)$$

$$\vec{J}_Q = T\,S\,\vec{I} - \kappa\vec{\nabla}T \qquad (2.15.b)$$

et $\vec{\nabla}.\ \vec{J}_u$ devient, en notant que $\vec{\nabla}.\ \vec{I} = 0$:

$$\vec{\nabla}\ .\ \vec{J}_u = -\frac{1}{\sigma}\vec{I}^2 - \vec{\nabla}\ .\ \kappa\vec{\nabla}T + T\frac{\partial S}{\partial T}\vec{\nabla}T.\ \vec{I}$$

En plus de l'effet Joule et de la conductivité thermique, il apparaît une quantité de chaleur (effet Thomson) due au couplage des flux, et proportionnelle à la densité de courant et au gradient de température. Le coefficient de proportionnalité est le coefficient de Thomson.

$$\sigma_T = T\frac{\partial S}{\partial T} \qquad (2.16)$$

Cette expression est la deuxième relation de Kelvin.

Les relations de Kelvin montrent qu'il suffit de connaître l'un des coefficients S, π ou σ_T en fonction de la température, pour déterminer les deux autres.

2.1.2. Effet Seebeck :

Pour mettre en évidence la tension créée aux extrémités d'un conducteur A placé dans un gradient thermique, il faut fermer le circuit à l'aide d'un conducteur B auxiliaire, ce qui conduit au dispositif classique du thermocouple (fig. 2.1). Les cercles en tiretés délimitent des zones isothermes. La valeur de la tension $V_{12} = V_{E1} - V_{E2}$ mesurée à courant nul, dépendra donc aussi bien des propriétés thermoélectriques du conducteur A que de celles du conducteur B.

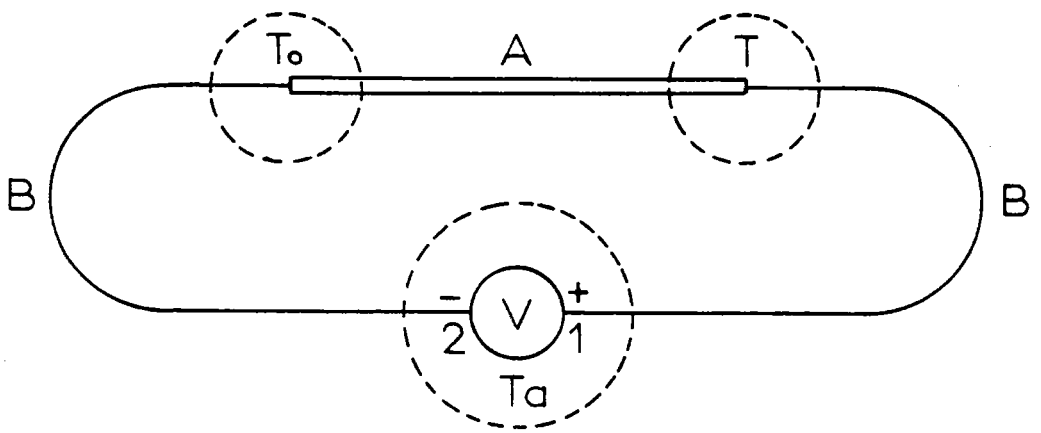


Figure 2.1 Circuit thermoélectrique usuel. Les zones isothermes sont délimitées par des tirets.

La relation (2.15.a) appliquée successivement à chaque portion de conducteur donne :

$$\mu_1^B(T_a) - \mu_2^B(T_a) = -e\int_{T_0}^{T}(S_A - S_B)\,dT \qquad (2.17)$$

où on a utilisé le fait que les potentiels électrochimiques sont continus à la traversée des jonctions (isothermes) et la notation $\mu_1^B(T_a) = \mu_{e_1}^B(T_a) + e\,V_{E1}$.

Pour un conducteur donné, le potentiel chimique ne dépend que de la température et de la densité des électrons, on aura ainsi : $\mu_{e_1}^B(T_a) = \mu_{e_2}^B(T_a)$ et l'équation (2.17) se réduit à :

$$V_{12} = V_{E1} - V_{E2} = \int_{T_o}^{T} (S_B - S_A)\, d\,T \qquad (2.18)$$

La f.e.m. V_{12} ne dépend que de la nature des conducteurs A et B, et des températures des jonctions (loi de Magnus). Le pouvoir thermoélectrique S_{AB} du couple est défini par :

$$S_{AB} = \frac{d\,V_{12}}{d\,T} = S_B - S_A \qquad (2.19)$$

On remarquera que si la f.e.m. V_{12} est positive et si T est supérieur à T_o, on aura S_{AB} positif soit S_B supérieur à S_A. A partir de la relation (2.17) ou (2.18), on peut déduire les "lois" sur les thermocouples (loi des métaux intermédiaires, loi des températures successives).

2.2. RESISTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE DANS LE REGIME DE FAIBLE DIFFUSION.

Après avoir vu la forme macroscopique des équations de transport, nous allons relier les grandeurs expérimentales σ, S et κ à la théorie microscopique du transport électronique dans les métaux et les alliages métalliques.

2.2.1. Fonction de distribution des électrons en présence d'un champ électrique et d'un gradient de température :

Le mouvement des électrons est décrit à l'aide d'une fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ où $\vec{r}$ et $\hbar\,\vec{k}$ sont respectivement la position et la quantité de mouvement des électrons, considérés comme des particules quasi classiques. Ceci impose, tout comme au § 2.1 que les gradients de potentiel et de température soient faibles, afin que le potentiel et la température puissent être considérés comme constants sur l'extension du paquet d'ondes associé à l'électron.

Dans l'espace des phases à 6 dimensions $(\vec{r}, \vec{k})$ la fonction de distribution est telle que :

$$\frac{V}{4\,\pi^3}\, f(\vec{r}, \vec{k}, t)\, d^3 r\, d^3 k$$

représente le nombre d'électrons dans l'élément de volume $d^3r\ d^3k$ au temps t. Les coefficients de transport s'expriment à l'aide de cette fonction de distribution qu'il suffit donc en principe de connaître. Elle obéit à l'équation de transport de Boltzmann, discutée dans de nombreux ouvrages (1), (2), (4) et nous n'indiquerons ici que les points essentiels.

L'équation de Boltzmann (*) s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}}.\ \overrightarrow{\nabla_r}\, f + \dot{\vec{k}}.\ \overrightarrow{\nabla_k} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll.} \qquad (2.20)$$

Le membre de droite traduit la variation de la fonction de distribution f, due aux collisions. Lorsqu'on supprime les perturbations extérieures, ce sont ces collisions qui ramènent le système à l'équilibre, et f devient simplement la fonction de distribution de Fermi-Dirac f_o

$$f_o(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu_e}{k_B T}\right) + 1} \qquad (2.21)$$

et où l'équation (2.20) se réduit à $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll.} = 0$

L'équation de Boltzmann (2.20) fait intervenir à gauche des dérivées de la fonction inconnue f et à droite des intégrales de f. Cette équation intégro-différentielle est difficile à manier. On simplifie sa résolution en ne gardant que les termes non nuls d'ordre le plus bas dans le membre de gauche et en introduisant un temps de relaxation moyen dans le membre de droite. On écrira :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{f - f_o}{\tau_k} \qquad (2.22)$$

où τ_k , le temps de relaxation, est caractéristique du retour à l'équilibre. On admet généralement que l'approximation du temps de relaxation est valable lorsque les collisions sont quasi élastiques ce qui semble raisonnable pour des métaux liquides. Un examen plus complet de cette question sera

---

(*) : $\dot{\vec{r}} = \frac{d\vec{r}}{dt}$

$\vec{\nabla}_k$ représente le gradient par rapport aux composantes de $\vec{k}$. Lorsque rien n'est précisé, il s'agira toujours du gradient par rapport aux composantes de $\vec{r}$.

donné au § 2.2.4. L'équation de Boltzmann, pour un système dans un état stationnaire prend alors une forme linéarisée :

$$\left(-\frac{\partial f_o}{\partial E}\right) \vec{v} \left[\vec{\nabla}\mu + \frac{E - \mu_e}{T} \vec{\nabla} T\right] = - \frac{f - f_o}{\tau_k}$$

soit pour la fonction de distribution :

$$f = f_o + \tau_k \left(-\frac{\partial f_o}{\partial E}\right) \vec{v} \left[-\vec{\nabla}\mu - \frac{E - \mu_e}{T}\right] \vec{\nabla} T \qquad (2.23)$$

Cette relation montre que la fonction de distribution n'est modifiée par rapport à l'équilibre, qu'au voisinage immédiat de μ_e à cause du terme $\left(-\frac{\partial f_o}{\partial E}\right)$ l'écart étant proportionnel aux forces (Cf. 2.14) $\vec{\nabla}\mu$ et $\vec{\nabla} T$.

2.2.2. Coefficients de transport :

La densité de courant et le flux de chaleur s'écrivent respectivement :

$$\vec{I} = \frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v} \cdot f(\vec{r}, \vec{k}, t)\, d^3k \qquad (2.24.a)$$

$$\vec{J}_Q = \frac{1}{4\pi^3} \int \vec{v}.(E - \mu_e)\, f(\vec{r}, \vec{k}, t)\, d^3k \qquad (2.24.b)$$

A l'équilibre $f = f_o$ et la densité de courant et le flux de chaleur sont nuls. Fixons la direction du champ électrique et du gradient de température suivant l'axe Ox. L'injection de la fonction de distribution (2.23) dans les équations (2.24), puis l'intégration dans l'espace des $\vec{k}$, changée en une intégration sur l'énergie, et sur une surface d'énergie constante, conduit aux expressions :

$$I_x = + e K_o \left(-\frac{\partial \mu}{\partial x}\right) + e \frac{K_1}{T} \left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right) \qquad (2.25.a)$$

$$J_{Qx} = K_1 \left(-\frac{\partial \mu}{\partial x}\right) + \frac{K_2}{T} \left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right) \qquad (2.25.b)$$

où les coefficients K_n ($n = 0, 1, 2$) s'écrivent sous la forme :

$$K_n = \int \phi_n(E) \left(-\frac{\partial f_o}{\partial E}\right) dE$$

avec : $$\phi_n(E) = \frac{(E - \mu_e)^n}{4\pi^3 \hbar^2} \iint \left(\frac{\partial E}{\partial k_x} \right)^2 \frac{\tau_k}{|\vec{\nabla}_k E|} \, dA$$

Les K_n sont en fait des tenseurs qui sont ici traités comme des scalaires compte tenu de l'isotropie d'un métal liquide. D'après les définitions des coefficients de transport (Cf. aussi les équations (2.14)) on a :

$$\begin{cases} \sigma_x = e^2 K_o \\ \kappa_x = \frac{1}{T} \left[K_2 - \frac{K_1^2}{K_o} \right] \\ S_x = \frac{1}{e\,T} \frac{K_1}{K_o} \end{cases} \qquad (2.26)$$

Le calcul des K_n fait appel à des résultats classiques de la théorie des métaux, lorsque $k_B T / \mu_e \ll 1$

$$K_n = \int \phi_n(E) \left(- \frac{\partial f_o}{\partial E} \right) dE = \phi_n(\mu_e) + \pi^2 \frac{(k_B T)^2}{6} \left(\frac{\partial^2 \phi_n(E)}{\partial E^2} \right)_{E=\mu_e} + \ldots \qquad (2.27)$$

On vérifie sur cette expression que, quand $T \to 0$, $(- \frac{\partial f_o}{\partial E})$ se comporte bien comme une fonction δ de Dirac.

Si l'on note par :

$$\sigma_x(E) = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar^2} \iint \left(\frac{\partial E}{\partial k_x} \right)^2 \frac{\tau_k}{|\vec{\nabla}_k E|} \, dA \qquad (2.28)$$

où l'intégrale est prise sur une surface d'énergie constante E, la conductivité électrique s'écrit :

$$\sigma_x = \int \sigma_x(E) \left(- \frac{\partial f_o}{\partial E} \right) dE \qquad (2.29)$$

soit encore, au premier ordre en T

$$\sigma_x = \sigma_x(\mu_e) \qquad (2.30)$$

L'expression (2.28) apparaît ainsi comme la conductivité calculée pour un potentiel de Fermi (potentiel chimique des électrons) hypothétique E. A l'aide de (2.27), en ne conservant que les termes d'ordre le plus bas

non nuls, on peut exprimer K_1 et K_2 en fonction de K_o, donc en fonction de la conductivité électrique.

La conductivité électrique devient :

$$\kappa_x = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T\ \sigma_x \qquad (2.31)$$

relation connue sous le nom de Wiedemann Franz.

Pour le pouvoir thermoélectrique, on a :

$$S_x = \frac{\pi^2}{3}\frac{k_B^2}{e}\ T\left[\frac{\partial}{\partial E}(\ln \sigma_x(E)\right]_{E=\mu_e} \qquad (2.32)$$

Les trois coefficients de transport dépendent de la forme de la surface de Fermi par l'intermédiaire des termes $(\partial E/\partial k_x)$, $|\vec{\nabla}_k E|$ et surtout τ_k.

Le pouvoir thermoélectrique fait intervenir en plus, leurs dérivées par rapport à l'énergie. Enfin le signe de S_x dépend du signe de la charge contrairement à σ_x et κ_x.

Une forme plus explicite du pouvoir thermoélectrique peut être donnée si le temps de relaxation est isotrope avec des surfaces d'énergie constante sphériques de la forme :

$$E_{(\vec{k})} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\ m^*} \qquad (2.33)$$

où l'écart par rapport aux électrons libres est décrit par la masse effective m*. On a alors $\partial E/\partial k_x = \hbar\ v_x$ et $|\vec{\nabla}_k E| = \hbar\ v$ (v est le module du vecteur vitesse). De plus, $v_x^2 = v^2/3$, la conductivité (2.30) devient : (*)

$$\sigma(E_F) = \frac{e^2\ v_F\ \tau_{kF}}{12\ \pi^3\ \hbar}\int_{\text{s.d.Fermi}} dA \qquad (2.34)$$

où v_F est la vitesse des électrons au niveau de Fermi. On a supposé que le temps de relaxation ne dépend que de l'énergie. L'expression (2.34) peut encore s'écrire :

(*) : Dans la suite, nous utiliserons la notation habituelle E_F à la place du potentiel μ_e des électrons. En toute rigueur, l'énergie de Fermi est définie par $E_F = (\mu_e)_{T=0}$. Quand la température T augmente dans un métal, μ_e décroit par rapport à E_F mais la correction est faible tant que $k_B\ T/E_F \ll 1$.

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

où $\lambda = v_F\ \tau_{kF}$ est le libre parcours moyen des électrons au niveau de Fermi et A_F est l'aire de la surface de Fermi. En reportant dans (2.32) on obtient :

$$S_x = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e} \left[\frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial E} + \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial E} \right]_{E=E_F}$$

Cette expression fait intervenir explicitement la forme de la surface de Fermi et la variation du libre parcours moyen avec l'énergie. Dans le cas d'une surface de Fermi sphérique, l'aire des surfaces d'énergie constante est une fonction croissante de l'énergie ; le terme $\partial A / \partial E$ sera positif et apportera une contribution négative à S_x (puisque e est négatif). Il reste à examiner la dépendence en énergie du libre parcours moyen. En général $\partial\lambda / \partial E$ est positif car on s'attend à ce que les électrons d'énergie élevée soient moins diffusés (donc λ est plus grand) que les électrons d'énergie plus basse, rendant S_x encore plus négatif. En fait, une étude plus approfondie du terme $\partial\lambda / \partial E$ est indispensable, car des pouvoirs thermoélectriques positifs parmi les métaux normaux, ne sont pas des exceptions (voir tableau 2.1).

2.2.3. Résistivité et pouvoir thermoélectrique d'un métal liquide : formalisme de Ziman :

Dans ce paragraphe, nous donnons les expressions de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique développées par Ziman (5) et Bradley et al. (6) dans l'approximation des électrons presque libres. Le fait expérimental qui justifie le mieux cette approximation est sans doute l'effet Hall. Pour pratiquement tous les métaux normaux, la constante de Hall mesurée correspond à la valeur que prévoit le modèle de l'électron libre. Ainsi il est raisonnable d'admettre que les hypothèses qui ont conduit à l'expression (2.34) soient satisfaites. On a supposé que le temps de relaxation ne dépend que de l'énergie. Par ailleurs, l'intégrale représente l'aire de la surface de Fermi $4\pi k_F^2$. On arrive ainsi à la forme bien connue de la conductivité électrique

$$\sigma = \frac{n e^2}{m^*} \tau_{kF} \qquad (2.35)$$

où n est le nombre d'électrons par unité de volume

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \qquad (2.35.a)$$

Pour calculer la conductivité (2.34), il faut évaluer le temps de relaxation au niveau de Fermi. L'introduction d'un temps de relaxation unique (Cf. § 2.2.4) est justifiée lorsque les collisions sont essentiellement élastiques. En ne considérant que des collisions élastiques dans un conducteur isotrope, on montre que :

$$\frac{1}{\tau_{kF}} = \frac{V\, k_F m^*}{\pi \hbar^3} \int_0^1 4 < |U_{\vec{k}_F, \vec{k}_F+\vec{q}}|^2 > \left(\frac{q}{2\, k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2\, k_F}\right) \qquad (2.36)$$

Les notations utilisées pour la transition sont explicitées par la figure 2.2. Le temps de relaxation observé correspond à une valeur moyenne puisque les atomes se déplacent au cours du temps. On note par <...> la

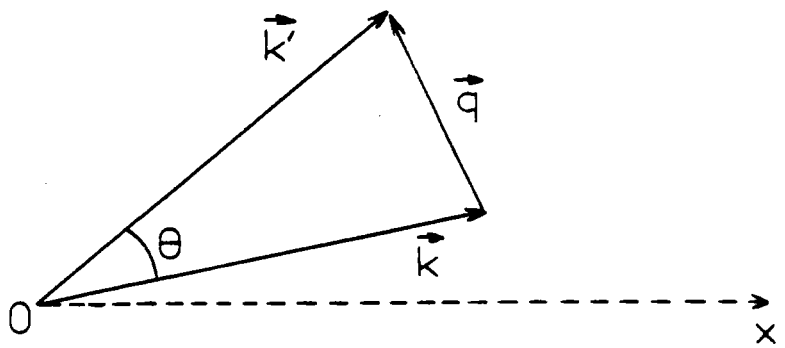


Figure 2.2

moyenne sur l'ensemble des configurations possibles du système. Dans l'expression (2.36) la probabilité de transition par unité de temps pour qu'un électron passe sous l'influence d'un potentiel perturbateur $U(\vec{r})$, d'un état $\vec{k}$ à un état $\vec{k}'$ (tous les deux étant sur la surface de Fermi : $|\vec{k}_F| = |\vec{k}_F + \vec{q}|$) a été exprimée au premier ordre. C'est l'approximation de Born qui implique que le potentiel $U(\vec{r})$ soit faible devant l'hamiltonien non perturbé (électron libre). L'élément de matrice du potentiel responsable de la transition, s'écrit :

$$U_{\vec{k}_F, \vec{k}_F+\vec{q}} = \int \varphi^*_{\vec{k}_F+\vec{q}}(\vec{r})\, U(\vec{r})\, \varphi_{\vec{k}_F}(\vec{r})\, d^3r \qquad (2.37)$$

où $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ est la fonction d'onde associée à l'électron libre

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = <r \mid k> = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \vec{k}.\vec{r}}$$

Dès à présent, il faut remarquer que le potentiel $U(\vec{r})$ est en général important à l'intérieur des ions et le modèle des électrons presque libres ne trouve sa justification formelle que par l'introduction de la notion de pseudopotentiel : on montre que le vrai potentiel peut être remplacé par un pseudopotentiel qui reste faible au voisinage des ions, et qui a le même spectre des énergies, pour les électrons de la bande de conduction. La notion de pseudopotentiel sera discutée plus en détail au § 2.3.

On suppose en plus que le (pseudo) potentiel puisse s'exprimer par la somme de N potentiels atomiques, à symétrie sphérique

$$U(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N} u\left(\mid \vec{r} - \vec{R}_j \mid \right) \qquad (2.38)$$

où $\vec{R}_j$ est la position du $j^{\text{ième}}$ ion. En injectant (2.38) dans l'expression (2.37) on a le résultat très important

$$< \mid U_{\vec{k}_F, \vec{k}_F+\vec{q}} \mid^2 > = \frac{1}{N} u^2(q,k_F)\, S(q) \qquad (2.39)$$

avec :

$$u(q,k_F) = \frac{1}{\Omega} \int_0^1 e^{-i(\vec{k}_F+\vec{q}).\vec{r}}\, u(\vec{r})\, e^{i \vec{k}_F.\vec{r}}\, d^3r \qquad (2.39.a)$$

$$S(q) = \frac{1}{N} < \sum_j \sum_k \exp - i \vec{q} (\vec{R}_j - \vec{R}_k) > \qquad (2.39.b)$$

Ω est le volume atomique : $\Omega = V / N$

$u(q,k_F)$ est le facteur de forme ionique écranté (appelé souvent, sans autre précision (pseudo) potentiel) et caractérise l'interaction électron-ion. Le facteur de forme traduit les propriétés d'un ion unique et ne dépend pas de la position des ions. Il est réel et n'est fonction que de q ($q = |\vec{q}|$) quand $u(\vec{r})$ a la symétrie sphérique. S(q) est le facteur de structure (*) (statique) ou fonction d'interférence, qui ne dépend

---

(*) : Certains auteurs (Cf. Harrison (7)) appellent aussi facteur de structure la quantité $s(q) = 1/N \sum_j \exp i \vec{q}.\vec{R}_j$. La relation entre S(q) et s(q) est immédiate : $S(q) = N < s^*(q)\, s(q) >$ La notation s(q) sera utilisée au paragraphe 2.3.

que de la position des ions, et pour des milieux isotropes est uniquement fonction de q.

La séparation des éléments de matrice (2.37) en facteur de forme (Cf. § 2.3) et en facteur de structure (Cf. § 2.2.5 et § 2.4) est l'étape centrale de la théorie. La résistivité ρ ($\rho = 1/\sigma$) devient, à l'aide des relations (2.35), (2.36) et (2.39)

$$\rho = M \int_0^1 4\, u^2(q,k_F)\quad S(q) \left(\frac{q}{2\,k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2\,k_F}\right) \qquad (2.40)$$

où :

$$M = \frac{3\ \pi\ \Omega}{\hbar\ e^2\ v_F^2} \qquad (2.40.a)$$

Pour alléger l'écriture il est d'usage d'introduire la notation suivante :

$$<< F\ (x)\ >> = \int_0^1 4\ F\ (x)\ x^3\ dx \qquad (2.41)$$

où $x = q/2\ k_F$. La résistivité prend la forme

$$\rho = M<<u^2(x,k_F)\ S(x)>> \qquad (2.40)$$

Avant d'exprimer le pouvoir thermoélectrique dans le modèle de Ziman, quelques remarques peuvent être faites concernant l'expression de la résistivité.

Quand on écrit l'élément de matrice (2.37) à l'aide de (2.38) on trouve une expression similaire à l'amplitude de diffusion d'un rayonnement

$$N\ U_{\vec{k}_F,\vec{k}_F+\vec{q}} = A(\vec{q}) = \sum_{j=1}^{N} u_j(\vec{q})\ \exp - i\ \vec{q}.\vec{R}_j \qquad (2.42)$$

où $u_j(q)$ est équivalent à la longueur (ou facteur) de diffusion du $j^{ième}$ ion. On arrive ainsi à une analogie formelle entre les expressions de la résistivité et de l'intensité diffusée lors d'une expérience de diffraction (rayons X, neutrons, électrons). Pour cette raison, le modèle de Ziman est parfois appelé "modèle de diffraction".

Le facteur de structure peut encore être écrit sous la forme :

$$S(q) = \frac{1}{N} < n^*(\vec{q})\ n(\vec{q}) > \qquad (2.39.b)$$

où : $n(\vec{q}) = \sum_j \exp - i \vec{q} \vec{R}_j$

est la transformée de Fourier de l'opérateur densité locale de particules

$$n(\vec{q}) = \int_v e^{-i \vec{q} \vec{r}} n(\vec{r}) d^3r$$

où : $$n(\vec{r}) = \Sigma \delta(\vec{r} - \vec{R}_j) \qquad (2.43)$$

On introduit aussi la fonction $\tilde{S}(q)$ qui ne diffère de $S(q)$ que par le terme de diffusion vers l'avant qui correspond à $q = 0$

$$\tilde{S}(q) = \frac{1}{N} < \sum_j \sum_k \exp -iq^{\rightarrow} (\vec{R}_j - \vec{R}_k) > - N \delta_{\vec{q},o} \qquad (2.44)$$

δ est le symbole de Kronecker. La fonction $\tilde{S}(q)$ est reliée à la fonction de distribution de paire $g(r)$ par

$$\tilde{S}(q) = 1 + \rho_o \int_v (g(r) - 1) e^{-i\vec{q}.\vec{r}} d^3r \qquad (2.45)$$

où $\rho_o = N / V$ et $g(r)$ est la densité de probabilité, par unité de volume pour trouver un atome à une distance r de l'atome placé à l'origine ; si un atome est placé à l'origine, $\rho_o g(r) d^3r$ est le nombre moyen d'atomes dont les centres sont situés dans l'élément de volume d^3r placé à l'extrémité de $\vec{r}$. La relation (2.45) s'obtient aisément à partir de la définition (*) de $g(r)$

$$\rho_o g(r) = \frac{1}{N} < \sum_j \sum_k \delta [\vec{r} - (\vec{R}_j - \vec{R}_k)] > - \delta(\vec{r}) \qquad (2.46)$$

Quand r est grand $g(r) \to 1$ et quand $r \to 0$, $g(r) = 0$ traduisant la non interpénétration des atomes. L'importance de $g(r)$ provient de l'approximation qui consiste à décrire le potentiel d'interaction des N atomes comme une superposition de potentiels de paires $\phi(R_{ij})$ où $R_{ij} = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$. Alors les fonctions thermodynamiques du système s'expriment à l'aide de $g(r)$, qui de plus est déterminé à partir des mesures de diffraction.

Le terme $N \delta_{\vec{q},o}$ qui correspond à la diffusion vers l'avant, n'apporte aucune contribution à la résistivité. Dans la suite, on pourra ignorer et, selon la pratique courante, remplacer dans l'équation (2.45) $\tilde{S}(q)$ par $S(q)$. Dans une expérience de diffraction, cela revient à faire abstraction du pic central de diffusion.

(*) : $g(r)$ est parfois appelé fonction de distribution radiale, terminologie qui devrait être réservée à la quantité $4 \pi r^2 \rho_o g(r)$.

A l'aide des relations (2.32) et (2.33), le pouvoir thermoélectrique peut s'écrire :

$$S = \frac{-\pi^2 k_B^2 T}{3\,|e|\,E_F}\,\chi \qquad (2.47)$$

où le paramètre sans dimension χ est défini par :

$$\chi = -\left[\frac{\partial \ln\rho}{\partial \ln E}\right]_{E_F} = -\left[\frac{k}{2\rho}\,\frac{\partial\rho}{\partial k}\right]_{k_F} \qquad (2.47.a)$$

La formulation (2.40) de la résistivité n'est pas commode pour calculer χ et de plus k_F intervient dans le coefficient M (2.40.a) par l'intermédiaire de v_F. L'expression pratique de (2.40.a) est :

$$\rho(k) = \frac{3\pi(m^*)^2}{\hbar^3 e^2 16}\,\frac{\Omega}{k^6}\int_0^{2k} 4\,u^2(q,k)\,S(q)\,q^3\,dq$$

Il faut calculer des dérivées du type :

$$\frac{d}{dk}\int_0^{2k} f(q,k)\,dq$$

On a :

$$\frac{d}{dk}\int_0^{2k} f(q,k)\,dq = 2\,f(2k,k) + \int_0^{2k}\frac{d}{dk}\,f(q,k)\,dq \qquad (2.48)$$

A l'aide de ce résultat le paramètre thermoélectrique s'écrit :

$$\chi = 3 - 2p - \frac{r}{2} \qquad (2.49)$$

où :

$$p = \frac{u^2(2k_F,k_F)\,S(2k_F)}{\frac{1}{(2k_F)^4}\int_0^{2k_F} 4\,u^2(q,k_F)\,S(q)\,q^3\,dq} \qquad (2.49.a)$$

$$= \frac{u^2(2k_F,k_F)\,S(2k_F)}{\langle\langle u^2(q,k_F)\,S(q)\rangle\rangle} = \frac{M}{\rho}\,u^2(2k_F,k_F)\,S(2k_F)$$

$$r = \frac{k_F\int_0^{2k_F} 4\left[\frac{\partial(u^2(q,k)}{\partial k}\right]_{k_F} S(q)\,q^3\,dq}{\int_0^{2k_F} 4\,u^2(q,k_F)\,S(q)\,q^3\,dq} \qquad (2.49.b)$$

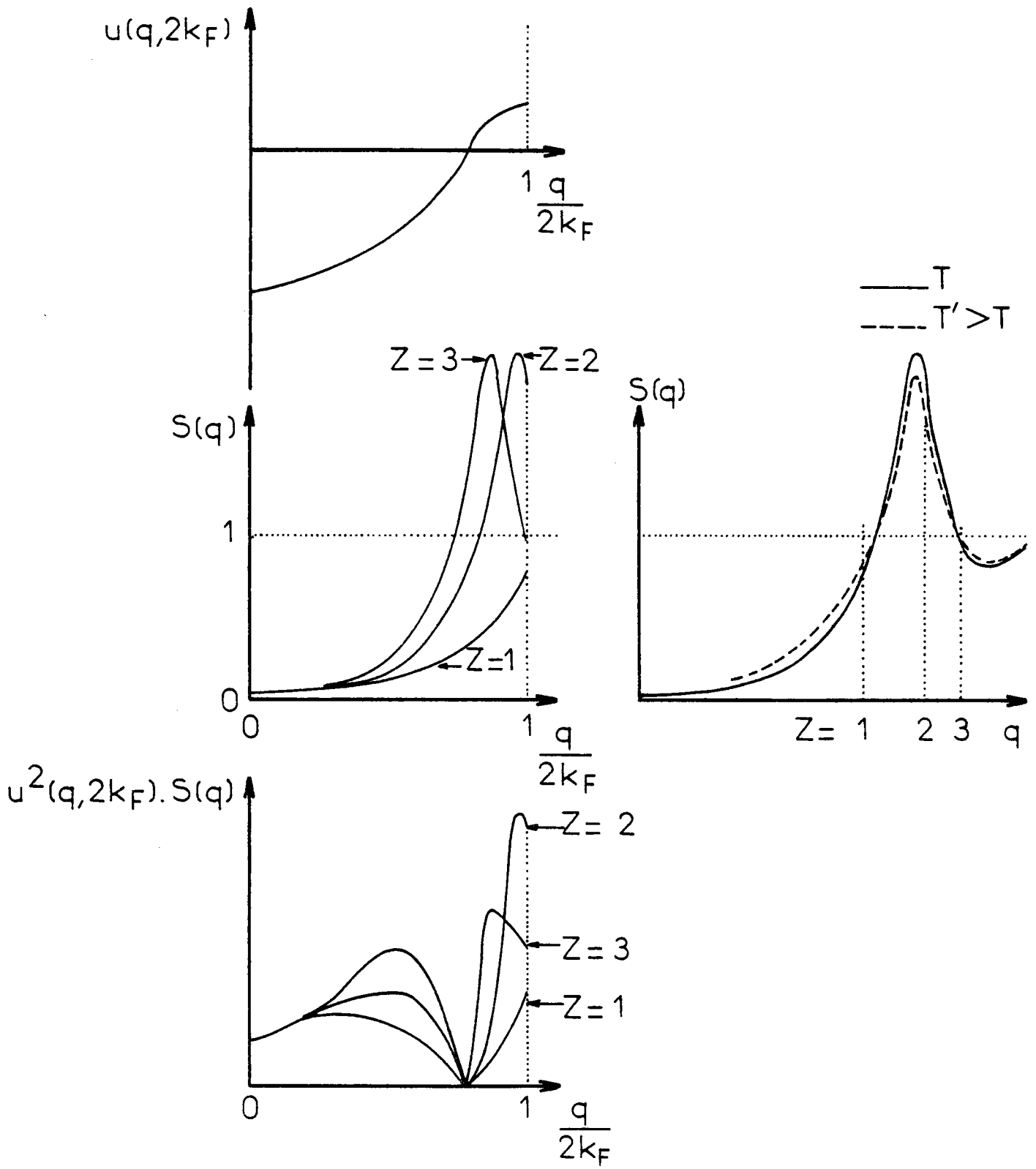


Figure 2.3 Allure générale du modèle de potentiel, du facteur de structure et du produit u^2 (q, 2 k_F). S(q).

$$r = \frac{k_F << \left[\frac{\partial}{\partial k} (u^2(q,k_F)\right]_{k_F} S(q) >>}{<< u^2(q,k_F)\, S(q)>>}$$

La résistivité et le pouvoir thermoélectrique d'un métal liquide peuvent être calculés une fois connue la forme précise de la fonction d'interférence S(q) et du facteur de forme $u(q,k_F)$. Nous nous limiterons pour l'instant à une discussion qualitative basée sur la forme typique de S(q) et $u(q, k_F)$. Nous avons représenté sur la figure 2.3 l'allure générale de ces grandeurs ainsi que le produit $u^2(q,k_F)\, S(q)$. Le noeud du facteur de forme se trouve approximativement placé vers $0,8\ q/2k_F$, les exceptions notables étant surtout les métaux monovalents (sauf pour Li) pour lesquels le noeud est plutôt proche de $q = 2k_F$ (Cf. par exemple Animalu et Heine (9)). D'après (2.35.a) la limite d'intégration, dans le calcul de la résistivité, est proportionnelle à $Z^{1/3}$, où Z est la valence du métal. Ces limites ont été reportées sur la figure 2.3. Compte tenu du facteur de pondération $(q/2k_F)^3$, et selon ce schéma simplifié, on devrait observer une résistivité plus importante pour le lithium que pour les autres métaux alcalins à cause de la position du zéro de $u(q,k_F)$, des résistivités plus importantes pour les métaux divalents comparées à celle de Li. Les métaux trivalents devraient avoir une résistivité inférieure à celle des métaux divalents. Ces traits se vérifient à peu près (Cf. tableau 2.1), une étude plus détaillée est toutefois indispensable si l'on veut inclure l'ensemble des données expérimentales dans le cadre du modèle. Par ailleurs, la théorie de Ziman permet d'expliquer qualitativement la dépendance en température de la résistivité, par examen du comportement du facteur de structure. Quand la température augmente, les valeurs de S(q) se rapprochent de l'unité (Cf. fig. 2.3) laissant entrevoir la possibilité de coefficients de température $d\rho/dT$ négatifs pour les métaux divalents, puisque $u^2(q)\, S(q)$ au voisinage de $2\ k_F$ décroît avec la température.

Le pouvoir thermoélectrique ne se prête à une discussion qualitative que si l'on néglige le terme r dans (2.49). Pour des électrons libres, les termes p et r disparaissent et le paramètre thermoélectrique χ est égal à 3 ce qui donne pour S des valeurs négatives dont l'ordre de grandeur est de quelque $\mu V/K$. Si on fait abstraction de r, le comportement de χ est le reflet du comportement de p (2.49.a) c'est-à-dire de $u^2(q,2k_F)\, S(q)$ à $q = 2\ k_F$, par rapport à sa valeur moyenne (pondérée par $(q/2\ k_F)^3$) : en particulier p est toujours positif. Pour les métaux de

Métal	Li	Na	K	Rb	Mg	Ca	Zn	Cd	Hg
$\rho(\mu\,\Omega.cm)$	25	9,6	13	22,5	27	33	37	34	95
χ	- 9	2,6	3,3	1,4			- 0,1	-0,2	4,1

Métal	Al	Ga	In	Tl	Ge	Sn	Pb	Sb	Bi
$\rho(\mu\,\Omega.cm)$	24	26	33	73	66	48	95	114	128
χ	1,0	0,6	0,8	0,3	0,1	0,4	2,1	-0,15	0,55

Tableau 2.1 Résistivités et paramètres thermoélectriques au voisinage du point de fusion.

valence supérieure à 2 on a certainement p proche de l'unité d'où $\chi \simeq 1$. Ceci est assez bien vérifié expérimentalement (Cf. tableau 2.1). Pour les métaux divalents la valeur de $S(2\,k_F)$ est élevée et diminue rapidement pour $q < 2\,k_F$, la valeur moyenne est alors inférieure à $[u^2.S]_{q=2k_F}$ rendant p supérieur à 1. Des paramètres χ négatifs ne sont ainsi pas exclus. La valeur élevée de p pour Li s'interprète comme précédemment alors que les petites valeurs de p pour les autres métaux alcalins apparaissent comme une conséquence des faibles valeurs de $u(q)$ à $q = 2\,k_F$. Remarquons enfin que l'existence de valeurs de χ supérieures à 3 (Potassium et Mercure) rend obligatoire la prise en compte du terme r (avec $r < 0$) qui traduit la dépendance du facteur de forme par rapport à k, donc par rapport à l'énergie de l'électron diffusé. Le calcul du pouvoir thermoélectrique reste délicat du fait de la présence de ce terme.

2.2.4. Approximation du temps de relaxation et problèmes connexes :

L'expression (2.40) de la résistivité a été obtenue en supposant les collisions élastiques, d'où l'existence d'un temps de relaxa-

tion unique que le processus de diffusion soit dû à un champ électrique ou à un gradient de température. Nous allons préciser dans quelles conditions cette approximation est valable et quel est l'effet de la non-élasticité des collisions sur les propriétés de transport électronique.

Pour cela, nous exprimons le terme des collisions (éq. 2.20) à l'aide des probabilités de transition

$$\left.\frac{\partial f_k}{\partial t}\right)_{coll} = \int [P_{(\vec{k}',\vec{k})}\ f_{k'}(1 - f_k) - P_{(\vec{k},\vec{k}')}\ f_k(1 - f_{k'})]\ d^3k'$$

$P_{(\vec{k},\vec{k}')}$ est la probabilité de transition par unité de temps pour qu'un électron occupant l'état $\vec{k}$ soit diffusé dans l'état $\vec{k}'$, initialement vide. Si on suppose les collisions parfaitement élastiques, on a $P_{(\vec{k},\vec{k}')} = P_{(\vec{k}',\vec{k})}$ et le terme des collisions se réduit à

$$\left.\frac{\partial f_k}{\partial t}\right)_{coll.} = \int P_{(\vec{k},\vec{k}')}[\ \delta f_{k'} - \delta f_k\ ]\ d^3k' \qquad (2.50)$$

où $\delta f_k = f_k - f_o$ est l'écart entre la fonction de distribution perturbée et non perturbée. Avec l'introduction d'un temps de relaxation (2.22) on aura :

$$\frac{1}{\tau_k} = \int P_{(\vec{k},\vec{k}')}[\ 1 - \frac{\delta f_{k'}}{\delta f_k}\ ]\ d^3k' \qquad (2.51)$$

L'intégrale dans (2.51) doit être la même que l'on ait affaire à un champ électrique ou à un gradient thermique. Si on considère un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ seul dirigé suivant l'axe Ox, on a d'après (2.23) en tenant compte de la relation $\vec{\nabla}\mu = \frac{\partial \mu}{\partial T}\ \vec{\nabla} T - e\ \vec{\mathcal{E}}$,

$$\delta f_k = \tau_k \left(-\frac{\partial f_o}{\partial E}\right)\ v_{xk}\ (+ e\ \mathcal{E}_x) \qquad (2.52)$$

d'où :

$$\frac{\delta f_{k'}}{\delta f_k} = \frac{\tau_{k'}\ v_{xk'}}{\tau_k\ v_{xk}} \qquad (2.53.a)$$

Remarquons que si la surface de Fermi est sphérique et τ_{k_F} constant, l'expression (2.53.a) se réduit à k'_x/k_x. On obtient alors $1/\tau_{k_F}$ (Cf.(2.36))

à partir de (2.51) en exprimant $P_{(\vec{k},\vec{k}')} = P_{(\theta)}$ dans l'approximation de Born. Lorsqu'on a uniquement un gradient de température suivant Ox

$$\frac{\delta f_{k'}}{\delta f_k} = \frac{\tau_{k'} v_{xk'}}{\tau_k v_{xk}} \left[\frac{\frac{E' - \mu_e}{T} + \frac{\partial \mu_e}{\partial T}}{\frac{E - \mu_e}{T} + \frac{\partial \mu_e}{\partial T}} \right] \qquad (2.53.b)$$

On aura un temps de relaxation unique si les relations (2.53.a) et (2.53.b) sont identiques, c'est-à-dire si E = E'. Dans un métal l'énergie de Fermi est nettement supérieure à $\hbar\omega$, l'énergie échangée lors d'une collision avec les ions ; ainsi les collisions sont quasi-élastiques et on peut penser que l'approximation du temps de relaxation est toujours valable. En fait, ce n'est pas le cas aux basses températures et pour le montrer il faut examiner l'expression entre crochets de l'équation (2.53.b). Il faut que la valeur moyenne de ce terme, prise pour un ensemble de collisions, ne s'écarte pas de la valeur 1. On montre (1) que cette condition est satisfaite si l'on a :

$$| E' - E | < k_B T$$

Comme la valeur maximum de $| E' - E |$ est de l'ordre de $k_B \theta_D$ où θ_D est la température de Debye, l'hypothèse d'un temps de relaxation unique sera fondée si

$$T > \theta_D \qquad (2.54)$$

Aux basses températures, l'énergie échangée devient comparable à $k_B T$ et l'approximation du temps de relaxation n'est plus valable.

Pour les métaux la conductivité thermique ne provient pratiquement que de la contribution électronique. La vérification de la relation de Wiedemann-Franz (2.31) est alors un bon test de l'approximation du temps de relaxation : le rapport de Lorenz $L = \rho\kappa/T$ doit être égal au nombre de Lorenz Lo

$$Lo = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2$$

Expérimentalement, des écarts importants, atteignant 40 % environ, ont été observés (10) ainsi que des variations avec la température. Ces résultats proviennent de mesures indépendantes de conductivité thermique et de résistivité électrique. Les résistivités sont connues avec une précision

suffisante, par contre ce n'est plus vrai pour les conductivités thermiques, délicates à mesurer, pour lesquelles des désaccords apparaissent dans la littérature. Des déterminations directes du rapport de Lorenz effectuées par Busch et al. (11) (12) ont pourtant conduit à des valeurs de L très proches de Lo, l'écart relatif étant de l'ordre de 1 % pour des températures proches de l'ambiante (Hg, Ga). Pour Sn jusqu'à 500° C ces auteurs reportent une dispersion de quelques pour cent. Ces valeurs qui confortent le caractère élastique de la diffusion des électrons, mettent en évidence la difficulté des mesures directes de la conductivité thermique et montrent que la contribution ionique est effectivement faible.

Les déviations du rapport de Lorenz, observées à partir de certaines expériences, ont conduit Rice (13) à évaluer l'influence de la diffusion inélastique des électrons sur les propriétés de transport électronique. Baym (14) a remarqué que la diffusion inélastique d'un neutron lent par un métal est un processus très similaire à la diffusion inélastique d'un électron de conduction par les vibrations atomiques. Dans l'approximation de Born, la section efficace différentielle de diffusion inélastique peut être factorisée selon un terme qui dépend de la position et du mouvement des ions, et un terme qui fait intervenir l'interaction électron-ion. Le premier terme est le facteur de structure dynamique $S(\vec{q}, \omega)$ introduit par Van Hove (15), qui va ainsi apparaître dans l'expression des coefficients de transport. La fonction $S(\vec{q},\omega)$ représente la probabilité pour que l'énergie $\hbar\omega$ soit communiquée par l'électron à l'ion diffuseur pendant que s'effectue en même temps un transfert de quantité de mouvement $\hbar\,\vec{q}$. Elle ne dépend pas de la masse et de l'énergie de la particule diffusée, ni du potentiel d'interaction. L'expression de la résistivité et de la conductivité thermique est obtenue par Rice (13) selon la procédure variationnelle (Ziman (4) chap. 7). Il exprime le rapport de Wiedemann-Franz sous la forme

$$L = \frac{\rho\kappa}{T} = \frac{Lo}{1 + \alpha_1} \qquad (2.55)$$

où α_1 peut être approximé par

$$\alpha_1 \simeq \frac{6}{\pi^2} \frac{m}{M_i} \frac{T_F}{T} \frac{\left\langle\left\langle 1 - \frac{2}{3} x^2 \right\rangle\right\rangle}{\langle\langle S(x) \rangle\rangle}$$

$x = q/2\,k_F$, Mi est la masse de l'ion et T_F est la température de Fermi définie par $E_F = k_B\,T_F$. L'évaluation de α_1 donne des valeurs de L qui

ne diffèrent de Lo que de 2 % environ. Ainsi, le caractère inélastique des collisions ne semble pas pouvoir rendre compte des déviations observées dans certains travaux par rapport à la relation de Wiedemann-Franz.

Dans ce calcul, Rice montre aussi que l'effet de la diffusion inélastique est négligeable dans l'évaluation de la résistivité. Une démonstration assez détaillée du résultat à partir de l'expression variationnelle de la résistivité a été donnée par Greene et Kohn (16). On a

$$\rho = M \int_0^1 dx\ 4\ x^3\ u^2(x) \int_{-\infty}^{+\infty} S\ (\vec{q},\omega)\ p(\omega)\ \beta\omega\ d\omega \qquad (2.56)$$

où $\beta = \hbar/k_B\ T$

$p(\omega) = 1/(\exp\ \beta\omega\ -\ 1)$

$S\ (\vec{q},\omega)$ est la transformée de Fourier par rapport au temps, d'une fonction de corrélation qui décrit la structure du système diffuseur

$$S\ (\vec{q},\omega) = \frac{1}{2\ \pi\ N} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\ e^{-i\omega t} < n^+(\vec{q},o)\ n(\vec{q},t)> \qquad (2.57)$$

avec :

$$n\ (\vec{q},t) = \sum_j\ e^{-i\ \vec{q}.\vec{R}_j(t)}$$

$n\ (\vec{q},t)$ est la transformée de Fourier de l'opérateur densité de particules (ions)

$$n\ (\vec{r},t) = \sum_j\ \delta\ (\vec{r} - R_j(t)\ ) \qquad (2.58)$$

Dans la relation (2.57) $< \ldots >$ désigne la moyenne thermodynamique sur les états du système à l'équilibre et $n^+(\vec{q},t)$ est l'opérateur conjugué de $n\ (\vec{q},t)$.

Dans la limite des hautes températures $\beta\ \omega \to 0$ et $p(\omega)\ \beta\omega \to 1$. Compte tenu du résultat $2\ \pi\ \delta(t) = \int e^{-i\omega t}\ d\omega$, les opérateurs $n(\vec{q},t)$ vont référer au même temps. On retrouve alors l'expression de la résistivité de Ziman (2.44) avec pour le facteur de structure statique

$$S\ (\vec{q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S\ (\vec{q},\omega)\ d\ \omega \qquad (2.59)$$

$$= \frac{1}{N} < n^+\ (\vec{q},o)\ n\ (q,o) >$$

Pour évaluer le terme correctif dû aux collisions inélastiques, on développe $p(\omega)\,\beta\,\omega$ au premier ordre :

$$p\,(\omega)\,\beta\,\omega \simeq 1 + \frac{\beta\,\omega}{2} + \ldots$$

La résistivité (2.56) s'écrit

$$\rho = M \int_0^1 dx\; 4\; u^2(x)\; x^3\; [\; S^{(o)}_{(x)} + \frac{\beta}{2}\; S^{(1)}_{(x)} + \ldots]$$

où :

$$S^{(n)}_{(x)} = \int_{-\infty}^{+\infty} S(x,\omega)\,\omega^n\; d\,\omega$$

Le calcul conduit au résultat (13)

$$\rho \simeq M \int_0^1 dx\; 4\; u^2(x)\; x^3\; [\; S(x) - \frac{2}{3}\;\frac{m}{M_i}\;\frac{T_F}{T}\; x^2] \qquad (2.60)$$

qui montre que la correction est tout à fait négligeable.

Pour le pouvoir thermoélectrique S, Rice (17) arrive à des conclusions similaires. Afin de relier S au nombre de Lorenz, il propose la formule suivante, compte tenu de (2.55)

$$\frac{S}{S_o} = \frac{L}{Lo}\,(\chi - 1) + \frac{1+\alpha}{1+\alpha_1} \qquad (2.61)$$

où :

$$S_o = -\frac{\pi^2\, k_B^{\,2}\, T}{3\;|e|\;E_F} \quad \text{(Cf. 2.47)}$$

α_1 et α sont les paramètres décrivant les effets de la diffusion inélastique des électrons et sont tous deux très inférieurs à 1. Pour la plupart des métaux S peut s'écrire sous la forme $S = a\,T$, d'où χ est pratiquement indépendant de T (18). Si le rapport de Lorenz L varie avec la température (10) on ne devrait pas avoir, d'après (2.61), une dépendance linéaire de S en fonction de T, lorsque $\chi \neq 1$. Rice suggère ainsi que les anomalies observées des rapports de Lorenz sont en contradiction avec la dépendance en température des pouvoirs thermoélectriques. Pour certains métaux (Zn, Hg, Tl) S prend la forme $S = aT + b$ où $b \neq 0$, alors χ varie avec la température. On peut étendre aisément la discussion de Rice à ces métaux, en injectant la nouvelle forme de χ dans (2.61) et arriver aux mêmes conclusions.

2.2.5. Alliages liquides : formalisme de Faber et Ziman et de Bhatia et Thornton :

On se limitera aux alliages binaires composés de N_1 atomes d'espèce 1 et N_2 atomes d'espèce 2. Il est commode d'introduire les concentrations atomiques C_1 et C_2 des constituants, soit

$$C_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \frac{N_1}{N}$$

k_F est déterminé à partir de (2.35.a) à l'aide de la valence moyenne

$$Z = C_1 Z_1 + C_2 Z_2$$

On suppose, comme pour un métal pur, que le potentiel est une somme de N_1 et N_2 potentiels à symétrie sphérique

$$U(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_1} u_1 (|\vec{r} - \vec{R}_{1j}|) + \sum_{k=1}^{N_2} u_2 (|\vec{r} - \vec{R}_{2j}|) \qquad (2.62)$$

L'élément de matrice (2.37) devient

$$U_{\vec{k}_F, \vec{k}_F+\vec{q}} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N_1} u_1 e^{- i\vec{q}.\vec{R}_{1j}} + \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N_2} u_2 e^{- i\vec{q}.\vec{R}_{2k}}$$

Le facteur de forme $u_i = u_i(q,k_F)$ d'un ion d'espèce i (i = 1 ou 2) s'exprime comme dans (2.39.a) mais ici Ω est le volume atomique moyen

$$\Omega = C_1 \Omega_1 + C_2 \Omega_2$$

On arrive ainsi à l'extension de l'expression (2.39) aux alliages binaires

$$< |U_{\vec{k}_F, \vec{k}_F+\vec{q}}|^2 > = \frac{1}{N^2} u_1^2 < \sum_{j=1}^{N_1} \sum_{k=1}^{N_1} e^{-i\vec{q}.(\vec{R}_{1j} - \vec{R}_{1k})} >$$

$$+ \frac{1}{N^2} u_2^2 < \sum_{j=1}^{N_2} \sum_{k=1}^{N_2} e^{- i\vec{q}.(\vec{R}_{2j} - \vec{R}_{2k})} >$$

$$+ \frac{2}{N^2} u_1 u_2 < \sum_{j=1}^{N_1} \sum_{k=1}^{N_2} e^{- i\vec{q}.(\vec{R}_{1j} - \vec{R}_{2k})} > \qquad (2.63)$$

La formulation de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique d'un alliage binaire va se faire à l'aide de trois facteurs de structure partiels indépendants qui caractérisent la structure de l'alliage. Ces facteurs de structure vont dépendre de la façon dont on réarrange l'expression (2.63).

Les facteurs de structure partiels d'Ashcroft et Langreth (AL) (19) sont définis par des équations analogues à (2.44)

$$S_{ij}(q) = \frac{1}{(N_i\, N_j)^{1/2}} < \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_j} \exp - i\, \vec{q}\, (\vec{R}_{ik} - \vec{R}_{jl}) > \\ - (N_i\, N_j)^{1/2}\ \delta_{\vec{q},o} \qquad (2.64)$$

où i, j = 1 ou 2. Si on fait abstraction des termes de diffusion vers l'avant on a, en introduisant les expressions (2.64) dans (2.63) et à l'aide de (2.35) et (2.36)

$$\rho = M << C_1\, u_1^2(x)\ S_{11}(x) + C_2\, u_2^2(x)\ S_{22}(x) \\ + 2\,(C_1\, C_2)^{1/2}\, u_1(x)\, u_2(x)\, S_{12}(x) >> \qquad (2.65)$$

La formulation de la résistivité (2.65) peut être considérée comme une généralisation à des alliages binaires du résultat (2.40) relatif aux métaux purs. Les facteurs de structure AL sont reliés aux fonctions de distribution de paire partielles $g_{ij}(r)$ selon

$$S_{ij}(q) = \delta_{ij} + (C_i\, C_j)^{1/2}\ \rho_o \int_v (g_{ij}(r) - 1)\, e^{-\, i\vec{q}\vec{r}}\, d^3r \qquad (2.66)$$

où ρ_o est égal à N/V et $g_{ij}(r)$ est la densité de probabilité par unité de volume de trouver un atome d'espèce j à une distance r d'un autre atome d'espèce i ; $C_j\, \rho_o\, g_{ij}(r)\, d^3r$ représente le nombre d'atomes j dans l'élément de volume d^3r sachant qu'un atome i est à l'origine.

Au cours de ce travail, nous n'avons pas utilisé les facteurs de structure AL, mais ceux de Faber et Ziman (FZ) et ceux de Bhatia et Thornton (BT) qui sont plus intéressants d'un point de vue physique.

Faber et Ziman (20) relient leurs facteurs de structure $a_{ij}(q)$ aux fonctions de distribution de paire partielles de la même façon que pour les métaux purs (Cf. 2.45)

$$a_{ij}(q) = 1 + \rho_o \int_v (g_{ij}(r) - 1)\, e^{-\, i\vec{q}\vec{r}}\, d^3r \qquad (2.67)$$

Les a_{ij} sont normalisés à 1 (pour $q \to \infty$, $a_{ij}(q) \to 1$). L'intérêt de ces facteurs de structure apparaît pour le mélange idéal de substitution. Pour un alliage sans effet de taille, on vérifie la relation

$$C_1\, g_{11}(r) + C_2\, g_{12}(r) = g(r)$$

g(r) est la fonction de distribution de paire correspondant à l'échantillon où l'on ne distingue plus les atomes d'espèce 1 et 2. Si de plus l'alliage est idéal, les trois fonctions $g_{ij}(r)$ sont égales à g(r) et les trois facteurs de structure FZ sont identiques et indépendants de la concentration. On n'a plus cette similitude pour les facteurs de structure AL (en particulier quand $q \to \infty$, $S_{ij}(q) \to \delta_{ij}$). Lorsqu'un alliage est assez voisin de l'alliage idéal, les facteurs de structure partiels FZ devraient peu dépendre de la concentration.

La relation entre S_{ij} et a_{ij} est obtenue à l'aide de (2.66) et (2.67).

$$S_{ij}(q) = \delta_{ij} + (C_i\, C_j)^{1/2}\, (a_{ij}(q) - 1) \qquad (2.68)$$

En utilisant cette expression dans (2.65) on arrive à la résistivité selon FZ

$$\rho = M \ll C_1\, u_1^2\, a_{11} + C_2\, u_2^2\, a_{22} + C_1\, C_2 \left[u_1^2 (1 - a_{11}) + u_2^2 (1 - a_{22}) - 2 u_1\, u_2\, (1 - a_{12}) \right] \gg \qquad (2.69)$$

Pour alléger la notation, nous avons omis d'écrire les arguments des différentes fonctions : $u_i\, a_{ij} = u_i(x,1)\, a_{ij}(x)$ où $x = q/2\, k_F$.

Le résultat (2.69) peut aussi s'écrire :

$$\rho = C_1^2\, \rho_{11} + C_2^2\, \rho_{22} + 2\, C_1\, C_2\, \rho_{12} + C_1\, C_2\, M \ll (\Delta u)^2 \gg \qquad (2.69.a)$$

où : $\rho_{ij} = M \ll u_i\, u_j\, a_{ij} \gg$ (2.69.b)

$$\Delta u = u_1 - u_2$$

Dans cette relation, on a séparé les termes ρ_{ij} dépendant de la structure du dernier terme qui n'en dépend pas. Dans le cas d'un alliage de substitution, et si k_F ne varie pas avec la concentration, ρ_{ii} est la résistivité du composé i.

C'est toutefois la formulation de Faber (21) qui est la plus pratique pour une discussion qualitative de ρ en fonction de la concentration et suivant la valence des constituants. Faber a défini un facteur de structure moyen

$$\bar{a} = \frac{C_1^2 u_1^2 a_{11} + 2 C_1 C_2 u_1 u_2 a_{12} + C_2^2 u_2^2 a_{22}}{(C_1 u_1 + C_2 u_2)^2}$$

Les traits essentiels de $\bar{a}$ sont ceux du facteur de structure d'un métal pur. Dans le cas d'un alliage idéal de substitution : $\bar{a} = a_{ij} (i,j = 1 \text{ ou } 2)$; dans les autres cas, l'allure de $\bar{a}$ est un peu plus compliquée, puisqu'en particulier $\bar{a} = a_{ii}$ $(i = 1 \text{ ou } 2)$ lorsque le potentiel $u_j = 0$ $(j \neq i)$.
La résistivité s'écrit

$$\text{avec :} \quad \begin{cases} \rho = \rho' + \rho'' \\ \rho' = M \ll (C_1 u_1^2 + C_2 u_2^2) \bar{a} \gg \\ \rho'' = M \ll C_1 C_2 (\Delta u)^2 (1 - \bar{a}) \gg \end{cases} \qquad (2.69.c)$$

On néglige dans la discussion qui suit les variations de M et des facteurs de forme avec la composition de l'alliage. La contribution de ρ'' est généralement assez faible devant celle de ρ', en particulier à cause du terme $(\Delta u)^2$. On verra toutefois des exemples (Cf. chap. 7) où $(\Delta u)^2$ est important. Si on se rappelle que la notation<<...>>réfère à des valeurs moyennes pondérées par x^3, les comportements de ρ' et ρ'' sont approximativement les suivants :

i) pour un alliage liquide de deux métaux ayant même valence la limite d'intégration dépend peu de la concentration (Cf. fig. 2.3) et ρ' variera plus ou moins linéairement en fonction de celle-ci. Le terme ρ'', proportionnel à $C_1 C_2$, déterminera (s'il n'est pas trop petit) la concavité de ρ. La concavité serait négative (dirigé vers le bas) pour des alliages de métaux monovalents ($\bar{a} < 1$), positive pour les alliages de métaux divalents ($\bar{a} > 1$) et nulle pour les alliages avec valences supérieures ($\bar{a} \simeq 1$).

ii) pour un alliage constitué par un métal monovalent et un métal polyvalent, la limite d'intégration passe par le pic principal de $\bar{a}$ quand la valence moyenne Z est de l'ordre de 2 et ρ' est alors maximum. Son allure reflète les variations de $\bar{a}$ quand on passe de Z_1 (=1) à Z_2.

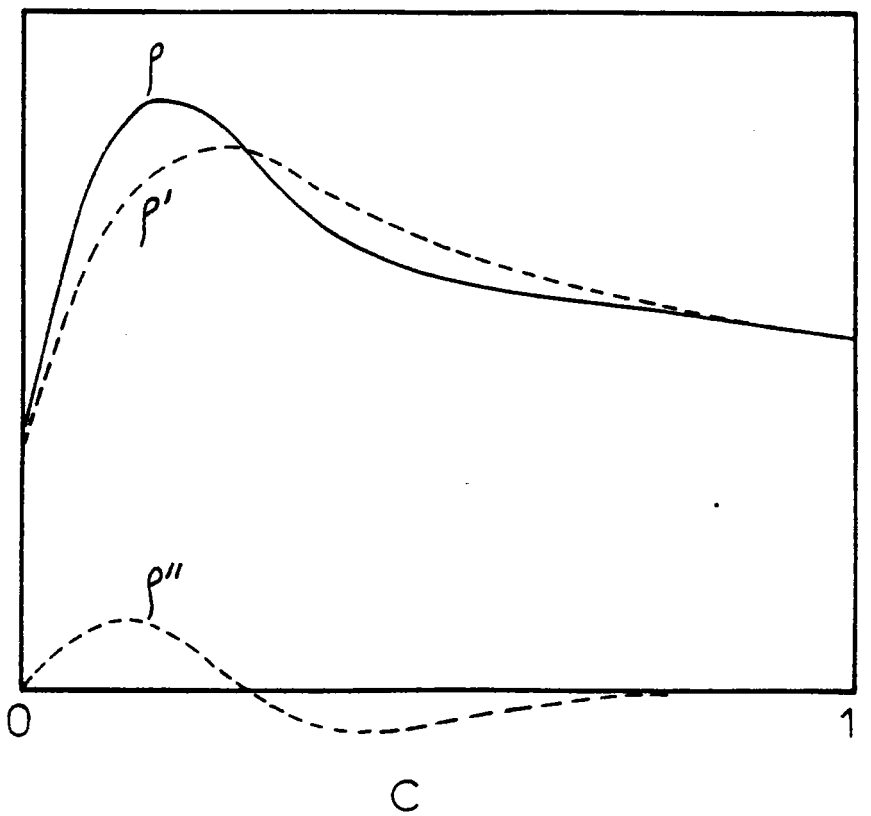


Figure 2.4 Résistivités ρ', ρ'' et ρ en fonction de la concentration C d'un alliage binaire M_{1-c} P_c (M ≡ monovalent, P≡ polyvalent).

ρ'' est positif pour les concentrations proches du métal monovalent, négatif quand $\bar{a}$ dépasse nettement 1 puis tend vers zéro quand $\bar{a} \simeq 1$. Nous avons reporté schématiquement ρ' et ρ'' sur la figure 2.4 ainsi que ρ. La variation de ρ avec la température se déduit du comportement des facteurs de structure qui tendent progressivement vers la valeur 1 quand la température croît. On observe donc des coefficients de température $d\rho/dT$ négatifs pour $Z \simeq 2$, c'est-à-dire quand la position du pic principal de $\bar{a}$ coïncide avec la valeur de $2 k_F$. Cet argument a souvent été invoqué sous cette forme par Busch et Güntherodt (Cf. Busch et Güntherodt (22) article de synthèse) pour expliquer l'existence de valeurs de $d\rho/dT$ négatives pour les alliages, et nous retiendrons dans la suite cette règle sous le nom de critère de Faber-Ziman-Busch-Güntherodt (F Z B G). La résistivité du système Cu -Sn (23) qui n'est pourtant pas un alliage simple, illustre bien cette discussion.

iii) pour les alliages de métaux ayant des valences supérieures, $\bar{a} \simeq 1$. La résistivité, dominée par ρ', variera plus ou moins linéairement entre les résistivités des composés purs.

Le paramètre thermoélectrique (défini par (2.47) et (2.47.a)) s'obtient selon une démarche parallèle à celle utilisée pour les métaux purs. Après quelques calculs, on trouve (24) (25)

$$\chi = 3 - \frac{1}{\rho}\left[C_1^2\,(3-\chi_{11})\;\rho_{11} + C_2^2\,(3-\chi_{22})\;\rho_{22} + 2\,C_1\,C_2\,M\,[(\Delta u)^2 + 2\,u_1\,u_2\,a_{12}]_{q=2k_F} + C_1\,C_2\,I\right] \tag{2.70}$$

avec :
$$I = \frac{M}{4\,k_F^4}\,[\alpha + \beta] \tag{2.71}$$

où :
$$\alpha = k_F \int_0^{2k_F} \Delta u \left(\frac{\partial u_1}{\partial k} - \frac{\partial u_2}{\partial k}\right)_{k=k_F} q^3\,dq$$

$$\beta = k_F \int_0^{2k_F} \left(u_1\,\frac{\partial u_2}{\partial k} + u_2\,\frac{\partial u_1}{\partial k}\right)_{k=k_F} a_{12}\,q^3\,dq$$

Les termes ρ_{ij} sont définis par (2.69.b) et χ_{ii} par

$$\chi_{ii} = -\frac{k_F}{2\,\rho_{ii}}\left(\frac{\partial\,\rho_{ii}}{\partial\,k}\right)_{k_F} = 3 - 2\,p_{ii} - \frac{r_{ii}}{2} \tag{2.72}$$

où de façon analogue à (2.49.a) et (2.49.b) on a

$$p_{ii} = \frac{[u_i^2\;a_{ii}]_{q=2k_F}}{\ll u_i^2\,a_{ii}\gg} \tag{2.72.a}$$

$$r_{ii} = \frac{k_F \ll \left(\frac{\partial\,(u_i^2)}{\partial\,k}\right)_{k_F} a_{ii}\gg}{\ll u_i^2\,a_{ii}\gg} \tag{2.72.b}$$

Le pouvoir thermoélectrique ne prend une forme simple que si l'on néglige la dépendance en énergie des pseudopotentiels. Dans ce cas, les termes I et r_{ii} sont nuls et (2.70) devient :

$$\chi = 3 - \frac{2\,M}{\rho}\,[\,C_1^2\,u_1^2\,a_{11} + C_2^2\,u_2^2\,a_{22} + C_1\,C_2\,(\Delta u)^2 + 2\,C_1\,C_2\,u_1\,u_2\,a_{12}\,]_{q=2k_F} \tag{2.73}$$

Une façon de tester cette expression est d'injecter les valeurs expérimentales de ρ, S et $u_i(2k_F)$ (obtenues à partir des mesures de ρ_i et S_i) en supposant que $u_i(2k_F)$ ne change pas avec la concentration. Enderby et Howe (26) ont analysé le pouvoir thermoélectrique de Cu - Sn selon ce schéma, et ont obtenu un bon accord à l'aide des $a_{ij}(2k_F)$ mesurés, et un accord nettement moins bon avec des facteurs de structure théoriques (modèle de sphères dures).

Dans l'ensemble, le pouvoir thermoélectrique des alliages se prête mal à unediscussion qualitative et l'interprétation des résultats exige un examen approfondi des grandeurs qui interviennent dans son expression. De plus, le calcul de la contribution due à la dépendance en énergie des potentiels est délicat et aboutit parfois à des résultats inattendus (27).

Enfin, la résistivité peut encore s'écrire à l'aide des facteurs de structure partiels $S_{NN}(q)$, $S_{NC}(q)$ et $S_{CC}(q)$ (introduits par Bhatia et Thornton (28)) obtenus à partir des transformées de Fourier de la densité locale (de particules) et de la concentration locale. Leur grand intérêt, comme nous le verrons plus loin, est leur liaison avec les propriétés thermodynamiques. La résistivité s'exprime sous la forme (28)

$$\rho = M \int_0^1 dx\ 4\ x^3 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \quad \Gamma(\vec{q},\omega)\ p(\omega)\ \beta\omega\ d\omega \qquad (2.74)$$

où :

$$\Gamma(\vec{q},w) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t}\, dt\, \langle A^+(\vec{q},o)\, A(\vec{q},t)\rangle \qquad (2.74.a)$$

par analogie avec (2.42), l'opérateur $A(\vec{q},t)$ est donné par

$$A(\vec{q},t) = \sum_{j=1}^{N} u_j(q)\, e^{-i\vec{q}.\vec{R}_j(t)} \qquad (2.74.b)$$

$$= u_1(q) \sum_{j=1}^{N_1} e^{-i\vec{q}.\vec{R}_{1j}(t)} + u_2(q) \sum_{k=1}^{N_2} e^{-i\vec{q}.\vec{R}_{2k}(t)}$$

Pour un métal pur on a

$$\Gamma(\vec{q},\omega) = u^2(q)\, S(q,\omega) \qquad (2.75)$$

et on retrouve simplement la résistivité donnée par la formule (2.56).

Dans leur article, Bhatia et Thornton (28) ont développé leurs arguments dans le cas général, pour aboutir à un ensemble de trois facteurs de structure dynamiques $S_{mn}(\vec{q},\omega)$ (m,n = N ou C) et ensuite seulement

ils ont examiné le cas des hautes températures pour arriver aux $S_{mn}(\vec{q})$. Il suffira ici de passer d'emblée à la limite des hautes températures où $p(\omega)\,\beta\omega \to 1$. Alors les opérateurs $A(\vec{q},t)$ réfèrent au même temps car l'intégration sur ω conduit à $\delta(t)$. La résistivité (2.74) se réduit à

$$\rho = M \int_0^1 dx\; 4\, x^3 \;\frac{1}{N} \;< A^*(\vec{q})\, A(\vec{q}) > \qquad (2.76)$$

où, dans la définition de $A(\vec{q})$ (2.74.b) le temps n'intervient plus et $< A^*(\vec{q})\, A(\vec{q})>$ est équivalent à (2.63) au coefficient 1/N près.

Soit un alliage binaire composé de N_o atomes occupant le volume total V_o. Le nombre d'atomes d'espèce i est noté N_{oi} (i = 1 ou 2). On considère alors un sous-système de volume V (constant) petit devant V_o, comportant N_i atomes d'espèce i, le nombre total étant $N = N_1 + N_2$. Les nombres d'atomes N, N_1 et N_2 sont variables et leurs valeurs moyennes sont notées $\bar{N}$, $\bar{N}_1$, $\bar{N}_2$. On a les densités (nombre d'atomes par unité de volume) moyennes

$$\bar{n} = \rho_o = \frac{N_o}{V_o} = \frac{\bar{N}}{V}$$

$$\bar{n}_i = \frac{N_{oi}}{V_o} = \frac{\bar{N}_i}{V}$$

Dans le sous-système, les opérateurs densité de particules s'écrivent

$$n_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{N_i} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{ik}) \qquad (i = 1 \text{ ou } 2)$$

avec :

$$n(\vec{r}) = n_1(\vec{r}) + n_2(\vec{r})$$

On définit la déviation de la densité de particules par rapport à la densité moyenne par

$$\delta n_i(\vec{r}) = n_i(\vec{r}) - \bar{n}_i$$

dont la transformée de Fourier est

$$N_i(\vec{q}) = \text{T.F.}[\,\delta n_i(\vec{r})\,] = \sum_{k=1}^{N_i} e^{-i\vec{q}.\vec{R}_{ik}} - \bar{N}_i\; \delta_{\vec{q},o} \qquad (2.77)$$

De façon analogue $\delta n(\vec{r}) = n(\vec{r}) - \bar{n}$ et $N(\vec{q}) = T.F.[\delta n(\vec{r})]$ et on a

$$N(\vec{q}) = N_1(\vec{q}) + N_2(\vec{q}) \qquad (2.78.a)$$

Les concentrations moyennes $\bar{C}_i$ sont données par

$$\bar{C}_i = \frac{N_{oi}}{N_o} = \frac{\bar{N}_i}{\bar{N}}$$

et la déviation locale par rapport à la concentration moyenne est

$$\delta C_1(\vec{r}) = C_1(\vec{r}) - \bar{C}_1$$

On obtient

$$\delta C_1(\vec{r}) = \frac{\bar{C}_2\ \delta n_1(\vec{r}) - \bar{C}_1\ \delta n_2(\vec{r})}{\bar{n}\ (1 + \frac{\delta n(\vec{r})}{\bar{n}})}$$

en négligeant le terme $\delta n(\vec{r})/\bar{n}$ devant 1 et en écrivant $\bar{C}_1 = C$ conformément à la notation utilisée dans (28) :

$$\delta C(\vec{r}) = \frac{V}{\bar{N}}\ [(1 - C)\ \delta n_1(\vec{r}) - C\ \delta n_2(\vec{r})]$$

d'où :

$$C(\vec{q}) = T.F.\left[\frac{\delta C(\vec{r})}{V}\right] = \frac{1}{N}\ [(1 - C)\ N_1(\vec{q}) - C\ N_2(\vec{q})] \qquad (2.78.b)$$

A l'aide de (2.78.a) et (2.78.b) on peut exprimer $N_i(\vec{q})$ en fonction de $N(\vec{q})$ et $C(\vec{q})$:

$$\begin{aligned} N_1(\vec{q}) &= C\ N(\vec{q}) + \bar{N}\ C(\vec{q}) \\ N_2(\vec{q}) &= (1 - C)\ N(\vec{q}) - \bar{N}\ C(\vec{q}) \end{aligned} \qquad (2.79)$$

et $A(\vec{q})$ (Cf. (2.74.b)) devient

$$A(\vec{q}) = \bar{u}\ N(\vec{q}) + \bar{N}\ \Delta u\ C(\vec{q}) + \bar{N}\ \bar{u}\ \delta_{\vec{q},o}$$

où :

$$\bar{u} = C\ u_1(q) + (1 - C)\ u_2(q)$$

$$\Delta u = u_1(q) - u_2(q)$$

Dans la suite, nous négligeons le dernier terme dans l'expression de $A(\vec{q})$, car il correspond à la diffusion vers l'avant et sa contribution à la

résistivité est nulle. On a alors

$$< A^*(\vec{q}) \quad A(\vec{q}) > = \bar{N} \left[\bar{u}^2 \, S_{NN}(q) + 2 \, \bar{u} \, \Delta u \, S_{NC}(\vec{q}) + (\Delta u)^2 \, S_{CC}(\vec{q}) \right] \tag{2.80}$$

où S_{mn} (m,n = N ou C) sont les trois facteurs de structure partiels BT

$$\begin{cases} S_{NN}(\vec{q}) = \dfrac{1}{\bar{N}} < N^*(\vec{q}) \quad N(\vec{q}) > \\ S_{NC}(\vec{q}) = R\,e < N^*(\vec{q}) \; C(\vec{q}) > \\ S_{CC}(\vec{q}) = \bar{N} \quad < C^*(\vec{q}) \quad C(\vec{q}) > \end{cases} \tag{2.81}$$

Pour les liquides isotropes, ils ne dépendent que du module q de $\vec{q}$.

La résistivité (2.76) s'écrit

$$\rho = M \int_0^1 4 \left[\bar{u}^2 \, S_{NN}(q) + 2 \, \bar{u} \, \Delta u \, S_{NC}(q) + (\Delta u)^2 \, S_{CC}(q) \right] x^3 \, dx \tag{2.82}$$

que nous utiliserons aussi sous la forme

$$\rho = \rho_{NN} + \rho_{NC} + \rho_{CC} \tag{2.83}$$

avec :

$$\rho_{NN} = M \ll \bar{u}^2 \, S_{NN}(q) \gg \tag{2.83.a}$$

$$\rho_{NC} = M \ll 2 \, \bar{u} \, \Delta u \, S_{NC}(q) \gg \tag{2.83.b}$$

$$\rho_{CC} = M \ll (\Delta u)^2 \, S_{CC}(q) \gg \tag{2.83.c}$$

Nous montrerons au § 2.4 l'intérêt des facteurs de structure partiels BT et pour l'instant nous regardons simplement leur comportement pour l'alliage idéal de substitution. Par comparaison de (2.68) et de (2.82) on obtient la relation entre les facteurs de structures partiels FZ et BT

$$\begin{cases} S_{NN}(q) = C_1^2 \, a_{11} + C_2^2 \, a_{22} + 2 \, C_1 \, C_2 \, a_{12} \\ S_{NC}(q) = C_1 \, C_2 \left[C_1 \, (a_{11} - a_{12}) - C_2 \, (a_{22} - a_{12}) \right] \\ S_{CC}(q) = C_1 \, C_2 \left[1 + C_1 \, C_2 \, (a_{11} + a_{22} - 2 \, a_{12}) \right] \end{cases} \tag{2.84}$$

Pour la solution idéale sans effet de taille, on a $a_{ij}(q) = a(q)$ (i,j = 1 ou 2) d'où :

$$\begin{cases} S_{NN}(q) = a(q) \\ S_{NC}(q) = 0 \\ S_{CC}(q) = C_1\ C_2 \end{cases} \qquad (2.85)$$

Les écarts par rapport à ces valeurs donneront ainsi des indications utiles.

2.3. FACTEURS DE FORME.

Dans ce paragraphe, nous discutons de la notion de pseudo-potentiel, qui permet de rendre compte de l'interaction électron-ion dans le cadre de la théorie des perturbations, et ensuite nous présentons les modèles de potentiel utilisés au cours de ce travail.

2.3.1. Notion de pseudo-potentiel :

L'interaction électron-ion (non écrantée) est caractérisée par un potentiel coulombien en dehors du coeur, et qui devient très négatif à l'intérieur, ce qui exclut un traitement du problème en perturbation. Pourtant, le modèle des électrons presque libres est en assez bon accord avec l'expérience. Cette contradiction apparente est levée grâce à l'introduction du pseudo-potentiel. La littérature est abondante sur le sujet et on pourra consulter par exemple les références (7) (29). Nous nous limitons ici au développement de quelques arguments qui peuvent servir de guide dans le choix pratique des modèles de pseudo-potentiels.

On considère l'équation de Schrödinger à un électron (nous ne rappelons pas les étapes et les approximations usuelles qui conduisent de l'hamiltonien total à l'hamiltonien à un électron. Un exposé clair en est donné dans (2) appendice F).

$$(T + v)\ \psi = E\ \psi \qquad (2.86.a)$$

L'hamiltonien H est composé de l'opérateur énergie cinétique T et de l'énergie potentielle de l'électron de conduction v, dans le champ combiné des ions et des électrons d'écran. Les fonctions d'onde des électrons de conduction sont orthogonales entre elles et orthogonales aux fonctions

d'onde ψ_c des couches internes, supposées identiques à celles de l'ion libre (approximation du coeur petit) ; elles seront du type onde plane entre les coeurs ioniques, et oscillantes à l'intérieur des coeurs. Un développement d'une telle fonction d'onde sur la base des ondes planes convient mal à sa représentation et on préfère utiliser une onde plane à laquelle on retranche une combinaison linéaire de fonctions d'onde des états internes. Les coefficients de la combinaison linéaire sont déterminés par la condition d'orthogonalité avec les fonctions d'onde du coeur. On obtient ainsi une onde plane orthogonalisée (O.P.W.)

$$|\varphi_k\rangle = |k\rangle - \sum_c \langle \psi_c | k \rangle |\psi_c\rangle$$

$$= (1 - P)|k\rangle$$

où :

$$\langle r | k \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}.\vec{r}}$$

$P = \sum_c |\psi_c\rangle\langle\psi_c|$ est l'opérateur de projection sur les états de coeur c.

La fonction d'onde de l'électron de conduction sera une combinaison linéaire d'O.P.W.

$$|\psi\rangle = \sum_q a_q |\varphi_{k+q}\rangle = (1 - P)|\chi\rangle$$

Avec cette expression de la fonction d'onde, l'équation de Schrödinger (2.86.a) est remplacée par

$$(T + w)\chi = E\chi \qquad (2.86.b)$$

où w, le pseudo-potentiel est l'opérateur intégral (forme de Phillips et Kleinmann (30))

$$w^{P.K.} = v + (E - H) P \qquad (2.87)$$

et χ est la pseudo-fonction d'onde. A l'intérieur du coeur (E - H) P est grand et positif car l'action de H sur P conduit aux énergies des états internes E_c bien inférieuresà E, alors que v est grand mais négatif. Le pseudo-potentiel faible résulte de cette compensation et convient à l'emploi de développements en perturbation. On a donc remplacé l'équation de Schrödinger (2.86.a) par une pseudo-équation de Schrödinger (2.86.b) qui a les mêmes valeurs propres, mais pas les mêmes fonctions propres.

De façon générale, les solutions de (2.86.b) ne sont pas uniques ; on voit par exemple qu'il est possible d'ajouter toute combinaison

linéaire de fonctions de coeurs ψ_c à χ dans (2.86.b) pour la même valeur propre E (avec $w = w^{P.K.}$). Une forme particulièrement simple de pseudo-potentiel, due à Austin (31), donne quelques indications sur l'importance de la compensation.

$$w^A | \chi > = v | \chi > - \sum_c | \psi_c > < \psi_c | v | \chi >$$

Le deuxième terme dans le membre de droite est la projection de $v|\chi>$ sur le sous-espace des fonctions de coeur $|\psi_c>$. Si les $|\psi_c>$ formaient une base complète on aurait annulation totale. Ceci n'est bien sûr pas le cas, mais la compensation sera en gros meilleure quand le vrai potentiel a des états de coeur correspondant aux moments angulaires les plus importants l = 0, 1 et 2 (une discussion détaillée sur l'annulation est donnée par Cohen et Heine (29)).

Enfin, à l'intérieur du coeur la partie radiale de la pseudo-fonction d'onde ne doit pas présenter de noeud ; il lui correspond alors le meilleur pseudo-potentiel puisqu'il ne peut pas avoir un état lié (du point de vue des déphasages on a remplacé le déphasage $n_l \pi + \delta_l$ (où n_l est entier et $0 < \delta_l < \pi$) par δ_l).

Dans la pratique la mise en oeuvre d'un pseudo-potentiel n'est pas aisée et on simplifie le problème à l'aide de modèles de (pseudo-) potentiels. (En particulier, dans l'approximation "locale" on fait l'hypothèse que w n'est pas un opérateur intégral, mais une simple fonction de la variable position). Puisque le pseudo-potentiel est faible, on peut calculer le temps de relaxation selon la démarche exposée au § 2.2.3. En exprimant w comme une somme de potentiels atomiques centrés sur les sites

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

on arrive au résultat (2.39) où u est le facteur de forme ionique écranté. Le métal est ainsi assimilé à un ensemble de "pseudo-atomes neutres" (32). Pour établir un modèle de potentiel on distinguera deux régions délimitées par un rayon R_{mod} adéquat. Pour $r < R_{mod}$ le potentiel est faible et pour $r > R_{mod}$ il est de type coulombien. De plus, la valeur de R_{mod} doit être suffisante pour inclure le coeur de l'atome et pas trop grande pour satisfaire à l'approximation du coeur petit. Cette dernière approximation limite en principe la méthode aux métaux normaux.

2.3.2. Potentiels locaux - Modèle de potentiel d'Ashcroft :

Les formes les plus simples de potentiel (nu), dans l'approxi-

mation locale, s'écrivent

$$\begin{cases} v_{(r)} = - V_o \quad \text{pour} \quad r < R \\ v_{(r)} = - \dfrac{1}{4 \pi \varepsilon_o} \dfrac{Z e^2}{r} \quad \text{pour} \quad r \geq R \end{cases} \tag{2.88}$$

suivant la valeur de V_o on obtient la forme continue de Shaw ($- V_o = v(R)$), de Heine-Abarenkov ou d'Ashcroft ($V_o = 0$) (Cf. figure 2.5). Une discussion comparée de ces diverses formes de modèle de potentiel a été faite par Shaw (33).

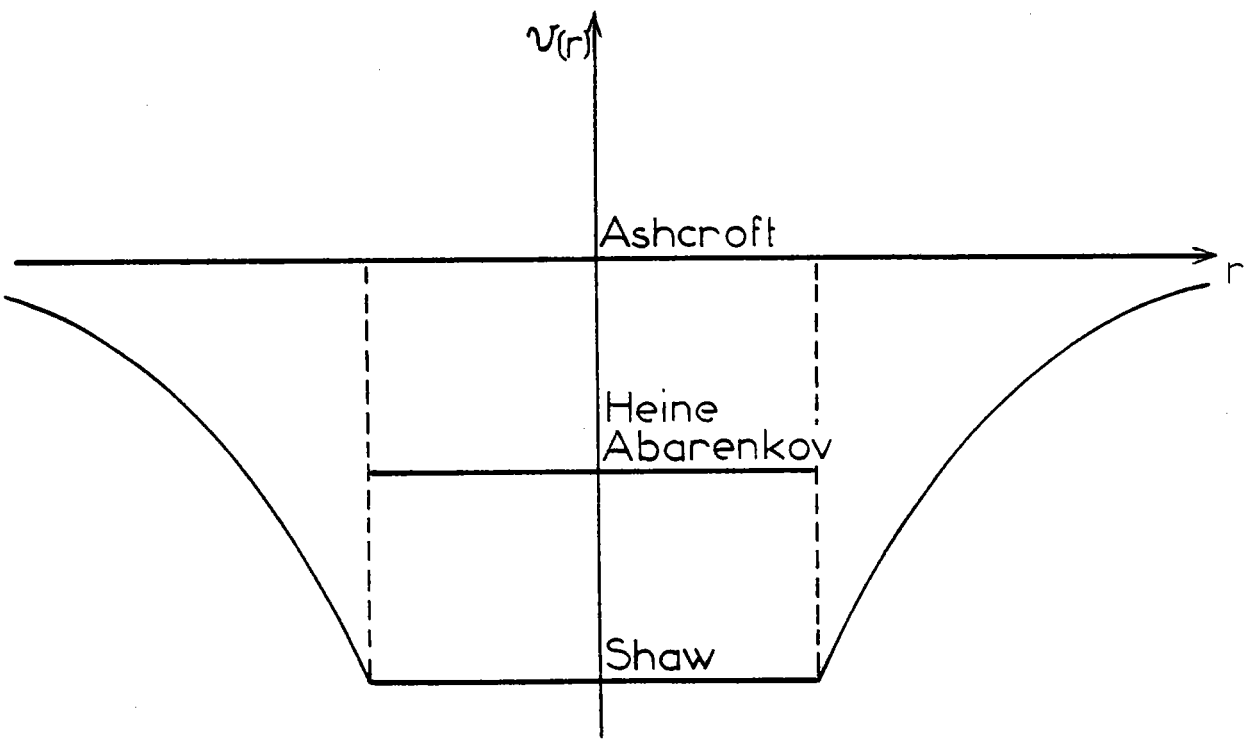


Figure 2.5

Dans ce travail, nous avons utilisé la forme donnée par Ashcroft (34) pour laquelle $V_o = 0$ et qui pour cette raison est appelé "potentiel du coeur vide" (E.C.P.). Dans l'approximation "locale" l'élé-

ment de matrice (Cf. (2.39.a)) se réduit à une transformée de Fourier de v (r)normalisée au volume atomique

$$v(q) = \frac{1}{\Omega} \int v(r)\, e^{-i \vec{q}\,\vec{r}}\, d^3r$$

Avec $V_o = 0$ on obtient

$$v^{nu}_{(q)} = v(q) = -\frac{Z e^2}{\Omega \varepsilon_o q^2} \cos(q R) \qquad (2.89.a)$$

L'expression (2.89.a) est le potentiel nu. Dans l'approximation de l'écrantage linéaire, l'expression finale du facteur de forme d'Ashcroft est donnée par

$$u(q) = -\frac{Z e^2}{\Omega q^2 \varepsilon_o \tilde{\varepsilon}(q)} \cos(q R) \qquad (2.89.b)$$

où $\tilde{\varepsilon}(q)$ est la fonction diélectrique (statique) qu'on écrit usuellement sous la forme

$$\tilde{\varepsilon}(q) = 1 - [1 - G(q)][1 - \varepsilon(q)] \qquad (2.90)$$

Dans cette relation, les effets d'échange ("répulsion" des électrons de même spin) et de corrélation du gaz électronique sont pris en compte par la fonction G(q). Si on néglige les corrélations d'échange et de Coulomb on a G(q) = 0 et $\tilde{\varepsilon}(q)$ se réduit à la fonction diélectrique de Hartree (ou Lindhard) $\varepsilon(q)$ (approximation de Hartree).

Diverses formes de G(q) ont été proposées dans la littérature. On trouvera dans l'article de Ashcroft et Stroud (35) différents tracés de G(q) ainsi que les références à leurs auteurs. Dans le présent travail, nous avons effectué nos calculs avec la fonction diélectrique de Hartree qui, par rapport à des fonctions diélectriques plus élaborées, contient déjà les caractéristiques essentielles (en particulier la singularité logarithmique à $q = 2 k_F$: la dérivée première $\to -\infty$). Pour tenir compte de l'échange et de la corrélation, nous avons choisi parmi les fonctions diélectriques celles proposées par Toigo et Woodruff (36) et par Vashishta et Singwi (37).

Au paragraphe précédent, nous avions assimilé le métal à un ensemble d'ions accompagnés de leur écran électronique ("pseudo-atomes neutres"). Dans l'approximation locale, ceci revient à diviser le potentiel d'un ion nu par une fonction diélectrique adéquate (Cf. équation (2.89)). Nous développons ce point dans le cas le plus simple où l'on

néglige l'interaction d'échange et de Coulomb. Le calcul est classique (Cf. par exemple Harrison (7) chap. 2), nous n'indiquons que les étapes essentielles. On détermine d'abord la densité des électrons de conduction n(r) à partir du potentiel (énergie potentielle) $W = W_o + W_e$; W_o est la somme des potentiels dus aux ions et W_e est le potentiel moyen (inconnu) dû aux électrons de conduction compte tenu de leur redistribution liée à la présence des ions. On a

$$n(\vec{r}) = \sum_{k \text{ occupés}} | \psi_k(\vec{r}) |^2$$

où $\psi_k(\vec{r})$ peut être traité en perturbation. Au premier ordre $\psi_k(\vec{r})$ s'écrit

$$\psi_k(\vec{r}) = \varphi_k(\vec{r}) + \sum_{q \neq 0} \varphi_{k+q}(\vec{r}) \frac{W(\vec{q},\vec{k})}{E_k - E_{k+q}}$$

avec :

$$\varphi_k(\vec{r}) = \langle r \mid k \rangle = \frac{1}{\sqrt{N\,\Omega}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \text{ et } E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$W(\vec{q},\vec{k}) = \langle k + q \mid W \mid k \rangle$$

A partir de n(r) qui dépend de W (donc de W_e), on détermine le potentiel dû aux électrons de conduction grâce à l'équation de Poisson, et l'autocohérence du calcul apparaît ici puisque le potentiel ainsi obtenu doit justement être W_e. La densité électronique devient

$$n(\vec{r}) = \sum_{|k| \leq k_F} \left(\frac{1}{N\,\Omega}\right) + \frac{1}{N\,\Omega} \sum_{|k| \leq k_F} \sum_{q \neq 0} W_{(\vec{q},\vec{k})} e^{i\vec{q}\vec{r}} \left[\frac{1}{E_k - E_{k+q}} + \frac{1}{E_k - E_{k-q}}\right] \qquad (2.91.a)$$

Dans l'approximation locale, il y a une simplification importante de (2.91.a) puisque $W(\vec{q},\vec{k})$ ne dépend que de $\vec{q}$ (noté W(q)), soit

$$n(\vec{r}) = \frac{Z}{\Omega} + \frac{2}{N\,\Omega} \sum_{q \neq 0} W(q)\, e^{i\vec{q}\vec{r}} \sum_{k \leq k_F} \left[\frac{1}{E_k - E_{k+q}}\right] \qquad (2.91.b)$$

Le premier terme correspond à la densité uniforme due aux ondes planes, qui compense les charges positives des ions, et le deuxième est la charge d'écran.

L'écart $\delta n(r)$ par rapport à la densité uniforme sera $\delta\, n(r) = n(r) - Z/\Omega$ soit en introduisant la transformée de Fourier définie par

$$\delta n(r) = \sum_q \delta\, n(q)\, e^{i\vec{q}\vec{r}}$$

On a :

$$\delta n(q) = \frac{2\, W(q)}{\Omega}\ \chi_o(q) \qquad (2.92)$$

$N\,\chi_o(q)$ est la somme pour $|k| \leqslant k_F$ dans l'expression (2.91.b). Le calcul donne (*)((7) chapitre 2) en passant par les coordonnées cylindriques

$$\chi_o(q) = -\frac{Z}{2}\left(\frac{2\,E_F}{3}\right)^{-1} f\left(\frac{q}{2\,k_F}\right) \qquad (2.92.a)$$

avec :

$$f(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x}\ln\left|\frac{1+x}{1-x}\right| \qquad (2.92.b)$$

Par transformation de Fourier de l'équation de Poisson, on obtient une relation linéaire entre $\delta n(q)$ et $W_e(q)$

$$-q^2\, W_e(q) = -e^2\,\frac{\delta n(q)}{\varepsilon_o} \qquad (2.93)$$

A l'aide de (2.92) et (2.93) et de $W(q) = W_o(q) + W_e(q)$ on arrive à

$$W(q) = \frac{W_o(q)}{\varepsilon(q)} \qquad (2.94)$$

où :

$$\varepsilon(q) = 1 - \frac{2\,e^2\,\chi_o(q)}{\varepsilon_o\ \Omega\ q^2} \qquad (2.94.a)$$

Ainsi l'effet du réarrangement électronique est de réduire chaque composante de Fourier du potentiel dû aux ions par $\varepsilon(q)$. Compte tenu de l'hypothèse

$$W_o(r) = \sum_j w_o\left(|\vec{r} - \vec{R}_j|\right)$$

on voit qu'on peut écranter chaque ion indépendamment et on aura la séparation (voir les équations (2.39))

$$W(q) = \left(\frac{1}{N}\sum_j \exp i\,\vec{q}\,\vec{R}_j\right).\ u(q) = s(q)\,u(q)$$

où $u(q)$ est le facteur de forme ionique écranté

$$u(q) = \frac{w_o(q)}{\varepsilon(q)} \qquad (2.95)$$

(*) : on remplace la sommation sur k par une intégrale

$$\sum_k \ldots \rightarrow \frac{2\,N\,\Omega}{8\,\pi^3}\int \ldots\ d^3k$$

Cette dernière relation justifie le passage de l'équation (2.89.a) à (2.89.b) La relation (2.95) est encore utilisable lorsqu'on rend compte de l'échange et de la corrélation par un potentiel supplémentaire W_{EC} : il suffit d'y remplacer $\varepsilon(q)$ par $\tilde{\varepsilon}(q)$ (expression (2.90)) où le facteur G(q) traduit le réarrangement du gaz électronique dû à W_{EC}.

Indiquons une autre propriété générale des potentiels locaux. Dans la limite des petits q, ils tendent vers une valeur constante égale à $-2E_F/3$. Ce résultat provient du fait que la transformée de Fourier est dominée par la partie coulombienne avec son écrantage : quand $q \to 0$ on a $v^{nu}_{(q)} \alpha 1/q^2$; par ailleurs $G(q) \alpha q^2$ (35) d'où $\tilde{\varepsilon}(q) \to \varepsilon(q) \to 1/q^2$ car $f(x) \to 1$.

Dans l'expression de son facteur de forme, Ashcroft (34) s'est servi du coefficient λ défini par

$$\lambda^2 = \frac{1}{\pi a_o k_F}$$

où a_o est le rayon de Bohr

$$a_o = \frac{4\pi \hbar^2 \varepsilon_o}{m e^2}$$

Alors :

$$\varepsilon(x) = 1 + \frac{\lambda^2}{x^2} f(x) \qquad (2.96)$$

et le potentiel (2.89.b), avec la fonction diélectrique de Hartree s'écrit en posant $S_c = 2 k_F R$

$$u(x) = -\frac{2E_F}{3} \frac{\lambda^2 \cos(x.S_c)}{x^2 + \lambda^2 f(x)} \qquad (2.97)$$

Le potentiel comporte un seul paramètre R qui sera ajusté sur des propriétés macroscopiques et dans cette étude sur la résistivité.

Pour les alliages, la transformée de Fourier du potentiel d'un ion d'espèce i (i = 1 ou 2) normalisée au volume atomique moyen est

$$v^{nu}_{i(q)} = -\frac{Z_i e^2}{\Omega \varepsilon_o q^2} \cos(q R_i) = -\frac{2}{3} E_F \frac{\lambda^2 \cos(S_{ci} x)}{x^2} \frac{Z_i}{Z}$$

On a supposé que R_i est indépendant de la concentration électronique (38). Cet ion est implanté dans le gaz électronique de densité moyenne Z/Ω . La fonction diélectrique (Cf. (2.90) et (2.94.a)) s'écrit à l'aide de ces valeurs moyennes

$$u_i(x) = \frac{v_i^{nu}(x)}{\tilde{\varepsilon}(x)} \qquad i = 1 \text{ ou } 2$$

Si on néglige l'interaction d'échange et de Coulomb, on retrouve la forme donnée par Ashcroft et Langreth (38)

$$u_i(x) = -\frac{2 E_F}{3} \frac{\lambda^2 \cos(S_{ci} x)}{x^2 + \lambda^2 f(x)} \frac{Z_i}{Z} \qquad (2.98)$$

2.3.3. Potentiels non locaux - Modèle de potentiel de Shaw-Hallers :

Les facteurs de forme utilisés au cours de ce travail sont ceux mis au point par Hallers et al. (39) et sont basés sur le modèle de potentiel de Shaw (40) qui est lui-même une reformulation améliorée du potentiel proposé initialement par Heine et Abarenkov (41).

Dans ce paragraphe, nous décrivons comment on construit le modèle de potentiel pour l'ion isolé, puis pour l'ion dans le métal. Nous introduisons ensuite le modèle de potentiel de Shaw ainsi que le calcul de l'écrantage. Cette partie est largement inspirée des articles de Shaw (42) (43) et de sa thèse (40).

Après séparation, dans l'équation de Schrödinger, des parties angulaires et radiales, on a une famille d'équations radiales (*)

$$\frac{d^2}{dr^2} \psi_l(r) - \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + 2 v(r) - 2 E\right] \psi_l(r) = 0 \qquad (2.99)$$

où l est le nombre quantique azimutal ($l \geqslant 0$). On est ramené pour la partie radiale au problème à une dimension avec un potentiel effectif

$$v_l^{eff.}(r) = \frac{l(l+1)}{2 r^2} + v(r)$$

Pour le problème de l'ion isolé, Heine et Abarenkov ont introduit un rayon R_M tel que pour $r > R_M$ le potentiel soit essentiellement coulombien, soit

$$w(r) = \begin{cases} -\dfrac{Z}{r} & \text{pour } r > R_M \\ -A_l(E) & \text{pour } r < R_M \end{cases}$$

(*) : Dans ce paragraphe, nous utilisons les unités atomiques ainsi qu'il est d'usage dans la plupart des travaux concernant ce sujet. Dans ce système d'unités on a $\hbar = m = e = 1$. L'unité de longueur est le rayon de Bohr et l'unité d'énergie est le double Rydberg.

Les valeurs de A_l doivent être ajustées pour obtenir les niveaux d'énergie $E_{n,l}$ observés par spectroscopie (n est le nombre quantique principal) d'un électron placé dans le champ de l'ion. La pseudo-équation de Schrödinger s'écrit

$$\frac{d^2}{dr^2}\chi_l(r) - \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - \begin{cases} 2A_l & \text{pour } r < R_M \\ \dfrac{2Z}{r} & \text{pour } r > R_M \end{cases} - 2E\right]\chi_l(r) = 0 \qquad (2.100)$$

$\chi_l(r)$ est la pseudo-fonction d'onde radiale et est égale à $\psi_l(r)$ pour $r > R_M$ (Cf. figure 2.6). Pour les différentes énergies $E_{n,l}$ on fait varier les A_l jusqu'à ce que la dérivée logarithmique de la fonction d'onde coulombienne ($r > R_M$) coïncide avec celles de la fonction d'onde intérieure ($r < R_M$), soit :

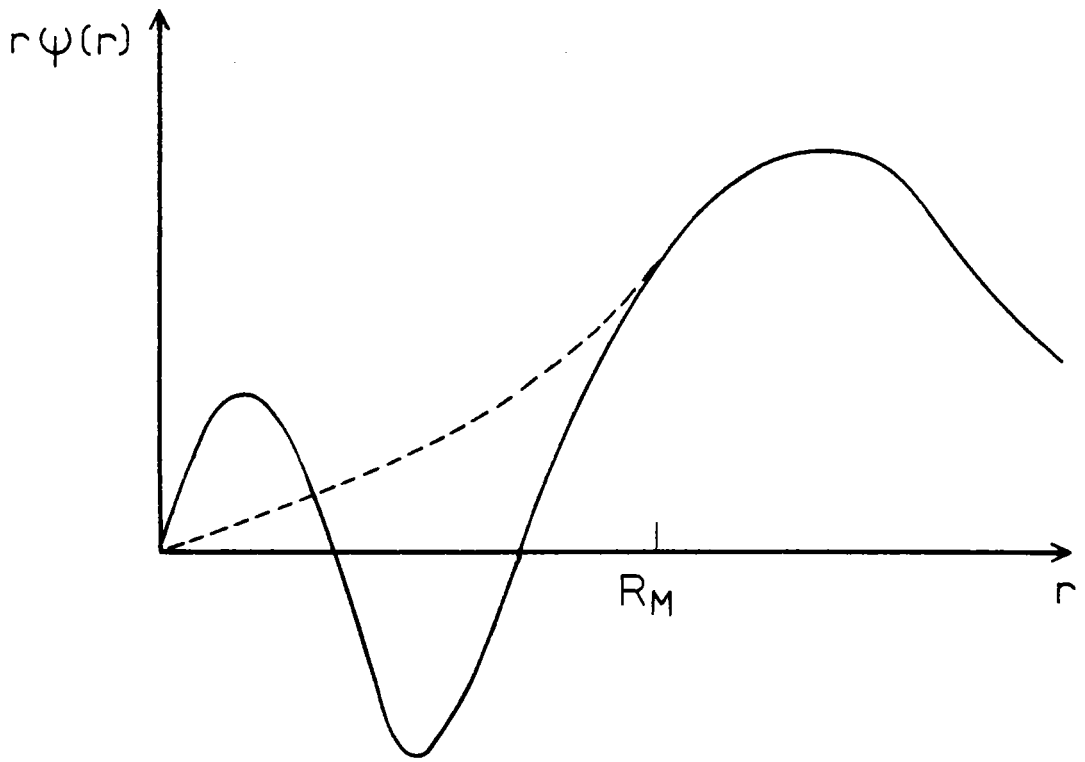


Figure 2.6 ——— Partie radiale de la fonction d'onde : $r\,\psi_l(r)$.
- - - - - - - - Partie radiale de la pseudo fonction d'onde : $r\,\chi_l(r)$.

$$Q_l = \left(\frac{r}{\psi_l} \frac{d\psi_l}{dr} \right)_{R_M} = \left(\frac{r}{\chi_l} \frac{d\chi_l}{dr} \right)_{R_M} \qquad (2.101)$$

On trouvera dans les références (40) (44) (45) les expressions des solutions $\chi_l(r)$ et $\psi_l(r)$. Pour une énergie $E_{n,l}$ le membre de gauche de (2.101) est connu. Il faut alors ajuster A_l qui intervient dans le membre de droite jusqu'à obtention de la valeur Q_l. On trouve une infinité de valeurs et on choisit celle qui donne une pseudo-fonction d'onde intérieure sans noeud, à laquelle correspond le potentiel (donc A_l) le plus faible. La fonction d'onde entière

$$\chi_k(r) = \sum_{l,m} \frac{\chi_l(r)}{r} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

sera aussi sans noeud. $Y_l^m(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques et m est le nombre quantique magnétique ($-l \leqslant m \leqslant +l$). Quand cette procédure est effectuée, on constate que A_l change avec l et de plus que la valeur dépend aussi de n. On obtient ainsi un ensemble de $A_l(E_{n,l})$. Le potentiel de l'ion pour $r < R_M$ peut alors s'écrire sous la forme d'un opérateur non local

$$v(E) = -\sum_l A_l(E) P_l \qquad r < R_M \qquad (2.102)$$

où P_l est l'opérateur de projection qui sélectionne dans toute fonction d'onde sur laquelle il agit, la composante correspondant au nombre quantique l.

Quand on réunit les atomes pour former le métal, il sera nécessaire d'évaluer A_l pour des énergies E différentes. Animalu (46), constatant que pour l fixé A_l est une fonction pratiquement linéaire des $E_{n,l}$, a proposé de déterminer $A_l(E)$ par interpolation (ou extrapolation) linéaire.

Dans le métal, l'équation de Schrödinger qui décrit un électron de conduction d'énergie E_k, s'écrit

$$(T + \sum_i v_i + V_e) | \psi_k \rangle = E_k | \psi_k \rangle \qquad (2.103.a)$$

où v_i est le potentiel d'un ion situé en $\vec{R}_i$ et V_e est le potentiel autocohérent dû au réarrangement des électrons de conduction. Les potentiels v_i sont coulombiens à l'extérieur des coeurs et à l'intérieur leur forme exacte n'a pas besoin d'être connue : on les y remplace par des modèles de potentiels $w_i(E'_k)$ et la pseudo-équation de Schrödinger devient :

$$(T + \sum_i w_i + V_e) | \chi_k \rangle = E_k^M | \chi_k \rangle \qquad (2.103.b)$$

E_k, E_k^M et E'_k ne sont pas indépendants ainsi que nous allons le voir en considérant l'équation de Schrödinger dans la région du coeur du $j^{ième}$ ion. Les équations (2.103.a) et (2.103.b) peuvent se réécrire sous la forme :

$$(T + v_j) \mid \psi_k > = (E_k - V^{reste}) \mid \psi_k > \qquad (2.104.a)$$

$$(T + w_j) \mid \chi_k > = (E_k^M - V^{reste}) \mid \chi_k > \qquad (2.104.b)$$

où :
$$V^{reste} = \sum_{i \neq j} v_i + V_e \qquad (2.105.a)$$

Dans l'équation (2.104.b) on a tenu compte du fait que les coeurs sont petits et ne se recouvrent pas et donc que $w_i = v_i$ $(i \neq j)$. On suppose de plus que dans la région du coeur du $j^{ième}$ ion V^{reste} est pratiquement constant et peut être remplacé par une moyenne adéquate

$$\Delta = < V^{reste} >_{moy.} \qquad (2.105.b)$$

La quantité Δ correspond à un décalage de coeur ("core shift"). Ainsi que l'a signalé Harrison (7), cette approximation est confortée par le fait que les fonctions d'onde de coeur calculées de l'ion isolé et de l'atome isolé sont très voisines, et la situation dans le métal est intermédiaire entre ces deux extrêmes. En introduisant $E'_k = E_k - \Delta$, les équations (2.104) ont pour forme

$$(T + v_j) \mid \psi_k > = E'_k \mid \psi_k > \qquad (2.106.a)$$

$$(T + w_j) \mid \chi_k > = (E_k^M - (E_k - E'_k)) \mid \chi_k > \qquad (2.106.b)$$

L'équation (2.106.a) est analogue à l'équation de Schrödinger de l'ion libre. On peut alors employer la procédure décrite pour l'ion libre et écrire une pseudo-équation de Schrödinger qui aura la forme de (2.106.b). Par comparaison de (2.106.a) et de (2.106.b) on a immédiatement $E_k^M = E_k$, et de plus w_j doit être évalué pour l'énergie E'_k. En conséquence, lorsqu'on remplace l'équation de Schrödinger par une pseudo-équation, les valeurs propres sont bien inchangées et pour un électron de conduction d'énergie E_k, la valeur de E'_k à utiliser pour déterminer $A_l(E'_k)$ est

$$E'_k = E_k - \Delta \qquad (2.107)$$

Le modèle de potentiel peut s'écrire pour tout r, compte tenu de (2.102)

$$w = v(r) - \sum_{l=0}^{\infty} \theta(R_M - r)[\, A_l(E) + v(r)\,]\, P_l \qquad (2.108)$$

$\theta(R_M - r)$ est la fonction saut de Heaviside ($\theta(x) = 1$ si $x > 0$ et 0 si $x < 0$) et $v(r) = -Z/r$ pour $r > R_M$.

Comme les données spectroscopiques sont généralement manquantes pour $l > 2$, Heine et Abarenkov (41) ont posé $A_l = A_2$ pour $l > 2$. Ceci entraîne que les composantes de la pseudo-fonction d'onde pour $l > 2$ ne peuvent pas avoir des dérivées logarithmiques qui coïncident avec celles de la vraiefonction d'onde à $r = R_M$. Shaw remarque qu'il est possible de se passer de cette procédure quelque peu arbitraire pour $l > l_o$, où l_o est le nombre quantique maximum des états de coeur présents pour un ion métallique donné. Pour $l > l_o$ le potentiel effectif n'est plus très attractif à cause du comportement du terme de barrière centrifuge $l(l+1)/2r^2$. La fonction d'onde de l'état propre le plus bas n'a pas de noeud du tout et les états propres suivants ont des fonctions d'onde dont les noeuds sont en dehors du coeur. Il est ainsi inutile de modeler (diminuer) le potentiel pour $l > l_o$, car il est déjà suffisamment faible. Une autre modification due à Shaw consiste à remplacer le rayon R_M, unique quelque soit l, par des rayons $R_l(E)$ qui dépendent de l et de l'énergie. A l'aide du critère de minimalisation de Cohen et Heine (47) il montre que les A_l et R_l sont reliés par

$$A_l(E) = \frac{Z}{R_l(E)} \qquad (2.109)$$

Cette expression traduit la continuité du potentiel en $r = R_l$, ce qui réduit les oscillations du facteur de forme pour les grands q surtout, ainsi que l'avaient déjà remarqué Animalu et Heine (9).

Le potentiel de Shaw optimisé s'écrira :

$$w = v(r) - \sum_{l=0}^{l_o} \theta(R_l(E) - r)[\, A_l(E) + v(r)\,]\, P_l \qquad (2.110)$$

Shaw a montré que l'expression (2.110) peut être valablement approchée par :

$$w_o = -\frac{Z}{r} - \sum_{l=0}^{l_o} \theta(R_l(E) - r)\left[\, A_l(E) - \frac{Z}{r}\,\right] P_l \qquad (2.111)$$

Pour le calcul de l'écrantage, la démarche est parallèle à celle présentée au paragraphe précédent. La densité électronique s'écrit

$$n(\vec{r}) = \sum_{|k| \leq k_F} \psi_k^*(\vec{r})\, \psi_k(\vec{r}) = \sum_{|k| \leq k_F} \chi_k^*(\vec{r})\, \chi_k(\vec{r}) + \sum_{i=1}^{N} \rho_d(\vec{r} - \vec{R}_i) \tag{2.112}$$

où $\rho_d(\vec{r} - \vec{R}_i)$ correspond à une "lacune de charge" centrée sur le $i^{ème}$ ion et qui n'est différente de zéro qu'à l'intérieur du coeur (à l'extérieur $\chi_k(\vec{r}) = \psi_k(\vec{r})$). La lacune de charge totale d'un atome peut s'écrire à l'aide des fonctions d'onde et du potentiel total du modèle,

$$\rho_{di} = \int_{\Omega_M} \rho_{di}(\vec{r} - \vec{R}_i)\, d^3r = - \sum_{k \leq k_F} \int_{\Omega_M} d^3r\ \chi_k^*(\vec{r})\ \frac{\partial W(Ek)}{\partial E_k}\ \chi_k(\vec{r})$$

où Ω_M est le volume du coeur du modèle. Cette relation ne donne pas d'indication sur la répartition de la charge, mais Shaw (40) a montré, en étudiant plusieurs distributions, qu'on peut remplacer la lacune de charge par une charge ponctuelle centrée sur l'ion. En exprimant la pseudo-fonction d'onde sur la base des ondes planes jusqu'au premier ordre

$$|\chi_k\rangle = |k\rangle + \sum_q a_q(\vec{k})\, |k + q\rangle \tag{2.113}$$

et en traitant $\partial W / \partial E_k$ comme une quantité du premier ordre, on a

$$\rho_d = \rho_{di} \simeq - \sum_{k \leq k_F} \langle k | \frac{\partial W(E_k)}{\partial E_k} | k \rangle_{\Omega_M} \tag{2.114}$$

La densité devient alors, au premier ordre

$$n(\vec{r}) = \frac{Z}{\Omega} + \sum_{k \leq k_F} \frac{1}{\Omega} \langle k | \frac{\partial W}{\partial E_k} | k \rangle_{\Omega_M}$$

$$+ \frac{2}{N\ \Omega} \sum_{k \leq k_F} \sum_{q \neq 0} a_q(\vec{k})\, e^{i\vec{q}\vec{r}} + \rho_d \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \tag{2.115}$$

où :

$$a_q(\vec{k}) = \frac{\langle k + q | W | k \rangle}{\frac{1}{2}\left[k^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2\right]} \tag{2.116}$$

Le deuxième terme dans (2.115) représente

$$a_o(\vec{k}) = \frac{N}{2} \langle k | \frac{\partial W}{\partial k} | k \rangle_{\Omega_M} \tag{2.116.a}$$

et résulte de la non orthogonalité des pseudo-fonctions d'onde $\chi_k(\vec{r})$ (habituellement $a_o(\vec{k}) = 0$). L'équation (2.115) est à comparer à (2.91.b).

Les termes supplémentaires (dus à la lacune de charge) sont le deuxième qui correspond à une densité uniforme et le quatrième, et l'intégrale sur tout le volume de ces deux termes s'annule comme il se doit. La transformée de Fourier $\delta n(\vec{q})$ de $\delta n(\vec{r})$ des termes qui varient spatialement conduit à

$$\delta n(\vec{q}) = \frac{2}{N\ \Omega} \sum_{k \leq k_F} a_q(\vec{k}) + \frac{\rho\ d}{\Omega}\ s(\vec{q}) \qquad (2.117)$$

où :

$$s(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_i e^{i\vec{q}.\vec{R}_i} \qquad (2.118)$$

On substitue (2.117) dans l'équation de Poisson (*) (2.93) et on résoud de façon autocohérente pour le potentiel électronique W_e. On a

$$W_e(q) = \frac{4\ \pi}{q^2}\left[\frac{2}{N\Omega} \sum_{k \leq k_F} \frac{< k + q \mid W_o \mid k >}{\frac{1}{2}[\ k^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2\ ]} + \frac{2}{\Omega} W_e(q)\ \chi_o(q) + \frac{\rho\ d}{\Omega}\ s(\vec{q})\right]$$

d'où on tire à l'aide de la décomposition classique ($W_o = \Sigma\ w_o$)

$$< k + q \mid W_o \mid k > = N\ s(\vec{q}) < k + q \mid w_o \mid k > \qquad (2.119)$$

$$W_e(q) = \frac{4\ \pi}{q^2\ \varepsilon(q)}\ s(\vec{q})\left[\frac{2}{N\ \Omega} \sum_{k \leq k_F} \frac{N < k + q \mid w_o \mid k >}{\frac{1}{2}[\ k^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2\ ]} + \frac{\rho\ d}{\Omega}\right] \qquad (2.120)$$

$$= s(\vec{q})\ w_e(q)$$

où $\varepsilon(q)$ est la fonction diélectrique de Hartree (Cf. (2.94.a))

$$\varepsilon(q) = 1 - \frac{8\ \pi\ \chi_o(q)}{\Omega\ q^2}$$

L'équation (2.120) montre qu'on peut séparer $W_e(q)$ sous la forme du produit habituel $s(\vec{q})\ w_e(q)$. La combinaison des équations (2.119) et (2.120) donne

$$< k + q \mid W \mid k > = s(\vec{q})\ w(\vec{q},\vec{k}) \qquad (2.121)$$

$w(\vec{q},\vec{k})$ apparaît comme l'élément de matrice du potentiel écranté $w(\vec{q},\vec{k}) = N < k + q \mid w \mid k >$

$$w(\vec{q},\vec{k}) = N < k + q \mid w_o \mid k > + w_e(q) \qquad (2.122)$$

(*) : en unités atomiques l'équation (2.93) s'écrit $-\ q^2\ W_e(q) = -\ 4\pi\ \delta n(q)$.

Si dans cette dernière expression, on introduit $w_e(q)$ (Cf. (2.120)) on a

$$w(\vec{q},\vec{k}) = N < k + q \mid w_o \mid k > + \frac{8\pi}{N \Omega q^2 \varepsilon(q)} \sum_{k \leqslant k_F} \frac{N< k + q \mid w_o \mid k >}{\frac{1}{2}[k^2 - |k + q|^2]}$$

$$+ \frac{4\pi \rho_d}{\Omega q^2 \varepsilon(q)} \qquad (2.123)$$

Séparons dans l'élément de matrice du potentiel nu la partie locale de la partie non locale (Cf. (2.111)) selon la forme

$$N < k + q \mid w_o \mid k > = v_q + f(\vec{k},\vec{q}) \qquad (2.124)$$

alors l'expression (2.123) s'écrit après quelques réarrangements

$$w(\vec{q},\vec{k}) = \frac{v_q + v_{dq}}{\varepsilon(q)} + f(\vec{k},\vec{q}) + g(q) \qquad (2.125)$$

où :

$$v_q + v_{dq} = - \frac{4\pi}{\Omega q^2} \cdot Z \left(1 - \frac{\rho_d}{Z}\right)$$

$$f(\vec{k},\vec{q}) = - N \sum_{l=0}^{l_o} < k + q \mid \theta(\vec{R}_l(E) - \vec{r}) \left[A_l(E) - \frac{Z}{r}\right] P_l \mid k> \qquad (2.126)$$

$$g(q) = \frac{8\pi}{N \Omega q^2 \varepsilon(q)} \sum_{k \leqslant k_F} \frac{f(\vec{k},\vec{q})}{\frac{1}{2}[k^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2]}$$

Les termes relatifs à la partie locale du potentiel sont simplement divisés par $\varepsilon(q)$ (tout comme au § 2.3.2). L'écrantage du terme non local est plus compliqué (*) à cause de la dépendance en $\vec{k}$, et g(q) correspond à l'écrantage de cette partie non locale. Le facteur de forme écranté $w(\vec{q},\vec{k})$ dépend bien sûr de $\vec{q}$ (en fait de q à cause de la symétrie sphérique) mais aussi par l'intermédiaire du terme $f(\vec{k},\vec{q})$, de l'énergie, de $\vec{k}$ et de l'angle entre $\vec{k}$ et $\vec{q}$.

(*) : Si on supposait que $f(\vec{k},\vec{q})$ soit indépendant de $\vec{k}$, g(q) se réduirait à : $\frac{8\pi\chi_o(q)}{\Omega q^2 \varepsilon(q)} f(\vec{k},\vec{q})$ et la somme $f(\vec{k},\vec{q}) + g(q)$ deviendrait simplement $f(\vec{k},\vec{q}) / \varepsilon(q)$.

La limite du facteur de forme quand q tend vers zéro devient, au premier ordre

$$\lim_{q \to 0} w(\vec{q},\vec{k}) = w(o,k) = -\frac{2}{3} E_F + f(k) - f(k_F) \qquad (2.127)$$

où :
$$f(k) = \lim_{q \to 0} f(\vec{k},\vec{q}) \qquad (2.128)$$

Dans un calcul de la résistivité on a $|\vec{k}| = k_F$ et on retrouve le résultat concernant les potentiels locaux

$$w(o,k_F) = -(2/3)\, E_F$$

Pour le calcul du facteur de forme écranté (2.125) il faut évaluer ρ_d, $f(\vec{k},\vec{q})$ et $g(q)$. Pour $g(q)$ on procède par intégration numérique de la valeur principale. Shaw (40) (43) donne les expressions de ρ_d et de $f(\vec{k},\vec{q})$ et nous avons reporté le calcul explicite de $f(\vec{k},\vec{q})$ dans l'appendice A, celui de ρ_d faisant appel à des techniques similaires.

Dans le calcul des facteurs de forme Hallers et al. (39) tiennent aussi compte des "masses effectives" $m_E(k)$ et m_k introduites par Shaw (48), ainsi que des corrections d'échange et de corrélation (49). La présentation de ces questions nécessite quelque algèbre et nous nous contenterons ici d'indiquer les résultats. On trouvera aussi un exposé détaillé dans le chapitre 1 de la thèse de Feitsma (50).

Les termes $m_E(k)$ et m_k apparaissent dans la résolution, à l'aide d'une méthode de perturbation modifiée, de la pseudo-équation de Schrödinger : les énergies sont développées jusqu'au premier ordre et $a_o(k)$, c'est-à-dire $\partial W / \partial E$ n'est plus considéré comme une quantité du premier ordre. Le développement de la pseudo-fonction d'onde (2.113) s'écrit

$$|\chi_k> = [1 + a_o(k)]\Big[|k> + \sum_{q \neq 0} b_q(k)|k+q>\Big] \qquad (2.129)$$

où les termes $b_q(k) = \dfrac{a_q(k)}{1 + a_o(k)}$

sont considérés comme des quantités du premier ordre. En supposant que le modèle de potentiel soit une fonction linéaire de l'énergie, Shaw (48) montre que

$$b_q(k) = \frac{<k+q|\ W(E_k^o)\ |k>}{m_E(\vec{k}+\vec{q})\ [E_k^o - E_{k+q}^o]}$$

où : $$E_k^o = \frac{k^2}{2\, m_k\, m_E(\vec{k})}$$

L'écrantage se calcule alors à partir de la densité $n(\vec{r})$, de manière analogue à celle exposée précédemment. On obtient (Cf. (2.125) et (2.126))

$$w^*(\vec{q},\vec{k}) = \frac{v_q + v^*_{dq}}{\varepsilon^*(q)} + f(\vec{k},\vec{q}) + g^*(q) \qquad (2.130)$$

où toutes les expressions doivent être évaluées à l'énergie E_k^o. Le symbole * est attribué aux termes renormalisés par les masses effectives m_k et $m_E(\vec{k})$. On a

$$\rho_d^* = - \sum_{k \leq k_F} \left[\frac{< k | \frac{\partial W}{\partial E} | k >_\Omega}{m_E(\vec{k})} \right]$$

d'où $v^*_{dq} = \frac{4\pi \rho_d^*}{\Omega\, q^2}$

Pour les termes $\chi^*_o(q)$ ($\varepsilon^*(q)$) et $g^*(q)$ les modifications se font selon

$$\sum_{k \leq k_F} \frac{F(\vec{k},\vec{q})}{E_k - E_{k+q}} \longrightarrow \sum_{k \leq k_F} \frac{F(\vec{k},\vec{q})}{m_E(\vec{k})\, m_E(\vec{k}+\vec{q})[\, E_k^o - E_{k+q}^o\,]}$$

Dans l'approximation des masses effectives constantes (surtout valable pour $m_E(\vec{k})$)le facteur de forme renormalisé dans l'approximation de Hartree peut s'écrire (formule (12) de Hallers et al. (39))

$$w^*(\vec{q},\vec{k}) = w(q,k) + \Delta w(q) \qquad (2.131)$$

Pour tenir compte de l'échange et de la corrélation, le facteur de forme s'écrira (49)

$$\tilde{w}^*(\vec{q},\vec{k}) = w^*(\vec{q},\vec{k}) + \Delta w(\vec{q},\vec{k}) \qquad (2.132)$$

avec : $$\Delta w(\vec{q},\vec{k}) = - \frac{G(q)}{\tilde{\varepsilon}^*(q)} [\, w^*(\vec{q},\vec{k}) - w_o(\vec{q},\vec{k})\,] \qquad (2.132.a)$$

Les termes $w^*(\vec{q},\vec{k})$ et $\varepsilon^*(q)$ correspondent à l'écrantage de Hartree "renormalisé" ; $w_{o(\vec{q},\vec{k})}$ est le facteur de forme de l'ion nu (Cf. (2.124))et $\tilde{\varepsilon}^*(q)$ est la fonction diélectrique (avec échange et corrélation) "renormalisée".

$$\tilde{\varepsilon}^*(q) = 1 - [\, 1 - G(q)\,][\, 1 - \varepsilon^*(q)\,] \qquad (2.132.b)$$

Les calculs sur les métaux (39) (51) montrent que les "masses effectives" modifient surtout le facteur de forme pour les petits q, où la contribution à la résistivité est faible. Par contre, la correction due à l'écrantage est plus importante car elle est liée à G(q) qui ne diffère sensiblement de zéro que pour des valeurs de q plus élevées.

Pour le calcul de Δ (Cf. (2.105)) de nombreux auteurs ont pris comme point de départ la procédure proposée par Animalu et Heine (9) (pour une discussion de ce point Cf. Dousson (52)). Le calcul de Δ utilisé par Hallers et al. (39) s'inspire du travail de Taut et Paasch (53). Ils ont adopté une valeur moyenne sur le volume Ω et ont montré que le résultat diffère peu de celui que donne la valeur moyenne prise sur le volume du coeur. Ces différents calculs de Δ ne donnent pas entière satisfaction et une amélioration (sans doute problématique) de ces évaluations paraît souhaitable.

2.4. FACTEURS DE STRUCTURE.

2.4.1. Propriétés générales :

Les relations qui lient les trois groupes de facteurs de structure partiels (A L , F Z , B T) entre eux peuvent s'établir à partir des formules (2.68) et (2.84). Des tableaux complets de ces résultats ont été reportés par Blétry (54) et Waseda (55). On trouvera aussi dans ces références les diverses propriétés des facteurs de structure partiels (relations d'inégalité, limites asymptotiques pour $q \to \infty$, etc...). Nous n'exposons ici que les points utilisés lors de ce travail, à savoir d'une part les relations intégrales et d'autre part les limites thermodynamiques aux petits q.

La fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ peut être obtenue par transformation de Fourier de $a_{ij}(q) - 1$ dans l'équation (2.67), soit

$$\rho_o \, (g_{ij}(r) - 1) = \frac{1}{2\pi^2} \int (a_{ij}(q) - 1) \, \frac{\sin qr}{qr} \, q^2 \, dq \qquad (2.133)$$

En passant à la limite pour r tendant vers zéro, compte tenu que $g_{ij}(0) = 0$ les relations intégrales pour les facteurs de structure F.Z. s'écrivent

$$\frac{1}{2\pi^2} \int (a_{ij}(q) - 1) \, q^2 \, dq = - \rho_o \qquad (2.134)$$

A l'aide de cette expression et des équations (2.84) on obtient les relations intégrales pour les facteurs de structure B T.

$$\begin{cases} \dfrac{1}{2\pi^2} \displaystyle\int (S_{NN}(q) - 1)\, q^2\, dq = -\rho_o \\ \displaystyle\int S_{NC}(q)\, q^2\, dq = 0 \\ \displaystyle\int (S_{CC}(q) - C_1\, C_2)\, q^2\, dq = 0 \end{cases} \qquad (2.135)$$

La limite thermodynamique de $\tilde{S}(q)$ dans un métal pur s'obtient par une démarche analogue à celle employée pour l'établissement des équations (2.81). Soit N le nombre d'atomes (variable) dans un sous-système de volume V donné. Si V_o et N_o sont respectivement le volume total et le nombre total d'atomes alors

$$\bar{n} = \rho_o = \frac{N_o}{V_o} = \frac{\bar{N}}{V}$$

La transformée de Fourier de la déviation de la densité de particules, par rapport à la densité moyenne est (cf. (2.77))

$$N(q) = T.F.[\, n(\vec{r}) - \bar{n}\,] = \sum_{j=1}^{N} e^{-i\vec{q}.\vec{R}_j} - \bar{N}\, \delta_{\vec{q},o} \qquad (2.136)$$

Il est alors aisé de voir que

$$\tilde{S}(q) = \frac{1}{N} < N^*(q)\, N(q) > \qquad (2.137)$$

comme pour $S_{NN}(q)$ dans le cas de l'alliage binaire (2.81). Or quand q tend vers zéro

$$\lim_{q \to 0} N(q) = N - \bar{N} = \Delta N$$

d'où :

$$\tilde{S}(o) = \frac{< (\Delta N)^2 >}{\bar{N}}$$

La valeur limite du facteur de structure, quand q tend vers zéro, est reliée aux fluctuations thermodynamiques de la densité de particules. Ces fluctuations sont proportionnelles à la compressibilité isotherme χ_T (56)

$$\tilde{S}(o) = \frac{<(\Delta N)^2>}{\bar{N}} = \frac{\bar{N}}{V} k_B\, T\, \chi_T \qquad (2.138)$$

Dans un alliage binaire, on a des fluctuations de densité des deux composés, qui peuvent être décrites à l'aide des fluctuations de densité totale et de concentration, ainsi qu'on l'a vu au § 2.2.5. A l'aide de (2.78.a) (2.78.b) et (2.77) on obtient

$$N(o) = (N_1 - \bar{N}_1) + (N_2 - \bar{N}_2) = \Delta N$$

$$C(o) = \frac{1}{\bar{N}} \left[(1 - c)\ \Delta N_1 - c\ \Delta N_2 \right] = \Delta C$$

La signification physique des facteurs de structure B T. pour q tendant vers zéro se déduit alors des relations (2.81)

$$\begin{cases} S_{NN}(o) = \dfrac{< (\Delta N)^2 >}{\bar{N}} \\ S_{NC}(o) = < \Delta N .\ \Delta C > \\ S_{CC}(o) = \bar{N} < (\Delta C)^2 > \end{cases} \qquad (2.139)$$

$< (\Delta N)^2 >$ est la fluctuation quadratique moyenne du nombre de particules dans le sous-système, $< (\Delta C)^2 >$ est la fluctuation quadratique moyenne en concentration et $< \Delta N \ \ \Delta C >$ traduit la corrélation entre les deux fluctuations. Bhatia et Thornton (28) ont montré que ces fluctuations peuvent s'exprimer à l'aide de grandeurs thermodynamiques selon (on rappelle que $C = C_1$)

$$\begin{cases} S_{NN}(o) = \dfrac{\bar{N}}{V} k_B T \ \chi_T + \delta^2 S_{CC}(o) \\ S_{NC}(o) = - \delta S_{CC}(o) \\ S_{CC}(o) = \dfrac{\bar{N} k_B T}{\left(\dfrac{\partial^2 G}{\partial C^2} \right)_{T,P,N}} = \dfrac{1 - C}{\left(\dfrac{\partial \ln a_1}{\partial C} \right)_{T,P}} \end{cases} \qquad (2.140)$$

G est l'enthalpie libre de Gibbs et a_1 est l'activité du composé 1 dans l'alliage ; δ est le facteur de dilatation défini par

$$\delta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial C} \right)_{T,P,N} = \frac{v_1 - v_2}{C_1 v_1 + C_2 v_2} \qquad (2.141)$$

où v_1 et v_2 sont les volumes molaires partiels des deux composés. $S_{CC}(o)$

est obtenu à partir des déterminations de G en fonction de la concentration.

Par comparaison de la relation (2.137) qui donne le facteur de structure pour un métal pur avec $S_{NN}(q)$ (2.81), on voit que $S_{NN}(q)$ décrit la structure globale de l'alliage sans distinction de la nature chimique des composés. Son allure est donc très semblable au facteur de structure d'un métal pur.

Les facteurs de structure B T peuvent s'exprimer à l'aide des fonctions de distribution de paire $g_{ij}(r)$. Par combinaison de (2.67) et (2.84) on arrive à

$$\begin{cases} S_{NN}(q) = 1 + \rho_o \int [\,(C_1^2 g_{11}(r) + C_2^2 g_{22}(r) + 2\,C_1 C_2\, g_{12}(r)) - 1\,]\, e^{-i\vec{q}.\vec{r}}\, d^3r \\ S_{NC}(q) = C_1 C_2\, \rho_o \int [C_1(g_{11}(r) - g_{12}(r)) - C_2(g_{22}(r) - g_{12}(r))]\, e^{-i\vec{q}.\vec{r}}\, d^3r \\ S_{CC}(q) = C_1 C_2 \left\{ 1 + C_1 C_2\, \rho_o \int [\,g_{11}(r) + g_{22}(r) - 2\,g_{12}(r)\,]\, e^{-i\vec{q}.\vec{r}}\, d^3r \right\} \end{cases} \quad (2.142)$$

Dans le cas d'un alliage de substitution où les constituants ont même taille

$$C_i\, g_{ii}(r) + C_j\, g_{ij}(r) = g(r) \qquad i \neq j \qquad (2.143)$$

g(r) est la fonction de distribution de paire correspondant à celle d'un métal où l'on ne distingue plus les atomes de type 1 et 2. Cette relation traduit le fait que les deux constituants de l'alliage ont le même nombre de voisins quelle que soit la distance r. L'expression (2.143) conduit à

$$\begin{cases} S_{NN}(q) = 1 + \rho_o \int [g(r) - 1\,]\, e^{-i\vec{q}.\vec{r}}\, d^3r \\ S_{NC}(q) = 0 \\ S_{CC}(q) = C_1\, C_2 \left[1 + \rho_o \int [g(r) - g_{12}(r)\,]\, e^{-i\vec{q}.\vec{r}}\, d^3r \right] \end{cases} \quad (2.144)$$

Si de plus les atomes sont répartis au hasard (cas du mélange idéal)

$$g_{ij}(r) = g(r) \qquad (2.145)$$

et on retrouve les équations (2.85).

Les relations ci-dessus montrent l'intérêt des facteurs de structure partiels B T .Outre leur liaison avec les propriétés thermodynamiques, ces facteurs de structure sont particulièrement intéressants pour l'alliage de substitution ; il n'y a pas de corrélation entre densité

et concentration car on peut modifier la concentration locale sans changer le nombre d'atomes. $S_{NC}(q)$ est alors nul et l'alliage peut être décrit par deux facteurs de structure partiels seulement.

2.4.2. Modèle des "sphères dures" :

Les facteurs de structure partiels obtenus à partir de mesures de diffraction sont rarement disponibles. On est ainsi amené à utiliser des modèles théoriques. Plusieurs approximations de la théorie des liquides relient par des équations intégrales la fonction de distribution de paire $g(r)$ au potentiel interionique $\phi(r)$. Parmi ces approximations, celle de Percus-Yevick (57) doit son large succès au fait que pour un système de sphères dures, l'équation peut être résolue analytiquement (58) (59). L'extension aux liquides binaires a été faite par Lebowitz (60). La solution sphère dure de l'équation de Percus-Yevick a été introduite dans la théorie des métaux liquides par Ashcroft et Lekner (61) pour les métaux purs, et par Ashcroft et Langreth (19) pour les alliages binaires.

Le facteur de structure d'un métal, dans le modèle des sphères dures, est donné en fonction de la compacité γ (ou coefficient de remplissage) relié au diamètre des sphères dures σ par

$$\gamma = \frac{\pi}{6} \rho_o \sigma^3 = \frac{\pi}{6} \frac{\sigma^3}{\Omega} \qquad (2.146)$$

où Ω est le volume atomique. Le potentiel de paire $\phi(r)$ est

$$\begin{cases} \phi(r) = +\infty & \text{pour } r < \sigma \\ \phi(r) = 0 & \text{pour } r > \sigma \end{cases} \qquad (2.147)$$

Le facteur de structure s'exprime par l'équation

$$S(q) = \frac{1}{1 - \rho_o C(q)} \qquad (2.148)$$

déduite par transformation de Fourier de l'équation d'Ornstein-Zernike, et $C(q)$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation directe $C(r)$. Dans l'approximation de Percus-Yevick, le modèle des sphères dures conduit à une fonction de corrélation directe de la forme

$$C(r) = -\alpha_o - \beta_o (r/\sigma) - \gamma_o (r/\sigma)^3 \qquad \text{pour } r < \sigma$$

$$C(r) = 0 \qquad \text{pour } r > \sigma$$

où α_o, β_o et γ_o sont des paramètres qui ne dépendent que du coefficient de remplissage γ (61). Le calcul de C(q) ne pose pas de problème et une formulation explicite du résultat est indiquée dans Shimoji (62) page 64. Pour q tendant vers zéro, on obtient à partir de cette expression

$$S(o) = \frac{(1 - \gamma)^4}{(1 + 2\gamma)^2} \qquad (2.149)$$

Si on se limite au domaine $q < 2 k_F$, on arrive généralement à reproduire l'allure du facteur de structure expérimental en ajustant la valeur de γ. Des valeurs de γ de l'ordre de 0,45 ont souvent été trouvées pour les métaux au point de congélation. On peut aussi déduire γ de l'équation (2.149) connaissant la compressibilité isotherme X_T, ou par comparaison avec S (o) extrapolé des expériences de diffraction. Ces procédures sont bien sûr limitées par la précision expérimentale et pour le calcul des propriétés électroniques nous avons préféré insister sur l'accord des facteurs de structure au voisinage du premier pic.

Les facteurs de structure d'un alliage dans le modèle des sphères dures (19) vont dépendre de trois paramètres

i) le rapport des diamètres des sphères dures

$$\alpha = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \qquad (2.150)$$

où le composé 2 a le diamètre le plus grand.

ii) la composition du mélange.

iii) le coefficient de remplissage total γ défini par

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 = \frac{C_1 \frac{\pi}{6} \sigma_1^3 + C_2 \frac{\pi}{6} \sigma_2^3}{\Omega} \qquad (2.151)$$

où Ω est le volume atomique moyen et γ_i le coefficient de remplissage relatif au composé i. Les expressions des fonctions de corrélation directes et des facteurs de structure partiels sont longues et ont été données par Ashcroft et Langreth (19). Néanmoins, elles comportent des erreurs de typographie et nous renvoyons aux formules reportées par Islam (63) ou au programme Fortran donné par Waseda (55).

Dans les calculs σ_1 et σ_2 sont déterminés à partir des facteurs de structure expérimentaux des corps purs et supposés constants dans l'alliage. Les facteurs de structure sphères dures ne dépendent de la température que par l'intermédiaire de Ω, ce qui est généralement insuffisant pour une étude en fonction de la température. Sur la figure 2.7 nous avons représenté les facteurs de structure partiels A L, F Z et B T

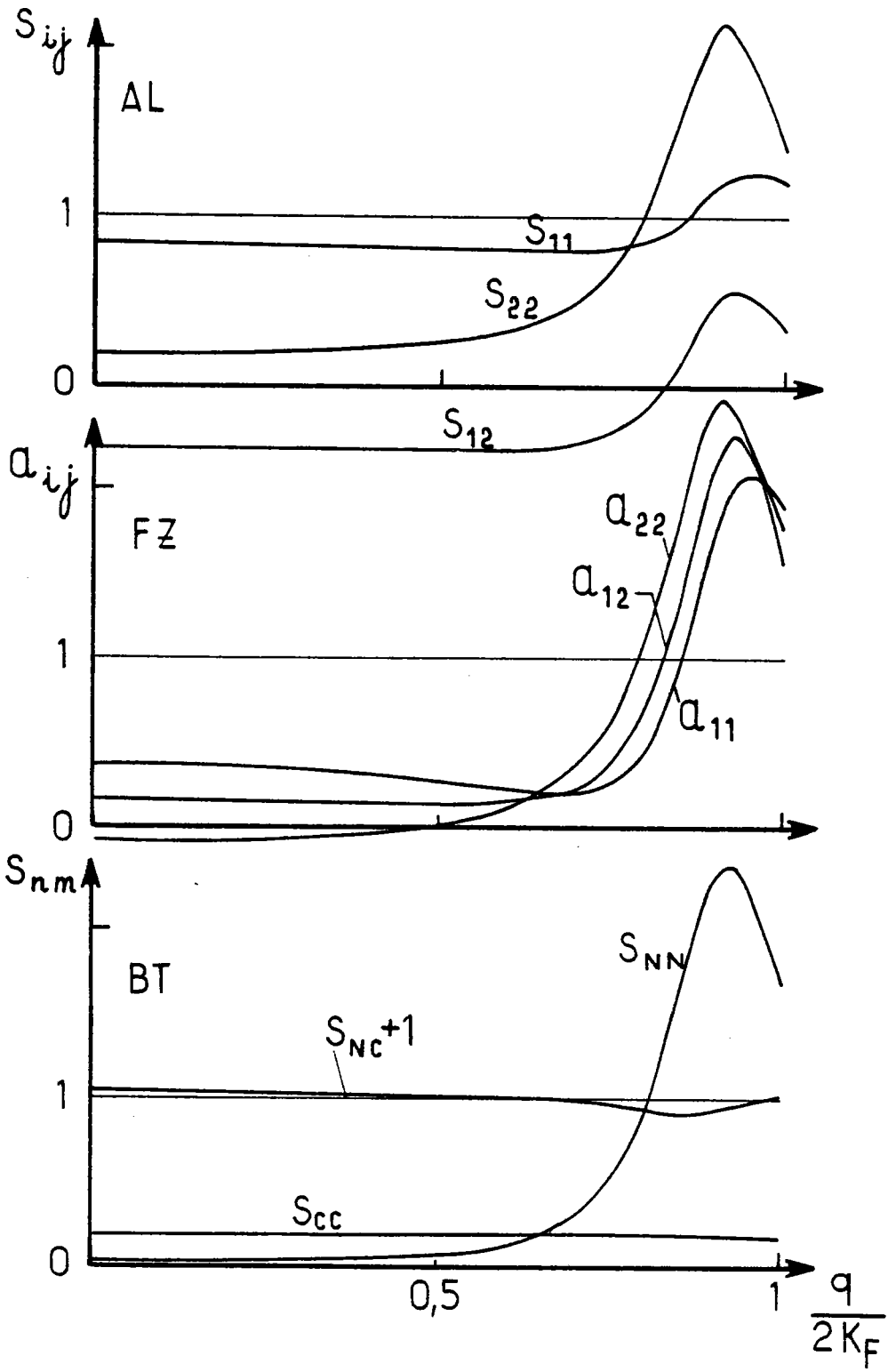


Figure 2.7 Facteurs de structure partiels d'un alliage $Zn_{25}\ Cd_{75}$ à 420 °C (σ_1 = 2,42 Å et σ_2 = 2,72 Å).

dans le cas d'un alliage $Zn_{25} - Cd_{75}$ à 420° C avec $\sigma_1 = 2,42$ Å et $\sigma_2 = 2,72$ Å , Ω étant obtenu à partir des volumes atomiques des corps purs selon $\Omega = C_1 \ \Omega_1 + C_2 \ \Omega_2$.

2.4.3. Modèles géométriques (sphères "adhésives") :

Dans le modèle des sphères dures, les atomes sont distribués de façon aléatoire. Pour tenir compte d'un éventuel effet d'ordre, on fait appel à des modèles géométriques d'empilement de sphères. Pour cela, nous avons utilisé les modèles mis au point par Blétry (54) (64) (65).

Le métal liquide pur est représenté par un réseau compact aléatoire de sphères dures ("adhésives") contenant des lacunes distribuées au hasard. Les atomes vibrent à une fréquence ν (modèle d'Einstein) autour de leur position d'équilibre traduisant la "mollesse" du potentiel interatomique. Le facteur de structure s'écrit

$$S(q) = 1 + \exp\left(- \sigma_\nu^2 \ q^2 \right) \frac{\rho}{\rho_m} \left[S^m_{(q)} - 1 \right] \qquad (2.152)$$

où $S^m_{(q)}$ est calculé à partir du modèle géométrique. L'apparition du facteur de Debye-Waller est due aux vibrations atomiques, et entraîne un amortissement des oscillations de S(q). ρ_m est la densité (nombre d'atomes par unité de volume) du modèle et ρ la densité réelle. La compacité γ est donnée par

$$\gamma = \frac{N}{V} \frac{\pi \ d^3}{6} \qquad (2.153)$$

où d est le diamètre atomique. Elle doit rester inférieure à la compacité maximum γ_c qui vaut (66) :

$$\gamma_c = 0,64 \qquad (2.154)$$

Les paramètres du modèle sont :

i) le diamètre atomique d qui est déduit du comportement asymptotique de S(q) expérimental, car

$$\lim_{q \to \infty} S^m_{(q)} = 1 + \eta \ \frac{\sin (q \ d)}{q \ d} \qquad (2.155)$$

où η est le nombre de coordination du modèle.

Les facteurs de structure mesurés sont utilisés, si possible, à partir du deuxième pic et pour des températures nettement au-dessus du point de congélation. Cette détermination du diamètre d n'est pas toujours satisfaisante à cause de l'imprécision des résultats aux grands q et nous avons aussi vérifié la compatibilité de d avec la position du premier pic de S(q). Les valeurs de d obtenues sont toujours très proches des diamètres de Goldschmidt métalliques d_G.

ii) la fréquence de vibration qui est proportionnelle à la fréquence de Debye de la phase cristalline, le coefficient de proportionnalité étant de l'ordre de 2/3.

iii) la compacité réelle qui est calculée à partir des mesures de masse volumique ρ_v.

$$\gamma = \frac{\pi d^3}{6 \Omega} = \frac{\pi d^3}{6} \frac{N_A \rho_v}{M} \qquad (2.156)$$

où M est la masse atomique et N_A le nombre d'Avogadro.

Ce modèle, quoique simple, permet d'écrire avec suffisamment de précision la structure de métaux très divers tels que Cu, Zn, La, Rb (54) (64) ainsi que les variations avec la température. Toutefois il ne peut rendre compte de l'épaulement après le premier pic pour des métaux tels que Sn ou Sb.

Les modèles de sphères adhésives des alliages binaires sont construits à partir d'une règle d'empilement géométrique et d'une règle d'empilement chimique des sphères. On distinguera ainsi les alliages ordonnés des alliages ségrégés suivant que l'on favorise les attractions hétéro- ou homoatomiques. Les facteurs de structure partiels sont calculés (65) (67) à l'aide de

$$S_{ij}(q) = \delta_{ij} + \exp(-\sigma_v^2 q^2) \frac{\rho}{\rho_m} [S_{ij}^m(q) - \delta_{ij}] \qquad (2.157)$$

Les paramètres qui interviennent alors sont :

i) le rapport des diamètres atomiques $\delta = d_2/d_1$.

ii) la concentration C_1 du premier composé.

iii) le paramètre d'ordre des premiers voisins défini dans le cas des alliages de substitution ($\delta = 1$) par

$$\xi = 1 - \frac{\eta_{12}}{\eta_1} \frac{1}{C_2} = 1 - \frac{\eta_{21}}{\eta_2} \frac{1}{C_1} \qquad (2.158)$$

η_{12} (nombre de coordination partiel du modèle) est le nombre de sphères de type 2 en contact avec une sphère de type 1 et $\eta_1 = \eta_{12} + \eta_{11}$ est

le nombre total de sphères en contact avec une sphère de type 1. Pour les alliages désordonnés $\xi = 0$, pour les alliages ordonnés $\xi < 0$ et lorsque $\xi > 0$ on a ségrégation (limitée ici aux premiers voisins). Quand il y a effet de taille les nombres de coordination de chaque constituant sont différents et la relation (2.158) n'est plus utilisable.

iiii) la densité $\rho = 1/\Omega$ déduite des mesures de masse volumique ρ_v.

Ces modèles sont particulièrement intéressants dans l'étude des alliages de substitution avec le formalisme de Bhatia et Thornton. $S_{NN}(q)$ décrit alors la structure géométrique du modèle et est identique au facteur de structure d'un métal pur (avec le même diamètre atomique) et $S_{CC}(q)$ définit complètement l'ordre chimique. Quand il y a effet d'ordre ($\xi < 0$) on observe un maximum de surstructure dans la fonction $S_{CC}(q)$ en $q = q_s \simeq 0{,}61\ q_N$, où q_N est la positior du premier pic de $S_{NN}(q)$. Dans un diagramme de diffraction, ceci se traduit par un prépic dû à la "pseudo-période" chimique puisqu'on a un "atome entouré" préférentiellement par des atomes de type différent. Pour les alliages ségrégés $S_{CC}(q)$ présente un préminimum en q_s.

La comparaison de ces modèles avec les résultats expérimentaux donne des indications utiles sur l'additivité des diamètres, l'effet de taille et sur l'ordre local et ceci d'autant mieux que l'effet de taille est négligeable. Ils permettent d'interpréter la plupart des facteurs de structure partiels mesurés (54) (65) (67), y compris ceux plus précis des alliages "zéro" (*) (68).

Du fait de la taille finie des amas (5 000 atomes) les facteurs de structure du modèle ne sont plus corrects pour $q \lesssim q_t = 6/(d_1+d_2)$. Les valeurs pour $q > q_t$ sont raccordées aux valeurs à $q = 0$ déduites des données thermodynamiques. La procédure utilisée sera détaillée au chapitre 7.

(*) : La section efficace de diffusion cohérente par atome, d'un alliage binaire s'écrit (Cf. (2.80))

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \bar{b}^2\, S_{NN}(q) + 2\,\bar{b}\,(\Delta b)\, S_{NC}(q) + (\Delta b)^2\, S_{CC}(q) \qquad (2.159)$$

où b_1 et b_2 sont les longueurs de diffusion cohérente neutronique et $\bar{b} = C_1 b_1 + C_2 b_2$, $\Delta b = b_1 - b_2$. Un alliage "zéro" est tel que $\bar{b} = 0$, et $d\sigma/d\Omega$ se réduit au terme en $S_{CC}(q)$. Cette condition peut être satisfaite pour une concentration donnée quand l'un des composés a une longueur de diffusion négative (68).

- CHAPITRE III -

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

page

3.1. POUVOIR THERMOELECTRIQUE. 68

3.1.1. Introduction 68
3.1.2. Principe de la méthode 69
3.1.3. Dispositifs expérimentaux 74
3.1.3.1. Manipulations avec des cellules en quartz 74
3.1.3.2. Manipulations avec des cellules en alumine 76
3.1.4. Etalonnage des couples 79
3.1.5. Estimation de l'incertitude 81
3.1.6. Echelle des pouvoirs thermoélectriques absolus 83

3.2. RESISTIVITE. 86

3.2.1. Principe de la méthode 86
3.2.2. Dispositif expérimental 87
3.2.3. Estimation de l'incertitude 89

3.3. MASSE VOLUMIQUE. 90

3.3.1. Principe 91
3.3.2. Dispositif expérimental et procédure de mesure 92
3.3.3. Estimation de l'incertitude 96

III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

3.1. POUVOIR THERMOELECTRIQUE.

3.1.1. Introduction :

La détermination des propriétés thermoélectriques d'un métal ou d'un alliage se fait habituellement à l'aide du montage classique du thermocouple. Une des branches du thermocouple est constituée par le métal liquide à étudier, et l'autre par un conducteur de référence, dont le pouvoir thermoélectrique S est connu. On mesure la f.e.m. de Seebeck du couple quand la température de l'une des jonctions est modifiée par rapport à l'autre.

Lors des différents montages utilisés pour ce travail, nous avons particulièrement porté notre attention sur les points suivants :

i) la bonne homogénéité des alliages

ii) l'utilisation de conducteurs de référence variés, dont le cuivre principalement, de façon à permettre un meilleur recoupement des divers résultats

iii) l'élimination de l'effet des tensions parasites constantes durant le temps d'une mesure.

Pour mesurer S avec un montage de couple thermoélectrique (conducteur de référence/métal ou alliage liquide/conducteur de référence), on distingue deux méthodes suivant l'importance du gradient de température.

i) une jonction est maintenue à température constante T_o pendant que la température T de l'autre varie dans un large domaine. Le pouvoir thermoélectrique est donné par la pente de la courbe de la f.e.m. en fonction de la température. C'est la méthode dite des "grandes différences de température".

ii) On n'applique qu'une faible différence de température (< 5 K) à l'échantillon liquide, mais une procédure particulière est nécessaire pour obtenir des résultats satisfaisants. C'est une méthode de faibles variations de température communément appelée "méthode des petits ΔT".

Par la première méthode, nous déterminons le pouvoir thermoélectrique de nos couples, et par la deuxième, nous mesurons le pouvoir thermoélectrique absolu des métaux et des alliages à l'état liquide.

La méthode des faibles différences de température est mieux adaptée à l'étude des alliages liquides puisque le température des deux jonctions doit se situer au-dessus de la température du liquidus. De plus un gradient de température important peut altérer l'homogénéité de l'échantillon et par suite fausser le résultat (69).

Les cellules contenant le métal liquide sont réalisées avec des matériaux non conducteurs et inertes (pyrex, vycor, verre de silice fondue, alumine) qui ne perturbent pas le circuit thermoélectrique. Pour certains métaux liquides qui attaquent ces matériaux, on peut utiliser des cellules métalliques. Le contact électrique avec le conducteur de référence se fait facilement, néanmoins des difficultés expérimentales apparaissent, comme l'ont montré Ioannides et al. (70).

3.1.2. Principe de la méthode :

Le principe de la méthode des mesures de pouvoir thermoélectrique a été décrit entre autres par Bradley (71), Ivory (72) ou plus récemment par Valiant et Faber (73) et Bath et Kleim (74). Son avantage essentiel est l'élimination de l'influence des tensions parasites constantes susceptibles de se manifester dans le circuit thermoélectrique. La figure 3.1 montre la disposition des conducteurs. Chaque extrémité du métal liquide M est en contact électrique avec un thermocouple A/B. Les températures sont obtenues à l'aide de ces couples. La mesure de la différence de température ΔT et de la f.e.m. $V_{13} = V_1 - V_3$ entre les fils A et A' donne accès au pouvoir thermoélectrique absolu du métal M selon la relation :

$$S_{MA} = S_A - S_M = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{V_{13}}{\Delta T} \right) \qquad (3.1)$$

Le pouvoir thermoélectrique absolu du conducteur A doit être bien connu pour servir de référence. La différence de température ΔT est difficile à mesurer avec une précision suffisante si les deux thermocouples ne sont pas parfaitement étalonnés et stables en fonction du temps.

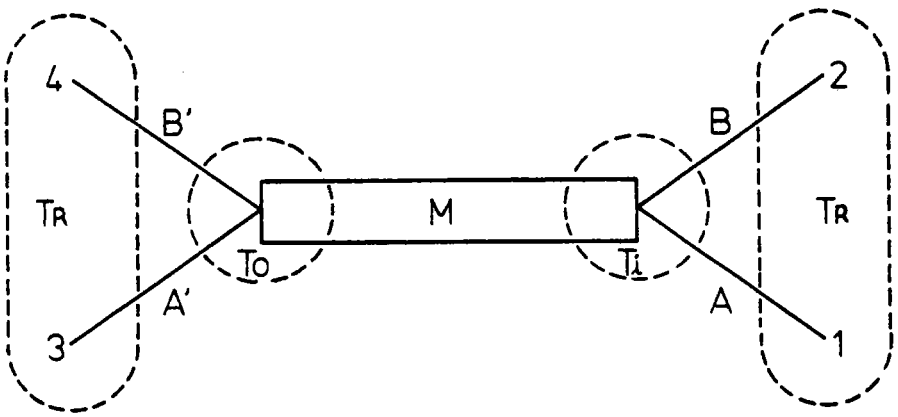


Figure 3.1 Schéma de la disposition de l'échantillon liquide M. Les zones isothermes sont délimitées par des tirets.

Pour surmonter cette difficulté, nous procédons de la manière suivante : la jonction gauche est maintenue à une température constante T_o , et la jonction droite est stabilisée à différentes températures T_i autour de T_o. En pratique $|T_o - T_i|$ ne dépasse jamais 5 K. Si les pouvoirs thermoélectriques absolus des matériaux en présence sont des fonctions presque linéaires de la température (autour de T_o) le tracé de $V_{24}(T_i) = V_2 - V_4$ en fonction de $V_{13}(T_i) = V_1 - V_3$ est une droite dont la pente, indépendante des tensions parasites constantes, est reliée simplement à S_M , le pouvoir thermoélectrique de l'alliage étudié.

Pour examiner plus précisément ce point, nous introduisons les pouvoirs thermoélectriques absolus S_A et S_B des conducteurs du côté droit. $S_{A'}$ et $S_{B'}$ sont les valeurs correspondantes du côté gauche. Il existe toujours une légère différence entre les deux côtés car les fils des couples ne sont jamais parfaitement identiques. Pour une configuration donnée des températures, la différence de potentiel entre les fils A et A' est :

$$V_{13}(T_i) = \int_{T_R}^{T_i} S_A \, dT + \int_{T_i}^{T_o} S_M \, dT + \int_{T_o}^{T_R} S_{A'} \, dT + V_A \qquad (3.2)$$

où T_R est une température extérieure de référence (généralement 0° C) et V_A correspond à une f.e.m. parasite d'origine indéterminée, dans le

circuit de mesure. Une expression similaire est obtenue pour $V_{24}\ (T_i)$, en remplaçant les indices A par B. Avec deux valeurs différentes de la température T_i (i = 1,2) on calcule le rapport :

$$p = \frac{V_{24}\ (T_2) - V_{24}(T_1)}{V_{13}\ (T_2) - V_{13}(T_1)} = \frac{\Delta\ V_{24}}{\Delta\ V_{13}} \qquad (3.3\ )$$

et, si les termes V_A et V_B ne varient pas de façon appréciable avec T_i, ils n'apparaissent pas dans l'expression de p. Avec la notation $S_{MA} = S_A - S_M$, l'équation (3.3) s'écrit :

$$p = \frac{\Delta\ V_{24}}{\Delta\ V_{13}} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} S_{MB}\ d\ T}{\int_{T_1}^{T_2} S_{MA}\ d\ T} \qquad (3.4\ )$$

Dans le cas particulier où V_{13} (ou V_{24}) reste constant entre T_1 et T_2, on déduit directement de la relation (3.2) $S_M = S_A$ (ou $S_M = S_B$). Sinon, à l'aide d'un développement de Taylor autour de la température moyenne $T_m = (T_1 + T_2) / 2$, nous obtenons :

$$\int_{T_1}^{T_2} S_{MA}(T)d\ T = [S_{MA}(T_m) + \frac{1}{24}\left(\frac{\partial^2 S_{MA}}{\partial\ T^2}\right)_{T_m} (\Delta\ T)^2]\ \Delta\ T \qquad (3.5\ )$$

où $\Delta\ T = T_2 - T_1$ est la variation de la température de la jonction droite qui reste inférieure à 10 K. Dans cet intervalle, les pouvoirs thermoélectriques des conducteurs utilisés (cuivre, platine, platine rhodié 10 %, nickel allié, nickel chrome) sont pratiquement linéaires en fonction de la température, de même pour les métaux et alliages liquides étudiés. Le second terme du membre de droite de l'expression (3.5) est alors négligeable, et (3.4) devient simplement :

$$p = \frac{S_{MB}\ (T_m)}{S_{MA}\ (T_m)} \qquad (3.6\ )$$

qui montre bien que la mesure de V_{24} en fonction de V_{13} donne une droite dont la pente est p. De (3.6) on déduit le pouvoir thermoélectrique absolu du métal liquide :

$$S_M(T_m) = \frac{1}{p - 1} S_{BA}(T_m) + S_A(T_m) \qquad (3.7)$$

Une variante de la méthode du petit ΔT a aussi été employée, lorsque les températures atteignent ou dépassent 1000° C (cf. figure 3.2).

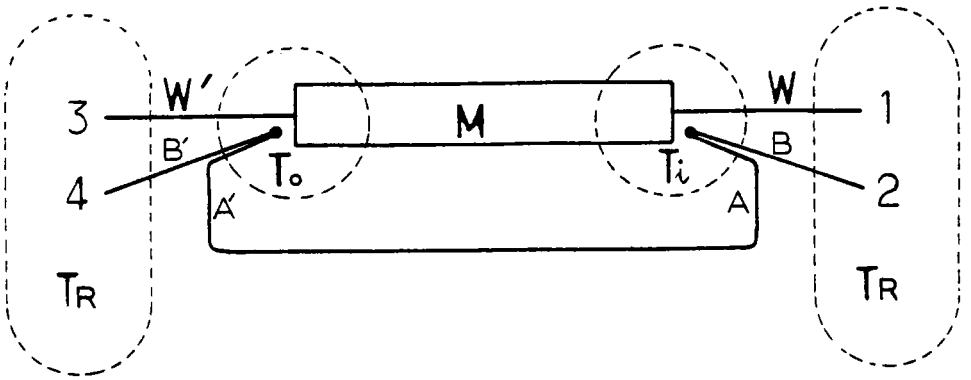


Figure 3.2

Dans cette configuration, les fils de référence W sont en contact direct avec le métal liquide, mais les couples A/B sont isolés et montés en opposition. La mesure de V_{24} en fonction de V_{13}, pour différentes températures T_i, se traduit graphiquement à nouveau par une droite dont la pente p est reliée au pouvoir thermoélectrique S_M du métal liquide :

$$S_M(T_m) = \frac{1}{p} S_{BA}(T_m) + S_W(T_m) \qquad (3.8)$$

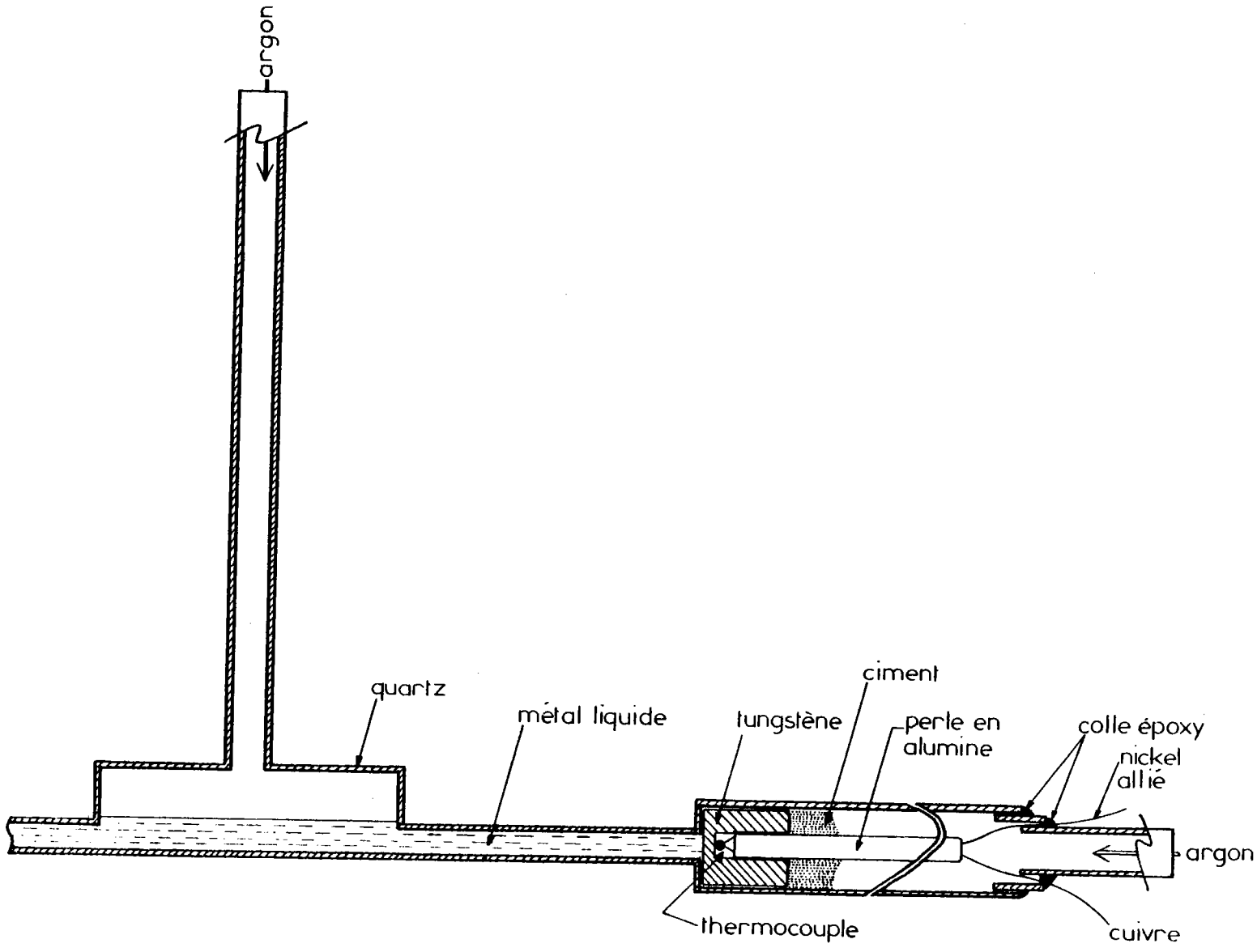


Figure 3.3 Cellule de mesure du pouvoir thermoélectrique : premier modèle.

3.1.3. Dispositifs expérimentaux :

3.1.3.1. Manipulations avec des cellules en quartz.

Le métal ou l'alliage métallique liquide est contenu dans une cellule en "quartz" (verre de silice fondue) selon une géométrie horizontale. Nous avons utilisé deux modèles de cellules, représentés sur les figures 3.3 et 3.4 qui diffèrent essentiellement par la façon dont est réalisée le contact électrique entre le métal liquide et les thermocouples A/B (cuivre/nickel allié et nickel chrome/platine). La forme générale est celle d'un té renversé.

Dans le premier modèle (fig. 3.3) deux coupelles en graphite ou en tungstène obturent les branches horizontales. Les couples gainés par des tubes capillaires à deux trous en alumine pénètrent au fond des coupelles et viennent ainsi en contact électrique avec l'échantillon liquide. Un ciment (*) disposé derrière les coupelles assure l'étanchéité par rapport au métal liquide. On évite ainsi le contact direct entre les matériaux de référence et le métal liquide qui entraînerait leur corrosion rapide. Les extrémités de la cellule, placées à l'extérieur du four, ne sont pas soumises à de fortes températures. Les expériences sont effectuées sous atmosphère d'argon, avec des pressions allant jusqu'à 4 bars. La composition de l'alliage est modifiée en cours de manipulation par addition d'un des composés grâce à un système de sas relié au tube vertical du réservoir central. L'ensemble four-cellule est monté sur un support inclinable ce qui facilite l'homogénéisation des alliages par agitation du mélange. Le fait que le ciment n'est pas parfaitement étanche au gaz sous pression nous permet d'améliorer l'homogénéisation de l'échantillon liquide. En créant une surpression dans les branches latérales, le liquide est repoussé dans la partie centrale et en diminuant la pression latérale, on rétablit le contact avec les coupelles.

Pour le deuxième modèle, la configuration générale est inchangée (fig. 3.4). Le contact électrique entre métal liquide et thermocouple est obtenu à l'aide d'un scellement étanche de fil de tungstène dans le

---

(*) Protocéram 12 fourni par Microphysic, France.

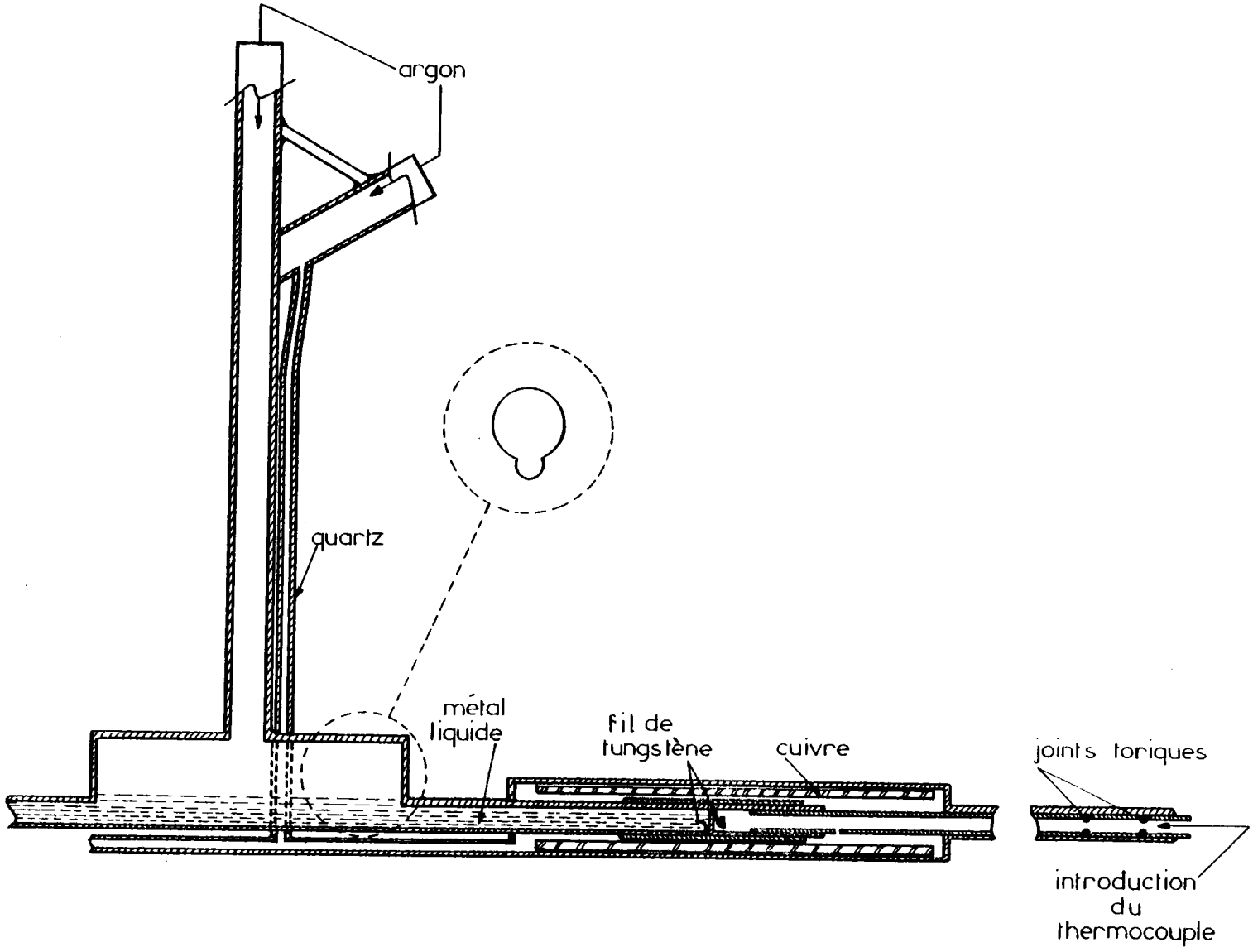


Figure 3.4 Cellule de mesure du pouvoir thermoélectrique : deuxième modèle.

quartz. Pour être efficace, le scellement doit être réalisé sur une assez grande longueur (environ 2 cm). Pour assurer un bon contact électrique entre le tungstène et les thermocouples, une certaine masse de cuivre, ou de platine, est soudée à l'extrémité du fil de tungstène. Dans ces cellules, la partie centrale est complètement étanche par rapport aux parties latérales, et il est possible de remplacer les thermocouples en cours de manipulation. Des joints toriques disposés aux extrémités latérales assurent l'étanchéité par rapport à l'extérieur. Les premières expériences avec ces cellules ont montré que la température n'est pas assez homogène au voisinage des deux jonctions. Nous y remédions à l'aide de tubes en cuivre ou en graphite disposés autour de chacune d'elle.

Le four est constitué par deux demi-coquilles en "silimantin 60" qui une fois réunies entourent la partie horizontale de la cellule tout en laissant un passage au tube vertical. Il comporte un circuit de chauffage principal et un circuit auxiliaire de petite puissance qui permet de faire varier la température T_i. Un régulateur Coreci type Staticor SYB 5 C assure le contrôle de la température T_o de la jonction gauche. La stabilité est de l'ordre de $\pm$ 1° C jusqu'à 1 000° C. Le circuit auxiliaire est commandé manuellement par un variateur de tension.

L'isolation électrique entre le four et les thermocouples de mesure se fait par un tube d'acier réfractaire NS 30 relié à la terre. Les extrémités froides des couples sont maintenues à 0° C dans un mélange d'eau et de glace. Les f.e.m. V_{12}, V_{34}, V_{13} et V_{24} ont été mesurées dans un premier temps avec un potentiomètre à courant constant Leeds et Northrup type K - 5 associé à un détecteur de zéro Keithley modèle 155. Par la suite, nous avons utilisé deux nanovoltmètres Keithley modèle 180, reliés à un enregistreur X - Y (Cf. figure 3.5).

Les cellules décrites sont bien adaptées à l'étude des métaux liquides même si les tensions de vapeur sont assez importantes.

3.1.3.2. Manipulations avec des cellules en alumine.

Cette technique a été mise en oeuvre pour étudier les métaux liquides à des températures nettement supérieures à 1 000° C. Une nacelle en alumine de 5 cm de longueur contient l'échantillon liquide. La nacelle

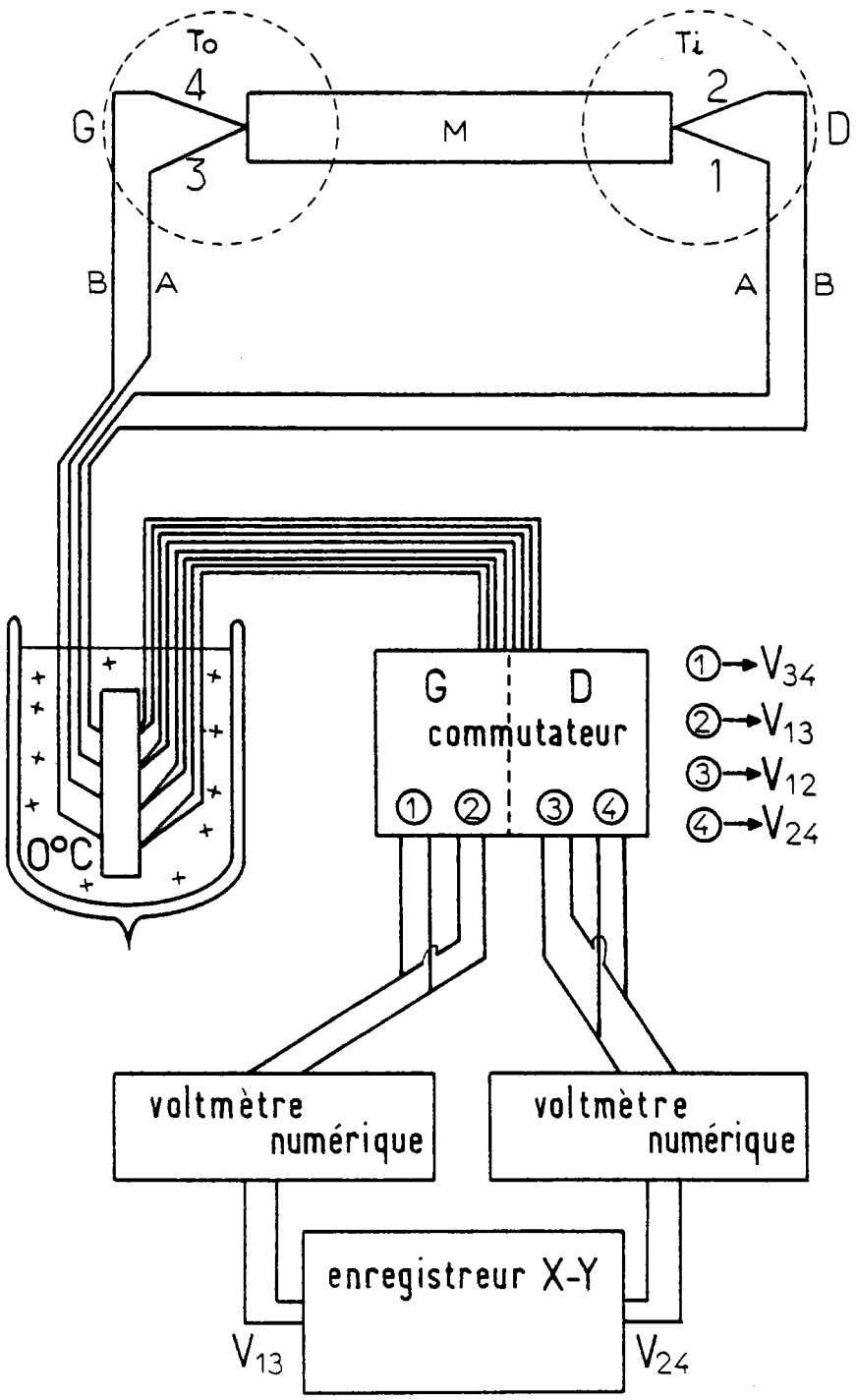


Figure 3.5 Circuit de mesure du pouvoir thermoélectrique.

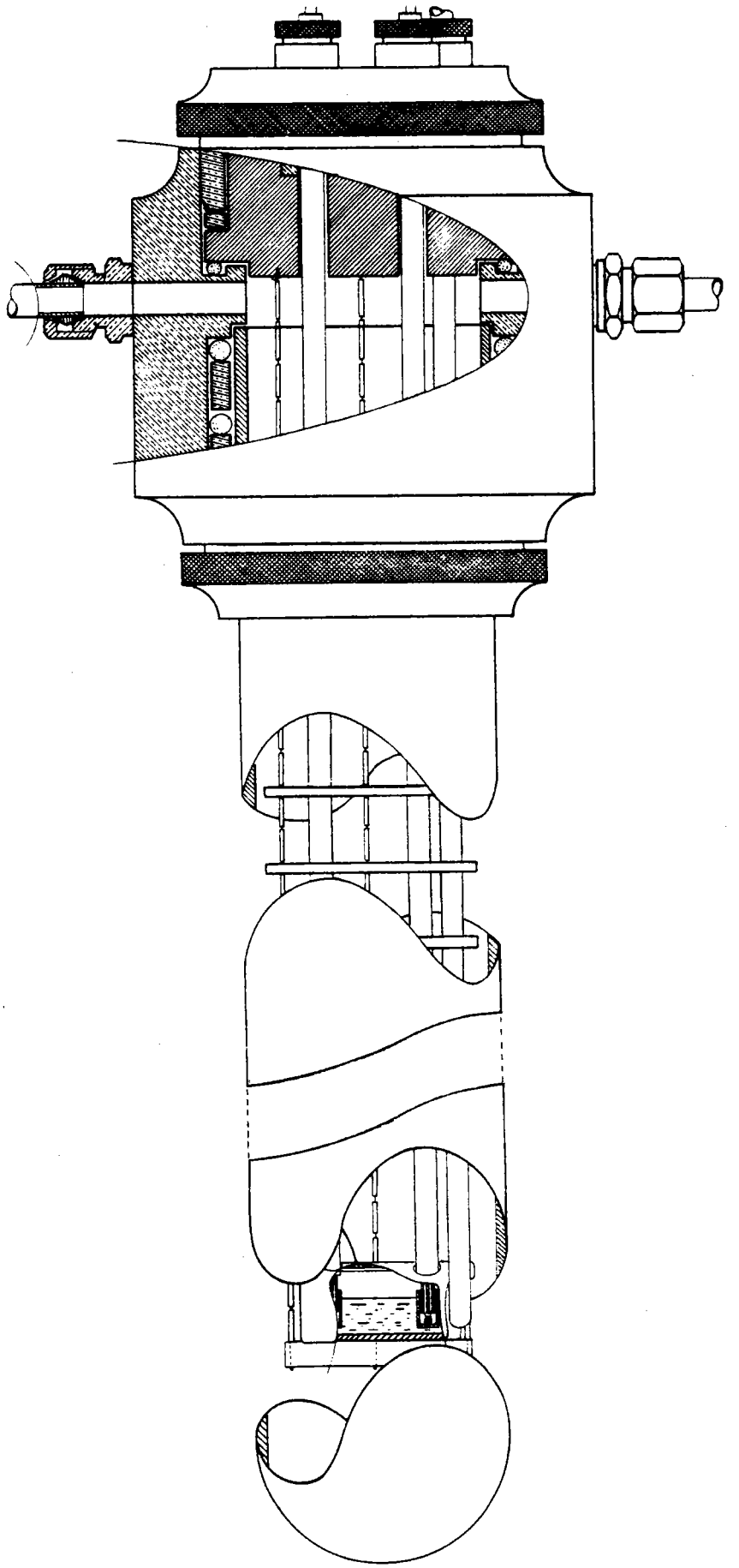


Figure 3.6 Dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique : cellule en alumine.

est placée au fond d'un tube laboratoire en céramique étanche (Cf. figure 3.6). Les éléments chauffants du four sont en Pyrox (*) et permettent d'atteindre 1 600° C. La température de l'une des jonctions varie par circulation de gaz froid dans un tube placé à son voisinage immédiat. En fait, les températures des deux jonctions sont affectées par ce refroidissement, mais ceci modifie très peu le résultat (Cf. § 3.1.5.).

Deux arrangements différents des jonctions ont été utilisés. Dans une première configuration, les couples sont protégés par des coupelles en tungstène ou en graphite (cf. figure 3.7. a). Dans une deuxième configuration, les couples A/B (platine rhodié 10 % / platine) sont isolés par une gaine fermée en alumine et seuls les fils de référence (en tungstène) viennent en contact électrique avec le bain liquide (figure 3.7.b). Dans ce cas, le pouvoir thermoélectrique de l'échantillon est calculé selon la formule (3.8).

Le circuit des mesures électriques est identique à celui décrit précédemment. La garde électrique entre four et thermocouples de mesure est réalisée à l'aide d'une feuille de molybdène placée à l'intérieur du tube laboratoire.

A haute température, les coupelles ou les fils de tungstène ne sont plongés dans l'échantillon liquide que durant le temps de la mesure, ce qui réduit considérablement leur corrosion. Dupree et al. (75) (76) ont montré qu'une telle procédure est indispensable pour l'étude des métaux de transition.

Le montage ainsi décrit peut fonctionner jusqu'à 1 600° C, et convient bien aux métaux à haut point de fusion, dont la tension de vapeur reste faible. Il a été développé pour des études ultérieures comprenant des alliages à base de métaux de transition.

3.1.4. Etalonnage des couples :

Le pouvoir thermoélectrique des couples cuivre/nickel allié, nickel chrome/platine et cuivre/platine a été mesuré par la méthode des grands ΔT. La force électromotrice délivrée par ces couples, en fonction

---

(*) Constituants principaux : oxyde de chrome et oxyde de lanthane. C.E.A. France.

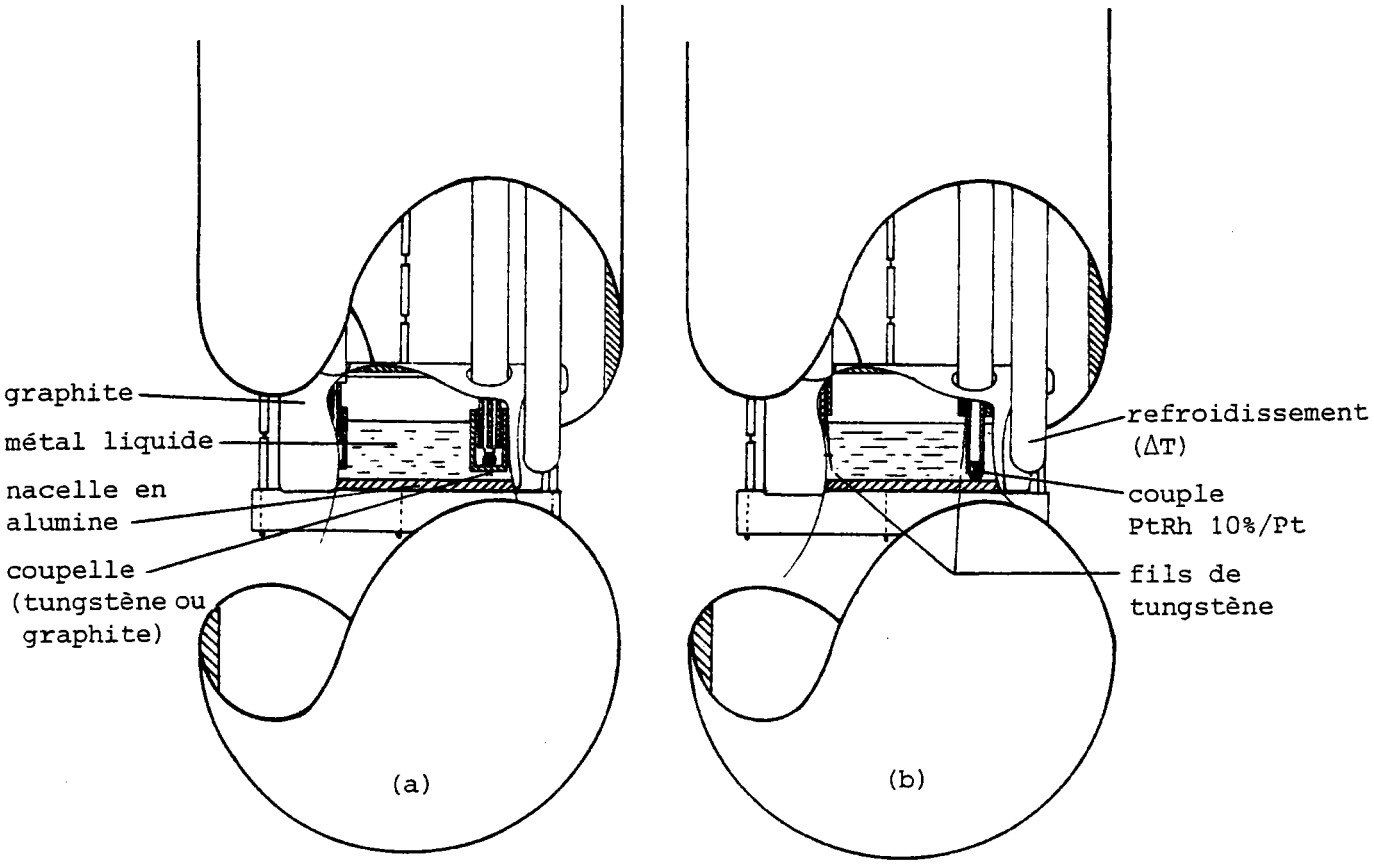


Figure 3.7

de la température, est obtenue par comparaison avec un thermocouple étalon platine rhodié 10 %/platine. De plus, le couple cuivre/nickel allié a été comparé à un couple platine rhodié 10 %/platine que nous avons étalonné par la méthode des points fixes aux températures de congélation de l'étain, du zinc et de l'antimoine. Pour déterminer le pouvoir thermoélectrique de ces couples, nous avons cherché, pour des intervalles de température de 50° C environ, la meilleure parabole, au sens des moindres carrés, passant par les points expérimentaux, et ensuite nous avons effectué la dérivation. Les résultats ont été condensés sous forme de tableaux numériques, de degré en degré. Remarquons que les fils de thermocouple ont toujours été prélevés sur un même lot et que les étalonnages ne sont valables que pour ces fils. Ceci est particulièrement vrai pour les fils de nickel chrome et de nickel allié dont les pouvoirs thermoélectriques absolus peuvent varier de plusieurs dizièmes de μV/deg. d'une fabrication à l'autre.

3.1.5. Estimation de l'incertitude :

Un calcul d'erreur classique sur les relations (3.7) et (3.8) conduit aux incertitudes absolues sur S_M données respectivement par :

$$\Delta S_M = \left| \frac{S_{BA}}{(p-1)^2} \right| \Delta p + \left| \frac{1}{p-1} \right| \Delta S_{BA} + \Delta S_A \qquad (3.9)$$

$$\Delta S_M = \left| \frac{S_{BA}}{p^2} \right| \Delta p + \left| \frac{1}{p} \right| \Delta S_{BA} + \Delta S_W \qquad (3.10)$$

Nous allons évaluer ΔS_M dans le cas de l'antimoine liquide vers 650° C lorsqu'on utilise une cellule en quartz avec coupelles en tungstène et des couples cuivre/nickel allié.

Pour estimer la dispersion des propriétés thermoélectriques des couples, nous avons comparé les fils de cuivre et de nickel allié des différentes cellules avec les fils correspondants ayant servi à l'étalonnage. Tous ces conducteurs ont bien sûr été prélevés sur une même bobine, pour assurer la meilleure reproductibilité de leurs propriétés thermoélectriques. Vers 650° C, le domaine de dispersion est inférieur à 0,01 $\mu V.K^{-1}$ pour le cuivre, et inférieur à 0,08 $\mu V.K^{-1}$ pour le couple cuivre/nickel allié. D'après Cusack (77), l'incertitude absolue ΔS_{Cu} est inférieure à 0,15 $\mu V. K^{-1}$. Van Zytveld (78) propose les valeurs suivantes, plus vraisemblables : $\Delta S_{Cu} = 0,1 \ \mu V. K^{-1}$ à la température ambiante et 0,3 $\mu V.K^{-1}$ vers 1 000° C. Les valeurs de pouvoir thermoélectrique absolu du cuivre sont celles données par Cusack (77), mais il faut signaler que l'échelle des pouvoirs thermoélectriques a été remise en cause récemment par Roberts (79) (80) ; nous reviendrons sur ce point dans le prochain paragraphe.

L'incertitude sur la pente p provient de l'erreur sur les mesures de tension qui est de l'ordre de 0,3 μV avec le pont potentiométrique K5. Pour avoir la meilleure précision sur les mesures électriques,

il faut que les températures moyennes des deux jonctions soient identiques, ce qui, dans le cas où T_o est pratiquement constant, revient à faire varier T_i symétriquement autour de T_o. Avec l'antimoine à 650° C l'incertitude sur la pente, due aux mesures électriques, est de l'ordre de 1,5 % (la précision est de l'ordre de 0,5 % quand on utilise les voltmètres Keithley 180 suivis de l'enregistreur X - Y).

On a une erreur supplémentaire sur la pente car les zones des jonctions couple/métal liquide ne sont pas rigoureusement isothermes et la température de la jonction gauche varie de T_o à $T_{o'}$. L'étude détaillée de ces effets est reportée dans l'appendice B. La figure 3.7 indique les notations utilisées. Lorsque le thermocouple A/B est à la température T_i (i = 1, 2) la jonction tungstène/métal liquide est à la température $T_i + \delta T_i$ où δT_i est petit. Si on ne garde que les contributions les plus importantes (T_o varie peu quand on utilise une cellule en quartz) l'erreur relative α correspondant à ces deux effets peut s'écrire, dans le cas général où S_{MA} et S_{MB} ne sont pas trop petits :

$$\alpha \simeq \left(\left| \frac{S_{AA'}(T_o)}{S_{MA}(T_m)} \right| + \left| \frac{S_{BB'}(T_o)}{S_{MB}(T_m)} \right| \right) \left| \frac{\Delta T_o}{\Delta T} \right| + \left(\frac{1}{S_{MB}(T_m)} - \frac{1}{S_{MA}(T_m)} \right) \left(S_{MW}(T_2)\, \delta T_2 - S_{MW}(T_1)\, \delta T_1 \right) \frac{1}{\Delta T} \qquad (3.11)$$

où : $\Delta T = T_2 - T_1$

$\Delta T_o = T_{o'} - T_o$

Pour évaluer numériquement l'expression ci-dessus, nous avons mesuré le profil thermique du four à différentes températures, et nous avons utilisé les valeurs de pouvoir thermoélectrique du tungstène données par Cusack et Kendall (81). Vers 650° C, nous avons obtenu $\delta T_i \simeq 0{,}3$ K ; ΔT_o n'excède pas 0,3 K. Avec $S_{MA} = 5\ \mu V.K^{-1}$, $S_{MB} = -24{,}4\ \mu V.K^{-1}$ qui sont des valeurs typiques pour l'antimoine liquide, et avec $\Delta T = 10$ K on obtient : $\alpha \simeq 0{,}5\%$.

Finalement, l'incertitude absolue du pouvoir thermoélectrique de l'antimoine vers 650° C est d'après la relation (3.9) :

$$\Delta S_M \simeq \pm 0{,}3\ \mu V.K^{-1}$$

lorsqu'on adopte pour ΔS_{Cu} les valeurs proposées par Van Zytveld. Vers 1 000° C, on obtient ΔS_M de l'ordre de 0,4 μ V. K^{-1}. La précision sur les mesures de température est meilleure que 2 K. Dans le cas des alliages l'incertitude sur la composition, estimée inférieure à 1 %, introduit une erreur supplémentaire qui dépendra de la variation de S_M en fonction de la concentration.

Avec des couples nickel chrome / platine, ΔS_M est de l'ordre de 0,4 μ V. K^{-1} vers 500° C et 0,6 μ V. K^{-1} vers 1 000° C ; dans ces évaluations ΔS_{Pt} est estimé d'après Laubitz (82) à environ 0,2 μ V. K^{-1} à 500° C et à 0,4 μ V. K^{-1} vers 1 000° C.

Avec les cellules en alumines, on ne peut plus maintenir T_o constant car les deux jonctions sont trop proches. Durant les premiers essais, la jonction droite était refroidie à l'aide d'un tube en U placé à l'extérieur du tube laboratoire. Ce refroidissement n'étant pas assez localisé provoquait une chute de température d'envrion 12° C pour la jonction droite, et de 10° C pour la jonction gauche. Les termes $\Delta T_o/(\Delta T - \Delta T_o)$ et $1 / (\Delta T - \Delta T_o)$ sont alors plus importants (Cf. appendice B). Lors d'expériences préliminaires, l'erreur commise sur la mesure du pouvoir thermoélectrique absolu de l'étain liquide était d'environ 0,7μ V. K^{-1} entre 600° C et 1 000° C. Seul un refroidissement intérieur, donc mieux localisé près de la jonction droite, a réduit cette erreur à des valeurs acceptables.

3.1.6. Echelle des pouvoirs thermoélectriques absolus :

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'incertitude sur une mesure de pouvoir thermoélectrique d'un métal liquide dépend pour plus de la moitié de l'incertitude qui subsiste sur le pouvoir thermoélectrique absolu du métal de référence. Aussi est-il important d'examiner d'un peu plus près comment est établie l'échelle des pouvoirs thermoélectriques absolus. L'échelle actuellement utilisée est celle dite de 1958, (Cusack et Kendall (81)), mais une nouvelle échelle est en train d'être mise en place depuis 1977 grâce aux travaux de Roberts (79) (80).

L'échelle des pouvoirs thermoélectriques de 1958 résulte de la réunion d'un certain nombre de travaux. En-dessous de la température ambiante, c'est le plomb qui sert de métal de référence. Le pouvoir thermo-

électrique absolu d'un métal supraconducteur est nul ; le plomb est supraconducteur jusqu'à 7,25 K. De 7,25 K jusqu'à 17 K, Christian et al. (83) ont mesuré S_{Pb} par rapport à Nb_3Sn, supraconducteur dans cet intervalle de température, à l'aide du montage classique du thermocouple. Au-dessus de 17 K, il faut effectuer des mesures directes de chaleur de Thomson (Cf. la relation de Kelvin (2.16)).Christian et al. (83) ont étendu l'échelle jusqu'à 300 K en interpolant les données de chaleur de Thomson du groupe de Borelius, Keesom, Johansson et Linde (84). Pour des températures supérieures on utilise la compilation due à Cusack et Kendall (81), basée essentiellement sur les résultats de Lander (85) raccordés à ceux de Borelius et al..Ultérieurement, Cusack (77) a proposé pour le cuivre entre l'ambiante et 1 000° C la relation :

$$S_{Cu} = 0,05 + 5,45 \cdot 10^{-3} T \qquad (3.12)$$

où T est en K et S_{Cu} en μ V. K^{-1}. La formule (3.12) a été communément admise par de nombreux auteurs. C'est pourquoi nous l'avons aussi employée au cours de ce travail, d'où l'utilisation fréquente des couples cuivre/nickel allié. Nous avons aussi mis en oeuvre des couples nickel chrome/platine, où le platine sert de métal de référence. Pour le platine, outre l'échelle de 1958, (Cusack et Kendall (81)), nous nous sommes aussi servis de la relation proposée par Laubitz (82) valable entre 600 et 950° C.

$$S_{Pt} = - 18,63 \cdot 10^{-3} T (1 - 0,057 \cdot 10^{-6} T^2) \qquad (3.13)$$

où T est en K et S_{Pt} en μ V.K^{-1}. La formule (3.13) résulte d'une moyenne de trois déterminations (Rudnitskii (86), Cusack et Kendall (81) et Laubitz (82)), l'écart maximum n'excédant pas 1,5 %. De plus, nous avons étalonné le platine par rapport au cuivre et calculé son pouvoir thermoélectrique absolu à l'aide de la formule (3.12).

Sur la figure 3.8 nous avons représenté les écarts $S_{Cu}^{x} - S_{Cu}^{C\,K}$ et $S_{Pt}^{y} - S_{Pt}^{C\,K}$ en fonction de la température, où

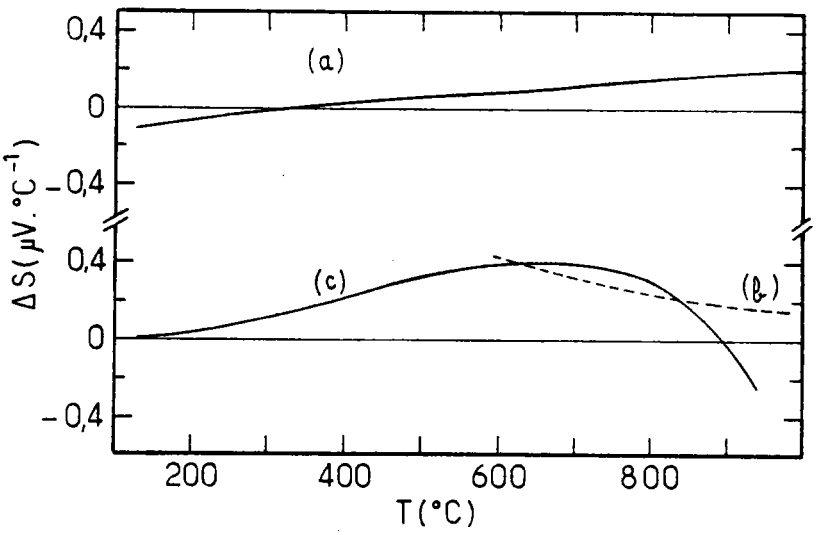


Figure 3.8 Ecarts par rapport aux valeurs $S_{Cu}^{C\,K}$ et $S_{Pt}^{C\,K}$ de Cusack et Kendall (81)

(a) $S_{Cu}^{x} - S_{Cu}^{C\,K}$; S_{Cu}^{x} formule (3.12)

(b) $S_{Pt}^{y} - S_{Pt}^{C\,K}$; S_{Pt}^{y} formule (3.13) de Laubitz (82)

(c) $S_{Pt}^{y} - S_{Pt}^{C\,K}$; S_{Pt}^{y} étalonnage par rapport au cuivre (ce travail).

l'abréviation C K réfère à l'échelle de Cusack et Kendall (81), X à la formule (3.12) et Y réfère successivement à la formule (3.13) et à notre propre étalonnage par rapport au cuivre. Les courbes illustrent les limites quant à la précision que l'on peut espérer pour l'échelle des pouvoirs thermoélectriques absolus.

Tous les résultats de ce travail sont basés sur l'échelle de 1958 et les formules pratiques (3.12) et (3.13) qui en dérivent. Les travaux récents de Roberts (79) (80) indiquent toutefois des écarts par rapport à cette échelle. Roberts (79) a effectué depuis environ 10 K jusqu'à 350 K des mesures directes du coefficient de Thomson σ_T du plomb. Le pouvoir thermoélectrique du plomb S_{Pb} se calcule alors à l'aide de la deuxième relation de Kelvin (Cf. (2.16)). Entre 10 K et 17 K, Roberts retrouve les résultats de Christian et al. (83), ce qui est un excellent test puisque S_{Pb} a ainsi été obtenu par deux voies différentes. Au-dessus de 17 K et jusque vers 80 K, il y a par contre un certain désaccord entre ses mesures et les valeurs tabulées par Christian et al.. Ce désaccord entraîne un décalage sur S_{Pb} au-dessus de 80 K de l'ordre de 0,3 μ $V.K^{-1}$ et qui reste à peu près constant jusqu'à la température ambiante. Ultérieurement, Roberts (80) a effectué des mesures jusqu'à 630° C. Selon ses

résultats, le pouvoir thermoélectrique absolu du cuivre (formule (3.12)) doit être augmenté de 0,29 μ V.° C^{-1} vers 450° C et de 0,27 μ V.° C^{-1} vers 650° C.

Cette petite modification de l'échelle des pouvoirs thermoélectriques n'a d'importance que lorsqu'on mesure des pouvoirs thermoélectriques qui sont eux-mêmes faibles, ce qui est le cas des métaux. Par ailleurs, la correction peut être importante d'un point de vue plus fondamental. A titre d'exemple, le plomb, dans l'échelle de 1958 avait un comportement inhabituel puisqu'il ne présentait pas de pic d'entraînement de phonons. Dans l'échelle de 1977, la contribution d'entraînement de phonons apparaît nettement faisant ainsi du plomb un métal comme les autres.

Si les valeurs de Roberts sont retenues pour constituer la nouvelle échelle, il sera aisé de modifier les résultats de ce travail, qui sont tous obtenus (sauf spécification contraire) à partir de S_{Cu} donné par la formule (3.12). Toutefois, compte-tenu des faiblesses de l'échelle de 1958, basée sur trop peu de mesures, il nous semble que des mesures indépendantes supplémentaires seraient souhaitables pour conforter la nouvelle échelle, avant son adoption définitive.

3.2. RESISTIVITE.

3.2.1. Principe de la méthode :

Les méthodes de mesure de la résistivité électrique, dont on trouvera une description d'ensemble dans l'article de synthèse de Lee et Lichter((87) chapitre 3) diffèrent nettement selon qu'elles sont sans électrodes ou avec électrodes. C'est la technique classique avec électrodes, généralement plus précise qui a été retenue. Elle consiste à monter en série l'échantillon liquide de résistance R_M et une résistance étalon R_E. On fait passer un courant constant dans le circuit et on compare les différences de potentiel V_M et V_E aux bornes de R_M et R_E. Une fois R_M connu, on déduit la résistivité ρ_M du métal liquide de la relation :

$$\rho_M = \frac{1}{C} R_M \qquad (3.14)$$

où C est une constante caractéristique de la forme géométrique de l'échantillon liquide. Si l'échantillon est de longueur l et si sa section droite S est constante, on a : C = l/S. Dans la pratique, ceci n'est jamais réalisé. On est obligé de déterminer C à l'aide d'un métal liquide dont la résistivité est connue.

3.2.2. Dispositif expérimental :

Une description complète est donnée par Gasser (88) et nous nous limiterons ici aux points essentiels. La cellule de mesure en "quartz" (Cf. figure 3.9) est constituée par deux réservoirs reliés entre eux par un tube capillaire d'environ 8 cm de long et de diamètre intérieur de l'ordre de 1 mm. Les deux amenées de courant et les deux prises de potentiel en tungstène pénètrent dans les deux réservoirs, l'étanchéité étant réalisée grâce à des scellements tungstène-quartz. Le tube vertical est relié au dispositif de règlage de la pression d'argon et à un système de sas qui permet de modifier la composition d'un alliage en cours de manipulation. On fait monter ou descendre le métal liquide dans le capillaire par modification de la pression d'argon. La cellule est placée dans un four régulé, à trois zones chauffantes afin d'homogénéiser au mieux la température de la cellule. La température de l'échantillon liquide est mesurée à l'aide de quatre couples nickel chrome / nickel allié disposés le long du capillaire. Les tensions V_M et V_E sont mesurées avec un voltmètre numérique Hewlett Packard modèle 3490 A de résolution 1 μ V. Pour l'ensemble des mesures électriques, on atteint une précision de l'ordre de 0,03 %. Grâce à l'impédance d'entrée élevée du voltmètre, les résistances de contact parasites et les résistances des prises de potentiel ne perturbent pas les résultats. Un générateur de courant stabilisé General Resistance modèle DAS 86 alimente le circuit. Sa stabilité en courant est meilleure que 0,01 % et de ce fait la résistance étalon R_E (1 Ω à 0,002 %) ne sert plus qu'à des opérations de contrôle. Par inversion du courant dans le circuit, on élimine l'influence des tensions parasites d'origine thermoélectrique. Quand il y a présence de bulles dans le métal liquide, la tension V_M varie en fonction de la pression d'argon appliquée. Ces bulles sont éliminées par vidanges et remplissages successifs du capillaire. La constante de cellule C est déterminée à température ambiante

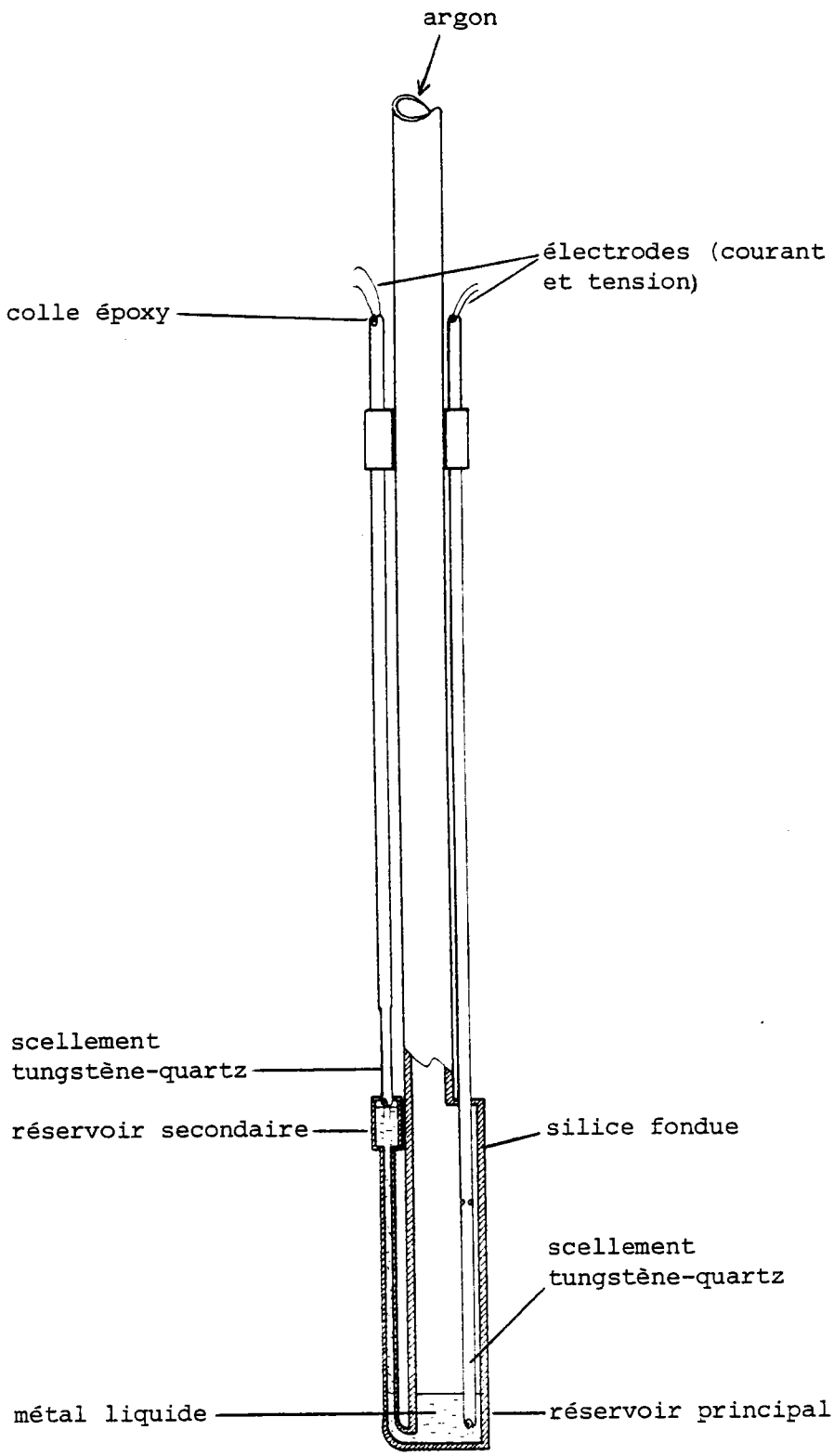


Figure 3.9 Cellule de mesure de la résistivité.

à l'aide du mercure dont la résistivité ρ_{Hg} est bien connue (89). La variation du coefficient C en fonction de la température est calculée connaissant les coefficients de dilatation thermique des matériaux en présence.

3.2.3. Estimation de l'incertitude :

La résistivité ρ_M du métal liquide est calculée à partir de la relation (3.14) :

$$\rho_M = \frac{1}{C} \frac{V_M}{I_M}$$

avec : $$C = \frac{1}{\rho_{Hg}} \frac{V_o}{I_o}$$

les indices M et o correspondent respectivement aux grandeurs mesurées avec le métal liquide à étudier et avec le mercure liquide. Comme les mesures de la résistivité ρ_M et de la constante de cellule à l'aide du mercure se font dans les mêmes conditions expérimentales, on aura :

$$\frac{\Delta \rho_M}{\rho_M} = \frac{\Delta V_M}{V_M} + \frac{\Delta I_M}{I_M} + \frac{\Delta C}{C} \qquad (3.15)$$

$$\frac{\Delta \rho_M}{\rho_M} = \frac{2\,\Delta V_M}{V_M} + \frac{2\,\Delta I_M}{I_M} + \frac{\Delta \rho_{Hg}}{\rho_{Hg}}$$

Avec $\Delta V_M / V_M = 0{,}03\ \%$, $\Delta I_M / I_M = 0{,}01\ \%$ et $\Delta \rho_{Hg} / \rho_{Hg} = 0{,}03\ \%$ (qui inclut l'écart entre les valeurs de ρ_{Hg} données dans la littérature (Cf. Pascal (89)) et l'incertitude sur la température du mercure) on obtient $\Delta \rho_M / \rho_M \simeq 0{,}1\ \%$. La précision sur la température du métal liquide, de l'ordre de $\pm$ 2° C, entraîne pour la résistivité une erreur supplémentaire d'environ 0,1 % tant que $1/\rho\ (d\rho/dT)$ reste inférieur à $0{,}5 \cdot 10^{-3}$,

condition généralement satisfaite pour les métaux et alliages métalliques liquides. Enfin la constante de cellule C, homogène à l'inverse d'une longueur, varie avec la température. Avec un coefficient de dilatation moyen du quartz de l'ordre de $5,5 \cdot 10^{-7}$ ° C^{-1} entre 20° C et 700° C, on obtient une diminution relative de la constante de cellule d'environ 0,04 %. La correction de dilatation à effectuer sur la relation (3.14) est faible, et nous l'avons négligée dans l'exploitation de nos résultats, ce qui revient à inclure cette erreur systématique dans l'incertitude finale.

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

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

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

3.3. MASSE VOLUMIQUE.

Il existe une grande variété de techniques de mesure de la masse volumique ρ_v des métaux et alliages métalliques liquides. Une revue très complète de ces méthodes a été donnée par Lucas (90), Veazey et Roe (91) ou Crawley (92). Nos mesures ont été effectuées par la méthode de la pression maximale de bulle et nous indiquons ici brièvement les arguments qui nous ont conduits à ce choix. Cette technique a l'avantage d'une assez grande simplicité expérimentale, pour une précision finale à peu près comparable, sinon meilleure à celle obtenue par d'autres méthodes. On y élimine l'influence de la tension superficielle qui rend plus délicates les techniques de poussée d'Archimède, et les problèmes du remplissage correct (sans bulles), dans les techniques pycnométriques. Enfin, les autres méthodes sont généralement moins précises :

i) les méthodes volumétriques ne permettent d'atteindre avec une bonne précision que les coefficients de dilatation volumique.

ii) les méthodes de goutte posée, ou en lévitation, donnent des résultats dont l'incertitude est nettement supérieure à 1 %.

La technique de la pression maximum de bulle fournit donc une précision raisonnable, pour une grande souplesse d'utilisation ; elle est applicable à de larges domaines de température et se prête bien à l'étude de nombreux alliages de composition voisine (seule la méthode par atténuation de rayons γ semble présenter une souplesse d'emploi équivalente). De plus, avec des modifications mineures, on peut accéder à la tension superficielle du métal liquide étudié.

3.3.1. Principe :

Dans cette méthode, on mesure la pression juste nécessaire pour qu'une bulle de gaz inerte se détache de l'extrémité d'un tube capillaire immergé à une certaine profondeur dans le métal liquide. Si h est la hauteur d'immersion, cette pression vaut :

$$P = \rho_v g h + P(\gamma_s) \qquad (3.16)$$

où ρ_v est la masse volumique du métal liquide, g l'accélération de la pesanteur et $P(\gamma_s)$ est la différence de pression qui existe entre les deux côtés de l'interface liquide-gaz et qui ne dépend que de la tension superficielle du liquide et de la géométrie de l'extrémité du tube capillaire. Si la bulle qui se détache avait une forme parfaitement sphérique, de rayon r, on aurait d'après la relation de Laplace :

$$P(\gamma_s) = 2\gamma_s / r$$

On élimine l'influence de la tension superficielle en mesurant la pression maximale à deux hauteurs différentes h_1 et h_2, d'où :

$$P_2 - P_1 = \rho_v g (h_2 - h_1) \qquad (3.17)$$

Pour éliminer les effets de la tension superficielle, on peut soit utiliser deux tubes capillaires semblables dont on détermine la diffé-

rence de profondeur d'immersion, soit un seul capillaire dont on fait varier la profondeur d'immersion. Une difficulté de la première procédure est l'obtention de deux capillaires ayant des extrémités parfaitement identiques, et pour cette raison, c'est la technique du capillaire unique qui est la plus répandue.

3.3.2. Dispositif expérimental et procédure de mesure :

L'ensemble du montage, comprenant le four, le dispositif de contrôle du déplacement vertical du capillaire, la chaîne de bullage et le capteur de pression différentiel, est placé à l'intérieur d'une boîte à gants dont l'atmosphère, composée d'argon et d'azote, est recyclée en permanence sous un débit de 40 m^3/heure et purifiée de la présence de vapeur d'eau et d'oxygène. Selon les spécifications du constructeur (Jaram) le taux d'oxygène doit rester à des valeurs inférieures à 1 p.p.m..Le montage expérimental est représenté sur la figure 3.10.

Le four est constitué d'une double enveloppe en acier inoxydable dans laquelle on fait le vide pour assurer une bonne isolation thermique. La paroi externe est refroidie par eau. L'élément chauffant est une résistance chemisée, à extrémités froides, qui limite la température maximale d'emploi du dispositif à 1 000° C.

L'échantillon liquide est contenu dans un creuset en "quartz" de diamètre interne 30 mm et de hauteur 60 mm. Ce creuset est placé dans un autre creuset en inox réfractaire servant à la récupération des éventuelles projections de métal liquide. Enfin, l'homogénéisation de la température est assurée par un creuset épais de même nature. Un couvercle escamotable, muni d'écrans métalliques et d'un autre bloc d'homogénéisation de la température, surmonte le tout. Un thermocouple chemisé, protégé par un tube borgne en quartz, indique la température du bain liquide. Son déplacement dans l'échantillon liquide permet d'apprécier le gradient thermique. Dans les conditions décrites ci-dessus, les différences de température au sein du métal liquide n'excédent pas 3° C quand le creuset en quartz est pratiquement rempli (hauteur de métal liquide d'environ 5 cm). La stabilité de la température, meilleure que $\pm$ 1° C, est obtenue à l'aide d'un appareillage similaire à celui décrit au § 3.1.3.

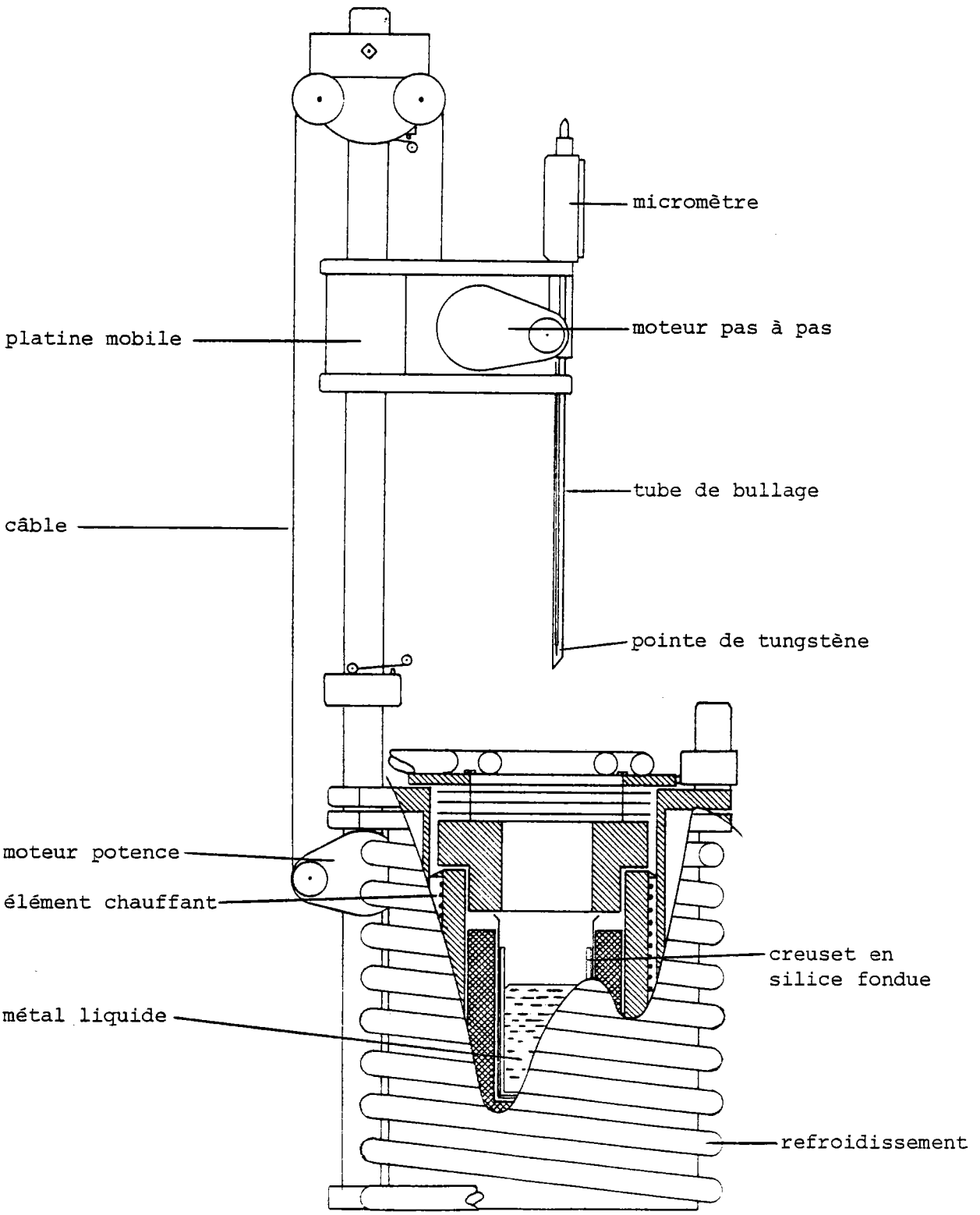


Figure 3.10 Schéma du dispositif de mesure de la masse volumique.

Le capillaire de bullage est fixé à une potence dont on peut faire varier la hauteur. Il est en quartz, de diamètre extérieur compris entre 2 et4 mm ; l'extrémité est taillée en biseau, à 45° environ, afin d'assurer une bonne reproductibilité du bullage (93). Une électrode de tungstène dont le déplacement vertical est commandé par un moteur pas à pas, sert à repérer à l'aide d'un micromètre au 1/100 mm, la surface du métal liquide par simple contact électrique. Ce dispositif est solidaire de la potence et c'est donc le déplacement relatif du capillaire et de l'électrode de tungstène qui est mesuré.

La pression dans le tube de bullage est mesurée, par rapport à la pression extérieure, à l'aide d'un capteur différentiel à variation de capacité Datametric modèle Barocel 590, suivi d'un enregistreur X-t qui indique le maximum atteint pour chaque bulle. Le gaz de bullage est prélevé lui-même sur le gaz de la boîte à gants.

La procédure de mesure est schématisée sur la figure 3.11. A température fixe, on effectue une première mesure dans la configuration (a), en repérant la position h_1 de l'électrode de tungstène sur le micromètre. On fait ensuite monter l'électrode de la hauteur désirée et la nouvelle position (b) est repérée par h_2 ; durant cette opération, le tube de bullage reste fixe. Dans une troisième étape (c), on fait descendre l'ensemble jusqu'au rétablissement du contact électrique entre la pointe de tungstène et la surface du métal liquide. Avec les notations de la

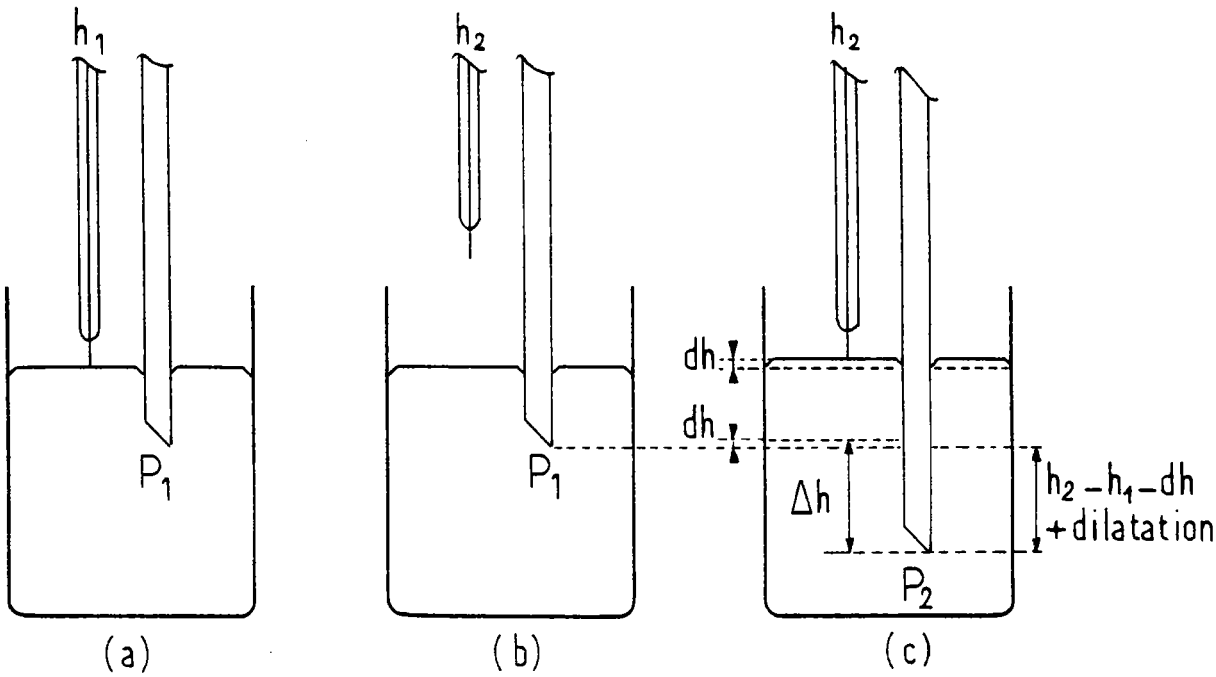


Figure 3.11

figure 3.11 on obtient :

$$P_2 - P_1 = \rho_v \cdot g \ \Delta h \qquad (3.18)$$

Δh n'est pas rigoureusement égal à $h_2 - h_1$, car il faut tenir compte de la dilatation du tube de bullage, lorsque sur une longueur pratiquement égale à $h_2 - h_1$, il est passé de la température ambiante T_a à la température de travail T. Si $\alpha(\theta)$ est le coefficient de dilatation linéaire du tube à la température θ, on a :

$$\Delta h = [h_2 - h_1] \left[1 + \int_{T_a}^{T} \alpha(\theta)\, d\theta\right]$$

$\alpha(\theta)$ variant généralement peu en fonction de θ, on introduit le coefficient de dilatation linéaire moyen α_m, et la masse volumique sera finalement déduite de l'expression :

$$\rho_v = \frac{P_2 - P_1}{g[h_2 - h_1][1 + \alpha_m (T - T_a)]} \qquad (3.19)$$

avec des tubes de bullage en quartz, la correction est faible puisque $\alpha_m \simeq 5{,}5 \cdot 10^{-7}\ K^{-1}$.

Il est à remarquer que dans les montages où il n'existe pas de dispositif de repérage de la surface, il faut en plus effectuer une correction dh due au volume déplacé par l'immersion du tube de bullage.

L'avantage de notre procédure est que nous prenons en compte la hauteur réelle du métal liquide au moment de la mesure. On s'affranchit ainsi du problème des gouttelettes de métal qui se fixent sur la paroi du creuset lors du bullage (surtout en début de manipulation) et qui peuvent réintégrer le bain liquide à tout instant, modifiant ainsi sa hauteur. Pour avoir un repérage bien reproductible, il faut par contre disposer d'une surface métallique très propre, mais cela n'entraîne pas de contrainte

supplémentaire, cette condition étant aussi requise pour l'obtention d'un bullage régulier.

3.3.3. Estimation de l'incertitude :

En ne conservant que les sources d'erreur les plus importantes, on déduit de la relation (3.19) :

$$\frac{\Delta \rho_v}{\rho_v} \simeq \frac{\Delta (P_2 - P_1)}{P_2 - P_1} + \frac{\Delta (h_2 - h_1)}{h_2 - h_1} \qquad (3.20)$$

Pour des valeurs typiques de $h_2 - h_1$ comprises entre 20 et 30 mm, on a $P_2 - P_1 \simeq$ 20 m bar ; compte-tenu de la dispersion des maxima de pression observés et des erreurs dues aux appareils de mesure, on a :

$\Delta (P_2 - P_1) / (P_2 - P_1) \simeq 0,2$ %

L'erreur sur la détermination des hauteurs est d'environ 1/100 mm d'où $\Delta (h_2 - h_1) / (h_2 - h_1)$ inférieur à 0,15 %. Pour les métaux purs, on aura donc $\Delta \rho_v / \rho_v$ de l'ordre de 0,35 %. Pour les alliages une erreur supplémentaire provient de l'incertitude (inférieure à 1 %) sur la composition. L'incertitude relative totale peut alors être estimée pour les alliages à :

$$\frac{\Delta \rho_v}{\rho_v} \simeq 0,5 \text{ \%}$$

— CHAPITRE IV —

POUVOIR THERMOELECTRIQUE DES METAUX LIQUIDES

page

4.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX. 97

4.1.1. Zinc, cadmium, indium, étain et plomb 97
4.1.2. Germanium et antimoine 99

4.2. COMPARAISON AVEC LA THEORIE. 103

4.2.1. Discussion des résultats de la littérature 104
4.2.2. Calculs de ρ et S avec le modèle de potentiel d' Ashcroft 108
4.2.3. Calculs de ρ et S avec le modèle de potentiel de Shaw-Hallers. 111

IV. POUVOIR THERMOELECTRIQUE DES METAUX LIQUIDES

4.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Dans ce chapitre, nous présentons les mesures de pouvoir thermoélectrique d'un certain nombre de métaux liquides. Nous y distinguerons les métaux pour lesquels l'accord avec les valeurs de la littérature peut être considéré comme bon, des métaux pour lesquels nos valeurs diffèrent des résultats antérieurs.

Compte tenu de l'incertitude expérimentale, le pouvoir thermoélectrique absolu de ces métaux, en fonction de la température, est généralement bien représenté par une loi linéaire

$$S = a\,T + b \qquad (4.1)$$

T est la température absolue et S sera toujours exprimé en $\mu V.K^{-1}$.

Les métaux utilisés proviennent de différents fournisseurs et les analyses typiques indiquent toutes une pureté métallique à 99,999 %, sauf pour l'antimoine dont la pureté va de 99,99 % à 99,999 %.

4.1.1. Zinc, cadmium, indium, étain et plomb :

Les résultats sont reportés sur la figure 4.1. Les traits pleins représentent les droites qui ajustent au mieux les valeurs expérimentales par la méthode des moindres carrés. Les coefficients a et b des droites de régression sont donnés dans le tableau 4.1.

Métal	a. 10^4 ($\mu V.K^{-2}$)	b (μ $V.K^{-1}$)
Zn	44,9	- 3,06
Cd	10,2	- 0,20
In	- 34,6	1,04
Sn	- 12,4	0,03
Pb	- 56,3	- 0,08

Tableau 4.1 Coefficients des droites S = a T + b

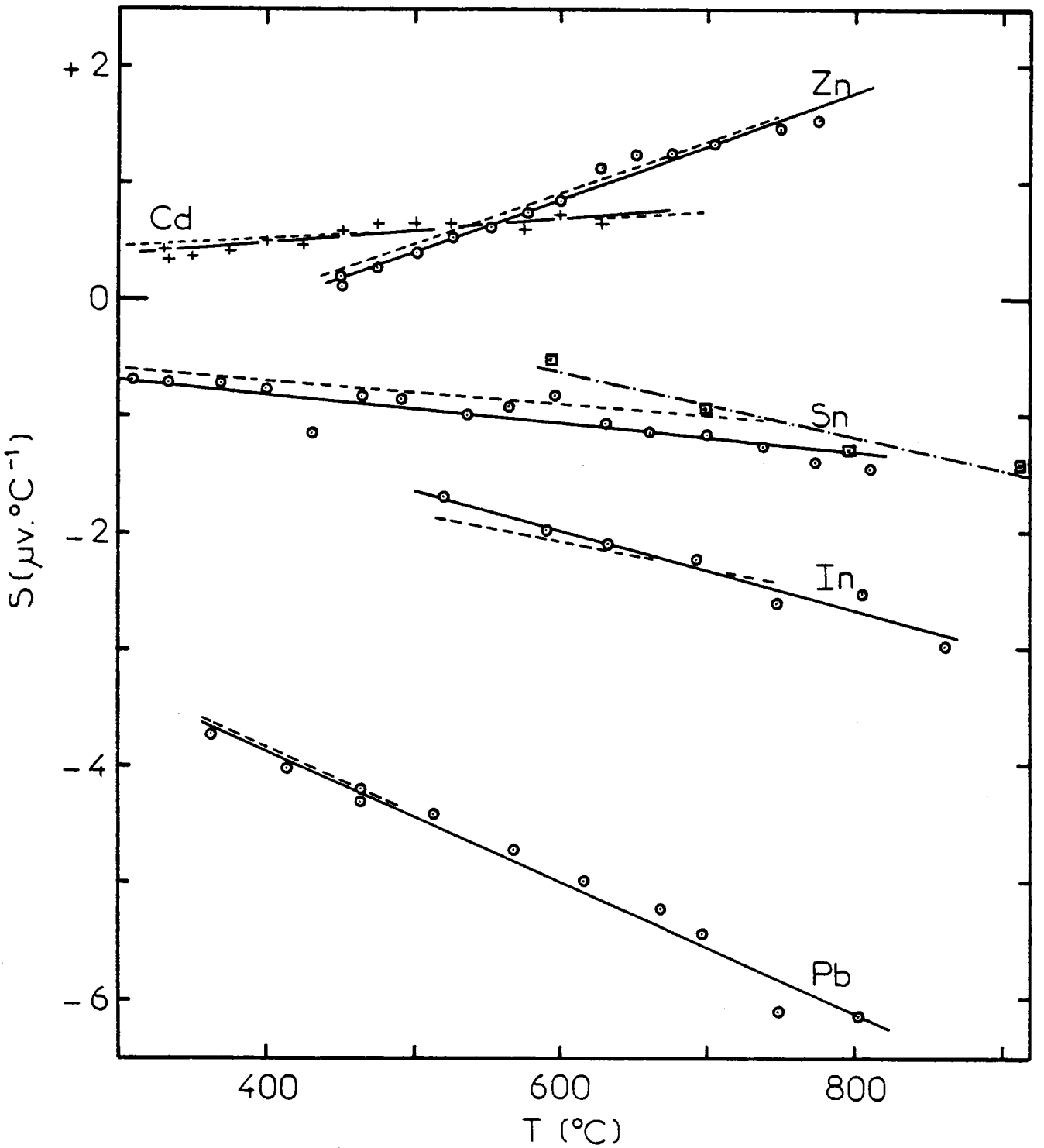


Figure 4.1 Pouvoirs thermoélectriques des métaux liquides.

——⊙——+— résultats avec les cellules en quartz

—·—⊡—·—·— résultats avec les cellules en alumine

---------- Marwaha et Cusack (94).

Nous avons utilisé des cellules en quartz et des couples cuivre/nickel allié (avec S_{Cu} d'après la formule (3.12)) sauf pour l'indium où les couples étaient en nickel chrome/platine (avec S_{Pt} d'après la formule (3.13)). De plus, l'étain au-dessus de 600° C, a aussi été mesuré avec la technique des nacelles en alumine.

Ces valeurs sont généralement en accord avec celles, maintenant bien établies, qu'on trouve dans la littérature (voir par exemple les références (71) (94) (95) (96) (97) (98)) et pour comparaison nous avons simplement reporté les droites données par Marwaha et Cusak (94) (courbes en tirets) avec qui nous avons toujours obtenu une bonne concordance. Leurs mesures ont été effectuées par la méthode des grandes différences de température et avec pour métal de référence le cuivre.

4.1.2. Germanium et antimoine :

Le germanium a été étudié depuis son point de fusion jusqu'à 1 040° C avec des cellules en quartz (fig. 4.2 courbe A) et en alumine (courbe B) toujours avec des couples cuivre/nickel allié. Les valeurs de S_{Ge} trouvées à 1 000° C sont - 0,6 et - 1,0 μ V.K^{-1} et la variation avec la température reste très faible.

Très peu d'auteurs ont mesuré le pouvoir thermoélectrique du germanium liquide. Domenicali (99) indique un pouvoir thermoélectrique voisin de zéro et pratiquement constant en fonction de la température ; toutefois son travail porte surtout sur le germanium à l'état solide et les résultats graphiques sont inexploitables en raison de l'échelle utilisée. Glazov et al. (100) reportent une valeur de - 12 μ V. °C^{-1} et par ailleurs (Glazov et al. (101) p. 321) donnent des résultats bruts qui présentent une dispersion importante, la droite des moindres carrés n'étant finalement pas trop loin de nos propres mesures. Enfin, plus récemment Zimmermann (102) a obtenu $S_{Ge} \simeq 0$ μV. °C^{-1} à 1 000° C.

Pour l'antimoine nos résultats, obtenus avec quatre cellules différentes munies soit de coupelles en tungstène, soit en graphite, montrent qu'une dissolution possible du graphite dans l'antimoine liquide (8) n'a pas d'effet significatif sur le pouvoir thermoélectrique. Nos mesures (figure 4.3) sont en accord avec la valeur donnée par Enderby et al. (24) près du point de fusion, et pour la même température avec les résultats de Matsuura et Suzuki (103) mais diffèrent par la dépendance en température. Des écarts plus importants apparaissent avec les

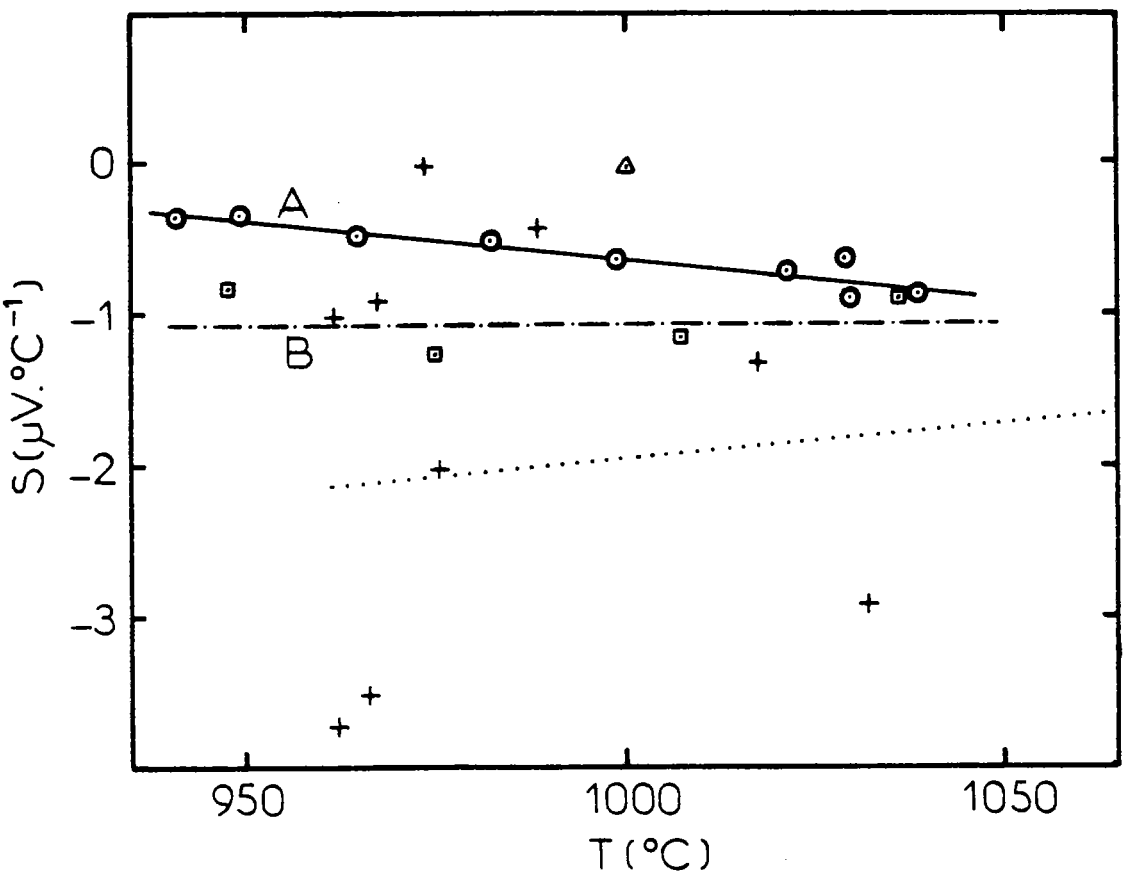


Figure 4.2 Pouvoir thermoélectrique du germanium liquide.

—⊙— A : résultats avec cellules en quartz

—·—⊡—·-B : résultats avec cellules en alumine

·····+·····Glazov et al. (101)

△ Zimmermann (102)

résultats de Blakeway (104), Dutchak et Stets'kiv (105), et Asanovich et al. (106) (Cf. tableau 4.2).

Compte tenu des différences observées, nous avons aussi mesuré le pouvoir thermoélectrique de l'antimoine avec des couples nickel chrome/platine. Le pouvoir thermoélectrique absolu du platine a été pris selon la relation de Laubitz (3.13), valable dans l'intervalle de température étudié. Les nouvelles valeurs (figure 4.3, courbe A) confortent celles

Auteurs \ Températures	630° C	700° C	800° C	900° C
Dutchak et Stets'kiv (105) (1966)		4,6	4,2	
Enderby et al. (24) (1968)(*)	0			
Asanovich et al. (106) (1969) (*)		4,8	5,2	
Blakeway (104) (1969) (*)	1,3	1,7	2,3	2,8
Matsuura et Suzuki (103) (1975) (*)	0,2	0,5	1,0	1,4
Newport et al. (108) (1980)(*)	0,6	0,7	0,8	
Bath et Kleim (74) (1979)				
- matériau de référence : Cu	0,06	0,08	0,12	0,15
- matériau de référence : Pt (courbe A)	0,1	0,2	0,4	0,6
Bath et al. (107) (1980) (matériau de référence : Cu)	0,31	0,33	0,37	0,40

(*) : Valeurs estimées d'après un graphe.

Tableau 4.2 Pouvoir thermoélectrique de l'antimoine - Comparaison avec la littérature.

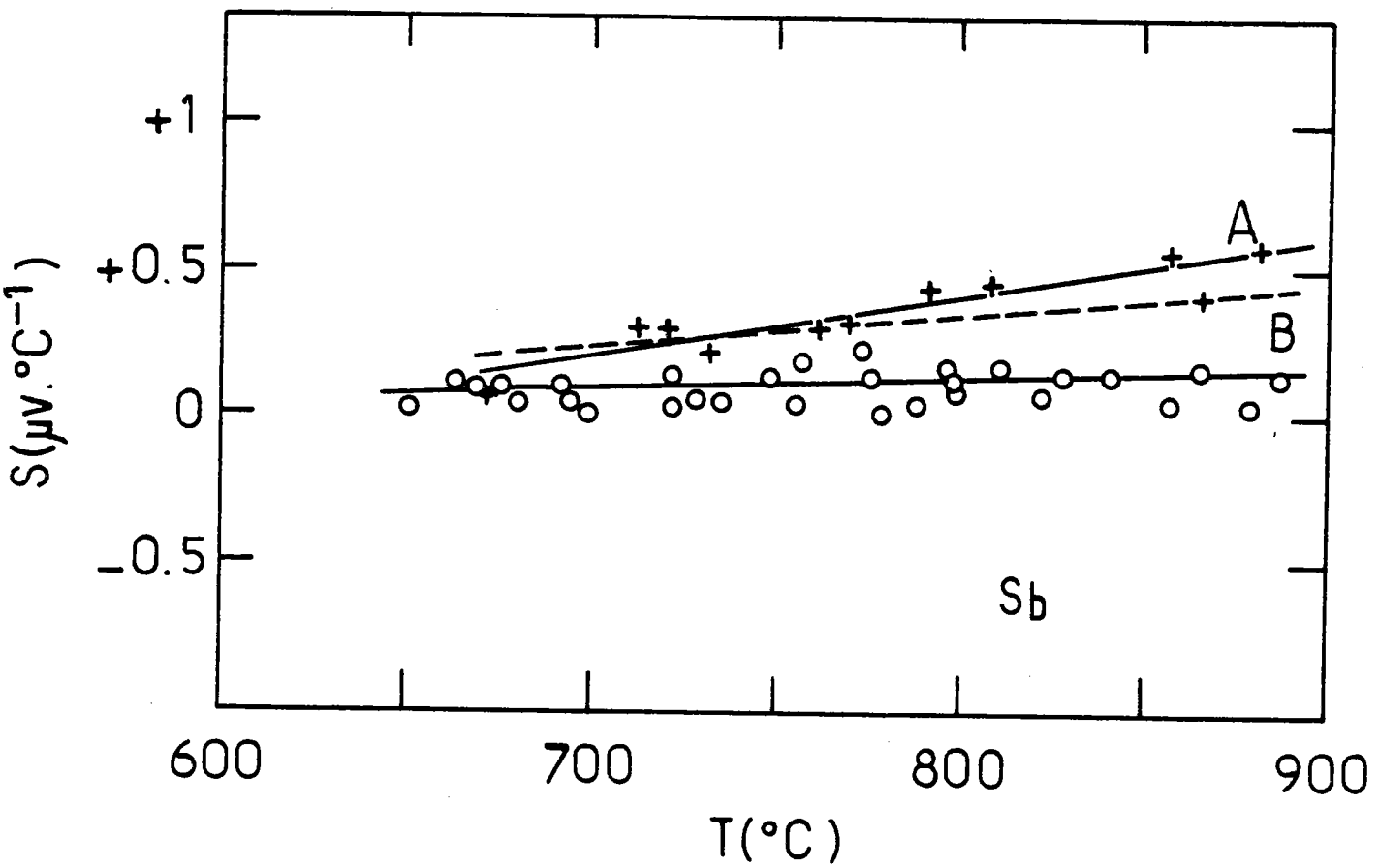


Figure 4.3 Pouvoir thermoélectrique de l'antimoine liquide. Métaux de référence :

—o— Cuivre (Cf. formule (3.12))

—+— A : Platine (Cf. formule (3.13))

— — — — B : Platine étalonné par rapport au cuivre (Cf. formule (3.12)).

basées sur le cuivre. L'étalonnage du platine par rapport au cuivre a permis d'effectuer un contrôle supplémentaire : le pouvoir thermoélectrique de l'antimoine est déduit des nouvelles valeurs de S_{Pt} (courbe B). L'écart très faible entre les deux courbes montre la compatibilité des résultats, que le matériau de référence soit le cuivre ou le platine.

Enfin des mesures plus récentes (107) (108) ont confirmé les résultats ci-dessus et tout particulièrement la faible dépendance en température du pouvoir thermoélectrique de l'antimoine. Pour des raisons de clarté, ces mesures n'ont pas été reproduites sur la figure 4.3.

Toutes ces valeurs sont regroupées dans le tableau 4.2, ainsi que celles obtenues par les autres auteurs.

4.2. COMPARAISON AVEC LA THEORIE.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'interprétation des propriétés électroniques des métaux liquides, dans le cadre de la théorie de Ziman (5). Dans ces études on trouve toujours le calcul de la résistivité ρ , mais plus rarement celui du pouvoir thermoélectrique S. Ceci est dû en grande partie au fait que l'accord avec l'expérience est généralement meilleur pour ρ que pour S.

On rappelle que le pouvoir thermoélectrique s'écrit (Cf. les relations (2.47) et (2.49)),

$$S = - \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 |e| E_F} \chi \qquad (4.2)$$

avec le paramètre thermoélectrique

$$\chi = 3 - 2p - \frac{r}{2} \qquad (4.3)$$

où p et r sont donnés par les formules (2.49.a) et (2.49.b). Les résultats vont dépendre du choix du facteur de structure et du facteur de forme.

Ce travail portant sur l'étude des alliages binaires formés avec le zinc, le cadmium et l'antimoine, nous centrerons la discussion essentiellement sur ces trois métaux, dont les paramètres thermoélectriques ont été reportés sur la figure 4.4. A l'état solide le zinc et le cadmium cristallisent dans la structure hexagonale compacte (143) (c/a = 1,86 et 1,89 respectivement) conférant une anisotropie marquée aux propriétés électroniques (Cf. Barnard (1) page 232). L'antimoine est un semi-métal de structure rhomboédrique qui devient pratiquement métallique à l'état liquide (Cf. Faber (21) page 3).

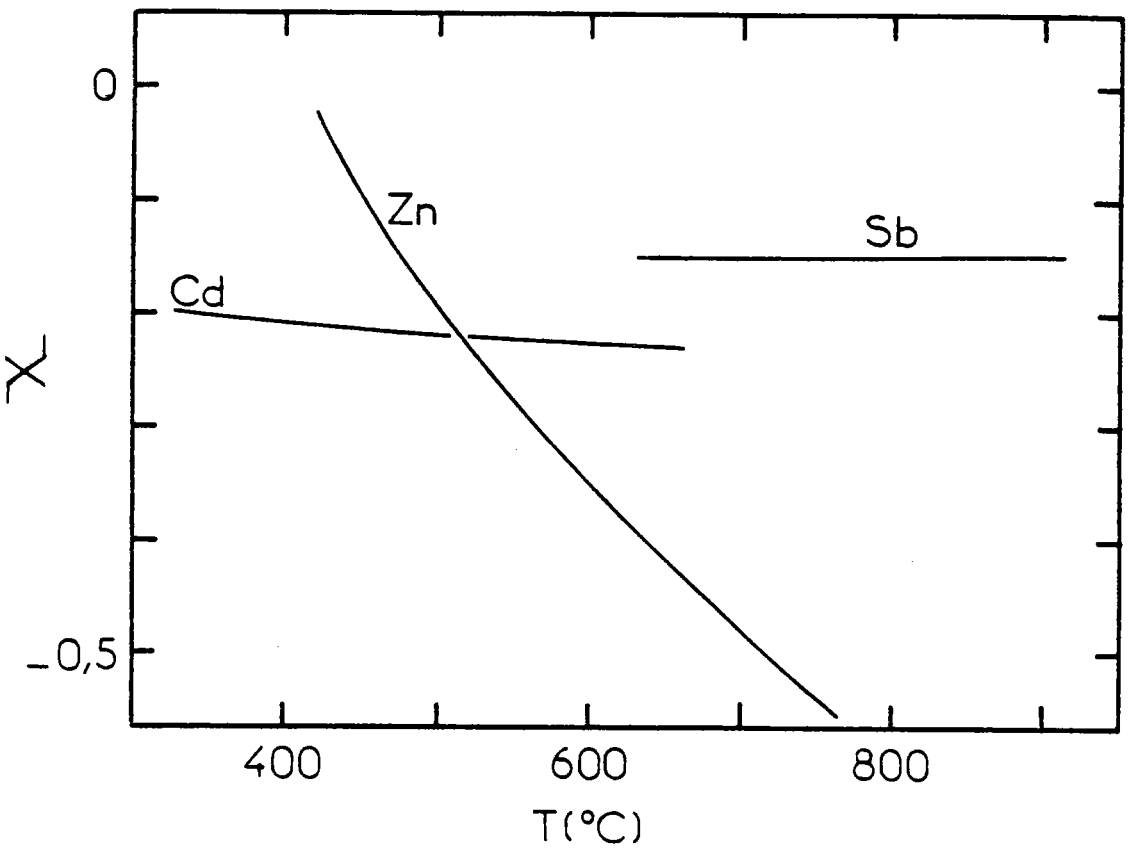


Figure 4.4 Paramètres thermoélectriques χ du zinc, du cadmium et de l'antimoine.

4.2.1. Discussion des résultats de la littérature :

Nous séparons les travaux pour lesquels le terme r a été négligé, de ceux qui en tiennent compte.

Les premiers calculs de pouvoir thermoélectrique ont été effectués par Sundström (109) avec le pseudopotentiel de Heine et Abarenkov (41) et le facteur de structure de Gamertsfelder (110) du zinc à 460° C. La valeur obtenue est $S_{Zn} = - 4,1\ \mu\ V.K^{-1}$.

Young et al. (111) et Thornton et Young (112), à partir d'une analyse en terme de déphasages, essayent d'interpréter le signe de χ ainsi que son comportement avec la température. Un réarrangement des différents termes dans l'équation (4.3) les conduit à exprimer χ sous la forme :

$$\chi = 2 - y - z \qquad (4.4)$$

Si la région de rétrodiffusion constitue la contribution dominante dans les intégrales de 0 à 2 k_F, ils montrent que y dépend surtout du facteur de structure, soit

$$y \simeq \left(\frac{S'(q)}{S(q)}\right)_{q=2k_F} \qquad (4.5)$$

où $S'(q) = \frac{\partial S(q)}{\partial q}$

Par contre, le terme z, lié aux déphasages et aux dérivées des déphasages par rapport à l'énergie, dépend peu du facteur de structure (111). Ainsi l'expression approchée

$$\chi \simeq 2 - \left(\frac{S'(q)}{S(q)}\right)_{2k_F} \qquad (4.6)$$

où le terme z a été négligé, devrait rendre compte de la dépendance en température. Par examen de l'évolution du facteur de structure et de 2 k_F, ces auteurs expliquent d'une part la constance de χ pour les métaux de valence supérieure à 2, et d'autre part la croissance et la décroissance de χ respectivement pour les métaux monovalents et divalents. Les métaux polyvalents vérifient assez bien ces conclusions, mis à part le cadmium (χ_{Cd} constant) le mercure (χ_{Hg} décroissant) et le thallium (18). La relation (4.6) prévoit aussi des paramètres thermoélectriques négatifs pour les métaux monovalents ($S' > 0$ et $y \simeq 4$) en contradiction avec l'expérience (Cf. tableau 2.1) et positifs pour les métaux polyvalents car S' est alors négatif puisque 2 k_F se trouve après le premier pic de S(q). Ceci n'est pas vérifié par le zinc et le cadmium pour lesquels $|S'(q)|$ est pourtant élevé. Selon Thornton et Young, la prise en compte du terme z dans (4.4) est indispensable pour expliquer les valeurs observées de χ, la formule (4.6) n'étant valable que si on se limite à l'étude de $d\chi/dT$.

Les facteurs de structure précis faisant défaut, Ashcroft et Lekner (61) ont calculé la résistivité avec le modèle théorique des "sphères dures" (Cf. § 2.4.2) et les potentiels de Heine et Abarenkov (41) et de Animalu et Heine (9) ; l'accord pour le zinc, le cadmium et l'antimoine reste peu satisfaisant.

Certains travaux sont centrés sur l'étude des variations de ρ et S avec la température, et passent par la mesure des facteurs de structure à plusieurs températures. Le zinc et le cadmium ont été étudiés res-

pectivement par Wingfield et Enderby (113) et par North et Wagner (114). Ils utilisent le modèle de potentiel d'Animalu et Heine (9) en le supposant indépendant de l'énergie. La variation de ρ et S avec la température est mal reproduite. Dans le cas du zinc, des mesures plus récentes (Wagner (115), Knoll (116)) ont montré que les variations de S (q) avec T sont plus importantes que celles de la référence (113). Avec le potentiel d' Animalu et Heine on observe de meilleures valeurs de $d\rho/dT$. En particulier Knoll a reporté un coefficient de température négatif pour le zinc, conformément à l'expérience.

Dans les travaux qui tiennent compte de la dépendance en énergie du pseudopotentiel, on obtient une évaluation du terme r. Ainsi Evans et al. (117) et Evans (118) arrivent pour la première fois, à l'aide du modèle de potentiel de Shaw, à un bon accord pour le mercure ($r \simeq -12$). Pour le zinc ils trouvent $r \simeq -2$ et $\chi_{calc} = 0,7$ (117) et 0,4 (118). Evans (119) a de plus calculé les quantités $d\rho/dT$ et $d\chi/dT$ pour plusieurs métaux polyvalents dont le cadmium ; la résistivité et le pouvoir thermoélectrique sont généralement plus proches de l'expérience en ne négligeant pas le terme r. Dans le détail cependant, les paramètres χ calculés reproduisent encore assez mal les valeurs expérimentales (pour le cadmium $\chi_{calc} \simeq 1$).

Greenfield et Wiser (120) (121) utilisent le pseudopotentiel non local de Stark et Falicov (122) obtenu par ajustement de la structure de bande à la surface de Fermi expérimentale. Ils calculent ρ et χ pour Zn ($r = -2$) et Cd ($r = -0,4$) et observent des désaccords importants qu'ils attribuent à la non validité de l'approximation de Born pour ces deux métaux. Kirczenow et Jena (123) ont repris le calcul avec le même pseudopotentiel et obtiennent $\rho = 52\ \mu\Omega$. cm, bien plus proche de la valeur expérimentale (34 $\mu\Omega$. cm). Selon ces auteurs l'écart important de Greenfield et Wiser ($\rho_{calc}/\rho_{Cd} \simeq 3,6$) serait dû en partie à des erreurs dans le calcul numérique.

Cubiotti et Giuliano (124) ont une bonne résistivité du zinc à 470° C, mais pour χ la valeur est 0,3 ($p \simeq 3$ et $r \simeq -8,7$). La résistivité et le pouvoir thermoélectrique du cadmium à 350° C, calculés par Cubiotti et al. (125), sont très voisins des valeurs expérimentales (avec $p \simeq 4,1$ et $r \simeq -9,7$) mais la dépendance en température de ρ n'est pas correcte.

Bortolani et Giunchi (126), pour tenir compte du caractère résonnant des niveaux 3d proches du bas de la bande de conduction du zinc

(Juras et al. (145)), introduisent pour l = 2, sous forme de paramètres ajustables, la demi-largeur Γ de la résonance et sa position E_d. Avec Γ et E_d déduits de la référence (145), ils reproduisent ρ_{Zn}, mais χ varie de 0,5 à 0,7. En modelant de façon non linéaire le potentiel pour l = 2 (127), ils ajustent la résistivité et le pouvoir thermoélectrique du zinc et du cadmium. Leurs résultats montrent que l'extrapolation linéaire convient mal.

Dousson (52) trouve pour le zinc une valeur de pouvoir thermoélectrique de 6,5 μ V.K^{-1}.

Wang et So (128) ont modifié légèrement les expressions de ρ et S, en partant de la forme variationnelle de la résistivité (4) ; ils améliorent les résultats pour les métaux plus lourds, tout particulièrement pour le cadmium, mais n'indiquent pas les pouvoirs thermoélectriques des métaux qui nous intéressent.

Brown et Jarzinski (51) et van der Marel et van der Lugt (129) reproduisent très bien la dépendance de la résistivité du cadmium en fonction de la température à l'aide des facteurs de structure mesurés (114) (115).

Signalons enfin que si quelques auteurs indiquent des valeurs de ρ pour l'antimoine (61) (130) (131) (132) (55) (108), nous n'avons trouvé pour le pouvoir thermoélectrique que les résultats de Ballentine et Huberman (132), de Newport et al. (108) et de Waseda (55), avec respectivement $\chi = 1,8$, S compris entre - 1 et + 1 μ V.K^{-1} et $\chi = - 1,6$. Ces trois travaux sont basés sur une analyse en déphasages de la diffusion des électrons, qui donne généralement des valeurs de résistivité plus élevées (et plus proches des valeurs expérimentales) que les modèles de potentiel.

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

i) les résistivités des métaux normaux sont dans l'ensemble bien interprétées dans le cadre de la théorie de Ziman ou de Ziman étendue (133).

ii) l'accord est moins satisfaisant pour le pouvoir thermoélectrique, et il est difficile à partir de ces calculs de dégager des tendances.

iii) on ne peut pas ignorer l'influence de la bande d située au voisinage du bas de la bande de conduction pour le zinc et le cadmium (122) (145) (146). Dans le modèle de potentiel, la dépendance en énergie

de A_2 est de moins en moins bien représentée (118) (127) avec la procédure d'extrapolation linéaire d'Animalu et Heine (46) quand on va du zinc au mercure. La contribution du terme r, provenant de $\partial A_2 / \partial E$ n'est pas négligeable dans l'évaluation du paramètre thermoélectrique χ.

iiii) l'allure de $d\rho/dT$ du zinc et du cadmium est obtenue valablement en utilisant les facteurs de structure expérimentaux (114) (115) (116). La dépendance en température de ρ est ainsi due essentiellement à l'évolution de S(q) en fonction de T.

4.2.2. Calculs de ρ et S avec le modèle de potentiel d'Ashcroft :

Le potentiel d'Ashcroft (Cf. § 2.3.2) comporte un paramètre ajustable qui est le rayon du coeur vide R. Comme nous voulons essentiellement évaluer ρ et S en fonction de la concentration, nous présentons simplement la méthode utilisée pour fixer les valeurs de R et de $\partial R(E)/\partial E$, qui serviront ensuite dans les calculs relatifs aux alliages.

Différentes procédures peuvent être envisagées pour déterminer R. On recherche par exemple l'accord avec des données macroscopiques. La méthode la plus fréquente est de faire varier R jusqu'à l'obtention de la résistivité expérimentale du métal liquide. On peut aussi ajuster R aux données sur la surface de Fermi du métal solide, ou encore aux données thermodynamiques (135) ou aux facteurs de structures mesurés (136). Une méthode plus particulière consiste à faire correspondre le premier noeud du potentiel d'Ashcroft avec celui des potentiels non locaux (33). Pour divers métaux les valeurs de R obtenues avec les résistivités et les surfaces de Fermi ont été tabulées (Ashcroft (38), Cohen et Heine (29) page 186). Si on exclut la méthode d'ajustement des noeuds, on a dans l'ensemble des valeurs de R compatibles entre elles. Avec le zinc toutefois, les résultats diffèrent : $R_{Zn} \simeq 0{,}67$ Å et $0{,}55$ Å respectivement selon les références (29) et (135). Yokoyama et al. (135) reportent pour le cadmium $R_{Cd} \simeq 0{,}66$ Å.

Dans une étude des propriétés de transport électronique, nous avons bien sûr utilisé la résistivité pour déterminer R. Dans la pratique, on obtient généralement deux valeurs de R à partir de la résistivité expérimentale. On choisira celle qui permet d'interprêter au mieux l'ensemble des propriétés du métal. Les rayons du coeur vide R retenus dans ce travail sont ceux pour lesquels la valeur calculée du pouvoir thermoélectrique est la plus proche de la valeur expérimentale (Cf. tableau 4.3).

Les paramètres R diffèrent suivant le choix de la fonction diélectrique et du facteur de structure. Les résultats du tableau 4.3 ont été obtenus à l'aide des modèles géométriques désordonnés, avec pour diamètres d_{Zn} = 2,65 Å, d_{Cd} = 2,98 Å et d_{Sb} = 3,30 Å. Les fonctions diélectriques sont celles de Hartree ($\varepsilon_{H.}$), de Vashishta et Singwi ($\varepsilon_{V.S.}$) (37) et de Toigo et Woodruff ($\varepsilon_{T.W.}$) (36). On remarquera la similitude des résultats quand on tient compte des effets d'échange et de corrélation.

Métal	R (Å)			S calculé (μ V.K^{-1})			S exp (μ V.K^{-1})	$\Gamma_{T.W.}$
	$\varepsilon_{H.}$	$\varepsilon_{V.S.}$	$\varepsilon_{T.W.}$	$\varepsilon_{H.}$	$\varepsilon_{V.S.}$	$\varepsilon_{T.W.}$		
Zn (450 °C)	0,693 (0,466)	0,670 (0,492)	0,664 (0,497)	4,37 (5,14)	4,12 (5,75)	3,96 (5,82)	0,19	0,225
Cd (450 °C)	0,744 (0,559)	0,716 (0,592)	0,711 (0,596)	5,95 (7,36)	4,76 (7,44)	4,46 (7,32)	0,54	0,205
Sb (700 °C)	0,773 (0,469)	0,738 (0,506)	0,730 (0,510)	-0,48 (-6,64)	-0,20 (-6,47)	-0,16 (-6,42)	0,33	-0,035

Tableau 4.3 Paramètres R et Γ du modèle de potentiel d'Ashcroft. Les valeurs entre parenthèses sont celles qui ne sont pas retenues.

Le rayon de coeur R, relié à l'extension maximum des fonctions d'ondes des états internes, est une propriété inhérente à l'ion et doit donc dépendre peu de la température et peu de la densité des électrons de conduction. Dans un alliage nous conserverons R constant et égal à la valeur du corps pur. Une éventuelle dépendance en température peut être vérifiée si on ajuste R à la résistivité, pour différentes températures, avec les facteurs de structure mesurés. Les résultats reportés sur la figure 4.5 pour le zinc montrent une faible variation de R avec la température, et donnent par ailleurs des indications sur la dispersion de R selon les divers S(q) expérimentaux utilisés (137) (138) (116) (55).

Les valeurs R du tableau 4.3 correspondent à la diffusion des électrons à la surface de Fermi, et S calculé n'est souvent pas très satisfaisant (excepté pour l'antimoine). De tels écarts sont attribuables

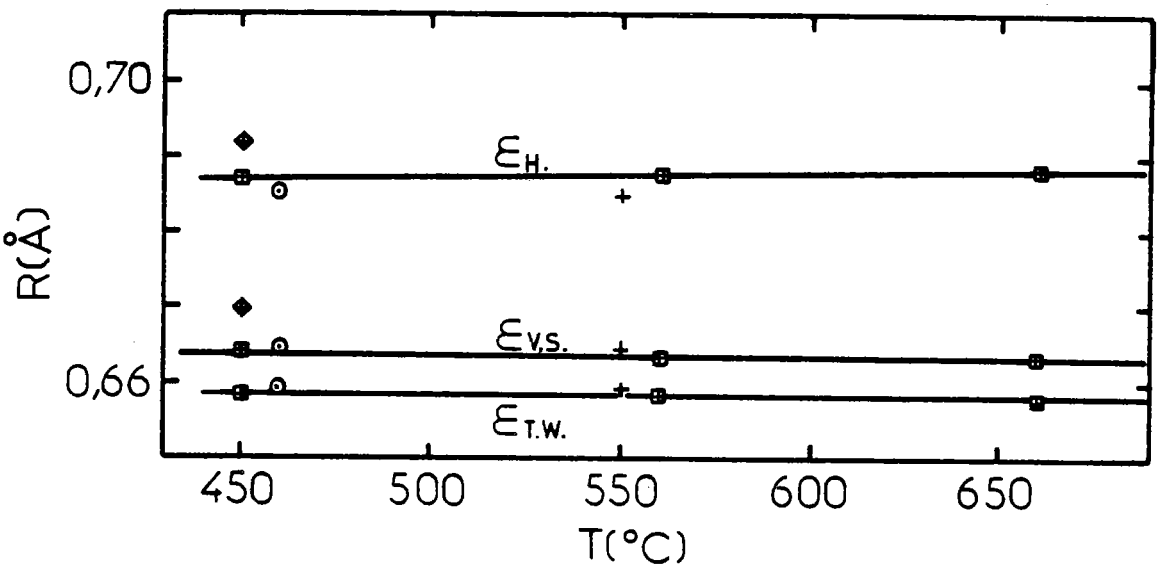


Figure 4.5 Valeurs de R en fonction de T pour différents facteurs de structure mesurés.

- ◈ Dasannacharya et al. (137)
- \+ Andonov (138)
- ⊙ Knoll (116)
- ⊞ Waseda (55)

à la dépendance en énergie du pseudopotentiel. Ashcroft (139) a proposé d'en tenir compte par une dépendance explicite en énergie de R. Le terme r de l'équation (4.3) s'écrit alors

$$r = \Gamma \cdot 4 \frac{\langle\langle u^2(x)\ (S_c\ x)\ tg\ (S_c\ x)\ S(x)\rangle\rangle}{\langle\langle u^2(x)\ S(x)\rangle\rangle} \qquad (4.7)$$

où $S_c = 2\ k_F .\ R$ et

$$\Gamma = - \left(\frac{\partial \ln R\ (E)}{\partial \ln E} \right)_{E_F} \qquad (4.8)$$

Les valeurs de Γ ont été reportées dans le tableau 4.3, et traduisent une dépendance en énergie assez importante pour le zinc et le cadmium. Dans les alliages nous supposerons que les valeurs de $\partial R(E)/\partial E$ ne varient pas avec la concentration.

4.2.3. Calculs de ρ et S avec le modèle de potentiel de Shaw-Hallers :

Ces modèles de potentiel ne sont plus construits à partir des propriétés macroscopiques, mais à partir des propriétés de l'ion nu (Cf. § 2.3.3). Les paramètres $A_l(E)$ sont obtenus par ajustement aux données spectroscopiques de l'atome. Comme pour l = 2 on observe parfois des valeurs trop grandes de R_l, incompatibles avec l'approximation du coeur petit, nous avons utilisé la forme non optimisée où $R_l (= R_M)$ est constant quelque soit l. Le modèle de potentiel est ainsi une combinaison des modèles de potentiel de Heine-Abarenkov et de Shaw, en particulier la relation (2.109) n'est plus vérifiée.

Nous adoptons les rayons de coeur R_M proposés par Animalu et Heine (9). La procédure d'ajustement des fonctions d'onde en R_M, aux énergies E_{nl} (141) (46) conduit aux différentes valeurs de $A_l(E_{nl})$. Par la méthode des moindres carrés on en déduit la pente $\partial A_l / \partial E$ et l'ordonnée à l'origine $A_l(E = 0)$ pour chaque valeur de l. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.4 en unités atomiques. Les énergies utilisées dans la détermination des paramètres sont données dans les tables de niveaux d'énergie atomique de Moore (141). Pour les états d de l'antimoine,

Métal	R_M	l	$A_l(E = 0)$	$\frac{\partial A_l}{\partial E}$
Zn	2,2	0	0,7572	- 0,3644
		1	1,0778	- 0,1251
		2	0,9052	- 0,2705
Cd	2,6	0	0,6441	- 0,4168
		1	0,8704	- 0,2024
		2	0,6280	- 0,4103
Sb	2,0	0	1,6086	- 0,4534
		1	2,5053	- 0,0803
		2	2,2779	- 0,1044

Tableau 4.4 Paramètres du modèle de potentiel de Shaw-Hallers non optimisé (unités atomiques).

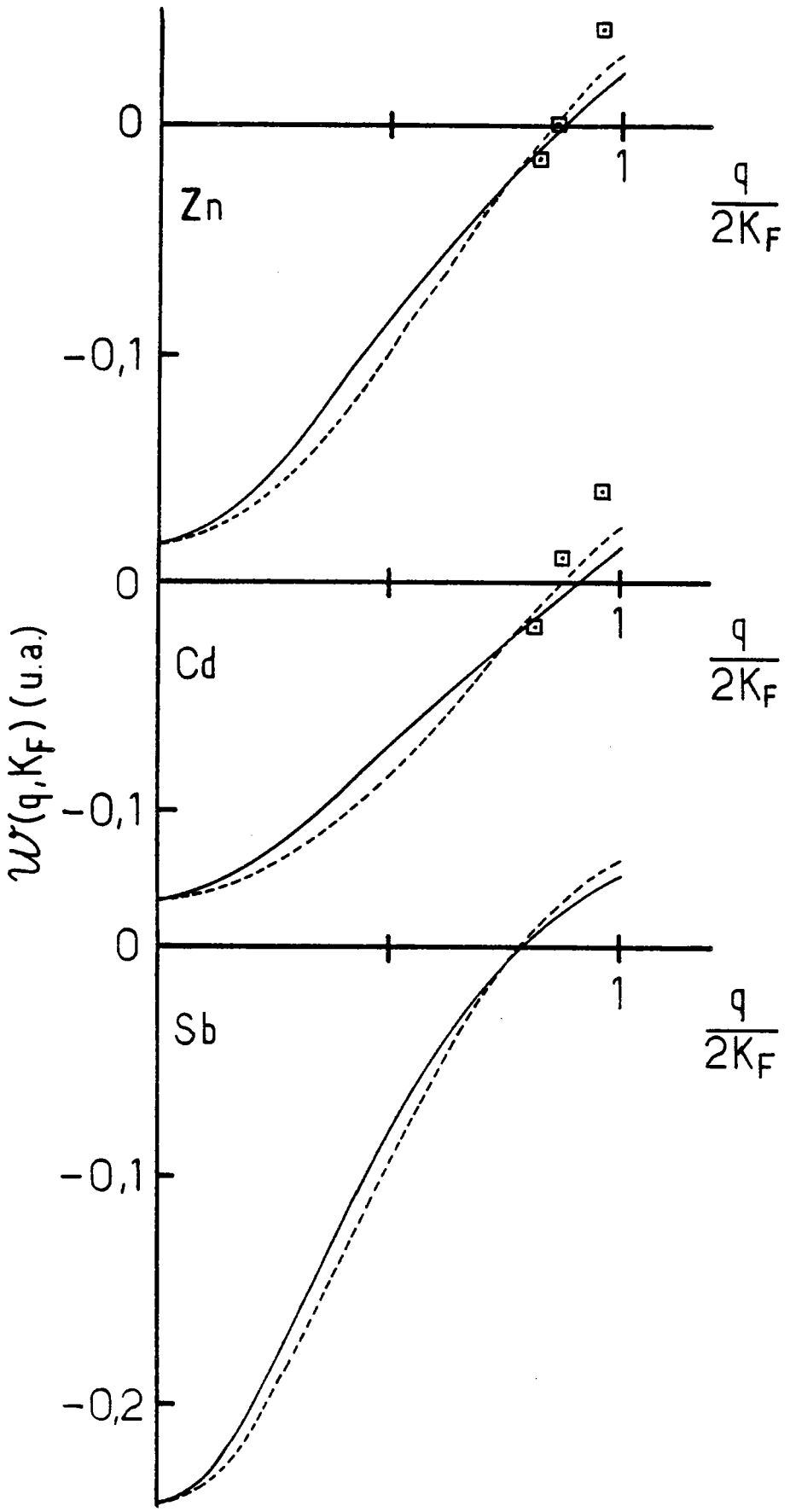


Figure 4.6 Facteurs de forme $w(q,k_F)$ de Shaw-Hallers. ——— $\varepsilon_{H.}$ - - - - $\varepsilon_{T.W.}$
⊡ points expérimentaux (surface de Fermi) rassemblés par Greenfield et Wiser (144).

il n'existe que la valeur E_{5d} (E_{5d} = 1,124064 u.a.) et E_{6d} est manquante. Animalu (142) a montré que pour une séquence isoélectronique telle que Tl^{3+}, Pb^{4+}, Bi^{5+} ou In^{3+}, Sn^{4+}, Sb^{5+}, Te^{6+} on a

$$E_{nl} = - \frac{Z^2}{(n - \delta_{nl})^2} + \Delta_{nl} \qquad (4.9)$$

où δ_{nl} et Δ_{nl} sont des défauts quantiques qui ne dépendent que des nombres quantiques n et l. Pour n et l donnés, le tracé de E_{nl} en fonction de Z^2 est linéaire. En conséquence le niveau 6d de Sb^{5+} peut être déduit des niveaux correspondants de In^{3+}, Sn^{4+} et Te^{6+}. Comme le niveau 6d de Te^{6+} manque aussi, nous avons effectué une extrapolation à partir des niveaux de In^{3+} et Sn^{4+}. Nous avons obtenu pour l'antimoine E_{6d} = 0,64945u.a., ce qui nous a permis de déterminer $A_2(0)$ et $\partial A_2 / \partial E$ (Cf. tableau 4.4).

Les facteurs de forme sont ensuite calculés selon la procédure de Hallers et al. (39). Les résultats pour le zinc et le cadmium à 450° C, et pour l'antimoine à 630° C sont illustrés par la figure 4.6 avec les fonctions diélectriques $\varepsilon_{H.}$ et $\varepsilon_{T.W.}$ seulement (les facteurs de forme avec $\varepsilon_{T.W.}$ et $\varepsilon_{V.S.}$ ne peuvent être séparés sur la figure).

Les résultats des calculs de résistivité et de pouvoir thermoélectrique ont été regroupés dans le tableau 4.5. On constate que l'utilisation de fonctions diélectriques éprouvées, qui tiennent bien compte des effets d'échange et de corrélation, améliore les valeurs de la résistivité et donne par ailleurs des résultats très voisins. Les résistivités calculées restent dans l'ensemble trop faibles. Pour Zn et Cd l'influence de la bande d est sans doute sous-estimée et la procédure d'extrapolation linéaire pour la détermination des paramètres A_1 n'est pas très satisfaisante. Enfin le modèle de potentiel convient moins bien pour l'antimoine où le libre parcours moyen n'est pas très supérieur à la distance interatomique. Pour le pouvoir thermoélectrique les conclusions sont moins nettes. Le terme r est plus important pour Zn et Cd que pour Sb, en accord avec les observations déjà faites au paragraphe précédent. La prise en compte de ce terme améliore les résultats pour Zn et Cd, mais pas pour Sb où la différence reste néanmoins faible. On remarquera aussi que les valeurs de S obtenues avec $\varepsilon_{V.S.}$ et $\varepsilon_{T.W.}$ sont très voisines.

Métal	$\tilde{\varepsilon}$	ρ ($\mu\Omega$.cm)	ρ_{exp}	S ($\mu V.K^{-1}$)	2 p	$\frac{r}{2}$	S avec r = 0	S exp
Zn(450°C)	ε_H	11,57	36,9	2,53	5,03	-0,70	3,87	0,19
	ε_{VS}	18,50		2,88	5,18	-0,66	4,15	
	ε_{TW}	20,79		2,80	5,12	-0,66	4,05	
Zn(700°C)	ε_H	11,80	35,7	2,63	4,55	-0,55	4,08	1,31
	ε_{VS}	18,29		3,45	4,86	-0,55	4,90	
	ε_{TW}	20,26		3,48	4,87	-0,55	4,94	
Cd(450°C)	ε_H	11,79	33,8	-0,41	3,42	-0,60	0,93	0,54
	ε_{VS}	19,12		2,15	4,88	-0,91	4,19	
	ε_{TW}	21,63		2,28	4,97	-0,95	4,40	
Cd(630°C)	ε_H	13,05	35,1	-1,73	2,83	-0,44	-0,47	0,72
	ε_{VS}	20,09		1,58	4,30	-0,75	3,72	
	ε_{TW}	22,30		1,92	4,47	-0,79	4,19	
Sb(630°C)	ε_H	37,30	115,5	-2,20	2,14	-0,21	-1,77	0,31
	ε_{VS}	50,59		-2,30	2,07	-0,19	-1,91	
	ε_{TW}	53,32		-2,24	2,10	-0,20	-1,84	
Sb(700°C)	ε_H	37,79	116,3	-2,43	2,10	-0,20	-1,98	0,33
	ε_{VS}	51,18		-2,53	2,04	-0,19	-2,12	
	ε_{TW}	53,92		-2,47	2,08	-0,19	-2,05	

Tableau 4.5 ρ et S calculés avec le modèle de potentiel de Shaw-Hallers et les facteurs de structure de sphères dures : σ_{Zn} = 2,42 Å, σ_{Cd} = 2,72 Å et σ_{Sb} = 2,89 Å.

- CHAPITRE V -

ETUDE DU SYSTEME CADMIUM-ZINC

page

5.1. INTRODUCTION 115

5.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX 117

5.3. INTERPRETATION DES RESULTATS 119

5.3.1. Modèle de "substitution" 119

5.3.2. Résultats avec les modèles de potentiel d'Ashcroft et de Shaw-Hallers 124

5.4. STRUCTURE ET PROPRIETES ELECTRIQUES 128

5.4.1. Etude expérimentale par diffraction des rayons X 129

5.4.2. Mesures du pouvoir thermoélectrique au voisinage de la composition eutectique 133

5.4.3. Calculs de ρ et S avec les facteurs de structure expérimentaux 134

V. ETUDE DU SYSTEME CADMIUM-ZINC

5.1. INTRODUCTION.

Nous avons mesuré le pouvoir thermoélectrique des alliages $Cd_{1-c}\ Zn_c$ en fonction de la température et de la concentration (25). L'étude a été entreprise pour comparer les valeurs expérimentales aux résultats théoriques obtenus dans l'approximation des électrons presque libres.

Le système Cd - Zn présente un diagramme eutectique simple avec des solutions solides primaires. Le point eutectique a pour température 266 °C et sa composition correpond à C = 0,265 d'après le diagramme de phase de Hansen et Anderko (8) (figure 5.1).

A l'état liquide, les propriétés thermodynamiques peuvent s'interpréter à l'aide du modèle de solution régulière. Les grandeurs thermodynamiques du mélange sont symétriques par rapport à C = 0,5 (Hultgreen et al. (147)). L'enthalpie de mélange ΔH est parabolique avec un maximum qui à 530 °C vaut 2,1 kJ/mole ($Nk_BT \simeq 6,6$ kJ/mole). Dans ce modèle, l'énergie libre de Gibbs de mélange ΔG est donnée par

$$\Delta G = C_1 C_2 N\omega + Nk_BT\ (C_1 \ln C_1 + C_2 \ln C_2) \qquad (5.1)$$

Le deuxième terme correspond à l'entropie de mélange d'une solution idéale et ω est l'énergie d'interchange. ω négatif traduit une tendance à l'association entre atomes de type différent alors que ω positif correspond à une préférence entre atomes de même type. Bhatia (148) a indiqué les limites de validité du modèle. Le facteur de structure $S_{CC}(0)$, relié à l'ordre local, s'obtient à l'aide de la relation (2.140) et (5.1)

$$S_{CC}(0) = \frac{C_1\ C_2}{1 - 2\ \frac{\omega}{k_BT}\ C_1C_2} \qquad (5.2)$$

Sur la figure 5.2, nous avons tracé $S_{CC}(0)$ déduit des données expérimentales d'activité à 530 °C tabulées par Hultgreen et al. (147) et confirmées par des mesures d'activité plus récentes (149) (150). $S_{CC}(0)$ expérimental est symétrique par rapport à C = 0,5 et est bien reproduit par l'équation (5.2) en prenant ω/k_BT de l'ordre de 1,1. Si l'effet de taille était marqué $S_{CC}(0)$ serait dissymétrique ; pour en tenir compte, on peut modifier (5.1)

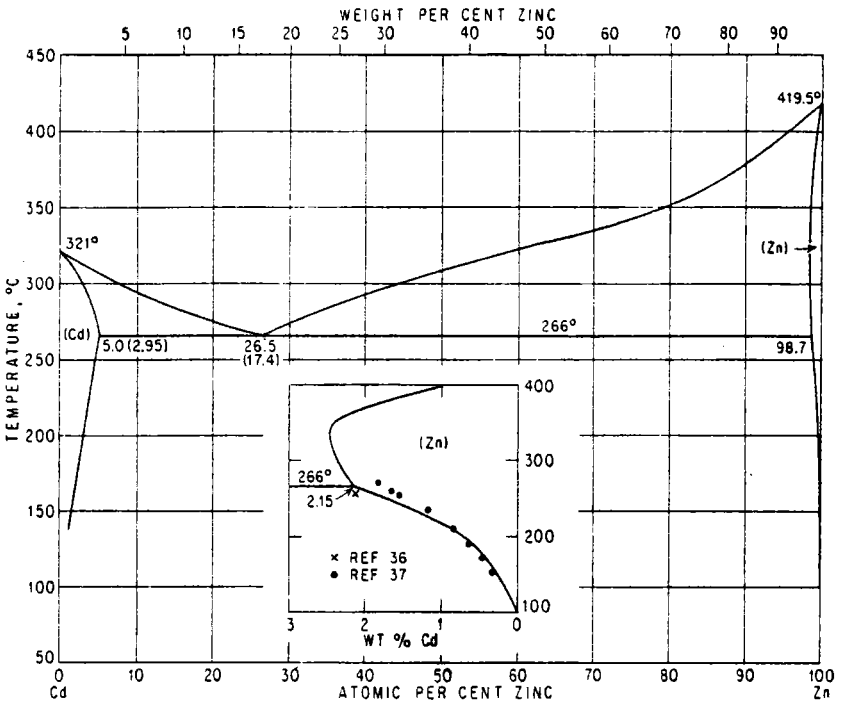


Figure 5.1 Diagramme de phases du système Cd-Zn selon Hansen et Anderko (8).

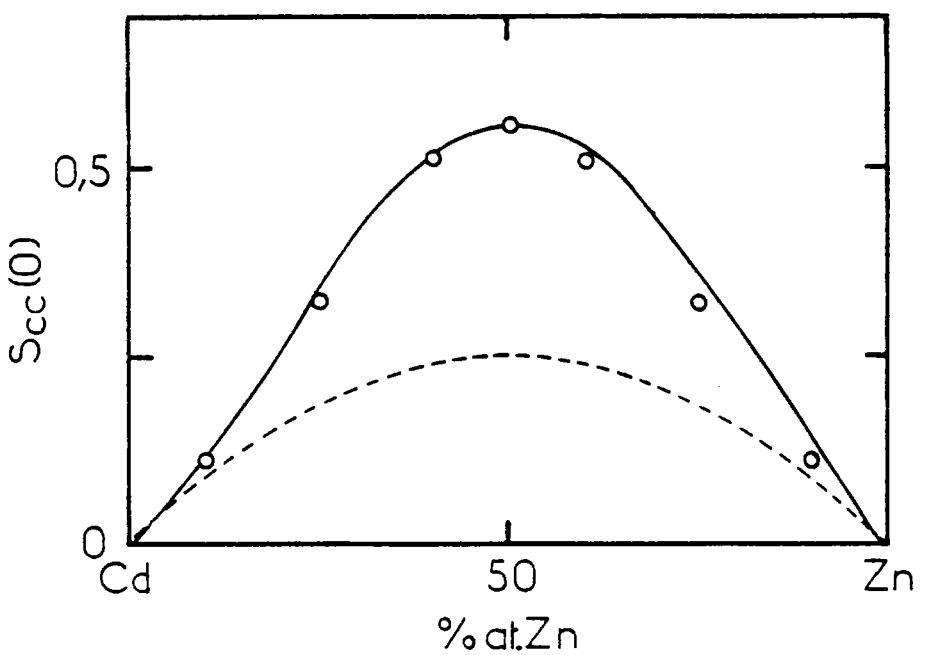


Figure 5.2 ——— $S_{cc}(0)$ du système Cd-Zn à 530 °C

------ $S_{cc}(0)$ idéal

o $S_{cc}(0)$ calculé d'après (5.2) avec $\omega/k_BT = 1,1$.

par la formule de Flory (Cf. Bhatia (148)). Le système Cd-Zn présente ainsi un très faible effet d'attraction entre atomes de même nature, qui est aussi corroboré par l'existence d'un point d'inflexion sur le liquidus (178).

Les mesures de masse volumique sont en accord avec une représentation de mélange idéal car les écarts par rapport à la loi de Vegard sont faibles. Le volume d'excès est noté V_e :

$$V_e = V_M - V_{id} = V_M - (C_1 V_1^\circ + C_2 V_2^\circ) \qquad (5.3)$$

où V_M est le volume molaire mesuré et V_{id} le volume idéal correspondant à l'interpolation linéaire entre les volumes molaires V_1° et V_2° des métaux purs. Pour Kleppa et al. (151) le volume d'excès est légèrement positif avec un maximum vers les fortes concentrations de cadmium ($C \simeq 0,2$) de l'ordre de 0,07 cm^3/mole. Ptak et Kucharski (152) ont obtenu un volume d'excès faible et négatif du côté riche en cadmium ($V_e \simeq - 0,05$ cm^3/mole) ; cependant, compte-tenu de la précision des mesures, une valeur positive de V_e ne peut pas être exclue. Le rapport $|V_e|/V_{id}$ est faible chez ces deux auteurs et reste inférieur à 0,5 %.

La résistivité en fonction de la concentration varie d'un composé à l'autre sans irrégularité (Itami et Shimoji (153) ; on trouvera dans cet article les références des travaux antérieurs). Pour de nombreuses concentrations, on observe des résistivités qui décroissent avec la température. Les valeurs de $d\rho / dT$ sont déduites des courbes de la littérature (153) et réunies dans le tableau 5.1. Les coefficients de température des alliages restent toujours comparables ou inférieurs (en valeur absolue) à ceux du zinc pur.

5.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Le pouvoir thermoélectrique des alliages cadmium-zinc a été mesuré en fonction de la température (figure 5.3). La variation de S en fonction de T est linéaire. Pour certaines compositions, étudiées dans un domaine de température trop restreint, la dépendance en température est moins précise. On peut observer toutefois que dS/dT est faible, de l'ordre de 10^{-3} $\mu V.K^{-2}$ pour ces alliages, sauf pour les compositions riches en zinc. La variation de S en fonction de la concentration à 450 °C est donnée au paragraphe 5.3.

C	Cd	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	Zn
300 °C		- 2,7	- 5,4	- 7,0	- 9,7	- 8,0					
310 °C		- 2,3	- 4,2	- 6,1	- 8,4	- 7,9					
350 °C	0,8	- 0,4	- 2,0	- 3,0	- 5,0	- 6,2	- 8,7	- 11	- 13	- 15	- 11,4 (420 °C)

Tableau 5.1 Coefficients de température $d\rho/dT$ des alliages liquides $Cd_{1-c}\ Zn_c$ d'après Itami et Shimoji (153) en n Ω . cm. $°C^{-1}$.

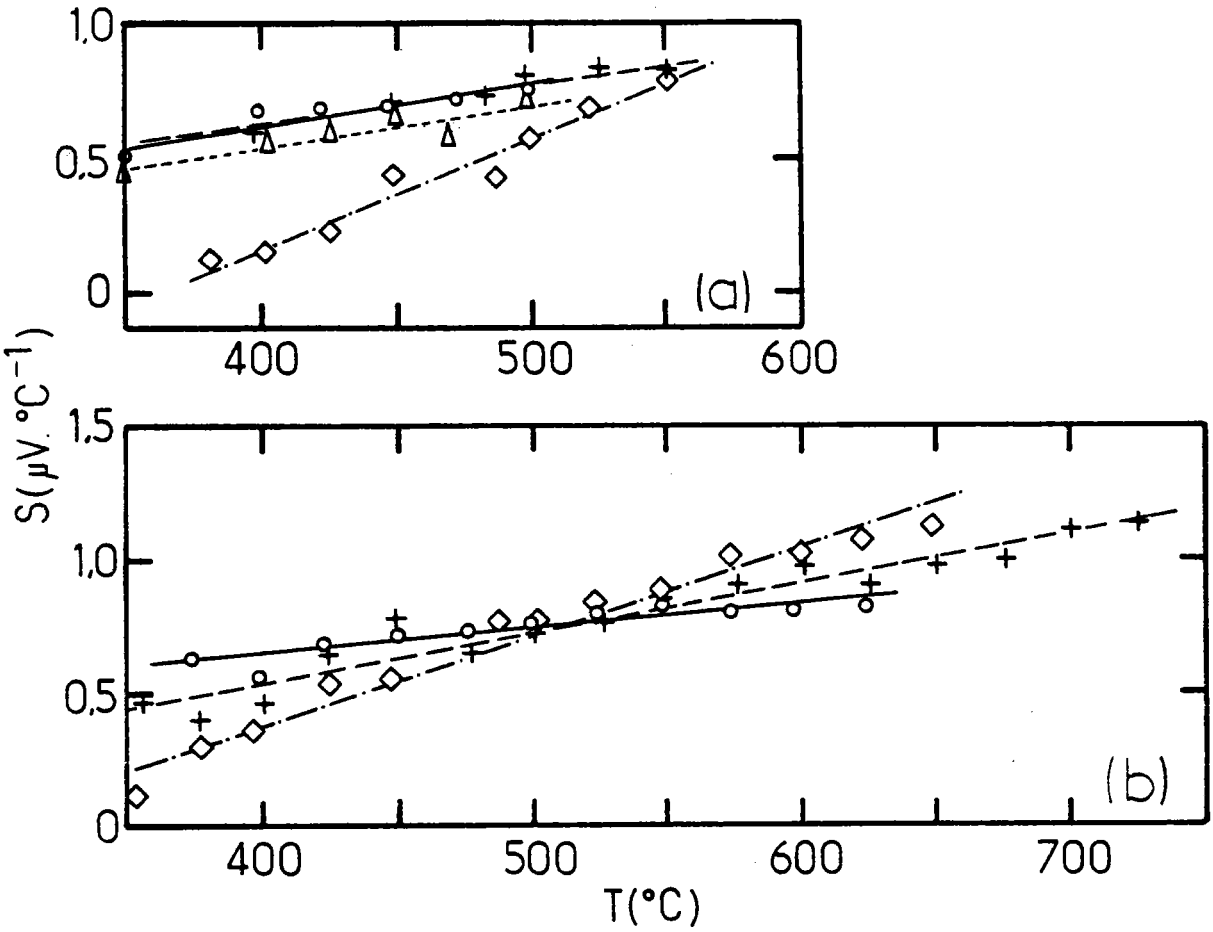


Figure 5.3 Pouvoir thermoélectrique des alliages Cd-Zn en fonction de la température.

(a) $Cd_{90}\ Zn_{10}$; $Cd_{80}\ Zn_{20}$; $Cd_{60}\ Zn_{40}$; $Cd_{15}\ Zn_{85}$

(b) $Cd_{70}\ Zn_{30}$; $Cd_{50}\ Zn_{50}$; $Cd_{30}\ Zn_{70}$

5.3. INTERPRETATION DES RESULTATS.

5.3.1. Modèle de "substitution" :

D'après les propriétés thermodynamiques décrites précédemment, le système cadmium-zinc peut être considéré comme un alliage quasi idéal. Dans le modèle de "substitution" de Faber et Ziman (20), le terme "substitution" a le sens restrictif d'un alliage idéal (les atomes de type 1 et 2

sont répartis au hasard) sans effet de taille. Les deux métaux en présence ayant même valence, la valeur de k_F est indépendante de la concentration tout comme le volume atomique moyen. De plus, les trois facteurs de structure partiels FZ sont identiques à $S_{NN}(q)$ ($a_{11} = a_{12} = a_{22} = \bar{a}(q)$; cf (2.85)).

Dans ces conditions, et si on ne tient pas compte de la dépendance en énergie, le pouvoir thermoélectrique (Cf. (2.73)) de l'alliage peut s'exprimer en fonction de la résistivité ρ_i et du pouvoir thermoélectrique S_i des composés purs et de la résistivité ρ de l'alliage. A l'aide des notations

$$\begin{aligned} \phi &= (3 - \chi)\,\rho \\ \phi_i &= (3 - \chi_i)\,\rho_i \qquad (i = 1 \text{ ou } 2) \end{aligned} \tag{5.4}$$

on obtient

$$\phi = C_1\,\phi_1 + C_2\,\phi_2 - C_1 C_2 \left[\phi_1^{1/2} - \phi_2^{1/2}\right]^2 \left(\frac{\bar{a}(2k_F) - 1}{\bar{a}(2k_F)}\right) \tag{5.5.a}$$

Ce résultat peut aussi être présenté sous la forme (154)

$$\phi = \tilde{\alpha}\,C_1^2 + \tilde{\beta}\,C_1 + \tilde{\gamma} \tag{5.5.b}$$

avec $\tilde{\alpha} = \left[\phi_1^{1/2} - \phi_2^{1/2}\right]^2 \dfrac{\bar{a}(2k_F) - 1}{\bar{a}(2k_F)}$

$$\tilde{\beta} = \left[\phi_1^{1/2} - \phi_2^{1/2}\right]^2 \frac{1}{\bar{a}(2k_F)} + 2\left[\phi_1^{1/2}\,\phi_2^{1/2} - \phi_2\right]$$

$$\tilde{\gamma} = \phi_2$$

Les hypothèses du modèle de "substitution" sont bien respectées pour le système Ag-Au étudié par Enderby et al. (154) (155) qui ont obtenu un excellent accord entre les valeurs calculées et expérimentales de S, à l'aide de la relation (5.5). Nous insérons ici la publication où nous avons calculé de la même manière le pouvoir thermoélectrique des alliages Cd-Zn (on remarquera que le paramètre thermoélectrique χ, y est noté par ξ).

Solid State Communications, Vol. 20, pp. 365–368, 1976. Pergamon Press. Printed in Great Britain

THERMOELECTRIC POWERS OF LIQUID CADMIUM ZINC ALLOYS

A. Bath and R. Kleim

Laboratoire de Physique des Milieux Condensés, Faculté des Sciences, Ile du Saulcy, 57000 Metz, France.

(*Received* 26 *May* 1976; *in revised form* 2 *July* 1976 *by P.G. de Gennes*)

The results of new measurements of the absolute thermoelectric power S of liquid cadmium zinc alloys are reported. These measurements extend up to about 730°C for most compositions. A linear dependence of S vs temperature is found. The dependence of S vs concentration, at 450°C, is discussed in the framework of Faber and Ziman's model.

1. INTRODUCTION

SOME experimental studies are now available on the physical properties of the binary alloy Cd–Zn in the liquid state. About those which are especially useful for later discussion, we may quote the density[1] and the electrical resistivity.[2] Nothing is known about the thermoelectric power, and in this letter we report some new results about this point, in the temperature range from the melting point up to 730°C, and over the full concentration range. The concentration dependence of the thermopower is compared with the predictions of the Faber and Ziman's model.[3]

2. MEASUREMENTS

The principle of the method for thermoelectric measurements is that described e.g. by Bradley.[4] A quartz cell was used in a horizontal arrangement, where the specimen is in contact at each end with two copper–alumel thermocouples, inserted inside two graphite plugs to prevent corrosion. One end of the sample is maintained at constant temperature T. The temperature of the other end is varied around T by means of an auxiliary heating coil. For at least two temperature differences, the Seebeck voltages are measured potentiometrically first using copper leads and then using alumel leads. In this way it is possible to eliminate the influence of constant parasitic voltages. The copper wire of the couples served as a counter electrode. The absolute thermoelectric power for copper was taken to be:[5]

$$S_{Cu} = 0.05 + (5.45 \times 10^{-3})T \ \mu V \cdot K^{-1}$$

where T is the absolute temperature.

A pressure of argon up to 4 bar could be applied over the liquid alloy.

The variations of the absolute thermoelectric power S as a function of temperature can be well represented by a linear law $S = aT + b$. The values of a and b, together with the corresponding 0.95 confidence intervals, are recorded in Table I for some selected compositions. The variation of the thermopower as a function of concentration, at 450°C, is shown in Fig. 1.

Table 1. Coefficients of the linear regression line $S = aT + b$, *for different compositions*

Composition	$10^3 \cdot a(\mu V \cdot K^{-2})$	$b(\mu V \cdot K^{-1})$
Cd	1.02 ± 0.39	−0.20 ± 0.25
Cd70–Zn30	0.95 ± 0.33	0.01 ± 0.26
Cd50–Zn50	1.86 ± 0.31	−0.70 ± 0.26
Cd30–Zn70	3.28 ± 0.44	−1.81 ± 0.34
Zn	4.49 ± 0.42	−3.06 ± 0.37

The error on the final result is rather difficult to estimate. At given temperature (450°C) the 0.95 confidence interval due to te dispersion of the experimental values is of the order of $0.15\ \mu V \cdot K^{-1}$. A further error may arise from the uncertainty in the absolute thermopower of the reference wire and is less than $0.15\ \mu V \cdot K^{-1}$.[5] The uncertainty in composition is estimated to be no more than 1%, and has only little effect on the results because the variations of the thermopower are small with changing concentration. The precision on the temperature T is better than 2 K.

For pure metals our results are in good agreement with those of Marwaha and Cusack[6] and Tougas.[7] For the alloys there are no previous results as far as we know.

3. DISCUSSION

The thermoelectric power of liquid alloys is given by

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F} \xi \qquad (1)$$

where k_B is the Boltzmann constant, e the electronic (negative) charge, and E_F the Fermi energy. The thermoelectric parameter ξ may be written as[8,9]

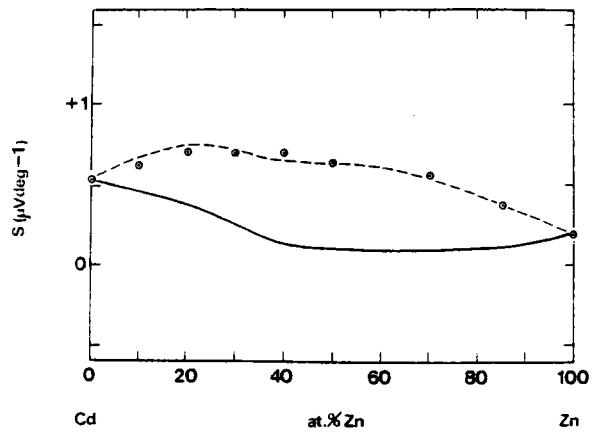


Fig. 1. The thermoelectric power of cadmium zinc alloys as a function of composition at 450°C. ⊙ Experimental points. Substitutional model: —— with energy indenpendent potentials: —— with I chosen as 35 μΩ.cm.

$$\xi = 3 - \frac{1}{\rho}\{c_1^2(3-\xi_{11})\rho_{11} + c_2^2(3-\xi_{22})\rho_{22} + c_1c_2\,2M[(u_1-u_2)^2 + 2u_1u_2a_{12}]_{K=2k_F} + c_1c_2I\} \quad (2)$$

with

$$I = \frac{M}{4k_F^4}[\alpha+\beta]$$

where

$$\alpha = k_F \int_0^{2k_F} (u_1-u_2)\left(\frac{\partial u_1}{\partial k} - \frac{\partial u_2}{\partial k}\right)K^3\,dK$$

$$\beta = k_F \int_0^{2k_F} \left(u_1\frac{\partial u_2}{\partial k} + u_2\frac{\partial u_1}{\partial k}\right)a_{12}K^3\,dK$$

M, ρ_{ii}, ξ_{ii} are respectively given by

$$M = \frac{3\pi}{\hbar e^2 v_F^2}\cdot\Omega$$

$$\rho_{ii} = \frac{M}{(2k_F)^4}\int_0^{2k_F} 4u_i^2a_{ii}K^3\,dK$$

$$\xi_{ii} = \left(-\frac{k}{2\rho_{ii}}\frac{\partial\rho_{ii}}{\partial k}\right)_{k_F}.$$

k is the incident wave vector and K the scattering vector. In the above expressions the pseudopotentials u_i and their derivatives are evaluated for $k = k_F$, the Fermi wave vector. Ω is the mean atomic volume, v_F is the Fermi velocity and a_{11}, a_{22}, a_{12} are the partial interference functions. The atomic concentrations of cadmium and zinc are respectively c_1 and c_2.

If the substitutionnal model of Faber and Ziman[3] is valid ($a_{11} = a_{22} = a_{12}$), and if k_F is constant, the terms ρ_{ii} and ξ_{ii} become the resistivity and the thermoelectric parameter of component i. If furthermore the energy dependence of the pseudopotentials is neglected, formula (2) reduces to the more tractable expression as given by Howe and Enderby.[9]

We have reported in Fig. 1, the thermoelectric power S obtained in this manner (full line) by means of our experimental values S_1 and S_2 and of the experimental values of the resistivities, taken from reference 2. The densities measurements of reference 1 were used to determine k_F, and a mean value $k_F = 1.44$ Å^{-1} was adopted for the numerical calculation together with $a(2k_F) = 1.8$. The deviations observed between the calculated curve and the experimental results do not exceed 0.6 μV·K^{-1} These relatively small differences may be attributed to the energy dependent term I in (2) and if we choose $I = 35$ μΩ.cm, the calculated values (dashed line) are in excellent agreement with experiment in particular, correct concavity is obtained.

On the other hand one can also explain the deviations observed by the fact that we do not consider the true interference functions. The substitutional model is a rather crude approximation in this case: the $2k_F$ values for cadmium (2.71 Å^{-1}) and zinc (3.06 Å^{-1}) and their interference functions[10–12] are different. The partial interference functions are not known, but we may go a step further if we assume that they are independent of the concentration and that a_{11} and a_{22} are identical with the interference functions a_1 and a_2 of the pure metals. If we neglect as previously the energy dependence of the pseudopotentials, formula (2) may then be written as

$$\xi = 3 - \frac{2M}{\rho}[c_1^2u_1^2a_{11} + c_2^2u_2^2a_{22} + c_1c_2(u_1-u_2)^2 + 2c_1c_2u_1u_2a_{12}]_{K=2k_F}. \quad (3)$$

The values of $a_1(2k_F)$ and $a_2(2k_F)$ were taken from references 10 and 11. To evaluate u_1 and u_2 at $2k_F$ we use the volume dependent model potential of Ashcroft and Langreth[13]

$$u_i(x) = -\frac{2E_F\lambda^2}{3}\frac{\cos S_ix}{x^2+\lambda^2f(x)}\frac{Z_i}{Z} \quad (i = 1, \text{or } 2) \quad (4)$$

where

$$x = \frac{K}{2k_F};$$

$$\lambda^2 = \frac{1}{\pi a_0 k_F};\ a_0 \text{ is the Bohr radius}$$

$$S_i = 2k_FR_{c_i};\quad R_{c_i} \text{ is the adjustable empty-core radius}$$

$$Z = c_1Z_1 + c_2Z_2$$

and

$f(x)$ is the Lindhard screening function

given by

$$f(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln\left|\frac{1+x}{1-x}\right|.$$

The core parameters R_{c_1} and R_{c_2} are obtained from the experimental values ξ_i, $\rho_i{}^2$ and $a_i(2k_F)$,[10,11] for pure metals, by using

$$\xi_i = 3 - \frac{2M}{\rho_i} [u_i^2 a_i]_{K=2k_F} \qquad (5)$$

which has given $R_{c_1} = 0.705$ Å for cadmium and $R_{c_2} = 0.653$ Å for zinc. The calculation of ξ is straightforward if a_{12} is known, which is not the case. But conversely, it is possible to determine the values of a_{12}, for each concentration, in order to deduce the correct experimental values of ξ. In this way we may see that a_{12} should vary monotonically from about 1.5 to 3.6, corresponding respectively to $K = 2.97$ Å^{-1} (zinc rich side $c_1 = 0.2$) and $K = 2.77$ Å^{-1} (cadmium rich side $c_1 = 0.8$). A plausible right order of magnitude is obtained and it is evident from this calculation that the value of ξ is very sensitive to the value of a_{12}. Consequently the use of the true interference functions is needed to test validly the Faber–Ziman theory.

Nevertheless it may be useful to discuss more carefully substitutional model in order to obtain some indications about the energy dependence of the pseudopotentials. For a number of binary alloys, the Faber–Ziman model is in relatively good agreement with experiment, the most representative of these being Au–Ag.[8,9] On the other hand there are systems like Cd–Mg[8] or Li–Mg,[14] where there is significant disagreement between theory and experiment and which may then be attributed to the neglect of energy dependence. For cadmium and zinc it has been stated that the energy dependence cannot be neglected[15–17] and this arises from the proximity of the d-band to the Fermi level. That the *d*-band lies near, or at the bottom of the conduction band is supported by band calculations[18] and experimental work such as photoelectron spectroscopy.[19] Following the lines of Enderby *et al.*,[8] we may go a step further. The small value of I, calculated previously, suggests some similarities between the pseudopotentials for cadmium and zinc, as well as for energy dependence. This is not the case for the system Cd–Mg, for which Enderby *et al.*[8] found a value for I as high as 300 $\mu\Omega$.cm.

REFERENCES

1. PTAK W. & KUCHARSKI M., *Arch. Hutn.* **19**, 71 (1974).
2. ITAMI T. & SHIMOJI M., *Phil. Mag.* **25**, 1361 (1972).
3. FABER T.E. & ZIMAN J.M., *Phil. Mag.* **11**, 153 (1965).
4. BRADLEY C.C., *Phil. Mag.* 7, 1337 (1962).
5. CUSACK N.E., *Rep. Prog. Phys.* **26**, 361 (1963).
6. MARWAHA A.S. & CUSACK N.E., *Phys. Lett.* **22**, 556 (1966).
7. TOUGAS R., *Phys. Chem. Liquids* 2, 13 (1970).
8. ENDERBY J.E., VAN ZYTVELD J.B., HOWE R.A. & MIAN A.J., *Phys. Lett.* **28A**, 144 (1968).
9. HOWE R.A. & ENDERBY J.E., *Phil. Mag.* **16**, 467 (1967).
10. NORTH D.M. & WAGNER C.N.J., *Phys. Lett.* **30A**, 440 (1969).
11. CAGLIOTI G., CORCHIA M. & RIZZI G., *Nuovo Cimento* **49B**, 222 (1967).
12. DASANNACHARYA B.A., NAVARRO Q.O., IBARRA H., CHATRAPHORN S. & LEE G.B., *Phys. Rev.* **173**, 241 (1968).
13. ASHCROFT N.W. & LANGRETH D.C., *Phys. Rev.* **159**, 500 (1967).
14. VAN ZYTVELD J.B., *J. Phys. F: Metal Phys.* 5, 506 (1975).
15. EVANS R., *J. Phys. C: Metal Phys. Suppl.* 2, S137 (1970).
16. APPAPILLAI M. & WILLIAMS A.R., *J. Phys. F: Metal Phys.* 3, 759 (1973).
17. GREENFIELD A.J. & WISER N., *J. Phys. F: Metal Phys.* 5, 1289 (1975).
18. JURAS G.E., SEGALL B. & SOMMERS C.B., *Solid State Commun.* **10**, 427 (1972).
19. POOLE R.T., LECKEY R.C.G., JENKIN J.G. & LIESEGANG J., *Phys. Rev.* **B8**, 1401 (1973).

5.3.2. Résultats avec les modèles de potentiel d'Ashcroft et de Shaw-Hallers :

Dans les résultats précédents, l'effet de taille a été plus ou moins négligé. Or les diamètres de Goldschmidt métalliques du zinc et du cadmium sont respectivement de 2,74 Å et de 3,04 Å montrant qu'on n'a pas vraiment un alliage du substitution. Nous présentons les calculs de ρ et S où l'effet de taille est inclus à l'aide des facteurs de structure de sphères dures (§ 2.4.2).

La résistivité est calculée d'après les relations (2.69) ou (2.82). Le modèle de potentiel d'Ashcroft du composé i (i = 1 ou 2) dans l'alliage est donné par (Cf. § 2.3.2) :

$$u_i(x) = -\frac{2 E_F}{3} \frac{\lambda^2 \cos (S_{Ci}\, x)}{x^2 \tilde{\varepsilon}(x)} \frac{Z_i}{Z} \qquad (5.6)$$

où la fonction diélectrique $\tilde{\varepsilon}(x)$ est suivant le cas celle de Hartree ($\varepsilon_{H.}$, Cf. (2.98)), de Vashishta et Singwi ($\varepsilon_{V.S.}$) ou de Toigo et Woodruff ($\varepsilon_{T.W.}$). Les diamètres de coeur R_i sont gardés constants en fonction de la concentration. Pour le pouvoir thermoélectrique, on tient compte de la dépendance en énergie par l'intermédiaire des paramètres Γ_i

$$\Gamma_i = -\left(\frac{\partial \ln R_i(E)}{\partial \ln E}\right)_{E_F} \qquad (5.7)$$

Nous supposons que cette dépendance est peu affectée par la concentration électronique, c'est-à-dire que les valeurs de $(\partial R_i(E)/\partial E)_{E_{Fi}}$, obtenues par ajustement aux pouvoirs thermoélectriques des corps purs, sont maintenues constantes dans les alliages. Le paramètre thermoélectrique se calcule à partir des expressions (2.70) (2.71) et(2.72) et dans le cas particulier du potentiel d'Ashcroft on a

$$q_{ii} = \frac{\left[u_i^2\ a_{ii}\right] q = 2k_F}{\langle\langle u_i^2\ a_{ii} \rangle\rangle} \qquad (5.8.a)$$

$$r_{ii} = 4\ \Gamma_i \frac{\langle\langle u_i^2\ (S_{ci}x)\ \mathrm{tg}\ (S_{ci}x)\ a_{ii} \rangle\rangle}{\langle\langle u_i^2\ a_{ii} \rangle\rangle} \qquad (5.8.b)$$

$$\alpha = 2\int_0^{2k_F} (\Delta u)[\ \Gamma_1 u_1(R_1 q)\ \mathrm{tg}(R_1 q) - \Gamma_2 u_2 (R_2 q)\ \mathrm{tg}(R_2 q)]\ q^3\ dq$$

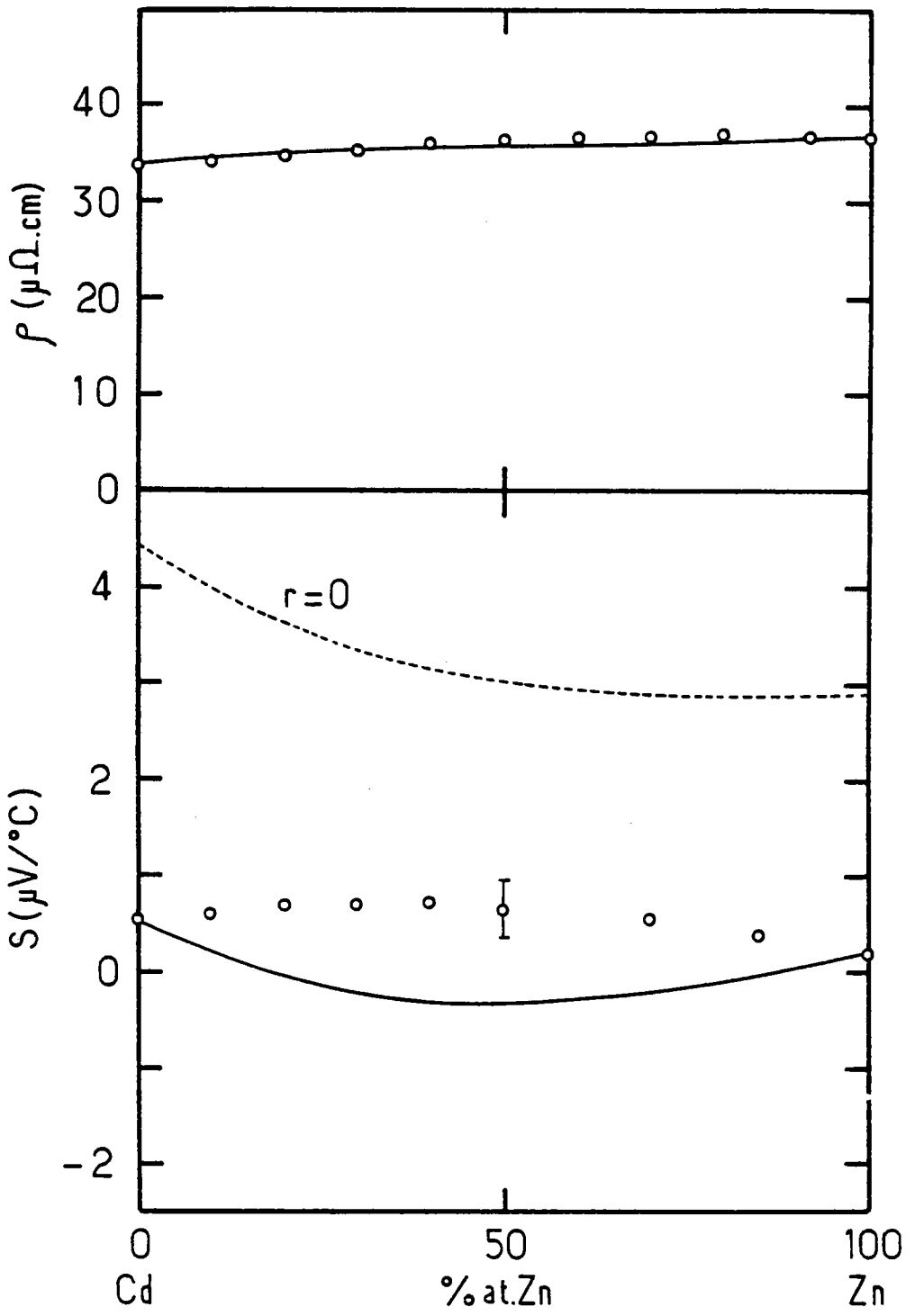


Figure 5.4 Résistivité et pouvoir thermoélectrique du système Cd-Zn en fonction de la concentration à 450 °C.

o Valeurs expérimentales : ρ (153) et S (ce travail)

——— calcul avec le modèle de potentiel d'Ashcroft et $\varepsilon_{T.W.}$

- - - - - calcul de S avec r = 0.

$$\beta = 2 \int_0^{2k_F} [\ \Gamma_1(R_1 q)\ \mathrm{tg}(R_1 q) + \Gamma_2(R_2 q)\ \mathrm{tg}(R_2 q)\ ]\ u_1 u_2\ a_{12}\ q^3\ dq$$

Les paramètres R_i et $(\partial R_i / \partial E)_{E_{Fi}}$ sont obtenus par ajustement aux données expérimentales de résistivité et de pouvoir thermoélectrique des corps purs. Les valeurs de R_i et Γ_i déterminées avec les trois fonctions diélectriques sont résumées dans le tableau 5.2. Pour les paramètres du modèle des sphères dures, nous adoptons les coefficients de remplissage $\gamma = 0{,}45$ pour le zinc à 420 °C et le cadmium à 350 °C (153) (156). On en déduit, à l'aide des masses volumiques (152) les diamètres de sphères dures (supposés indépendants de T), et les coefficients de remplissage correspondants à 450 °C. Dans la figure 5.4, les résultats théoriques sont comparés aux valeurs expérimentales. La variation de ρ en fonction de la concentration est bien reproduite. Le pouvoir thermoélectrique calculé n'est pas loin des valeurs expérimentales, toutefois les résultats sont un peu moins bons que ceux obtenus dans l'approximation du modèle de "substitution" où S calculé reste positif. Le terme r n'est pas négligeable comme le montre la comparaison avec la courbe pour laquelle $r = 0$ ($\Gamma_i = 0$).

450 °C	Cd		Zn	
γ_i	0,443		0,448	
σ_i (Å)	2,72		2,42	
	R_i (Å)	Γ_i	R_i (Å)	Γ_i
$\varepsilon_{H.}$	0,750	0,183	0,694	0,163
$\varepsilon_{V.S.}$	0,726	0,167	0,673	0,151
$\varepsilon_{T.W.}$	0,721	0,157	0,668	0,142

Tableau 5.2 Paramètres du modèle des sphères dures et du modèle de potentiel d'Ashcroft.

Les résultats de ρ et S avec le potentiel de Shaw-Hallers (Cf. § 2.3.3) ont été reportés sur la figure 5.5. Le modèle de potentiel

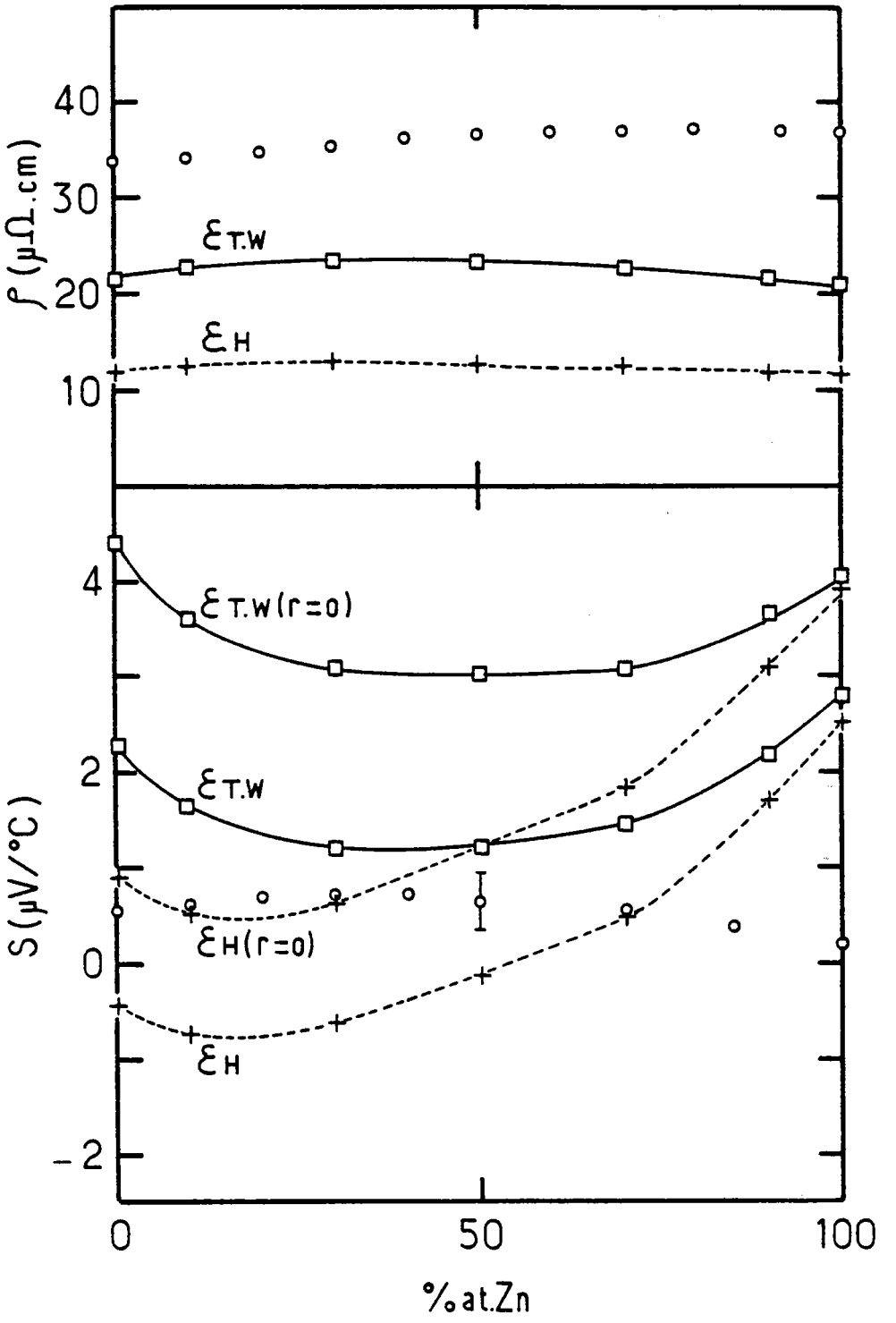


Figure 5.5 Résistivité et pouvoir thermoélectrique du système Cd-Zn en fonction de C à 450 °C.

Calculs avec le modèle de potentiel de Shaw-Hallers.

——□—— avec $\varepsilon_{T.W.}$

- - - - -+- - - - - avec $\varepsilon_{H.}$

o Valeurs expérimentales.

a été utilisé dans sa forme non optimisée, c'est-à-dire avec R_l constant pour tout l ($R_l \equiv R_M$). Les paramètres qui interviennent dans ce calcul sont rassemblés dans le tableau 4.4. Les facteurs de structure partiels sont les mêmes que ceux décrits ci-dessus. La variation de la résistivité en fonction de la concentration est correcte mais les valeurs sont inférieures aux données expérimentales. L'introduction des effets d'échange et de corrélation améliore considérablement les résultats. La résistivité $\rho_{V.S.}$, calculée avec la fonction diélectrique de Vashishta et Singwi, est proche de $\rho_{T.W.}$ et n'a pas été tracée sur la figure (par exemple à C = 0,5 on a $\rho_{V.S.} = 20,6\ \mu\Omega$. cm alors que $\rho_{T.W.} = 23,3\ \mu\Omega$. cm). Pour le pouvoir thermoélectrique on constate aussi un écart faible entre $S_{V.S.}$ et $S_{T.W.}$ sur tout le diagramme de phase (à C = 0,5 on a $S_{V.S.} = 1,2 \mu V.K^{-1}$ et $S_{T.W.} = 1,24\ \mu V.K^{-1}$). Compte tenu de la difficulté du calcul du pouvoir thermoélectrique, l'accord entre théorie et expérience est relativement satisfaisant avec les fonctions diélectriques éprouvées $\varepsilon_{T.W.}$ et $\varepsilon_{V.S.}$ Le calcul effectué avec r = 0 montre que la contribution de ce terme ne peut pas être négligée, et sa présence améliore les résultats. Avec la fonction diélectrique $\varepsilon_{H.}$, la variation de S en fonction de la concentration est moins bien reproduite.

Ces valeurs résultent à l'origine d'un ajustement sur les propriétés atomiques et non sur des propriétés macroscopiques (ρ_i et S_i) ; elles sont donc d'un point de vue fondamental plus significatives. En particulier les écarts observés pour le zinc et le cadmium peuvent être attribués aux difficultés de l'extrapolation linéaire pour les états l = 2, en raison de l'existence de la bande 3d au voisinage du bas de la bande de conduction.

5.4. STRUCTURE ET PROPRIETES ELECTRIQUES.

Dans cette partie nous présentons les mesures de diffraction des rayons X entreprises pour avoir une meilleure connaissance de la structure et ainsi améliorer le calcul de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique (157).

Les facteurs de structure des métaux purs ne sont pas identiques contrairement à ce qu'implique l'hypothèse de l'alliage de "substitution" (§ 5.3.1). Nous cherchons donc à vérifier si l'approche du modèle de "substitution" est acceptable, ne serait-ce que sur une partie du diagramme de

phase. Le modèle théorique des sphères dures (§ 5.3.2) a aussi ses limitations puisqu'il ne permet pas de rendre compte de la dissymétrie du premier pic de la fonction d'interférence du zinc et du cadmium liquides. De légères différences dans les facteurs de structures S(q) se traduisent souvent par de faibles changements de la résistivité, mais le pouvoir thermoélectrique peut y être plus sensible car il dépend aussi de S ($2\ k_F$). Ceci est particulièrement valable pour les métaux divalents car $2\ k_F$ est situé juste après le premier maximum, et un petit décalage de S(q) conduit à des variations appréciables de sa valeur à $q = 2\ k_F$.

L'étude structurale par la diffraction neutronique est inadéquate, du fait de la forte section efficace de capture du cadmium.

5.4.1. Etude expérimentale par diffraction de rayons X :

Nous voulons déterminer par la méthode dite des concentrations, les facteurs de structure partiels, à partir des mesures des fonctions d'interférence globales correspondant à trois compositions différentes. Dans cette méthode, on utilise un seul rayonnement et on admet que les trois facteurs de structure partiels sont indépendants de la concentration. La procédure n'est applicable que si le système n'est pas le siège de modifications structurales importantes, en fonction de la concentration, et si l'effet de taille est faible. Sur la base des propriétés thermodynamiques et électroniques, la condition ci-dessus est vraisemblablement satisfaite et on peut espérer que les trois facteurs de structure partiels dépendent peu de la concentration, au moins dans un domaine limité en composition. La méthode a été critiquée, et ses limitations discutées par Korsunsky et Naberukhin (179). Toutefois, elle a donné des résultats satisfaisants pour des alliages binaires homovalents tels que K-Cs (180), proche du mélange idéal et où l'effet de taille est comparable à celui du système Cd-Zn.

Des expériences de diffraction de rayons X ont été effectuées sur trois échantillons liquides de composition $Cd_{90}\ Zn_{10}$, $Cd_{75}\ Zn_{25}$ et $Cd_{60}\ Zn_{40}$, à 330 °C et à 415 °C (Andonov (158)). Les facteurs de structure globaux, représentés sur la figure 5.6, changent peu avec la température. Les variations en fonction de la concentration sont plus importantes mais la position du premier pic est peu modifiée ; on remarquera toutefois que pour l'alliage $Cd_{75}\ Zn_{25}$, proche de la composition eutectique, les oscillations de la fonction d'interférence globale sont un peu plus marquées.

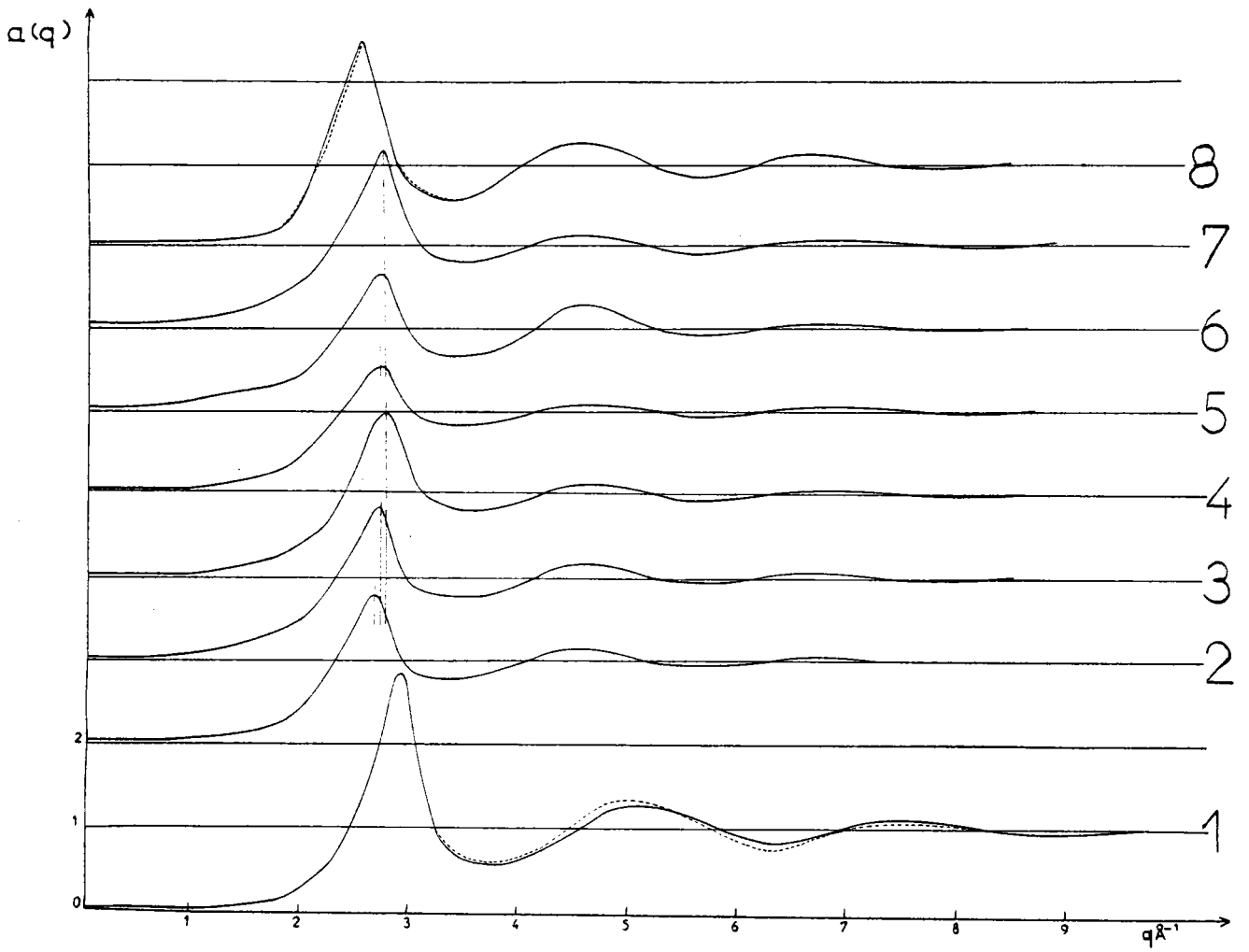


Figure 5.6 Fonctions globales (Andonov (158) rayons X)

1) Zinc liquide 460 °C ——— Knoll (116) neutrons.
" " 550 °C ------- Andonov (158) rayons X.
2) Cd_{60} Zn_{40} à 330 °C
3) Cd_{75} Zn_{25} à 330 °C
4) Cd_{90} Zn_{10} à 330 °C
5) Cd_{60} Zn_{40} à 415 °C
6) Cd_{75} Zn_{25} à 415 °C
7) Cd_{90} Zn_{10} à 415 °C
8) Cadmium liquide 350 °C ——— } Wagner (115)
450 °C ----- } rayons X

Cet alliage présenterait donc une structure mieux définie.

Les fonctions partielles $a_{ij}(q)$ ont été extraites à partir des 3 facteurs de structure totaux FZ (55) a(q), a'(q) et a"(q), à l'aide du système d'équations

$$\begin{pmatrix} a(q) - 1 \\ a'(q) - 1 \\ a''(q) - 1 \end{pmatrix} = (\Delta) \begin{pmatrix} a_{11}(q) - 1 \\ a_{22}(q) - 1 \\ a_{12}(q) - 1 \end{pmatrix} \qquad (5.9)$$

où la matrice (Δ) prend la forme suivante :

$$(\Delta) = \begin{pmatrix} \dfrac{C_1^2 \; f_1^2}{(\bar{f})^2} & \dfrac{C_2^2 \; f_2^2}{(\bar{f})^2} & \dfrac{2 \; C_1 \; C_2 \; f_1 \; f_2}{(\bar{f})^2} \\ \dfrac{C_1'^2 \; f_1^2}{(\overline{f'})^2} & \dfrac{C_2'^2 \; f_2^2}{(\overline{f'})^2} & \dfrac{2 \; C_1' \; C_2' \; f_1 \; f_2}{(\overline{f'})^2} \\ \dfrac{C_1''^2 \; f_1^2}{(\overline{f''})^2} & \dfrac{C_2''^2 \; f_2^2}{(\overline{f''})^2} & \dfrac{2 \; C_1'' \; C_2'' \; f_1 \; f_2}{(\overline{f''})^2} \end{pmatrix}$$

Dans cette expression $f_1(q)$ et $f_2(q)$ sont les longueurs de diffusion et la notation $\overline{f'}$ signifie :

$$\overline{f'} = C_1' \; f_1 + C_2' \; f_2$$

Malgré la bonne précision (de l'ordre de 1 %) sur la détermination des fonctions d'interférence totales (158), il est difficile d'obtenir les facteurs de structure partiels car la valeur du déterminant est faible ($|\Delta|$ varie avec q, et pour q = 0 on a $|\Delta| \simeq 0{,}006$) et l'incertitude sera importante. Les facteurs de structure partiels a_{Cd-Cd}, a_{Cd-Zn} et a_{Zn-Zn} sont représentés sur la figure 5.7 avec, à titre d'exemple, les barres d'erreur pour a_{Cd-Zn}.

Les facteurs de structure du cadmium et du zinc purs, reportés aussi sur la figure 5.7, sont sensiblement différents des facteurs de structure partiels expérimentaux a_{Cd-Cd} et a_{Zn-Zn}. Compte tenu de la précision des résultats, il n'est pas possible de confirmer si le modèle

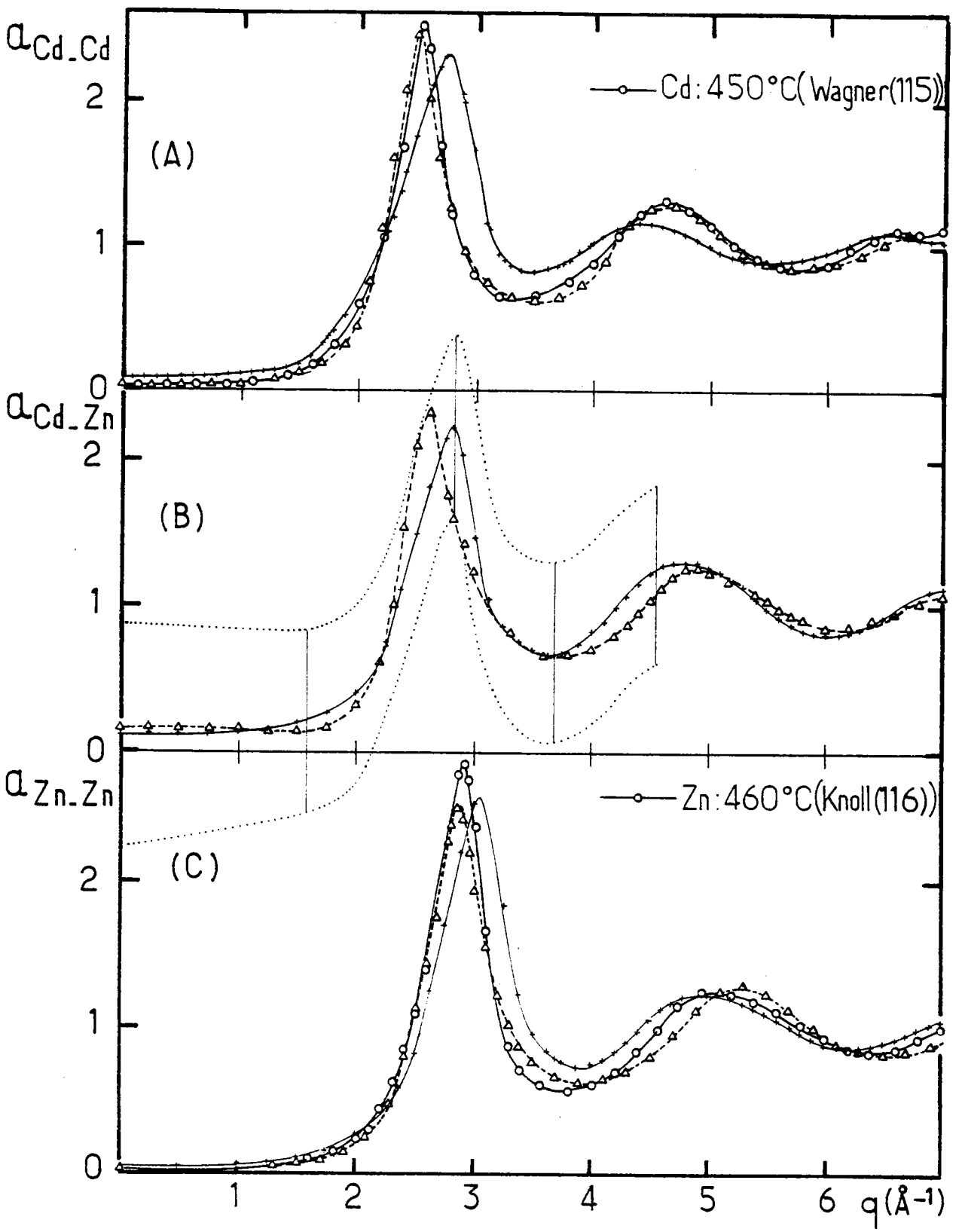


Figure 5.7 —— + —— Facteurs de structure partiels expérimentaux à 415 °C.

(A) ---Δ---- Cd : sphères dures (σ = 2,72 Å)

(B) ---Δ---- a_{Cd-Zn} : sphères dures ; calcul fait pour l'alliage Cd_{75} Zn_{25}

(C) ---Δ---- Zn : sphères dures (σ = 2,42 Å).

de "substitution" est valable pour l'alliage Cd - Zn. Il semblerait plutôt que l'hypothèse de l'invariance des facteurs de structure partiels avec la concentration ne soit pas très bien respectée. L'examen des fonctions globales conduit aussi à une telle conclusion, car l'alliage Cd_{75} Zn_{25} présente des oscillations plus importantes que les deux autres, alors qu'une variation monotone en fonction de la concentration est attendue.

5.4.2. Mesures du pouvoir thermoélectrique au voisinage de la composition eutectique :

Il est intéressant de voir si l'effet structural observé pour la composition proche de l'eutectique se retrouve au niveau des propriétés électroniques ; en particulier le pouvoir thermoélectrique devrait être sensible aux valeurs des facteurs de structure partiels à $q = 2\ k_F$.

Des mesures de pouvoir thermoélectrique ont été reprises pour cet alliage particulier et pour deux concentrations voisines, depuis des températures proches du liquidus jusqu'à 420 °C. Nous avons utilisé des couples cuivre/alumel comme pour les expériences décrites au paragraphe 5.2. L'erreur absolue sur le résultat final ne devrait pas excéder 0,3 $\mu\ V.K^{-1}$. Lors de l'étude de la composition eutectique, pour vérifier la reproductibilité des mesures, nous avons remplacé les couples cuivre/alumel en cours de manipulation.

Les résultats sont reportés sur la figure 5.8 et ne mettent en évidence aucun phénomène particulier : S varie linéairement en fonction de la température et dS/dT, qui est faible, ne présente pas de changement significatif en fonction de la concentration. Par ailleurs, les valeurs de S mesurées pour les trois compositions se situent bien sur la courbe expérimentale obtenue précédemment (Cf. figure 5.9).

L'examen des résultats de résistivité d'Itami et Shimoji (153) conduit aux mêmes constatations. ρ varie peu en fonction de la concentration (Cf. figure 5.4). Autour de la composition eutectique on observe des coefficients de température de l'ordre de - 0,01 $\mu\Omega$.cm/°C, mais le zinc pur à 420 °C a des valeurs de $d\rho/dT$ comparables (Cf. tableau 5.1). Ces coefficients $d\rho/dT$ négatifs ne traduisent pas d'effets structuraux particuliers et s'expliquent bien dans le cadre de la théorie de Faber-Ziman : pour le système Cd - Zn la valence moyenne est égale à 2 et les conditions sont similaires à celles du zinc quant à la position de q_N (position du

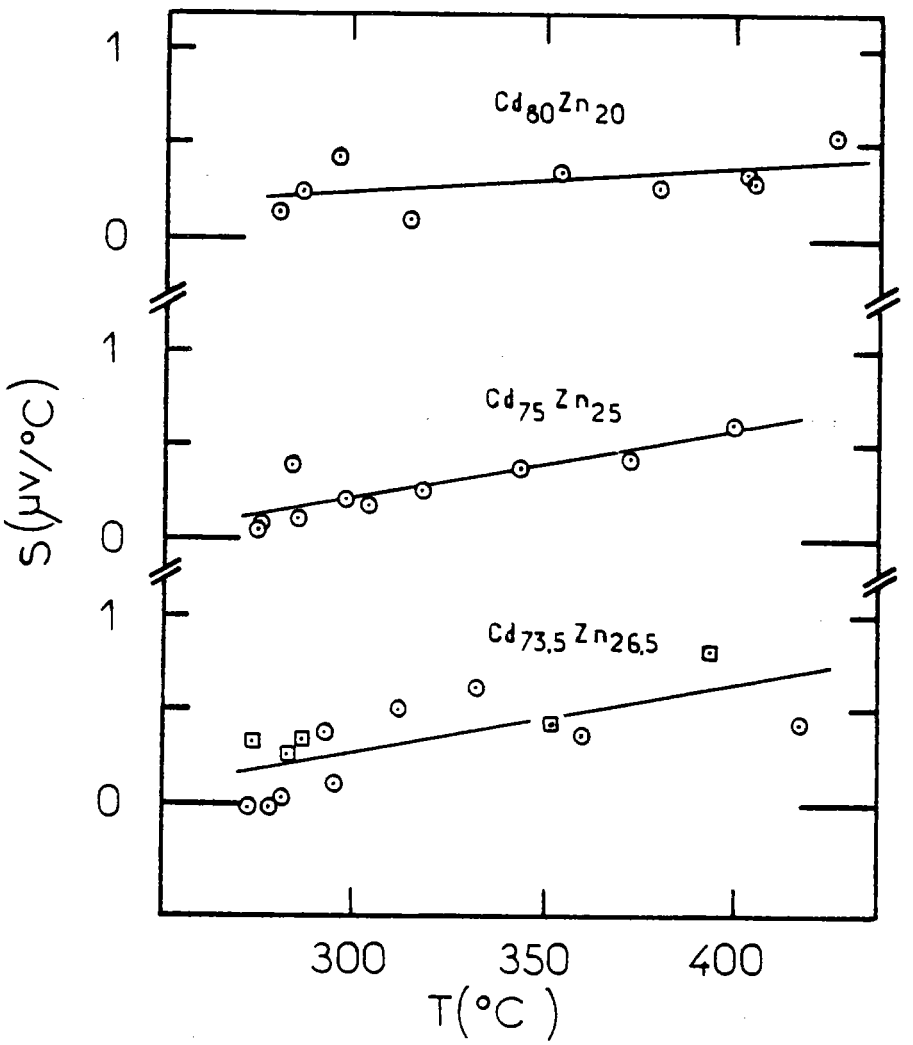


Figure 5.8 Pouvoir thermoélectrique en fonction de la température au voisinage de la concentration eutectique.

premier pic de $S_{NN}(q)$ et de $q = 2\ k_F$. Avec cet alliage, on reste proche des conditions du critère de F Z B G déjà présenté au paragraphe 2.2.5.

5.4.3. Calculs de ρ et S avec les facteurs de structure expérimentaux :

Les calculs sont effectués soit avec les facteurs de structure partiels déduits des mesures de diffraction soit à l'aide du modèle théorique des sphères dures. Pour le facteur de forme nous utilisons toujours le

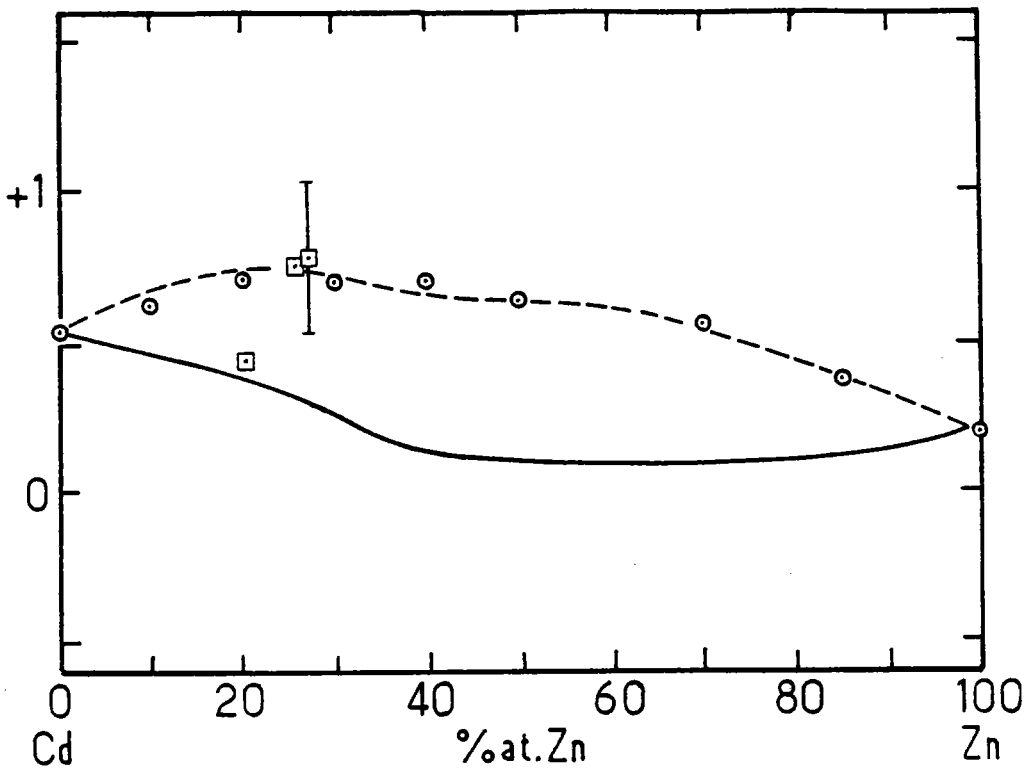


Figure 5.9 Pouvoir thermoélectrique : comparaison des nouvelles mesures (⊡) avec celles de Bath et Kleim (25).

——— – – – – Modèle de substitution (cf. page 122)

modèle de potentiel d'Ashcroft.

Comme au paragraphe 5.3.2, on ajuste les paramètres R_i et Γ_i du potentiel d'Ashcroft sur les valeurs de ρ et S des métaux purs, mais en prenant les facteurs de structure expérimentaux (Knoll (116), Andonov (138), Waseda (55)). Les valeurs de R_i et Γ_i sont reportées dans le tableau 5.3. Elles diffèrent légèrement de celles du tableau 5.2, qui ont été obtenues à l'aide du modèle des sphères dures. La résistivité et le pouvoir thermoélectrique sont ensuite calculés avec les trois facteurs de structure partiels des sphères dures (avec les diamètres σ_i du tableau 5.2), puis nous remplaçons à tour de rôle un facteur de structure théorique par un facteur de structure expérimental. Enfin le calcul est effectué avec les trois facteurs de structure partiels expérimentaux.

Les résultats groupés dans le tableau 5.4 montrent l'influence de chaque facteur de structure partiel. La résistivité calculée à l'aide de a_{Cd-Cd}, a_{Cd-Zn} et a_{Zn-Zn} expérimentaux, est proche des résistivités mesurées (figure 5.10) et décrit assez bien l'allure en fonction de la concentration.

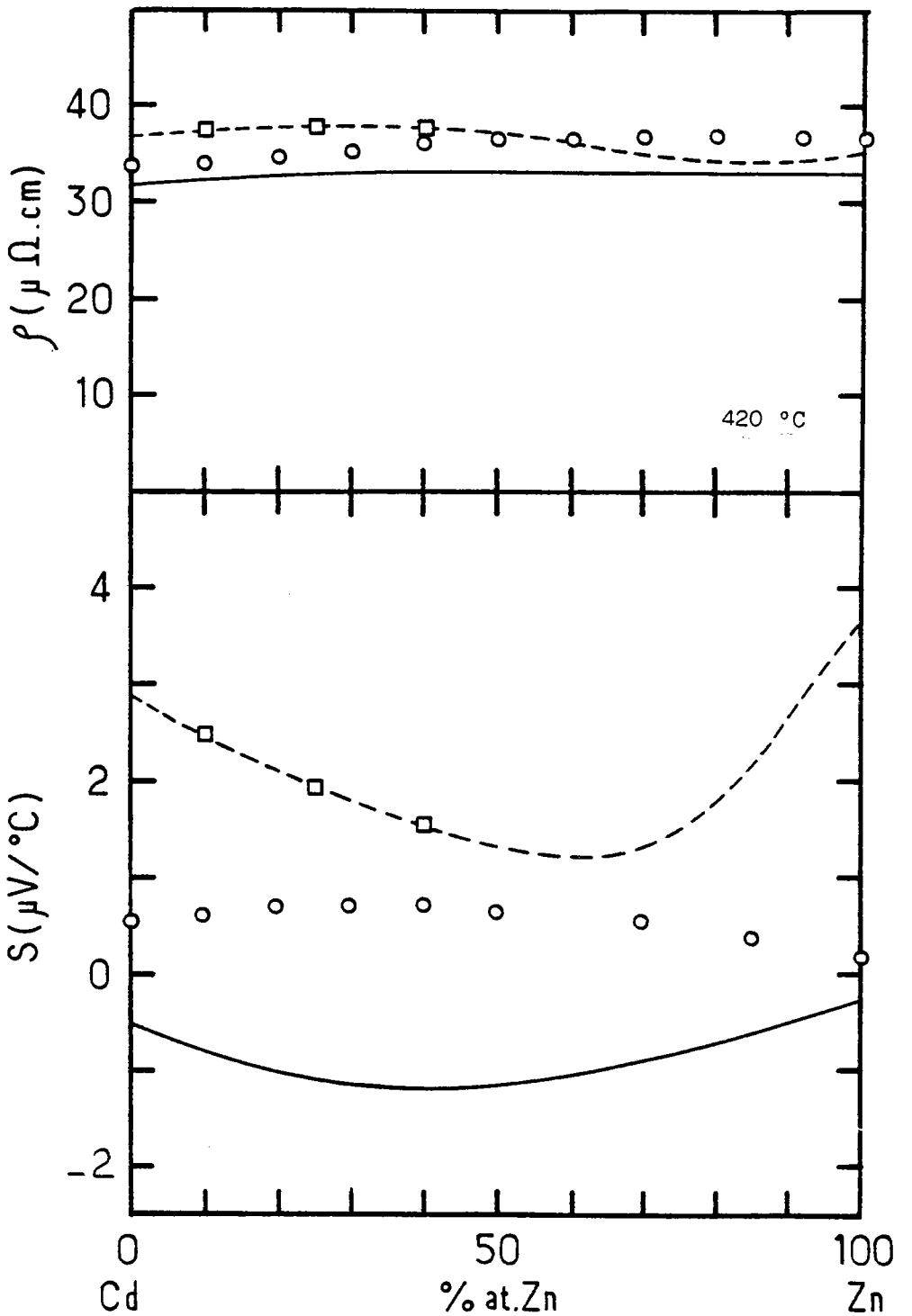


Figure 5.10 Calculs de ρ et S (modèle de potentiel d'Ashcroft et $\varepsilon_{T.W.}$)

– – –□– – – facteurs de structure partiels expérimentaux

———————— facteurs de structure du modèle des sphères dures

○ valeurs expérimentales.

420 °C	Cd		Zn	
	R_i (Å)	Γ_i	R_i (Å)	Γ_i
$\varepsilon_{H.}$	0,744	0,227	0,685	0,195
$\varepsilon_{V.S.}$	0,721	0,211	0,665	0,178
$\varepsilon_{T.W.}$	0,715	0,199	0,660	0,167

Tableau 5.3 Paramètres du modèle de potentiel d'Ashcroft, obtenus avec les facteurs de structure expérimentaux (Zn : Knoll (116), Andonov (138) ; Cd : Waseda (55)).

F.S.P.			Cd_{90} Zn_{10}		Cd_{75} Zn_{25}		Cd_{60} Zn_{40}	
a_{Cd-Cd}	a_{Cd-Zn}	a_{Zn-Zn}	ρ	S	ρ	S	ρ	S
s.d.	s.d.	s.d.	32,30	- 0,81	32,88	- 1,09	33,16	- 1,18
exp.	s.d.	s.d.	38,00	2,04	38,59	0,97	37,87	0,13
s.d.	exp.	s.d.	31,98	- 0,41	33,30	- 0,21	35,08	- 0,09
s.d.	s.d.	exp.	32,10	- 0,77	31,82	- 0,89	31,01	- 0,68
exp.	exp.	exp.	37,47	2,45	37,94	1,93	37,65	1,56

Tableau 5.4 Résistivité (en $\mu\Omega$.cm) et pouvoir thermoélectrique (en $\mu V.K^{-1}$) calculés avec la fonction diélectrique $\varepsilon_{T.W.}$ et les facteurs de structure sphères dures (s.d.) et expérimentaux (exp.).

La variation de S avec la concentration est moins bien reproduite néanmoins les valeurs calculées ont le bon signe. Sur la figure 5.10 nous avons aussi reporté les résultats obtenus avec les trois facteurs de structure partiels du modèle des sphères dures. Les écarts observés par rapport aux résultats de la figure 5.4, proviennent du choix différent de R_i et Γ_i. Ces écarts seraient moins importants si les facteurs de structure des corps purs étaient mieux représentés par le modèle des sphères dures.

Le calcul effectué avec les facteurs de structure expérimentaux a_{Cd-Cd}, a_{Cd-Zn} et a_{Zn-Zn} donne les meilleures valeurs pour C voisin de 0,4. Il est toutefois délicat de conclure compte tenu de la précision sur ces fonctions partielles.

Cette étude a mis en évidence la difficulté d'obtention des facteurs de structure partiels à partir des mesures de diffraction, surtout lorsque celles-ci ne manifestent pas de grandes variations avec la concentration. Nous avons montré que la résistivité de l'alliage est moins sensible au choix des facteurs de structure partiels que le pouvoir thermoélectrique. L'interprétation de S nécessite donc la connaissance aussi précise que possible des fonctions partielles au voisinage de $2\ k_F$.

- CHAPITRE VI -

ETUDE DES SYSTEMES CADMIUM-ANTIMOINE ET ZINC-ANTIMOINE

page

6.1. INTRODUCTION 139

6.1.1. Système cadmium-antimoine 139

6.1.2. Système zinc-antimoine 143

6.2. RESISTIVITE DE Zn-Sb ET Cd-Sb DANS L'INTERVALLE DE CONCENTRATION DES COMPOSES INTERMETALLIQUES 145

6.3. RESISTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE DU SYSTEME Cd-Sb 149

6.3.1. Résistivité 149

6.3.2. Pouvoir thermoélectrique 149

6.3.3. Calculs de ρ et S en fonction de la concentration 151

6.4. MASSE VOLUMIQUE DE Zn-Sb 156

6.5. RESISTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE DU SYSTEME Zn-Sb 160

6.5.1. Résultats expérimentaux et interprétation à l'aide des facteurs de structure partiels théoriques 160

6.5.2. Discussion de la résistivité calculée à l'aide des facteurs de structure expérimentaux 170

6.6. DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSIONS 174

VI. - ETUDE DES SYSTEMES CADMIUM-ANTIMOINE ET ZINC-ANTIMOINE

6.1. INTRODUCTION.

Nous avons mesuré la résistivité et le pouvoir thermoélectrique des alliages $Cd_{1-c}\ Sb_c$ et $Zn_{1-c}\ Sb_c$, ainsi que la masse volumique du système Zn-Sb. Nous utilisons ensuite ces résultats pour tester la théorie de Faber-Ziman.

Ces deux systèmes sont présentés dans un même chapitre en raison de la forte similitude de leurs propriétés physiques. Ces alliages sont caractérisés par l'existence de plusieurs composés intermétalliques à l'état solide dans un intervalle de concentration de 10 % seulement.

Dans cette introduction, nous présentons d'abord une revue rapide des données de la littérature. Les nombreuses études effectuées mettent en évidence des déviations par rapport au comportement d'un mélange idéal, et des relations qui subsistent entre les propriétés à l'état liquide et solide.

6.1.1. Système cadmium-antimoine :

Sur la figure 6.1 nous avons reproduit le diagramme de phases selon Hansen et Anderko (8), et selon le travail récent de Mayer et al. (159). Il est constitué par un diagramme stable et métastable. Ainsi il existe une seule phase stable Cd Sb, tandis que les composés définis $Cd_4\ Sb_3$ et $Cd_3\ Sb_2$ ne peuvent en principe être obtenus que sous forme métastable (159).

La masse volumique a été mesurée par Greenaway (160) et Fisher et Phillips (161). Le volume d'excès V_e est positif mais la dispersion des résultats est telle que la localisation du maximum en fonction de la concentration C est difficile. En se servant des résultats de la référence (161), on obtient V_e/V_{id} maximum de l'ordre de 4 à 5 %. On observe un large minimum de tension superficielle dans le travail de Greenaway (160). Le minimum de susceptibilité magnétique à $C \simeq 0{,}5$, reporté dans le travail de Endo (162),

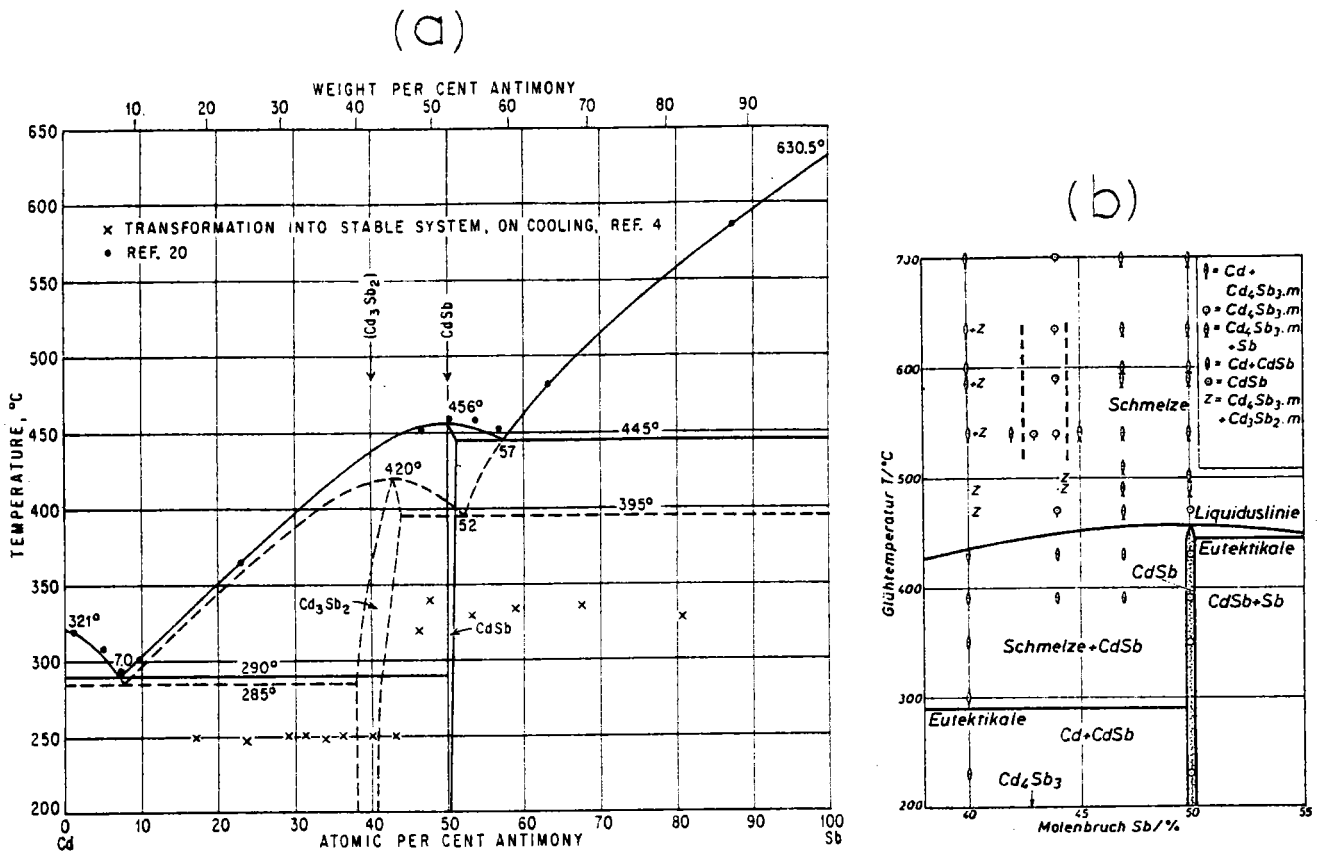


Figure 6.1 Diagramme de phases du système Cd-Sb
(a) Hansen et Anderko (8) ; (b) Mayer et al. (159).

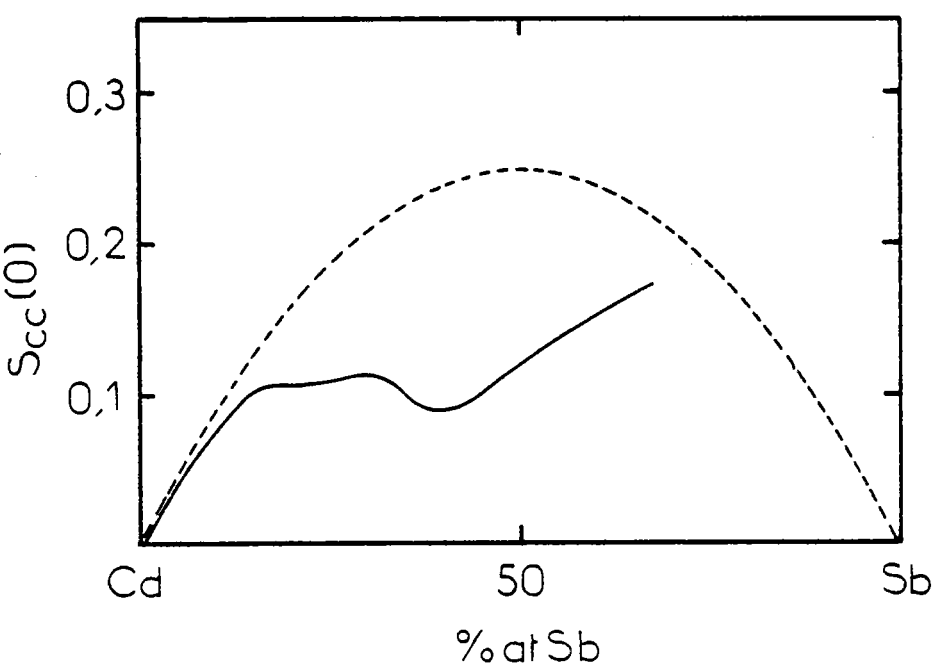


Figure 6.2 ——————$S_{cc}(0)$ du système Cd-Sb à 500 °C
- - - - - - - - -$S_{cc}(0)$ idéal.

est aussi en faveur de l'association puisqu'il peut être attribué à un écart par rapport au comportement d'un gaz d'électrons libres. Le coefficient de Hall mesuré par Enderby et Walsh (163) sur Cd_{50} Sb_{50} montre une déviation par rapport à la valeur - 1/n |e | de la théorie des électrons libres, d'environ 30 %, en accord avec l'existence d'une localisation partielle des électrons de valence due à l'association. Néanmoins quand la température croît, l'écart augmente contrairement à ce qui est attendu. Selon Chizhevskaya et al. (164), la viscosité cinématique a trois maxima distincts qui s'atténuent progressivement avec la température, et qui correspondent aux concentrations des trois composés intermétalliques. Fisher et Phillips (161) ont trouvé un maximum de viscosité pour C = 0,5 et un léger minimum à la composition eutectique C = 0,07. Belashchenko (165) ne reporte qu'un seul maximum. Dans ces deux derniers travaux le nombre de concentrations étudiées est trop faible pour révéler les détails de viscosité, en fonction de C.

Les informations thermodynamiques connues sur le système ne constituent pas toujours un ensemble cohérent et la situation a été résumée dans le travail de Geffken et al. (166). Ces auteurs ont effectué une étude du système Cd-Sb en déterminant les activités par mesures de f.e.m..Les grandeurs molaires partielles (entropie et enthalpie) ont la forme caractéristique d'un S en fonction de la concentration. L'entropie de mélange ΔS présente une dépression au milieu du diagramme de phase et l'enthalpie de mélange un net minimum (ΔH_{min} = - 2,26 kJ/mole à 500 °C et - 2,52 kJ/mole à 420 °C pour C = 0,45) avec des flancs convexes et des valeurs légèrement positives du côté riche en cadmium. A partir de leurs mesures nous avons déterminé $S_{CC}(0)$ d'après la relation (2.140). La courbe de $S_{CC}(0)$ en fonction de la concentration à 500 °C a été reportée sur la figure 6.2. Outre l'écart par rapport au comportement idéal ($S_{CC}(0)$ idéal = C (1 - C)) on observe un creux pour C ≈0,4, concentration pour laquelle les fluctuations par rapport à la composition moyenne sont inhibées le plus fortement, traduisant ainsi la tendance à l'association.

Des mesures directes de chaleur spécifique (167) montrent des écarts positifs par rapport à la règle de Neumann-Kopp, qui disparaissent au-dessus de 530 °C environ. Enfin, d'après leurs expériences de centrigugation, Kumar et Sivaramakrishnan (168) concluent à l'existence d'amas de composition Cd_4 Sb_3 dans les alliages liquides.

Il n'y a pas toujours bon accord entre les divers résultats de résistivité (cf. § 6.2) mais l'allure générale, en fonction de C, consiste en un maximum plus ou moins centré sur le milieu du diagramme de phase.

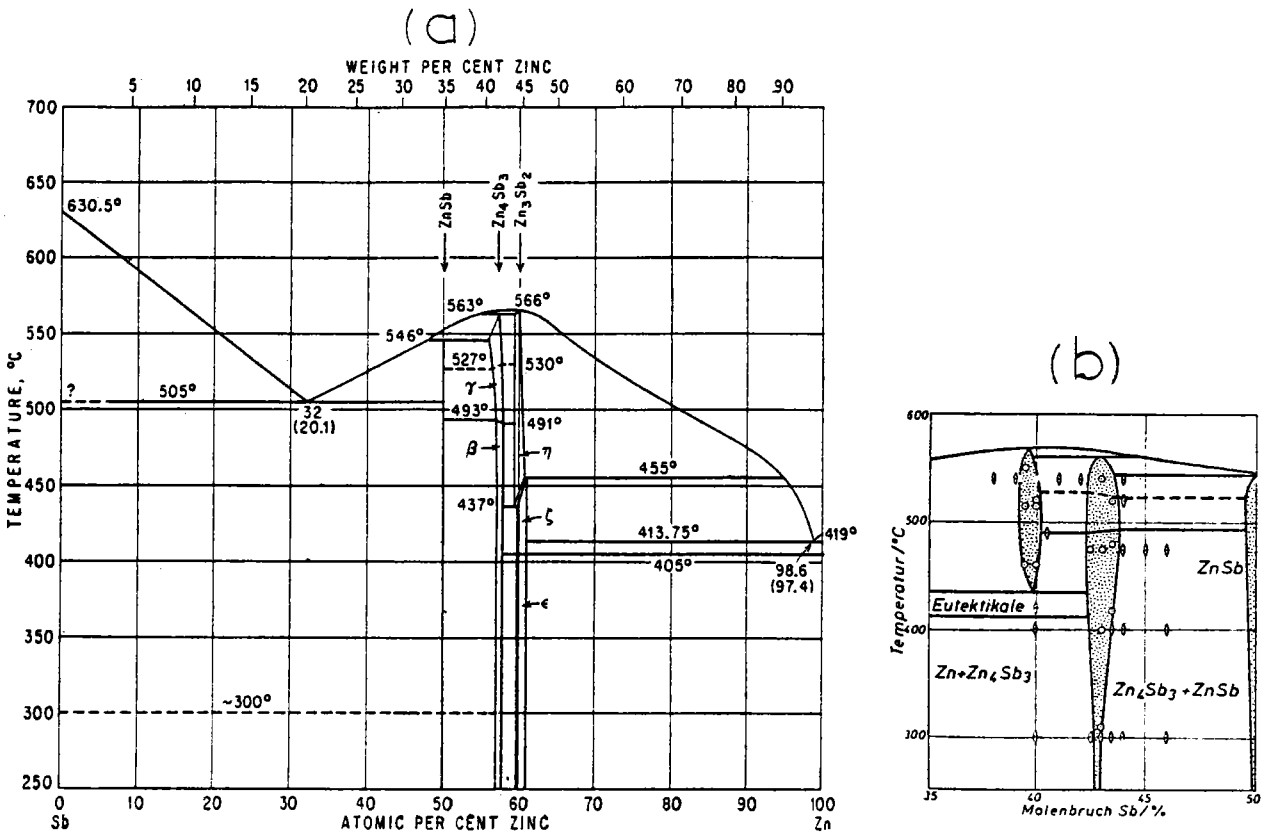


Figure 6.3 Diagramme de phases du système Zn-Sb
(a) Hansen et Anderko (8) ; (b) Mayer et al. (159).

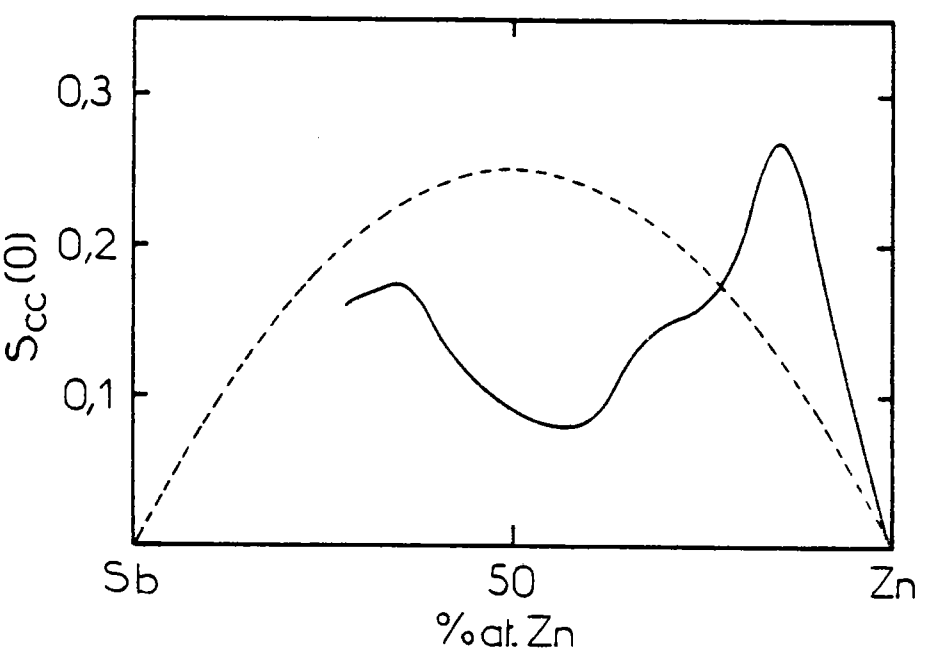


Figure 6.4 ——— $S_{cc}(0)$ du système Zn-Sb à 600 °C
- - - - - - - $S_{cc}(0)$ idéal.

Dans ces domaines de concentrations on a des valeurs de $d\rho/dT$ négatives. Pour le pouvoir thermoélectrique, seule la composition équiatomique a été étudiée par Enderby et Walsh (163) qui ont trouvé $S \simeq 0 \mu V.K^{-1}$ en accord avec nos propres résultats à cette composition.

6.1.2. Système zinc-antimoine :

Le diagramme de phases du système Zn-Sb (figure 6.3) compilé par Hansen et Anderko (8), et complété par Mayer et al. (159), montre l'existence des trois composés intermétalliques Zn Sb, Zn_4 Sb_3 et Zn_3 Sb_2, le dernier n'étant stable qu'à des températures supérieures à 440 °C environ (159).

Les masses volumiques déterminées par Matuyama (169) présentent deux points singuliers aux compositions correspondant à Zn Sb et Zn_3 Sb_2, le volume d'excès étant toujours positif (V_e/V_{id} maximum est de l'ordre de 3,4 %). Le minimum de susceptibilité magnétique (162) à C = 0,4 (Zn_3 Sb_2) indique la persistance d'associations à l'état liquide. Le coefficient de Hall de la composition équiatomique (163) est assez proche de la valeur des électrons libres (la différence relative n'excède pas 15 %). Sinha et Miller (170) ont obtenu deux maxima de viscosité, le plus important pour C = 0,43 (Zn_4 Sb_3) et l'autre pour C ≃ 0,25, concentration sans relation avec un composé défini à l'état solide. Ces maxima ne peuvent provenir des anomalies des masses volumiques de Matuyama utilisées dans l'exploitation des résultats (171). Chizhevskaya et al. (164), dans une investigation limitée au milieu du diagramme de phase, reportent deux maxima respectivement à C = 0,43 et C = 0,5 et qui diminuent avec la température. La formation d'une phase amorphe pour C ≃ 0,68 a été reliée par Zielinski et Calka (193) à l'influence de la structure du liquide sur la cinétique de solidification.

Il existe de nombreuses études sur les propriétés thermodynamiques des alliages Zn-Sb et nous n'utilisons ici que le travail assez complet de Rubin et al. (172), où l'on trouvera aussi des références aux travaux antérieurs. Ces auteurs déterminent les fonctions thermodynamiques par des mesures de f.e.m., et obtiennent pour les grandeurs molaires partielles des courbes caractéristiques en forme de S comme pour Cd-Sb, avec le point d'inflexion vers C ≃ 0,43 pour toutes les températures étudiées. L'enthalpie de mélange a une allure semblable à celle de Cd-Sb, le minimum à 550 °C (pour C = 0,45) valant ΔH_{min} = - 3,3 kJ/mole. Du côté riche en zinc on

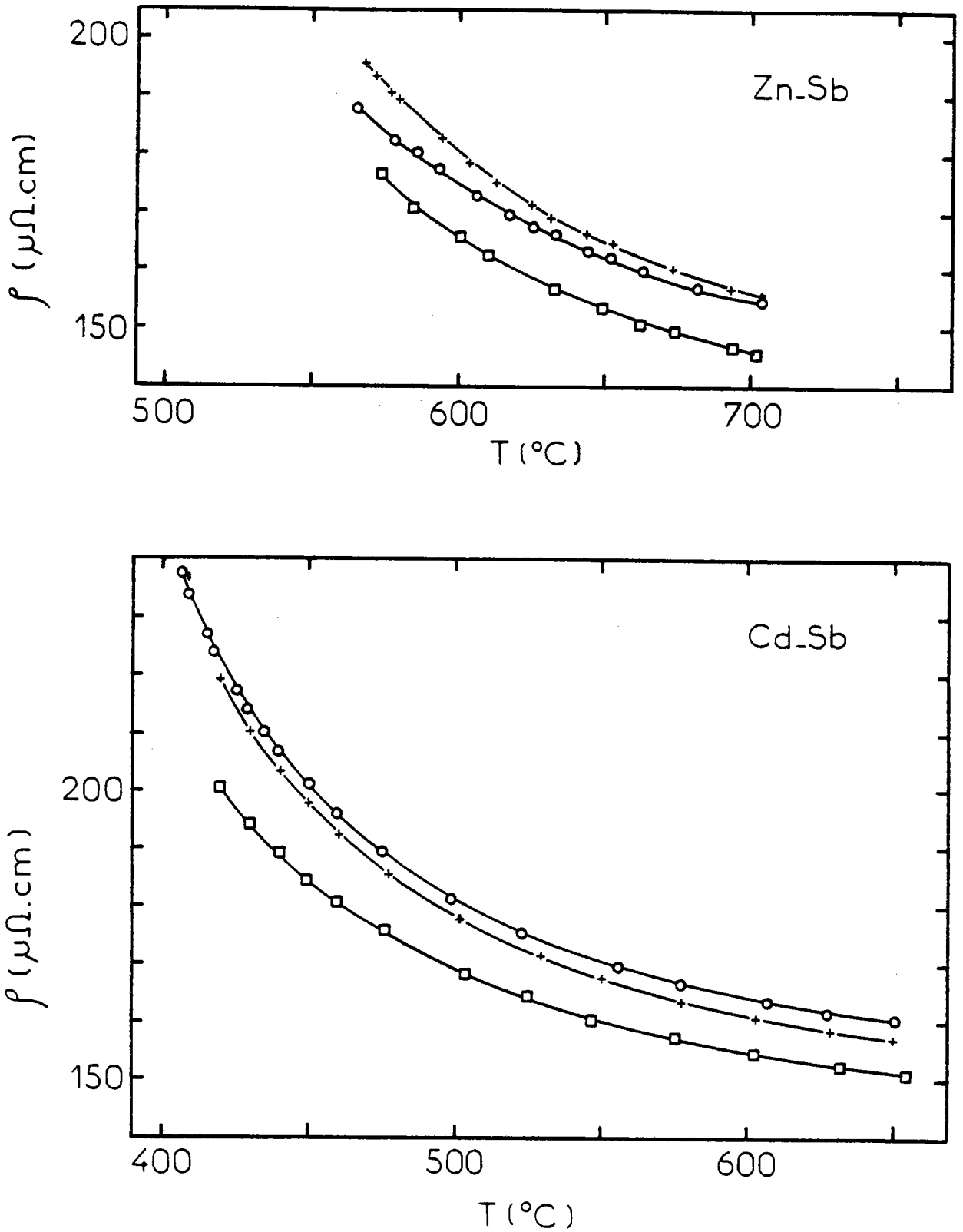


Figure 6.5 Résistivité de quelques alliages Zn-Sb et Cd-Sb en fonction de la température.

- o Cd_{50} Sb_{50}
- \+ Cd_{56} Sb_{44}
- □ Cd_{60} Sb_{40}
- o Zn_{48} Sb_{52}
- \+ Zn_{52} Sb_{48}
- □ Zn_{60} Sb_{40}

a des valeurs positives de ΔH plus élevées que pour le système Cd-Sb. L'entropie de mélange présente la dépression caractéristique centrée autour de la concentration $C \simeq 0,45$. Nous avons calculé $S_{CC}(0)$ à 600 °C d'après les résultats d'activité de Rubin et al. (172), à l'aide de la troisième relation de (2.140). L'allure de $S_{CC}(0)$ (figure 6.4) est très différente de $S_{CC}(0)$ idéal, en particulier on observe un minimum très net pour $C \simeq 0,45$, indiquant une réduction des fluctuations de concentration conformément à (2.139).

Iida et al. (173) ont déduit de leurs mesures de diffraction de neutrons, par la méthode des concentrations, une distance plus faible entre les atomes de type différent que pour les atomes de même type. Nous détaillerons plus loin ces résultats (§ 6.5.2) quand nous les utiliserons dans des calculs de résistivité.

La résistivité en fonction de la concentration présente un maximum qui diffère plus ou moins selon les auteurs (Cf. § 6.2 et 6.5.1). Pour les concentrations où ρ est élevée on observe aussi des valeurs négatives de $d\rho/dT$. Le pouvoir thermoélectrique mesuré par Asanovich et al. (106) a un comportement inhabituel puisque S(C) a la forme d'un S, mais reste constamment positif. Toutefois leurs valeurs de l'antimoine pur ne sont pas en accord avec les nôtres (Cf. § 4.1.2) et nous avons entrepris de nouvelles mesures de pouvoir thermoélectrique.

6.2. RESISTIVITE DE Zn-Sb ET Cd-Sb DANS L'INTERVALLE DE CONCENTRATION DES COMPOSES INTERMETALLIQUES.

Les résultats décrits ci-dessus mettent en évidence une tendance à l'association qui se fait, en particulier d'après les données thermodynamiques, selon la formule $M_4 Sb_3$ (où M = Zn, Cd). On devrait observer, à des températures proches du liquidus, un maximum de résistivité pour cette concentration. Comme la résolution des mesures de résistivité est très bonne, la technique convient bien pour localiser ce maximum.

Sur la figure 6.5 nous avons reproduit la variation de ρ en fonction de la température pour quelques alliages des systèmes Zn-Sb et Cd-Sb. Les résultats en fonction de la concentration sont présentés et discutés dans la publication qui suit :

Volume 91A, number 7 PHYSICS LETTERS 27 September 1982

ELECTRICAL RESISTIVITY OF Zn–Sb AND Cd–Sb LIQUID ALLOYS IN THE COMPOUND-FORMING CONCENTRATION RANGE

A. BATH, J.G. GASSER and R. KLEIM
Laboratoire de Physique des Milieux Condensés, Faculté des Sciences, Ile du Saulcy, 57000 Metz, France

Received 15 April 1982
Revised manuscript received 30 June 1982

The electrical resistivities ρ and their temperature dependences $d\rho/dT$ of liquid Zn–Sb and Cd–Sb alloys have been determined experimentally between 40 and 52 at% Sb, corresponding to the compound-forming range. The resistivity isotherms of the two systems show one maximum at about 47 at% Sb. The electrical behaviour of the melts is related to the tendency towards compound formation.

Many experimental results on the properties of liquid metallic alloys indicate that deviation from ideal behaviour occurs and that the properties of the melts and of the corresponding solids are related. This is particularly the case for the $Zn_{1-x}Sb_x$ and $Cd_{1-x}Sb_x$ alloys which are compound-forming systems [1]. The Zn–Sb system has three stable compounds which are ZnSb, Zn_4Sb_3 and Zn_3Sb_2. The Cd–Sb system presents a stable and a metastable phase diagram. The stable system exhibits an intermetallic compound CdSb, whereas for the metastable system formation of Cd_4Sb_3 or Cd_3Sb_2 have been reported. The thermodynamic properties of these liquid alloys have been largely investigated [2–6] and show that there is a tendency for the atoms to group according to a compound formula, which is somewhat difficult to determine, taking account of the close proximity of the solid compounds. We performed electrical resistivity measurements near the liquidus temperature, and in the metastable region for Cd–Sb, to get more information about this point. For compound-forming systems a maximum in resisitivity is expected at the composition where the tendency for the atoms to group is the strongest. This may be related to a more or less great loss of free carriers, while the mean free path remains roughly unchanged.

The resistivity ρ of the two systems has been extensively studied, but only few investigations were made for the compositions in the middle of the phase diagram. Further, there remain some real discrepancies for the detailed variation of ρ versus concentration. Asanovich et al. [7] reported the concentration dependence of Zn–Sb at 700°C which is well above the liquidus temperature. Miller et al. [8] found for Cd–Sb a slight anomaly consisting of two maxima centered respectively around the concentrations $x = 0.5$ and $x = 0.4$. Oleari and Fiorani [9] for Cd–Sb and Matuyama [10] for the two systems reported one maximum but made too few measurements in the composition range of interest. Chizhevkaya et al. [11] measured the resistivity of both systems for many compositions. For Zn–Sb they found a neat maximum centered on $x = 0.43$ (Zn_4Sb_3) and a weaker maximum at $x = 0.5$. For the Cd–Sb system a maximum at $x = 0.5$ and a minimum between $x = 0.4$ and 0.43 are reported. Nevertheless, these measurements were made with a contactless method which is less precise than a classical four-probe method. Moreover with an electrodeless technique the resistivity isotherms exhibit generally many irregularities which do not appear when use is made of a four-probe method (see e.g. Adams and Leach [12]). At last, the equiatomic compositions were studied by Enderby and Walsh [13] and Busch and Güntherodt [14] for the two systems, and Gasser and Kleim [15] investigated the Cd–Sb system for the antimony rich alloys.

0 031-9163/82/0000–0000/$02.75 © 1982 North-Holland

Volume 91A, number 7 PHYSICS LETTERS 27 September 1982

In view of the discrepancies appearing in the data from the literature, we believe that some experimental cautions have to be taken which we now describe briefly. The measurements were performed by the four-probe technique with a quartz cell into which the tungsten electrodes had been sealed. The composition of the liquid alloy can be varied, by adding one of the components, and for a given system the concentration range was investigated with the same cell. In this way, the error remains constant, and small variations due to composition changes are easier to detect. Another important feature is the possibility to evacuate and fill at will the measuring capillary tube. This has the double purpose of removing gas bubbles and of examining a different sample of the liquid in order to check the homogeneity. The measurements were only performed after emptying and refilling the capillary many times (at 30 to 50°C above the stable liquidus). The resistivity was measured first by cooling towards the liquidus, then by heating up to 650°C and by cooling once more. At the end the emptying and filling procedure was repeated, and if the new results confirmed the previous one, the data were accepted. Such precautions were necessary because we were able to obtain practically identical results on heating and cooling with mixtures which, after stirring, proved to be inhomogeneous. The alloys have an appreciable vapor pressure and only few time was spent to study the melts above 600°C. The drift in composition was checked by examining, with the same cell, a composition already investigated at the beginning of the runs. This was done particularly for Cd–Sb and only a maximum difference of 0.8 $\mu\Omega$ cm was observed, showing that the influence of vapor loss remained reasonably small.

The experimental results as a function of composition are shown in figs. 1 and 2. The data exhibit only one resistivity maximum located at about $x = 0.47$ for the two systems, and no particular anomaly was detected, in contradiction with the results of Chizhevskaya et al. [11] and Miller et al. [8]. For the Cd–Sb system, the temperature dependence of the resistivity was investigated in the metastable region as well. The slopes of the curves increase smoothly with decreasing temperature and no abrupt change is observed as one goes below the stable liquidus temperature. Further no history dependence was found, as reported by Miller et al. [8]. The isotherms of the temperature coefficients $d\rho/dT$, as a function of composition, are shown in fig. 3. The minimum temperature coefficient is located near the same concentration as the resistivity maximum of the two systems.

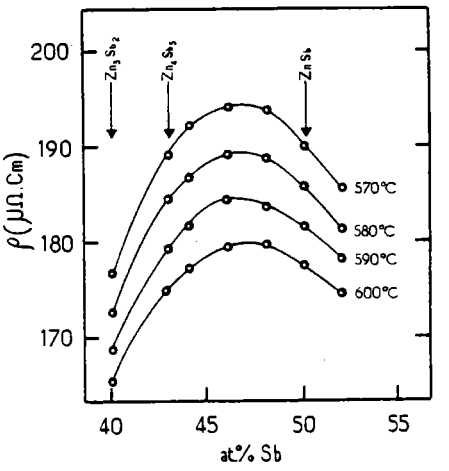


Fig. 1. Composition dependence of the electrical resistivity of some liquid Zn–Sb alloys.

Our extrema are situated between the compounds MSb and M_4Sb_3 (M = Zn, Cd), and from the resistivity results alone we cannot definitely identify the actual compound formula. According to the thermo-

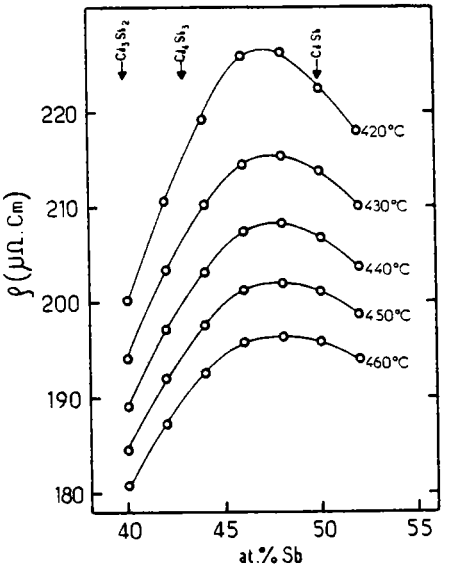


Fig. 2. Composition dependence of the eelctrical resistivity of some liquid Cd–Sb alloys.

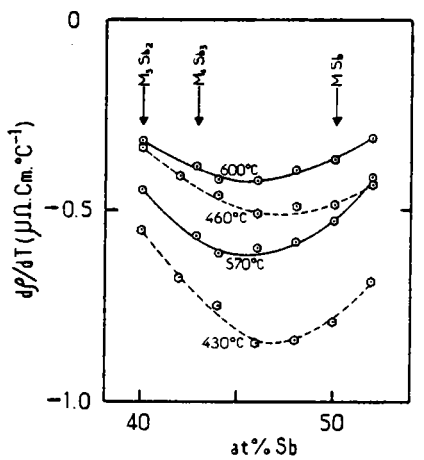


Fig. 3. Temperature coefficient of the electrical resistivity for liquid Zn–Sb alloys –⊙– and Cd–Sb alloys --⊙-- as a function of Sb concentration (M = Zn, Cd).

dynamic studies [2,3] and viscosity measurements [4], the most likely formula to put forward is M_4Sb_3 which should not be in contradiction with our results. The thermodynamic data agree less with the MSb compound, which, considering our results, should at first not be excluded. Nevertheless our work shows the strong similarity for the electrical behaviour of the two alloys. This supports the fact that, in agreement with the thermodynamic studies, the association in the melts occurs according to the same stoichiometry.

An other way to try to explain the maximum of the resistivity is to use the nearly free electron (NFE) model developed by Faber and Ziman [16]. In this model, negative temperature coefficients may occur if $2k_F \approx q_p$ (where k_F is the magnitude of the Fermi wave vector and q_p the wave number of the main peak of the interference function), a condition which is not fulfilled here, the mean valency being well greater than 2. Further typical values of negative $d\rho/dT$ obtained with this model are of the order of -0.01 $\mu\Omega$ cm/°C, as is characteristic for liquid zinc, whereas our systems exhibit values as high as -0.5 $\mu\Omega$ cm/°C (fig. 3). At last, the resisitivity maxima are not far from 200 $\mu\Omega$ cm, rendering somewhat questionable a simple NFE approach.

References

[1] M. Hansen and K. Anderko, Constitution of binary alloys (McGraw-Hill, New York, 1958).
[2] I.B. Rubin, K.L. Komarek and E. Miller, Z. Metallkd. 65 (1974) 191.
[3] R. Geffken, K.L. Komarek and E. Miller, Trans. Met. Soc. AIME 239 (1967) 1151.
[4] A. Sinha and E. Miller, Metall. Trans. 1 (1970) 1365.
[5] H.J. Fisher and A. Phillips, Trans. AIME 200 (1954) 1060.
[6] L. Dim, A. Bath, J.G. Gasser, J.L. Bretonnet and R. Kleim, Phys. Lett. 84A (1981) 375.
[7] V.Y. Asanovich, V.A. Kozlov and I.T. Sryvalin, Phys. Met. Metallogr. 28 (1969) 195.
[8] E. Miller, J. Paces and K.L. Komarek, Trans. Met. Soc. AIME 230 (1964) 1557.
[9] L. Oleari and M. Fiorani, Ricerca Sci. 29 (1959) 2589.
[10] Y. Matuyama, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 16 (1927) 447.
[11] S.N. Chizhevskaya, V.A. Danil'chenko and V.P. Kurbatov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mat. 10 (1974) 1397.
[12] P.D. Adams and J.S. Ll. Leach, Phys. Rev. 156 (1967) 178.
[13] J.E. Enderby and L. Walsh, Philos. Mag. 14 (1966) 991.
[14] G. Busch and H.-J. Güntherodt, Phys. Kond. Mater. 6 (1967) 325.
[15] J.G. Gasser and R. Kleim, J. de Phys. Lett. 36 (1975) L93.
[16] T.E. Faber and J.M. Ziman, Philos. Mag. 11 (1965) 153.

6.3. RESISTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE DU SYSTEME Cd-Sb.

6.3.1. Résistivité :

Des coefficients de température $d\rho/dT$ négatifs de l'ordre de $-0,8\ \mu\Omega.\ cm.\ °C^{-1}$ ont été observés à 430 °C, la résistivité valant 215 $\mu\Omega$. cm (Cf. § 6.2). Ces résultats ne semblent explicables que par l'existence d'associations dans les alliages, et la théorie de Faber-Ziman, telle qu'elle est présentée au chapitre 2, n'est alors plus applicable.

Néanmoins, à plus haute température, les valeurs de $d\rho/dT$ croissent fortement et deviennent même positives (Gasser et Kleim (174)). On peut ainsi penser que ces groupements n'existent plus à ces températures. D'après les données thermodynamiques, en particulier les mesures de chaleur spécifique (167), les associations deviennent négligeables au-dessus de 600 °C.

Dans cette partie nous présentons des mesures de résistivité à haute température afin de compléter l'étude de Gasser et Kleim (174) qui portait sur les concentrations riches en antimoine.

La résistivité des alliages $Cd_{1-C}\ Sb_C$ a été mesurée pour C = 0,07 - 0,1 - 0,2 et 0,3 jusqu'à des températures voisines de 900 °C (figure 6.6). Compte tenu de la forte tension de vapeur des alliages, due surtout au cadmium, les expériences ont été faites sous une pression d'argon pouvant atteindre 7 bars. Les erreurs de composition, difficiles à évaluer, sont certainement de l'ordre de 1 à 2 %. A haute température la dispersion des résultats est un peu plus importante car le problème des bulles présentes dans l'alliage liquide est moins bien maîtrisé. Les résultats de la figure 6.6 montrent qu'on obtient à plus haute température des valeurs de $d\rho/dT$ positives pour ces concentrations, comme pour les compositions plus riches en antimoine (174), et qu'on se rapproche ainsi du comportement métallique habituel.

6.3.2. Pouvoir thermoélectrique :

Le pouvoir thermoélectrique des alliages liquides a été mesuré jusqu'à 650 °C pour les compositions C = 0,07 - 0,1 - 0,2 - 0,25 - 0,3 - 0,43 - 0,5 - 0,57 et 0,65. La dépendance en température est toujours linéaire. Sur la figure 6.7 nous avons indiqué les résultats pour la plupart des concentrations, ainsi que les valeurs obtenues où C = 0,5 par Enderby et Walsh (163).

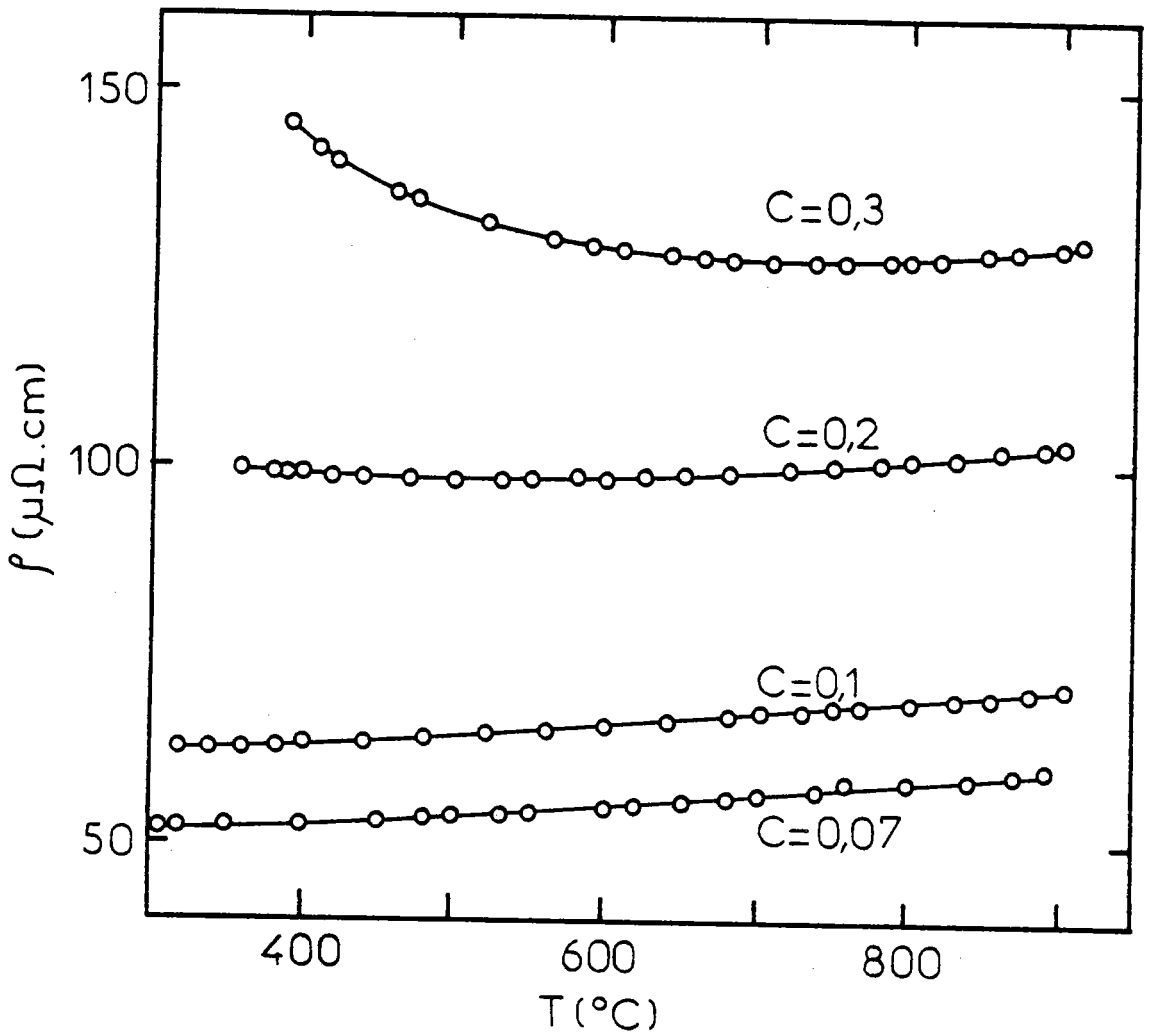


Figure 6.6 Résistivité de quelques alliages liquides $Cd_{1-c}\ Sb_c$ en fonction de la température.

La variation de S en fonction de la concentration à 500 °C et à 600 °C est donnée sur la figure 6.8. Les valeurs de S restent faibles ($|S| \leq 2\ \mu V.K^{-1}$), typiques du régime métallique, mais il est intéressant de noter le changement de signe, proche de C = 0,5, qui coïncide pratiquement avec la position du maximum de résistivité.

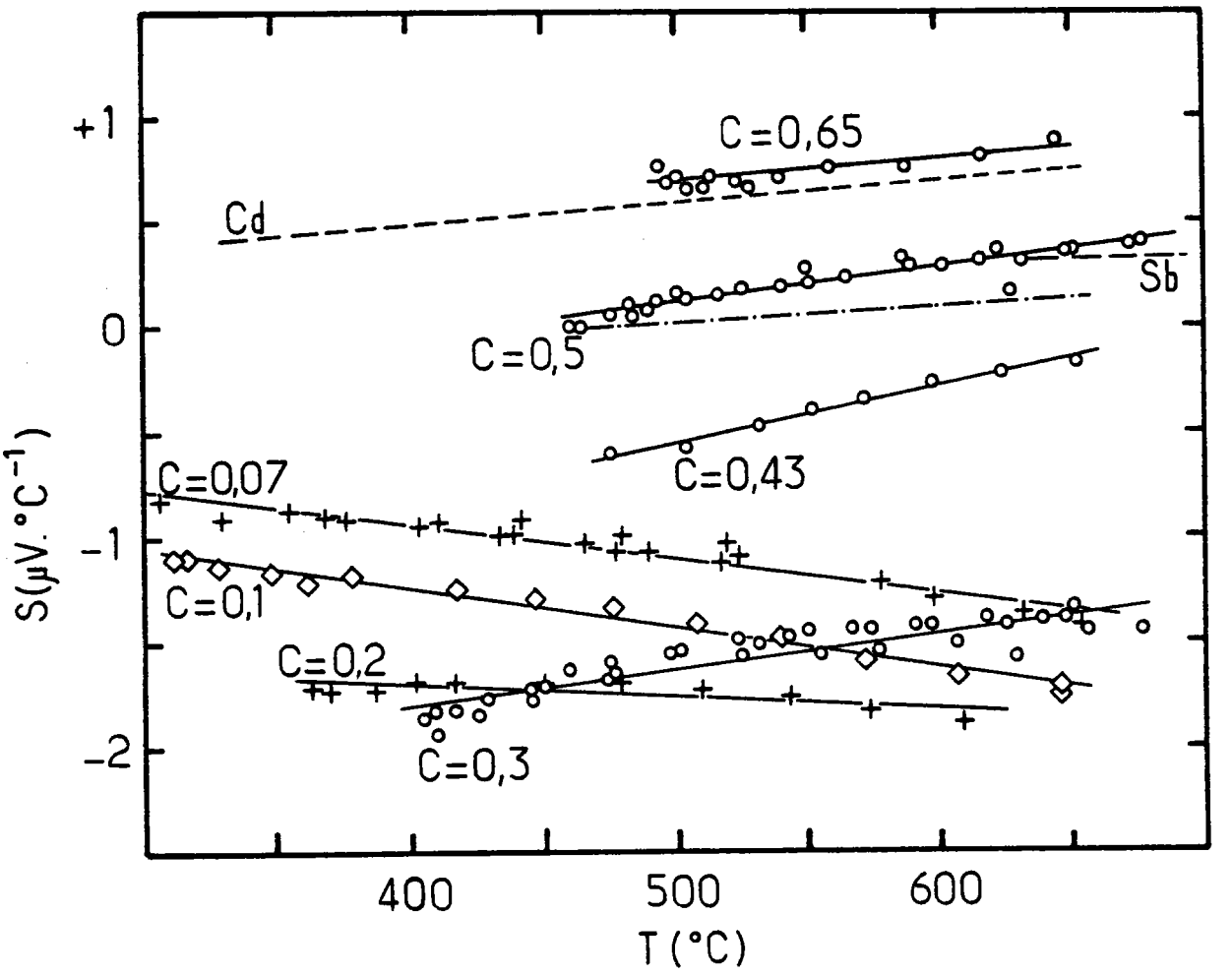


Figure 6.7 Pouvoir thermoélectrique des alliages Cd_{1-c} Sb_c en fonction de la température.

——o + ◇— — — ce travail

—·—·—·—·— Enderby et Walsh (163) à C = 0,5.

6.3.3. Calculs de ρ et S en fonction de la concentration :

La résistivité et le pouvoir thermoélectrique en fonction de C, sont calculés à l'aide du modèle de potentiel d'Ashcroft et de Shaw-Hallers, selon des procédures déjà exposées au paragraphe 5.3.2 concernant l'alliage Cd-Zn.

Les résultats avec le modèle de potentiel d'Ashcroft (avec $\varepsilon_{T.W.}$)

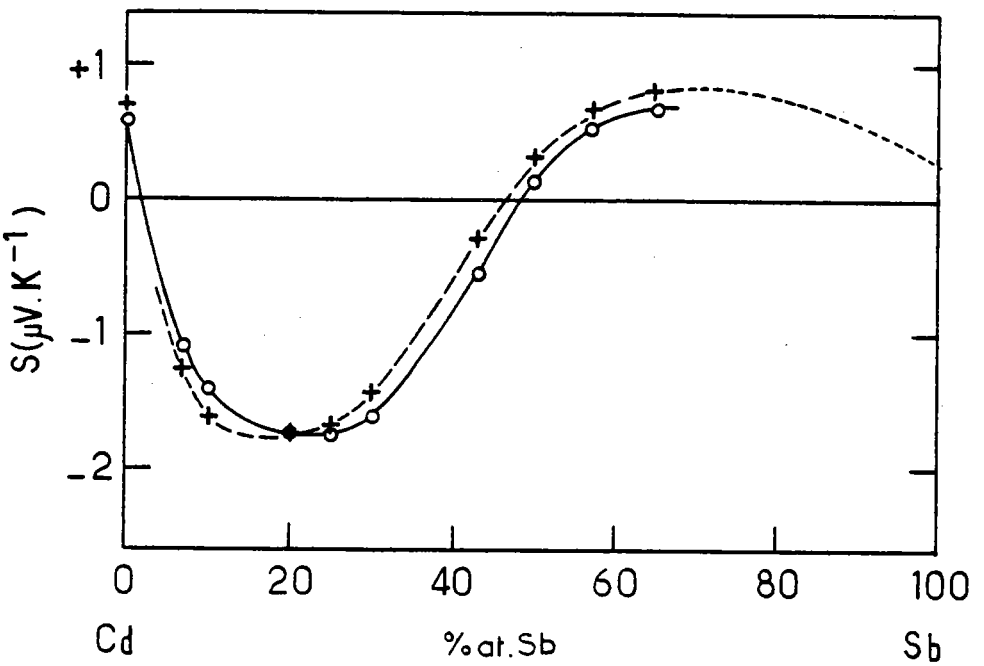


Figure 6.8 Pouvoir thermoélectrique des alliages cadmium-antimoine en fonction de la concentration.
——o——500 °C
— —+— — 600 °C -------extrapolé.

et les facteurs de structure partiels du modèle des sphères dures sont reportés sur la figure 6.9. Les paramètres R_i et Γ_i ont été ajustés sur la résistivité et le pouvoir thermoélectrique du cadmium et de l'antimoine purs. Le diamètre de sphère dure du cadmium est identique à celui utilisé au chapitre 5 (σ_{Cd} = 2,72 Å et γ_{Cd} = 0,45 à 350 °C). Pour l'antimoine nous avons adopté γ_{Sb} = 0,40 à 660 °C (Waseda (156)), d'où σ_{Sb} = 2,88 Å. Le coefficient de remplissage γ_{Sb} aux autres températures est déduit de nos mesures des masses volumiques (175) d'après la relation (2.146) en maintenant σ_{Sb} constant. Tous les paramètres intervenant à 630 °C et à 900 °C sont regroupés dans le tableau 6.1. La comparaison des valeurs théoriques aux valeurs expérimentales (Cf. figure 6.9) montre que l'accord pour les compositions riches en cadmium est correct aussi bien pour la résistivité que pour le pouvoir thermoélectrique. Par contre, on n'arrive pas à reproduire le maximum de résistivité, ni le changement de signe du pouvoir thermoélectrique. Ces observations sont aussi valables pour la résistivité à 900 °C où pourtant les associations ne devraient plus exister et où la théorie de Faber-Ziman serait mieux adaptée. Le pouvoir thermoélectrique calculé avec r = 0 indique

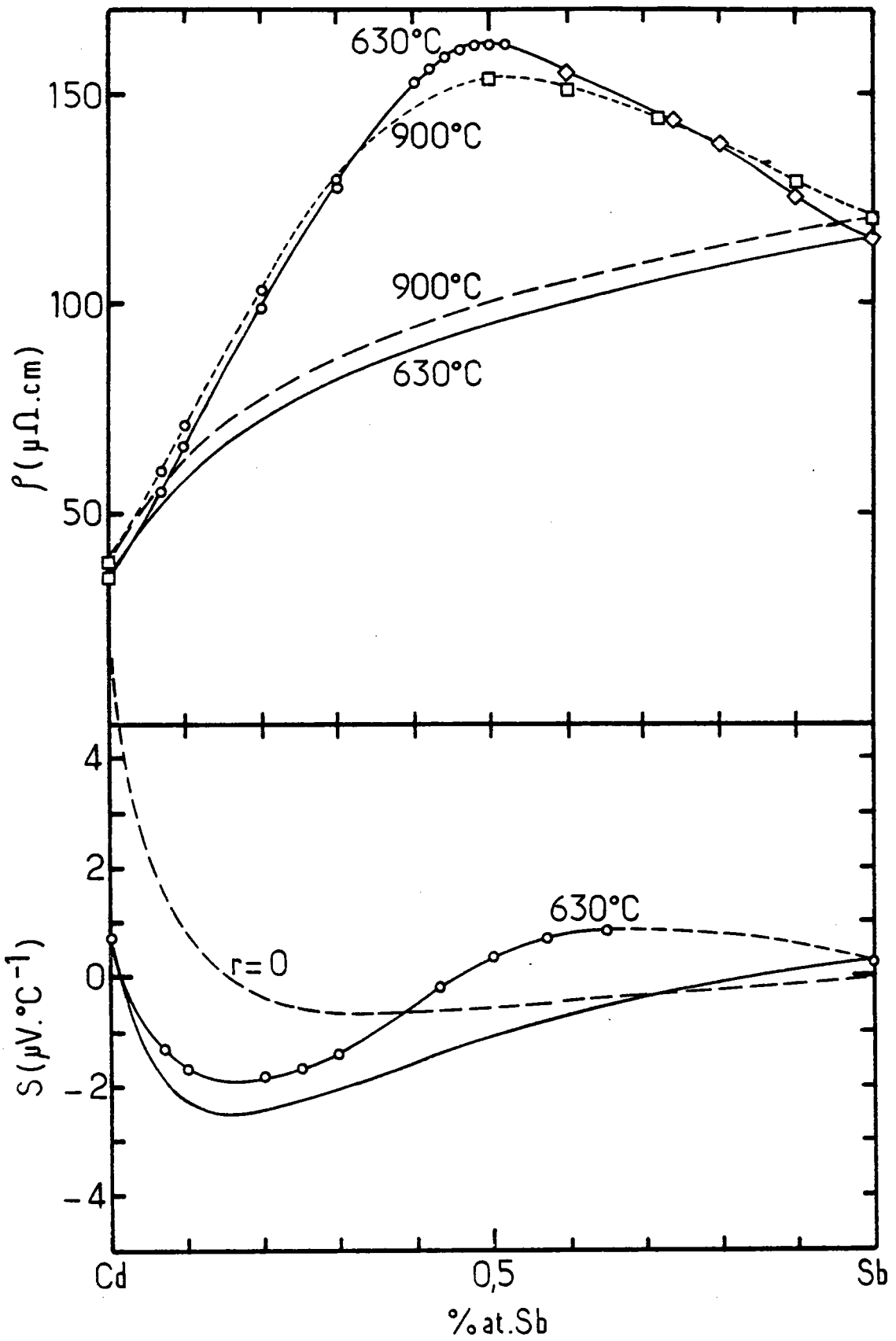


Figure 6.9 Résistivité et pouvoir thermoélectrique de Cd-Sb en fonction de la concentration.

Valeurs expérimentales : o ce travail ;□ ◇ Gasser et Kleim (174).

Valeurs calculées avec le modèle de potentiel d'Ashcroft et $\varepsilon_{T.W.}$ ——— – – – –

Métal	γ	σ (Å)	$\varepsilon_{H.}$		$\varepsilon_{V.S.}$		$\varepsilon_{T.W.}$	
			R_i (Å)	Γ_i	R_i (Å)	Γ_i	R_i (Å)	Γ_i
Cd (630 °C)	0,431	2,72	0,759	0,197	0,734	0,179	0,729	0,168
Cd (900 °C)	0,412	2,72	0,777	0,217	0,750	0,196	0,745	0,183
Sb (630 °C)	0,401	2,88	0,755	- 0,042	0,722	- 0,025	0,713	- 0,026
Sb (900 °C)	0,390	2,88	0,762	- 0,044	0,728	- 0,028	0,719	- 0,028

Tableau 6.1 Paramètres de sphères dures et du modèle de potentiel d'Ashcroft de Cd et de Sb à 630 °C et 900 °C.

que ce terme de dépendance en énergie est surtout important pour les alliages riches en cadmium.

Les résultats des calculs à 630 °C avec le modèle de potentiel de Shaw-Hallers sont représentés sur la figure 6.10. C'est la forme non optimisée qui a été utilisée, avec les valeurs de R_M, $A_1(E = 0)$ et $\partial A / \partial E$ qui sont reportées dans le tableau 4.4. Les facteurs de structure partiels sont identiques à ceux décrits ci-dessus et les paramètres γ et σ qui leur correspondent figurent dans le tableau 6.1. Avec la fonction diélectrique de Toigo et Woodruff $\varepsilon_{T.W.}$, la résistivité en fonction de C est relativement bien reproduite pour les compositions riches en cadmium, mais l'accord est moins satisfaisant du côté riche en antimoine. On remarque pourtant un maximum de la résistivité qui n'a pas été obtenu avec le modèle de potentiel d'Ashcroft. Le calcul reproduit assez bien la décroissance du pouvoir thermoélectrique quand on ajoute de l'antimoine au cadmium pur. Pour les alliages riches en cadmium la prise en compte du terme r améliore les résultats, mais il n'en est plus ainsi pour les fortes concentrations d'antimoine où néanmoins l'écart entre les deux courbes ne dépasse plus 0,5 μ V.K^{-1}. Quand on utilise la fonction diélectrique de Hartree, les résultats sont moins bons surtout pour la résistivité qui est plus faible et pour laquelle le maximum en fonction de C est à peine observé. Nous n'avons pas reporté les résultats avec la fonction diélectrique $\varepsilon_{V.S.}$ car ils sont très proches de ceux obtenus avec $\varepsilon_{T.W.}$ (par exemple à C = 0,5 on a : $\rho_{V.S.}$ = 55,9 et $\rho_{T.W.}$ = 58,1 $\mu\Omega$. cm ; $S_{V.S.}$ = - 3,98 et $S_{T.W.}$ = - 3,88 μ V.K^{-1}).

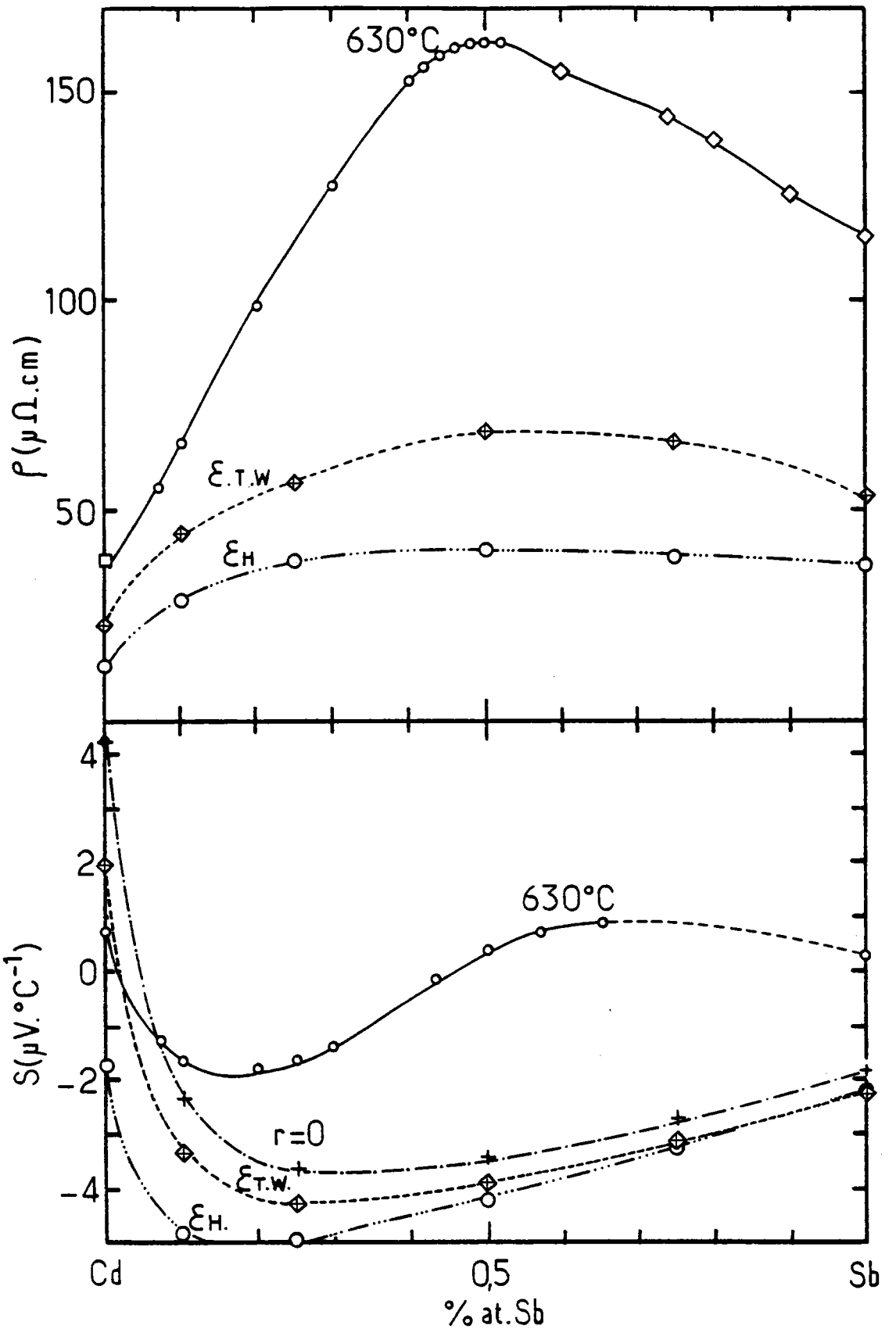


Figure 6.10 Résistivité et pouvoir thermoélectrique de Cd-Sb en fonction de la concentration à 630 °C.

Valeurs expérimentales —○—◇—□—

Valeurs calculées avec le modèle de potentiel de Shaw-Hallers, avec $\varepsilon_{H.}$ ($r \neq 0$) et $\varepsilon_{T.W.}$ ($r \neq 0$ et $r = 0$).

L'allure de ρ et S en fonction de la concentration est donnée par le calcul de façon à peu près acceptable, excepté pour ρ dans le cas du modèle de potentiel d'Ashcroft où le maximum n'apparaît pas. Dans l'ensemble les valeurs de résistivité sont pourtant trop faibles. Une meilleure connaissance des facteurs de structure partiels paraît souhaitable afin de pouvoir mieux conclure quant à la validité du modèle des électrons presque libres pour le système Cd-Sb. Nous verrons néanmoins au chapitre 7 que la prise en compte d'un effet d'ordre, modifiant surtout $S_{CC}(q)$, ne permet pas d'améliorer ces résultats de façon significative.

6.4. MASSE VOLUMIQUE DU SYSTEME Zn-Sb.

Cette étude a été entreprise pour permettre l'interprétation plus précise des propriétés de transport électronique, et aussi pour vérifier l'existence des singularités reportées par Matuyama (169). Les mesures de masse volumique ρ_V sont présentées et discutées dans la publication qui suit (les masses volumiques y sont notées par ρ).

Les volumes molaires V_M sont déduits de ρ_V à l'aide de la relation

$$V_M = \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2}{\rho_V} \qquad (6.1)$$

M_1 et M_2 sont les masses atomiques des composés 1 et 2. Le volume d'excès V_e est donné par :

$$V_e = V_M - (C_1 V_1^\circ + C_2 V_2^\circ) \qquad (6.2)$$

où V_1° et V_2° sont les volumes molaires des métaux purs.

Volume 84A, number 7 PHYSICS LETTERS 17 August 1981

DENSITY OF LIQUID ANTIMONY–ZINC ALLOYS

L. DIM, A. BATH, J.G. GASSER, J.L. BRETONNET and R. KLEIM
Laboratoire de Physique des Milieux Condensés, Faculté des Sciences, 57000 Metz, France

Received 3 December 1980
Revised manuscript received 29 May 1981

The density of liquid antimony–zinc alloys has been measured over the whole phase diagram. The isothermal variation of density with composition exhibits a monotonic behaviour in contrast to earlier results. The excess volume is positive with a maximum for 60 at% zinc.

The density of liquid antimony–zinc alloys has been measured to interpret more precisely the electronic transport properties. The resistivity versus concentration shows a maximum around the equi-atomic composition where there are also negative temperature coefficients [1,2]. The thermodynamic properties exhibit also some unusual concentration and temperature dependence [3], particularly for the viscosity [4]. The $S_{cc}(0)$, deduced from the emf measurements of Rubin et al. [3], is characterized by a dip near the middle of the phase diagram, indicating departure from ideal behaviour. According to the neutron diffraction results of Iida et al. [5], the mean distance between unlike atoms is smaller than the mean distance of the pure components. For the density, earlier measurements were performed by Sauerwald [6] and Matuyama [7]. Sauerwald studied only few compositions but Matuyama measured the densities of 12 alloys. His results, versus concentration, show two singular points at the compositions corresponding to SbZn and Sb_2Zn_3, with related anomalies for the volume expansion coefficient. The aim of this work is to provide accurate density data for the Sb–Zn alloys with special care for the compositions in the middle of the phase diagram.

For the present measurements, we used the maximum bubble pressure method. The liquid alloys are held in a quartz crucible. Quartz is also a suitable material for the bubbling tube, because of its small thermal expansion. The depth of immersion of the bubbling tube is measured relatively to the liquid metallic surface, by means of electric contact with a tungsten wire. This procedure avoids the correction for the displacement of the liquid due to the immersion of the tube, but clearly needs a clean surface. The pressures were measured with an electronic differential pressure transducer Datametrics type 590 Barocel and a x–t recorder which gives us the maximum pressure attained for each bubble. The whole apparatus is placed in a glove box containing a high purity argon and nitrogen atmosphere. To test the effect of the volatility of the two components, some runs were performed during a long time. The density results were fairly reproducible and showed that the composition of the sample did not drift appreciably due to vaporization. Including all sources of errors, the accuracy is estimated to be better than 0.5%.

Densities were obtained for 15 zinc–antimony alloys from the liquidus temperature up to nearly 750°C. The densities of pure zinc up to 650°C and antimony up to 900°C (supplied by Johnson and Matthey, 99.999% nominal purity each) were also measured so as to test the apparatus. All the densities showed a linear dependence on temperature. A regression analysis was performed on the data to determine the constants a and b (see table 1) in the equation

$$\rho = a + bT ,$$

where ρ is in g/cm^3 and T in K. The density at 650°C is plotted as a function of the atomic concentration of

0 031–9163/81/0000–0000/$ 02.50 © North-Holland Publishing Company

Table 1
Coefficients of the linear regression line $\rho = a + bT$, for different compositions.

Composition (at% Zn)	a (g cm^{-3})	$-b \times 10^4$ (g cm^{-3} K^{-1})
0	7.103	6.69
10.4	7.004	6.15
20	6.892	5.45
30	6.775	4.80
32	6.757	4.75
40	6.680	4.37
45	6.625	4.20
50	6.577	3.88
57.14	6.563	3.96
60	6.528	3.70
64.45	6.597	4.40
69.57	6.726	5.66
79.87	6.907	7.26
90.02	7.138	9.48
95	7.132	9.22
97.5	7.234	9.98
100	7.262	10.09

zinc in fig. 1. We have also reported, for comparison, the results of Sauerwald [6] and Matuyama [7]. Fig. 2 gives the excess volume V_e at the same temperature, versus concentration.

For the pure metals our results compare favourably with those of previous work (see e.g. Lucas [8]). For the alloys, our measurements agree rather well with the results of Matuyama [7], but less with those of Sauerwald [6]. Nevertheless we did not observe the irregularities, versus concentration, reported by Matuyama. We carefully studied the relevant concentration range, and only a broad minimum was obtained. In the same way the volume expansion coefficient shows no singularity, as given by Matuyama. The excess volume V_e is everywhere positive and the ratio V_e/V_{ideal} exhibits a maximum of 3.7% at 60 at% of zinc, which compared to many other binary alloys, is a relatively high value. Further V_e decreases on heating as may be seen from the data in table 1. The positive excess volume with its decrease versus temperature is in favour, in relation with the other physical properties, of the existence of chemical interactions in the alloys. Effectively, by considering geometrical effects only, one obtains deviation from ideal behaviour if the atomic radii are different enough, and moreover, V_e is then negative [9]. For Sb and Zn, the difference of the atomic radii is not great, and the geometrical contribution to the excess volume should be negligible. However, the system

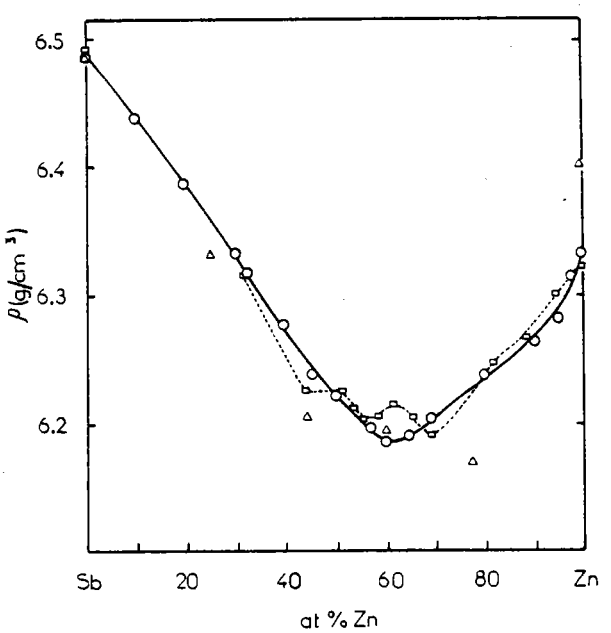


Fig. 1. Composition dependence of the density at 650°C; —o—, this work; △, Sauerwald [6]; ---□---, Matuyama [7].

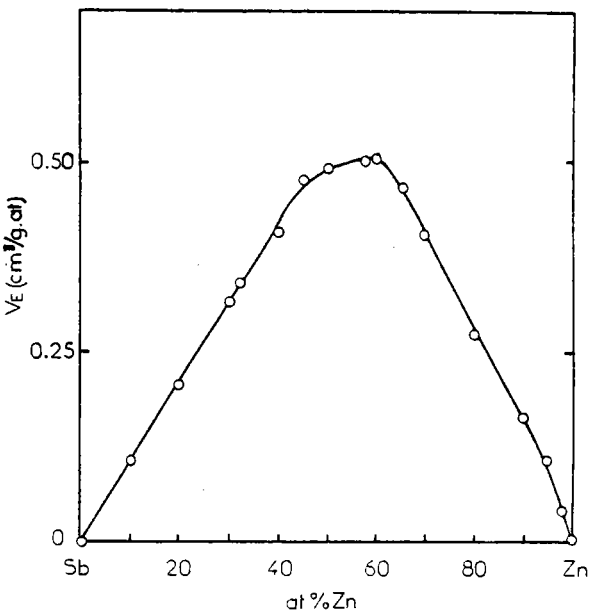


Fig. 2. Composition dependence of the excess volume per g atom at 650°C.

Sb–Zn has three intermetallic compounds, and the existence of definite compounds in the phase diagram is generally correlated with a negative excess volume; the thermodynamic data are strongly in favour of the existence of heteroatomic interaction, and should lead from an elementary standpoint to a negative excess volume. This should also be consistent with the neutron diffraction results of Iida et al. [5], which nevertheless are interpreted with the uncertain assumption of concentration-independent partial-interference functions. The unexpected behaviour observed here shows that the correlation between the sign of V_e and the excess thermodynamic functions is not obvious. The result of Sauerwald [6], who obtained at room temperature a positive ratio $(V_e/V_{ideal})_{max}$ of the order of 9%, indicates that the abnormal behaviour of the liquid and the solid alloys will have the same origin. Finally the decrease of V_e with rising temperature is consistent with the decrease of structural order. But increasing excess volumes versus temperature have been reported for systems which exhibit stronger tendency towards compound formation like Li–Pb [10] or Na–Hg [11], rendering questionable the relation between the excess volume and the ordering effects.

References

[1] G. Busch and H.J. Güntherodt, Phys. Kondens. Mater. 6 (1967) 325.
[2] V.Y. Asanovich, V.A. Kozlov and I.T. Sryvalin, Phys. Met. Metallogr. 28 (1969) 195.
[3] I.B. Rubin, K.L. Komarek and E. Miller, Z. Metallkd. 65 (1975) 191.
[4] A. Sinha and E. Miller, Metall. Trans. 1 (1970) 1365.
[5] K. Iida, K. Honma, H. Okazaki and S. Tamaki, J. Phys. Soc. Japan 40 (1976) 1347.
[6] F. Sauerwald, Z. Metallkd. 14 (1922) 457.
[7] Y. Matuyama, Sci. Rep. Tohoku Univ. 18 (1929) 737.
[8] L.D. Lucas, in: Physico-chemical measurements in metals research, Vol. 4, ed. R.A. Rapp (Interscience, New York, 1970) Part 2, p. 219.
[9] C. Lemaignan and P. Desre, J. de Phys. Colloq. 41 (1980) C8-305.
[10] H. Ruppersberg and W. Speicher, Z. Naturforsch. 31a (1975) 47.
[11] S.P. McAlister, Philos. Mag. 26 (1972) 853.

6.5. RESISTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE DU SYSTEME Zn-Sb.

6.5.1. Résultats expérimentaux et interprétation à l'aide des facteurs de structure partiels théoriques :

J. Phys. F: Met. Phys., 12(1982)2975–84. Printed in Great Britain

Electrical resistivity and thermoelectric power of liquid Zn–Sb alloys

A Bath and R Kleim

Laboratoire de Physique des Milieux Condensés, Faculté des Sciences, Ile du Saulcy, 57000 Metz, France

Received 1 June 1982

Abstract. The electrical resistivity ρ and the thermoelectric power S of liquid $Zn_{1-c}Sb_c$ alloys have been measured as a function of temperature and composition up to 700 °C. The resistivity isotherms present a neat maximum in the middle of the phase diagram, whereas the thermoelectric power varies in a sigmoid fashion, with a change of sign around $c = 0.3$. Comparison is made between the experimental results and the theoretical predictions of the nearly free electron model. The theory is unable to reproduce the essential features of the concentration dependence of ρ and S, even when use of structural geometrical models is made, to take account of ordering effects. It is concluded that the behaviour of the structure factors alone is probably unable to explain the experimental results and that at least some electronic rearrangement, versus concentration, should be included in the theory.

1. Introduction

The aim of this paper is to report on the electrical resistivity and thermoelectric power measurements of liquid $Zn_{1-c}Sb_c$ alloys over the whole concentration range. Most of the former work on this system is either concerned only with the equiatomic composition (Enderby and Walsh 1966, Busch and Güntherodt 1967) or else is limited to a small concentration range (Chizhevskaya *et al* 1974). For the resistivity, the more extensive measurements of Matuyama (1927) and Asanovich *et al* (1969) are not entirely consistent. The thermoelectric power values also given by Asanovich *et al* are always positive, and the results for the pure metals are in discrepancy with the literature data, especially for antimony (Bath and Kleim 1979, Bath *et al* 1980, Newport *et al* 1980).

Liquid alloys may be considered from two extreme points of view. One is the nearly free electron (NFE) model and the other is the compound forming model. Several alloys lie in an intermediate state: some of the properties may be explained within a NFE picture while others may be accounted for by a tendency towards association. The Zn–Sb system presents three solid compounds which are ZnSb, Zn_4Sb_3 and Zn_3Sb_2 (Hansen and Anderko 1958). The thermodynamic properties of the melts have been investigated extensively and we only refer here to the more recent work of Rubin *et al* (1974), which inferred a tendency for compound formation according to the formula Zn_4Sb_3. Association is also supported by some other experiments: viscosity

0305-4608/82/122975 + 10 $02.00 © 1982 The Institute of Physics

measurements (Sinha and Miller 1970, Chizhevskaya *et al* 1974) showed a neat maximum for the same composition; the density measurements of Matuyama (1929) exhibited two singular points at the concentrations $c = 0.5$ and $c = 0.4$, whereas those of Dim *et al* (1981) showed a regular concentration dependence, with a maximum for the excess volume around $c = 0.4$. For the magnetic susceptibility a minimum at about $c = 0.4$ was reported (Endo 1927). From their neutron diffraction experiments, and with the constraint of concentration-independent partial structure factors, Iida *et al* (1976) deduced a smaller distance between unlike atoms. On the other hand the Hall coefficient (Enderby and Walsh 1966) is not far from a typical free electron value, and the resistivity maximum, just above the liquidus temperature, remains below 200 $\mu\Omega$ cm. The liquid Zn–Sb system may thus be an intermediate case between the NFE description and the compound forming picture. It would be of particular interest to see whether the thermoelectric power reverses sign when the resistivity reaches a maximum, as was found for the similar Cd–Sb system (Bath and Kleim 1979).

In §2 we recall briefly the valid formulae within the NFE approach. In §3 we describe the experiments, and the results are presented and discussed in the last section.

2. Theory

Faber and Ziman (1965) have shown, using pseudopotential methods in the Born approximation, that the electrical resistivity ρ of a liquid metallic alloy can be expressed as

$$\rho = c_1^2\rho_{11} + c_2^2\rho_{22} + 2c_1c_2\rho_{12} + c_1c_2M\int_0^1 4(\Delta u)^2x^3\,dx \tag{1}$$

where

$$\rho_{ij} = M\int_0^1 4u_iu_ja_{ij}x^3\,dx \qquad (i, j = 1 \text{ or } 2)$$

$$\Delta u = u_1 - u_2$$

with $M = (3\pi/\hbar e^2v_F^2)\Omega$. In the above expressions x stands for $q/2k_F$, where q is the magnitude of the scattering vector, Ω is the mean atomic volume, v_F the Fermi velocity and $c_1 = 1 - c_2$ is the atomic concentration of component 1. $u_i(q)$ ($i = 1$ or 2) is the pseudopotential of the component i in the alloy, and the $a_{ij}(q)$ are the Faber–Ziman partial structure factors. An alternative expression for ρ may be given in terms of the number concentration structure factors $S_{NN}(q)$, $S_{NC}(q)$ and $S_{CC}(q)$ introduced by Bhatia and Thornton (1970)

$$\rho = M\int_0^1 4[(\bar{u})^2S_{NN} + 2\bar{u}\Delta uS_{NC} + (\Delta u)^2S_{CC}]x^3\,dx \tag{2}$$

where $\bar{u} = c_1u_1 + c_2u_2$.

The thermoelectric power S is given by the usual relation

$$S = -(\pi^2k_B^2T/3|e|E_F)\chi \tag{3}$$

where k_B is the Boltzmann constant and E_F the Fermi energy. The thermoelectric

parameter χ is defined as

$$\chi = -(\partial \ln \rho(E)/\partial \ln E)_{E=E_F}. \tag{4}$$

The calculated quantities depend very sensitively on the functions $a_{ij}(q)$ and $u_i(q)$. Two pseudopotentials have been tried in the calculations reported below. The experimental partial structure factors are not available, and as a first step we use the Percus–Yevick hard sphere structure factors following the prescriptions of Ashcroft and Langreth (1967a). The hard sphere model cannot account for a tendency towards compound formation, and subsequently we include ordering effects in the structure terms by using geometrical models (Bletry 1978) in order to improve the calculation of the transport properties.

3. Experimental procedure

The electrical resistivity of liquid Zn–Sb was measured by a four-probe DC technique using a quartz cell provided with sealed tungsten electrodes. A constant temperature zone was maintained along the measuring capillary and the small thermoelectric voltages were eliminated by reversal of the cell current. The cells were calibrated at room temperature with pure mercury. To ensure good homogeneity of the alloys and to remove possible gas bubbles, the capillary can be evacuated and filled at will.

The thermoelectric power was measured in quartz cells by using the small ΔT method with differential temperatures of around 5 °C. The experimental procedures were those described by Bath and Kleim (1979) with some improvements: the electrical contact between the liquid sample and the thermocouples was secured by a tungsten wire sealed to quartz, and the small voltages were measured by Keithley model 180 voltmeters followed by an X–Y recorder. The thermoelectric powers of the liquid alloys were measured with copper–alumel thermocouples, the reference material being copper (Cusack 1963).

The experiments were performed from near the liquidus temperature to about 700 °C, under an argon atmosphere of up to 3 bars. The samples were prepared from 99.999% zinc and antimony supplied by Cerac. Composition changes were made by adding a weighted amount of one of the components. When a new cell was used, we prepared an alloy of the same nominal composition as the last alloy studied in the previous cell. Agreement between the resistivities and thermoelectric powers of the old and new alloys of the same composition was considered to be a sufficient confirmation that the drift in composition due to vapour loss remained reasonably small. A number of cross checks were thus made and the reproducibility of the resistivity proved to be better than $\pm 0.5\%$. Including the precision of electrical and temperature measurements, the overall accuracy was near $\pm 1\%$. For the thermoelectric power, the error in the final result is estimated to be no more than $\pm 0.4\ \mu V\ °C^{-1}$.

4. Results and discussion

The electrical resistivity ρ of the Zn–Sb alloys is shown in figure 1 as a function of temperature. For clarity some of the compositions have been omitted, especially between $c = 0.4$ and 0.5. For comparison the results for the equiatomic composition

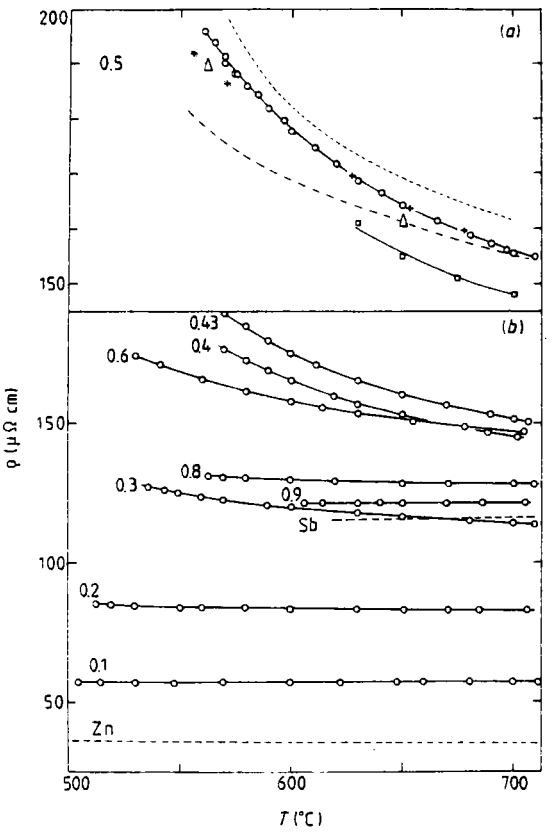


Figure 1. Temperature dependence of the electrical resistivity of some liquid Zn–Sb alloys (*b*) and comparison with previous works for the equiatomic composition (*a*). --- —○— present work, ··· + ··· Matuyama (1927), △ Enderby and Walsh (1966), —·— Busch and Güntherodt (1967), —□— Asanovich *et al* (1969), ----- Chizhevskaya *et al* (1974). Values of c are given against the curves.

obtained by previous studies are reported in figure 1(*a*). The concentration dependence of the resistivity at 650 °C is shown in figure 2 together with the data obtained by Matuyama (1927), Asanovich *et al* (1969) and Chizhevskaya *et al* (1974). These last authors, who used a method involving no electrodes, reported a resistivity value higher than 280 μΩcm for Zn_4Sb_3, which is far from the other results. It may be noticed that the resistivity isotherms do not have a parabolic shape, but both sides of the maximum are concave upwards.

Figure 3 shows the absolute thermoelectric power S as a function of temperature, and figure 4 shows its composition dependence at 650 °C. The temperature dependence is linear for all the alloys investigated. The thermoelectric power varies with concentration in a sigmoid fashion and a change of sign is observed around the concentration $c = 0.3$. Our results are in agreement with those of Enderby and Walsh (1966) for $c = 0.5$, but not with those of Asanovich *et al* (1969) who also found a non-linear temperature dependence for the equiatomic composition.

It is well known that, in several cases, the negative temperature coefficient of the resistivity may be related to the maximum of the concentration dependence, and it is

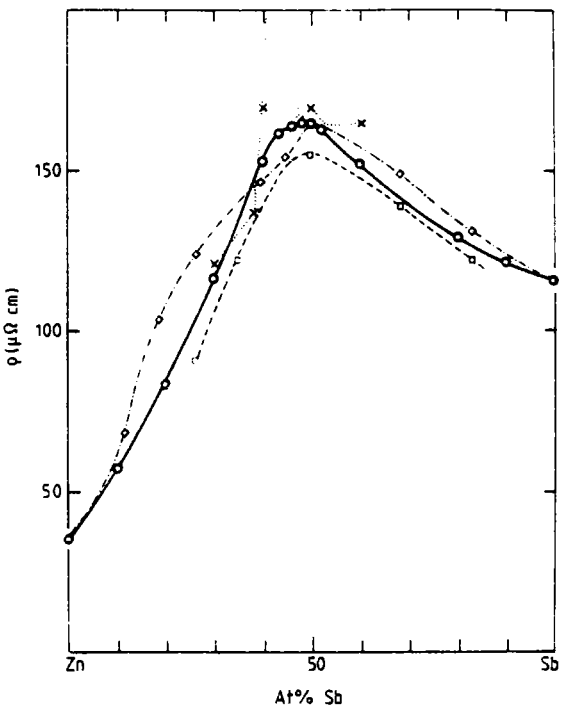


Figure 2. Electrical resistivity at 650°C of Zn–Sb alloys as a function of the concentration. —○— present work. —·—◇—·— Matuyama (1927). ---□--- Asanovich *et al* (1969). ···×··· Chizhevskaya *et al* (1974).

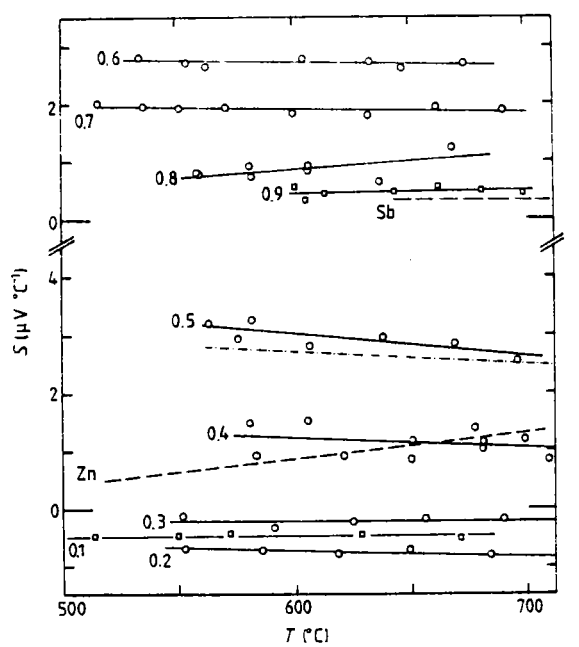


Figure 3. Temperature dependence of the thermoelectric power of liquid Zn–Sb alloys. ---—○—□— present work. —·— Enderby and Walsh (1966) for $c = 0.5$. Values of c are given against the curves.

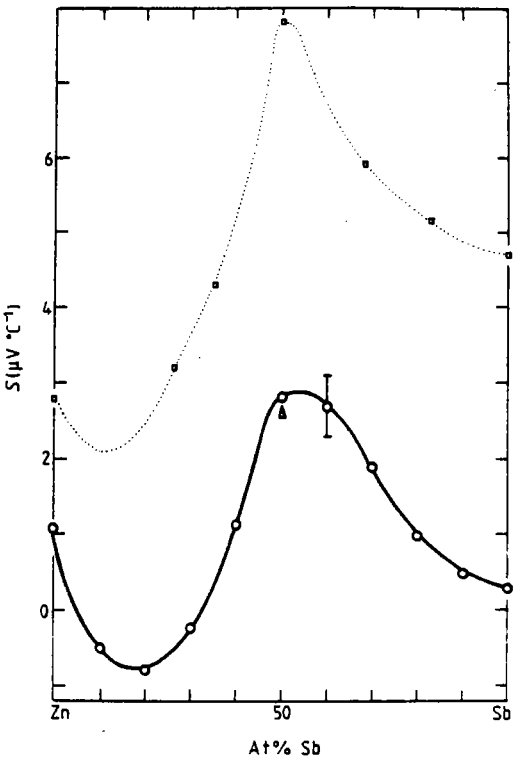


Figure 4. Thermoelectric power at 650 °C of Zn–Sb alloys as a function of the concentration. —○— present work, △ Enderby and Walsh (1966), ···□··· Asanovich *et al* (1969).

worthwhile applying this discussion before presenting the numerical calculations. Within the Faber–Ziman theory, negative temperature coefficients may be attributed to the temperature variation of the structure factors, provided that $2k_F$ is nearly equal to q_p, the positions of the main peaks of the structure factors (see e.g. Busch and Güntherodt 1974). The maximum of the resistivity occurs as a consequence of the high values of the $a_{ij}(2k_F)$. The above condition is roughly fulfilled when the mean valency equals two. For the Zn–Sb system the mean valency is greater than two, and we cannot explain the behaviour of the resistivity in this way. Thompson (1974) attributed the apparent anomaly in the resistivity to pecularities of structure imposed by compound formation, and based his discussion on formula (2). In the long-wavelength limit $S_{CC}(q)$ is proportional to the mean-square composition fluctuations (Bhatia and Thornton 1970) and consequently, when there is a tendency towards compound formation, $S_{CC}(0)$ is lowered. For Zn–Sb, $S_{CC}(0)$ deduced from the EMF results of Rubin *et al* (1974), effectively presents a dip located between $c = 0.4$ and 0.5, and takes the value 0.08, smaller than the value for an ideal mixture $c(1 - c)$. As q increases $S_{CC}(q)$ is forced to oscillate about $c(1 - c)$, to satisfy an integral relation, and in our case to go first above $c(1 - c)$. If $2k_F$ lies in this region, a high contribution to ρ may occur from the integral involving the S_{CC} term. Further if the temperature increases, $S_{CC}(q)$ flattens towards the ideal value, giving a decreasing contribution to ρ. If these trends are not masked by the contribution of the other structure factors (essentially S_{NN}) a maximum

of resistivity and negative temperature coefficients should be observed at the compositions centred around the dip of $S_{CC}(0)$, which is just what is observed for Zn–Sb.

Theoretical calculations involve knowledge of the partial structure factors and the pseudopotentials. In the following, the choice of these quantities is examined. Calculations at 700 °C were first carried out using the volume-dependent model potential of Ashcroft and Langreth (1967b). The core parameters of the potentials have been fitted to the experimental resistivity values of the pure metals, with either the screening of Vashishta and Singwi (1972) or Toigo and Woodruff (1970). The results differed only slightly whatever the screening function used, and so are presented with Toigo–Woodruff screening afterwards. For the partial structure factors we made use of the hard sphere model. The values of the packing fractions η_i are assumed to be 0.45 for zinc at 420 °C and 0.40 for antimony at 660 °C (Waseda 1977). The hard sphere diameters σ_i were then determined with the density results of Dim *et al* (1981) and were held constant with the temperature and concentration of the alloys. In the thermopower calculation we need the energy derivative of the potential. Following Ashcroft (1968) we take account of this through an explicit energy dependence of the core parameters. The thermoelectric parameter χ given by equation (4) is then rewritten in terms of new parameters

$$\Gamma_i = -(\partial \ln R_i(E)/\partial \ln E)_{E_F} \qquad (i = 1, 2).$$

The Γ_i are calculated so as to reproduce the experimental values of the thermopowers of the pure metals. The energy derivatives $(\partial R_i(E)/\partial E)_{E_F}$ are held constant for the thermopower calculations of the alloys. Table 1 lists all the model parameters used at 700 °C. The calculated resistivity and thermopower (curves A) are reported in figure 5. The agreement between theory and experiment is bad and this may not be too surprising, because the assumption of complete randomness is probably not fulfilled in this system.

To improve the calculation we try to adopt the more realistic geometrical model developed by Bletry (1978). For pure metals (Bletry 1978, Lemarchand *et al* 1980) the parameters of the model are the density, the atomic diameter, which is obtained from an adjustment between the behaviour of the experimental structure factor at large q and the position of the main peak, and an atomic vibration frequency ν which is roughly equal to 2/3 of the mean Debye frequency of the crystalline phase. The

Table 1. Parameters for the hard sphere model and geometrical model structure factors with their related Ashcroft model potential parameters at 700 °C. σ_i, d_i and R_i are expressed in Å. ε_{VS} and ε_{TW} refer respectively to Vashishta–Singwi and Toigo–Woodruff screening.

	Hard sphere model				Geometrical model			
	Zn		Sb		Zn		Sb	
	σ_1	η_1	σ_2	η_2	d_1		d_2	
	2.42	0.431	2.88	0.398	2.65		3.30	
	R_1	Γ_1	R_2	Γ_2	R_1	Γ_1	R_2	Γ_2
ε_{VS}	0.678	0.133	0.723	−0.025	0.672	0.218	0.738	−0.039
ε_{TW}	0.673	0.124	0.714	−0.025	0.666	0.202	0.730	−0.035

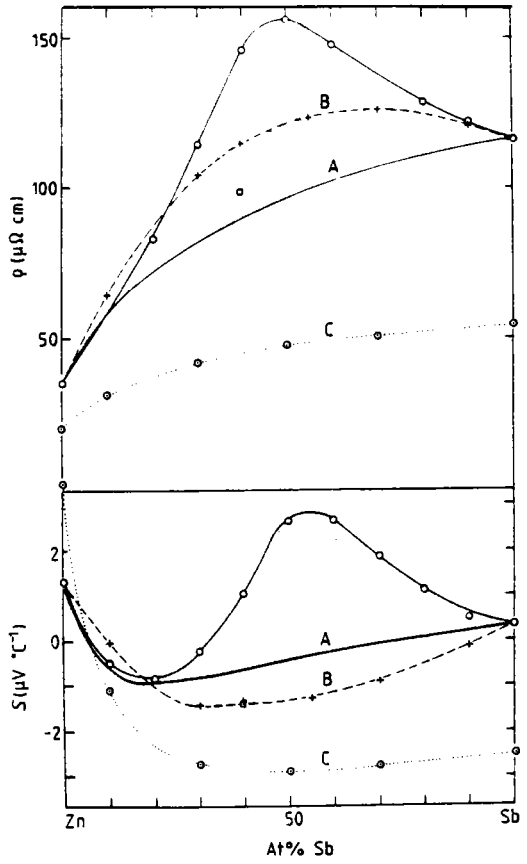


Figure 5. Composition dependence of the electrical resistivity and thermoelectric power of liquid Zn–Sb alloys at 700 °C. —○— experimental results. Curves A, B and C, theoretical results (see text). The open squares refer to B with account of size effect: $d_2/d_1 = 1.25$.

diameters from the diffraction experiments (Waseda and Suzuki 1971, Knoll 1977, Wagner 1977) are $d_1 = 2.65$ Å and $d_2 = 3.30$ Å which are close to the Goldschmidt diameters. With these diameters new values of the parameters R_i and Γ_i were determined (see table 1) so as to reproduce the experimental resistivity and thermoelectric power of the pure metals. For the alloys, if the size effect is neglected, the entry quantities are the density and the first-neighbour order parameter ξ. Throughout the calculation, the value $\xi = -0.39$ was used and, for the mean diameter, $d = c_1 d_1 + c_2 d_2$. The negative value of ξ expresses the fact that the atoms in the melts prefer unlike atoms as nearest neighbours. The results obtained are reported in figure 5 (curves B). Between $q = 0$ to nearly $3/d$ the partial structure factors cannot be given by the model. We interpolated their values from $q = 0$, deduced from thermodynamic data, to the values at about $3/d$. The choice of the interpolation procedure was checked to have little influence on the final result. The size effect was finally included for one composition and the ratio of the model diameters chosen as near as possible to the ratio d_2/d_1. The resistivity obtained was slightly lower than in the substitutional case. These results show that the resistivity maximum cannot be explained by the influence of the structure factors alone.

In view of the rather simple pseudopotential employed up to now, it would be worthwhile using a more refined model potential, particularly to test if the non-structure-dependent term of equation (1) may to some extent be responsible for the resistivity maximum. For this purpose we made use of the model potential developed by Hallers *et al* (1974) which is a combination of the Heine–Abarenkov and Shaw potentials. The potentials were modelled up to $l = 2$. The model radii chosen were those given by Animalu and Heine (1965), 2.2. au for zinc and 2.0 au for antimony. The model parameters A_2 and $\partial A_2/\partial E$ for Sb were determined from the spectroscopic term values of In^{3+} and Sn^{4+} following the procedure of Animalu (1973). The hard sphere model structure factors were used with the same parameters as those of table 1. The results are reported in figure 5 (curves C) and show that poor agreement is obtained for even the pure metals, and furthermore only a smooth concentration dependence is observed.

Thus none of the theoretical curves are in good agreement with experiment except for the zinc rich composition range (curves A and B). The maximum of the resistivity and the *S* shape of the thermopower are not reproduced. The use of more realistic partial structure factors is not likely to be sufficient to significantly improve the calculation within the NFE theory. This may be related to the fact that the structural ordering essentially affects the partial structure factors at about $q = 0.6q_p$ and by the presence of the weighting factor $(q/2k_F)^3$ in equations (1) or (2). From our measurements the determination of the composition where the tendency for the atoms to group is strongest is difficult owing to the close proximity of the intermetallic compounds in the solid state. Our resistivity results are in agreement with the Zn_4Sb_3 formula which is strongly supported by the thermodynamic measurements of Rubin *et al* (1974), but the existence of more than one compound cannot be excluded. For the thermopower, the change of sign occurs at about $c = 0.3$ and this value may be the subject of some discussion in view of the experimental accuracy. Further, if one refers to the absolute scale of thermoelectricity established by Roberts (1981), our values around 650 °C have to be increased by 0.27 $\mu V\,°C^{-1}$. In any case the sign reversal does not correspond to the resistivity maximum and may be an indication that only a weak tendency towards association occurs in these melts. The weak scattering theory thus only appears suitable if one takes account of some slight electronic rearrangement giving rise to atomic ordering in the alloys.

Acknowledgments

One of the authors (AB) wishes to thank Dr J Blétry for giving him his structural models and for helpful discussions. He is also grateful to Dr C van der Marel from the Groningen group, for making their electrical properties computer program available to him.

References

Animalu A O E 1973 *Phys. Rev.* B **8** 3542
Animalu A O E and Heine V 1965 *Phil. Mag.* **12** 1249
Asanovich V Y, Kozlov V A and Sryvalin I T 1969 *Phys. Met. Metallogr.* **28** 195
Ashcroft N W 1968 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1** 232

Ashcroft N W and Langreth D C 1967a *Phys. Rev.* **156** 685
——1967b *Phys. Rev.* **159** 500
Bath A, Gasser J G, Bretonnet J L, Bianchin R and Kleim R 1980 *J. Physique Coll. Suppl.* **41** C8 519
Bath A and Kleim R 1979 *Revue Phys. Appl.* **14** 595
Bhatia A B and Thornton D E 1970 *Phys. Rev.* B **2** 3004
Bletry J 1978 *Z. Naturf.* a **33** 327
Busch G and Güntherodt H J 1967 *Phys. Kondens. Mater.* **6** 325
——1974 *Solid State Phys.* **29** 235 (New York: Academic)
Chizhevskaya S N, Danil'chenko V A and Kurbatov V P 1974 *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater.* **10** 1397
Cusack N E 1963 *Rep. Prog. Phys.* **26** 361
Dim L, Bath A, Gasser J G, Bretonnet J L and Kleim R 1981 *Phys. Lett.* **84A** 375
Enderby J E and Walsh L 1966 *Phil. Mag.* **14** 991
Endo H 1927 *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16** 201
Faber T E and Ziman J M 1965 *Phil. Mag.* **11** 153
Hallers J J, Mariën T and van der Lugt W 1974 *Physica* **78** 259
Hansen M and Anderko K 1958 *Constitution of Binary Alloys* (New York: McGraw-Hill)
Iida K, Honma K, Okazaki H and Tamaki S 1976 *J. Phys. Soc. Japan* **40** 1347
Knoll W 1977 *Liquid Metals 1976* (Inst. Phys. Conf. Ser. 30) p 117
Lemarchand J L, Bletry J and Desre P 1980 *J. Physique Coll. Suppl.* **41** C8 163
Matuyama Y 1927 *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16** 447
——1929 *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **18** 737
Newport R J, Gurman S J and Howe R A 1980 *Phil. Mag.* B **42** 587
Roberts R B 1981 *Phil. Mag.* B **43** 1125
Rubin I B, Komarek K L and Miller E 1974 *Z. Metallk.* **65** 191
Sinha A and Miller E 1970 *Metall. Trans.* **1** 1365
Thompson J C 1974 *J. Physique Coll. Suppl.* **35** C4 367
Toigo F and Woodruff T O 1970 *Phys. Rev.* B **2** 3958
Vashishta P and Singwi K S 1972 *Phys. Rev.* B **6** 875
Wagner C N J 1977 *Liquid Metals 1976* (Inst. Phys. Conf. Ser. 30) p 110
Waseda Y 1977 *Liquid Metals 1976* (Inst. Phys. Conf. Ser. 30) p 230
Waseda Y and Suzuki K 1971 *Phys. Status Solidi* b **47** 581

6.5.2. Discussion de la résistivité calculée à l'aide des facteurs de structure expérimentaux :

Dans le paragraphe précédent, les calculs présentés sont effectués uniquement à l'aide de facteurs de structure des modèles théoriques. Nous voulons discuter ici des résistivités qu'on peut évaluer à partir des facteurs de structures expérimentaux de Iida et al. (173).

Ces auteurs ont étudié la structure des alliages liquides $Zn_{1-C}\ Sb_C$ à 750 °C par diffraction de neutrons aux concentrations C = 0,85 - 0,65 - 0,50 et 0,40. Pour C = 0,85 le premier pic est séparé en deux maxima secondaires, le premier étant proche du pic principal de Sb et le deuxième, plus faible, proche de celui du zinc. A C = 0,65 la hauteur du deuxième maximum est plus importante et reste pratiquement constante pour les compositions plus riches en zinc. La position de ces deux maxima varie très peu avec la concentration. Sur la figure 6.11 nous avons reproduit le facteur de structure global de l'alliage $Zn_{50}\ Sb_{50}$ d'après les courbes de la publication.

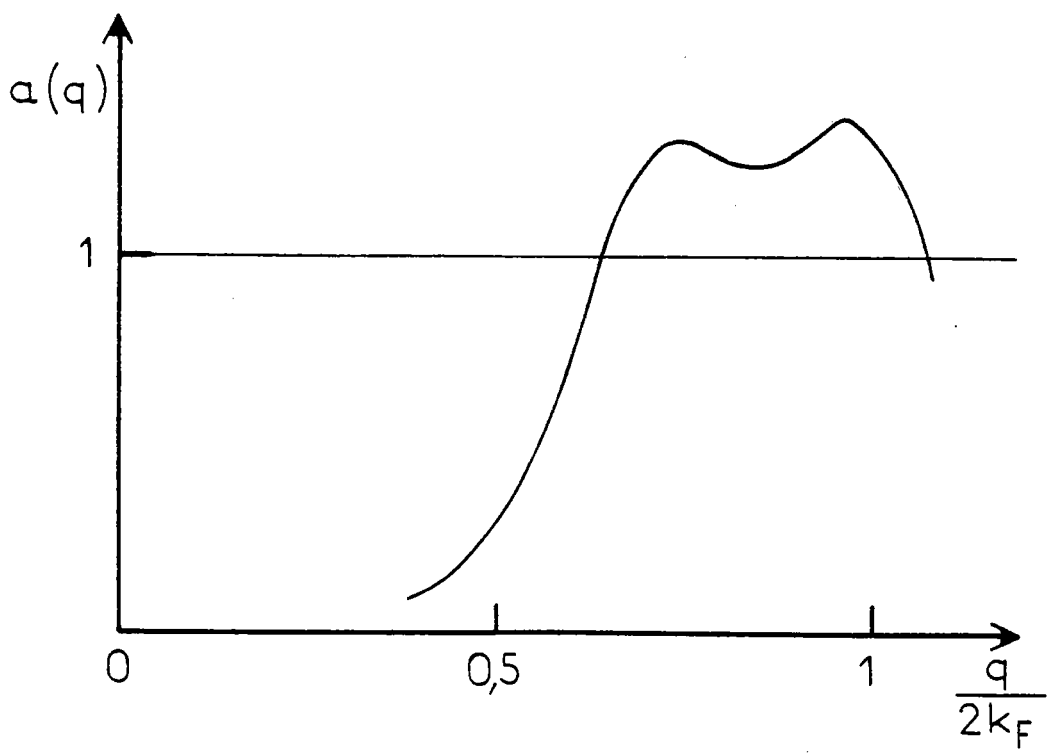


Figure 6.11 Facteur de structure global de $Zn_{50}\ Sb_{50}$ à 750 °C d'après Iida et al. (173).

A partir des fonctions globales pour C = 0,85 - 0,65 et 0,5 Iida et al. ont extrait les facteurs de structure partiels, en faisant l'hypothèse de leur indépendance par rapport à la concentration. Avec ces fonctions partielles, ils reconstituent correctement les facteurs de structure expérimentaux pour les mêmes concentrations sauf pour C = 0,40. Ils en déduisent que la méthode des concentrations est acceptable pour des concentrations en antimoine supérieures ou égales à 50 %.

Cependant, compte tenu de la tendance à l'association dans ces alliages autour de C = 0,5 la méthode des concentrations nous paraît difficilement applicable, bien que la température d'étude soit assez élevée. En fait, la connaissance des trois facteurs de structure n'est pas possible pour le système Zn-Sb avec cette méthode car les longueurs de diffusion cohérentes neutroniques de Zn et de Sb sont pratiquement identiques : $b_{Zn}^{nat} = 0,57 \times 10^{-12}$ cm et $b_{Sb}^{nat} = 0,54$ ou $0,57 \times 10^{-12}$ cm (176) (177). En effet, le facteur de structure total s'écrit, dans le formalisme BT (Cf (2.159)).

$$S(q) = [\bar{b}^2 S_{NN}(q) + 2\,\bar{b}.\ \Delta b\, S_{NC}(q) + (\Delta b)^2 S_{CC}(q)] / \bar{b}^2 \qquad (6.3)$$

où : $\bar{b} = C_1 b_1 + C_2 b_2$

$\Delta b = b_1 - b_2$

L'expression (6.3) montre que dans l'alliage Zn-Sb, l'observation expérimentale porte uniquement sur $S_{NN}(q)$, c'est-à-dire la structure globale puisque les atomes de zinc ne sont pas distingués des atomes d'antimoine : par diffusion des neutrons, on n'obtient pas d'informations concernant $S_{NC}(q)$ et $S_{CC}(q)$ avec les éléments naturels.

Néanmoins, nous avons quand même effectué le calcul, à titre indicatif, à l'aide des facteurs de structure partiels donnés par Iida et al. et avec le modèle de potentiel d'Ashcroft. Les rayons de coeur R des corps purs ont été déduits en ajustant la résistivité aux valeurs expérimentales avec les facteurs de structure mesurés (Knoll (116) et Andonov (138) pour Zn et Waseda (55) pour Sb) et la fonction diélectrique de Toigo et Woodruff. Nous avons obtenu $R_{Zn} = 0,660$ Å et $R_{Sb} = 0,714$ Å, valeurs qui sont maintenues constantes avec la température et la concentration. Dans le tableau 6.2 les résultats sont rassemblés ainsi que les contributions $\rho_{NN'}$ ρ_{NC} et ρ_{CC} liées respectivement aux facteurs de structure partiels BT $S_{NN}(q)$, $S_{NC}(q)$ et $S_{CC}(q)$ (Cf. formules (2.83)).

Alliage	ρ ($\mu\Omega$ .cm)	ρ_{NN}	ρ_{NC}	ρ_{CC}
Zn_{15} Sb_{85}	122	124	- 12	10
Zn_{35} Sb_{65}	121	112	- 8	17
Zn_{50} Sb_{50}	115	94	1	20

Tableau 6.2 Résistivités calculées avec les facteurs de structure partiels de Iida et al. (173).

Les résistivités calculées dépendent peu de la concentration et ne permettent pas de reproduire le maximum observé expérimentalement.

L'étude directe des fonctions globales est intéressante par contre, car on peut en déduire ρ_{NN}. Les valeurs de ρ_{NN} calculées en fonction de la concentration y compris à C = 0,4, sont reportées sur la figure 6.12. On constate un maximum de ρ_{NN} à C = 0,35. Toutefois, il est difficile de juger si ces variations de ρ_{NN} en fonction de la concentration sont vraiment significatives : ainsi ρ_{NN} à C = 0,85 est trop faible par rapport à la valeur de l'antimoine pur ($\rho_{NN} \equiv \rho_{Sb}$ = 117 $\mu\Omega$.cm).

Pour savoir si ces résultats peuvent expliquer un maximum pour C ≈ 0,5, il faut connaître les deux autres termes ρ_{NC} et ρ_{CC}. Pour cela, nous utilisons les calculs effectués à 700 °C à l'aide des modèles des sphères dures et des sphères adhésives et présentés au paragraphe 6.5.1. Nous avons vérifié que les mêmes calculs à 750 °C donnent des résultats très peu différents. Les valeurs obtenues à 700 °C sont représentées sur la figure 6.12. Il faut signaler cependant qu'aucun des deux modèles théoriques ne permet de reproduire un facteur de structure partiel $S_{NN}(q)$ avec un dédoublement du premier maximum, mais on constate que ρ_{NN}, calculée avec les facteurs de structure théoriques, est en gros comparable aux valeurs obtenues avec les facteurs de structure totaux de Iida et al.. Comme le modèle des sphères adhésives a permis d'interpréter $S_{CC}(q)$ pour un certain nombre d'alliages, nous l'utilisons afin d'obtenir un ordre de grandeur plausible de ρ_{CC}. A C = 0,5 on a ρ_{CC} = 28 $\mu\Omega$. cm (avec ξ = - 0,39) tandis que le modèle des sphères dures fournit ρ_{CC} = 27 $\mu\Omega$. cm. Au chapitre 7, nous montrons que le choix du paramètre d'ordre ξ influe peu sur la valeur de ρ_{CC} pour

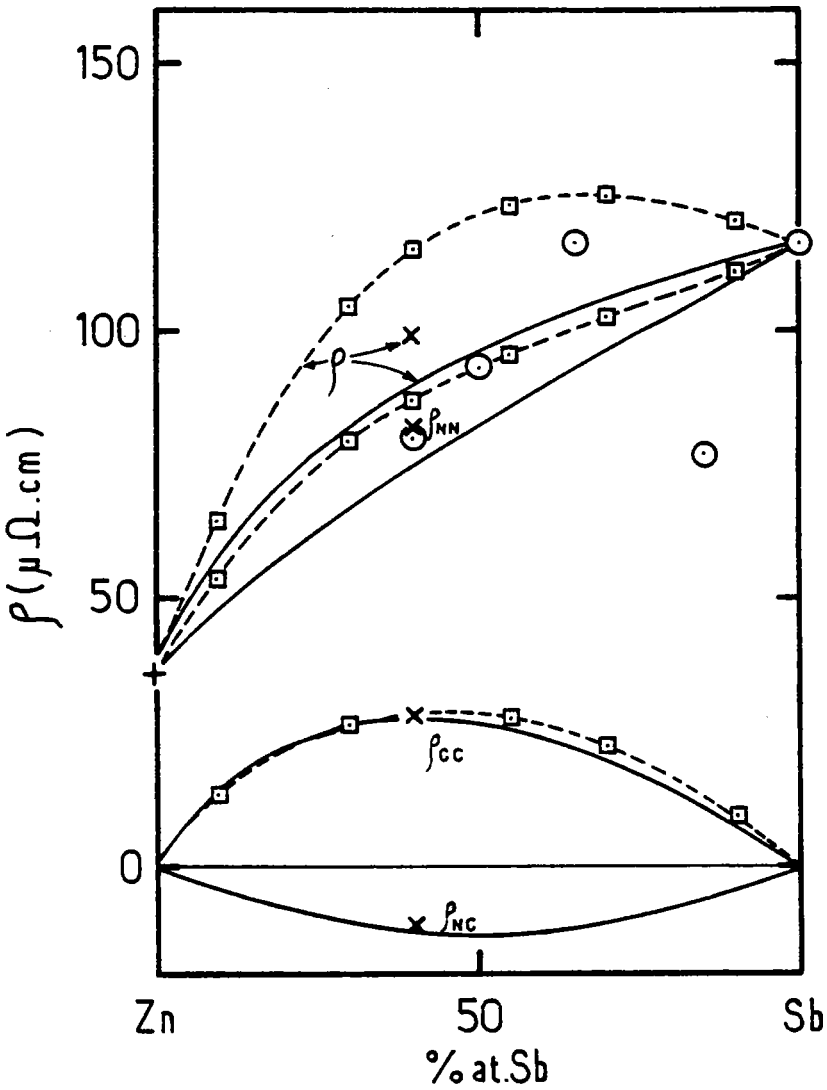


Figure 6.12 Résistivités calculées des alliages Zn-Sb en fonction de la concentration

modèle des sphères dures ————————

modèles géométriques (Blétry (65))

---⊡----sans effet de taille

× avec effet de taille (δ = 1,25).

⊙ ρ_{NN} calculé avec les facteurs de structure totaux de Iida et al. (173).

cet alliage. Ainsi, l'addition de ρ_{NN} déduit des expériences de diffraction et de ρ_{CC} déduit des modèles théoriques ne conduit pas à un maximum de ρ à C = 0,5. Cette situation n'est guère modifiée par la faible contribution de ρ_{NC}, qui de plus est négative avec les modèles théoriques.

6.6. DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSIONS.

Les calculs présentés aux paragraphes 6.3.3 et 6.5.1 montrent que la théorie de Faber et Ziman permet de rendre compte de l'allure des courbes isothermes de ρ et S aux faibles valeurs de C. Par contre, quand C dépasse 0,3 la théorie ne prévoit pas le maximum de résistivité, ni l'augmentation du pouvoir thermoélectrique, qui devient positif du côté riche en antimoine.

La discussion qualitative du paragraphe 2.2.5 n'explique que très partiellement l'accord pour les faibles concentrations en antimoine. Elle repose essentiellement sur la variation des grandeurs à $q = 2\,k_F$, surtout de $\bar{a}\,(2k_F)$, le facteur de structure moyen FZ. Sur la figure 6.13 nous avons représenté toutes ces grandeurs à $q = 2\,k_F$ pour le système Zn-Sb (pour Cd-Sb les courbes sont très comparables), en fonction de la concentration, lorsqu'on utilise les facteurs de structure sphères dures et le modèle de potentiel d'Ashcroft. La résistivité s'écrit (formules (2.69.c)) :

$$\rho_{calc.} = \rho' + \rho'' \qquad (6.4)$$

avec :
$$\begin{cases} \rho' = M \ll \overline{u^2}.\,\bar{a} \gg \\ \rho'' = M \ll C_1 C_2\,(\Delta u)^2\,(1 - \bar{a}) \gg \end{cases}$$

où $\bar{a}(q)$ est le facteur de structure moyen FZ :

$$\bar{a} = \frac{C_1^2\,u_1^2\,a_{11} + 2\,C_1\,C_2\,u_1\,u_2\,a_{12} + C_2^2\,u_2^2\,a_{22}}{(\bar{u})^2}$$

et $\overline{u^2} = C_1\,u_1^2 + C_2\,u_2^2$

Si on regarde uniquement les valeurs à $q = 2\,k_F$, le terme $M\,[\,\overline{u^2}.\bar{a} + C_1C_2(\Delta u)^2\,(1 - \bar{a})\,]_{2\,k_F}$ varie à peu près linéairement avec C (figure 6.13 courbe 9) alors que $\rho_{calc.}$ double de C = 0 à C = 0,2 et croît ensuite moins rapidement. Cet écart résulte du fait que $\bar{a}\,(2\,k_F)$ est assez différent des valeurs de

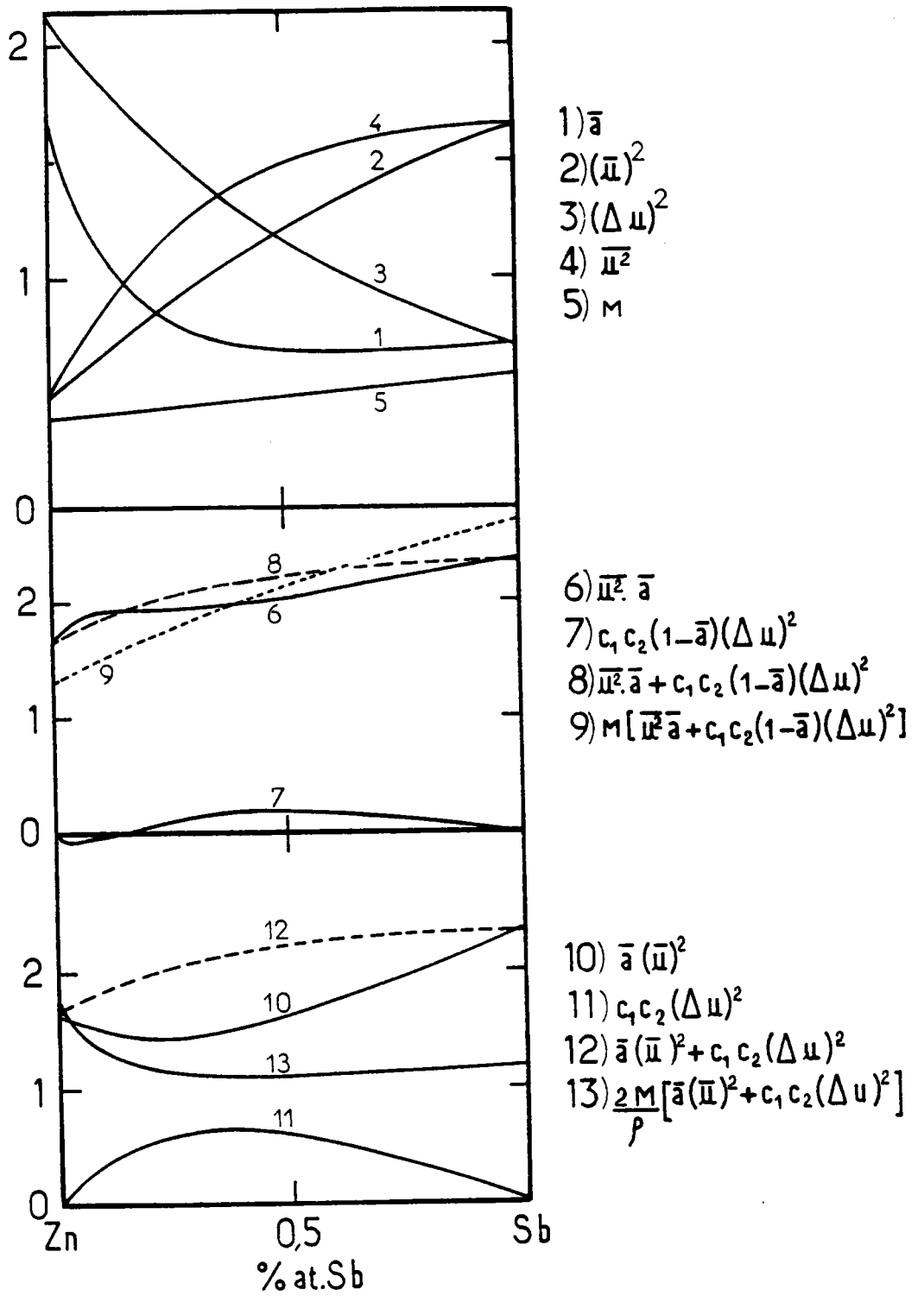


Figure 6.13 Variation à $q = 2 k_F$, des termes intervenant dans le calcul de ρ et S.

a (q) pour q juste inférieur à 2 k_F, mais c'est bien ρ' qui contribue pour l'essentiel à $\rho_{calc.}$ conformément à la discussion du § 2.2.5.

Pour le pouvoir thermoélectrique, les calculs ont montré que la prise en compte du terme r n'en modifie pas trop l'allure générale en fonction de C. Nous pouvons donc utiliser l'expression (2.73) du paramètre thermoélectrique

$$\chi = 3 - \frac{2\,M}{\rho} \left[\bar{a}\,(\bar{u})^2 + C_1\,C_2\,(\Delta u)^2 \right]_{q=2k_F} \qquad (6.5)$$

Pour le zinc et le cadmium purs $\bar{a}(2\,k_F)$ est de l'ordre de 2 en accord avec $q = 2\,k_F$ situé juste après le premier pic du facteur de structure. $\chi_{calc.}$ pour ces métaux est négatif ($S_{calc.}$ est positif). Lorsqu'on ajoute de l'antimoine, $\bar{a}\,(2\,k_F)$ tend rapidement vers des valeurs inférieures à 1 (Cf. figure 6.13 courbe 1). En généralisant la discussion de S, en fonction de la valence, du paragraphe 2.2.3 aux alliages binaires, on serait amené à attribuer la croissance de χ à la décroissance de $\bar{a}(2\,k_F)$. En fait, les courbes 1 et 10 montrent que si $\bar{a}\,(2\,k_F)$ décroît vite avec C, $[\,\bar{a}(\bar{u})^2\,]_{2k_F}$ change peu. De même, le terme $[\,\bar{a}\,(\bar{u})^2 + C_1\,C_2\,(\Delta u)^2\,]_{2\,k_F}$ varie faiblement (courbe 12) et c'est finalement l'augmentation de $\rho_{calc.}$ (courbe 13) qui entraîne la croissance rapide de χ jusqu'à des valeurs positives pour lesquelles S est alors négatif.

Ces considérations sur les calculs de ρ et S mettent en évidence les difficultés d'une évaluation qualitative basée sur des comportements schématiques des facteurs de structure ou des pseudopotentiels.

Les propriétés des alliages liquides à forte concentration d'antimoine s'expliquent vraisemblablement par la persistance d'associations à caractère partiellement covalent de formule $Zn_4\,Sb_3$ ($Cd_4\,Sb_3$). Elles sont à relier à l'existence des composés intermétalliques $M_4\,Sb_3$, $M_3\,Sb_2$ et M Sb (M = Zn,Cd) à l'état solide. La différence d'électronégativité entre Zn et Sb, et Cd et Sb est faible (d'environ 0,3 dans l'échelle de Pauling) et le modèle des liaisons chimiques des composés Zn Sb et Cd Sb a été discuté (181) en admettant un caractère essentiellement covalent, le pourcentage de liaison ionique étant faible.

Les structures de ces composés, assez complexes, ne sont pas toujours établies de façon certaine. Il ressort néanmoins des diverses études (à température ambiante) que le zinc ou le cadmium est entouré préférentiellement par l'antimoine. Les composés Zn Sb et Cd Sb peuvent être considérés

comme un arrangement de type diamant très déformé, où chaque atome M est entouré tétraédriquement par un atome M et par 3 atomes d'antimoine (182) (143). Carter et Mazelsky (183) ont donné une description très voisine de Zn Sb. Pour Zn_4 Sb_3 un atome de zinc est entouré tétraédriquement par 4 atomes d'antimoine, les tétraèdres ayant en commun soit des sommets, soit des arêtes (159). Dans cette dernière publication, on trouvera aussi les différentes structures proposées pour Cd_4 Sb_3, Cd_3 Sb_2 et Zn_3 Sb_2 avec les paramètres a, b et c des mailles élémentaires.

De plus on observe à l'état solide des volumes d'excès positifs importants vers C = 0,5 : $V_e/V_{id} \simeq +$ 9 % pour Zn-Sb (184) et $\simeq +$ 10,5 % pour Cd-Sb (161). Le volume d'excès reste positif à l'état liquide (les valeurs maximales de V_e/V_{id} sont respectivement de + 3,7 % et d'environ + 5 %) ce qui traduit une certaine persistance de l'ordre à courte distance existant déjà à l'état solide.

Il est donc vraisemblable que dans les alliages liquides les atomes M soient entourés préférentiellement par des atomes d'antimoine, en accord avec les conclusions, qui doivent néanmoins être considérées avec prudence, de Iida et al. (173) pour le système Zn-Sb. Signalons que le pic principal dédoublé de $S_{NN}(q)$, déterminé par ces auteurs serait aussi compatible avec un phénomène de ségrégation, qui compte-tenu des remarques précédentes est improbable à $C \simeq 0,5$ et est en contradiction avec $S_{CC}(0)$ déduit des données thermodynamiques (Cf. figure 6.4). Toutefois, aux fortes concentrations de zinc une tendance à la ségrégation n'est pas à exclure d'après le maximum de $S_{CC}(0)$, qui est d'ailleurs corrélé avec un point d'inflexion sur le liquidus du diagramme de phases.

Le comportement thermique de la conductivité électrique et le pouvoir thermoélectrique des composés intermétalliques sont caractéristiques de semiconducteurs de type p de conductivité plutôt élevée (références (106) (185) (186) pour le système Zn-Sb et références (187) (188) (189) pour le système Cd-Sb). A titre d'illustration nous avons représenté sur la figure 6.14 nos propres mesures de pouvoir thermoélectrique sur des échantillons de Zn_4 Sb_3 polycristallins fournis par Zielinger (190). La discontinuité observée vers 491-493 °C correspond au changement de phase $\beta \rightarrow \gamma$.

Les propriétés des alliages liquides dont la concentration en antimoine est suffisamment élevée, pourraient ainsi être attribuées à une certaine persistance de l'ordre local, à caractère partiellement covalent, existant déjà à l'état solide.

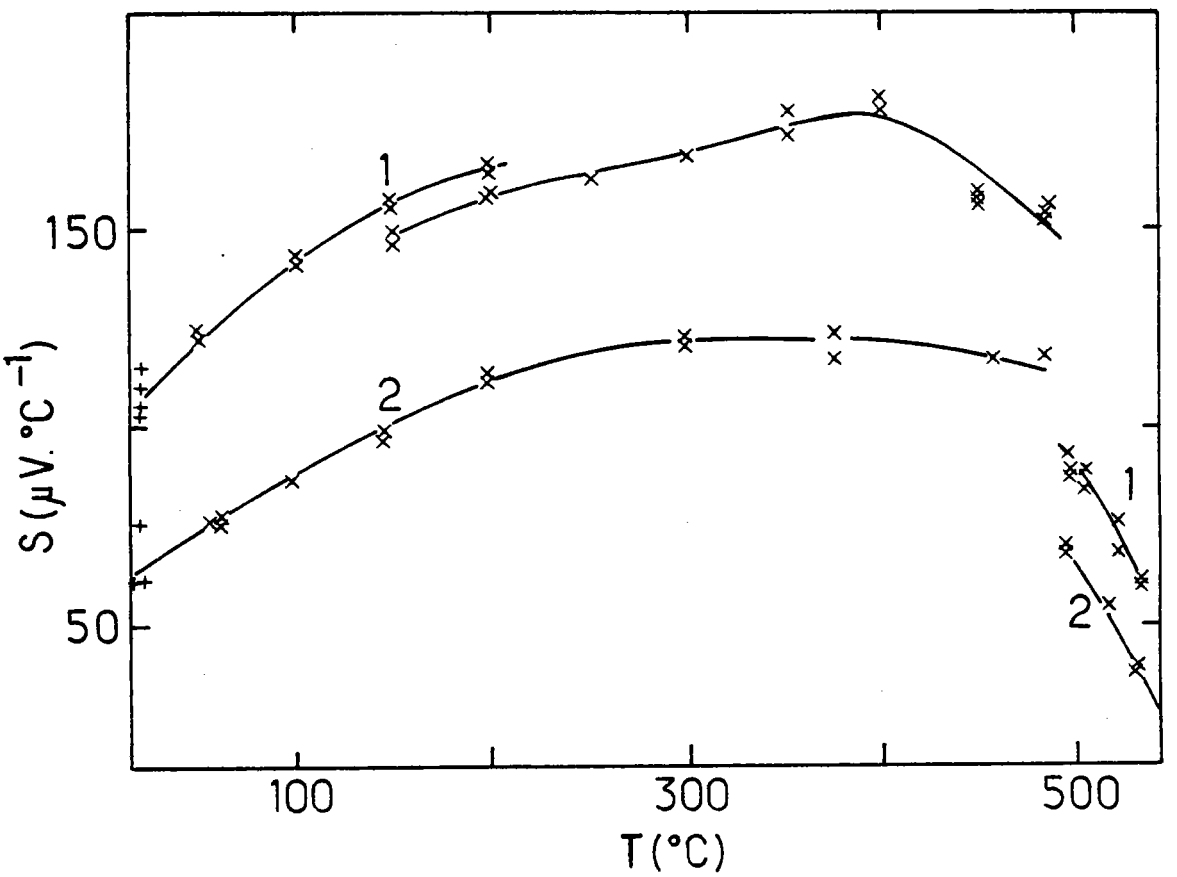


Figure 6.14 Variation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température de deux échantillons de Zn_4 Sb_3 polycristallins.

Des effets analogues mais bien plus importants ont été observés pour les alliages Na-Sb et Cs-Sb (Redslob et al. (191)) qui sont le siège de passage vers des régimes non métalliques. Ainsi Cs_{1-C} Sb_C présente un maximum de résistivité de l'ordre de 5.10^5 μΩ . cm à C = 0,25 (Cs_3 Sb) et le pouvoir thermoélectrique, négatif pour les compositions riches en césium devient positif pour C > 0,3 et atteint des valeurs d'environ + 60 μV. $°C^{-1}$ à C = 0,5. Ces propriétés marquées ont permis à Redslob et al. (191) de souligner leur similitude avec celles des semiconducteurs liquides à base de tellure (Cf. Cutler (198)), qui ne sont pas caractérisés par une structure de type ionique. Ils suggèrent que ces systèmes sont le siège de liaisons à caractère covalent entre les atomes d'antimoine, et que, puisque Sb^- est isoélectronique à Te, l'analogie de comportement n'est pas surprenante : ainsi des structures en chaînes de Sb-Sb à liaison covalente doivent être prises en compte. Des effets similaires ont été observés par van der Marel (192) dans des alliages tels que Na-Sn, pour lesquels ρ maximum est d'environ 900 μΩ. cm.

Dans les systèmes Zn-Sb et Cd-Sb ces effets sont nettement plus

atténués et bien sûr disparaissent quand la concentration en antimoine est trop faible. L'existence de volumes d'excès positifs à l'état liquide plaide de même en faveur de la covalence car les volumes d'excès négatifs importants sont généralement associés à un caractère ionique prédominant. Dans les alliages ioniques des "anomalies" thermiques (augmentation de V_e avec la température) ont été observées (194) (195), tandis que pour le système Zn-Sb, V_e diminue en fonction de la température (175). Cette décroissance est en accord avec la représentation de liaisons qui disparaissent progressivement donnant un alliage de plus en plus proche du mélange idéal.

Enfin parmi les travaux antérieurs certains résultats expérimentaux suggèrent que la tendance à l'association se fait pour deux compositions différentes. Il en est ainsi des mesures de la masse volumique de Zn-Sb (Matuyama (169), de résistivité de Cd-Sb (Miller et al. (196), Chizhevskaya et al. (164) et de Zn-Sb (Chizhevskaya et al. (164)). Les maxima de chaleur spécifique en fonction de C, reportés par Schick et Komarek (167) présentent un palier qui pourrait s'expliquer de la même façon, mais compte tenu de la précision des mesures, on peut simplement affirmer la présence d'un maximum (Komarek (197)). Les viscosités mesurées par Chizhevskaya et al. (164) présentent plus d'un maximum en fonction de la concentration.

Nos mesures ne nous ont pas permis de retrouver les singularités de masse volumique ou de résistivité signalées ci-dessus. Le maximum de résistivité obtenu pour les deux systèmes est localisé à C ≈ 0,47, composition intermédiaire entre $M_4 Sb_3$ et M Sb. Ces résultats montrent l'analogie des propriétés des deux alliages binaires à l'état liquide. Ils ne permettent pas de relier avec certitude la concentration où la tendance à l'association est la plus forte à un composé déterminé de la phase solide. Néanmoins, les mesures d'activité de Geffken et al. (166) pour Cd-Sb et de Rubin et al. (172) pour Zn-Sb, ainsi que les résultats de viscosité de Sinha et Miller (170) pour Zn-Sb, font ressortir avec netteté que la tendance à l'association est la plus forte uniquement pour $M_4 Sb_3$.

- CHAPITRE VII -

INFLUENCE DE L'ORDRE CHIMIQUE SUR LA RESISTIVITE DES ALLIAGES METALLIQUES LIQUIDES

page

7.1. RELATIONS ENTRE STRUCTURE ET RESISTIVITE DANS LA THEORIE DE FABER ET ZIMAN 180

7.1.1. Situation du problème 180
7.1.2. Rappels théoriques 182
7.1.3. Choix des systèmes 183

7.2. INFLUENCE DU PARAMETRE D'ORDRE - RESULTATS ET DISCUSSION 184

7.2.1. Métaux purs : détermination des paramètres 184
7.2.2. Facteurs de structure partiels des modèles géométriques 186
7.2.3. Facteurs de forme dans les alliages 187
7.2.4. Alliages de substitution : résistivité en fonction du paramètre d'ordre 187
7.2.5. Influences diverses 193
7.2.6. Comparaison avec l'expérience - Conclusions 195

VII. - INFLUENCE DE L'ORDRE CHIMIQUE SUR LA RESISTIVITE DES ALLIAGES METALLIQUES LIQUIDES

7.1. RELATIONS ENTRE STRUCTURE ET RESISTIVITE DANS LA THEORIE DE FABER ET ZIMAN.

7.1.1. Situation du problème :

Nous nous proposons, dans le cadre de la théorie des électrons presque libres appliquée aux alliages métalliques liquides (20), d'étudier l'influence de l'arrangement topologique des atomes sur l'évaluation quantitative de la résistivité. Les facteurs de forme dans les alliages sont obtenus à partir de ceux des métaux purs et ne tiennent donc pas compte d'une éventuelle redistribution électronique ou transfert de charge : dans cette étude l'influence des phénomènes d'ordre chimique sur la résistivité provient uniquement des effets structuraux et non des réarrangements électroniques qui leur sont liés et qui apparaîtraient normalement au niveau des facteurs de forme.

La situation favorable est celle où les trois facteurs de structure partiels sont connus à partir des expériences de diffraction. Mais seuls quelques systèmes ont été étudiés, encore que la précision sur les résultats finaux en limite la portée. Ainsi la résistivité est généralement interprétée à l'aide des formes analytiques du modèle théorique des sphères dures (Cf. § 2.4.2) ou en faisant l'hypothèse de l'alliage de "substitution" quand l'effet de taille est faible et le mélange idéal. Les facteurs de structure partiels FZ sont alors égaux à $S_{NN}(q)$ et aux facteurs de structure des métaux purs.

Les conclusions varient suivant les auteurs et selon les résultats obtenus. Par exemple, la variation de la résistivité avec la concentration est bien reproduite à l'aide des facteurs de structure de sphères dures pour des systèmes tels que Li-Cd (129) et surtout Li-In (200) où le maximum de résistivité avoisine pourtant 160 $\mu\Omega$.cm. Les propriétés thermodynamiques

de ce dernier alliage, en particulier l'enthalpie de mélange négative importante (201) (202) rendent l'hypothèse de désordre complet peu vraisemblable.

D'autre part, quand l'accord entre le calcul et les valeurs expérimentales est moins satisfaisant, la description de la structure par le modèle des sphères dures est mise en cause. Par exemple Itami et Shimoji (153) n'obtiennent pas de maximum de résistivité pour le système Cu-Cd, malgré l'emploi de plusieurs modèles de potentiel, et concluent qu'une connaissance plus précise des facteurs de structure partiels est souhaitable. Cette conclusion se retrouve dans l'étude du système Li-Mg effectuée par Feitsma et al. (203) : leur calcul (modèle de potentiel de Shaw-Hallers) reproduit bien l'allure générale, mais l'écart avec les valeurs mesurées reste de l'ordre de 30 %. Pourtant Van Zytveld (204) obtient pour cet alliage un meilleur accord avec le modèle structural des sphères dures, mais le modèle de potentiel d'Ashcroft utilisé est ajusté sur les résistivités des corps purs ; par contre, l'accord est moins satisfaisant quand, faisant l'hypothèse de l'alliage de "substitution", il prend pour facteurs de structure la moyenne des facteurs de structure des deux métaux purs. Pour des alliages tels que Cd-Sb et Zn-Sb, Busch et Güntherodt (205) concluent que la variation de la résistivité avec la température (et le maximum en fonction de la concentration) doit s'expliquer uniquement par des effets structuraux. De telles remarques apparaissent souvent dans la littérature lorsque l'interprétation à l'aide de la théorie de Faber et Ziman ne conduit pas, conformément à l'expérience, à un maximum de résistivité en fonction de la concentration et à des valeurs de $d\rho/dT$ négatives.

Compte tenu du manque de données expérimentales de structure, nous avons recours aux modèles géométriques, développés par Blétry (54) (65) (Cf. § 2.4.3), qui ont permis d'interpréter la plupart des facteurs de structure partiels mesurés, y compris les résultats plus précis des alliages "zéro" (68) et des alliages de substitution pour lesquels $S_{NC}(q)$ est nul.

Dans ce chapitre, nous déterminons à l'aide des modèles structuraux géométriques, l'influence de l'effet d'ordre sur la résistivité à une concentration fixée. Nous étudierons ensuite la variation de ρ en fonction de la concentration, que nous pouvons aussi comparer à celle obtenue avec le modèle théorique des sphères dures. L'ensemble des résultats est utilisé pour mieux apprécier la limite d'applicabilité de la théorie de Faber et Ziman.

7.1.2. Rappels théoriques :

Nous donnons brièvement l'expression de la résistivité d'un alliage métallique liquide et les interprétations qualitatives possibles du comportement de ρ en fonction de C et de T.

La résistivité ρ s'écrit dans le formalisme de Bhatia et Thornton (Cf. (2.83)) :

$$\rho = \rho_{NN} + \rho_{NC} + \rho_{CC}$$

$$\rho = M \int_0^1 4 \left[(\bar{u})^2 S_{NN}(x) + 2 \bar{u} \Delta u S_{NC}(x) + (\Delta u)^2 S_{CC}(x) \right] x^3 \, dx \qquad (7.1)$$

où : $x = q/2 k_F$

$\bar{u} = C_1 u_1 + C_2 u_2$

$\Delta u = u_1 - u_2$

$M = (3 \pi / \hbar e^2 v_F^2) \Omega$

Selon le critère de FZBG (Cf. § 2.2.5) un maximum de résistivité en fonction de C s'explique lorsque $q = 2 k_F$ coïncide avec la position d'un pic principal d'un facteur de structure partiel FZ et des valeurs négatives de $d\rho/dT$ sont alors possibles. Dans le formalisme de Bhatia et Thornton cela revient à comparer $q = 2 k_F$ à q_N, la position du pic principal de $S_{NN}(q)$, puisque $S_{NN}(q)$ est une moyenne des $a_{ij}(q)$ (Cf. formules (2.84)). Pour les métaux monovalents, on a $2 k_F < q_N$; pour les métaux divalents $2 k_F$ se trouve juste après q_N et pour les métaux de valence supérieure à 2, on vérifie toujours $2 k_F > q_N$.

Ainsi, quand on allie un métal monovalent à un métal polyvalent on doit observer un maximum de ρ, et des valeurs de $d\rho/dT$ négatives, lorsque $q = 2 k_F$ est voisin de q_N, c'est-à-dire lorsque la valence moyenne Z est d'environ 2. Si on allie deux métaux polyvalents ($Z \geqslant 2$), ρ devrait varier plutôt de façon monotone en fonction de C et les coefficients de température seraient positifs.

Le critère de FZBG est plus ou moins bien vérifié dans de nombreux alliages, comportant un métal monovalent, tels que Cu-Cd (153), Cu-Sn (23),

Li-In (200), Ag-In (206), Ag-Sn, Ag-Sb (207) etc... (une liste plus complète est donnée par Busch et Güntherodt (22) et par Lee et Lichter (87)), alors que pour des systèmes tels que Zn-Cd, Cd-In (153), In-Sn (206), Pb-Sn (208), Pb-Sb, Ge-Sb (107), etc..., la résistivité varie à peu près linéairement en fonction de la concentration et les valeurs de $d\rho/dT$ sont positives (sauf pour Zn-Cd dont la valence moyenne est égale à 2).

Des systèmes tels que Zn-Sb et Cd-Sb présentent des maxima de résistivité et des coefficients de température négatifs (209) alors que manifestement le critère de FZBG n'est pas applicable. Pour expliquer qualitativement ce comportement Thompson (210) a invoqué la dépendance de $S_{CC}(0)$ en fonction de la concentration (Cf. aussi § 6.5.1). $S_{CC}(q)$ vérifie l'équation intégrale (Cf. (2.135)) :

$$\int_0^\infty (S_{CC}(q) - C_1 C_2)\, q^2\, dq = 0 \qquad (7.2)$$

Pour satisfaire cette relation $S_{CC}(q)$ doit osciller autour de la valeur $C_1 C_2$ correspondant au mélange idéal. Dans les alliages Zn-Sb et Cd-Sb, $S_{CC}(0)$ présente un creux en dessous de C_1C_2 pour $C_1 \simeq 0{,}5$ (Cf. figures 6.2 et 6.4). $S_{CC}(q)$ doit croître en fonction de q et dépasser la valeur C_1C_2. Si $2\,k_F$ se trouve dans cette région, on peut avoir une contribution importante à la résistivité provenant du terme en $S_{CC}(q)$ lorsque Δu est grand. Dans ce cas $S_{CC}(2\,k_F)$ décroît avec la température vers la valeur idéale, entraînant une diminution de la résistivité. Si les valeurs des intégrales qui comportent les autres facteurs de structure (essentiellement S_{NN}) ne masquent pas l'effet de S_{CC}, on observera un maximum de résistivité et des coefficients de température négatifs pour les concentrations centrées sur la dépression de $S_{CC}(0)$. L'argumentation de Thompson, qui repose sur un comportement hypothétique de $S_{CC}(q)$, est applicable à des alliages tels que Cu-Sn, Zn-Sb, Cd-Sb, Li-Pb, Mg-Bi, etc...

7.1.3. Choix des systèmes :

Les systèmes étudiés doivent être, dans la mesure du possible, représentatifs de l'ensemble des alliages binaires. Nous excluons ceux dont le maximum de résistivité dépasse 200 $\mu\Omega$. cm (par exemple Mg-Bi et Li-Pb) car le modèle des électrons presque libres de Faber et Ziman n'est

vraisemblablement plus applicable. Ils doivent permettre d'examiner l'effet de la valence moyenne et de tester le critère de FZBG et l'argumentation de Thompson. L'étude étant plus révélatrice dans le cas des alliages de substitution, on associe de préférence des composés de diamètres atomiques voisins. De plus, il est utile qu'une même espèce chimique soit commune à plusieurs alliages réduisant ainsi le nombre de paramètres nécessaires aux calculs.

En plus des trois systèmes précédemment étudiés, nous avons, compte tenu de ces critères, choisi les systèmes suivants : Li-Ag, Li-Cd, Li-In et Cd-In. Sauf pour Cd-Zn et Cd-In, ces alliages présentent un maximum de résistivité en fonction de la concentration ; quant à Li-Ag, ρ n'a pas été mesuré à notre connaissance. L'effet de taille est faible excepté pour Cd-Zn, Cd-Sb et surtout Zn-Sb.

7.2. INFLUENCE DU PARAMETRE D'ORDRE - RESULTATS ET DISCUSSION.

7.2.1. Métaux purs : détermination des paramètres :

Le facteur de structure d'un métal pur est décrit, dans le modèle des sphères adhésives, à l'aide des paramètres suivants (Cf. § 2.4.3) :

i) le diamètre atomique d

ii) la fréquence de vibration ν reliée à la fréquence de Debye ν_D de la phase cristalline par

$$\nu = \frac{2}{3} \nu_D$$

iii) la compacité γ calculée à partir des masses volumiques ρ_V expérimentales.

Le diamètre d est ajusté afin que le facteur de structure calculé reproduise les facteurs de structure mesurés. Il est déduit du comportement asymptotique de S(q) expérimental (Cf. (2.155)). Vu l'imprécision des résultats de structure (donnés souvent sous forme graphique) aux grands q, nous avons aussi vérifié que les valeurs de d retenues sont compatibles avec la position du pic principal mesuré. Les diamètres d ont été obtenus à l'aide des modèles structuraux d'alliages désordonnés où les atomes de type 1 et 2 sont identiques. Ils sont toujours proches du diamètre de

Goldschmidt métallique d_G. Du fait de la taille finie des aggrégats (5 000 atomes), les facteurs de structure sont incorrects pour $q \lesssim q_t = 3/d$. Pour évaluer S(q) dans ce domaine nous effectuons une interpolation entre les valeurs données par le modèle pour $q > q_t$ et S(0) déduit de la compressibilité isotherme selon la formule (2.138).

Avec ces facteurs de structure nous déterminons le rayon du coeur vide R du modèle de potentiel d'Ashcroft, par ajustement sur la résistivité expérimentale.

Les paramètres relatifs à la structure des métaux purs et au modèle de potentiel d'Ashcroft sont rassemblés dans le tableau 7.1, ainsi que les références aux publications utilisées. A une température différente,

Métal	d	d_G	$\nu_D.10^{-12}$ (s^{-1})	ρ_V (g/cm^3)	ρ ($\mu\Omega$ .cm)	$R_{T.W.}$
Li(550 °C)	3,09	3,14	7,37	0,473 (194)	35,5 (204)(213)	1,025 0,667
Ag(1150 °C)	2,90	2,88	4,55	9,138 (211)	18,9 (23)(154)	0,593
Zn(650 °C)	2,65	2,74	5,49	6,330 (175)	35,8 (214)	0,665
Cd(550 °C)	2,98	3,04	3,34	7,748 (212)	34,4 (174)	0,713
In(550 °C)	3,18	3,14	2,29	6,725 (212)	42,0 (153)(206)	0,675
Sb(700 °C)	3,30	3,22	3,66	6,452 (175)	116,3 (214)	0,730

Tableau 7.1 Paramètres de la structure et du modèle de potentiel d' Ashcroft des métaux purs.
Les diamètres de Goldschmidt d_G et les fréquences de Debye ν_D proviennent respectivement des références (215) et (216).

d et ν sont identiques et seuls ρ_V (donc γ) et ρ changent. De ce fait, les paramètres R varient aussi, mais comme nous l'avions déjà signalé précédemment, cette modification est faible. Nous ne donnons dans la suite que les résistivités calculées avec la fonction diélectrique $\varepsilon_{T.W.}$ de Toigo et Woodruff car les valeurs de $R_{V.S.}$ et $R_{T.W.}$ sont très voisines. Pour le lithium, nous utilisons les deux déterminations possibles de $R_{T.W.}$, l'une de l'ordre de 0,7 Å et l'autre de 1,0 Å.

7.2.2. Facteurs de structure partiels des modèles géométriques :

Les paramètres qui interviennent dans les alliages sont (Cf. § 2.4.3) :

i) le rapport des diamètres atomiques $\delta = d_2/d_1$,

ii) la concentration C_1 du premier composé,

iii) le paramètre d'ordre ξ des premiers voisins. Dans les alliages de substitution ($\delta = 1$) il est défini par la relation (2.158).

Pour déterminer les facteurs de structure entre $q = 0$ et $q = q_t = 6/(d_1 + d_2)$ nous procédons à nouveau par interpolation entre les valeurs données par le modèle pour $q > q_t$ et les valeurs de $S_{NN}(0)$, $S_{NC}(0)$ et $S_{CC}(0)$ reliées aux grandeurs thermodynamiques selon les formules (2.140). $S_{CC}(0)$ est obtenu à partir des mesures d'activité (147) (166) (172) ; nous avons pris la valeur $C_1\ C_2$ du mélange idéal pour les systèmes Li-Ag, Li-Cd et Li-In, l'influence du choix de $S_{CC}(0)$ étant examinée au paragraphe 7.2.5. $S_{NC}(0)$ est déduit des données de masse volumique (152) (160) (161) (175) (217) (218). Le calcul de $S_{NN}(0)$ exige en plus la connaissance des compressibilités isothermes κ_T qui sont rarement disponibles, et avons nous adopté

$$\kappa_T = C_1\ \kappa_1 + C_2\ \kappa_2 \qquad (7.3)$$

Les compressibilités κ_i (i = 1 ou 2) des métaux purs sont calculées à partir de la relation :

$$\kappa_i = \frac{1}{\rho_V\ u_s^2}\ \left[\ 1 + \frac{\alpha_p^2\ M\ T\ u_s^2}{c_p}\ \right] \qquad (7.4)$$

où α_p est le coefficient de température de la masse volumique :

$$\alpha_p = \frac{1}{\rho_V}\left(\frac{\partial\ \rho_V}{\partial\ T}\right)_p$$

M est la masse atomique, c_p la chaleur spécifique à pression constante et u_s la vitesse du son. Les données indispensables pour l'évaluation des compressibilités ont été empruntées aux publications (194) (212) (218) (219) (220).

7.2.3. Facteurs de forme dans les alliages :

Dans les alliages le modèle de potentiel d'Ashcroft (Cf. 2.3.2) est utilisé comme aux chapitre 5 et 6 : le paramètre de coeur vide R_i d'une espèce chimique est supposé indépendant de la concentration et égal à la valeur du composé pur (Cf. tableau 7.1). Le modèle de potentiel du composé i dans l'alliage est donné par (5.6) :

$$u_i(x) = -\frac{2 E_F}{3} \frac{\lambda^2 \cos S_{ci} x}{x^2 \tilde{\varepsilon}(x)} \frac{Z_i}{Z} \qquad (7.5)$$

où $\tilde{\varepsilon}(x)$ est la fonction diélectrique et

$x = q/2 k_F$

$Z = C_1 Z_1 + C_2 Z_2$

$S_{ci} = 2 k_F R_i$

7.2.4. Alliages de substitution : résistivité en fonction du paramètre d'ordre :

L'expression (7.1) de ρ se simplifie pour les alliages de substitution car on a $S_{NC}(q) = 0$ (Cf. (2.144)). La résistivité résulte uniquement de deux contributions : celle due au facteur de structure S_{NN}, qui est alors indépendant de la concentration et de l'ordre chimique, et celle due à S_{CC} qui décrit complètement l'ordre chimique. L'effet d'ordre chimique est caractérisé par la valeur du paramètre d'ordre ξ . Pour les alliages désordonnés ξ est nul, pour les alliages ordonnés il est négatif et lorsqu'il est positif, il y a ségrégation. Pour un alliage de substitution la résistivité peut s'écrire sous la forme :

$$\rho = \rho_{NN} + \rho_{CC}(\xi) \qquad (7.6)$$

Le diamètre commun des deux composés est fixé par la relation

$$d = C_1 d_1 + C_2 d_2 \qquad (7.7)$$

Tous les systèmes sont étudiés à la concentration $C_1 = C_2 = 0,5$, excepté pour Li-Ag où nous avons pris la composition $C_1 = 0,7$ très voisine de l'alliage zéro $Li_{72} Ag_{28}$. Afin de reproduire $S_{CC}(q)$ déterminé par Reiter et al. (218), nous avons adopté pour cet alliage $d = 2,9$ Å et non la valeur donnée par (7.7). L'interprétation de ces mesures de diffraction par Blétry (54) a conduit à une valeur du paramètre d'ordre de - 0,24 compatible avec les mesures d'activité de Becker et al. (221) qui montrent des écarts négatifs par rapport à la loi de Raoult. La résistivité a été calculée pour les 7 systèmes, avec ξ variant de - 0,39 à + 0,12. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 7.2 avec les données expérimentales ρ_{exp}. La variation maximale de résistivité avec ξ pour un alliage donné est exprimée par

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\rho_{max} - \rho_{min}}{(\rho_{max} + \rho_{min})/2} \qquad (7.8)$$

Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 7.3 et conduisent aux constatations suivantes :

i) pour les alliages de deux métaux polyvalents on observe $\Delta\rho / \rho \lesssim 5\ \%$

ii) pour les systèmes comportant au moins un métal monovalent on peut atteindre des valeurs plus grandes allant jusqu'à $\Delta\rho / \rho \simeq 25\ \%$.

Ces résultats peuvent s'expliquer par examen de la position de q_N, de q_S, de 2 k_F et par la présence du facteur de pondération x^3 et du terme de "contraste" Δu dans l'équation (7.1). On rappelle que la position q_S du prépic ou du préminimum est reliée à q_N par

$$q_S = 0,61\ q_N$$

Dans la suite, nous exprimons ces abscisses en unités de 2 k_F :
$x_s = q_S/2\ k_F$ et $x_N = q_N/2\ k_F$.

Les facteurs de structures partiels $S_{NN}(x)$ et $S_{CC}(x)$ des 7 systèmes, pour $\xi = - 0,39$ et $\xi = + 0,12$ sont représentés sur les figures 7.1.a

$C_1 = 0,7$ $R_{Li} = 1,03$ Å

Li-Ag (600 °C)			
ξ	ρ_{NN}	ρ_{CC}	ρ
- 0,38	12,7	67,2	79,9
- 0,18	13,0	58,3	71,3
- 0,06	13,0	56,1	69,1
0,12	12,7	50,1	62,8

$R_{Li} = 1,03$ Å

Li-In (650 °C) $\rho_{exp} = 113$ (200)			
ξ	ρ_{NN}	ρ_{CC}	ρ
- 0,39	36,7	84,6	121,3
- 0,24	36,6	81,5	118,1
- 0,09	36,5	78,8	115,3
0,12	36,9	71,9	108,8

$R_{Li} = 0,67$ Å

Li-Cd (550 °C) $\rho_{exp} = 79$ (129)			
ξ	ρ_{NN}	ρ_{CC}	ρ
- 0,39	16,0	8,9	24,9
- 0,24	14,6	9,6	24,2
- 0,09	14,6	10,0	24,6
0,12	14,6	9,6	24,2

$R_{Li} = 1,03$ Å

Li-Cd (550 °C) $\rho_{exp} = 79$ (129)			
ξ	ρ_{NN}	ρ_{CC}	ρ
- 0,39	29,7	55,4	85,1
- 0,24	30,5	51,6	82,1
- 0,09	29,1	47,4	76,5
0,12	30,4	42,1	72,5

Cd-Zn (450 °C) $\rho_{exp} = 36,6$ (153)			
ξ	ρ_{NN}	ρ_{CC}	ρ
- 0,39	35,6	1,2	36,8
- 0,24	35,1	1,3	36,4
- 0,09	34,9	1,3	36,2
0,12	35,2	1,3	36,5

Cd-In (550 °C) $\rho_{exp} = 40,4$ (153)			
ξ	ρ_{NN}	ρ_{CC}	ρ
- 0,39	39,6	6,2	45,8
- 0,24	40,1	5,9	46,0
- 0,09	39,1	5,9	45,0
0,12	40,0	5,4	45,4

Zn-Sb (650 °C) $\rho_{exp} = 164,3$ (214)			
ξ	ρ_{NN}	ρ_{CC}	ρ
- 0,39	93,6	28,8	122,4
- 0,24	93,0	29,9	122,9
- 0,09	94,6	31,7	126,3
0,12	93,9	32,8	126,7

Cd-Sb (650 °C) $\rho_{exp} = 160,2$ (209)			
ξ	ρ_{NN}	ρ_{CC}	ρ
- 0,39	84,7	25,0	109,7
- 0,24	84,7	25,3	110,0
- 0,09	85,4	26,0	111,4
0,12	85,5	25,7	111,2

Tableau 7.2

Alliage	$\frac{\Delta \rho}{\rho}$
$Li_{70}\ Ag_{30}$	0,240
$Li_{50}\ Cd_{50}$ ($R_{Li} \simeq 0,7$ Å)	0,029
$Li_{50}\ Cd_{50}$ ($R_{Li} \simeq 1$ Å)	0,160
$Li_{50}\ In_{50}$	0,109
$Cd_{50}\ Zn_{50}$	0,016
$Cd_{50}\ In_{50}$	0,022
$Zn_{50}\ Sb_{50}$	0,035
$Cd_{50}\ Sb_{50}$	0,015

Tableau 7.3

et 7.1.b. Nous y avons aussi tracé $\bar{u}(x)$ et $\Delta u(x)$, calculés à partir des modèles de potentiel $u_1(x)$ et $u_2(x)$ de chaque composé dans l'alliage.

Le calcul de la résistivité implique une intégration des termes $(\bar{u})^2 S_{NN}$ et de $(\Delta u)^2 S_{CC}$ pondérés par x^3 et se prête difficilement à une discussion générale. Comme une variation de ξ se traduit surtout par des modifications importantes de $S_{CC}(x)$ pour x voisin de x_s, une comparaison des termes ci-dessus, évalués pour $x = x_s$ et pour x proche de 1, permet toutefois de dégager les tendances essentielles.

L'examen des figures 7.1 montre que c'est la valeur de $\Delta u(x_s)$ qui détermine au premier abord l'importance de la variation de ρ_{CC} avec ξ du tableau 7.2. En effet, la variation de $S_{CC}(x_s)$ en fonction de ξ est similaire pour tous les alliages

$$\left[\frac{S_{CC}\ (\xi = -0,39)}{S_{CC}\ (\xi = +0,12)}\right]_{x_s} \simeq 2,3$$

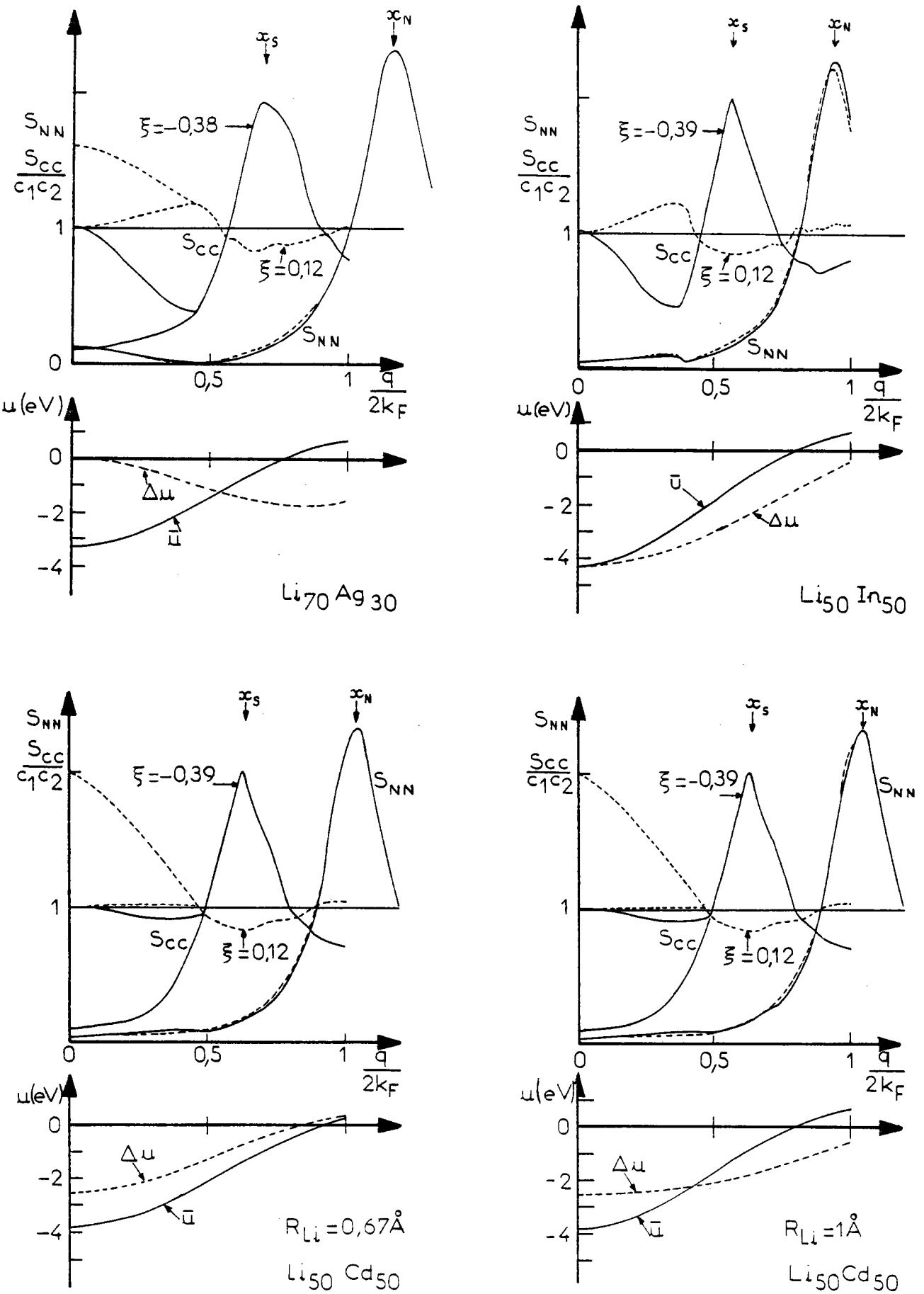

x_N
x_S
S_{NN}
$\frac{S_{cc}}{c_1c_2}$
$\xi=-0,38$
S_{cc}
$\xi=0,12$
S_{NN}
0
0,5
1
$\frac{q}{2k_F}$
u(eV)
Δu
$\bar{u}$
$Li_{70}Ag_{30}$
$\xi=-0,39$
$Li_{50}In_{50}$
$R_{Li}=0,67Å$
$Li_{50}Cd_{50}$
$R_{Li}=1Å$
$Li_{50}Cd_{50}$

Figure 7.1.a

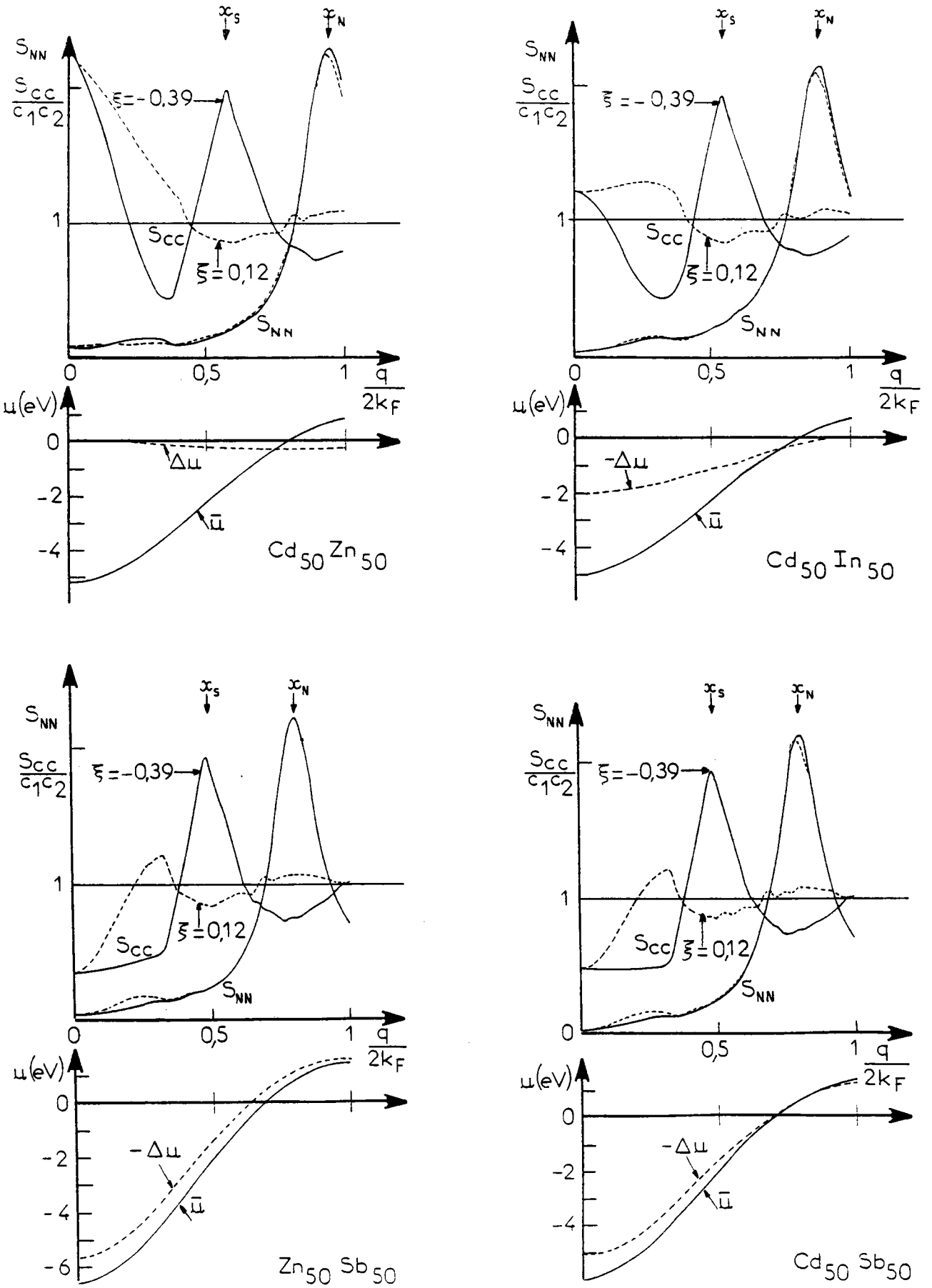

x_s
x_N
S_{NN}
$\frac{S_{cc}}{c_1c_2}$
$\bar{\xi}=-0,39$
$\bar{\xi}=0,12$
S_{cc}
S_{NN}
1
0
0,5
1
$\frac{q}{2k_F}$
μ(eV)
$\Delta\mu$
$-\Delta\mu$
$\bar{\mu}$
0
-2
-4
-6
$Cd_{50}Zn_{50}$
$Cd_{50}In_{50}$
$Zn_{50}Sb_{50}$
$Cd_{50}Sb_{50}$

Figure 7.1.b

et les différences observées proviennent donc des valeurs très diverses de $\Delta u\ (x_s)$, et en deuxième lieu de la valeur de x_s par rapport à 1.

Les résultats obtenus pour les systèmes étudiés peuvent s'expliquer à l'aide des remarques suivantes :

i) si le terme $(\Delta u(x_s))^2$ est petit, la contribution à ρ_{CC} provenant de la région centrée sur x_s est faible et l'influence de ξ sera par conséquent mineure.

ii) si le terme $(\Delta u(x_s))^2$ est grand, la zone proche de x_s donne une contribution importante à ρ_{CC} et il en résulte une dépendance non négligeable de ρ_{CC} en fonction de ξ .

iii) le terme de pondération x_s^3 atténue cette dépendance surtout pour les alliages de valence moyenne élevée. De plus, pour ces alliages la présence de la demi-alternance suivante de $S_{CC}(x)$ (pour $x \geq 0,7$ on a $S_{CC}(\xi = -0,39) < S_{CC}(\xi = 0,12)$) a pour effet de compenser les variations provenant de la zone près de x_s, rendant ρ_{CC} encore moins sensible à la valeur de ξ .

7.2.5. Influences diverses :

Nous montrons brièvement que les résultats obtenus dans le paragraphe précédent sont peu modifiés par des choix différents, mais plausibles, d'un certain nombre de grandeurs : $S_{CC}(0)$, δ , ρ_V et δ.

a) Facteurs de structure partiels à q = 0.

Les facteurs de structure partiels à q = 0 sont déduits de grandeurs thermodynamiques (activité, masse volumique, compressibilité isotherme) qui ne sont pas toujours disponibles. On est alors amené à prendre les valeurs du mélange idéal, en particulier $S_{CC}(0) = C_1\ C_2$. Or pour un alliage ordonné on a $S_{CC}(0) < C_1\ C_2$ et pour un alliage ségrégé $S_{CC}(0) > C_1\ C_2$. Nous avons testé l'influence du choix de $S_{CC}(0)$ pour deux systèmes de valence moyenne faible, pour lesquels nous avions adopté la valeur $C_1\ C_2$. Les valeurs de $S_{CC}(0)$ utilisées et les résultats de résistivité sont reportés dans le tableau 7.4. Ces résultats, comparés à ceux du tableau 7.2, montrent que la résistivité est peu modifiée, et sa dépendance en fonction de ξ est moins accentuée.

L'influence du facteur de dilatation δ est toujours faible. Par

($R_{Li} \simeq 1$ Å)	ξ	$S_{CC}(0)$	ρ
Li_{70} Ag_{30}	- 0,38 0,12	0,021 0,336	79,7 63,2
Li_{50} Cd_{50}	- 0,39 0,12	0,025 0,5	82,3 73,9

Tableau 7.4

exemple pour Li_{70} Ag_{30} on observe une diminution de 0,7 μΩ. cm quand on passe de la valeur expérimentale $\delta \simeq - 0,5$ (218) à $\delta = 0$.

Les écarts par rapport à l'expression (7.3) de la compressibilité isotherme produisent des effets comparables à ceux de δ .

Les résultats de résistivité sont peu sensibles aux valeurs des facteurs de structure partiels à q = 0, en raison de la présence du terme x^3. La prise en compte d'une valeur différente de C_1 C_2 pour $S_{CC}(0)$ réduit légèrement l'influence du paramètre d'ordre sur la résistivité.

b) Masses volumiques.

Par manque de données pour le système Li-Cd, les calculs du paragraphe précédent supposaient un volume d'excès nul. Le seul résultat disponible de Schneider et Heymer (222) conduit à un volume d'excès fortement négatif : $V_e/V_{id} \simeq - 13$ %. Avec cette donnée, la résistivité calculée diminue de 5 μΩ. cm, soit une variation relative d'environ 8 %. Pour la plupart des alliages $|V_e/V_{id}|$ n'excède guère 5 % et la prise en compte des masses volumiques expérimentales ne modifie pas beaucoup les valeurs de ρ.

c) Diamètres atomiques - effet de taille.

A une diminution de 1 % du diamètre commun d, il correspond en moyenne une augmentation de ρ de l'ordre de 2 %. Les diamètres d_i des métaux purs ne peuvent guère être modifiés. L'écart entre ces diamètres d_i et le diamètre de Goldschmidt d_G, qui n'excède pas 3 %, donne une indication de la variation maximum possible de d_i.

L'effet de taille est assez faible pour l'ensemble des alliages. Les valeurs de δ les plus élevées sont celles de Cd-Zn (δ = 1,12), Cd-Sb (δ = 1,11) et Zn-Sb (δ = 1,25). La prise en compte de l'effet de taille provoque une diminution de la résistivité calculée vers $C_1 \simeq 0,5$ respectivement de 5 %, 9 % et 14 % par rapport à celle obtenue avec δ = 1. Ces nouvelles valeurs sont plus proches des résistivités obtenues avec le modèle des sphères dures (Cf. figure 5 du paragraphe 6.5.1 pour Zn-Sb).

7.2.6. Comparaison avec l'expérience - Conclusions :

Les valeurs utiles pour cette comparaison sont toutes groupées dans le tableau 7.2.

i) Li-Ag : le calcul fournit une valeur élevée de résistivité, mais nous ne disposons pas pour ce système de données expérimentales.

ii) Li-Cd, Li-In : les valeurs calculées reproduisent très bien le maximum de résistivité quand on adopte pour le rayon de coeur vide du lithium $R_{Li} \simeq 1$ Å. Nous avons représenté sur la figure 7.2, à titre d'exemple, les résultats pour Li-Cd.

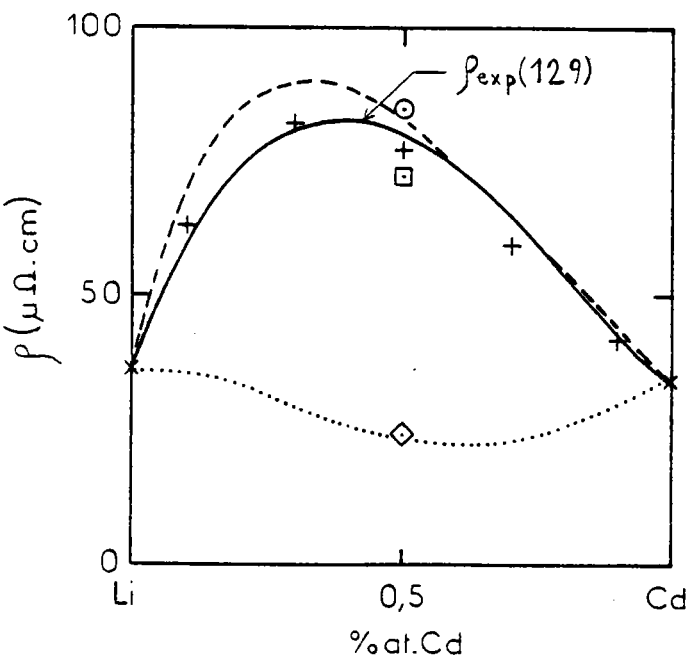


Figure 7.2 Résistivité du système Li-Cd à l'état liquide : valeurs calculées avec le modèle de potentiel d'Ashcroft et $\varepsilon_{T.W.}$

a) $R_{Li} \simeq 1$ Å

modèle des sphères dures :– – – – – – – (σ_{Li} = 2,68 Å et σ_{Cd} = 2,72 Å)

modèle des sphères adhésives : ⊙ ξ = - 0,39 ; ⊡ ξ = 0,12 ; + ξ = - 0,06

b) $R_{Li} \simeq 0,6$ Å

modèle des sphères dures :.....

modèle des sphères adhésives : ◇ ξ = - 0,39.

Ashcroft (139) (223) a utilisé $R_{Li} \simeq 0,7$ Å pour évaluer la compressibilité. Il a noté toutefois que seule la valeur $R_{Li} \simeq 1$ Å conduit à un facteur de forme du lithium proche de celui de Heine, Abarenkov et Animalu (9). En prenant $R_{Li} \simeq 0,7$ Å, nous observons un minimum pour la courbe $\rho(C)$. (Cf. figure 7.2). On obtient des résultats semblables pour Li-In ou Li-Mg (Van Zytveld (204)), alliage très comparable à Li-Cd. Nous concluons que pour les propriétés de transport électronique du lithium, la valeur $R_{Li} \simeq 1$ Å est la plus appropriée. Elle seule permet de reproduire les maxima de résistivité des systèmes Li-Cd, Li-Mg et Li-In.

iii) Cd-Zn, Cd-In : le calcul de la résistivité en fonction de la concentration donne un accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales.

iiii) Cd-Sb, Zn-Sb : en prenant $\delta = 1$ un léger maximum a été obtenu. On reste néanmoins très en-dessous des données expérimentales.

Tous ces résultats sont finalement assez proches de ceux obtenus à l'aide des facteurs de structure partiels du modèle des sphères dures, qui permet de reproduire le maximum de résistivité de Li-Cd, Li-Mg et surtout Li-In, mais pas de Zn-Sb ou Cd-Sb (Cf. figure 7.2 pour Li-Cd et figure 5 du § 6.5.1 pour Zn-Sb).

Pour des alliages tels que Zn-Sb et Cd-Sb les propriétés de transport électronique ne peuvent pas s'interpréter à l'aide de la théorie de Faber et Ziman, où les modèles de potentiel dans l'alliage sont simplement déduits de ceux des métaux purs. Une meilleure prise en compte de la structure ne semble pas pouvoir expliquer à elle seule le comportement de la résistivité. Pour ces systèmes, l'effet de réarrangements électroniques au sein de l'alliage doit être inclus dans la théorie.

L'argumentation de Thompson n'est pas vérifiée, car la forme postulée de $S_{CC}(q)$ ne correspond pas à celle donnée par les modèles géométriques, sauf pour les alliages ordonnés de valence moyenne faible : toutefois $S_{CC}(q)$ ne dépasse nettement la valeur $C_1\ C_2$ qu'au voisinage de q_s et non à $2\ k_F$. Le critère de FZBG peut s'appliquer à des alliages tels que Li-Cd, mais en fait c'est plutôt la différence des modèles de potentiel Δu qui est le facteur dominant. D'après la relation (7.1) la variation de ρ_{CC} en fonction de C est proche de celle de S_{CC}, et la résistivité peut suivre approximativement la règle de Nordheim : $\rho(C) \propto C_1\ C_2$.

En définitive, nous espérons avoir montré dans ce chapitre que, lorsqu'un calcul effectué à l'aide du modèle des sphères dures ne permet pas de reproduire l'allure de $\rho(C)$, une description plus réaliste des facteurs de structure partiels ne pourra vraisemblablement pas améliorer les résultats de façon significative.

- CONCLUSION GENERALE -

Au cours de ce travail, consacré aux métaux et aux alliages métalliques liquides, nous avons mis au point deux dispositifs de mesure de pouvoir thermoélectrique, l'un adapté aux alliages à forte tension de vapeur et l'autre à ceux dont les températures de fusion sont élevées.

Nos mesures de pouvoir thermoélectrique des métaux purs sont généralement en accord avec les travaux antérieurs, à l'exception du germanium et surtout de l'antimoine.

Nous avons obtenu un certain nombre de résultats expérimentaux concernant la résistivité et le pouvoir thermoélectrique des trois systèmes Cd-Zn, Zn-Sb et Cd-Sb, et la masse volumique de Zn-Sb.

Le pouvoir thermoélectrique de Cd-Zn varie peu sur tout le diagramme de phases. Les résistivités de Zn-Sb et de Cd-Sb présentent un maximum, en fonction de la concentration, de l'ordre de 200 $\mu\Omega$.cm juste au-dessus de la température du liquidus, et des valeurs de $d\rho/dT$ négatives assez importantes. Ces résultats ont mis en évidence la grande similitude des deux systèmes. Les isothermes de pouvoir thermoélectrique sont non monotones, avec des changements de signe. Enfin pour le système Zn-Sb nous avons mesuré un volume d'excès positif comparable à celui, connu par ailleurs, de Cd-Sb.

Nous n'avons pas retrouvé certaines singularités de résistivité ou de masse volumique reportées dans la littérature.

L'interprétation des propriétés de transport électronique a été faite dans le cadre du modèle des électrons presque libres de Faber et Ziman.

L'accord entre théorie et expérience est assez satisfaisant pour le système Cd-Zn, le pouvoir thermoélectrique reste toutefois une grandeur délicate à évaluer à cause de la dépendance en énergie des modèles de potentiel. L'utilisation des facteurs de structure partiels, déduit de l'étude structurale par diffraction de rayons X, conduit à des valeurs acceptables pour ρ et a montré la sensibilité de S à la structure.

Dans les systèmes Zn-Sb et Cd-Sb l'association, selon la formule $M_4\ Sb_3$, semble la meilleure explication des phénomènes observés juste au-dessus du liquidus et a été reliée à l'existence des composés intermétalliques de la phase solide. La théorie de Faber et Ziman n'a pas permis d'interpréter les propriétés électroniques de ces systèmes même à plus haute température où la tendance à l'association doit pourtant être très faible. Des désaccords de ce genre ont souvent été attribués à l'insuffisance de la description de la structure par le modèles des sphères dures de Percus Yevick.

Dans la dernière partie nous avons cherché à clarifier ce problème en examinant l'influence de l'ordre local dans les calculs de résistivité. L'étude a été étendue à d'autres alliages afin de la rendre plus significative. Nous avons utilisé les modèles structuraux de Blétry (65) où les effets d'ordre et de ségrégation sont introduits explicitement, et caractérisés par le paramètre d'ordre des premiers voisins ξ.

Pour les alliages binaires formés de deux métaux polyvalents, ρ dépend peu de ξ, la variation relative $\Delta\rho/\rho$ n'excédant pas 5 %. En conséquence les résultats obtenus à l'aide de modèles structuraux aléatoires seront peu modifiés si on utilise des facteurs de structure plus réalistes. Ainsi aucun des modèles structuraux (Percus Yevick, Blétry) ne permettra de reproduire le maximum de résistivité de Zn-Sb ou Cd-Sb. Des réarrangements électroniques, qui se traduisent par des modifications des modèles de potentiel au sein de l'alliage, ne peuvent probablement pas être ignorés.

Pour les alliages binaires comportant au moins un métal monovalent, $\Delta\rho/\rho$ peut atteindre 25 %. Cette variation n'est pas négligeable : la prise en compte des effets d'ordre paraît souhaitable dans ces alliages si on veut faire une comparaison détaillée entre résistivités calculées et expérimentales. Toutefois un simple calcul avec le modèle des sphères dures donne déjà approximativement l'allure de ρ en fonction de la concentration.

Un des prolongements de ce travail est l'étude des alliages qui, d'un point de vue thermodynamique, présentent des écarts plus importants par rapport au mélange idéal. Ces systèmes comportent généralement des composés intermétalliques à l'état solide, avec un ou plusieurs maxima de la température du liquidus (ex : Mg-Sb, Cd-As, Al-Sb, Na-Sn, etc...). Pour la résistivité on peut s'attendre à la présence d'un maximum (ou plusieurs ?), quant au pouvoir thermoélectrique son allure générale n'est guère prévisible.

La mise au point d'un dispositif de mesure de pouvoir thermoélectrique à haute température, déjà expérimenté sur l'étain et le germanium, rend aussi accessible l'étude des alliages à base de métaux de transition.

Enfin rappelons que le système Zn-Sb est amorphisable, et ces études d'alliages à l'état liquide peuvent contribuer à une meilleure compréhension de l'état amorphe et à l'amélioration des critères d'amorphisabilité.

- A P P E N D I C E A -

Calcul de $f(\vec{k},\vec{q})$

Pour $r < R_1$ on a

$$f(\vec{k},\vec{q}) = - N \sum_{l=0}^{l_o} < k + q | [A_l(E) + v_b] P_l | k >$$

soit dans la représentation $\{ | r> \}$

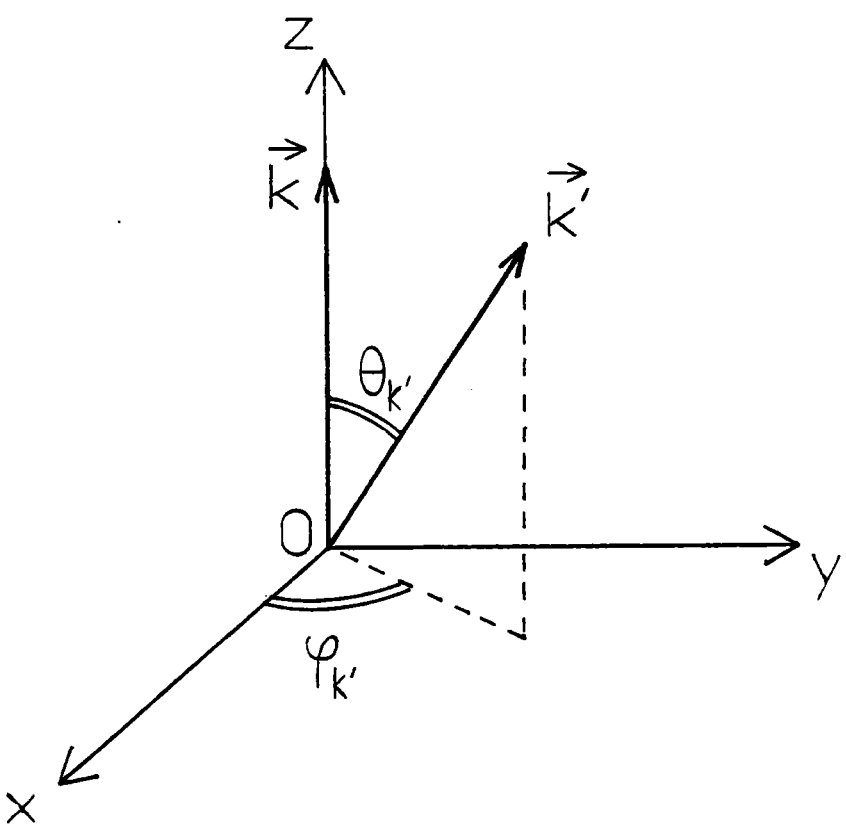
$$f(\vec{k},\vec{q}) = - N \sum_{l=0}^{l_o} \int_{\vec{r}} \int_{\vec{r}'} <k + q | r > [A_l(E) + v_b(r)] < r | P_l | r'> < r'| k > d^3r d^3r' \qquad (A.1)$$

avec $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$

$\vec{k} \,//\, Oz$

Ω_o est le volume atomique

On a (Cf. Messiah (44) appendice B).



$$\langle r' | k \rangle = \frac{1}{\sqrt{N \Omega_o}} \sum_{l''=0}^{l_o} [4\pi(2l''+1)]^{\frac{1}{2}} i^{l''} j_{l''}(kr') Y^{o}_{l''}(\theta', \varphi') \tag{A.2}$$

$$\langle k' | r \rangle = \frac{1}{\sqrt{N \Omega_o}} 4\pi \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{+l'} (-i)^{l'} j_{l'}(k'r) Y^{m'}_{l'}(\theta_{k'}, \varphi_{k'}) Y^{m'*}_{l'}(\theta, \varphi) \tag{A.3}$$

$$\langle r | P_l | r' \rangle = \langle \Omega | P_l | \Omega' \rangle \frac{\delta(r-r')}{r^2} = \sum_{m=-l}^{+l} \langle \Omega | Y^{m}_{l} \rangle \langle Y^{m}_{l} | \Omega' \rangle \frac{\delta(r-r')}{r^2}$$

$$= \sum_{m=-l}^{+l} Y^{m\,*}_{l}(\theta', \varphi') Y^{m}_{l}(\theta, \varphi) \frac{\delta(r-r')}{r^2} \tag{A.4}$$

Dans ces expressions, nous avons utilisé les notations habituelles

j_l sont les fonctions de Bessel sphériques

Y^{m}_{l} sont les harmoniques sphériques

$P_l(\cos\theta)$ sont les polynômes de Legendre reliés à Y^{o}_{l} par

$$Y^{o}_{l}(\theta, \rho) = \left[\frac{2l+1}{4\pi}\right]^{\frac{1}{2}} P_l(\cos\theta) \tag{A.5}$$

P_l est l'opérateur de projection

$$P_l = \sum_{m=-l}^{+l} | Y^{m}_{l} \rangle \langle Y^{m}_{l} | \tag{A.6}$$

A l'aide de (A.2) (A.3) et (A.4), l'expression $f(\vec{k},\vec{q})$ s'écrit

$$f(\vec{k},\vec{q}) = -\frac{(4\pi)^{3/2}}{\Omega_o} \sum_{l=0}^{l_o} \int_r \sum_{l',l''} (-i)^{l'} i^{l''} [2l''+1]^{\frac{1}{2}} j_{l'}(kr) j_{l''}(kr)$$

$$r^2 [A_l(E) + v_b(r)]\, dr$$

$$X \int_{\theta\varphi} \int_{\theta'\varphi'} \sum_{\substack{m=-l,+l \\ m'=-l',+l'}} Y^{m'}_{l'}(\theta_{k'}, \varphi_{k'}) Y^{m'*}_{l'}(\theta, \varphi) Y^{m*}_{l}(\theta', \varphi') Y^{m}_{l}(\theta, \varphi)$$

$$Y^{o}_{l''}(\theta', \varphi')$$

$$X \sin\theta\, d\theta\, d\varphi \sin\theta'\, d\theta'\, d\varphi' \tag{A.7}$$

Pour la partie angulaire, en séparant les intégrations sur θ, φ et θ', φ' et en tenant compte des relations d'orthonormalisation des harmoniques sphériques, on obtient

$$\text{partie ang.} = \delta_{ll'} \quad \delta_{ll''} \left[\frac{2l'+1}{4\pi}\right]^{\frac{1}{2}} P_{l'}(\cos\theta_{k'}) \tag{A.8}$$

d'où

$$f(\vec{k},\vec{q}) = -\frac{4\pi}{\Omega_o}\sum_{l=0}^{l_o}(2l+1)\,A_l(E)\,P_l(\cos\theta_{k'})\int_0^{R_1} dr\, r^2\left[1+\frac{v_b(r)}{A_l(E)}\right]j_l(k'r)j_l(kr)$$

Du fait de $\theta(R_l - r)$, l'intégration sur r s'arrête à R_l. En posant $v_b(r) = -Z/r$, et avec le changement de variable $r = R_l x$, $f(\vec{k},\vec{q})$ devient

(43)

$$f(\vec{k},\vec{q}) = -\frac{4\pi}{\Omega_o}\sum_{l=0}^{l_o}(2l+1)A_l(E)\,R_l^3\,P_l(\cos\theta_{k'})\int_0^1 dx\, x\left[x-\frac{Z}{A_l(E)R_l}\right]j_l(k'R_l x)\,j_l(kR_l x)$$

(A.9)

- A P P E N D I C E B -

Une partie de l'erreur commise sur la mesure de p est introduite par la constitution même du montage expérimental et provient de deux effets.

i) le voisinage des jonctions n'est pas réellement isotherme ; il existe ainsi une légère différence de température entre les thermocouples et le métal liquide le plus proche.

ii) la température de la jonction gauche ne reste pas constante pendant la détermination d'une pente, et varie de T_o à $T_{o'}$.

La figure B.1 illustre le montage avec coupelles. Si le thermocouple droit est à la température T_i (i = 1, 2), la jonction tungstène/métal liquide est à une température $T_i + \delta T_i$ où δT_i est petit. Des notations semblables sont utilisées pour le côté gauche.

Le dénominateur ΔV_{13} de p (Cf.(3.3)) s'écrit :

$$\Delta V_{13} = \int_{T_1}^{T_2} S_{MA}\, dT - \int_{T_o}^{T_{o'}} S_{MA'}\, dT \qquad (B.1)$$

$$+\left[\int_{T_2}^{T_2+\delta T_2} S_{MW}\, dT - \int_{T_1}^{T_1+\delta T_1} S_{MW}\, dT\right] - \left[\int_{T_{o'}}^{T_{o'}+\delta T_{o'}} S_{MW'}\, dT - \int_{T_o}^{T_o+\delta T_o} S_{MW'}\, dT\right]$$

L'utilisation de la relation (3.5) où les dérivées secondes sont toujours négligeables conduit à l'expression :

$$\Delta V_{13} \simeq S_{MA}(T_m)\,\Delta T - S_{MA'}(T_{om})\,\Delta T_o \qquad (B.2)$$

$$+ (S_{MW}(\bar{T}_2)\,\delta T_2 - S_{MW}(\bar{T}_1)\,\delta T_1) - (S_{MW'}(\bar{T}_{o'})\,\delta T_{o'} - S_{MW}(\bar{T}_o)\,\delta T_o)$$

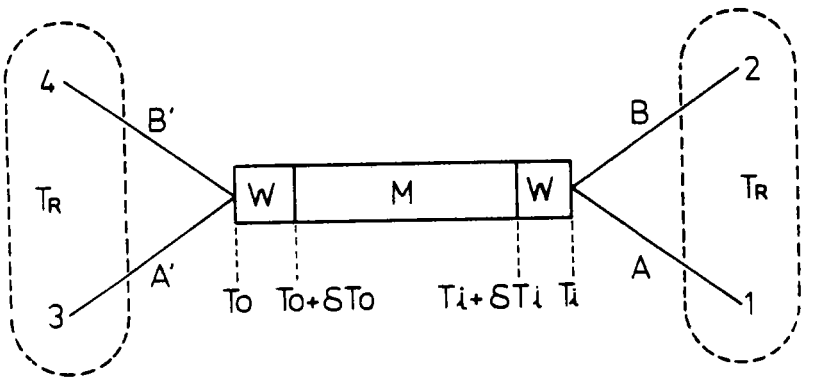


Figure B.1

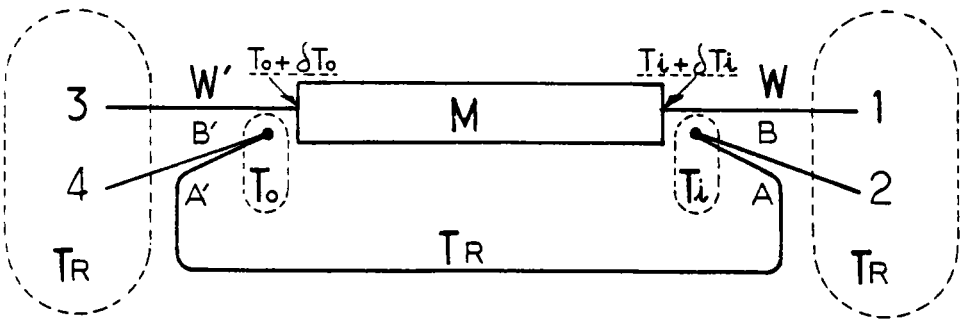


Figure B.2

où :

$$\begin{cases} \Delta T = T_2 - T_1 & \bar{T}_1 = T_1 + \delta T_1/2 \\ \Delta T_o = T_{o'} - T_o & \bar{T}_2 = T_2 + \delta T_2/2 \\ T_m = (T_1 + T_2)/2 & \bar{T}_o = T_o + \delta T_o/2 \\ T_{om} = (T_o + T_{o'})/2 & \bar{T}_{o'} = T_{o'} + \delta T_{o'}/2 \end{cases}$$

et en utilisant $S_{MA'} = S_{MA} + S_{AA'}$ on a :

$$\Delta V_{13} \simeq S_{MA}(T_m) \quad [\Delta T - \Delta T_o] \left[1 - \alpha_{MA} \frac{\Delta T_o}{\Delta T - \Delta T_o} + \beta_{MA} \frac{1}{\Delta T - \Delta T_o} \right]$$

(B.3)

avec :

$$\alpha_{MA} = \frac{S_{AA'}(T_{om})}{S_{MA}(T_m)} + \frac{(T_{om} - T_m)}{S_{MA}(T_m)} \left(\frac{\partial S_{MA}}{\partial T} \right)_{T_m} \qquad \text{(B.4.a)}$$

$$\beta_{MA} = \frac{1}{S_{MA}(T_m)} [(S_{MW}(\bar{T}_2)\ \delta T_2 - S_{MW}(\bar{T}_1)\ \delta T_1) - (S_{MW'}(\bar{T}_{o'})\ \delta T_{o'} - S_{MW'}(\bar{T}_o)\ \delta T_o)]$$

(B.4.b)

Des expressions similaires sont obtenues pour le numérateur ΔV_{24} en remplaçant l'indice A par B. Finalement, l'incertitude relative sur la pente p s'exprime par :

$$\frac{\delta p}{p} \simeq (\alpha_{MA} - \alpha_{MB}) \frac{\Delta T_o}{\Delta T - \Delta T_o} + (\beta_{MB} - \beta_{MA}) \frac{1}{\Delta T - \Delta T_o} \qquad \text{(B.5)}$$

soit encore :

$$\frac{\delta p}{p} \simeq \left[\frac{S_{AA'}(T_{om})}{S_{MA}(T_m)} - \frac{S_{BB'}(T_{om})}{S_{MB}(T_m)} \right] \frac{\Delta T_o}{\Delta T - \Delta T_o}$$

$$+ \left[\frac{1}{S_{MA}(T_m)} \left(\frac{\partial S_{MA}}{\partial T} \right)_{T_m} - \frac{1}{S_{MB}(T_m)} \left(\frac{\partial S_{MB}}{\partial T} \right)_{T_m} \right] [T_{om} - T_m] \frac{\Delta T_o}{\Delta T - \Delta T_o}$$

$$+ \left[\frac{1}{S_{MB}(T_m)} - \frac{1}{S_{MA}(T_m)} \right] \left[\frac{1}{\Delta T - \Delta T_o} \right]$$

$$\times [(S_{MW}(\bar{T}_2)\ \delta T_2 - S_{MW}(\bar{T}_1)\ \delta T_1) - (S_{MW'}(\bar{T}_{o'})\ \delta T_{o'} - S_{MW'}(\bar{T}_o)\ \delta T_o)]$$

(B.5)

Le premier terme provient du fait que les couples ne sont pas parfaitement appariés, le deuxième est dû aux températures moyennes des deux jonctions qui ne sont pas identiques. Le troisième terme traduit la non homogénéité des températures au voisinage des jonctions couples/ métal liquide.

Dans les conditions d'utilisation des cellules en quartz (T_o varie très peu et T_i varie symétriquement autour de T_o) la formule (B.5) est bien approximée par l'expression (3.11).

Dans le cas des cellules en alumine, les coupelles sont proches l'une de l'autre et il est impossible de faire varier T_i sans modifier dans le même sens T_o. Les termes $\Delta T_o/(\Delta T - \Delta T_o)$ et $1/(\Delta T - \Delta T_o)$ prennent alors de l'importance dans l'évaluation de l'incertitude.

La figure B.2 illustre le montage utilisé aux hautes températures. ΔV_{13} est obtenu en remplaçant dans la formule (B.3) l'indice A par W. La variation de la f.e.m. délivrée par les deux couples montés en opposition sera :

$$\Delta V_{24} = \int_{T_1}^{T_2} S_{AB}\, d\,T - \int_{T_o}^{T_{o'}} S_{A'B'}\, d\,T \qquad (B.6)$$

Par une démarche analogue à celle exposée précédemment, on trouve :

$$\Delta V_{24} \simeq S_{AB}(T_m)\,[\,\Delta T - \Delta T_o\,]\,[\,1 + \gamma_{AB}\,\frac{\Delta T_o}{\Delta T - \Delta T_o}\,] \qquad (B.7)$$

où :

$$\gamma_{AB} = \frac{1}{S_{AB}(T_m)}\,[\,S_{AA'}(T_m) - S_{BB'}(T_{om}) + (T_{om} - T_m)\left(\frac{\partial\, S_{AB}}{\partial\, T}\right)_{T_m}\,] \qquad (B.8)$$

L'incertitude relative s'écrira :

$$\frac{\delta p}{p} \simeq (\alpha_{MW} + \gamma_{AB})\,\frac{\Delta T_o}{\Delta T - \Delta T_o} - \beta_{MW}\,\frac{1}{\Delta T - \Delta T_o} \qquad (B.9)$$

où α_{MW} et γ_{AB} sont donnés respectivement par (B.4.a) et (B.8).

- B I B L I O G R A P H I E -

(1) R.D. BARNARD, Thermoelectricity in Metals and Alloys (Taylor & Francis LTD, London, 1972)

(2) A.C. SMITH, J.F. JANAK, R.B. ADLER, Electronic Conduction in Solids (Mc Graw-Hill, New York, 1967)

(3) L. ONSAGER, Phys. Rev. 37, 405 (1931)
Phys. Rev. 38, 2265 (1931)

(4) J.M. ZIMAN, Electrons and Phonons (Clarendon Press, Oxford, 1960)

(5) J.M. ZIMAN, Phil. Mag. 6, 1013 (1961)

(6) C.C. BRADLEY, T.E. FABER, E.G. WILSON, J.M. ZIMAN, Phil. Mag. 7, 865 (1962)

(7) W.A. HARRISON, Pseudopotentials in the Theory of Metals (Benjamin, New York, 1966)

(8) M. HANSEN, K. ANDERKO, Constitution of binary alloys (Mc Graw-Hill, New York, 1958)

(9) A.O.E. ANIMALU, V. HEINE, Phil. Mag. 12, 1249 (1965)

(10) M.J. DUGGIN, J. Phys. F : Metal Phys. 2, 433 (1972)

(11) G. BUSCH, H.J. GUNTHERODT, W. HALLER, P. WYSSMANN, J. Physique Coll. Suppl. 35, C4-313 (1974)

(12) W. HALLER, H.J. GUNTHERODT, G. BUSCH, Liquid Metals 1976 (Inst. Phys. Conf. Series 30) 207 (1977)

(13) M.J. RICE, Phys. Rev. B2, 4800 (1970)

(14) G. BAYM, Phys. Rev. 135, A 1691 (1964)

(15) L. VAN HOVE, Phys. Rev. 95, 249 (1954)

(16) M.P. GREENE, W. KOHN, Phys. Rev. 137, A 513 (1965)

(17) M.J. RICE, Phys. Lett. 37 A, 401 (1971)

(18) A.S. MARWAHA, Adv. Phys. 16, 617 (1967)

(19) N.W. ASHCROFT, D.C. LANGRETH, Phys. Rev. 156, 685 (1967)

(20) T.E. FABER, J.M. ZIMAN, Phil. Mag. 11, 153 (1965)

(21) T.E. FABER, An Introduction to the theory of Liquid Metals (Cambridge University Press, London, 1972)

(22) G. BUSCH, H.J. GUNTHERODT, Solid State Physics 29, 235-313 (Academic Press, New York, 1974)

(23) A. ROLL, H. MOTZ, Z. Metallkde 48, 435 (1957)

(24) J.E. ENDERBY, J.B. VAN ZYTVELD, R.A. HOWE, A.J. MIAN, Phys. Lett. 28A, 144 (1968)

(25) A. BATH, R. KLEIM, Solid State Commun. 20, 365 (1976)

(26) J.E. ENDERBY, R.A. HOWE, Phil. Mag. 18, 923 (1968)

(27) P.D. FEITSMA, T. LEE, W. VAN DER LUGT, Liquid Metals 1976 (Inst. Phys. Conf. Series 30) 219 (1977)

(28) A.B. BHATIA, D.E. THORNTON, Phys. Rev. B2, 3004 (1970)

(29) Solid State Physics 24 (Academic Press, New York, 1970) Articles de : V. HEINE p. 1-36 ; M.L. COHEN, V. HEINE p. 37-248 ; V. HEINE, D. WEAIRE p. 249-463.

(30) J.C. PHILLIPS, L. KLEINMAN, Phys. Rev. 116, 287 (1959)

(31) B.J. AUSTIN, V. HEINE, L.J. SHAM, Phys. Rev. 127, 276 (1962)

(32) J.M. ZIMAN, Adv. Phys. 13, 89 (1964)

(33) R.W. SHAW Jr, Phys. Rev. B5, 4742 (1972)

(34) N.W. ASHCROFT, Phys. Lett. 23, 48 (1966)

(35) N.W. ASHCROFT, D. STROUD, Solid State Physics 33, 1-81 (Academic Press, New York, 1978)

(36) F. TOIGO, T.O. WOODRUFF, Phys. Rev. B2, 3958 (1970)

(37) P. VASHISHTA, K.S. SINGWI, Phys. Rev. B6, 875 (1972) Errata B6, 4883

(38) N.W. ASHCROFT, D.C. LANGRETH, Phys. Rev. 159, 500 (1967)

(39) J.J. HALLERS, T. MARIEN, W. VAN DER LUGT, Physica 78, 259 (1974)

(40) R.W. SHAW Jr, Thèse, Université de Stanford (1968)

(41) V. HEINE, I. ABARENKOV, Phil. Mag. 9, 451 (1964)

(42) R.W. SHAW Jr., W.A. HARRISON, Phys. Rev. 163, 604 (1967)

(43) R.W. SHAW Jr., Phys. Rev. 174, 769 (1968)

(44) A. MESSIAH, Mécanique Quantique (Dunod, Paris, 1965)

(45) M. ABRAMOWITZ, I.A. STEGUN, Handbook of Mathematical Functions (N.B.S.-Dover Publications, New York, 9e ed., 1970)

(46) A.O.E. ANIMALU, Thèse, Université d'Ibadan

(47) M.H. COHEN, V. HEINE, Phys. Rev. 122, 1821 (1961)

(48) R.W. SHAW Jr., J. Phys C : Solid St. Phys. 2, 2350 (1969)

(49) R.W. SHAW Jr., J. Phys C : Solid St. Phys. 3, 1140 (1970)

(50) P.D. FEITSMA, Thèse, Université de Groningue (1977)

(51) C. BROWN, J. JARZYNSKI, Phil. Mag. 30, 21 (1974)

(52) J. DOUSSON, Thèse d'Etat, Université de Nancy (1979)

(53) M. TAUT, G. PAASCH, Phys. Stat. Sol. b 51, 295 (1972)

(54) J. BLETRY, Thèse d'Etat, Grenoble (1979)

(55) Y. WASEDA, The Structure of Non-Crystalline Materials (Mc Graw-Hill, New York, 1980)

(56) L.S. ORNSTEIN, F. ZERNIKE, Amst. Proc. 17, 793 (1914)

(57) J.K. PERCUS, G.J. YEVICK, Phys. Rev. 110, 1 (1958)

(58) E. THIELE, J. Chem. Phys. 39, 474 (1963)

(59) M.S. WERTHEIM, Phys. Rev. Lett. 10, 321 (1963)

(60) J.L. LEBOWITZ, Phys. Rev. 133, A 895 (1964)

(61) N.W. ASHCROFT, J. LEKNER, Phys. Rev. 145, 83 (1966)

(62) M. SHIMOJI, Liquid Metals (Academic Press, London, 1977)

(63) Md. M. ISLAM, Computer Phys. Commun. 23, 43 (1981)

(64) J. BLETRY, Z. Naturforsch. 32a, 445 (1977)

(65) J. BLETRY, Z. Naturforsch. 33a, 327 (1978)

(66) Cl. LEMAIGNAN, P. DESRE, J. Physique Coll. Suppl. 41, C8-309 (1980)

(67) J.L. LEMARCHAND, J. BLETRY, P. DESRE, J. Physique Coll. Suppl. 41, C8-163 (1980)

(68) P. CHIEUX, H. RUPPERSBERG, J. Physique Coll. Suppl. 41, C8-145 (1980)

(69) N.E. CUSACK, S.A. CUSACK, Phys. Chem. Liq. 5, 109 (1976)

(70) P. IOANNIDES, V.T. NGUYEN, J.E. ENDERBY, J. Phys. E : Sci. Instrum. 8, 315 (1975)

(71) C.C. BRADLEY, Phil. Mag. 7, 1337 (1962)

(72) J.E. IVORY, Rev. Sci. Instrum. 33, 992 (1962)

(73) J.C. VALIANT, T.E. FABER, Phil. Mag. 29, 571 (1974)

(74) A. BATH, R. KLEIM, Rev. Phys. Appl. 14, 595 (1979)

(75) B.C. DUPREE, J.B. VAN ZYTVELD, J.E. ENDERBY, J. Phys. F.: Metal Phys. 5, L 200 (1975)

(76) B.C. DUPREE, J.E. ENDERBY, R.J. NEWPORT, J.B. VAN ZYTVELD, Liquid Metals 1976 (Inst. Phys. Conf. Series 30) 337 (1977)

(77) N.E. CUSACK, Rep. Prog. Phys. 26, 361 (1963)

(78) J.B. VAN ZYTVELD, Thermoelectricity in Metallic Conductors (New York, Plenum Press, 1978) p. 203.

(79) R.B. ROBERTS, Phil. Mag. 36, 91 (1977)

(80) R.B. ROBERTS, Phil. Mag. B 43, 1125 (1981)

(81) N.E. CUSACK, P.W. KENDALL, Proc. Phys. Soc. 72, 898 (1958)

(82) M.J. LAUBITZ, Can. J. Phys. 47, 2633 (1969)

(83) J.W. CHRISTIAN, J.P. JAN, W.B. PEARSON, I.M. TEMPLETON, Proc. R. Soc. A 245, 213 (1958)

(84) G. BORELIUS, W.H. KEESOM, C.H. JOHANSSON, J.O. LINDE, Proc. Acad. Sci. Amst. 35, 10 (1932)

(85) J.J. LANDER, Phys. Rev. 74, 479 (1948)

(86) A.A. RUDNITSKII, AEC-tr-3724 (spec. R. 746) (1956)

(87) D.N. LEE, B.D. LICHTER, Liquid Metals - Chemistry and Physics (Marcel Dekker, New York, 1972) p. 81-160

(88) J.G. GASSER, Thèse d'Etat, Université de Metz (1982)

(89) P. PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome 5, p. 499 (Paris, Masson et Cie, 1962)

(90) L.D. LUCAS, Physico-chemical Measurements in Metals Research (New York, Interscience, 1970) Vol. 4, Partie 2 p. 219

(91) S.D. VEAZEY, W.C. ROE, J. Mat. Sci. 7, 445 (1972)

(92) A.F. CRAWLEY, Int. Met. Reviews 180, 19, 32 (1974)

(93) L.D. LUCAS, Mém. Sci. Rev. Met. 61, 1 (1964)
et communication privée.

(94) A.S. MARWAHA, N.E. CUSACK, Phys. Lett. 22, 556 (1966)

(95) R. TOUGAS, Phys. Chem. Liquids 2, 13 (1970)

(96) S.P. YATSENKO, O.P. GOLOVIN, High Temp. 10, 268 (1972)

(97) B.I. MIKHAILOVSKII, E.I. KHAR'KOV, Ukr. Fiz. Zh. 17, 63 (1972)

(98) A. BATH, Thèse 3ème cycle, Strasbourg (1975)

(99) C.A. DOMENICALI, J. Appl. Phys. 28, 749 (1957)

(100) V.M. GLAZOV, A.A. AIVAZOV, V.A. EVSEEV, Soviet Phys.-Semicond. 3, 952 (1970)

(101) V.M. GLAZOV, S.N. CHIZHEVSKAYA, N.N. GLAGOLEVA, Liquid Semiconductors (Plenum Press, New York, 1969)

(102) A. ZIMMERMANN, J. Physique Coll. Suppl. 35, C4-343 (1974)

(103) M. MATSUURA, K. SUZUKI, Phil. Mag. 31, 969 (1975)

(104) R. BLAKEWAY, Phil. Mag. 20, 965 (1969)

(105) Y.I. DUTCHAK, O.P. STETS'KIV, Phys. Met. & Metallogr. 22, 126 (1966)

(106) V.Y. ASANOVICH, V.A. KOZLOV, I.T. SRYVALIN, Phys. Met. & Metallogr. 28, 195 (1969)

(107) A. BATH, J.G. GASSER, J.L. BRETONNET, R. BIANCHIN, R. KLEIM, J. Physique Coll. Suppl. 41, C8-519 (1980)

(108) R.J. NEWPORT, S.J. GURMAN, R.A. HOWE, Phil. Mag. B 42, 587 (1980)

(109) L. SUNDSTROM, Phil. Mag. 11, 657 (1965)

(110) C. GAMERTSFELDER, J. Chem. Phys. 9, 450 (1941)

(111) W.H. YOUNG, A. MEYER, G.E. KILBY, Phys. Rev. 160, 482 (1967)

(112) D.E. THORNTON, W.H. YOUNG, J. Phys. C : Solid St. Phys. 2, 1070 (1969)

(113) B.F. WINGFIELD, J.E. ENDERBY, Phys. Lett. 27A, 704 (1968)

(114) D.M. NORTH, C.N.J. WAGNER, Phys. Lett. 30A, 440 (1969)

(115) C.N.J. WAGNER, Liquid Metals 1976 (Inst. Phys. Conf. Series 30) 110 (1977)

(116) W. KNOLL, Liquid Metals 1976 (Inst. Phys. Conf. Series 30) 117 (1977)

(117) R. EVANS, D.A. GREENWOOD, P. LLOYD, J.M. ZIMAN, Phys. Lett. 30A, 313 (1969)

(118) R. EVANS, J. Phys. C : Metal Phys. Suppl. 2, S 137 (1970)

(119) R. EVANS, Phys. Chem. Liq. 2, 249 (1971)

(120) A.J. GREENFIELD, N. WISER, Phys. Lett. 32A, 69 (1970)

(121) A.J. GREENFIELD, N. WISER, J. Phys. F : Metal Phys. 3, 1397 (1973)

(122) R.W. STARK, L.M. FALICOV, Phys. Rev. Lett. 19, 795 (1967)

(123) G. KIRCZENOW, P. IENA, Phys. Rev. B 14, 2422 (1976)

(124) G. CUBIOTTI, E.S. GIULIANO, Lett. nuovo Cimento 3, 650 (1970)

(125) G. CUBIOTTI, E. DONATO, E.S. GIULIANO, R. RUGGERI, A. STANCANELLI, Phys. Stat. Sol. b 75, K 93 (1976)

(126) V. BORTOLANI, G. GIUNCHI, Phys. Lett. 42A, 197 (1972)

(127) V. BORTOLANI, G. GIUNCHI, J. Phys. F : Metal Phys. 6, 1269 (1976)

(128) S. WANG, C.B. SO, J. Phys. F : Metal Phys. 7, 1439 (1977)

(129) C. VAN DER MAREL, W. VAN DER LUGT, J. Phys. F : Metal Phys. 10, 1177 (1980)

(130) F.R. VUKAJLOVIC, S. ZEKOVIC, V. VELJKOVIC, Physica 92B, 66 (1977)

(131) A.R. WILLIAMS, M. APPAPILLAI, J. Phys. F : Metal Phys. 3, 772 (1973)

(132) L.E. BALLENTINE, M. HUBERMAN, J. Phys. C : Solid State Phys. 10, 4991 (1977)

(133) R. EVANS, D.A. GREENWOOD, P. LLOYD, Phys. Lett. 35A, 57 (1971)

(134) O. ESE, J.A. REISSLAND, J. Phys. F : Metal Phys. 3, 2066 (1973)

(135) I. YOKOYAMA, M.J. STOTT, M. WATABE, W.H. YOUNG, M. HASEGAWA, J. Phys. F : Metal Phys. 9, 207 (1979)

(136) I.L. Mc LAUGHLIN, Phys. Stat. Sol. (b) 110, K 45 (1982)

(137) B.A. DASANNACHARYA, Q.O. NAVARRO, H. IBARRA, S. CHATRAPHORN, G.B. LEE, Phys. Rev. 173, 241 (1968)

(138) P. ANDONOV, Rev. Phys. Appl. 9, 907 (1974)

(139) N.W. ASHCROFT, J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.) 1, 232 (1968)

(140) M. HASEGAWA, W.H. YOUNG, J. Phys. F : Metal Phys. 11, 977 (1981)

(141) C.E. MOORE, Atomic Energy Levels (National Bureau of Standards, Washington) Volume II (1952), Volume III (1958).

(142) A.O.E. ANIMALU, Phys. Rev. B 8, 3542 (1973)

(143) R.W.G. WYCKOFF, Crystal Structures (John Wiley & Sons, New York, 1963)

(144) A.J. GREENFIELD, N. WISER, J. Phys. F : Metal Phys. 5, 1289 (1975)

(145) G.E. JURAS, B. SEGALL, C.B. SOMMERS, Solid State Commun. 10, 427 (1972)

(146) J.C. UPADHYAYA, L. DAGENS, Phys. Rev. B 26, 743 (1982)

(147) R. HULTGREN, P.D. DESAI, D.T. HAWKINS, M. GLEISER, K.K. KELLEY, Selected Values of the Thermodynamic properties of Binary Alloys (American Soc. for Metals, Ohio, 1973).

(148) A.B. BHATIA, Liquid Metals 1976 (Inst. Phys. Conf. Series 30) 21 (1977)

(149) S. NAKAZAWA, A. YAZAWA, K. TANIUCHI, J. Japan Inst. Met. 40, 526 (1976)

(150) S. BAN-YA, N. MARUYAMA, J. Japan Inst. Met. 42, 80 (1978)

(151) O.J. KLEPPA, M. KAPLAN, C.E. THALMAYER, J. Phys. Chem. 65, 843 (1961)

(152) W. PTAK, M. KUCHARSKI, Arch. Hutn. 19, 71 (1974)

(153) T. ITAMI, M. SHIMOJI, Phil. Mag. 25, 1361 (1972)

(154) R.A. HOWE, J.E. ENDERBY, Phil. Mag. 16, 467 (1967)

(155) J.E. ENDERBY, J.B. VAN ZYTVELD, R.A. HOWE, A.J. MIAN, Phys. Lett. 28A, 144 (1968)

(156) Y. WASEDA, Liquid Metals 1976 (Inst. Phys. Conf. Series 30) 230 (1977)

(157) P. ANDONOV, A. BATH, à paraître.

(158) P. ANDONOV, Thèse d'Etat, Orsay (1979)

(159) H.W. MAYER, I. MIKHAIL, K. SCHUBERT, J. Less-Common Met. 59, 43 (1978)

(160) H.T. GREENAWAY, J. Inst. Metal 74, 133 (1947)

(161) H.J. FISHER, A. PHILLIPS, Trans. Met. Soc. A.I.M.E. 200, 1060 (1954)

(162) H. ENDO, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 16, 201 (1927)

(163) J.E. ENDERBY, L. WALSH, Phil. Mag. 14, 991 (1966)

(164) S.N. CHIZHEVSKAYA, V.A. DANIL'CHENKO, V.P. KURBATOV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mat. 10, 1397 (1974)

(165) D.K. BELASHCHENKO, Zh. Fiz. Khim. 31, 2269 (1957)

(166) R. GEFFKEN, K.L. KOMAREK, E. MILLER, Trans. Met. Soc. A.I.M.E. 239, 1151 (1967)

(167) G. SCHICK, K.L. KOMAREK, Z. Metallkde 65, 112 (1974)

(168) R. KUMAR, C.S. SIVARAMAKRISHNAN, J. Mat. Sci. 6, 48 (1971)

(169) Y. MATUYAMA, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 18, 737 (1929)

(170) A. SINHA, E. MILLER, Metall. Trans. 1, 1365 (1970)

(171) G. CHAUSSEMY, Thèse d'Etat, Lyon (1981)

(172) I.B. RUBIN, K.L. KOMAREK, E. MILLER, Z. Metallkde 65, 191 (1974)

(173) K. IIDA, K. HONMA, H. OKAZAKI, S. TAMAKI, J. Phys. Soc. Japan 40, 1347 (1976)

(174) J.G. GASSER, R. KLEIM, J. de Phys. Lett. 36, L 93 (1975)

(175) L. DIM, A. BATH, J.G. GASSER, J.L. BRETONNET, R. KLEIM, Phys. Lett. 84A, 375 (1981)

(176) P. MERIEL dans : Propriétés Electroniques des Métaux et Alliages (Masson et Cie, Paris, 1973) p. 439

(177) B. DORNER, R. COMES dans : Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering (Springer - Verlag, Berlin, 1977) p. 136-141

(178) M. GOMEZ, Thèse 3ème cycle, Grenoble (1976)

(179) V.I. KORSUNSKY, Y.I. NABERUKHIN, Phys. Chem. Liq. 5, 137 (1976)

(180) B.P. ALBLAS, W. VAN DER LUGT, O. MENSIES, C. VAN DIJK, Physica 106B, 22 (1981)

(181) E. MOOSER, W.B. PEARSON, Journ. ELectronics 1, 629 (1956)

(182) K.E. ALMIN, Acta Chem. Scand. 2, 400 (1948)

(183) F.L. CARTER, R. MAZELSKY, J. Phys. Chem. Solids 25, 571 (1964)

(184) F. SAUERWALD, Z. Metallkde 14, 457 (1922)

(185) Y.A. UGAI, E.M. AVERBAKH, Soviet Phys. - Solid State 5, 940 (1963)

(186) Y.A. UGAI, E.M. AVERBAKH, V.V. LAVROV, Soviet Phys. - Solid State 4, 2393 (1963)

(187) V.A. IURKOV, N.E. ALEKSEEVA, Soviet Phys. - Tech. Phys. 1, 898 (1956)

(188) Y.A. UGAI, Y.Y. DOLGOVA, T.A. ZYUBINA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 138, 856 (1961)

(189) Y.A. UGAI, Y.Y. DOLGOVA, T.A. MARSHAKOVA, O.V. MATVEEV, Soviet Phys.- Solid State 4, 448 (1962)

(190) J.P. ZIELINGER, Actions Programmées P.I.R.D.E.S. - Conversion Photovoltaïque 1981-, Rapport Scientifique (1982)

(191) H. REDSLOB, G. STEINLEITNER, W. FREYLAND, Z. Naturforsch. 27a, 587 (1982)

(192) C. VAN DER MAREL, A.B. VAN OOSTEN, W. GEERTSMA, W. VAN DER LUGT, J. Phys. F : Met. Phys. 12, 2349 (1982)

(193) P.G. ZIELINSKI, A. CALKA, Z. Metallkde 73, 254 (1982)

(194) H. RUPPERSBERG, W. SPEICHER, Z. Naturforsch. 31a, 47 (1976)

(195) S.P. Mc ALISTER, Phil. Mag. 26, 853 (1972)

(196) E. MILLER, J. PACES, K.L. KOMAREK, Trans. Met. Soc. A.I.M.E. 230, 1557 (1964)

(197) K.L. KOMAREK, Communication privée, Grenoble 1980

(198) M. CUTLER, Liquid Semiconductors (Academic Press, New York, 1977)

(199) N.F. MOTT, E.A. DAVIS, Electronic Processes in Non-crystalline Materials (Clarendon Press, Oxford, 1971)

(200) C. VAN DER MAREL, E.P. BRANDENBURG, W. VAN DER LUGT, J. Phys. F : Metal Phys. 8, L 273 (1978)

(201) B. PREDEL, G. OEHME, Z. Metallkde 70, 618 (1979)

(202) C. VAN DER MAREL, Thèse, Université de Groningue (1981)

(203) P.D. FEITSMA, T. LEE, W. VAN DER LUGT, Physica 93B, 52 (1978)

(204) J.B. VAN ZYTVELD, J. Phys. F : Metal Phys. 5, 506 (1975)

(205) G. BUSCH, H.J. GUNTHERODT, Adv. Phys. 16, 651 (1967)

(206) G. BUSCH, H.J. GUNTHERODT, Phys. Kondens. Materie 6, 325 (1967)

(207) S. TAKEUCHI, M. MATSUURA, Trans. Jap. Inst. Met. 17, 717 (1976)

(208) P.D. ADAMS, J.S.Ll. LEACH, Phys. Rev. 156, 178 (1967)

(209) A. BATH, J.G. GASSER, R. KLEIM, Phys. Lett. 91A, 355 (1982)

(210) J.C. THOMPSON, J. Physique Coll. Suppl. 35, C4-367 (1974)

(211) L.D. LUCAS, Mém. Sci. Rev. Met. 69, 395 (1972)

(212) D.P. ALMOND, S. BLAIRS, J. Chem. Thermodynamics 12, 1105 (1980)

(213) P.D. FEITSMA, J.J. HALLERS, F.V.D. WERFF, W. VAN DER LUGT, Physica 79B, 35 (1975)

(214) A. BATH, R. KLEIM, J. Phys. F : Metal Phys. 12, 2975 (1982)

(215) R.T. BEYER, E.M. RING, dans Liquid Metals - Chemistry and Physics (Marcel Dekker, New York, 1972) p. 452

(216) International Tables for X-Ray Crystallography (The Kynoch Press, Birmingham, 1962) vol. III, p. 234

(217) O.J. KLEPPA, J. Phys. Chem. 64, 1542 (1960)

(218) H. REITER, H. RUPPERSBERG, W. SPEICHER, Liquid Metals 1976 (Inst. Phys. Conf. Series 30) 133 (1977)

(219) G.M.B. WEBBER, R.W.B. STEPHENS, dans Physical Acoustics (Academic Press, New York, 1968) vol. IV-B

(220) O. KUBASCHEWSKI, E.L. EVANS, C.B. ALCOCK, Metallurgical Thermochemistry (Pergamon Press, Oxford, 1967)

(221) W. BECKER, G. SCHWITZGEBEL, H. RUPPERSBERG, Z. Metallkde 72, 186 (1981)

(222) A. SCHNEIDER, G. HEYMER, Z. Anorg. Allg. Chem. 286, 118 (1956)

(223) N.W. ASHCROFT, D.C. LANGRETH, Phys. Rev. 155, 682 (1967)