



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

v b 80409 .

# UNIVERSITE DE METZ

INSTITUT DE PHYSIQUE - ELECTRONIQUE ET DE CHIMIE

## THESE

*présentée par*

**Saïd SAADEDDINE**

*pour obtenir le grade de*

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ**

*en génie physique et mécanique*

---

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES  
ET DE TRANSPORT ELECTRONIQUE DES ALLIAGES  
METALLIQUES LIQUIDES BINAIRES ET TERNAIRES**

---

soutenue publiquement le 5 avril 1994 devant la commission d'examen :

**Président :**

**M. C. ESLING**

Professeur

Université de Metz

**Examineurs :**

**M. R. BELLISSENT**

Physicien CEA (rapporteur)

CEA de Saclay

**M. M. BENHAMOU**

Professeur

Université Hassan II (Maroc)

**M. J. L. BRETONNET**

Professeur

Université de Metz

**M. J. M. DUBOIS**

Professeur

Université de Nancy

**M. J. G. GASSER**

Professeur (directeur de thèse)

Université de Metz

**M. C. REGNAUT**

Professeur (rapporteur)

Université de Paris XII

~~BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE  
Section Technopole  
Rue Marconi  
57070 METZ~~

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE TECHNOPOLE - METZ -	
N° Inv	19940605
Cote	S/M3 94/20
Loc.	Magasin
Cat	OCLC

*A la mémoire de ma soeur  
Fatima*

# **A mes parents**

A toute la famille **Rifki**

A mes **frères et soeurs**

A ma cousine **Rifki Amina**

A ma fiancé **Mérial**

A mon beau frère **Bouchaïb**

A mes neveux **Jalal, My M'hamed, Ghizlane et Ilham**

A mon oncle **Brahim**

A mes amis **Abdellatif, Abdelilah, Ahmed, Issa, Abdelaziz, Barrada, Jalil, Khalid, Larbi, Majid, Mohammed Raâdi, Mouniim, Smahi, Sahmi, Zahir et Zaki**

A tous ceux et celles qui me sont chers

# ***REMERCIEMENTS***

*Ces remerciements ne sont pas une simple formule de politesse mais l'expression réelle de ma gratitude envers certaines personnes qui ont contribué, d'une façon ou d'une autre, à l'élaboration de cette thèse.*

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces sous la direction de Monsieur le Professeur Jean-Georges Gasser. Je le remercie profondément pour son dynamisme, ses qualités scientifiques et humaines, sa confiance, et surtout l'aide constante qu'il m'a toujours apportée. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance.*

*Je remercie également Monsieur R. Bellissent, Physicien au C. E. A., de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de siéger à mon jury de thèse et d'assumer la tâche du rapporteur.*

*Monsieur le Professeur M. Benhamou m'a fait grand honneur en acceptant de faire partie du Jury. Je profite de l'occasion pour lui manifester toute mon admiration pour ses qualités humaines et professionnelles.*

*Que le Professeur Jean-Louis Bretonnet trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur J. M. Dubois pour ses collaborations fructueuses et de bien vouloir accepté de participer au jury.*

*Je remercie profondément Monsieur le Professeur C. Esling qui, avec beaucoup de bienveillance et malgré ses nombreuses obligations professionnelles, a accepté de présider ce jury.*

*Il m'est très agréable de témoigner mon admiration et ma profonde gratitude à Monsieur C. Regnaut d'avoir participé, en partie, à la réalisation de ce travail et d'accepter d'être rapporteur.*

*Le travail expérimental a pu être réalisé grâce au concours de Monsieur J. C. Humbert, technicien, qui avec une humeur toujours égale était toujours prêt à réaliser l'impossible. Je le remercie pour son aide précieuse et pour la bonne ambiance qu'il a su*

créer au laboratoire.

Au cours de ces quelques années, j'étais sans cesse soutenu par Abdellatif Ben Abdellah. J'ai le sentiment d'avoir bénéficié d'un soutien moral exceptionnel animé d'une relation fraternelle, dont je mesure aujourd'hui le dévouement. Qu'il trouve ici l'expression sincère de mon amitié.

Je souhaite très vivement apporter l'assurance de ma reconnaissance à mes collègues doctorants du LPLI et plus particulièrement :

- Messieurs El Bakkali, El Ghemmaz, El Messaoudi, Makradi et Yazi pour leur aide précieuse et leur soutien moral qui ne m'ont jamais fait défaut. Qu'ils trouvent ici l'expression sincère de mon amitié.

- Messieurs Gourari, Jakse, Vinckel, Wax, Cappelaire et mademoiselle Rhazi pour leur aide et pour l'ambiance sympathique qu'ils ont créée. Je leur souhaite une grande réussite.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à Messieurs Grosdidier, Grandati et Royer pour leur aide fructueuse.

Je ne saurais jamais oublier l'aide fructueuse de Mademoiselle Hubert Béatrice tout le long de la rédaction de cette thèse.

Enfin, à tous mes collègues de l'IPC, au personnel administratif, technique et de service, trop nombreux à citer, j'exprime ma gratitude pour l'atmosphère de sympathie et de soutien cordial dont il m'ont entouré.

*Sir, I have found you an argument : I am not  
obliged to find you an understanding.*

*Samuel Johnson*



# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## CHAPITRE I : STRUCTURE D'UN MELANGE DE N COMPOSANTS INTERAGISSANT SUIVANT UN POTENTIEL DE SPHERES DURES.

I - 1 - Introduction.....	2
I - 2 - Facteurs de structure partiels d'un alliage à m composants ....	3
I - 2 - 1 - Formules générales.....	3
I - 2 - 2 - Modèle de sphères dures.....	6
I - 2 - 3 - Fonction de corrélation directe.....	7
I - 3 - Expression du facteur de structure total.....	8
I - 4 - Cas d'un système ternaire.....	9
I - 4 - 1 - Calcul des diamètres de sphères dures.....	9
I - 4 - 2 - Facteurs de structure partiels.....	10
I - 4 - 3 - Compressibilité.....	11
I - 5 - Modèle de sphères adhésives.....	12
I - 5 - 1 - Expression du potentiel d'interaction.....	12
I - 5 - 2 - Utilisation de la méthode de Baxter.....	12
I - 6 - Modèle en palier et en puits.....	14
I - 6 - 1 - Introduction.....	14
I - 6 - 2 - Fonction de corrélation directe.....	14

BIBLIOGRAPHIE.

## CHAPITRE II : PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE DANS LE DOMAINE METALLIQUE : ASPECT THEORIQUE.

II- 1 - Introduction.....	20
II- 2 - Régime de faible diffusion et de forte diffusion.....	20
II- 2 - 1 - Régime de faible diffusion ou régime métallique.....	20
II- 2 - 2 - Régime de forte diffusion.....	21
II- 3 - Propriétés de transport dans le régime de faible diffusion.....	21
II- 3 - 1 - Equation de Boltzmann.....	21
II- 3 - 2 - Conductivité électrique.....	23
II- 3 - 3 - Temps de relaxation et résistivité.....	25
II- 3 - 4 - Elément de matrice du potentiel diffusant.....	28
II- 4 - Modélisation des potentiels dans les métaux.....	29
II- 4 - 1 - Introduction.....	29
II- 4 - 2 - Notion de pseudopotentiel.....	30
II- 5 - Modèle de potentiel de Heine-Abarenkov.....	32
II- 6 - Modèle de potentiel d'Ashcroft.....	33
II- 7 - Modèle de potentiel de Shaw.....	34
II- 8 - Ecrantage.....	35
II- 9 - Matrice t.....	37
II-10- Résistivité des alliages ternaires.....	37

BIBLIOGRAPHIE.

### **CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURE DE LA RESISTIVITE DES METAUX ET ALLIAGES METALLIQUES LIQUIDES.**

III- 1 - Introduction.....	41
III- 2 - Méthodes expérimentales de mesure de la résistivité.....	41
III- 2 - 1 - Méthode sans électrode.....	41
III- 2 - 2 - Méthode avec électrodes.....	42
III - 3 - Cellules de mesure.....	42
III- 3 - 1 - Cellule en silice fondue.....	42
III- 3 - 2 - Détermination de la constante de cellule.....	45
III- 4 - Pureté des métaux.....	47
III- 5 - Le dispositif vide-pression.....	47
III- 6 - Le four.....	48
III- 7 - Mesure de température.....	50
III- 8 - Circuit de mesure.....	50

BIBLIOGRAPHIE.

### **CHAPITRE IV : ETUDE DE LA STRUCTURE DE L'ALLIAGE TERNAIRE ALUMINIUM-NICKEL-SILICIUM ET DE L'ALLIAGE BINAIRE ALUMINIUM-GERMANIUM.**

IV- 1 - Introduction.....	54
IV- 2 - Etude de la structure de l'alliage binaire Al-Ni et de l'alliage ternaire Al-Ni-Si.....	55
IV- 2 - 1 - Introduction.....	55
IV- 2 - 2 - Théorie.....	56
IV- 2 - 3 - Détermination des paramètres du modèle de potentiel.....	57
IV- 2 - 4 - Résultats et discussion.....	57
IV- 3 - Etude de la structure de l'alliage binaire Al-Ge.....	63
IV- 3 - 1 - Introduction.....	63
IV- 3 - 2 - Résultats expérimentaux.....	64
IV- 3 - 3 - Comparaison avec la théorie.....	67

BIBLIOGRAPHIE.

### **CHAPITRE V : ETUDE DES PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE DANS LES ALLIAGES A BASE DE METAUX NOBLES ET DE GERMANIUM.**

**PARTIE 1 : Etude de la résistivité de l'alliage binaire Cu-Ag.**

V- 1 - 1 - Introduction.....	72
V- 1 - 1 - 1 - Généralités et historique.....	72
V- 1 - 1 - 2 - Facteurs de structure.....	72
V- 1 - 1 - 3 - Facteurs de forme.....	73
V- 1 - 2 - Méthode expérimentale.....	74
V- 1 - 3 - Résistivité de l'alliage Cu-Ag.....	74
V- 1 - 3 - 1 - Résultats expérimentaux.....	74
V- 1 - 3 - 2 - Comparaison avec la théorie.....	80

**PARTIE 2 : Etude de la résistivité de l'alliage binaire Au-Ag.**

V- 2 - 1 - Introduction.....	88
V- 2 - 2 - Résultats expérimentaux.....	89
V- 2 - 3 - Comparaison avec la théorie.....	94

**PARTIE 3 : Etude des propriétés de transport électronique des alliages ternaires (Cu-Ag)-Ge et (Au-Ag)-Ge.**

V- 3 - 1 - Introduction.....	98
V- 3 - 2 - Résultats expérimentaux.....	98
V- 3 - 2 - 1 - Alliage ternaire liquide (Cu-Ag)-Ge.....	98
V- 3 - 2 - 2 - Alliage ternaire liquide (Au-Ag)-Ge.....	108

**PARTIE 4 : Etude des tendances dans les alliages à base de métaux nobles et de germanium.**

V- 4 - 1 - Introduction.....	115
V- 4 - 2 - Théorie.....	115
V- 4 - 3 - Résultats expérimentaux et discussion.....	115
V- 4 - 3 - 1 - Métaux nobles purs et leurs alliages.....	115
V- 4 - 3 - 2 - Alliages binaires à base de métaux nobles.....	116
V- 4 - 3 - 3 - Alliages binaires et ternaires comprenant Ge.....	116

**BIBLIOGRAPHIE.**

**CONCLUSION GENERALE.**

## INTRODUCTION GENERALE

*La structure des substances à l'échelle atomique résulte de l'équilibre entre l'influence des forces interatomiques, responsables de l'ordre, et de l'agitation thermique qui engendre le désordre. A faible température, les forces interatomiques prédominent pour donner un ensemble complètement ordonné, caractéristique des réseaux cristallins. A haute température, l'agitation thermique l'emporte pour créer le chaos moléculaire des gaz. Les liquides correspondent à un stade intermédiaire entre le solide cristallin et le gaz.*

*La structure d'un cristal idéal est décrite par la cristallographie. Dans cet esprit, l'unité fondamentale de structure ou maille élémentaire est composée de quelques atomes ou molécules dans une configuration parfaitement définie. Le réseau cristallin est construit par la répétition périodique de l'unité fondamentale dans l'espace à trois dimensions. A la fusion d'un solide cristallin, l'ordre à grande distance du cristal est détruit, mais un résidu d'ordre persiste dans l'état liquide, devenant imperceptible au-delà de quelques distances interatomiques.*

*Le problème crucial dans l'étude des métaux liquides est de calculer les grandeurs mesurables, tant thermodynamiques qu'électroniques, quand les interactions fondamentales entre ions et électrons sont connues. Pour comprendre ce problème, il est donc nécessaire de considérer à la fois la configuration ionique du métal et sa densité électronique.*

*Nous traiterons, dans le chapitre I, quelques modèles simples de calcul de structure d'un alliage à plusieurs composants. Dans le chapitre II, nous décrirons les propriétés de transport électronique dans un métal du point de vue microscopique à partir de l'équation de Boltzmann. Nous exprimerons ensuite la résistivité des alliages à plusieurs composants dans le cadre du formalisme de Faber-Ziman. Nous définirons également les différents termes intervenant dans ce modèle d'électrons presque libres. Le chapitre III sera réservé à la description des techniques expérimentales de mesure de résistivité. Dans le chapitre IV, nous présenterons des calculs et nous interpréterons les facteurs de structure des alliages Al-Ni-Si et Al-Ge. Enfin, une présentation des résultats expérimentaux comparés à la théorie et une étude des tendances dans les alliages à base de métaux nobles et de germanium sera faite dans le chapitre V.*

---

# *CHAPITRE I*

---

*STRUCTURE D'UN MELANGE*

*DE N COMPOSANTS INTERAGISSANT SUIVANT UN*

*POTENTIEL DE SPHERES DURES*

---

## I. 1 INTRODUCTION

Jusqu'à présent, les structures des métaux liquides purs et des alliages liquides binaires ont été étudiées théoriquement en se basant sur le modèle de sphères dures. Pour un système à un composant, Ashcroft et Lekner [I-1] calculent le facteur de structure en se basant sur la solution exacte de l'équation de P-Y (Percus-Yevick) [I-2] due à Wertheim [I-3] et Thiele [I-4]. Pour un mélange binaire de sphères dures, Ashcroft et Langreth [I-5], Enderby et North [I-6] obtiennent les facteurs de structure partiels en se basant sur la solution exacte de l'équation de P-Y obtenue par Lebowitz [I-7].

Considérons un fluide homogène contenant m types de particules notés 1, 2, ..., m, telles que les particules de type i et j interagissent via un potentiel  $V_{ij}(r)$ , r est la distance entre les deux particules. La fonction de distribution radiale partielle  $g_{ij}(r)$  qui indique la probabilité de trouver une particule j à une distance r d'une particule i d'origine et la fonction de corrélation totale partielle sont liées par la relation :

$$h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1 \quad (1 - 1)$$

L'équation d'Ornstein-Zernike qui traduit le fait que l'interaction entre deux particules est due, en partie, à l'interaction directe entre ces deux particules  $C_{ij}(r)$ , mais aussi à une interaction indirecte par le biais de toutes les autres particules correspondant à la variable d'interaction  $r'$ . Elle est donnée par :

$$h_{ij}(r) = C_{ij}(r) + \sum_{l=1}^{l=m} \rho_l \int d\vec{r}' h_{il}(|\vec{r} - \vec{r}'|) C_{lj}(r') \quad (i, j = 1, 2, \dots, m) \quad (1 - 2)$$

Où les  $C_{ij}(r)$  sont les fonctions de corrélation directe,  $\rho_l$  est la densité des particules du l<sup>ème</sup> composant et la fonction de corrélation totale  $h_{ij}(r)$  est exprimée en terme de la fonction de corrélation de paire  $g_{ij}(r)$  par la relation (1-1). Pour les potentiels à courte distance, il est généralement prouvé que lorsque r augmente,  $C_{ij}(r)$  tend plus rapidement vers zéro que  $h_{ij}(r)$ .

L'approximation de PY s'écrit :

$$C_{ij}(r) = \{1 - \exp [V_{ij}(r)/k_B T]\} g_{ij}(r) \quad (1 - 3)$$

## I. 2 FACTEURS DE STRUCTURE PARTIELS D'UN ALLIAGE A M-COMPOSANTS

### I. 2. 1 Formules générales

Reprenons l'équation (1-1) et introduisons la transformée de Fourier :

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{ij}(q) &= \sqrt{\rho_i \rho_j} \int d\vec{r} h_{ij}(r) \exp(i\vec{q}\vec{r}) \\ &= S_{ij}(q) - \delta_{ij} \end{aligned} \quad (1 - 4)$$

L'équation (1-4) définit  $S_{ij}(q)$  et  $\tilde{S}_{ij}(q)$ .

De même, la transformée de Fourier de  $C_{ij}(r)$  définit  $\tilde{C}_{ij}(q)$  (à la constante de normation près) :

$$\tilde{C}_{ij}(q) = \sqrt{\rho_i \rho_j} \int d\vec{r} C_{ij}(r) \exp(i\vec{q}\vec{r}) \quad (1 - 5)$$

Nous obtenons la transformée de Fourier de l'équation (1 - 2) en multipliant par le facteur  $\sqrt{\rho_i \rho_j}$  :

$$\tilde{S}_{ij}(q) = \tilde{C}_{ij}(q) + \sum_{l=1}^{l=m} \tilde{S}_{il}(q) \tilde{C}_{lj}(q) \quad (1 - 6)$$

L'équation (1-6) peut être écrite sous une forme matricielle :

$$\tilde{S}(q) = \tilde{C}(q) + \tilde{S}(q)\tilde{C}(q) \quad (1 - 7)$$

où les éléments (i, j) de  $\tilde{S}(q)$  et  $\tilde{C}(q)$  sont  $\tilde{S}_{ij}(q)$  et  $\tilde{C}_{ij}(q)$ .

A partir de l'équation (1-4), nous avons :

$$\tilde{S}(q) = S(q) - \mathbb{1} \quad (1 - 8)$$

Les éléments (i, j) de la matrice  $S(q)$  sont les facteurs de structure partiels  $S_{ij}(q)$  et  $\mathbb{1}$  est la matrice-unité. Finalement, nous avons la formule simple à partir des équations (1-7) et (1-8) :

$$S(q) = (\mathbb{1} - \tilde{C}(q))^{-1} \quad (1 - 9)$$

Les facteurs de structure partiels  $S_{ij}(q)$  sont donnés par :

$$S_{ij}(q) = |\mathbb{1} - \tilde{C}(q)|_{ij} / |\mathbb{1} - \tilde{C}(q)| \quad (1 - 10)$$

où  $|\mathbb{1} - \tilde{C}(q)|$  est le déterminant de la matrice  $\mathbb{1} - \tilde{C}(q)$  et  $|\mathbb{1} - \tilde{C}(q)|_{ij}$  est le cofacteur du déterminant. Si la dimension de la matrice  $S(q)$  et de  $\mathbb{1} - \tilde{C}(q)$  est m, on aura  $m(m+1)/2$  facteurs de structure indépendants. La matrice  $S(q)$  étant symétrique  $S_{ij}(q) = S_{ji}(q)$ .

La formule (1-10) permet de calculer les facteurs de structure partiels  $S_{ij}(q)$  d'un système à m composants. La définition des facteurs de structure  $S_{ij}(q)$  donnée par l'équation (1-4) est due à **Ashcroft-Langreth** [I-5], une définition d'une autre famille de facteurs de structure est due à **Faber-Ziman** [I-8] :

$$a_{ij}(q) = 1 + \rho \int d\vec{r} (g_{ij}(r) - 1) \exp(i\vec{q}\vec{r}) \quad (1 - 11)$$

L'intérêt de ces facteurs de structure est qu'ils sont reliés à des fonctions  $g_{ij}(r)$  qui ont une signification physique précisée plus haut.

La relation entre les deux facteurs de structure est la suivante :



$$S_{ij}(q) = \delta_{ij} + \sqrt{x_i x_j} (a_{ij}(q) - 1) \quad (1 - 12)$$

$x_i$  est la concentration atomique du  $i^{\text{ème}}$  composant.

Pour un alliage binaire, une discussion détaillée est donnée par **Waseda** [I-9]. Il est bien connu que, pour un corps pur, la compressibilité isotherme  $\chi_T$  est reliée au facteur de structure aux faibles vecteurs de transfert :

$$\rho k_B T \chi_T = S(0) \quad (1 - 13)$$

Pour un alliage, **Kirwood** et **Buff** [I-10] obtiennent la formule suivante :

$$k_B T \chi_T = |B| \left( \sum_{i,j=1}^m \rho_i \rho_j |B|_{ij} \right)^{-1} \quad (1 - 14)$$

Où les éléments  $B_{ij}$  sont donnés par :

$$B_{ij} = \rho_i \delta_{ij} + \rho_i \rho_j \int d\vec{r} (g_{ij}(r) - 1) \quad (1 - 15)$$

$|B|$  est le déterminant de la matrice  $B$  et  $|B|_{ij}$  est le cofacteur de  $B_{ij}$  dans  $|B|$ . A partir de (1-1), (1-4) et (1-15), nous avons :

$$B_{ij} = \sqrt{\rho_i \rho_j} S_{ij}(0) \quad (1 - 16)$$

Pour un alliage, la compressibilité isotherme est obtenue par :

$$\rho k_B T \chi_T = |S(0)| \left( \sum_{i,j=1}^m \sqrt{x_i x_j} |S(0)|_{ij} \right)^{-1} \quad (1 - 17)$$

### 1. 2. 2 Modèle de sphères dures

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons à un système de m sphères dures. Le diamètre de l'espèce i est  $\sigma_i$ . Nous allons choisir, sans restreindre la généralité,  $\sigma_1 < \sigma_2 < \dots < \sigma_m$ . Nous définissons le rapport des diamètres de sphères dures par :

$$\alpha_{ij} = \frac{\sigma_i}{\sigma_j} \quad (i < j) \quad (1 - 18)$$

où  $0 < \alpha_{ij} < 1$ .

Soit  $N_i$  le nombre de sphères dures de diamètre  $\sigma_i$  ( $i = 1, \dots, m$ ) dans un volume V tel que :

$$\sum_{i=1}^m N_i = N$$

Nous définissons la concentration des sphères dures de type i par :

$$x_i = \frac{N_i}{N} = \frac{\rho_i}{\rho} \quad (1 - 19)$$

$$\text{où } \rho = N/V, \quad \rho_i = N_i/V$$

La compacité est la proportion de l'espace occupée par des sphères dures par rapport à l'espace total disponible. En utilisant la définition de la compacité  $\eta_i$ . On a :

$$\eta_i = \frac{1}{6} \pi \rho_i \sigma_i^3 \quad (1 - 20)$$

Nous pouvons écrire la compacité totale :

$$\eta = \sum_{i=1}^m \eta_i \quad (1 - 21)$$

A partir de (1-20) et (1-21), nous avons :

$$\eta_i = \eta \left[ x_i \sigma_i^3 \left( \sum_{j=1}^m x_j \sigma_j^3 \right)^{-1} \right] \quad (1 - 22)$$

### 1. 2. 3 Fonction de corrélation directe

Afin de calculer les facteurs de structure partiels à partir des équations (1-10) et (1-5), il est nécessaire de disposer des fonctions de corrélation directe  $C_{ij}(r)$  obtenues en résolvant l'équation de Percus-Yevick [1-2]. Pour un mélange de m sphères dures, Hiroike [1-11] obtient la solution exacte de l'équation de P-Y et donne les formes explicites des  $C_{ij}(r)$  comme suit :

$$- C_{ii}(r) = a_i + b_i r + dr^3 \quad \text{pour } r < \sigma_{ii} \quad (1 - 23)$$

$$- C_{ij}(r) = \begin{cases} a_i & \text{pour } r < \lambda_{ij} \\ a_{ij} + b_{ij} r + dr^3 + \frac{f_{ij}}{r} & \lambda_{ij} < r < \sigma_{ij} \end{cases} \quad (1 - 24)$$

Avec (pour  $i \neq j$ ) :

$$C_{ij}(r) = C_{ji}(r) \quad , \quad \sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2 \quad , \quad \lambda_{ij} = (\sigma_j - \sigma_i)/2 \quad , \quad a_{ij} = (a_i + a_j)/2 \quad \text{et} \quad b_{ij} = (b_i + b_j)/2$$

Les paramètres  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $d$  et  $f_{ij}$  s'écrivent ainsi :

$$a_i = \frac{1}{1-\eta} + a\sigma_i + b\sigma_i^2 + \frac{1}{3}c\sigma_i^3 \quad , \quad b_i = -\frac{1}{2}a - b\sigma_i - \frac{1}{2}c\sigma_i^2$$

$$d = \frac{1}{2(1-\eta)^4} \left[ \xi_0 + 2(3\xi_1\xi_2 - \xi_0\eta) + (\xi_0\eta^2 - 6\xi_1\xi_2\eta + 9\xi_2^3) \right]$$

et

$$f_{ij} = -\frac{1}{8}(\sigma_j - \sigma_i)^2 \left( a + b(\sigma_i + \sigma_j)^2 + \frac{1}{4}c(\sigma_i + \sigma_j)^2 \right)$$

où :

$$\xi_1 = \sum_{i=1}^m \frac{1}{6} \pi \rho_i \sigma_i^1, \quad a = \frac{3\xi_2}{(1-\eta)^2}, \quad b = 3 \left( \frac{\xi_1}{(1-\eta)^2} + \frac{3\xi_2^2}{(1-\eta)^3} \right)$$

et

$$c = 3 \left( \frac{\xi_0}{(1-\eta)^2} + \frac{6\xi_1\xi_2}{(1-\eta)^3} + \frac{9\xi_2^3}{(1-\eta)^4} \right)$$

### I. 3 EXPRESSION DU FACTEUR DE STRUCTURE TOTAL

L'information sur la structure d'un mélange est obtenue expérimentalement par diffraction de rayons X, de neutrons ou exceptionnellement par diffraction d'électrons. L'intensité cohérente diffusée  $I(q)$  peut être écrite en fonction des facteurs de structure partiels (**Waseda**) [I-9] :

$$I(q) = N \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sqrt{x_i x_j} f_i(q) f_j(q) S_{ij}(q) \quad (1-25)$$

Les  $f_i(q)$  sont les facteurs de diffusion atomique qui dépendent de  $q$  dans le cas de diffraction des

électrons et des rayons X et sont indépendants de q dans le cas des neutrons. Dans le cas de faibles longueurs d'onde, les atomes diffusent indépendamment les rayons X, les électrons et les neutrons, ainsi on a :

$$I(q) = N \sum_{i=1}^m x_i f_i^2(q) \quad (1-26)$$

$$= N \langle f^2(q) \rangle$$

Comme  $S_{ij}(q \rightarrow \infty) = \delta_{ij}$ , nous pouvons obtenir l'intensité normalisée que nous appellerons le facteur de structure total à partir des équations (1-25) et (1-26) :

$$S(q) = \frac{I(q)}{I(q \rightarrow \infty)}$$

$$= \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sqrt{x_i x_j} \frac{f_i(q) f_j(q)}{\langle f^2(q) \rangle} S_{ij}(q) \quad (1-27)$$

En outre, nous n'avons pas discuté le problème des diffusions non élastiques. Leur effet, négligeable dans le cas de la diffusion des rayons X ne l'est plus dans le cas des neutrons thermiques; aussi, convient-il de généraliser la notion de fonction d'interférence.

## I. 4 CAS D'UN SYSTEME TERNAIRE

### I. 4. 1 Calcul des diamètres de sphères dures

Nos calculs ont été effectués en utilisant le facteur de structure des sphères dures. A chaque température, le diamètre des sphères dures est déduit à partir de la densité expérimentale du métal compilée par **Crawley** [I-12] et à partir de la compacité donnée par **Waseda** [I-9] :

$$\eta_i(T) = A_i \exp(- B_i T) \quad (1-28)$$

Les paramètres  $A_i$  et  $B_i$  ont été tirés du livre de **Waseda** [I-9]. Le diamètre des sphères dures

s'exprime :

$$\sigma_i^3(T) = \frac{6\eta_i(T)\Omega_{0i}(T)}{\pi} \quad (1 - 29)$$

$\Omega_{0i}(T)$  est le volume d'un atome de type i.

#### I. 4. 2 Facteurs de structure partiels

Pour un alliage ternaire de sphères dures, la matrice  $S(q)$  définie par l'équation (1-9) est :

$$S(q) = \begin{pmatrix} S_{11}(q) & S_{12}(q) & S_{13}(q) \\ S_{21}(q) & S_{22}(q) & S_{23}(q) \\ S_{31}(q) & S_{32}(q) & S_{33}(q) \end{pmatrix} \quad (1 - 30)$$

$$= \begin{pmatrix} 1 - \rho_1 C_{11}(q) & -\sqrt{\rho_1 \rho_2} C_{12}(q) & -\sqrt{\rho_1 \rho_3} C_{13}(q) \\ -\sqrt{\rho_1 \rho_2} C_{12}(q) & 1 - \rho_2 C_{22}(q) & -\sqrt{\rho_2 \rho_3} C_{23}(q) \\ -\sqrt{\rho_3 \rho_1} C_{31}(q) & -\sqrt{\rho_3 \rho_2} C_{32}(q) & 1 - \rho_3 C_{33}(q) \end{pmatrix}^{-1}$$

En tenant compte du fait que  $S_{ij}(q) = S_{ji}(q)$  et  $C_{ij}(q) = C_{ji}(q)$ , nous obtenons six facteurs de structure indépendants :

$$S_{11}(q) = [(1 - \rho_2 C_{22}(q))(1 - \rho_3 C_{33}(q)) - \rho_2 \rho_3 C_{23}^2(q)]/D(q) \quad (1 - 31 - a)$$

$$S_{22}(q) = [(1 - \rho_1 C_{11}(q))(1 - \rho_3 C_{33}(q)) - \rho_1 \rho_3 C_{13}^2(q)]/D(q) \quad (1 - 31 - b)$$

$$S_{33}(q) = [(1 - \rho_1 C_{11}(q))(1 - \rho_2 C_{22}(q)) - \rho_2 \rho_1 C_{12}^2(q)]/D(q) \quad (1 - 31 - c)$$

$$S_{12}(q) = [(1 - \rho_3 C_{33}(q))\sqrt{\rho_1 \rho_2} C_{12}(q) + \rho_3 \sqrt{\rho_1 \rho_2} C_{13}(q)C_{23}(q)]/D(q) \quad (1 - 31 - d)$$

$$S_{13}(q) = [(1 - \rho_2 C_{22}(q))\sqrt{\rho_1 \rho_3} C_{13}(q) + \rho_2 \sqrt{\rho_1 \rho_3} C_{12}(q)C_{23}(q)]/D(q) \quad (1 - 31 - e)$$

$$S_{23}(q) = [(1 - \rho_1 C_{11}(q))\sqrt{\rho_2 \rho_3} C_{23}(q) + \rho_1 \sqrt{\rho_2 \rho_3} C_{12}(q)C_{13}(q)]/D(q) \quad (1 - 31 - f)$$

où :

$$D(q) = (1 - \rho_1 C_{11}(q))(1 - \rho_2 C_{22}(q))(1 - \rho_3 C_{33}(q)) - 2\rho_1 \rho_2 \rho_3 C_{12}(q)C_{13}(q)C_{23}(q) \\ - \rho_1 \rho_3 (1 - \rho_2 C_{22}(q))C_{13}^2(q) - \rho_2 \rho_3 (1 - \rho_1 C_{11}(q))C_{23}^2(q) - \rho_1 \rho_2 (1 - \rho_3 C_{33}(q))C_{12}^2(q)$$

Les fonctions  $C_{ij}(q)$  sont données en appendice 1.

### I. 4. 3 Compressibilité

La compressibilité isotherme  $\chi_T$  d'un système ternaire est donnée à partir de l'équation (1-17) par :

$$\rho k_B T \chi_T = [S_{11}(0)S_{22}(0)S_{33}(0) + 2S_{12}(0)S_{13}(0)S_{23}(0) - S_{13}^2(0)S_{22}(0) - S_{12}^2(0)S_{33}(0) - \\ - S_{23}^2(0)S_{11}(0)]/W \quad (1 - 32)$$

où :

$$W = x_1(S_{22}(0)S_{33}(0) - S_{23}^2(0)) + x_2(S_{11}(0)S_{33}(0) - S_{13}^2(0)) + x_3(S_{11}(0)S_{22}(0) - S_{12}^2(0)) \\ - 2\sqrt{x_1 x_2} (S_{12}(0)S_{33}(0) - S_{13}(0)S_{23}(0)) - 2\sqrt{x_1 x_3} (S_{13}(0)S_{22}(0) - S_{12}(0)S_{23}(0)) \\ - 2\sqrt{x_2 x_3} (S_{23}(0)S_{11}(0) - S_{12}(0)S_{13}(0)) \quad (1 - 33)$$

Le calcul des  $S_{ij}(0)$  découle immédiatement des  $C_{ij}(0)$ . Les fonctions de corrélation directe  $C_{ij}(0)$  sont données en appendice I. 2.

## I. 5 MODELE DE SPHERES ADHESIVES

### I. 5. 1 Expression du potentiel d'interaction

Considérons un système à m composants. **Baxter** [I-13] a proposé de décrire l'interaction entre deux espèces i et j (présentes avec des densités  $\rho_i$  et  $\rho_j$ ) par :

$$\frac{\Phi_{ij}(r)}{k_B T} = \begin{cases} \infty & r < \sigma_{ij} \\ - \text{Ln} \frac{A_{ij}}{12\tau_{ij}(A_{ij} - \sigma_{ij})} & \sigma_{ij} < r < A_{ij} \\ 0 & r > A_{ij} \end{cases} \quad (1 - 34)$$

### I. 5. 2 Utilisation de la méthode de factorisation de Baxter pour calculer la fonction de corrélation directe

L'équation de **P-Y** pour ce système peut être résolue dans le cas où  $\sigma_{ij}$  tend vers  $A_{ij}$  par une méthode analogue à celle utilisée par **Baxter** [I-13] pour un système à un composant. En utilisant l'approximation de **P-Y** (1-3) et la relation (1-34), on obtient :

$$C_{ij}(r) = 0 \text{ pour } r > A_{ij}$$

Nous considérons que les diamètres de sphères dures sont additifs avec  $A_{ij} = (A_i + A_j)/2$ . Ainsi, nous pouvons utiliser la méthode de factorisation de **Baxter** pour résoudre l'équation de **P-Y**. La relation d'Ornstein-Zernike peut être écrite sous une forme matricielle (après transformation de Fourier) :

$$[\mathbf{1} - \tilde{C}(q)][\mathbf{1} + \tilde{H}(q)] = \mathbf{1} \quad (1 - 35)$$

L'utilisation de la méthode de **Baxter** permet d'écrire :



$$1 - \tilde{C}(q) = \tilde{Q}^T(-q)\tilde{Q}(q) \quad (1 - 36)$$

avec :

$$\tilde{Q}_{ij}(q) = \delta_{ij} - \int_{B_{ij}}^{A_{ij}} dr e^{iqr} Q_{ij}(r)$$

$$Q_{ij}(r) = 0 \text{ pour } r < B_{ij} \text{ et } r > A_{ij} \quad B_{ij} = (A_i - A_j)/2$$

Les fonctions  $Q_{ij}(r)$  permettent d'obtenir les  $C_{ij}(q)$  d'après les deux dernières relations et par la suite les facteurs de structure partiels d'après la relation (1-10). **Perram** et al. [I-14] ont détaillé les calculs et ont donné l'expression des fonctions  $Q_{ij}(r)$  comme suit :

$$Q_{ij}(r) = 2\pi(\rho_i\rho_j)^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{1}{2} a_i(r^2 - A_{ij}^2) + b_i(r - A_{ij}) + \frac{1}{12} \lambda_{ij} A_{ij} \right] \quad (1 - 37)$$

avec :

$$a_i = \frac{1 - \xi_3 + 3A_i\xi_2}{(1 - \xi_3)^2} - \frac{X_i}{1 - \xi_3}$$

$$b_i = \frac{-3A_i^2\xi_2}{2(1 - \xi_3)^2} + \frac{A_iX_i}{2(1 - \xi_3)} \quad (1 - 38)$$

$$\xi_j = \frac{1}{6} \pi \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} A_{\gamma}^j, \quad X_i = \frac{1}{6} \pi \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \lambda_{i\gamma} A_{i\gamma}^2 A_{\gamma}$$

L'utilisation de l'équation de **P-Y** donne  $m(m+1)/2$  équations quadratiques couplées :

$$\lambda_{ij} \tau_{ij} = a_i + \frac{b_i}{A_{ij}} + \frac{1}{6} \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \frac{\lambda_{j\gamma} A_{j\gamma}^2}{A_{ij}} \frac{1}{2\pi(\rho_i \rho_{\gamma})^{1/2}} Q_{i\gamma}(B_{i\gamma}) \quad (1 - 39)$$

Ce modèle a été utilisé par plusieurs auteurs [I-15], [I-16], [I-17] pour étudier l'influence des interactions d'adhésion sur la structure des dispersions colloïdales.

## I. 6 MODELE EN PALIER ET EN PUIITS

### I. 6. 1 Introduction

Le facteur de structure de certains métaux liquides se distingue par la forme particulière du maximum principal qui peut être asymétrique ou déformée par la présence d'un épaulement. **Silbert et Young** [I-18] ont montré que, dans le cas du bismuth, l'épaulement qui apparaissait à droite du premier pic pouvait être expliqué par un potentiel en palier, associé à un potentiel de sphères dures. **Bretonnet et al.** [I-19], utilisant ce modèle, ont calculé le facteur de structure de 13 métaux liquides et ont montré qu'on pouvait obtenir un accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales surtout quand une contribution électronique est introduite dans l'expression de la compressibilité. Quelques années plus tard, **Gopala Rao et al.** [I-20], [I-21] et [I-22] ont étendu le formalisme de la R. P. A à l'alliage binaire. Dans leur travail, ils ont généralisé le calcul des facteurs de structure partiels d'**Ashcroft-Langreth** [I-5]. Ils ont choisi d'utiliser la règle des mélanges de Lorentz-Berthelot pour calculer les paramètres correspondant à l'alliage. Dans le cadre de ce travail, nous avons généralisé ce formalisme au cas d'un alliage à n composants. Nous l'avons appliqué aux systèmes Al-Ni et Al-Ni-Si [I-23] comportant un précipité [I-24], [I-25]. Ce modèle permet d'expliquer le précipité dû à un phénomène d'hétérocoordination.

### I. 6. 2 Fonction de corrélation directe dans le cas du potentiel en palier et en puits

Considérons un alliage à m composants dans lequel l'interaction entre deux espèces i et j (présentes avec des densités  $\rho_i$  et  $\rho_j$ ) est donnée par :

$$V_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_{ij} \\ \epsilon_{ij} & \sigma_{ij} < r < A_{ij}\sigma_{ij} \\ 0 & r > A_{ij}\sigma_{ij} \end{cases} \quad (1 - 40)$$

$\sigma_{ii}$ ,  $\epsilon_{ii}$  et  $\sigma_{ii}(A_{ii}-1)$  sont respectivement le diamètre des sphères dures, la hauteur (ou la profondeur) et la largeur du modèle de potentiel utilisés pour la  $i^{\text{ème}}$  espèce (figures 1, 2 et 3). Les paramètres  $\sigma_{ij}$ ,  $\epsilon_{ij}$  et  $A_{ij}$  ( $i \neq j$ ) qui caractérisent l'interaction entre deux corps différents ont été déterminés en choisissant la règle des mélanges de **Lorentz-Berthelot** :

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= (\sigma_i + \sigma_j)/2 \\ \epsilon_{ij} &= \pm (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2} \\ A_{ij} &= (A_{ii}\sigma_{ii} + A_{jj}\sigma_{jj})/(\sigma_i + \sigma_j) \end{aligned} \quad (1 - 41)$$

Nous prenons l'approximation souvent utilisée [1-20], [1-21], [1-22] :

$$C_{ij}(r) = \begin{cases} C_{ij}^{SD}(r) & 0 \leq r \leq \sigma_{ij} \\ -\beta V_{ij}(r) & \sigma_{ij} < r \leq A_{ij}\sigma_{ij} \\ 0 & r > A_{ij}\sigma_{ij} \end{cases} \quad (1 - 42)$$

Où  $\beta = 1/k_B T$  et  $C_{ij}^{SD}(r)$  est la fonction de corrélation directe d'un alliage de sphères dures solution de l'équation de P-Y. Pour un système à m composants, l'expression de  $C_{ij}^{SD}(r)$  est donnée par **Hiroike** [1-11]. Nous obtenons facilement la transformée de Fourier des fonctions  $C_{ij}(r)$  (1-24) et (1-42) :

$$C_{ij}(q) = C_{ij}^{SD}(q) - \beta V_{ij}(q) \quad (1 - 43)$$

Les facteurs de structure partiels sont calculés à partir de l'équation (1-10).

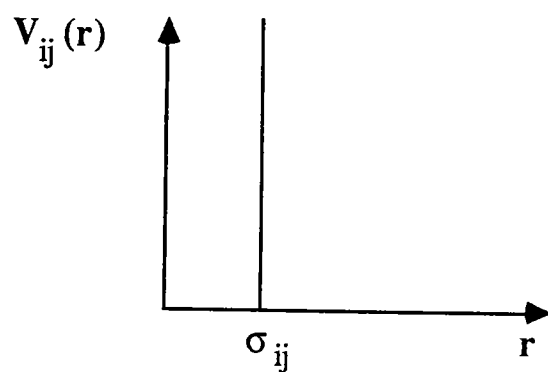


Fig. 1 : modèle de sphères dures

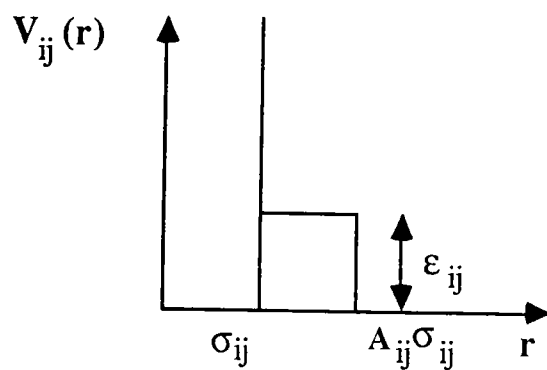


Fig. 2 : modèle en palier

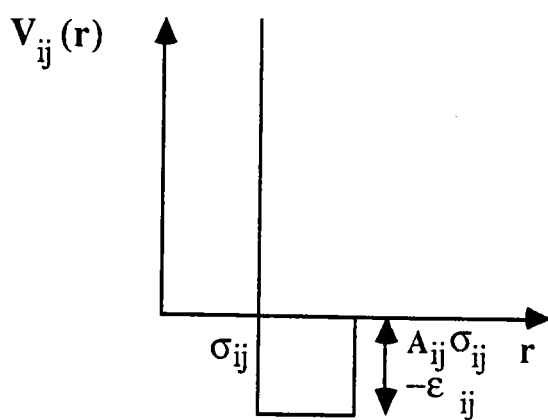


Fig. 3 : modèle en puits.

### Appendice I. 1

Dans cet appendice, nous donnons l'expression analytique des fonctions de corrélation directe pour le modèle de Silbert-Young :

$$\begin{aligned}
 \sqrt{\rho_i \rho_j} C_{ij}(q) = & \frac{4\pi \sqrt{\rho_i \rho_j}}{q^2} \left\{ a_i \left[ \lambda_{ij} \cos(q\lambda_{ij}) - \frac{1}{q} \sin(q\lambda_{ij}) \right] + f_{ij} \left[ \cos(q\sigma_{ij}) - \cos(q\lambda_{ij}) \right] \right. \\
 & + a_{ij} \left[ \sigma_{ij} \cos(q\sigma_{ij}) - \lambda_{ij} \cos(q\lambda_{ij}) - \frac{1}{q} (\sin(q\sigma_{ij}) - \sin(q\lambda_{ij})) \right] \\
 & + b_{ij} \left[ \sigma_{ij}^2 \cos(q\sigma_{ij}) - \lambda_{ij}^2 \cos(q\lambda_{ij}) - \frac{2}{q} (\sigma_{ij} \sin(q\sigma_{ij}) - \lambda_{ij} \sin(q\lambda_{ij})) - \frac{2}{q^2} (\cos(q\sigma_{ij}) - \cos(q\lambda_{ij})) \right] \\
 & + d \left[ \sigma_{ij}^4 \cos(q\sigma_{ij}) - \lambda_{ij}^4 \cos(q\lambda_{ij}) - \frac{4}{q} (\sigma_{ij}^3 \sin(q\sigma_{ij}) - \lambda_{ij}^3 \sin(q\lambda_{ij})) \right. \\
 & - \frac{12}{q^2} (\sigma_{ij}^2 \cos(q\sigma_{ij}) - \lambda_{ij}^2 \cos(q\lambda_{ij})) + \frac{24}{q^3} (\sigma_{ij} \sin(q\sigma_{ij}) - \lambda_{ij} \sin(q\lambda_{ij})) \\
 & \left. \left. + \frac{24}{q^4} (\cos(q\sigma_{ij}) - \cos(q\lambda_{ij})) \right] \right\} \\
 & + \frac{4\pi \sqrt{\rho_i \rho_j}}{q^3} \frac{\epsilon_{ij}}{k_B T} \left( A_{ij} q \sigma_{ij} \cos(A_{ij} q \sigma_{ij}) - \sin(A_{ij} q \sigma_{ij}) - q \sigma_{ij} \cos(q\sigma_{ij}) + \sin(q\sigma_{ij}) \right)
 \end{aligned}$$

En posant  $i = j$ , on peut calculer les fonctions de corrélation directe  $C_{ii}(q)$ .

### Appendice I. 2

Les fonctions de corrélation directe aux faibles vecteurs de diffusion  $C_{ij}(0)$  permettent de calculer les  $S_{ij}(0)$  qui sont étroitement reliés aux propriétés thermodynamiques des alliages métalliques liquides. Les expressions suivantes sont données pour le modèle de Silbert-Young :

$$\begin{aligned} \sqrt{\rho_i \rho_j} C_{ij}(0) = & -\frac{4\pi}{3} \sqrt{\rho_i \rho_j} a_i \lambda_{ij}^3 - 4\pi \sqrt{\rho_i \rho_j} \\ & \left\{ \frac{1}{6} d(\sigma_{ij}^6 - \lambda_{ij}^6) + \frac{1}{4} b_{ij}(\sigma_{ij}^4 - \lambda_{ij}^4) + \frac{1}{3} a_{ij}(\sigma_{ij}^3 - \lambda_{ij}^3) + \frac{1}{2} f_{ij}(\sigma_{ij}^2 - \lambda_{ij}^2) \right\} \\ & + \frac{4\pi}{3} \sqrt{\rho_i \rho_j} \frac{\epsilon_{ij}}{k_B T} \left( A_{ij}^3 \sigma_{ij}^3 - \sigma_{ij}^3 \right) \end{aligned}$$

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE I

- [I-1] Ashcroft N. W. et Lekner J.; Phys. Rev. **145** (1966) 83.
- [I-2] Percus J. K. et Yevick G. J.; Phys. Rev. **110** (1958) 1.
- [I-3] Wertheim M.; Phys. Rev. Lett. **8** (1963) 321.
- [I-4] Thiele E.; J. Chem. Phys. **38** (1963) 1959.
- [I-5] Ashcroft N. W. et Langreth D. C.; Phys. Rev. **156** (1967) 685.
- [I-6] Enderby J. E. et North D. M.; Phys. Chem. Liquids **1** (1968) 1.
- [I-7] Lebowitz J. L.; Phys. Rev. **133** (1964) A895.
- [I-8] Faber T. E. et Ziman J. M.; Phil. Mag. **11** (1965) 53.
- [I-9] Waseda Y.; The structure of Non crystalline Materials (1980) (New-York:McGraw-Hill).
- [I-10] Kirwood J. G. et Buff F. P.; J. Chem. Phys. **19** (1951) 774.
- [I-11] Hiroike K.; J. Phys. Soc. Japan **27** (1969) 1415.
- [I-12] Crawley A. F.; Internat. Met. Rev. **19** (1974) 32.
- [I-13] Baxter R. J.; J. Chem. Phys. **49** (1968) 2770.
- [I-14] Perram J. W. et Smith E. R.; Chem. Phys. Lett. **35** (1975) 138.
- [I-15] Regnaut C. et Ravey J. C.; J. Chem. Phys. **91** (1989) 1211.
- [I-16] Penders M. H. G. M et Vrij A.; Physica A **173** (1991) 532.
- [I-17] Regnaut C., Heno Y., Bobola P. et Pileni M. P.; Symposium A **1** (1991) (7th International Conference Surface and Colloide Science).
- [I-18] Silbert M. et Young W. H.; Phys. Letters **58A** (1976) 469.
- [I-19] Bretonnet J. L., Gasser J. G., Bath A. et Kleim R.; Phys. Stat. Sol. (b) **114** (1982) 243.
- [I-20] Gopala Rao R. V. et Satpathy B. M.; Phys. Stat. Sol. (b) **110** (1982) 273.
- [I-21] Gopala Rao R. V. et Bandyopadhyay U.; J. Phys : Condens. Matter **1** (1989) 8621.
- [I-22] Gopala Rao R. V. et Debnath D.; Phys. Stat. Sol. (b) **167** (1991) 405.
- [I-23] Saâdeddine S., Wax J. F., Grosdidier B., Gasser J. G., Regnaut C. et Dubois J. M.; (Soumise).
- [I-24] Maret M., Pomme T., Pasturel A. et Chieux P.; Phys. Rev. B **42** (1990) 1598.
- [I-25] Chenal B.; Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (1988) Nancy.

---

## *CHAPITRE II*

---

*PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE*

*DANS LE DOMAINE METALLIQUE :*

*ASPECTS THEORIQUES .*

---



## II. 1 INTRODUCTION

Les porteurs de charges dans un métal ou un semiconducteur sont affectés par l'application de champs extérieurs tels que le champ électrique, le champ magnétique ou un gradient de température et par un gradient de concentration. Il en résulte des flux de charges et d'énergie. Ces processus irréversibles, puisqu'ils concernent des systèmes hors équilibre, sont désignés sous le vocable général de "Phénomènes de transport électronique".

Les propriétés de transport électronique des métaux liquides ou des amorphes à haute température ne sont pas très différentes de celles des solides cristallins aux températures comparables. Elles sont néanmoins plus difficiles à calculer car le désordre topologique des ions impose d'abandonner le concept des zones de Brillouin et de ce fait la représentation dans l'espace réciproque n'est en principe plus possible. Néanmoins, si l'on peut imaginer qu'un reste d'invariance translationnelle peut encore être observé, les vecteurs de l'espace réciproque seront encore utilisés comme nombres quantiques avec un certain degré d'approximation, la puissance de cette analogie dépendra évidemment du degré de ressemblance qui pourra exister entre le système désordonné et le cristal ordonné. De ce point de vue, l'environnement immédiat de chaque atome dans la phase métallique liquide n'est après tout pas très différent de celui d'un cristal régulier de même densité moyenne.

## II. 2 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 [II-1]. Dans cette présentation, nous nous référons au classement donné par Mott et Davis [II-2].

### II. 2. 1 Régime de faible diffusion ou régime métallique

Le libre parcours moyen 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 du 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 un comportement proche de celui des ondes planes et la densité d'états est du type électrons libres  $[N(E) \propto E^{1/2}]$ . La diffusion électron-ion est décrite dans le cadre de l'approximation de Born à

l'aide du concept de pseudopotentiel. La théorie de **Faber-Ziman** est bien adaptée pour des conducteurs liquides dont la résistivité électrique reste inférieure à  $100 \mu\Omega \text{ cm}$ . Dans le cas de semi-métaux et des métaux de transition, on utilise un degré supplémentaire d'approximation. Le potentiel est plus profond mais la diffusion reste faible. On utilise dans ce cas la formule de **Faber-Ziman** étendue avec une matrice  $\mathbf{t}$  exprimée en fonction des déphasages.

### II. 2. 2 Régime de forte diffusion

L'interaction électron-ion est plus forte et ne peut 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. Dès que nous nous éloignons du régime métallique, nous ne disposons plus d'une théorie de portée aussi générale qui permette une interprétation quantitative.

## II.3 PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DANS LE RÉGIME DE FAIBLE DIFFUSION

### II. 3. 1 Equation de Boltzmann

Pour décrire les propriétés de transport électronique, il est indispensable de connaître la fonction de distribution des électrons donnée par la statistique de **Fermi-Dirac** :

$$f(\vec{r}, \vec{k}, t) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E(k) - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (2 - 1)$$

Soit à l'instant  $t$ ,  $f(\vec{r}, \vec{k}, t) d_3\vec{r} d_3\vec{k}$  le nombre d'électrons compris dans l'élément de volume à six dimensions de l'espace des phases, et soit  $\vec{\gamma}$ , le vecteur accélération de l'électron. A l'instant  $t + dt$ , l'électron qui était au point  $\vec{r}$  et avait un vecteur d'onde  $\vec{k}$  se trouve au point  $\vec{r} + \frac{\hbar\vec{k}}{m} dt$  et avec un vecteur d'onde  $\vec{k} + \frac{m\vec{\gamma}}{\hbar} dt$ . On peut alors écrire :

$$f\left(\vec{r} + \frac{\hbar\vec{k}}{m} dt, \vec{k} + \frac{m\vec{\gamma}}{\hbar} dt, t + dt\right) = f(\vec{r}, \vec{k}, t) + \left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{Coll}} dt$$

Soit en développant au premier ordre et en écrivant que :

$$\vec{r} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} \quad \text{et} \quad \vec{k} = \frac{m \vec{v}}{\hbar}$$

On a :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{r} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f + \vec{k} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f = \left( \frac{df}{dt} \right)_{\text{Coll}} \quad (2 - 2)$$

Physiquement, cela veut dire que la variation de la fonction de distribution dans le temps est due à deux causes antagonistes, d'une part celle due à l'action du champ électrique et du gradient de température qui tendent à écarter le système de l'équilibre, et d'autre part celle due aux collisions qui agissent dans le sens de son rétablissement. En traduisant le fait qu'un système placé hors équilibre et laissé à lui même revient généralement d'une façon exponentielle à sa position d'équilibre (hypothèse du temps de relaxation), on a :

$$\left( \frac{df}{dt} \right)_{\text{Coll}} = \frac{f - f_0}{\tau} = - \frac{g}{\tau} \quad (2 - 3)$$

En utilisant les équations (2-2) et (2-3), on obtient :

$$\left( - \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \vec{v} \cdot \left[ - \frac{E - \mu}{T} \vec{\nabla}_{\vec{r}} T + e \left( \vec{\varepsilon} - \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}} \mu_e}{e} \right) \right] = \frac{g}{\tau} \quad (2 - 4)$$

$\mu$  et  $\mu_e$  sont respectivement le potentiel chimique et le potentiel électrochimique. L'équation (2-4) est l'équation de **Boltzmann** linéarisée.

### II. 3. 2 Conductivité électrique

Pour calculer la conductivité électrique, il faut supposer que la température et le potentiel électrochimique sont uniformes. L'équation de Boltzmann linéarisée devient :

$$-\frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{v} \cdot e \cdot \vec{\epsilon} = \frac{g}{\tau} \quad (2 - 5)$$

La densité de courant est :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v} \cdot f \cdot d_3 \vec{k} \quad (2 - 6)$$

En utilisant l'équation (2-3), on a :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \left[ \int \vec{v} \cdot f_0 d_3 \vec{k} + \int \vec{v} \cdot g \cdot d_3 \vec{k} \right]$$

La première intégrale est nulle car la distribution  $f_0$  ne donne aucune contribution au courant, d'où :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int g \cdot \vec{v} \cdot d_3 \vec{k}$$

Remplaçons  $g$  par l'expression déduite de (2-5), il vient :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int e \cdot \vec{v} \cdot \tau(\vec{v} \cdot \vec{\epsilon}) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d_3 \vec{k}$$

L'intégration sur l'espace des  $\mathbf{k}$  peut s'effectuer en découpant l'espace en des surfaces d'énergie constante :

$$d_3 \vec{k} = \frac{dS dE}{\left| \text{grad}_{\vec{k}} E \right|}$$

où  $\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)$  se comporte approximativement comme une distribution de Dirac :

$$\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \approx \delta(E - \mu_e)$$

Il vient :

$$\vec{j} = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar} \int_{S. D. F} \frac{\tau \vec{v}(\vec{v} \cdot \vec{E})}{|\vec{v}|} dS$$

L'intégrale étant calculée sur la sphère de Fermi. Si le liquide est isotrope et le champ électrique est dirigé suivant Ox, on a :

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar} \int_{S. D. F} \tau \cdot v \cdot dS \quad (2 - 7)$$

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

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

Rappelons que, d'après la théorie des électrons libres :

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

et par conséquent, la résistivité s'écrit en fonction du temps de relaxation  $\tau$  et de la densité des porteurs de charge  $n$  :

$$\rho = \frac{m}{ne^2} \frac{1}{\tau} \quad (2 - 8)$$

### II. 3. 3 Temps de relaxation et résistivité

En régime stationnaire, on a  $\partial f / \partial t = 0$ . Si la température est constante, le gradient de  $f$  est nul. L'équation (2-2) devient :

$$\vec{k} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f = \left( \frac{df}{dt} \right)_{\text{Coll}} \quad (2 - 9)$$

Dans le cadre de la diffusion élastique qui repose sur les hypothèses suivantes :

- Les collisions des électrons avec le réseau sont élastiques, l'énergie reste constante :

$$E(k) = E(k')$$

- Seule la direction du vecteur d'onde est modifiée :

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

On définit le vecteur de diffusion :  $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ .

Le terme  $(\partial f / \partial t)$  est exprimé en fonction de la probabilité de diffusion de l'état  $|k\rangle$  vers l'état  $|k'\rangle$  :  $P(k, k')$  par unité de temps. La variation de  $(\partial f / \partial t)$  résulte de la différence entre toutes ces transitions de  $|k\rangle$  vers  $|k'\rangle$  et de  $|k'\rangle$  vers  $|k\rangle$ . Ces transitions sont pondérées par la probabilité d'occupation de l'état de départ et la probabilité pour que l'état d'arrivée soit vacant, on peut écrire :

$$\left( \frac{df}{dt} \right)_{\text{Coll}} = (1 - f_{k'}) \int f_k P_{kk'} dS' - f_k \int (1 - f_{k'}) P_{k'k} dS' \quad (2 - 10)$$

Le premier terme du second membre représente le nombre d'électrons arrivant à l'état  $|k\rangle$  par unité

---

de volume de l'espace des phases à la suite d'une collision. Le second terme concerne le nombre d'électrons qui partent de l'état  $|k\rangle$  à la suite d'une collision. Il vient :

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{Coll}} = g_k \int_{\text{S.D.F.}} \left(\frac{g_{k'}}{g_k} - 1\right) P_{kk'} dS'$$

Où :

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{Coll}} = -\frac{g_k}{\tau}$$

On a :

$$\frac{1}{\tau} = \int_{\text{S. D. F}} \left(1 - \frac{g_{k'}}{g_k}\right) P_{kk'} dS' \quad (2 - 11)$$

En utilisant le fait que :

$$g_k = \frac{\hbar^3 \epsilon \epsilon_0}{m} k_x \frac{\partial f}{\partial E}$$

L'expression (2-11) devient :

$$\frac{1}{\tau} = \int_{\text{S. D. F}} \left(1 - \frac{k'_x}{k_x}\right) P_{kk'} dS'$$

Où  $k'_x$  et  $k_x$  sont les projections des vecteurs d'onde  $\vec{k}'$  et  $\vec{k}$  sur Ox. On peut écrire en désignant par  $\theta$  l'angle entre les deux vecteurs :

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

$P_{kk'}$  est donnée par la règle d'or de Fermi dans le cadre de la théorie des perturbations dépendantes du temps :

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

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

$$n(E') = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{dS'}{\left| \vec{\nabla}_{\vec{k}'} E' \right|}$$

Dans le cas d'un liquide, la surface de Fermi est sphérique et on a :

$$n(E') = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{m}{\hbar^2 k_F} dS'$$

et

$$dS' = k_F^2 \sin\theta d\theta d\phi$$

Par conséquent :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{2\pi \hbar^3} \int_0^1 8 \left| \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle \right|^2 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (2 - 12)$$

Dans cette relation  $W$  est le potentiel perturbateur responsable de la diffusion. Le temps de relaxation  $\tau$  peut également être défini dans le cadre de la théorie des collisions, on l'exprime également d'une manière analogue grâce au formalisme de la matrice  $\mathbf{t}$ , celle-ci est calculée à partir



des déphasages introduits par le potentiel.

### II. 3. 4 Elément de matrice du potentiel diffusant entre un état $k$ et un état $k'$ (facteur de forme - facteur de structure)

Dans l'expression (2-12) la probabilité de transition par unité de temps pour qu'un électron passe sous l'influence d'un potentiel perturbateur  $W(r)$ , d'un état  $k$  à état  $k'$  (tous les deux sur la surface de Fermi) a été exprimée au premier ordre. L'élément de matrice du potentiel responsable de la transition s'écrit alors :

$$|\langle \vec{k}' | W | \vec{k} \rangle| = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r}} W(r) d_3\vec{r} \quad (2 - 13)$$

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

$$W(r) = \sum_j w(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (2 - 14)$$

L'élément de matrice devient :

$$\langle \vec{k}' | W | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_j e^{-i\vec{q}\vec{R}_j} \int e^{-i\vec{q}\vec{r}} w(r) d_3\vec{r} \quad (2 - 15)$$

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

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle = \left( \frac{1}{N} \sum_j e^{-i\vec{q}\vec{R}_j} \right) \frac{N}{\Omega} \int e^{-i(\vec{k} + \vec{q})\vec{r}} w(r) e^{i\vec{k}\vec{r}} d_3\vec{r} \quad (2 - 16)$$

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

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle = S(q)w(q) \quad (2 - 17)$$

avec :

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_j e^{i\vec{q}\vec{R}_j} \quad (2-18)$$

$$w(q) = \frac{N}{\Omega} \int e^{-i\vec{q}\vec{r}} w(r) d_3\vec{r} \quad (2-19)$$

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

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

La relation (2-17) devient :

$$\begin{aligned} |\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle|^2 &= |S(q)|^2 |w(q)|^2 \\ &= \frac{1}{N} a(q) |w(q)|^2 \end{aligned} \quad (2-20)$$

En injectant la relation (2-20) dans l'expression du temps de relaxation, on obtient :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{2\pi \hbar^3 N} \int_0^1 a(q) |w(q)|^2 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (2-21)$$

## II. 4 MODELISATION DES POTENTIELS DANS LES METAUX

### II. 4. 1 Introduction

Il est largement admis que le problème concernant les métaux liquides simples a été assez bien résolu d'un point de vue théorique. Dans ces métaux, la diffraction des électrons est faible et les

propriétés de transport électronique sont bien décrites par les théories des électrons presque libres dues à **Ziman** [II-3] et explicitées dans le livre de **Faber** [II-4]. On classe dans cette catégorie les métaux alcalins et quelques métaux polyvalents. **Ziman** [II-5], dans un travail de synthèse, introduit la notion de "pseudo-atomes neutres". Dans le métal, chaque ion chargé positivement est immergé dans un gaz d'électrons libres de conduction qui se distribuent de manière à former un nuage qui écranterait l'ion. Cette entité élémentaire constitue le "pseudo-atome neutre" pour lequel on souhaite déterminer un "potentiel autocohérent". De plus, bien que le potentiel soit très profond à l'intérieur du cœur de chaque ion, la diffusion des électrons par chaque pseudo-atome est faible et peut être traitée comme une perturbation due à un petit "potentiel effectif" porté par chaque atome. Pour calculer des propriétés telles que la résistivité électrique, on assimile les électrons de conduction à un gaz de particules libres qui se propagent dans le métal et qui sont diffusées par les "pseudo-atomes neutres". Supposons que le potentiel produit par un ion nu (atome ayant perdu ses électrons de conduction) soit  $v(r)$  et sa transformée de Fourier  $v(q)$ . Un calcul approché de la transformée de Fourier du "potentiel autocohérent" est réalisé en divisant simplement la transformée de Fourier du potentiel nu par la "fonction diélectrique statique" [II-6, II-7]. **Ziman** indique qu'il convient de remplacer le potentiel autocohérent par un "potentiel effectif" faible introduit précédemment. Sa construction doit être réalisée de façon à ce qu'il diffuse les électrons (au niveau de Fermi) de la même manière que le potentiel autocohérent. Ce passage est généralement basé sur le concept de "pseudopotentiel" [II-8].

#### II. 4. 2 Notion de pseudopotentiel

L'interaction électron-ion (non écranter) est caractérisée par un potentiel coulombien en dehors du cœur, qui devient très négatif à l'intérieur, ce qui exclut un traitement du problème en perturbation. Pourtant, le modèle des électrons libres est en assez bon accord avec l'expérience. Cette contradiction apparente est levée grâce à l'introduction du concept de pseudopotentiel [II-9].

On considère l'équation de **Schrödinger** à un électron :

$$H |\psi_k\rangle = E |\psi_k\rangle \quad (2 - 22)$$

l'Hamiltonien  $H$  est la somme des opérateurs énergie cinétique  $T$  et énergie potentielle  $U$  de l'électron de conduction dans le champ combiné des ions et des électrons d'écran. La fonction

d'onde  $\psi_k$  est inconnue, mais on sait qu'elle sera proche d'une onde plane entre les coeurs ioniques et oscillante à l'intérieur des coeurs. Un développement d'une telle fonction d'onde sur la base des ondes planes convient mal à sa représentation. C'est pourquoi on a recours à la méthode des ondes planes orthogonalisées. On utilise alors une "pseudo-fonction d'onde  $\chi_k$ " constituée d'une onde plane à laquelle on retranche une combinaison linéaire de fonctions d'ondes des états internes ; les coefficients étant obtenus par la condition d'orthogonalisation avec les fonctions d'ondes du coeur, on obtient ainsi l'onde plane orthogonalisée. De ce fait, on ajoute au potentiel réel un potentiel répulsif rendant le potentiel total  $W$  plus faible. Le "pseudopotentiel" qui en résulte convient à l'emploi de la théorie des perturbations. Ce qui aboutit à une nouvelle équation de Schrödinger qui a les mêmes valeurs propres que l'équation (2-22) :

$$(T + U)|\psi_k\rangle = E_k |\psi_k\rangle$$

devient :

$$(T + W)|\chi_k\rangle = E_k |\chi_k\rangle \quad (2 - 23)$$

Cette méthode présente l'avantage de permettre une interprétation physique, si l'on introduit le concept de pseudo-atome. Le pseudo-atome neutre est constitué d'un ion, comportant le noyau et les électrons qui y sont fortement liés (électrons de coeur), entourés d'un écran d'électrons "presque-libres", l'ensemble étant contenu dans une sphère excluant tout autre ion.

Le potentiel ressenti par un électron de conduction au voisinage d'un ion supposé ponctuel provient de trois contributions :

1 - Le potentiel coulombien attractif produit par l'ion de valence  $Z$  :

$$-\frac{Ze^2}{r}$$

2 - Un potentiel répulsif provenant de l'exclusion des électrons de conduction de la région du coeur, conséquence essentielle du principe de Pauli. La forme analytique de ce terme peut varier selon les auteurs ; à titre d'exemple, **Harrison** suppose que ce potentiel est proportionnel à une distribution

de Dirac :

$$\beta\delta(r)$$

3- Le potentiel additionnel, autocohérent, qui est dû à la redistribution des autres électrons de conduction répartis autour de l'ion et qui constituent un écran.

Les deux premières contributions fournissent le modèle de "potentiel-nu" ou non écranté"  $w_0$ , par rapport au modèle de potentiel "écranté" qui inclut également la troisième contribution.

L'interaction ion-électron est alors caractérisée par le pseudopotentiel "nu" qui s'écrit dans le cas du modèle de **Harrison** :

$$w_0(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \beta\delta(r) \quad (2 - 24)$$

## II. 5 MODELE DE POTENTIEL DE HEINE-ABARENKOV (H-A)

La procédure de construction d'un "modèle de potentiel" ou "modèle de pseudopotentiel" a été introduite par **Heine** et **Abarenkov** [II-10,II-11]. On construit le modèle de potentiel pour l'ion libre, c'est-à-dire qu'on ignore les effets des électrons de conduction. On place ensuite l'ion dans la matière condensée, on tient compte des interactions entre les électrons de conduction et les électrons du coeur, ce qui donne un décalage de l'énergie (core shift). Les paramètres du modèle seront ainsi modifiés. Enfin, on prend en compte les interactions entre les électrons de conduction dans l'écrantage autocohérent du potentiel.

**Heine** et **Abarenkov** ont choisi un rayon  $R_M > R_c$  (rayon du coeur ionique), au delà duquel le potentiel est purement coulombien. A l'intérieur de la sphère de rayon  $R_M$  et pour chaque valeur du moment angulaire  $\mathcal{L}$ , ils ont supposé que le potentiel était constant. L'expression du modèle de potentiel de H-A pour l'ion libre comprend deux termes :

- Un terme local coulombien :

$$w_L(r) = \begin{cases} 0 & r < R_M \\ \frac{Z}{r} & r > R_M \end{cases} \quad (2 - 25)$$

Z est le nombre d'électrons de valence participant à la conduction.

- Un terme non local :

$$w_{NL}(r) = \begin{cases} - \sum_{l=0}^{\infty} A_l(E) P_l & r < R_M \\ 0 & r > R_M \end{cases} \quad (2 - 26)$$

$P_l$  est l'opérateur projection qui donne la composante correspondante au nombre quantique  $l$  dans l'espace des harmoniques sphériques  $Y_l^m$  :

$$P_l = \sum_{m=-l}^{m=l} |Y_l^m\rangle \langle Y_l^m|$$

Les paramètres  $A_l$  doivent être ajustés de façon à permettre au modèle de potentiel d'avoir le même spectre d'énergie que le vrai potentiel. Ceci est réalisé en appliquant la méthode du défaut quantique (Ham [II-12]). Cette méthode consiste à évaluer les dérivées logarithmiques des fonctions d'ondes externes et internes au coeur de l'ion en  $R_M$ .

## II. 6 MODELE DE POTENTIEL D'ASHCROFT

Ashcroft [II-13] a repris le modèle de potentiel de H-A et l'a simplifié. Son modèle, pour lequel l'interaction est purement coulombienne à l'extérieur du coeur et nulle à l'intérieur, possède un seul paramètre, le rayon du coeur  $R_c$  :

$$w_0(r) = \begin{cases} 0 & r < R_c \\ -\frac{Z}{r} & r > R_c \end{cases} \quad (2 - 27)$$

**Ashcroft** a donc pris une valeur nulle pour toutes les constantes  $A_l$  à l'intérieur du coeur ionique. Ce modèle est local et son unique paramètre est déterminé par ajustement d'une propriété macroscopique, comme par exemple la résistivité ou le pouvoir thermoélectrique des métaux liquides.

## II. 7 MODELE DE POTENTIEL DE SHAW

Le modèle de potentiel de **Heine-Abarenkov** (H-A) a été repris et amélioré par plusieurs auteurs. **Shaw** [II-14] a introduit une condition d'optimisation. Il a repris le modèle de potentiel de **H-A** et a proposé deux modifications. La première consiste à remplacer le potentiel dans le coeur par  $A_l(E)$  uniquement s'il existe des états de coeur ayant cette valeur de  $l$  ( $l \leq l_0$ ,  $l_0 = l_{\max}$ ). Pour les valeurs de  $l > l_0$ , il utilise le vrai potentiel. Dans leur modèle, H-A ont utilisé un seul rayon  $R_M$  qui est constant pour toutes les valeurs de  $l$ . La deuxième modification de **Shaw** consiste à prendre un rayon  $R_l(E)$  différent pour chaque valeur de  $l$  et dépendant de l'énergie. Ceci conduit à la relation d'optimisation :

$$A_l(E) = \frac{Z}{R_l(E)} \quad (2 - 28)$$

qui réduit les oscillations du facteur en forme en supprimant la discontinuité non physique en  $R_M$ . En tenant compte de ces deux modifications, le modèle de potentiel de Shaw pour l'ion libre s'écrit :

$$w_0(r) = v_b(r) - \sum_{l=0}^{l=l_0} \theta(R_l - r)(A_l(E) + v_b(r))P_l \quad (2 - 29)$$

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

$v_b(r)$  est le potentiel de l'ion nu :

$$v_b(r) = -\frac{Z}{r} \quad \text{pour } r > R_l$$

En prenant un potentiel de coeur :

$$v_{\text{coeur}}(r) = v_b(r) + \frac{Z}{r} \quad (2 - 30)$$

et un rayon de coeur  $R_c$ , l'expression du potentiel devient :

$$w_0(r) = -\frac{Z}{r} - \sum_{l=0}^{l=l_0} \theta(R_1 - r)(A_l(E) - \frac{Z}{r})P_l + \sum_{l=l_0+1} \theta(R_c - r)v_{\text{coeur}}(r)P_l \quad (2 - 31)$$

Shaw a montré que le dernier terme de  $w_0$  a une contribution négligeable, ce qui rend son modèle plus simple, l'expression du modèle de Shaw optimisée (O. M. P) pour l'ion non écranté est :

$$w_0(r) = -\frac{Z}{r} - \sum_{l=0}^{l_0} \theta(R_1 - r)(A_l(E) - \frac{Z}{r}) P_l$$

## II. 8 ECRANTAGE

Dans la discussion ci-dessus, l'interaction avec les électrons de conduction n'a pas été prise en compte et l'expression du facteur de forme non écranté doit être modifiée pour inclure cette nouvelle contribution. Dans la théorie de l'écrantage linéaire, on peut montrer que le facteur de forme est obtenu simplement en divisant le facteur de forme non écranté par la fonction diélectrique  $\epsilon(q)$  :

$$w(q) = \frac{w_0(q)}{\epsilon(q)} \quad (2 - 32)$$

Dans la théorie simple de l'écrantage développée par **Thomas-Fermi**, le potentiel "nu" de l'ion :

$$w_0(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

prend la forme écrantée :



$$w(r) = -\frac{Ze^2}{r} \exp(-q_s r) \quad (2 - 33)$$

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

La transformée de Fourier de  $w(r)$  permet alors de définir la fonction diélectrique de **Thomas-Fermi** :

$$\epsilon_{T. F.}(q) = 1 + \frac{q_s^2}{q^2} \quad (2 - 34)$$

Dans une théorie de l'écrantage plus élaborée, négligeant les effets d'échange et de corrélation entre les électrons, la fonction diélectrique proposée par **Hartree** est de la forme :

$$\epsilon_H(q) = 1 + \frac{2me^2}{\pi\hbar^2} \frac{k_F}{q^2} \left( 1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \text{Ln} \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right) \quad (2 - 35)$$

Lorsque  $q = 0$ , le facteur de forme tend vers la limite :

$$w(0) = -\frac{2}{3} E_F \quad (2 - 36)$$

La différence essentielle entre un modèle de potentiel local comme celui de **Harrison** ou celui d'**Ashcroft** et un modèle de potentiel non local comme celui de **Heine** et **Abarenkov** ou celui de **Shaw** réside dans le facteur de forme qui dépend à la fois de  $q$  et de  $k$  et dans le fait que les paramètres sont dépendants de l'énergie. Le modèle de potentiel devient un opérateur. On ne peut plus obtenir le facteur de forme en divisant le facteur de forme non écranté par la fonction diélectrique. Le développement plus complet de l'écrantage non linéaire peut être trouvé dans la thèse de **Bretonnet** [II-15] dans celle de **Gasser** [II-16]

## II. 9 MATRICE T

Les métaux de transition possèdent des propriétés particulières assez différentes de celles des métaux simples, en particulier, ils sont assez mauvais conducteurs, leurs chaleurs spécifiques électroniques et leurs susceptibilités paramagnétiques de Pauli sont parfois très élevées. Ces propriétés sont reliées à l'existence d'une dernière couche *d* qui se remplit progressivement lorsqu'on passe d'un élément à l'autre dans la même série. Le potentiel est fortement attractif, c'est la raison pour laquelle la théorie des perturbations adaptée aux potentiels développée précédemment ne peut être appliquée dans le cas des métaux de transition. La méthode qui s'est révélée adéquate et qui permet de traiter les potentiels forts à portée limitée, consiste à remplacer le facteur de forme dans l'expression du temps de relaxation par la matrice *t* calculée à partir des déphasages :

$$t(q) = - \frac{2\pi\hbar^3}{m^*(2m^*E)^{1/2}} \frac{N}{\Omega} \sum_l (2l+1) \sin(\eta_l) e^{i\eta_l} P_l(\cos\theta) \quad (2 - 37)$$

où  $P_l(\cos\theta)$  sont les polynômes de Legendre de degré *l*.  $\theta$  est l'angle entre les deux vecteurs. Les polynomes de Legendre utilisés sont :

$$P_0(\cos\theta) = 1, P_1(\cos\theta) = \cos\theta, P_2(\cos\theta) = 1/2(3\cos^2\theta - 1), P_3(\cos\theta) = 1/2(5\cos^3\theta - 3\cos\theta).$$

Les déphasages  $\eta_l$  sont calculés (à l'énergie *E*) par intégration numérique de l'équation de **Schrödinger** avec un potentiel "Muffin tin" construit suivant la méthode de **Hermann-Skilman** [II- 17] pour l'ion libre.

## II. 10 RESISTIVITE DES ALLIAGES TERNAIRES

L'extension aux alliages de la formule de **Ziman** (donnant la résistivité des métaux purs) a été faite. Les potentiels utilisés pour les corps purs peuvent être utilisés à condition de tenir compte :

- 1) du volume atomique de l'alliage pour corriger le facteur de forme,
- 2) du nombre effectif d'électrons de conduction,
- 3) de la modification du vecteur d'onde de Fermi (Limite d'intégration),
- 4) de la modification de la fonction diélectrique,

5) de la modification des paramètres du modèle de potentiel en fonction de l'énergie de l'électron dans l'alliage.

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

$$\rho = \frac{3\pi(m^*)^2\Omega}{\hbar^3 e^2 k_F^2} \int_0^1 |\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle|^2 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (2 - 38)$$

L'élément de matrice d'un alliage ternaire peut être exprimé en fonction de facteurs de forme et de fonctions d'interférence partielles. Une fois de plus, on suppose comme pour un métal pur, que le potentiel est une somme de  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  potentiels identiques à symétrie sphérique, sachant que l'alliage ternaire est composé de  $N_1$  atomes d'espèce 1,  $N_2$  atomes d'espèce 2 et  $N_3$  atomes d'espèce 3 avec  $N = N_1 + N_2 + N_3$  :

$$W(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{i=N_1} w^{(1)}(\vec{r} - \vec{r}_i) + \sum_{j=1}^{j=N_2} w^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}_j) + \sum_{l=1}^{l=N_3} w^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}_l) \quad (2 - 39)$$

Nous définissons :

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

le facteur de forme de chaque espèce (indiqué par  $\alpha$ ;  $\alpha=1$ ; 2 ou 3) avec :

$$w_q^{(\alpha)}(\vec{k}) = \frac{N}{\Omega} \int e^{-i(\vec{k} + \vec{q})\vec{r}} w^{(\alpha)}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} d_3\vec{r} \quad (2 - 40)$$

En utilisant les deux dernières relations, on obtient :

$$\begin{aligned}
 N^2 |\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle|^2 &= \left| \sum_{i=1}^{N_1} e^{-i\vec{q}\vec{r}_i} \right|^2 \left( w_q^{(1)}(k) \right)^2 + \left| \sum_{j=1}^{N_2} e^{-i\vec{q}\vec{r}_j} \right|^2 \left( w_q^{(2)}(k) \right)^2 + \left| \sum_{l=1}^{N_3} e^{-i\vec{q}\vec{r}_l} \right|^2 \left( w_q^{(3)}(k) \right)^2 \\
 &+ 2 \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} e^{i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} w_q^{(1)}(k) w_q^{(2)}(k) + 2 \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{l=1}^{N_3} e^{i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_l)} w_q^{(1)}(k) w_q^{(3)}(k) \quad (2-41) \\
 &+ 2 \sum_{j=1}^{N_2} \sum_{l=1}^{N_3} e^{i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_l)} w_q^{(2)}(k) w_q^{(3)}(k)
 \end{aligned}$$

En utilisant la définition des facteurs de structure d'Ashcroft-Langreth  $S_{ij}(q)$  [I-1], On obtient :

$$\begin{aligned}
 |\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{q} \rangle|^2 &= \frac{1}{N^2} \{ N_1 S_{11}(q) (w_q^{(1)}(k))^2 + N_2 S_{22}(q) (w_q^{(2)}(k))^2 + N_3 S_{33}(q) (w_q^{(3)}(k))^2 \\
 &+ 2 N_1^{1/2} N_2^{1/2} S_{12}(q) w_q^{(1)}(k) w_q^{(2)}(k) + 2 N_1^{1/2} N_3^{1/2} S_{13}(q) w_q^{(1)}(k) w_q^{(3)}(k) \quad (2-42) \\
 &+ 2 N_2^{1/2} N_3^{1/2} S_{23}(q) w_q^{(2)}(k) w_q^{(3)}(k) \}
 \end{aligned}$$

Soit  $x_i$  la concentration du corps  $i$  définie par :

$$x_i = N_i/N$$

L'expression de la résistivité dans le cas de l'alliage ternaire est donnée par :

$$\rho = \frac{3\pi(m^*)^2 \Omega}{\hbar^3 e^2 k_F^6 N} \int_0^1 \left\{ F_q^{(11)}(k) + F_q^{(22)}(k) + F_q^{(33)}(k) + F_q^{(12)}(k) + F_q^{(13)}(k) + F_q^{(23)}(k) \right\} 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (2-43)$$

où :

$$F_q^{(ii)}(k) = x_i S_{ii}(q) [w_q^{(i)}(k)]^2 \quad \text{et} \quad F_q^{(ij)}(k) = 2 x_i^{1/2} x_j^{1/2} S_{ij}(q) w_q^{(i)}(k) w_q^{(j)}(k)$$

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE II

- [II-1] Cutler M.; liquid semiconductors (Academic Press, New York, 1977).
- [II-2] Mott N. F. et Davis E. A.; Electronic Processes in Non Crystalline Materials (1971)  
Edité par Clarendon-Press, Oxford.
- [II-3] Ziman J. M.; Phil. Mag. 6 (1961) 1013.
- [II-4] Faber T. E.; Introduction to the theory of liquid metals (1972) Cambridge at the  
University press.
- [II-5] Ziman J. M.; Adv. Phys. 13 (1964) 89.
- [II-6] Pines D.; The many Body Problem (1961) Editeur : Benjamin, New York.
- [II-7] Nozières P.; Le problème à N corps (1963) Editeur Dunod Paris.
- [II-8] Harrison W. A.; Pseudopotentiels in the theory of metal (1966) Editeur : Benjamin inc.  
New York.
- [II-9] Philips J. C. et Kleinman L.; Phys. Rev. 116 (1959) 287.
- [II-10] Abarenkov I. V. et Heine V.; Phil. Mag. 12 (1965) 529.
- [II-11] Heine V. et Abarenkov I.V.; Phil. Mag. 9 (1964) 451.
- [II-12] Ham F. S.; Solid State Physics 1 (1955) 127. Editeur : Seitz et Turnbull.
- [II-13] Ashcroft N. W.; Phys. Lett 23 (1966) 48.
- [II-14] Shaw R. W.; Phys. Rev. 174 (1968) 769.
- [II-15] Bretonnet J. L.; Thèse de Doctorat d'Etat (1982) Université de Metz.
- [II-16] Gasser J. G; Thèse de Doctorat d'Etat (1982) Université de Metz.
- [II-17] Herman F. C. et Skilman S.; Atomic structure calculations (1963)  
Editeur Hall New-Jersey .

---

# *CHAPITRE III*

---

*TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURE  
DE LA RESISTIVITE DES METAUX ET ALLIAGES  
METALLIQUES LIQUIDES*

---

### **III. 1 INTRODUCTION**

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

1 - Un liquide n'a pas de forme géométrique bien définie, il est indispensable de lui en donner une en le mettant dans une cellule appropriée.

2 - Les métaux liquides interagissent fortement avec un grand nombre de matériaux compte tenu également des températures atteintes.

3 - Les métaux liquides sont de bons conducteurs électriques. Il convient donc d'employer une méthode de mesure électrique appropriée aux mesures de faibles résistances.

4 - Des problèmes liés au caractère réfractaire, à la résistance au choc thermique et à la tension de vapeur se posent à haute température.

5 - Les matériaux constitutifs des cellules, peuvent devenir conducteurs électriques à haute température. Ils sont alors mis "en parallèle" avec l'alliage que l'on désire étudier.

6 - A haute température, les métaux étudiés et les électrodes sont très oxydables. Il est par conséquent nécessaire de travailler sous atmosphère contrôlée ou sous vide.

### **III. 2 METHODES EXPERIMENTALES DE MESURE DE LA RESISTIVITE**

Pour étayer la théorie, de nombreux résultats expérimentaux sont encore nécessaires. En ce qui concerne les métaux et alliages liquides, la résistivité est une grandeur particulièrement intéressante à mesurer. Parmi les dispositifs expérimentaux utilisés, il faut distinguer deux méthodes largement employées.

#### **III. 2. 1 Méthode sans électrode**

Le principe général de cette technique est le suivant : Un échantillon conducteur soumis à un champ électromagnétique variable est le siège de courants induits tendant à s'opposer à la variation du flux. Cet effet est lié directement à la résistivité de l'échantillon et il peut être mesuré de différentes façons. **Mayoufi** [III-1] a, dans sa thèse, fait une étude bibliographique des différentes méthodes et dispositifs de mesure de la résistivité.

### III. 2. 2 Méthode avec électrodes

Elle consiste à déterminer la résistance d'un échantillon liquide par une méthode voltampérométrique classique. On mesure la différence de potentiel aux bornes de la résistance inconnue  $R_m$  et aux bornes d'une résistance étalon  $R_e$ , ( pour déterminer le courant ). La résistivité

s'écrit  $\rho = R_m / C$  où  $C$  est la " constante de cellule " qui caractérise sa géométrie ( $C = \int_a^b \frac{dl}{S(l)}$  où  $l$  est la longueur et  $S$  la section droite d'un conducteur cylindrique).

Dans la pratique, il est plus précis de déterminer la constante  $C$  à partir d'un métal liquide très pur et de résistivité bien connue (le mercure) plutôt que de mesurer les dimensions du tube. Nous avons retenu cette méthode qui est en général plus précise que la méthode sans électrode.

### III. 3 CELLULES DE MESURE

La cellule que nous avons retenue pour nos mesures de résistivité est dérivée de celle décrite par Gasser [III-2], elle est réalisée en silice fondue assemblée et soudée grâce à un micro-chalumeau oxygène-acétylène.

#### III. 3. 1 Cellule en silice fondue

C'est la cellule de mesure la plus couramment utilisée, elle est réalisée en silice fondue. Les électrodes sont en tungstène. Elle permet de mesurer la résistivité de tous les métaux ne réagissant ni avec la silice ni avec le tungstène pourvu que leur point de fusion soit inférieur à 1200°C et que leur tension de vapeur ne soit pas trop importante. Nous avons représenté sur les figures 1 et 2, le dispositif en silice avant et après la chauffe. La cellule comporte un réservoir principal (tube en silice de diamètre externe 15 mm et de hauteur 70 mm), surmonté d'un tube en silice ( $d = 10$  mm) sortant du four et permettant de faire le vide dans la cellule ou d'appliquer une pression de gaz neutre. Ce tube sert également à modifier la composition de l'alliage en cours de manipulation, en laissant tomber dans le bain des grains de métal préalablement pesés. Le réservoir principal est relié à un réservoir secondaire plus petit ( $d = 5$  mm,  $h = 10$  mm) par l'intermédiaire d'un tube capillaire de diamètre interne compris entre 0,5 et 1,5 mm suivant les cas.



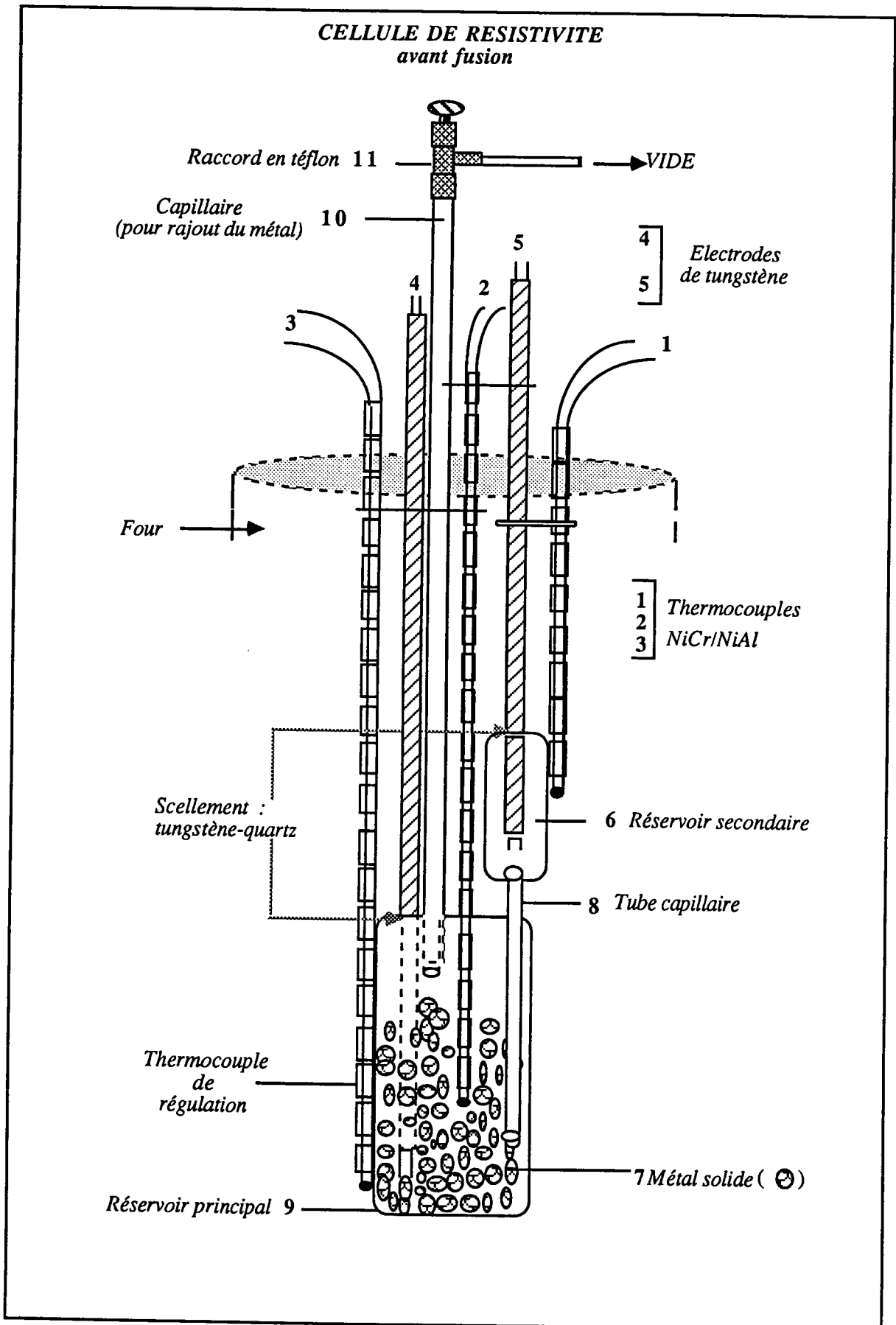


Figure 1

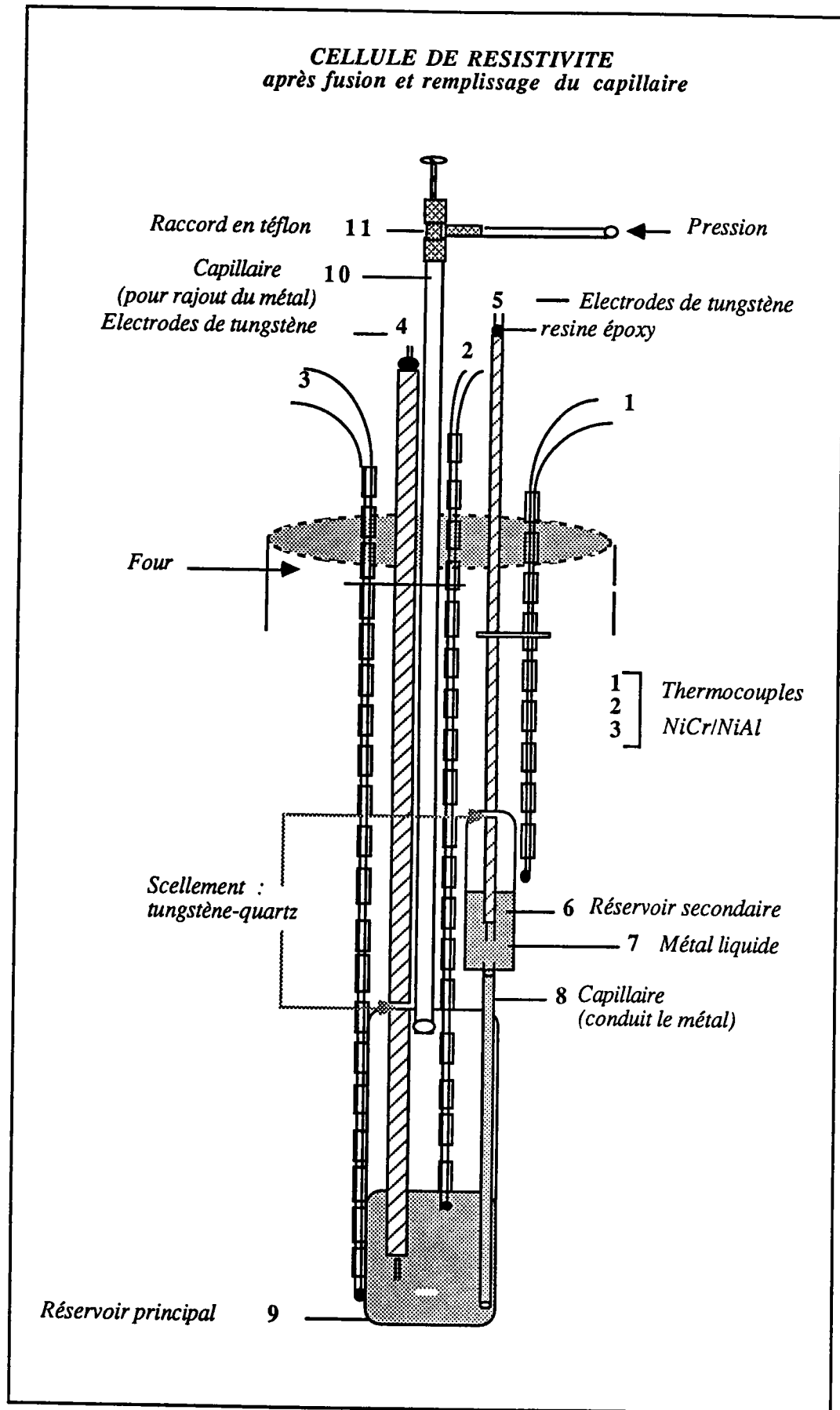


Figure 2

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. Les dimensions du tube capillaire ne sont pas connues avec précision. Nous avons étalonné la "constante de cellule" (C) grâce à du mercure tridistillé. Les extrémités des tubes bifilaires en silice (qui se trouvent à l'extérieur du four) sont rendues étanches au moyen d'une résine époxy (araldite) conservant ses qualités jusqu'à 200°C. Le métal est introduit par le tube d'alimentation (grâce au dispositif d'ajout de métal). Avant et pendant la période de chauffage, le métal et la cellule sont soigneusement dégazés par pompage à moins que la tension de vapeur ne soit trop importante (risque de distillation). Lorsqu'on applique une pression d'argon sur le métal liquide, celui-ci remplit le capillaire et le réservoir secondaire. De ce fait, le métal réalise la fermeture du circuit électrique entre les électrodes de courant, et la lecture de la différence de potentiel aux extrémités du capillaire peut s'effectuer. Il arrive qu'au cours de la manipulation des bulles apparaissent dans le capillaire et faussent les mesures. Ce phénomène est détecté par la modification de la différence de potentiel lorsqu'on fait varier la pression d'argon pour que les bulles (s'il y en a) voient leurs dimensions modifiées. Ces bulles sont éliminées par vidanges et remplissages successifs du capillaire. Ce même procédé nous permet de réaliser l'homogénéisation des mélanges. Les manoeuvres sont arrêtées lorsque la résistivité ne se modifie plus après une vidange.

### III. 3. 2 Détermination de la constante de cellule

L'incertitude sur le diamètre intérieur du capillaire et sur la position des électrodes dans les réservoirs ne permet pas d'estimer la constante de cellule avec une bonne précision. Aussi l'avons nous déterminé en mesurant la résistance de mercure distillé trois fois. Nous pouvons citer deux références qui donnent avec précision la résistivité du mercure au voisinage de la température ambiante :

- **Kreichgauer et Jaeger** [III-3] la définissent de la manière suivante entre 0 et 30°C :

$$\rho(T_C)_{Hg} = \rho_0 (1 + 0,8862 \cdot 10^{-3} T_C + 1,107 \cdot 10^{-6} T_C^2) \quad (\text{III} - 1)$$

( $T_C$  en Celsius) avec  $\rho_0 = 94,0733 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  à 0°C

- **Le National Bureau of Standards** qui définit :

$\rho_{20^\circ\text{C}} = 95.783 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  et un coefficient de température de  $0.89 \cdot 10^{-3} \mu\Omega \cdot \text{cm} / ^\circ\text{C}$  à 20°C.

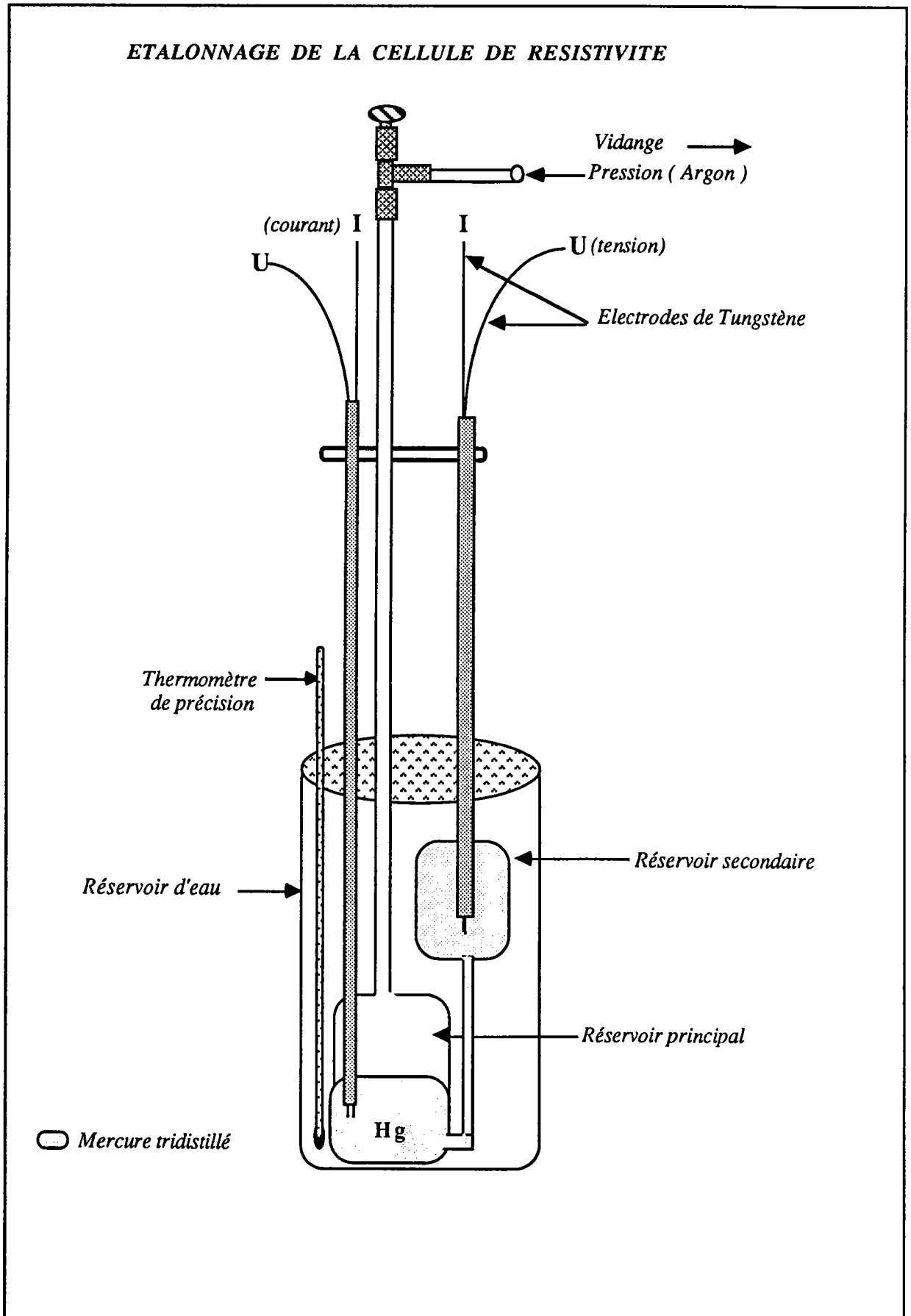


Figure 3

Les étalonnages de cellule ont lieu entre 20 et 25°C. On considère que la précision sur la résistivité du mercure est de 0,015 % (écart maximum entre les deux références citées précédemment). Sur la figure 3, nous avons représenté le schéma illustrant l'étalonnage de la cellule de mesure de résistivité. L'extrémité inférieure de la cellule est placée dans un récipient isotherme d'eau dont la température est mesurée à 0,1°C près avec un thermomètre au mercure. Le mercure introduit, on effectue un pompage puis on applique une pression d'argon jusqu'à obtention du contact électrique entre les électrodes de mesure. A des pressions croissantes (0 à 3 bar), on détermine C jusqu'à obtention d'une valeur constante. Une variation de C en fonction de la pression est caractéristique de la présence de bulles dans le mercure. Dans ce cas, on dégaze le mercure, puis on reprend les mesures. La constante de cellule, ainsi déterminée, varie en fonction de la température. Elle peut se calculer en tenant compte du coefficient de dilatation de la silice, qui est de l'ordre de  $1,6 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ . Après étalonnage, le mercure doit être soigneusement éliminé, ceci est obtenu par distillation sous vide, en plaçant la cellule dans une étuve à 200°C pendant 24 heures au minimum.

### **III. 4 PURETE DES METAUX**

Les produits de départ sont constitués par des métaux purs sous forme de granules, de barres, ou de plaques. La pureté est de 99,999 %.

### **III. 5 LE DISPOSITIF VIDE - PRESSION**

Le schéma d'ensemble du dispositif est représenté sur la figure 4. Une pompe primaire permet d'obtenir un vide de l'ordre de  $10^{-2}$  torr. Une bouteille d'argon permet d'appliquer une pression de plusieurs bars sur la cellule. Le montage de ce dispositif a été réalisé sur un "rack" mobile qui comporte, en outre, la partie puissance électrique. L'unité ainsi réalisée comporte pour la partie vide:

- une pompe à vide,
- une pompe à diffusion et son système de refroidissement d'eau,
- un ensemble de manomètres, jauges, filtres, vannes et des canalisations en acier inox,
- deux arrivées d'argon,
- le tube en U (huile) de contrôle de niveaux,
- les sorties vers la cellule,

- un tableau de commandes électriques ainsi que des dispositifs de sécurité (disjoncteurs, électrovanne, sécurité de refroidissement de la pompe, mises à la terre...).

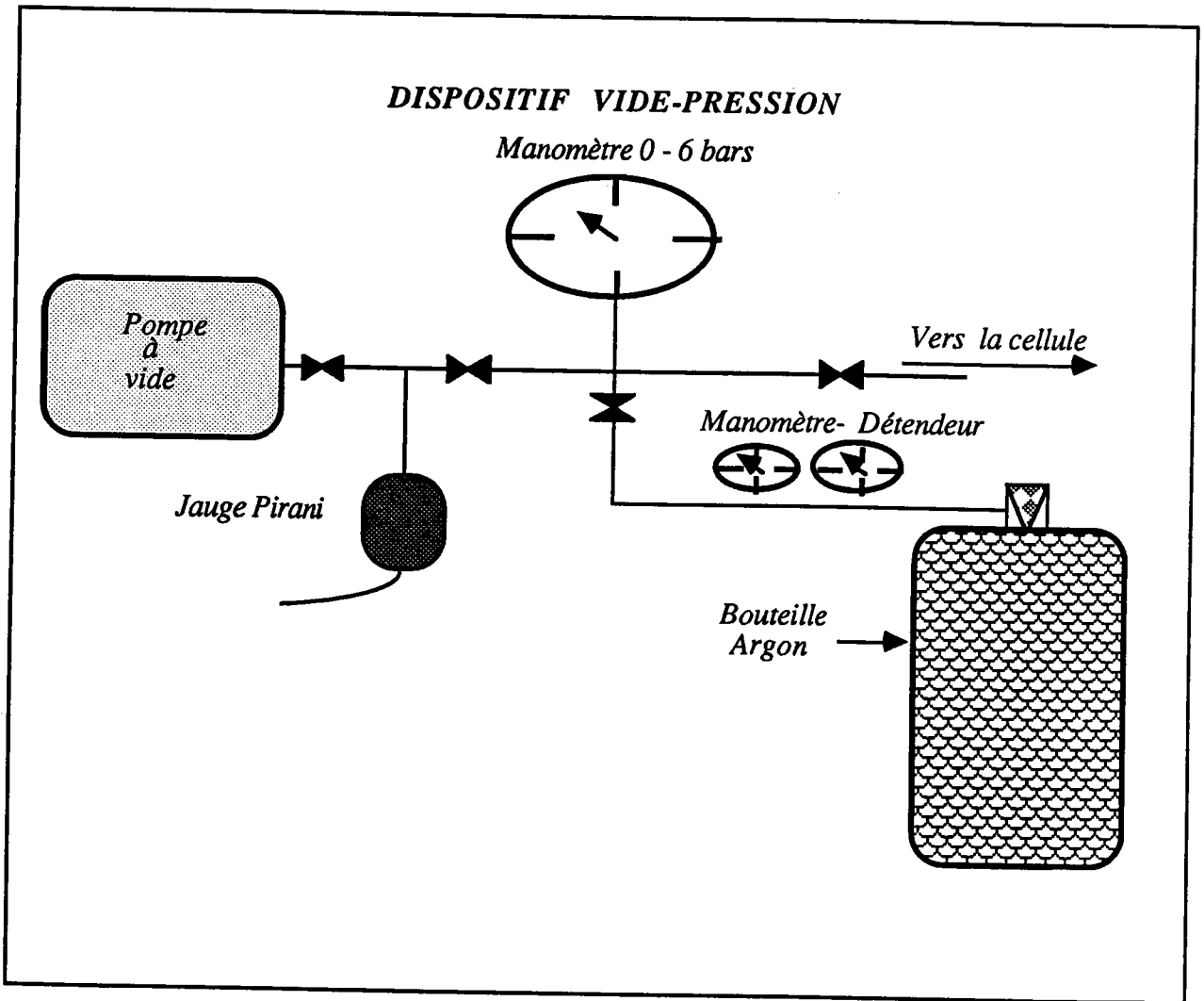
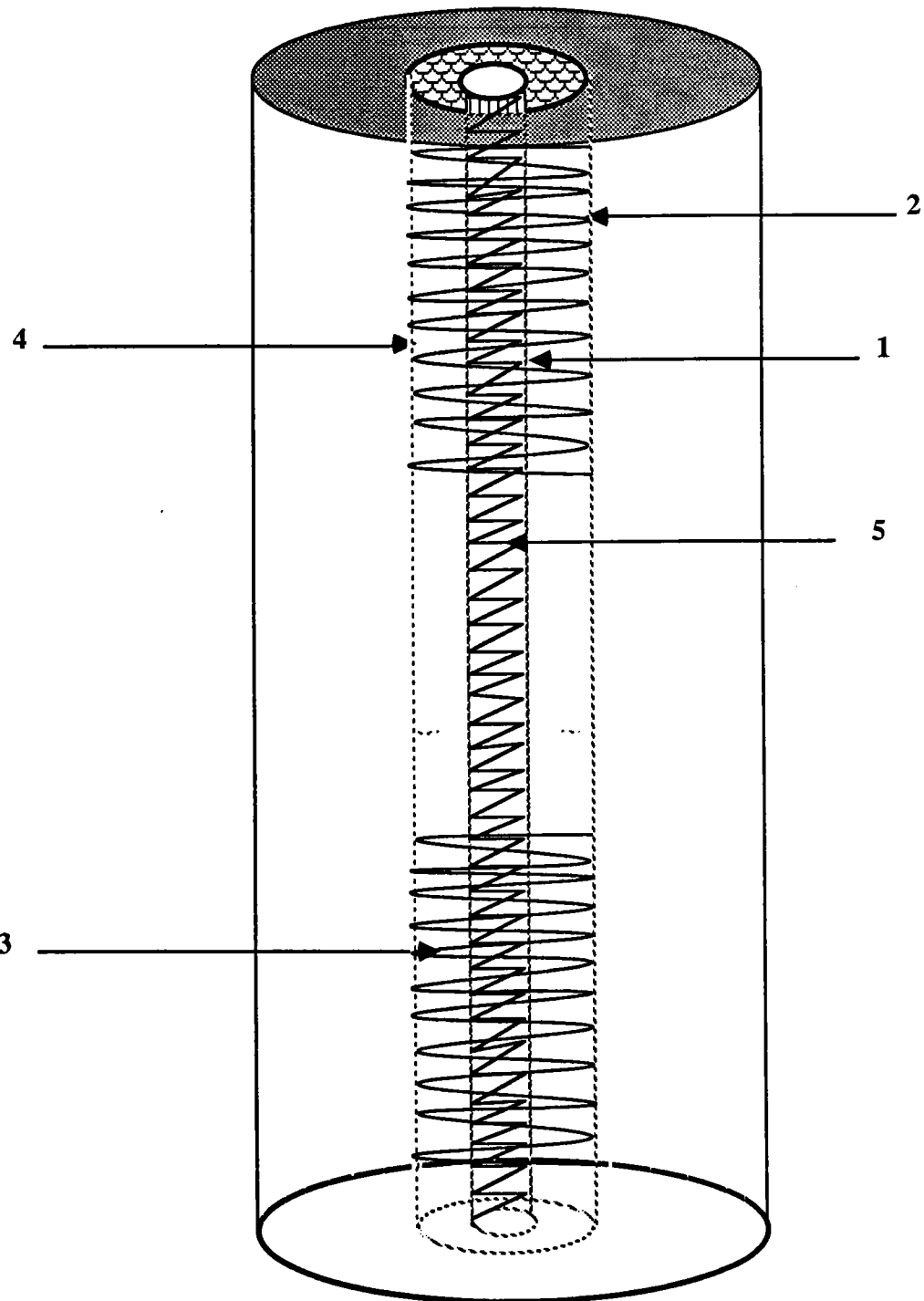


Figure 4




### III. 6 LE FOUR

Le four, que nous avons schématisé sur la fig.5, est vertical et haut de 80 cm. Sur un tube central en sillimanite, on a bobiné sur toute la longueur un élément chauffant en " Kanthal A<sub>1</sub> " sous forme d'un ruban de 5 mm de large. Un matériau (poudre de béton RI 30) très réfractaire mais relativement peu isolant abaisse la température radiale. Un deuxième tube en sillimanite est bobiné uniquement sur 25 cm aux deux extrémités hautes et basses. Il permet de compenser les pertes thermiques plus importantes sur les extrémités du tube laboratoire afin d'obtenir un faible gradient de température vertical dans la zone de travail.

FOUR : Dispositif de chauffe



- 1-Tube central en sillimanite
- 2-Elément chauffant auxiliaire haut
- 3-Elément chauffant auxiliaire bas
- 4-Tube extérieur en sillimanite

-  Kanthal Al
-  Poudre de béton RI 30
-  Vermiculite

5- Elément chauffant un tube cental en sillimanite

Figure 5

A l'extérieur de ce deuxième tube, l'isolation est réalisée au moyen de vermiculite, bon isolant thermique mais peu réfractaire (elle ne doit pas dépasser 900° C). La température du four est commandée par un régulateur programmable. La puissance sur les trois éléments chauffants est réglée au moyen d'alternostats et ajustée de manière à ce que le gradient de température le long du capillaire soit minimal. Avec un bon réglage de puissance, on peut obtenir un écart inférieur à 2° C sur une dizaine de cm à 1000° C. Il est toutefois nécessaire de modifier la répartition des puissances en fonction de la température. Les mesures sont faites en montée ou en descente de température, sans que la vitesse ne dépasse 2°C par minute afin de rester dans une situation de quasi équilibre.

### **III. 7 MESURE DE TEMPERATURE**

La température de l'échantillon liquide est mesurée à l'aide des thermocouples nickel chrome/nickel allié (Ni Cr / Ni Al) disposés le long du capillaire. Ensuite, le réglage du zéro et du gain de l'appareil de mesure est effectué. La conformité de l'appareil ainsi réglé par rapport aux tables de f.e.m. est meilleure que le degré Celsius. Les fils des thermocouples utilisés sont, d'après l'étalonnage du constructeur, conformes aux tables à 1°C près. Le vieillissement de la soudure est l'une des sources essentielles d'erreur possible pour la mesure de la température. L'erreur ainsi commise est difficile à estimer, mais ne devrait pas être très importante (inférieure à 3°C).

### **III. 8 CIRCUIT DE MESURE**

Le principe de la mesure repose sur une méthode volt-ampèremétrique classique à quatre fils. Le courant électrique est amené dans une zone où la section du conducteur est grande, tandis que les prises de potentiel se font le plus près possible du capillaire dont la section est beaucoup plus petite que celle des extrémités. Grâce à l'impédance d'entrée élevée du voltmètre, les résistances de contact parasites, les résistances des prises de potentiel et les résistances des électrodes ne perturbent pas les résultats. Par inversion du courant dans le circuit, on élimine l'influence des tensions parasites d'origine thermoélectrique. Un dispositif nous sert à inverser le sens du courant dans les deux résistances (résistance étalon et résistance à mesurer). La manipulation a été automatisée par **El Bakkali** [III-4]. Les détails sont donnés dans sa thèse. Ici, nous décrivons brièvement les différents éléments qui sont représentés sur la figure 6 :



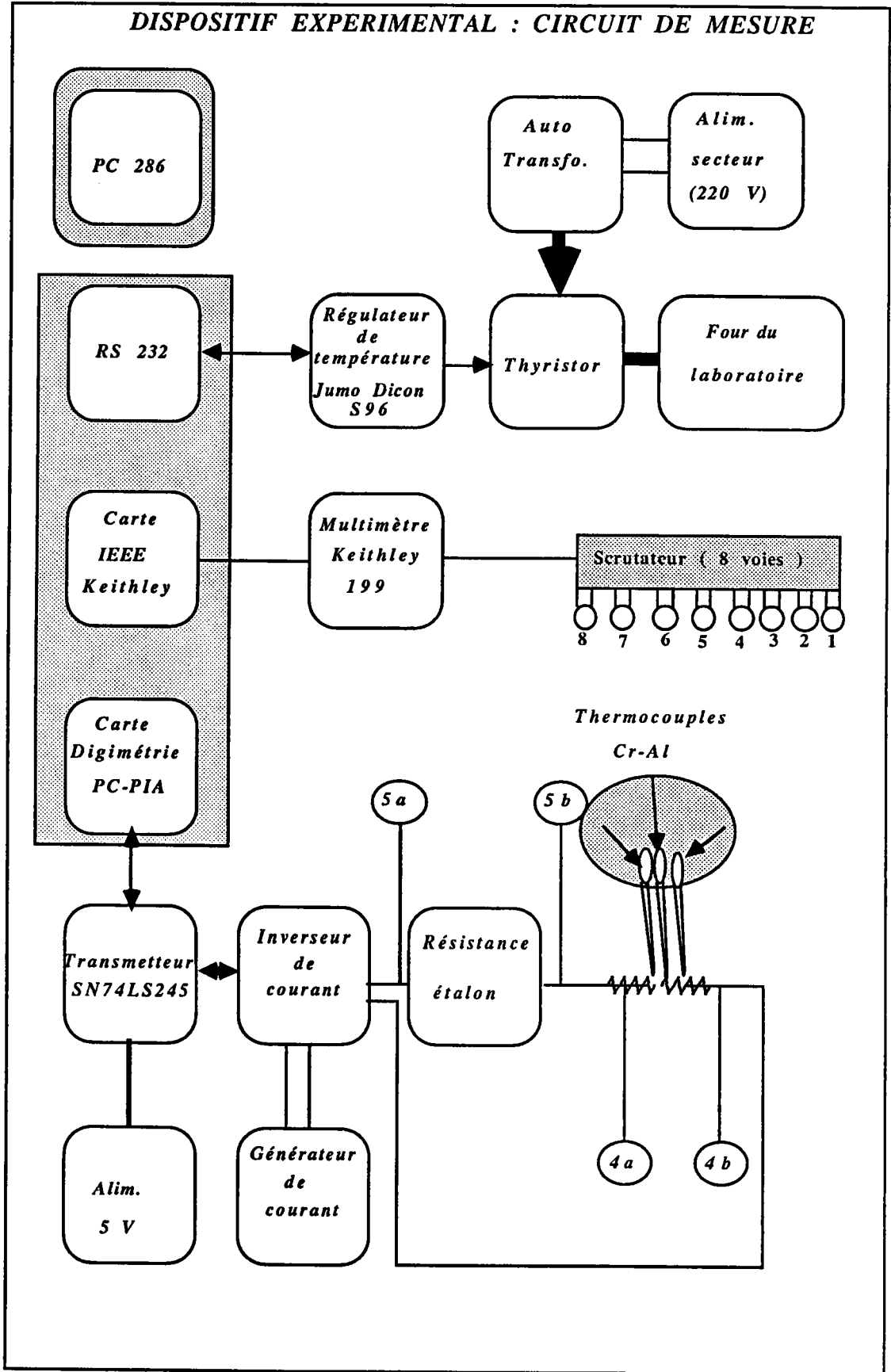


Figure 6

→ Un ordinateur qui gère la manipulation, la mémorisation des données et l'affichage des résultats.

→ Un générateur de courant continu stabilisé délivrant un courant ne variant quasiment pas lorsque la température de la salle varie.

→ Un multimètre digital Keithley 199 à 3 fonctions :

- voltmètre en courant continu et alternatif
- ampèremètre en courant continu et alternatif
- ohmmètre

Ce dernier communique avec l'ordinateur par le biais d'une carte IEEE.

→ Un circuit électrique pour l'inversion du courant. Ce circuit est constitué par des relais pilotés par une carte PCPIA de "Digimétrie" en utilisant comme intermédiaire un transmetteur SN74LS245 alimentés en + 5V.

→ Une résistance étalon  $R_e$  de  $0,1 \Omega$  insérée en série avec la résistance à mesurer.

## ***BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE III***

- [III-1] Mayoufi M.; Thèse (1985) Université de Metz.
- [III-2] Gasser J. G.; Thèse d'état (1982) Metz.
- [III-3] Kreichgauer et Jaeger; Ann. Phys. 47 (1982) 513.
- [III-4] El Bakkali M.; Thèse (1994) Université de Metz.

---

## *CHAPITRE IV*

---

*ETUDE DE LA STRUCTURE DE L'ALLIAGE TERNAIRE  
ALUMINIUM-NICKEL-SILICIUM ET DE L'ALLIAGE BINAIRE  
ALUMINIUM-GERMANIUM*

---

## IV. 1 INTRODUCTION

Il est bien connu que dans la plupart des alliages liquides et amorphes, la distribution atomique autour des atomes de chaque espèce diffère de la moyenne correspondant à une distribution aléatoire. Dans un alliage, l'environnement immédiat peut être imposé soit par la taille et le nombre des ions (ordre topologique) soit par des interactions chimiques soit attractive ou répulsive entre espèces différentes (ordre chimique). Au contraire, dans des systèmes réels, on peut noter des déviations par rapport au comportement idéal. Ainsi, on peut obtenir soit une tendance selon laquelle des atomes de type  $i$  s'entourent préférentiellement d'atomes de même type (homocoordination) soit une autre configuration où les atomes de type  $i$  s'entourent préférentiellement d'atomes de type  $j$  (hétérocoordination) et par voie de conséquence on a formation de "composés" caractérisés par une enthalpie de mélange négative. On appelle cela : **ordre chimique à courte distance** (CSRO : Chemical short-range order). Lorsqu'un phénomène d'ordre est assez marqué, toutes les propriétés thermodynamiques et structurales mesurées montrent des déviations par rapport au comportement idéal. En particulier, dans quelques liquides et amorphes métalliques binaires, l'existence d'un prépic dans le facteur de structure total  $S(q)$  est le signe d'une préférence à l'hétérocoordination. En particulier, la détermination des facteurs de structure partiels  $S_{cc}(q)$  de **Bathia-Thornton** permet d'avoir des informations sur les fluctuations de concentration des deux espèces. Le CSRO est ensuite révélé par la présence d'un pic prononcé de  $S_{cc}(q)$  à la valeur de  $q$  correspondant au prépic du facteur de structure total. D'un point de vue théorique, l'étude du CSRO dans les composés métalliques binaires présente deux problèmes distincts :

- (i) le choix du bon modèle, dans la série des potentiels d'interaction appropriés.
- (ii) le calcul des propriétés thermodynamiques et structurales à partir des lois des forces microscopiques.

Malheureusement, les potentiels effectifs des systèmes métalliques ont des formes assez compliquées et ne sont disponibles que sous formes numériques. Une détermination précise des contributions à longue distance est possible lorsque les quantités thermodynamiques sont évaluées (**Hafner** (1977) [IV-1] et **Pasturel** (1985) [IV-2]). Par contre, si nous nous intéressons seulement aux propriétés structurales (fonctions de distribution de paire et facteurs de structure), des potentiels simplifiés peuvent être utilisés avec une bonne approximation. Dans plusieurs cas, le potentiel de sphères dures [IV-3], le potentiel de **Yukawa** [IV-4], le modèle en **palier** [IV-5] et

d'autres encore ont donné des résultats assez satisfaisants.

## **IV. 2 ETUDE DES FACTEURS DE STRUCTURE DE L'ALLIAGE BINAIRE ALUMINIUM-NICKEL ET DE L'ALLIAGE TERNAIRE ALUMINIUM-NICKEL-SILICIUM**

### **IV. 2. 1 Introduction**

Les recherches sur les verres métalliques se sont développées très rapidement au cours des dernières décennies aussi bien à cause de leur intérêt fondamental qu'en raison des applications potentielles (propriétés mécaniques, magnétiques ou de résistance à la corrosion). Notre objectif consiste à comprendre la structure des alliages liquides correspondants. Récemment, **Gazzillo** et al. [IV-6] ont analysé quelques données expérimentales de l'alliage amorphe Ni-Ti en utilisant le modèle de sphères dures avec des diamètres non-additifs (NAHS). Ils ont montré que ce modèle simple était capable d'expliquer l'existence d'un précipité qui est une conséquence d'un ordre chimique à courte distance (CSRO). **Waisman** [IV-7] a donné l'expression analytique des facteurs de structure partiels pour le potentiel de Yukawa dans le cas d'un alliage binaire dont les éléments ont les mêmes diamètres de sphères dures. **Hafner** et al. [IV-8,IV-9], utilisant le potentiel d'ordre de Yukawa  $\varphi_{cc}(r)$  avec deux diamètres de sphères dures égaux, calculent les facteurs de structure partiels et totaux et montrent que des "anomalies thermodynamiques" observées dans certains systèmes proviennent des effets induits par une interaction préférentielle entre deux atomes de types différents et par les effets de taille. De plus, **Pasturel** et al. [IV-2] ont présenté une approche basée sur la technique des pseudopotentiels optimisés pour la construction des potentiels interatomiques et la méthode variationnelle thermodynamique basée sur l'inégalité de Gibbs-Bogoliubov en utilisant le modèle de sphères dures de Yukawa comme système de référence (avec des diamètres de sphères dures égaux). **Gopala Rao** et al. [IV-10], utilisant un potentiel en puits carré avec des paramètres de corps purs, calculent les facteurs de structure totaux de l'alliage liquide magnésium-zinc et trouvent que le précipité prévu par le calcul était beaucoup moins prononcé que celui obtenu à partir de l'expérience.

Nous considérons les alliages liquides Al-Ni-Si qui peuvent être amorphisés, par trempe rapide depuis l'état liquide, dans un domaine large de composition. L'ordre chimique est l'une des

caractéristiques importantes de l'état amorphe qui persiste à l'état liquide pour les mêmes compositions. Par exemple, **Maret** et al. [IV-11] ont montré que l'ordre chimique est plus prononcé dans l'alliage  $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{20}$  que dans l'alliage  $\text{Al}_{80}[\text{Mn}_x(\text{FeCr})_{1-x}]_{20}$ . Pour un alliage à  $n$  composants, il est difficile d'étudier une telle tendance en utilisant la théorie "ab initio" des potentiels interatomiques. Nous ne pouvons pas utiliser le modèle de **Yukawa** avec des diamètres de sphères dures égaux pour différentes raisons : *i*) la solution analytique développée par **Waisman** n'est applicable que pour des éléments de diamètres de sphères dures égaux. Dans notre cas, cette approximation ne peut être justifiée. *ii*) toujours dans cette approximation, il n'est pas du tout évident d'étendre un tel potentiel au cas des alliages ternaires. Nous considérons ici une approche simple telle celle utilisée par **Silbert** et **Young** [IV-5] pour les métaux simples et par **Gopala Rao** et al. [IV-12, IV-13] pour les alliages binaires. Dans un tel modèle, les potentiels sont ceux de sphères dures auxquels on ajoute une partie répulsive ou attractive. Les facteurs de structure partiels et les fonctions de corrélation directe sont obtenus à partir de la solution analytique de l'équation de P-Y. Les expressions pour les corps purs et pour les alliages métalliques binaires sont données dans les articles [IV-14, IV-15]. Pour un système à plusieurs composants, nous utiliserons les expressions des fonctions de corrélation directe données par **Hiroike** [IV-16] et **Hoshino** [IV-17]. Les facteurs de structure de sphères dures avec un potentiel en puits carré sont calculés suivant la même méthode par **Silbert** et **Young** [IV-5].

En utilisant cette approche, il est intéressant de voir si le CSRO et le précip correspondant dans le facteur de structure total des alliages liquides amorphisables peuvent être qualitativement expliqués en se basant sur ce modèle simple.

#### IV. 2. 2 Théorie

Les transformées de Fourier des fonctions de corrélation directe ont été obtenues en utilisant les relations (1-40), (1-41), (1-42) et (1-43) du premier chapitre. Ainsi, on peut obtenir aisément les facteurs de structure partiels avec la relation (1-31) qui est indépendante du modèle. Enfin, on obtient le facteur de structure total en utilisant la relation (1-27). L'expression analytique est donnée explicitement par **Saâdeddine** et al. [IV-18] et est reportée en annexe I. 1.

### IV. 2. 3 Détermination des paramètres du modèle de potentiel

Les paramètres  $\sigma_i$ ,  $\epsilon_{ij}$ ,  $A_{ii}$  des facteurs de structure théoriques ont été ajustés sur les données expérimentales des corps purs de Waseda [IV-19]. Ainsi, nous obtenons :

$$\begin{array}{lll} \epsilon_{\text{Al-Al}}/k_B = -94.02 \text{ K} & \epsilon_{\text{Ni-Ni}}/k_B = -66.49 \text{ K} & \epsilon_{\text{Si-Si}}/k_B = 182.46 \text{ K} \\ A_{\text{Al-Al}} = 1.89 & A_{\text{Ni-Ni}} = 3.03 & A_{\text{Si-Si}} = 3.29 \\ \sigma_{\text{Al}} = 2.55 \text{ \AA} & \sigma_{\text{Ni}} = 2.20 \text{ \AA} & \sigma_{\text{Si}} = 2.14 \text{ \AA} \end{array}$$

Ces paramètres étant physiques, nous les utiliserons dans nos calculs et nous les garderons constants pour les alliages binaires et ternaires. Les paramètres mixtes ont été obtenus en utilisant les relations des mélanges thermodynamiques de **Lorentz-Berthelot**. Ainsi, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= (\sigma_i + \sigma_j)/2 \\ \epsilon_{\text{Ni-Si}} &= -(\epsilon_{\text{Ni-Ni}} \epsilon_{\text{Si-Si}})^{1/2}, \quad \epsilon_{\text{Al-Ni}} = -(\epsilon_{\text{Ni-Ni}} \epsilon_{\text{Al-Al}})^{1/2}, \quad \epsilon_{\text{Al-Si}} = 0 \\ A_{ij} &= (A_{ii} \sigma_i + A_{jj} \sigma_j)/(\sigma_i + \sigma_j) \end{aligned}$$

Le choix des signes de  $\epsilon_{ij}$  est discuté dans le paragraphe (IV-2-4)

### IV. 2. 4 Résultats et discussion

Récemment, **Maret et al.** [IV-11] ont mesuré, avec une méthode de substitution isotopique, les facteurs de structures partiels de l'alliage liquide binaire  $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{20}$ . Ils ont montré qu'un ordre chimique à courte distance existe dans cet alliage et qu'il est plus prononcé que celui existant dans  $\text{Al}_{80}[\text{Mn}_x(\text{FeCr})_{1-x}]_{20}$ . Ceci a été confirmé par le fait que l'enthalpie de formation est plus négative pour les alliages  $\text{Al}_{(x)}\text{Ni}_{(1-x)}$  et indique ainsi l'existence d'un ordre chimique important. L'existence d'un précip dans  $a_{\text{Ni-Ni}}$  et d'un préminimum dans  $a_{\text{Ni-Al}}$  est le signe des effets d'une superstructure due à la prédominance d'une interaction hétéroatomique. En se basant sur un tel argument, nous avons introduit une attraction entre des atomes de types différents qui est modélisée ici par un potentiel carré. Nos facteurs de structure partiels calculés sont représentés sur la figure 1 et peuvent être comparés à la figure 6 de **Maret et al.** [IV-11].



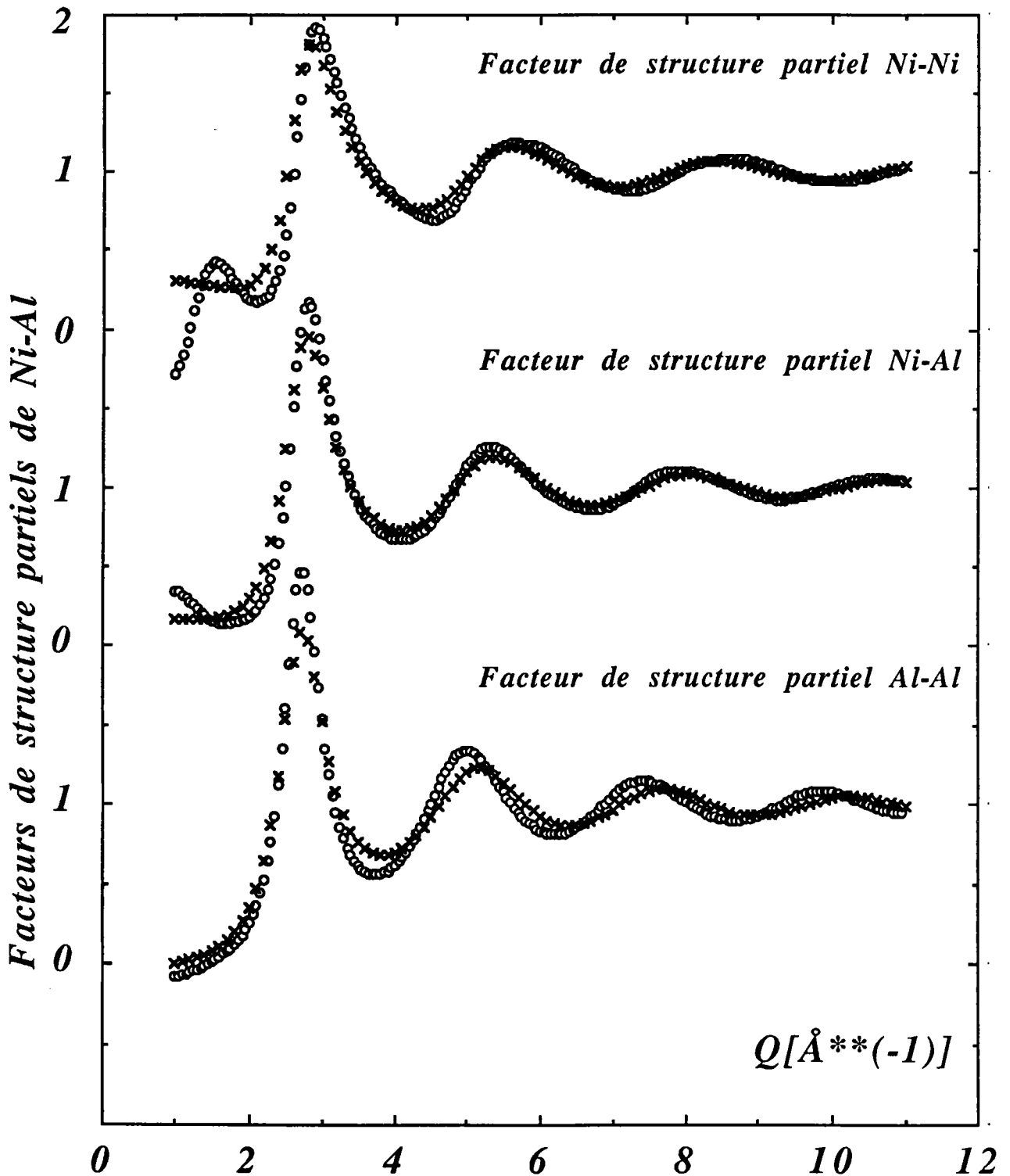


Figure 1 : Facteurs de structure partiels de l'alliage liquide  $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{20}$  calculés à partir d'un potentiel en puits carré comparés à ceux calculés par un modèle de sphères dures.

- o Modèle en puits
- x Modèle de sphères dures

On peut observer les mêmes caractéristiques générales que les facteurs de structure partiels mesurés. Précisément, Maret et al. trouvent un précip dans  $a_{\text{Ni-Ni}}$  à  $1,86 \text{ \AA}^{-1}$ . Avec nos calculs, nous le trouvons à  $1,55 \text{ \AA}^{-1}$ . Dans  $a_{\text{Ni-Al}}$ , la courbe expérimentale montre un préminimum à  $2,3 \text{ \AA}^{-1}$  comparée à la valeur que nous avons calculée qui est de  $1,8 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette différence est probablement due à la simplicité du modèle et au fait que les paramètres utilisés sont ceux des corps purs, qu'aucun ajustement n'a été réalisé sur l'alliage et que les calculs sont effectués en admettant la loi des mélanges thermodynamiques de Lorentz-Berthelot. Cependant, il est important de noter que ce modèle très simple prévoit l'existence d'un précip pour  $a_{\text{Ni-Ni}}$  et d'un préminimum pour  $a_{\text{Ni-Al}}$  en utilisant simplement les paramètres des corps purs qui décrivent qualitativement le comportement de l'alliage. **Chenal** [IV-20] a mesuré les facteurs de structure de cinq alliages ternaires Al-Ni-Si à 100K au dessus du point de fusion. Nous avons choisi d'étudier deux alliages  $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{15}\text{Si}_{20}$  et  $\text{Al}_{75}\text{Ni}_5\text{Si}_{20}$  situés respectivement à l'intérieur et à l'extérieur du domaine d'amorphisation. On peut observer la présence d'un précip dans les alliages aluminium-nickel-silicium lorsque la concentration en nickel atteint 15 à 20 % at. de nickel. Ce précip est moins important pour les alliages ternaires (à la même concentration de nickel) que pour l'alliage binaire  $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{20}$ . Nous avons calculé les facteurs de structure totaux de  $\text{Al}_{75}\text{Ni}_5\text{Si}_{20}$  et  $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{15}\text{Si}_{20}$ . La loi de Lorentz-Berthelot est ambiguë pour  $\epsilon_{ij}$  lorsqu'un potentiel est attractif et l'autre est répulsif. Nous examinons l'enthalpie de formation ( $\Delta H_{\text{for}}^{\text{max}}$ ) des alliages binaires Ni-Si, Al-Ni et Al-Si. Les valeurs correspondant à ces alliages binaires sont respectivement de  $-66,88\text{KJ/mole}$ ,  $-58,8\text{KJ/mole}$  et  $-2,197\text{KJ/mole}$  [IV-21, IV-22, IV-23]. Nous négligeons ainsi l'interaction entre les atomes d'aluminium et ceux du silicium ( $\epsilon_{\text{Al-Si}} = 0$ ). Nous supposons que les interactions Ni/Al et Ni/Si sont décrites par la loi de Lorentz-Berthelot. Ces facteurs de structure totaux sont portés sur les figures 2 et 3 et comparés à ceux mesurés par **Chenal** [IV-20]. Avec 5 % at. de nickel (figure 2), on n'observe pas de précip. Le modèle de sphères dures reproduit bien la position du premier, du second et du troisième pic mais pas l'amplitude. Avec le potentiel utilisé, le même accord est obtenu en ce qui concerne la position des pics et l'amplitude est ainsi améliorée. Avec 15 % at. de nickel et 20 % at. de silicium (figure 3), les deux modèles reproduisent assez bien le facteur de structure expérimental sauf pour le précip qui n'est obtenu qu'avec le potentiel en puits carré mais jamais à l'aide d'un modèle de sphères dures avec des diamètres additifs (figure 4).

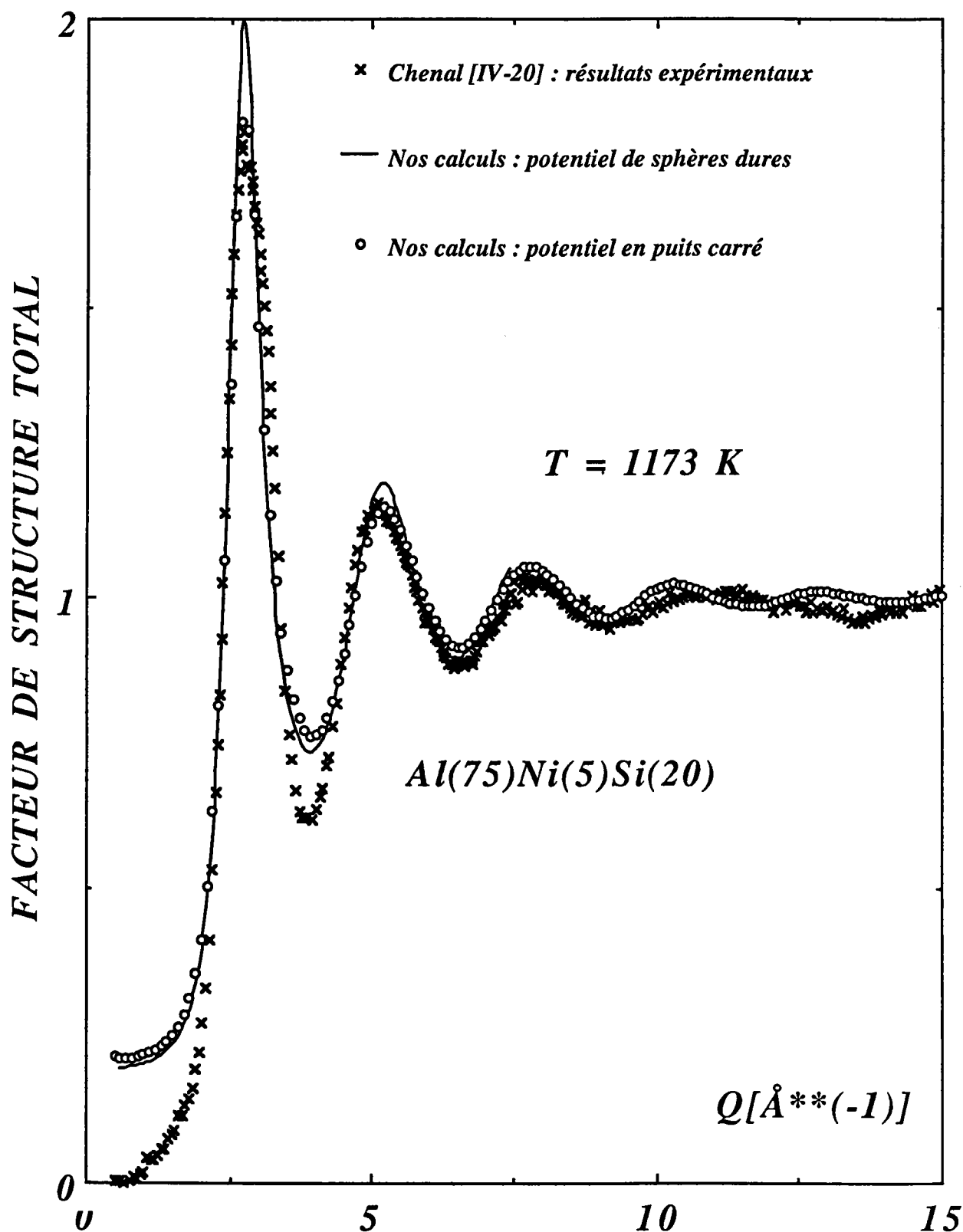


Figure 2 : Facteur de structure total de l'alliage liquide  $Al_{75}Ni_5Si_{20}$  à  $900^{\circ}C$ .

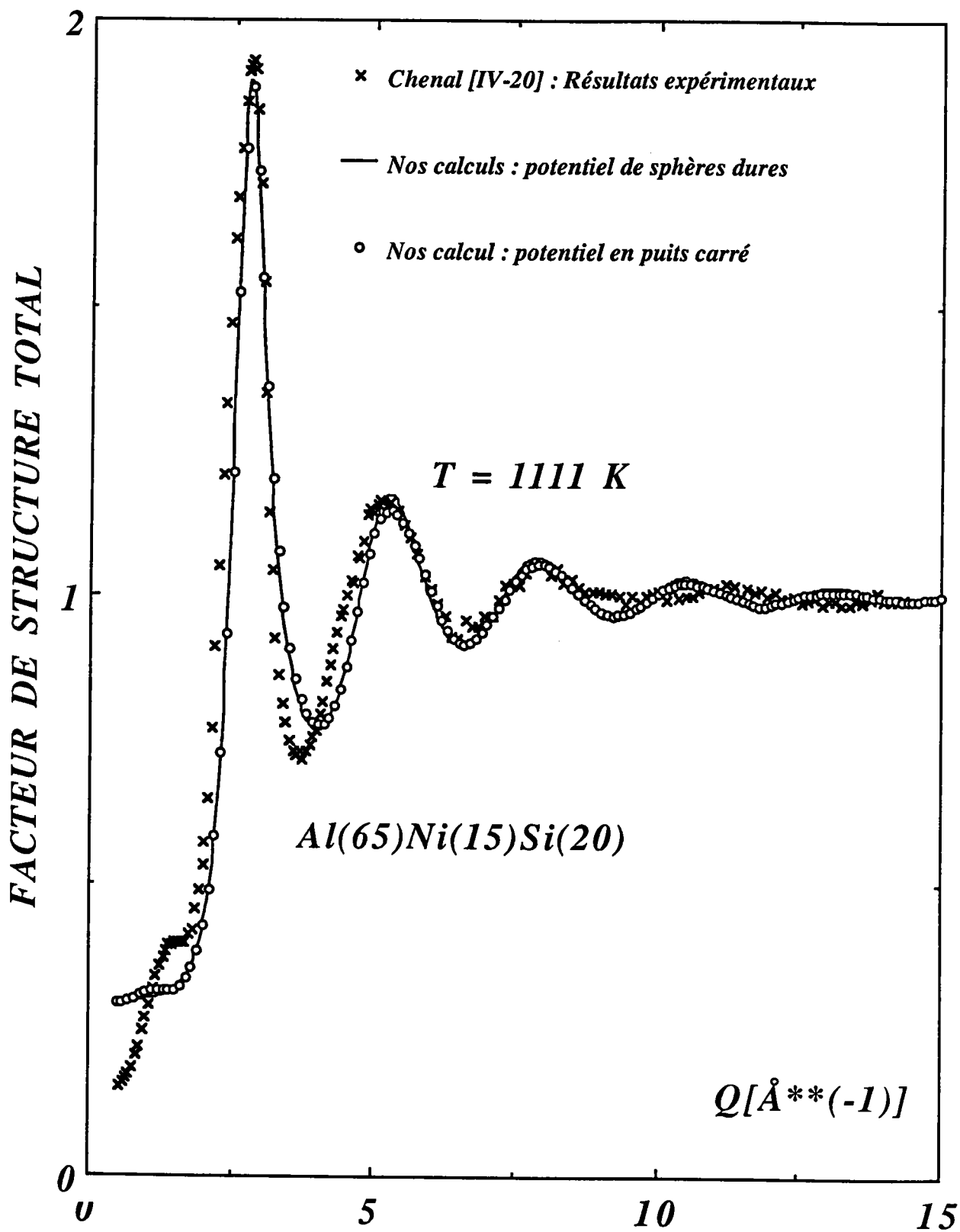


Figure 3 : Facteur de structure total de l'alliage liquide  $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{15}\text{Si}_{20}$  à  $838^\circ\text{C}$ .

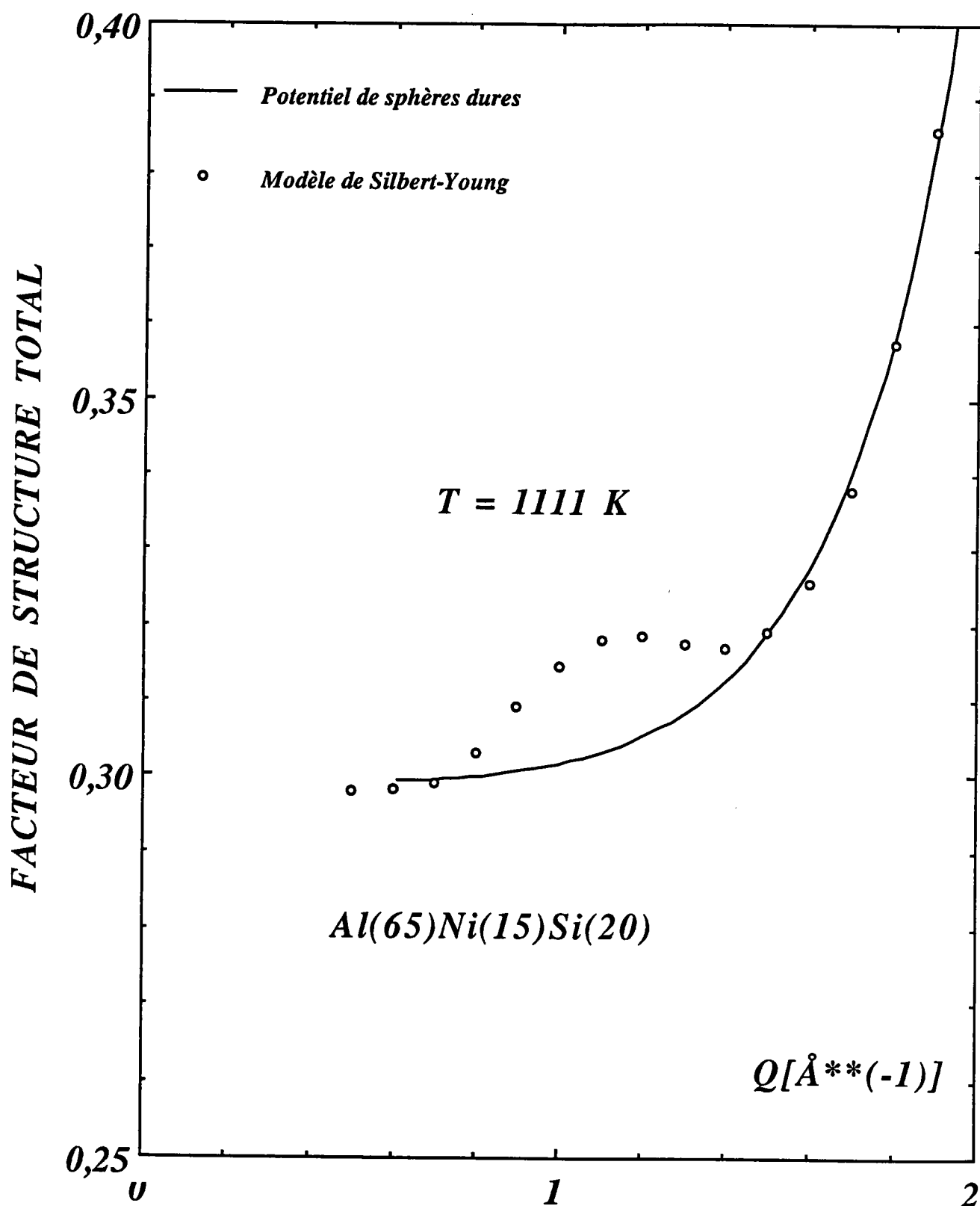


Figure 4 : Facteur de structure total calculé de l'alliage liquide  $Al_{65}Ni_{15}Si_{20}$  à 838°C aux petits angles.

Afin de comprendre quel terme est prééminent dans le calcul des facteurs de structure, nous avons augmenté arbitrairement l'amplitude de diffusion des neutrons  $(b_n)_i$ . En faisant cela, nous voyons mieux l'effet de l'atome correspondant et les interactions binaires avec cet atome et son effet sur le facteur de structure total. L'augmentation de  $(b_n)_{Al}$  n'a pas d'effet sur le prépic. La taille des sphères dures est alors importante puisque les atomes du nickel et du silicium sont petits. D'autre part, l'augmentation de la valeur de  $(b_n)_{Ni}$  et  $(b_n)_{Si}$  a pour effet d'augmenter l'intensité du prépic. Ceci est surprenant puisque  $\epsilon$  est positif pour le silicium et négatif pour le nickel. Le signe de  $\epsilon_{ij}$  n'est pas nécessairement en contradiction avec l'effet observé tant que le terme important est la profondeur de l'interaction mixte  $\epsilon_{ij}$  ( $i \neq j$ ). Le modèle de sphères dures, avec des diamètres de sphères dures additifs, est incapable de prédire un prépic. Par contre, lorsqu'on introduit le modèle en puits carré, un tel comportement peut être expliqué qualitativement.

### **Conclusion**

Les facteurs de structure d'alliages liquides possédant un ordre chimique important aux compositions amorphisables peuvent être qualitativement expliqués en utilisant le modèle de Silbert-Young généralisé au cas des alliages ternaires. L'attraction entre des atomes de types différents a été utilisée en admettant plusieurs approximations telles que le modèle en puits carré et la loi de Lorentz-Berthelot. Cependant, des améliorations considérables peuvent être encore apportées à cette étude puisque l'attractivité n'a pas été discutée ici indépendamment de la loi de Lorentz-Berthelot. Cette étude est en cours.

## **IV. 3 ETUDE DES FACTEURS DE STRUCTURE DE L'ALLIAGE BINAIRE ALUMINIUM-GERMANIUM**

### **IV. 3. 1 Introduction**

Le germanium, qui est un semiconducteur à l'état solide, subit une contraction volumique importante lors de la fusion [IV-24] et présente les caractéristiques électriques des métaux liquides [IV-25]. Quand on étudie des alliages à base de germanium, les grandeurs thermodynamiques et structurales de mélange (entropie, enthalpie, compressibilité, paramètre d'ordre,...) sont très

différentes de celles des mélanges idéaux. Dans le cas de l'alliage Al-Ge, l'effet de taille est relativement faible ( $\Omega_{\text{Ge}}/\Omega_{\text{Al}} = 1,16$ ) et la différence d'électronégativité  $X_{\text{Ge}} - X_{\text{Al}}$  est de 0,3. Par conséquent, les éléments constituant cet alliage devraient former un mélange presque idéal (selon la condition empirique de **Hume-Rothery**). Cependant, **Sinha** et al. [IV-24] ont montré, en étudiant les facteurs de structure de **Bathia-Thornton** aux petits angles (déduits des données thermodynamiques expérimentales) que les alliages Ag-Ge, Al-Ge et Ag-Si présentaient des déviations par rapport au comportement idéal. Le nombre de coordination de l'aluminium près du point de fusion est de 11,5 qui est très différent de celui du germanium (6,8). Ainsi, on doit s'attendre à un passage de la configuration compacte de l'aluminium liquide caractéristique des métaux liquides usuels (12 proches voisins environ) à celle du germanium liquide (6,8 proches voisins) plus proche du germanium solide tétracoordonné.

#### IV. 3. 2 Résultats expérimentaux :

Beaucoup de métaux simples présentent des premiers pics symétriques. Une augmentation de la température diminue en général l'amplitude du premier pic et l'élargit comme résultat de l'augmentation des fluctuations thermiques des atomes (ceci est confirmé expérimentalement). Pour certains métaux liquides purs, le pic principal du facteur de structure n'est pas symétrique et dans quelques cas présente un épaulement assez marqué, souvent à droite du premier pic. Les expériences de diffusion de neutrons [IV-26] montrent qu'au moins quelques aspects caractéristiques de l'ordre topologique subsistent à l'état liquide. A haute température, l'épaulement disparaît comme résultat de l'augmentation du désordre avec la température. Sur la figure 5, nous avons représenté les facteurs de structure des alliages  $\text{Al}_{(1-x)}\text{Ge}_x$  pour  $x$  variant de 0 à 1 par pas de 0,2. Les données correspondant aux corps purs sont celles mesurées par **M. C. Bellissent** et al. [IV-26] pour le germanium à 950°C et par **Y. Waseda** [IV-27] pour l'aluminium à 1050°C. Les fonctions d'interférence totales des alliages  $\text{Al}_{(1-x)}\text{Ge}_x$  ( $0,2 \leq x \leq 0,8$ ) ont été mesurées à 977°C par **J.G. Gasser** et al. [IV-28] à partir d'expériences de diffusion de neutrons. Seule l'étude du premier pic a été publiée ( $0 < q < 4 \text{ \AA}^{-1}$ ). A mesure que la teneur en germanium augmente (figure 5), nous constatons un élargissement et un abaissement du premier maximum du facteur de structure total, ce qui correspond au passage d'une configuration de type métallique (proche de la structure de l'aluminium liquide) à une configuration qui s'approche de la structure du germanium liquide. On peut aussi remarquer que le pic principal se déplace vers des valeurs de  $q$  plus faibles.

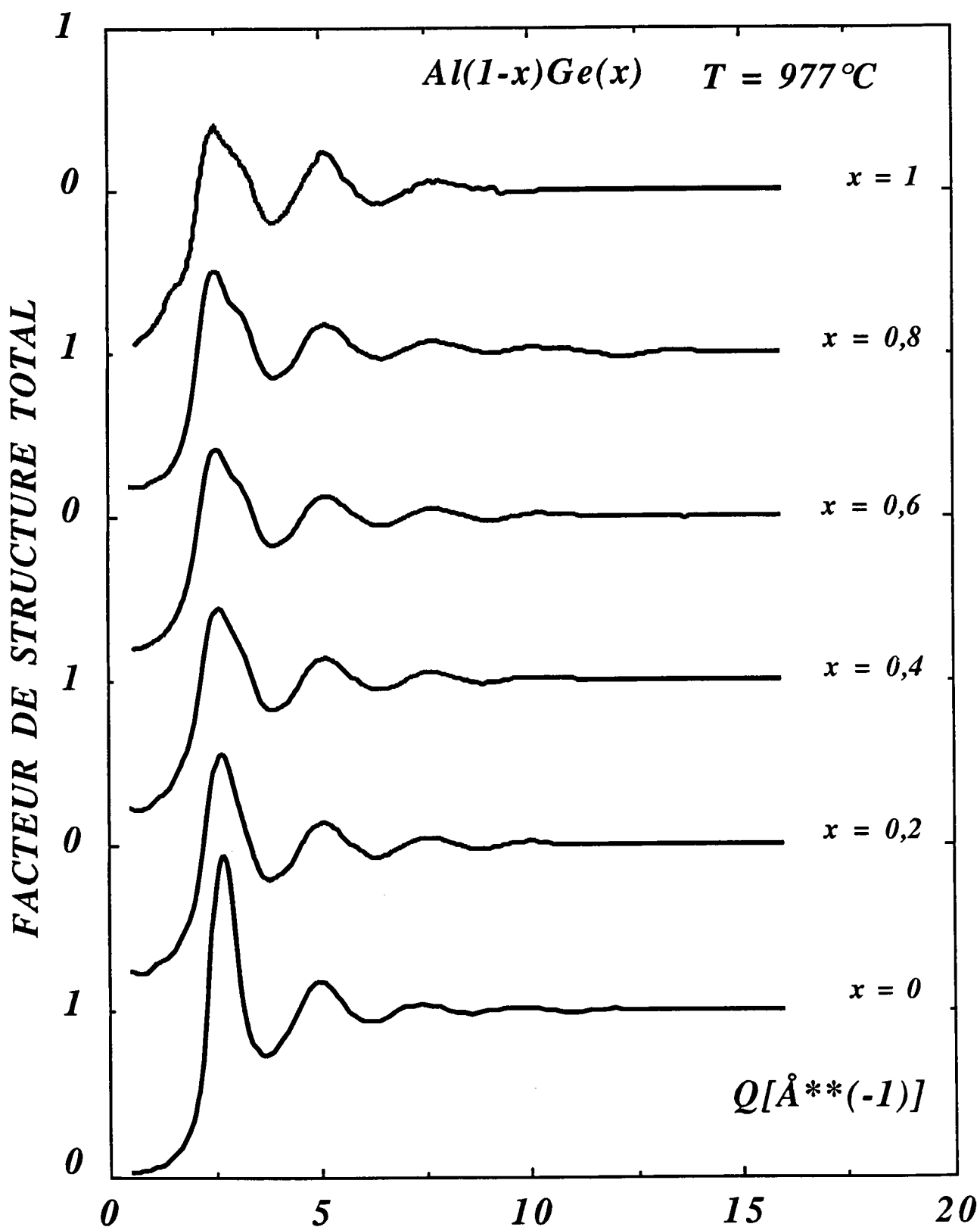


Figure 5 : Facteurs de structure mesurés des alliages  $Al_{(1-x)}Ge_x$ .



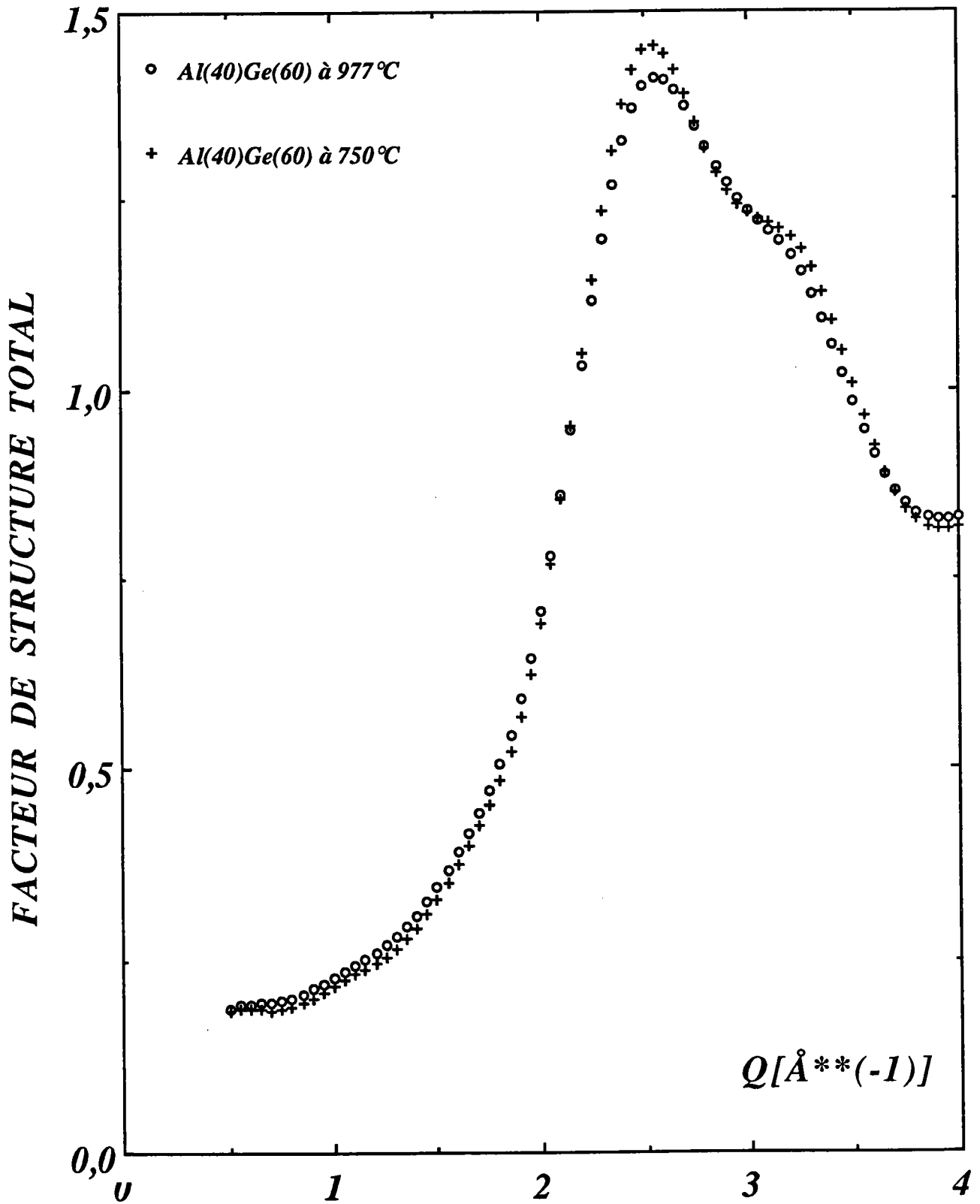


Figure 6 : Facteur de structure mesuré de l'alliage  $Al_{40}Ge_{60}$  à deux températures ( $750^\circ\text{C}$  et  $977^\circ\text{C}$ ).

Enfin, il est important de noter la présence d'un épaulement à droite du premier pic du facteur de structure  $S(q)$  à  $q \approx 2k_F$ . Cet épaulement est d'autant plus marqué que la teneur en germanium est plus importante. Ce comportement est connu pour plusieurs métaux liquides et amorphes polyvalents (Ga, Ge, Si, Bi, Sn, Sb). Pour divers auteurs [IV-29], la dissymétrie du premier pic du facteur de structure traduit l'existence dans le liquide de deux distances interatomiques caractéristiques : l'une liée au pic principal proprement dit, l'autre plus courte, se rapportant au pic subsidiaire. Afin de déterminer la distance interatomique  $r$  qui correspond au pic subsidiaire, on peut supprimer celui-ci et voir l'effet produit dans le calcul de la fonction de distribution de paire  $g(r)$ . Cette méthode dite de "différences" [IV-29] est cependant sujette à différentes erreurs. **Hafner et Heine** [IV-30] ont montré que la structure complexe du germanium résulte d'une "interaction" de deux distances caractéristiques : une géométrique (diamètre de sphères dures  $\sigma$ ) et une électronique ( $\lambda_F = 2\pi/k_F$ ). Ils ont conclu que lorsque ces deux longueurs coïncident, on peut obtenir une structure de type sphères-dures. Récemment, **R. Gampp et al.** [IV-31] ont étudié le lien entre la structure atomique et la structure électronique des alliages liquides et amorphes Al-Ge mesurées par "photoelectron spectroscopy". Ils ont montré une très forte dépendance en température de la densité d'états de ces alliages qui a bien entendu une répercussion sur leur structure atomique. Nous avons représenté sur la figure 6, le facteur de structure expérimental de l'alliage  $Al_{60}Ge_{40}$  à deux températures  $T=750^\circ C$  et  $T=977^\circ C$ . L'existence d'un épaulement à droite du premier pic du facteur de structure est très nette. On peut aussi remarquer que cet épaulement se réduit à mesure que la température augmente.

### IV. 3. 3 Comparaison avec la théorie

Nos calculs ont été effectués en utilisant un potentiel en puits carré décrit dans le paragraphe (I-6) du premier chapitre et utilisé pour calculer la structure des alliages Al-Ni et Al-Ni-Si. Les paramètres utilisés dans le calcul ont été ajustés sur les données expérimentales des corps purs de **Waseda** [IV-27] pour l'aluminium et de **M. C. Bellissent-Funel et R. Bellissent** [IV-26] pour le germanium. Nous obtenons à  $977^\circ C$  :

$$\begin{array}{ll}
 \varepsilon_{Ge-Ge}/k_B = 291,558 \text{ K} & \varepsilon_{Al-Al}/k_B = -124,368 \text{ K} \\
 A_{Ge-Ge} = 2,334 & A_{Al-Al} = 1,979 \\
 \sigma_{Ge} = 2,353 \text{ \AA} & \sigma_{Al} = 2,496 \text{ \AA}
 \end{array}$$

Pour le calcul des paramètres mixtes nous avons appliqué les relations de Lorentz-Berthelot. Néanmoins, il subsiste une ambiguïté sur la détermination du signe du paramètre  $\epsilon_{ij}$ . Nous avons choisi  $\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2}$  plutôt que  $\epsilon_{ij} = -(\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2}$ . Nous argumentons ce choix en nous basant sur les calculs des potentiels effectifs de l'alliage Al-Ge effectués par N. Koubaâ [IV-32] à partir du potentiel de Bachelet-Hamman et Schlüter et qui prévoit un épaulement au lieu d'un puits dans le potentiel  $V_{\text{Al-Ge}}$ . Nous pouvons remarquer (figure 7) que ce modèle décrit assez bien, malgré quelques différences, les facteurs de structure totaux des alliages  $\text{Al}_{(1-x)}\text{Ge}_x$  en particulier l'épaulement et son évolution avec la concentration en germanium. En tout état de cause, les résultats sont plus satisfaisants que ceux obtenus par une méthode beaucoup plus sophistiquée par Kahl et Hafner [IV-33] à partir du potentiel d'Ashcroft et par la méthode ORPA (Optimized Random Phase Approximation). En effet, leurs calculs prévoyaient à la fois un précip et un épaulement.

En conclusion, nous avons présenté les mesures des facteurs de structure totaux de l'alliage liquide binaire Al-Ge entre 0 et  $16 \text{ \AA}^{-1}$ . Les courbes expérimentales montrent que l'on obtient un épaulement à droite du premier pic du facteur de structure total. Le modèle que nous avons utilisé décrit d'une manière assez satisfaisante la structure de cet alliage. Ces résultats théoriques doivent toutefois être améliorés en mettant en oeuvre des modèles de pseudopotentiels qui tiennent compte à la fois de la structure électronique et atomique. Cependant, le potentiel effectif ne pourrait plus être représenté par une fonction analytique simple et nécessiterait l'emploi de la dynamique moléculaire ou de la méthode ORPA adaptée aux alliages. La structure ne pourrait plus être calculée analytiquement.

(-) Résultats expérimentaux, (°) Modèle en palier

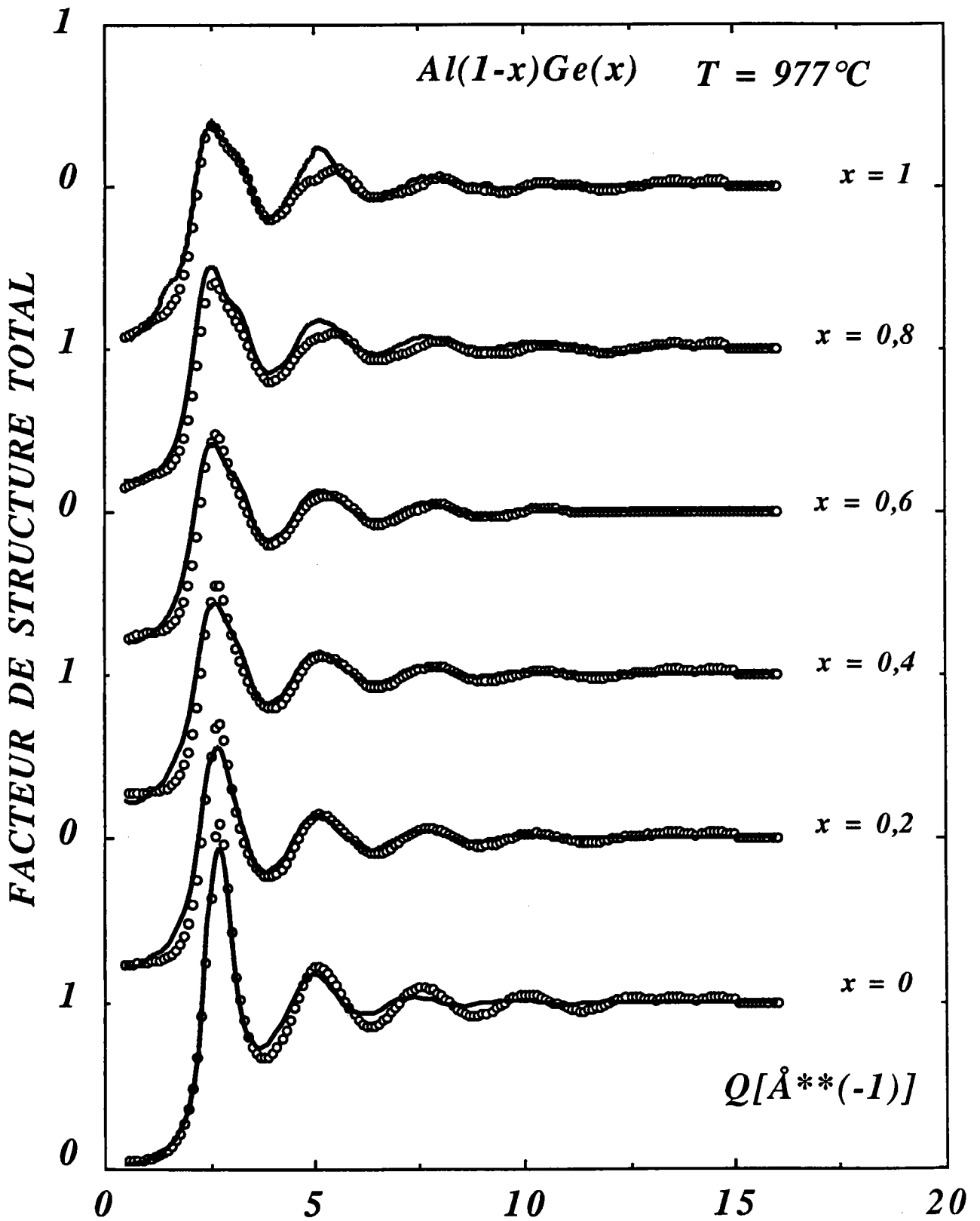


Figure 7 : Facteurs de structure mesurés des alliages  $Al_{(1-x)}Ge_x$  comparés à ceux calculés.

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE IV

- [IV-1] Hafner J.; J. Phys. Rev. A **16** (1977) 351.
- [IV-2] Pasturel A., Hafner J. et Hicter P.; Phys. Rev. B **32** (1985) 5009.
- [IV-3] Saâdeddine S. et Gasser J. G.; Phil. Mag. B **69** (1994) 000.
- [IV-4] Gonzalez D. J. et Silbert M.; J. Phys. F: Met. Phys. **18** (1988) 2353.
- [IV-5] Silbert M. et Young W. H.; Phys. Lett. **58A** (1976) 469.
- [IV-6] Gazzillo D., Pastore G. et Enzo S.; J. Phys.: condens. Matter **1** (1989) 3469.
- [IV-7] Waisman E.; J. Chem. Phys. **59** (1973) 495
- [IV-8] Hafner J., Pasturel A. et Hicter P.; J. Phys. F: Met. Phys. **14** (1984) 2279.
- [IV-9] Hafner J. et Pasturel A.; Journal de Physique C **8** (suppl. 12, Tome 46) (1985) C8-367
- [IV-10] Gopala Rao R. V. et Bandyopadhyay U.; J. Phys.: Condens. Matter **1** (1989) 6821.
- [IV-11] Maret M., Pomme T., Pasturel A. et Chieux P.; Phys. Rev. B **42** (1990) 1598.
- [IV-12] Gopala Rao R. V. et Das R.; Phys. Rev. B **36** (1987) 6325.
- [IV-13] Gopala Rao R. V. et Debnath D.; Phys. Stat. Sol. **167** (1991) 405.
- [IV-14] Ashcroft N. W. et Lekner J.; Phys. Rev. **145** (1966) 83.
- [IV-15] Ashcroft N. W. et Langreth D. C.; Phys. Rev. **156** (1967) 500.
- [IV-16] Hiroike K.; J. Phys. Soc. Japan. **27** (1969) 1415.
- [IV-17] Hoshino K.; J. Phys. F: Met. Phys. **13** (1983) 1981.
- [IV-18] Saâdeddine S., Wax J. F., Grosdidier B., Gasser J. G., Regnaut C. et J. M. Dubois (soumise).
- [IV-19] Waseda Y.; The structure of Non - Crystalline materials (1980).  
(New - York: McGraw Hill) p. 249.
- [IV-20] Chenal B.; Thèse de l'Institut Polytechnique de Lorraine (1988).
- [IV-21] Wilson J. R.; Metallurgical Review **10** (1965) 381
- [IV-22] Pasturel A., Colinet C., Paxton A. T. et van Schilfgaard M.;  
J. Phys.: Condens. Matter **4** (1992) 945
- [IV-23] Bulletin of alloy phase diagrams; **5** (1984) 79
- [IV-24] Sinha S. K. et Singh R. N.; J. Phys.: Condens. Matter **3** (1991) 8745.
- [IV-25] Gasser J. G.; Thèse de Doctorat d'Etat (1982) Université de Metz.
- [IV-26] Bellissent-Funel M. C. et Bellissent R.; Réunion des Liquides et amorphes métalliques  
(1980) Grenoble et communication privé.
- [IV-27] Waseda Y.; The structure of Non - Crystalline materials (1980).  
(New - York: McGraw Hill) p. 54.
- [IV-28] Gasser J. G., Mayoufi M. et Bellissent-Funel M. C.; J. Phys.: Condens. Matter **1**  
(1989) 2409.
- [IV-29] Steeb S.; Springer Tract in Modern Physics **47** (1968) 1.
- [IV-30] Hafner J. et Heine V.; J. Phys. F: Met. Phys. **13** (1983) 2479.
- [IV-31] Gampp R., Baumann F., Boyen H. G., Cossy-Favre A., Gantner G., Oelhafen P. et Häussler P.; Journal of Non crystalline solids **156-158** (1993) 236.
- [IV-32] Koubaâ N.; Thèse de Doctorat de l'Université de Metz (1989).

[IV-33] Kahl G. et Hafner J.; J. Phys. Chem. 156 (1988) 645.

---

## *CHAPITRE V*

---

*ETUDE DES PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE  
DES ALLIAGES A BASE DE METAUX NOBLES ET DE  
GERMANIUM*

---

# *PARTIE 1*

*ETUDE DE LA RESISTIVITE DE L'ALLIAGE  
BINAIRE CUIVRE-ARGENT*



## V. 1. 1 INTRODUCTION GENERALE

### V. 1. 1. 1 Généralités et historique

La théorie des pseudopotentiels continue à fournir un outil puissant pour l'étude des propriétés électroniques des métaux liquides simples. Les difficultés se posent lorsque cette étude englobe les métaux nobles, de transition et les terres rares. Les propriétés de transport sont décrites par la théorie des électrons libres et la formule de Ziman [V-1]. Cependant, le formalisme des modèles de potentiel développé à partir 1970 n'est pas convenable pour décrire les métaux nobles et les métaux de transition. Deux approches ont été proposées : la première inclut les effets des électrons d dans le pseudopotentiel à travers une hybridation de la bande d avec la bande de conduction des électrons libres [V-2,V-3]. La seconde proposée par Evans et al. [V-4] remplace, dans la formule de Ziman, le facteur de forme calculé à partir d'un pseudopotentiel par la matrice  $t$  exprimée en fonction des déphasages. A cause des difficultés expérimentales liées à leurs points de fusion élevés, peu d'études ont été faites sur les métaux nobles. Comme nous ne disposons pas des facteurs de structure expérimentaux de ces alliages, notre étude sera faite en utilisant les facteurs de structure calculés à partir du modèle de sphères dures.

### V. 1. 1. 2 Facteurs de structure

Nos calculs ont été effectués en utilisant les facteurs de structure partiels d'Ashcroft-Langreth [V-5]. Nous choisissons, comme paramètres, deux diamètres de sphères dures pour les deux espèces que nous gardons constants en fonction de la concentration mais pas en fonction de la température. Ces diamètres de sphères dures ont été obtenus à partir des données des métaux liquides purs. A chaque température, les diamètres de sphères dures sont déduits à partir des densités des métaux purs calculées par Crawley [V-6] et des compacités données par la loi empirique de Waseda [V-7] :

$$\eta_i(T) = A_i \exp(-B_i T)$$

Où les paramètres  $A_i$  et  $B_i$  ont été tirés du livre de Waseda [V-8]. Les diamètres de sphères dures sont :

$$\sigma_i(T) = \frac{6\eta_i(T)\Omega_{0i}(T)}{\pi}$$

Nous tenons compte de la modification du volume atomique moyen  $\Omega_0(T)$  dans l'alliage et du vecteur d'onde de Fermi :

$$k_F^3 = \frac{3\pi^2 Z(c_1, c_2)}{\Omega_0(T, c_1, c_2)}$$

Où  $Z(c_1, c_2)$  et  $\Omega_0(T, c_1, c_2)$  sont respectivement la valence moyenne et le volume atomique moyen de l'alliage obtenus par interpolation des valeurs correspondant aux métaux purs.

### V. 1. 1. 3 Facteurs de forme

Les difficultés se multiplient lorsque la théorie des pseudopotentiels est utilisée pour les métaux nobles et pour les métaux de transition à cause de l'hybridation des états d avec les états de la bande de conduction. L'extension aux alliages reste discutable. **Harrison** [V-2] a généralisé la théorie des pseudopotentiels en incluant les bandes d. **Moriarty** [V-9] utilisant le formalisme généralisé de Harrison, a calculé les facteurs de forme du cuivre et de l'argent pour les densités du solide. Deux ans après, **Moriarty** [V-3] a complété ses calculs précédents en utilisant le potentiel d'échange suggéré par Lindgreen. De plus, **Animalu** [V-10] a utilisé le concept du défaut quantique pour établir un modèle pour les métaux de transition. La résistivité du cuivre et de l'argent liquide a été calculée en utilisant le potentiel tabulé de **Moriarty** [V-3]. **Taut** et **Paasch** [V-11] ont discuté les cinq degrés d'approximation lorsque le pseudopotentiel est utilisé pour l'alliage qui est différent de celui correspondant aux métaux purs pour les raisons suivantes :

- i) le changement du volume atomique de l'alliage (normalisation du facteur de forme).
- ii) le changement de la fonction diélectrique.
- iii) le décalage des niveaux du coeur.
- iv) la modification des lacunes de charge ("depletion hole").
- v) le changement du vecteur d'onde de Fermi.

Avec le potentiel de **Moriarty**, nous avons seulement utilisé la première approximation. Nous

avons renormalisé le facteur de forme pour tenir compte du vrai volume atomique dans l'alliage liquide, à la température considérée, selon la procédure discutée par Ziman [V-12].

Le modèle de potentiel des métaux de transition (T.M.M.P) donné sous une forme analytique est utilisé avec la fonction diélectrique de Vashishta - Singwi [V-13]. Une solution alternative aux modèles de potentiel a été proposée par Evans et al. [V-4] pour les métaux purs et par Dreirach et al. [V-14] pour les alliages. Le facteur de forme déduit d'un modèle de potentiel est simplement remplacé par la matrice  $t$  dans la formule de Ziman. Elle peut être exprimée en fonction des déphasages calculés à partir d'un potentiel muffin-tin construit par la méthode de Dreirach et al. [V-14] ou par la méthode de Mukhopadhyaya [V-15]. Dans ce travail, nous utilisons les déphasages de Dreirach et al. [V-14] obtenus dans le cadre de l'approximation quasi-cristalline (Q.C.A) et ceux de Waseda [V-16] construits suivant la méthode de Mukhopadhyaya [V-15].

## **V. 1. 2. METHODE EXPERIMENTALE**

Les mesures de résistivité ont été effectuées par la méthode à quatre électrodes utilisant une cellule en quartz. Les détails expérimentaux sont donnés dans le troisième chapitre. Nous utilisons le cuivre et l'argent fournis par Johnson et Matthey avec une pureté nominale de 99,999 %. L'incertitude sur la composition est estimée à 0,3 %. La précision totale sur la résistivité est de l'ordre de 0,5 %.

## **V. 1. 3. RESISTIVITE DE L'ALLIAGE CUIVRE-ARGENT**

### **V. 1. 3. 1 Résultats expérimentaux**

La résistivité électrique de l'alliage cuivre-argent n'a jamais été mesurée sauf par Roll et Motz [V-17] utilisant une méthode sans électrodes. Nos résistivités mesurées en fonction de la température sont représentées sur les figures 1 et 2. La variation de la résistivité en fonction de la température est presque linéaire pour toutes les concentrations. Cependant, la pente diminue en augmentant la concentration en cuivre. La dépendance en température de la résistivité électrique de l'alliage  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{(1-x)}$ , représentée sur les figures 1 et 2, est décrite par des polynômes de degré 2 (le coefficient de corrélation est égal à 1). Les coefficients de ce polynôme sont donnés dans le tableau.

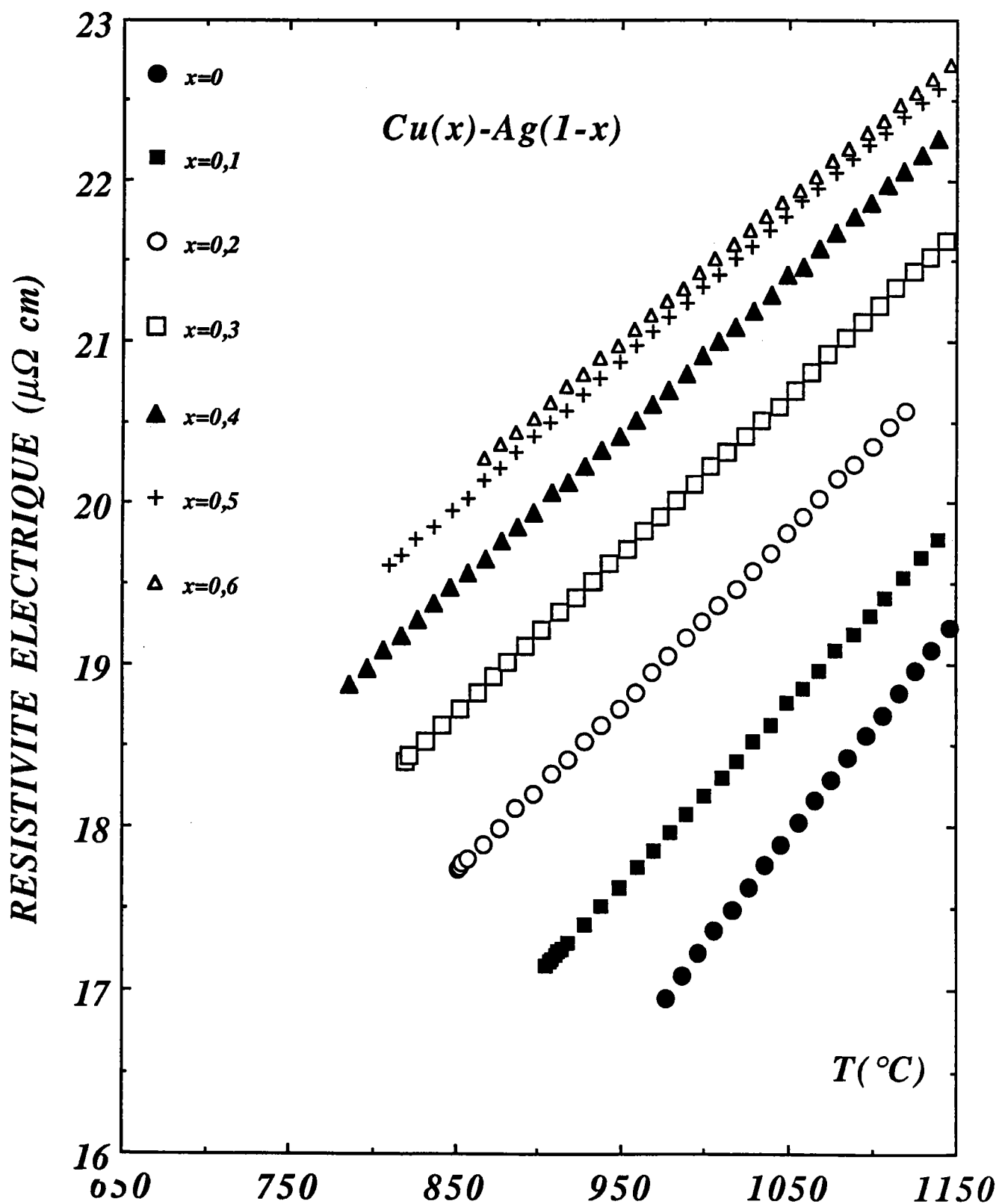


Figure 1 : Résistivité électrique de l'alliage Cu-Ag en fonction de la température.

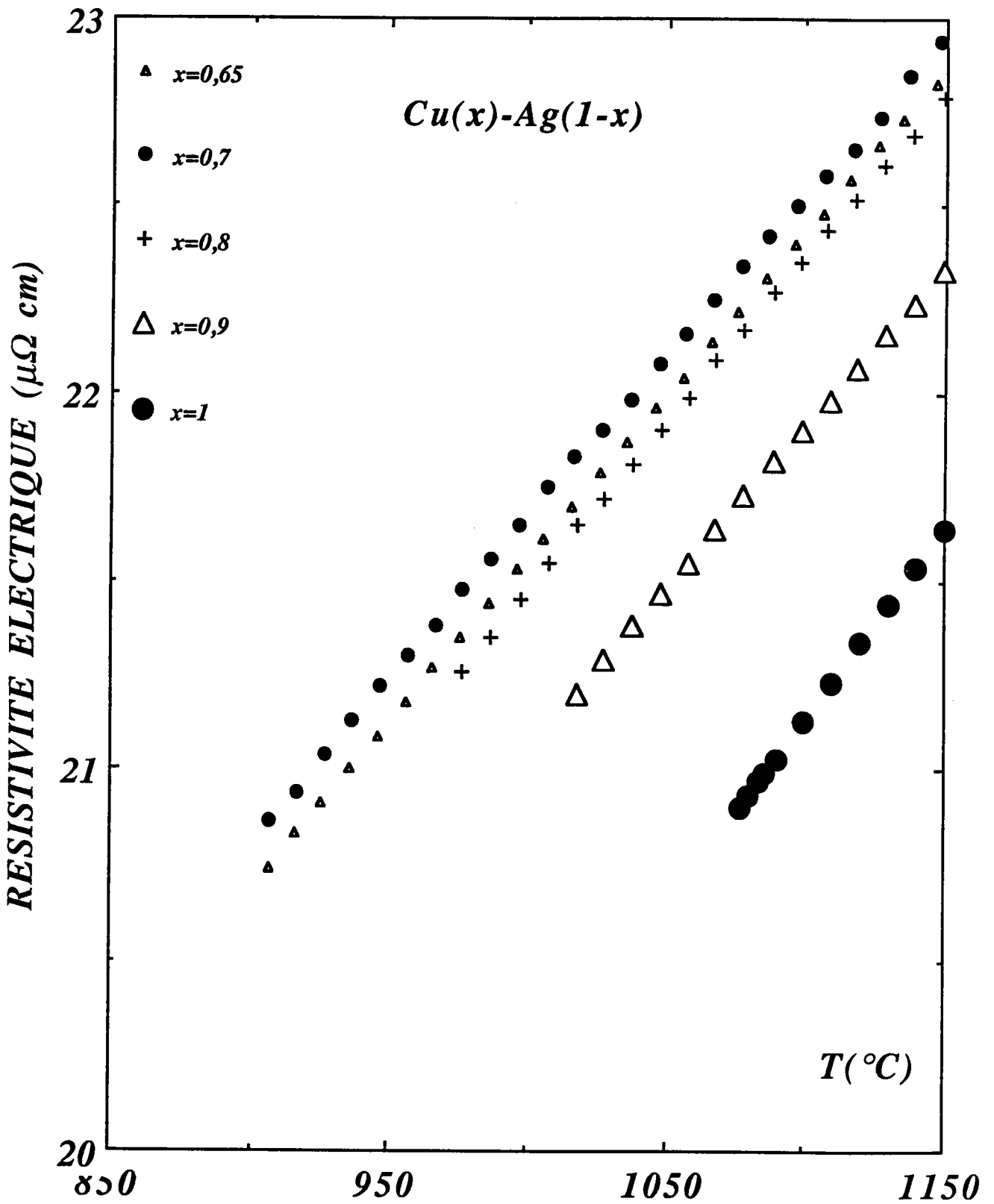


Figure 2 : Résistivité électrique de l'alliage Cu-Ag en fonction de la température.

$x_{Cu}$	$a_0$ ( $\mu\Omega cm$ )	$a_1 \times 10^3$ ( $\mu\Omega cm/^\circ C$ )	$a_2 \times 10^6$ ( $\mu\Omega cm/^\circ C^2$ )
0,00	3,44	14,27	-0,44
0,10	8,63	8,00	+1,56
0,20	10,53	6,86	+1,89
0,30	11,14	8,08	+0,95
0,40	11,73	8,81	+0,38
0,50	11,52	10,64	-0,82
0,60	11,67	10,75	-0,97
0,65	12,52	9,36	-0,31
0,70	11,88	10,96	-1,16
0,80	10,33	13,14	-1,99
0,90	10,66	11,95	-1,56
1,00	10,72	8,78	+0,63

**Tableau** : Coefficients des polynômes décrivant la dépendance en température de la résistivité électrique des alliages binaires liquides  $Cu_x-Ag_{(1-x)}$  ( $\rho = a_0 + a_1 T_c + a_2 T_c^2$ ).

Les valeurs de la résistivité électrique que nous avons mesurées sont comparées à celles de **Roll et Motz** [V-17] et sont reportées sur la figure 3. Notre résistivité expérimentale (fig. 3) et son coefficient de température (TCR) (fig. 4) sont plus continues que celles de **Roll et Motz** qui présentent beaucoup de pics prononcés entre 50 et 80 % (fig. 3) de cuivre. Notre TCR (fig. 4) diminue lorsque la concentration en cuivre augmente jusqu'à 80 % de cuivre où celui-ci présente un minimum. Le T.C.R mesuré par **Roll et Motz** présente beaucoup de fluctuations autour de notre courbe expérimentale. Une différence importante est apparue pour l'argent pur ou le TCR de **Roll Motz** représente seulement les 2/3 de notre valeur.

Il est bien connu, pour d'autres systèmes binaires, que la méthode sans électrodes de **Roll et Motz** présente beaucoup d'anomalies dans la résistivité et dans son coefficient de température. Beaucoup d'auteurs ont prouvé (**Davies et Leach** [V-18], **Mera et al.** [V-19], **Adams et Leach** [V-20], **Gasser** [V-21]) pour différents alliages liquides que ces anomalies n'apparaissent pas si on utilise une technique avec électrodes.

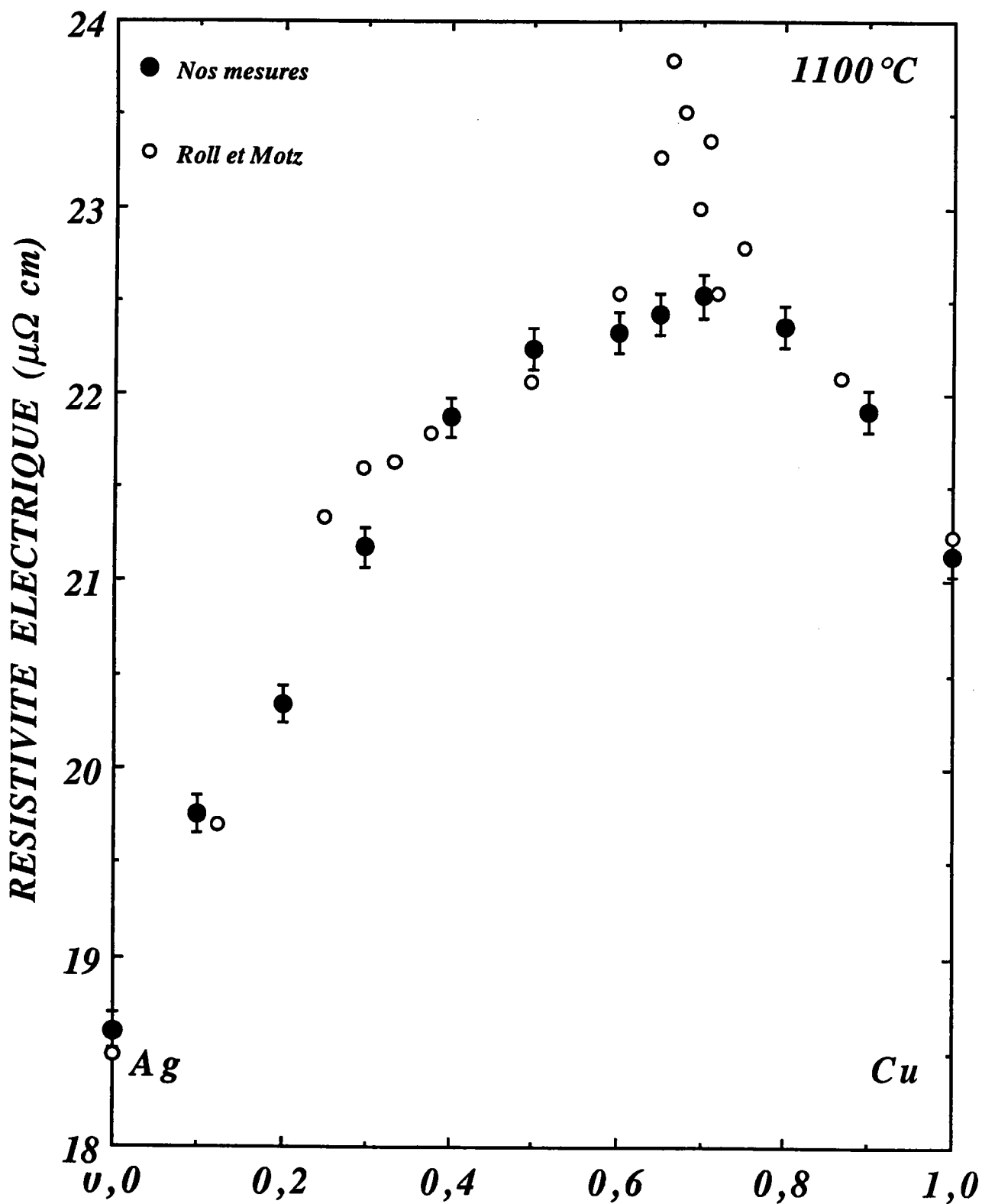


Figure 3 : Isotherme de la résistivité électrique de l'alliage Cu-Ag en fonction de la concentration en cuivre.

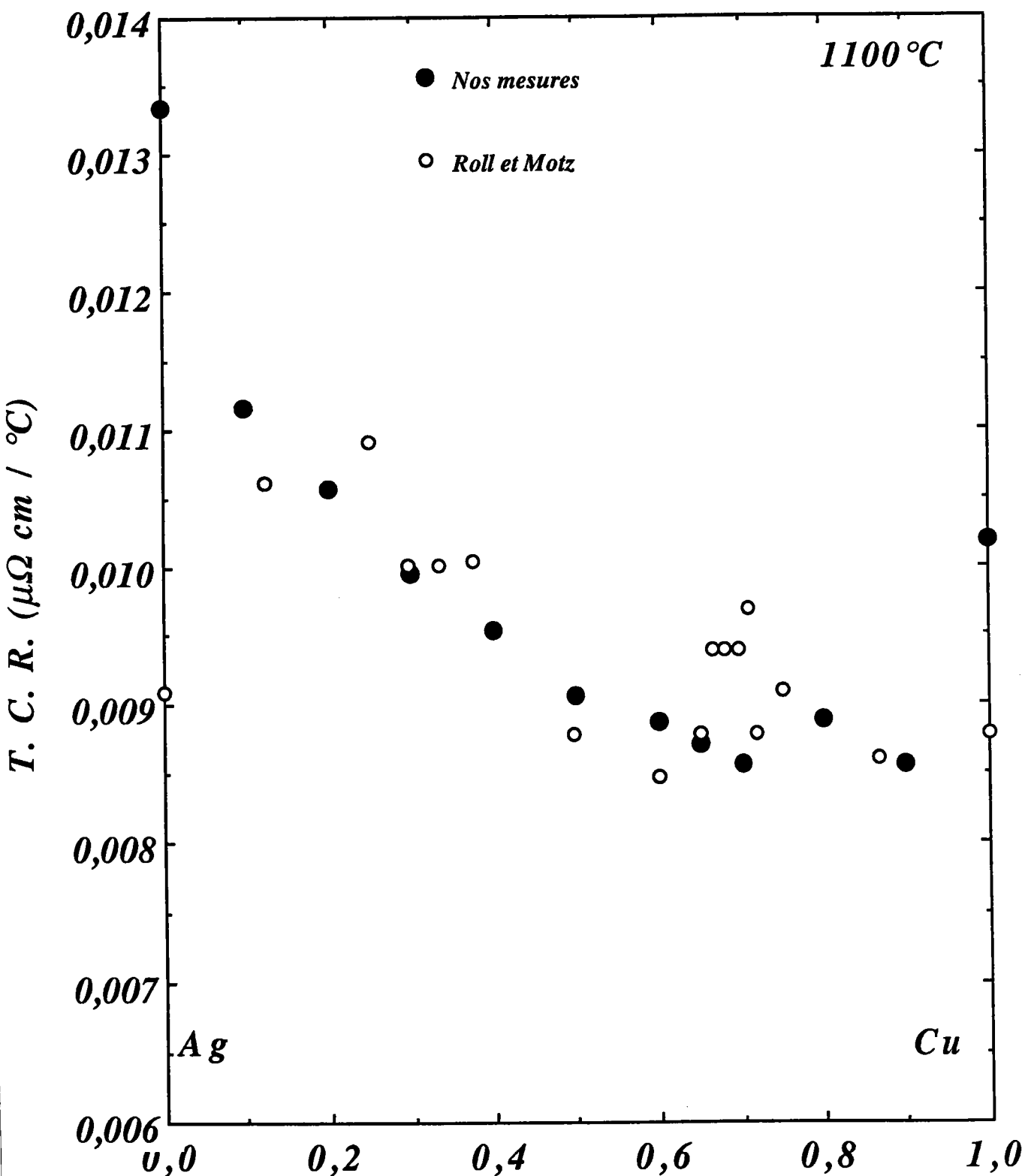


Figure 4 : Coefficient de température de la résistivité électrique de l'alliage Cu-Ag en fonction de la concentration en cuivre.



### V. 1. 3. 2 Comparaison avec la théorie

Nos calculs ont été effectués en utilisant la formule de **Faber-Ziman** [V-22]. Les valeurs obtenues en utilisant les déphasages de Dreirach et Waseda, les pseudopotentiels d'**Animalu** (TMMP: transition-metal model potential) et de Moriarty sont portées sur la figure 5. La comparaison faite avec nos mesures à 1100°C, nous a conduit à souligner les points suivants :

- Le maximum de la résistivité en fonction de la concentration apparaît à 78 % de cuivre, lorsqu'on utilise les déphasages de Waseda. Elle est légèrement différente de la valeur trouvée expérimentalement. Avec les déphasages de Dreirach, le maximum apparaît à 70 % at % du cuivre, cette valeur coïncide parfaitement avec la nôtre.
- Les pics observés dans les mesures de Roll et Motz n'ont pas été reproduits par les calculs théoriques qui sont faits tous les 4 % at. de cuivre. Cependant, les valeurs calculées surestiment toujours la résistivité.
- L'utilisation des déphasages explique bien la dépendance en concentration de la résistivité.
- Pour l'argent pur, le TMMP surestime la résistivité de 140 %, cette différence est réduite du côté du diagramme de phase riche en cuivre. Pour le cuivre pur, la valeur expérimentale est à peu près 7% plus grande que celle calculée.
- Les valeurs calculées en utilisant le potentiel tabulé de Moriarty ne sont en accord satisfaisant que pour les corps purs. La différence est très grande pour l'alliage (plus de quatre fois plus grandes que les valeurs expérimentales !). Comme on peut l'observer sur la figure 5, les meilleurs résultats sont obtenus avec les déphasages de Dreirach.

Concernant le TCR (fig 6), on peut remarquer les points suivants :

- La forme du TCR mesuré et de celui calculé avec le potentiel (TMMP) est similaire. Nous observons pratiquement une différence constante de  $3 \text{ n}\Omega \cdot \text{cm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ . Le TMMP semble bien expliquer la variation du TCR en fonction du pourcentage en cuivre, cependant il faut rappeler qu'un tel pseudopotentiel n'est pas adéquat pour décrire la résistivité des alliages riches en argent.
- le TCR calculé avec les déphasages de Dreirach et ceux de Waseda est toujours plus petit que celui mesuré. Le TCR calculé de l'argent représente la moitié de celui mesuré. Quant à celui du cuivre, on trouve un bon accord entre les deux valeurs.
- Avec le potentiel de Moriarty, le coefficient de température de la résistivité est négatif pour l'argent pur et passe par un minimum à 36 % at. du cuivre. Comme on peut l'observer sur la figure 6, la courbe expérimentale ne montre pas ce comportement.

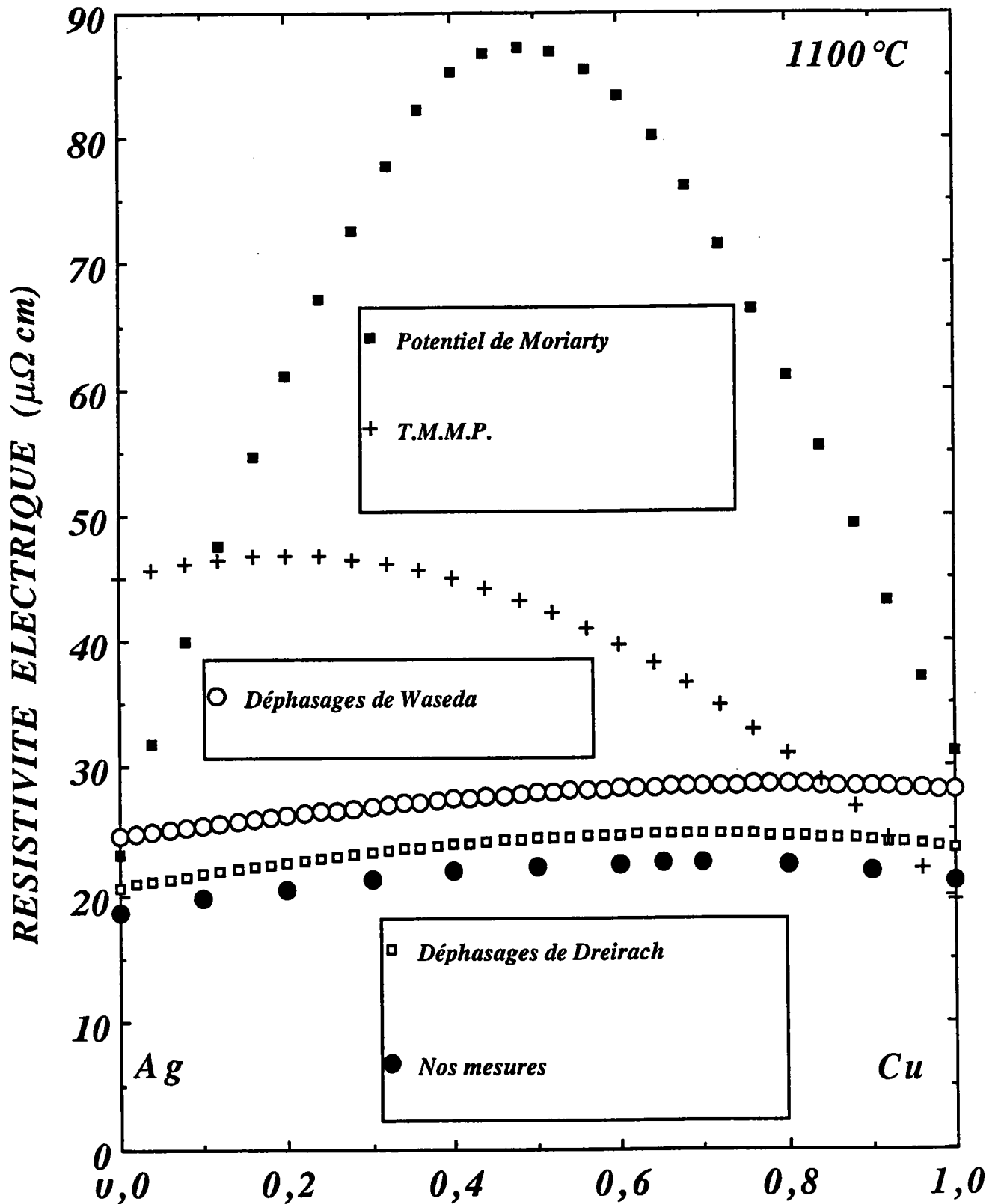


Figure 5 : Isotherme de la résistivité électrique de l'alliage Cu-Ag en fonction de la concentration en cuivre à 1100°C comparée à celle calculée par différents facteurs de forme.

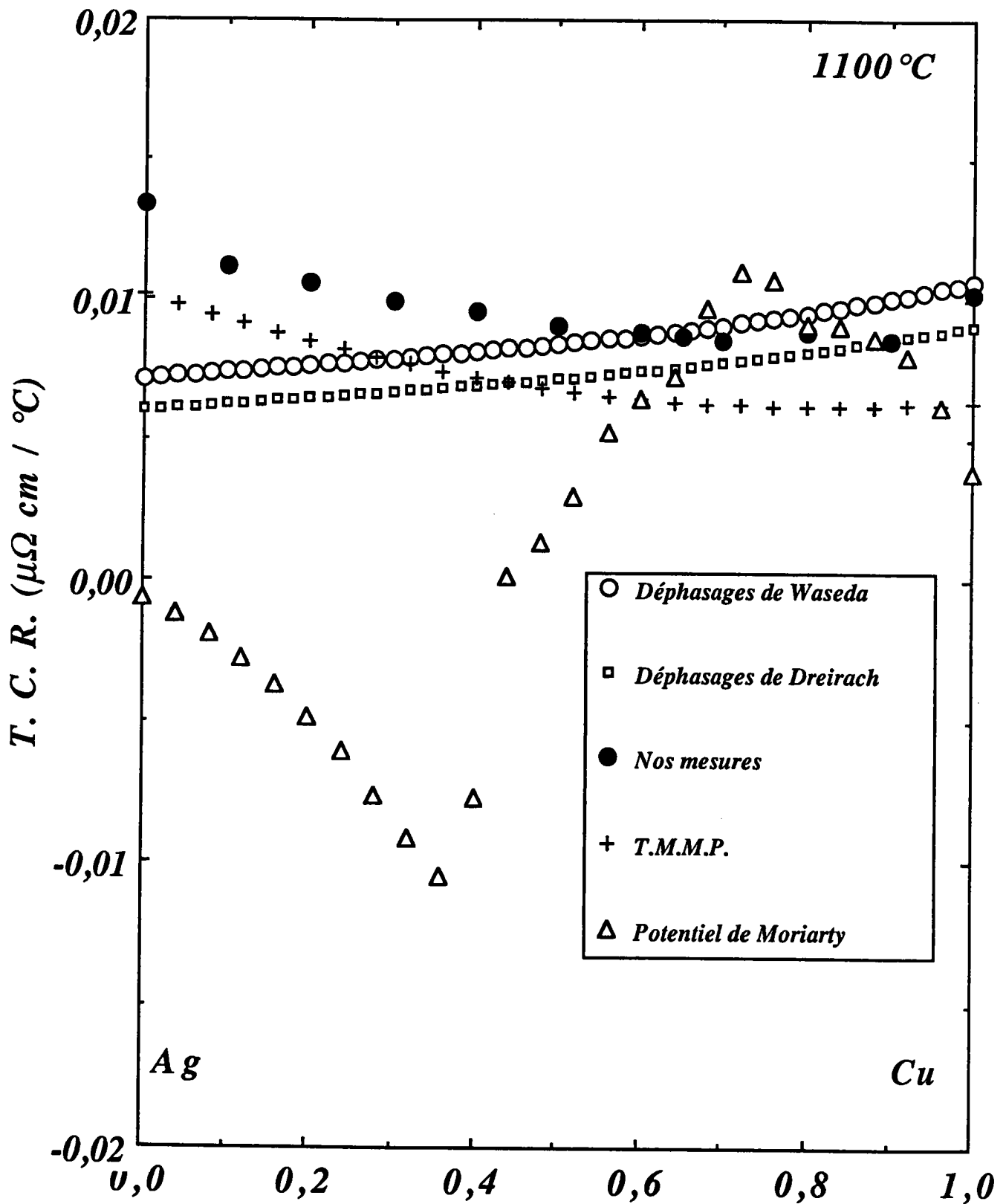


Figure 6 : Coefficient de température de la résistivité électrique de l'alliage Cu-Ag en fonction de la concentration en cuivre à 1100°C comparé à celui calculé par différents facteurs de forme.

Les déphasages de Waseda et de Dreirach donnent les meilleurs résultats pour la résistivité et pour son coefficient de température. Afin de comprendre ce phénomène, nous avons tracé sur une échelle dilatée les courbes des intégrands obtenus avec les déphasages de Dreirach en fonction du vecteur d'onde  $q$  (fig. 7). Pour chaque concentration, l'intégrand a été représenté près de  $2k_F$ . Dans l'alliage, le vecteur d'onde de Fermi ne varie pas beaucoup avec la concentration tant que la valence ne change pas. La variation de  $2k_F$  ne change pas significativement la résistivité (fig. 5). La limite d'intégration  $2k_F$  reste bien à gauche du premier pic des facteurs de structure partiels et la valeur de l'intégrand  $I(2k_F)$  à  $2k_F$  est pratiquement la même pour toutes les concentrations (fig. 7). Les pentes des intégrands ne changent pas et par conséquent, il est facile de comprendre pourquoi la résistivité ne change pas avec la composition. On peut conclure qu'avec les déphasages de Dreirach, la contribution principale à la résistivité provient de la "rétrodiffusion (backscattering)" pour toutes les compositions. Nous avons porté sur la figure 8 les courbes des intégrands obtenus avec le potentiel de Moriarty en fonction du vecteur  $q$  entre 0 et  $2k_F$ . Nous pouvons remarquer que le noeud de l'intégrand du cuivre se situe vers des valeurs plus grandes que celles de l'argent pur et par conséquent, la contribution à la résistivité du terme comprenant  $(V_1 - V_2)^2$  serait très importante au milieu du diagramme de phase. Ce fait peut expliquer la valeur élevée de la résistivité obtenue pour cet alliage. Nous traçons sur la figure 9, les intégrands obtenus à 50 % at. de cuivre avec les déphasages et les différents pseudopotentiels. Pour les déphasages de Dreirach et le T.M.M.P, la contribution à la résistivité provient de la région de rétro-diffusion (backscattering) (près de  $2k_F$ ). Le potentiel de Moriarty donne une contribution importante entre  $k_F$  et  $2k_F$ . Nous devons maintenant discuter l'extension aux alliages des facteurs de forme déterminés pour les métaux purs. Dans nos calculs, nous poursuivons la prescription de Ziman [V-12]. Nous renormalisons le facteur de forme sur le volume atomique de l'alliage mais nous gardons le noeud du facteur de forme indépendant de la concentration. En d'autres termes, le potentiel nu de l'ion est indépendant du volume. Selon la conception de Greenfield [V-23], le "champ de l'ion varie en sympathie" avec le volume. Ceci est automatiquement admis dans les calculs utilisant les déphasages et les pseudopotentiels dépendent de l'énergie (le noeud dépend de l'énergie). Un calcul plus précis exige que l'on en tienne compte. Peu de calculs ont été faits. Quelques uns avec le potentiel de Shaw par Hallers et al. [V-24] et par notre laboratoire [V-25] mais le potentiel de Shaw ne peut être utilisé pour les métaux nobles. D'autres calculs tiennent compte de la dépendance en énergie des déphasages [V-14] mais le potentiel de Muffin-tin d'un corps dans l'alliage diffère de celui du corps pur et doit être en toute rigueur recalculé.

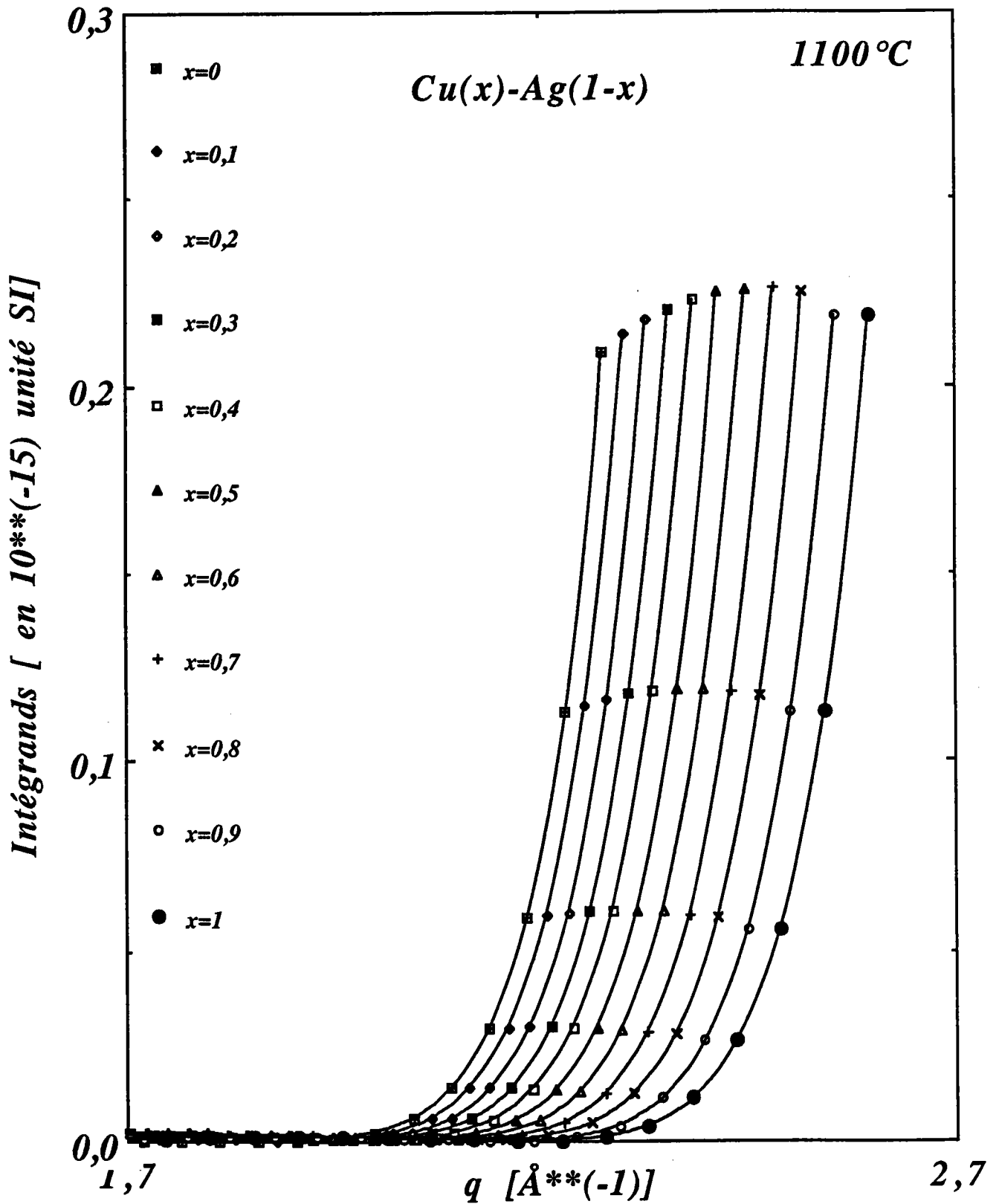


Figure 7 : Intégrands de la résistivité électrique de l'alliage Cu-Ag calculés avec les déphasages de Dreirach.

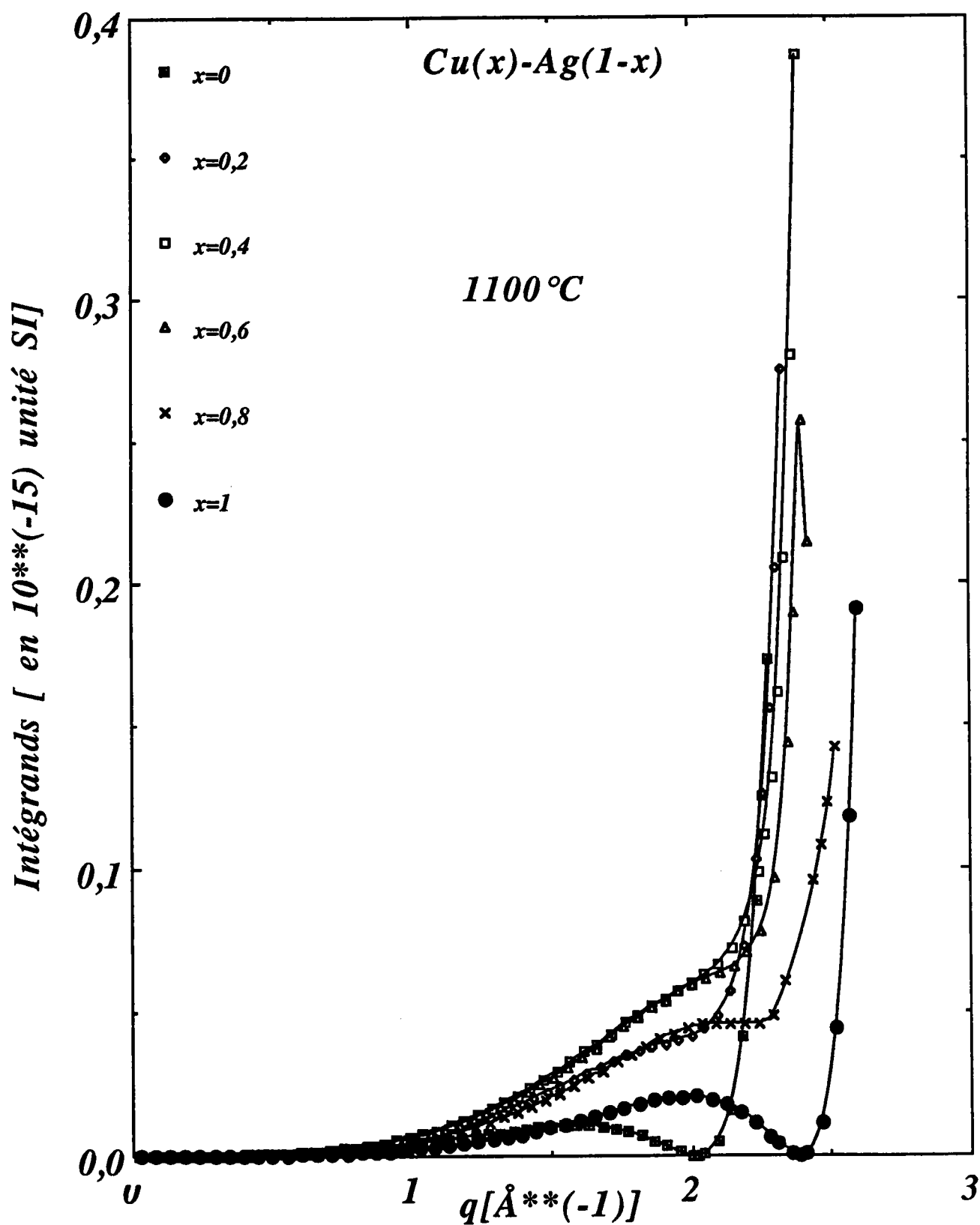


Figure 8 : Intégrands de la résistivité électrique de l'alliage Cu-Ag calculés avec le potentiel de Moriarty.

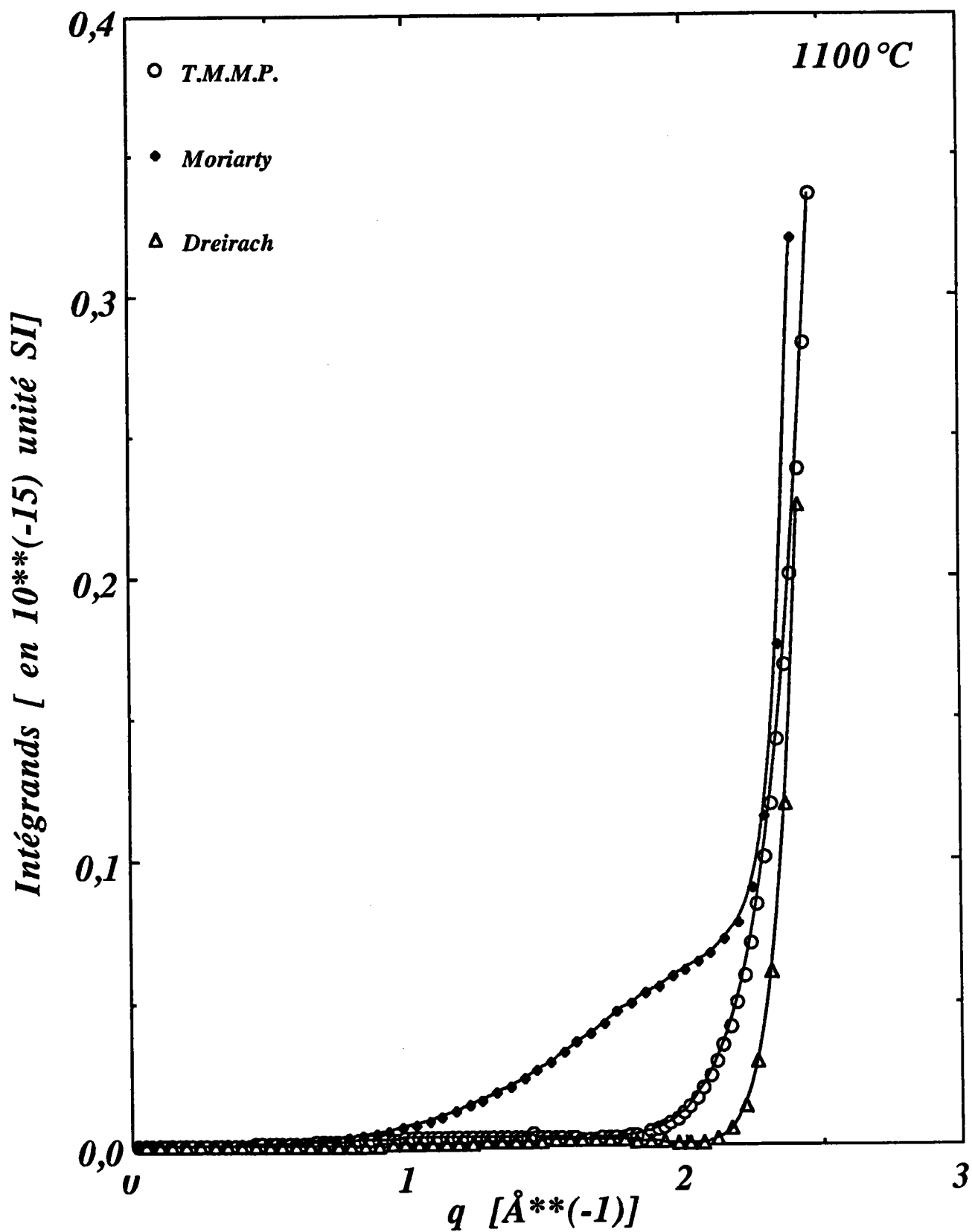


Figure 9 : Intégrands de la résistivité électrique de l'alliage  $\text{Cu}_{0,5}\text{-Ag}_{0,5}$  calculés avec différents facteurs de forme.

Nous devons rappeler l'explication du coefficient de température négatif par **Ziman**. La résistivité est l'intégrale entre 0 et  $2k_F$  du produit de trois termes à savoir : le facteur de structure , le facteur de forme et  $q^3$ . **Ziman** explique la diminution de la résistivité des métaux divalent tels que le Zinc par la diminution avec la température du pic principal du facteur de structure légèrement pondéré par  $q^3$  lorsque  $2k_F$  est situé près du maximum du premier pic. Cette explication est aussi valable pour les alliages lorsque  $2k_F$  est situé juste à droite du premier pic (valence moyenne  $\approx 1,8$ ). Cette explication ne peut être utilisée pour les alliages monovalents tels que cuivre-argent. Par conséquent, dans le but de comprendre pourquoi nous obtenons un coefficient de température négatif avec le potentiel de **Moriarty** entre 0 % et 50 % de cuivre, nous avons calculé les intégrands à deux températures (1100 °C et 1350 °C). Lorsque la température augmente, la limite d'intégration  $2k_F$  diminue. Nous montrons que ce phénomène provient de la diminution de la limite d'intégration  $2k_F$  avec la température qui, avec le potentiel de **Moriarty** joue un rôle prépondérant ( cet argument est aussi valable pour l'argent pur).

### **Conclusion**

Nous avons pu montrer que les "anomalies de **Roll** et **Motz**" n'apparaissent pas avec la méthode avec électrodes, et nous avons précisé les valeurs expérimentales de cet alliage. Dans nos calculs, nous avons interprété de façon satisfaisante nos valeurs expérimentales au moyen du formalisme des déphasages. Nous avons pu montrer que, si l'on conserve la position des noeuds du facteur de forme des métaux dans l'alliage, la description en pseudopotentiel ne permettait pas de décrire l'alliage de manière satisfaisante. Enfin, il apparaît (probablement par un heureux hasard) que la description du TCR par le potentiel **TMMP** semble excellente.



## ***PARTIE 2***

***ETUDE DE LA RESISTIVITE DE L'ALLIAGE  
BINAIRE OR-ARGENT***

## V. 2. 1 INTRODUCTION

La structure électronique des métaux nobles est fortement influencée par la résonance  $d$  située à quelques électrons- volts du niveau de Fermi. La position de cette résonance est très sensible au potentiel et de ce fait la modification de la composition par addition d'atomes devrait perturber sensiblement les propriétés électroniques de ces alliages. Il a été prouvé expérimentalement que cela n'était pas le cas { Williams et al. [V-26], Norris [V-27]}, ce qui implique que les états  $d$  sont très localisés spatialement et ne devraient pas se modifier avec lors de la fusion. Williams et al. [V-26] ont fait des expériences de photoémission sur l'alliage cuivre-argent et ont montré que les courbes de distribution énergétiques de photoélectrons émis de ces alliages (à l'exception de  $\text{Ag}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$ ) montrent deux pics distincts parmi lesquels un se trouve aux grandes énergies ( $\approx -3\text{eV}$ ) et est associé aux électrons  $3d$  du cuivre et un autre aux petites énergies et est associé aux électrons  $4d$  de l'argent. L'observation des pics  $3d$  pour le cuivre et  $4d$  pour l'argent peut être caractérisée par deux phénomènes : le déplacement et le rétrécissement de la bande. La bande de cuivre centrée sur  $-3,3\text{eV}$  a pour largeur à mi-hauteur (L-M-H)  $3,0\text{ eV}$  se déplace à  $-2,8\text{ eV}$  avec une (L-M-H) de  $1,3\text{ eV}$  dans  $\text{Cu}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}$ . La bande d'argent à  $-4,79\text{ eV}$  avec pour (L-M-H)  $2\text{ eV}$  se déplace à  $-5,46\text{ eV}$  dans  $\text{Cu}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}$ . Quand une impureté est additionnée, la bande  $d$  de l'argent se déplace vers des énergies plus basses que celles du métal pur. Williams et al. [V-26] expliquent ce phénomène par un transfert des électrons  $s$  du cuivre sur les sites de l'argent. D'après cette analyse, nous pouvons noter que la bande  $d$  :

i) est étroite, remplie et étendue au niveau de Fermi.

ii) n'est pas sérieusement affectée par la fusion.

Afin d'expliquer la totalité des propriétés électroniques et structurales des métaux nobles, les pseudopotentiels utilisés doivent être non locaux et dépendants de l'énergie. Pour les propriétés simples de transport électroniques telles que la résistivité électrique, le potentiel local et indépendant de l'énergie proposé par Idrees et al. [V-28] et utilisé récemment par Alam et al. [V-29] semble donner des résultats en accord raisonnable avec nos expériences. C'est dans cet esprit que nous avons choisi d'utiliser ce potentiel dont les résultats semblent confirmer le fait que la résistivité des alliages à base de métaux nobles est une fonction variant très peu avec la concentration à température constante. Nous ne représenterons plus les valeurs obtenues avec le potentiel d'Animalu (TMMP) qui surestime la résistivité de l'argent de 140% ni celles obtenues avec le potentiel de Moriarty qui avait surestimé la résistivité de l'alliage  $\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}$  d'environ 300 %.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons nos mesures de résistivité et nous les comparerons à celles obtenues par Roll et Motz [V-17]. Dans la seconde partie, nous mènerons une discussion en comparant les valeurs expérimentales à celles calculées par deux types de déphasages et par le modèle de pseudopotentiel proposé par Idrees et al. [V-28] utilisé récemment par Alam et al. [V-29].

## V. 2. 2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

La résistivité de l'alliage  $Au_xAg_{(1-x)}$  a été mesurée pour  $x$  variant de 0 à 1 par pas de 0,1 entre le liquidus et environ 1150°C. Nos mesures en fonction de la température sont reportées sur les figures 1 et 2. Les mesures faites en montée de température coïncident avec celles en descente pour toutes les concentrations. La variation de la résistivité en fonction de la température est presque linéaire. La pente de la résistivité possède un minimum à 10% d'or puis elle reste constante jusqu'à 100 % d'or où elle chute brutalement.

$x_{Au}$	$a_0$ ( $\mu\Omega cm$ )	$a_1 \times 10^3$ ( $\mu\Omega cm/^\circ C$ )
0,00	3,93	13,34
0,10	10,03	12,16
0,20	13,20	13,23
0,30	16,20	13,69
0,40	17,14	15,58
0,50	19,02	15,61
0,60	20,04	14,99
0,70	19,79	15,12
0,75	19,49	15,09
0,80	19,04	15,07
0,90	19,40	15,15
1,00	16,91	13,72

**Tableau** : Coefficients des polynômes décrivant la dépendance en température de la résistivité électrique des alliages binaires liquides  $Au_x-Ag_{(1-x)}$  ( $\rho = a_0 + a_1 T_c$ ).

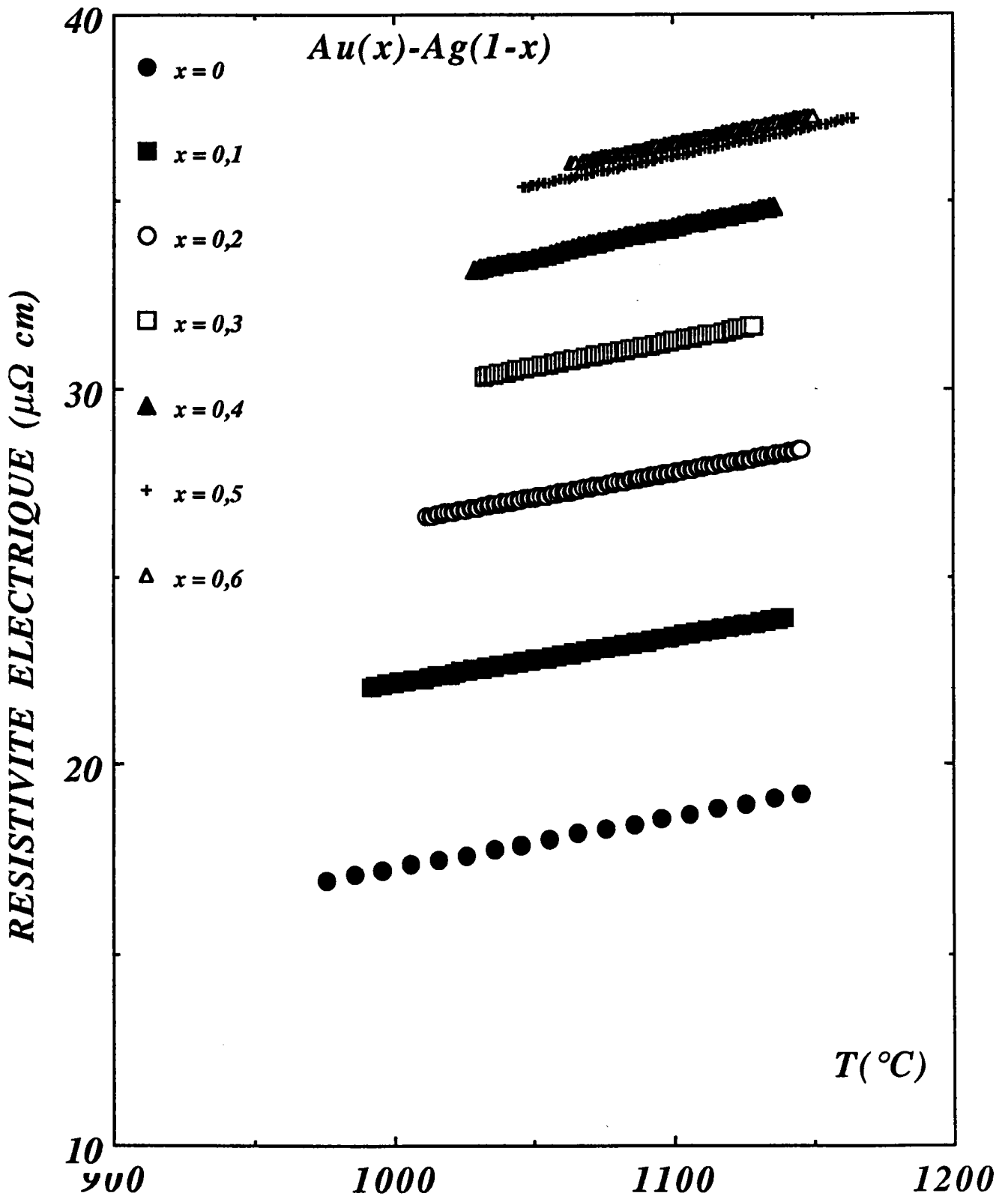


Figure 1 : Résistivité électrique de l'alliage Au-Ag en fonction de la température.

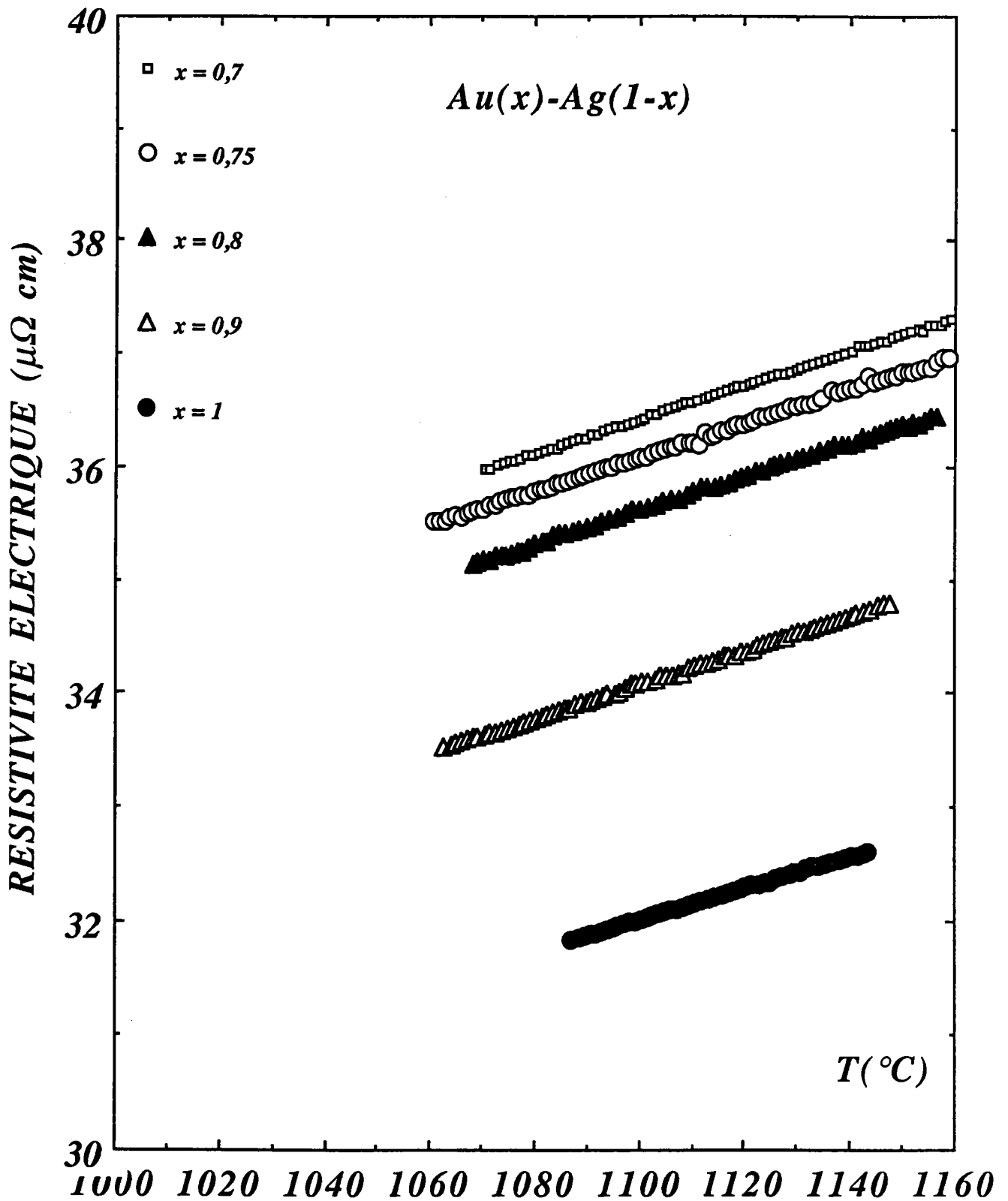


Figure 2 : Résistivité électrique de l'alliage Au-Ag en fonction de la température.

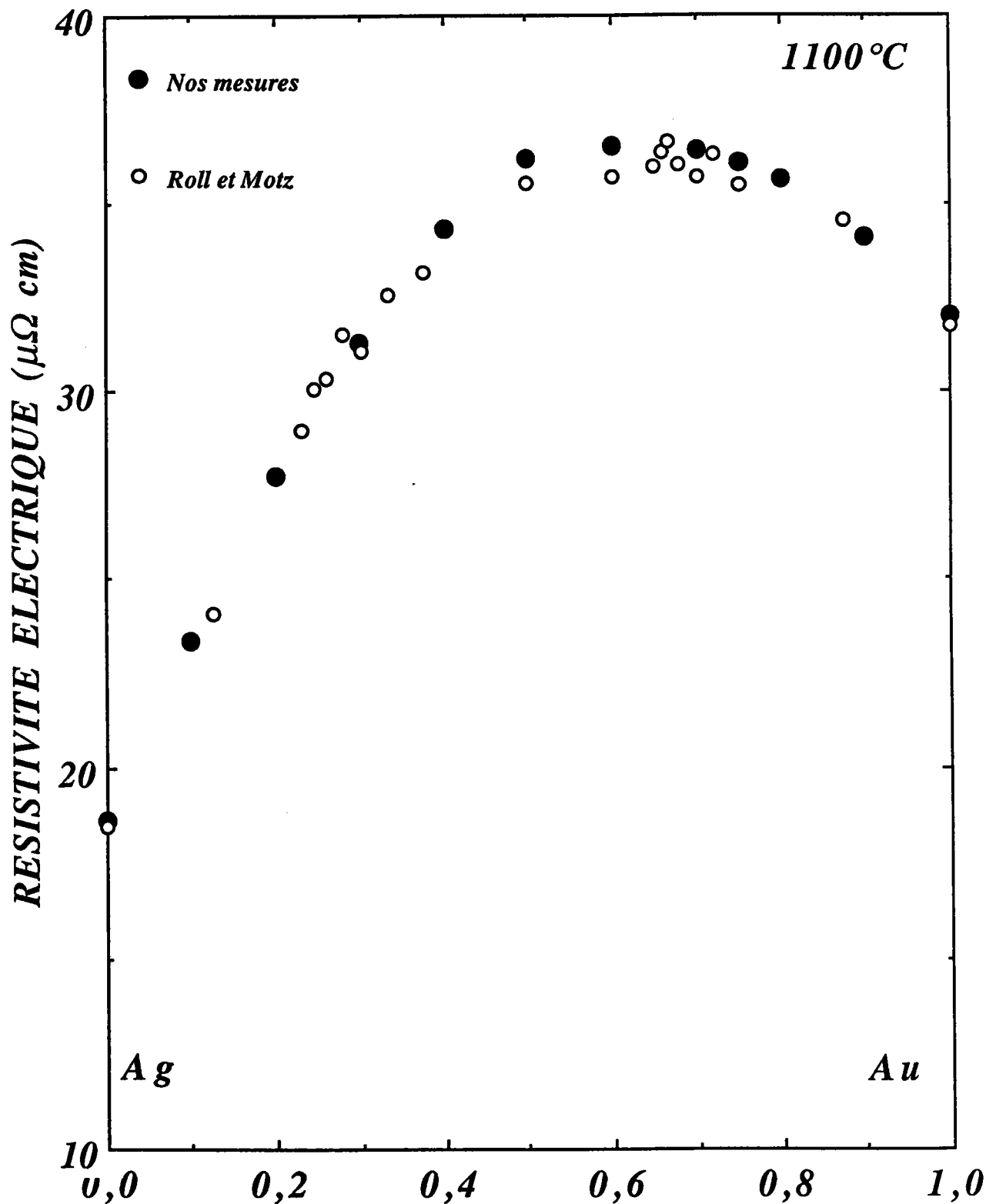


Figure 3 : Isotherme de la résistivité électrique de l'alliage Au-Ag en fonction de la concentration en or à 1100°C.

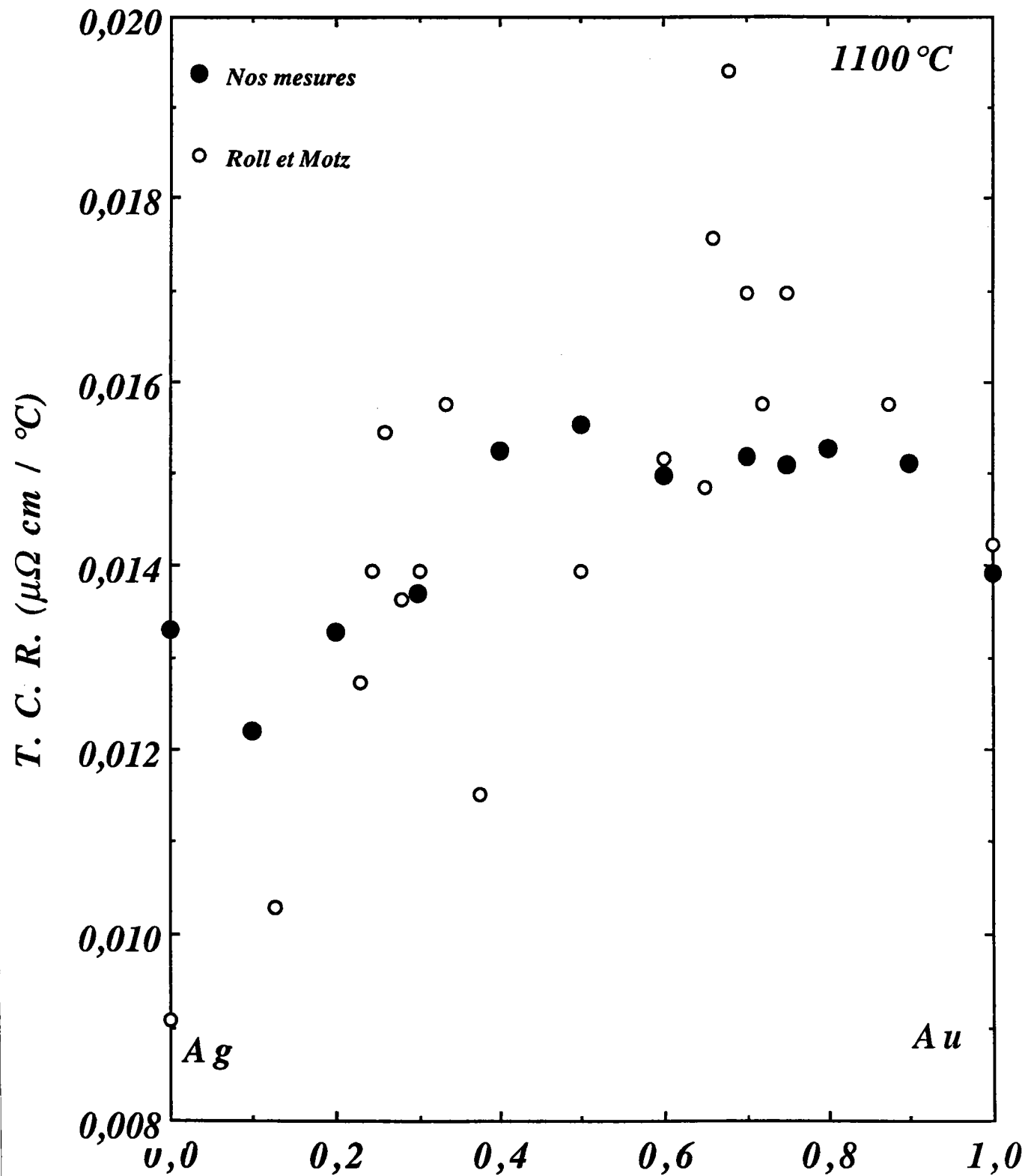


Figure 4 : Coefficient de température de la résistivité électrique de l'alliage Au-Ag en fonction de la concentration en or à 1100°C.

La dépendance en température de la résistivité de l'alliage  $Au_xAg_{(1-x)}$ , représentée sur les figures 1 et 2 est décrite par des des polynômes de degré 2. Les coefficients de ces polynômes sont donnés dans le tableau. Les valeurs de la résistivité électrique comparées à celles mesurées par Roll et Motz [V-17] sont portées sur la figure 3. La valeur de la résistivité de l'argent pur est très comparable à celle mesurée antérieurement par B. Kefif et J. G. Gasser [V-30]. Nos mesures du coefficient de température de la résistivité (TCR) (figure 4) sont plus continues que celles mesurées par Roll et Motz qui présentent deux pics assez prononcés entre 65 et 75 % at. d'or. Le TCR mesuré par Roll et Motz présente beaucoup de fluctuations autour de nos valeurs expérimentales. Comme c'est le cas pour l'alliage cuivre-argent, une différence importante est apparue pour l'argent pur. Pour l'or pur, un assez bon accord entre les valeurs mesurées par les deux méthodes est obtenu.

### V. 2. 3 COMPARAISON AVEC LA THEORIE

Récemment, Alam et Tomak ont utilisé le pseudopotentiel local et indépendant de l'énergie proposé par Idrees et al. [V-28]. Ce potentiel a la forme suivante :

$$w(r) = \begin{cases} \frac{Ze^2(R_m^2 - R_w r)}{R_w(R_w - R_m)} & 0 < r < R_m \\ -\frac{2Ze^2}{R_w} & R_m < r < R_w \\ -\frac{Ze^2}{r} & R_w < r \end{cases}$$

Il est répulsif dans la région  $(0, R_m)$  ( $R_m$  étant le rayon de coeur), attractif et constant entre le rayon  $R_m$  et le rayon de Wigner-Seitz  $R_w = (3\Omega/4\pi)^{1/3}$  et purement coulombien ailleurs. L'hybridation s-d a été introduite phénoménologiquement. Les valeurs calculées par ce potentiel ainsi que celles calculées par les déphasages de Waseda et celles de Dreirach sont portées sur la figure 5. La comparaison avec nos mesures à 1100°C (figures 5 et 6) nous a conduit à souligner les points suivants :

-Le maximum de la résistivité expérimentale en fonction de la concentration apparaît à 60 % at. d'or.



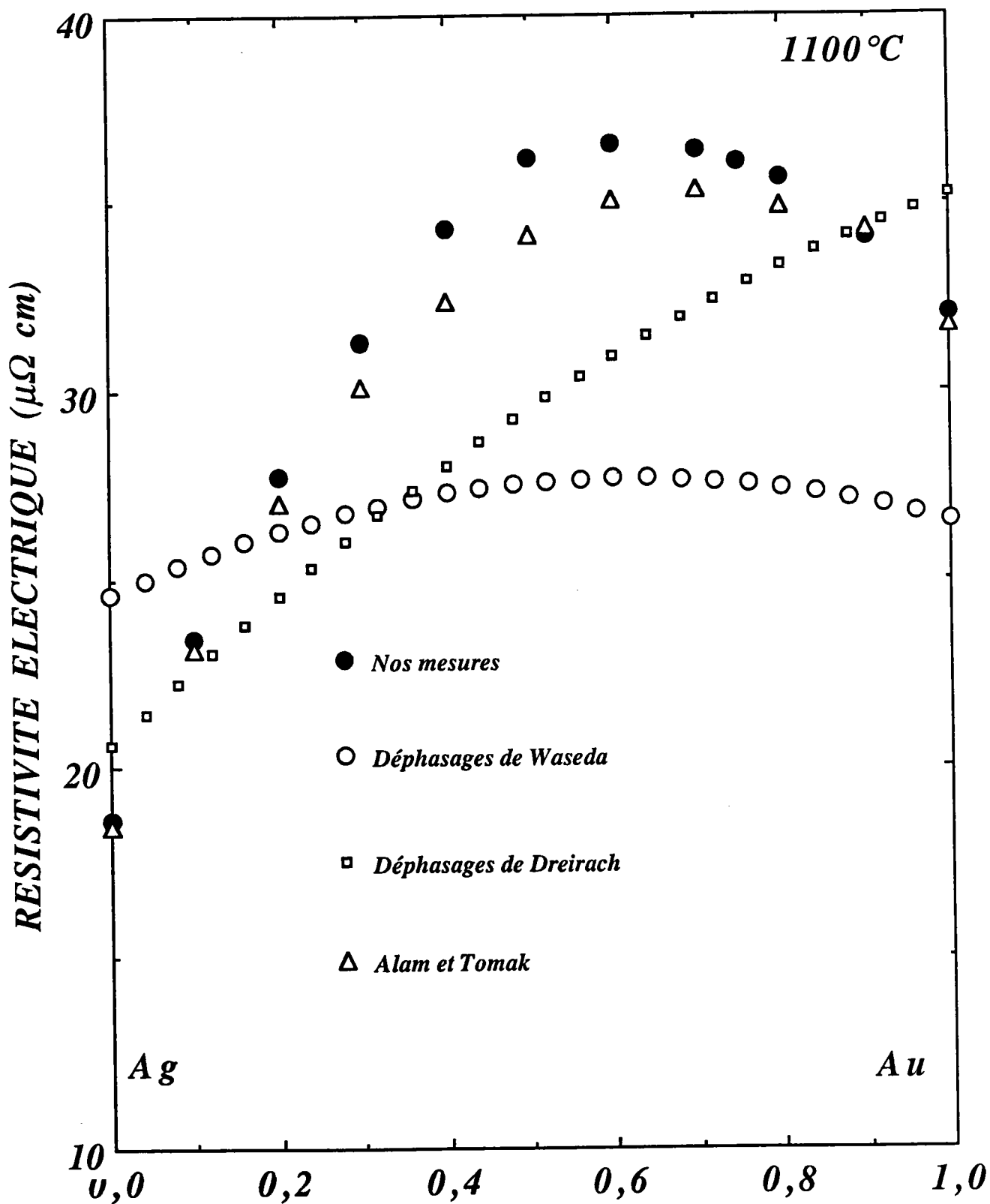


Figure 5 : Isotherme de la résistivité électrique de l'alliage Au-Ag en fonction de la concentration en or à 1100°C comparée à celle calculée par différents facteurs de forme.

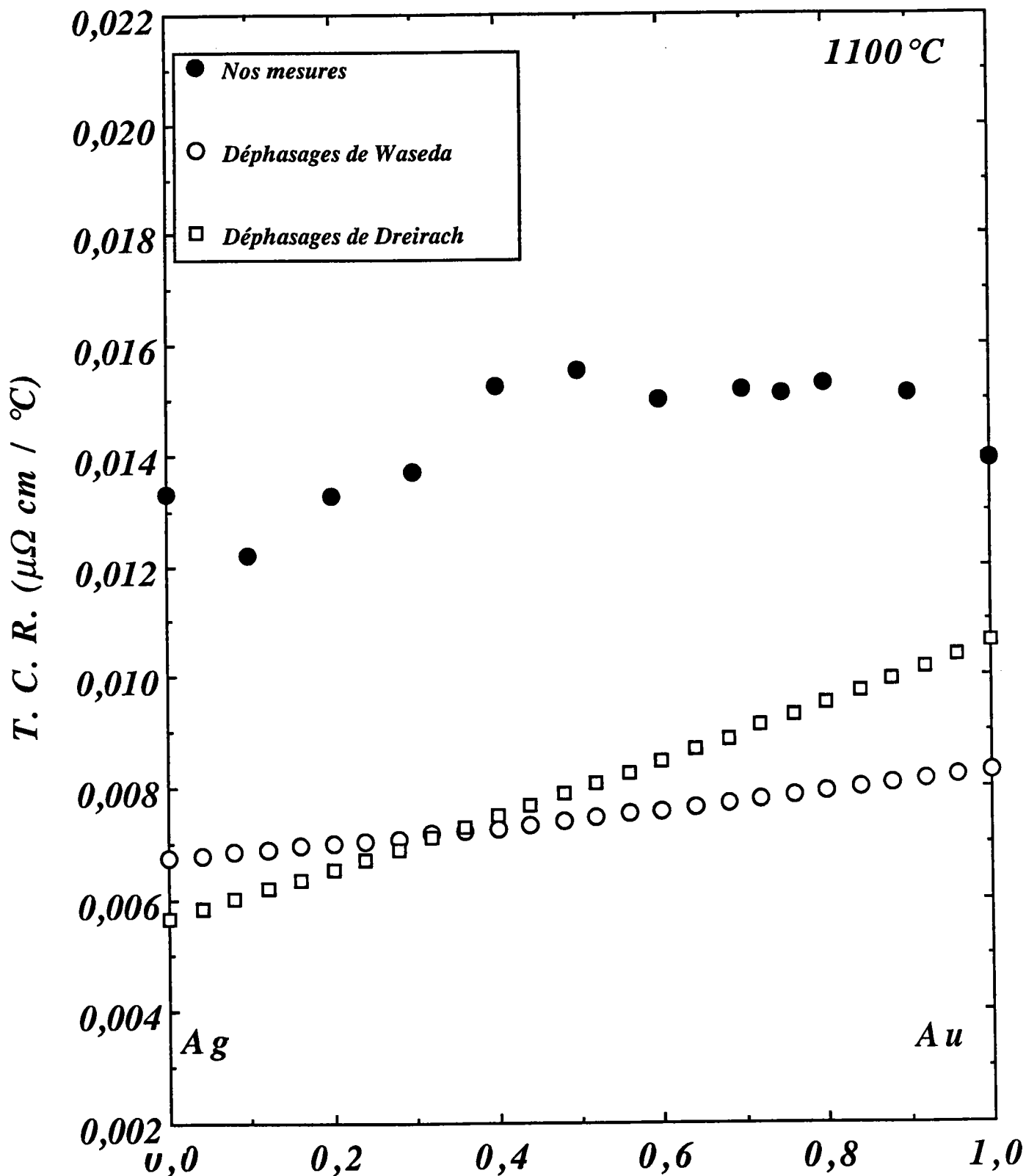


Figure 6 : Coefficient de température de la résistivité électrique de l'alliage Au-Ag en fonction de la concentration en or à 1100°C comparé à celui calculé par différents facteurs de forme.

La valeur correspondant à ce maximum est de  $36,53 \mu\Omega \text{ cm}$ . Lorsqu'on utilise les déphasages de Waseda, ce maximum apparaît à 64 % at. d'or. Cette valeur n'est que très légèrement différente de la nôtre. La résistivité correspondante est de  $27,65 \mu\Omega \text{ cm}$  soit 24 %. Le calcul utilisant les déphasages de Dreirach prévoit une augmentation continue de la résistivité en allant de l'argent vers l'or pur. Lorsqu'on utilise les résultats d'Alam et Tomak, on constate que le maximum de la résistivité apparaît à 70 % at. d'or. La valeur de la résistivité correspondante est de  $34,90 \mu\Omega \text{ cm}$  soit une différence relative de 4,5 %.

-Les pics observés par Roll et Motz n'ont pas été reproduits par les calculs théoriques.

-Contrairement à l'alliage cuivre - argent, les valeurs calculées sousestiment la résistivité au milieu du diagramme de phase.

-Aucun des modèles appliqués ne reproduit le minimum du TCR apparu à 10 % d'or.

-Les déphasages reproduisent mal les TCR des corps purs.

-Le minimum du TCR reste inexplicé avec les deux types de déphasages. Cependant, on n'a pas pu reporter les résultats obtenus avec le modèle de Alam et Tomak car, dans son article, seules les valeurs de la résistivité sont publiées.

Il est à noter que le potentiel utilisé par Alam et Tomak reproduit très bien les résistivités des corps purs. Ceci est évident dans la mesure où les diamètres de sphères dures ont été ajustés de façon à mieux reproduire les résistivités des corps purs mesurées par Roll et Motz.

### *Conclusion*

En conclusion, on peut constater qu'il n'est pas surprenant que le modèle phénoménologique proposé par Idrees et al. [V-28] et utilisé récemment par Alam et Tomak reproduise la résistivité de l'alliage dans la mesure où les diamètres de sphères dures ont été ajustés de façon à mieux reproduire les résistivités des corps purs mesurées par Roll et Motz [V-17]. Aucun pseudopotential "first principle" n'est disponible pour l'alliage et les déphasages (méthode "ab initio") donnent des résultats partiellement satisfaisants. Des progrès importants doivent encore être faits pour interpréter correctement le coefficient de température de ces alliages.

## *PARTIE 3*

*ETUDE DES PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE DES  
ALLIAGES TERNAIRES (CUIVRE-ARGENT)-GERMANIUM ET  
(OR-ARGENT)-GERMANIUM*

### V. 3. 1 INTRODUCTION

Les propriétés de transport électronique des systèmes désordonnés liquides ou amorphes binaires ont été largement étudiées dans le passé. Cependant, les mesures des propriétés électroniques des alliages liquides composés de métaux nobles restent assez limitées à cause de leurs points de fusion élevés. L'information sur la densité d'états des métaux liquides au niveau de Fermi a été déduite de quelques méthodes indirectes telles la susceptibilité magnétique ou la résonance magnétique nucléaire. Mizutani (1981) [V-31] a présenté des mesures du coefficient de chaleur spécifique électronique  $\gamma$  de l'alliage amorphe (Cu-Ag)-Ge entre 0 et 20 % at. de germanium et a conclu que les valeurs mesurées correspondaient bien à celles calculées au moyen d'un modèle d'électrons libres. Les mesures de susceptibilité magnétique des alliages amorphes ou liquides sont très importantes car on peut déduire à partir d'elles la densité d'états au niveau de Fermi  $N(E_F)$  qui pourrait apporter des corrections sensibles au calcul de quelques paramètres physiques tels le pouvoir thermoélectrique, la résistivité électrique,.....etc. Mizutani et al. (1983) [V-32] ont fait une étude assez détaillée sur les propriétés électroniques du système ternaire (Cu-Ag)-Ge en comparant les susceptibilités des alliages liquides et amorphes. En ce qui concerne l'alliage ternaire liquide (Au-Ag)-Ge aucune étude (à notre connaissance) n'a été faite sur les propriétés électroniques de ce système.

L'objet de la présente étude est de présenter les mesures de résistivité électrique des alliages liquides ternaires (Cu-Ag)-Ge et (Au-Ag)-Ge. Nous comparerons nos mesures avec les calculs obtenus au moyen des déphasages de Dreirach et de Waseda. Ce calcul de résistivité d'alliages ternaires n'a, à notre connaissance, jamais été effectué auparavant. Il constitue par conséquent une contribution importante à la compréhension des propriétés de transport électronique d'alliages à plus de deux composants. Nous essayerons de corrélérer les résultats obtenus pour le système (Cu-Ag)-Ge aux effets étudiés par Mizutani [V-32].

### V. 3. 2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### V. 3. 2. 1 Alliage liquide (cuivre-argent)-germanium

La résistivité électrique de l'alliage  $(\text{Cu-Ag})_{(1-x)}\text{Ge}_x$  a été mesurée depuis le liquidus jusqu'à 1150°C pour x variant de 0 jusqu'à 1 par pas de 0,1. Les courbes de résistivité en fonction de la température

pour chaque valeur de x sont portées sur les figures 1 et 2. On peut remarquer que la résistivité électrique augmente avec la température pour presque tous les alliages à l'exception de la composition (Cu-Ag)<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> où la résistivité électrique diminue entre 700°C et 1030°C puis augmente très légèrement entre 1030°C et 1150°C. La dépendance en température de la résistivité de l'alliage (Cu-Ag)<sub>(1-x)</sub>Ge<sub>x</sub> est décrite par des polynômes de de degré 2. Les coefficients de ce polynômes sont donnés dans le tableau.

$x_{\text{Ge}}$	$a_0$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	$a_1 \times 10^3$ ( $\mu\Omega \text{ cm}/^\circ\text{C}$ )	$a_2 \times 10^6$ ( $\mu\Omega \text{ cm}/^\circ\text{C}^2$ )
0,00	11,52	10,64	-0,82
0,10	66,29	2,54	+0,54
0,20	109,26	- 2,99	14,30
0,30	102,25	-11,44	+7,96
0,40	91,85	- 0,48	+5,19
0,50	81,20	9,22	+1,72
0,60	75,09	9,72	+2,39
0,70	70,84	7,46	+3,91
0,80	70,49	- 1,76	+8,97
0,90	65,97	- 1,95	+8,98
1,00	56,67	8,22	+3,85

**Tableau :** Coefficients des polynômes décrivant la dépendance en température de la résistivité électrique des alliages binaires liquides (Cu-Ag)<sub>(1-x)</sub>Ge<sub>x</sub>  $\{\rho = a_0 + a_1 T_c + a_2 T_c^2\}$ .

Nous avons comparé nos valeurs mesurées avec la théorie sur la figure 3 où nous avons tracé l'isotherme de la résistivité à 1100°C en fonction de la concentration en germanium. Nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus en utilisant les déphasages de Waseda construits suivant la méthode de Mukhopadhyaya [V-15] et ceux de Dreirach [V-14] obtenus dans le cadre de l'approximation quasi-cristalline. La résistivité mesurée montre, comme pour les systèmes binaires, une augmentation en passant de 0 à 30 % at. de germanium où elle présente un maximum. Le maximum calculé apparaît à 24 % at. de germanium avec les deux types de déphasages.

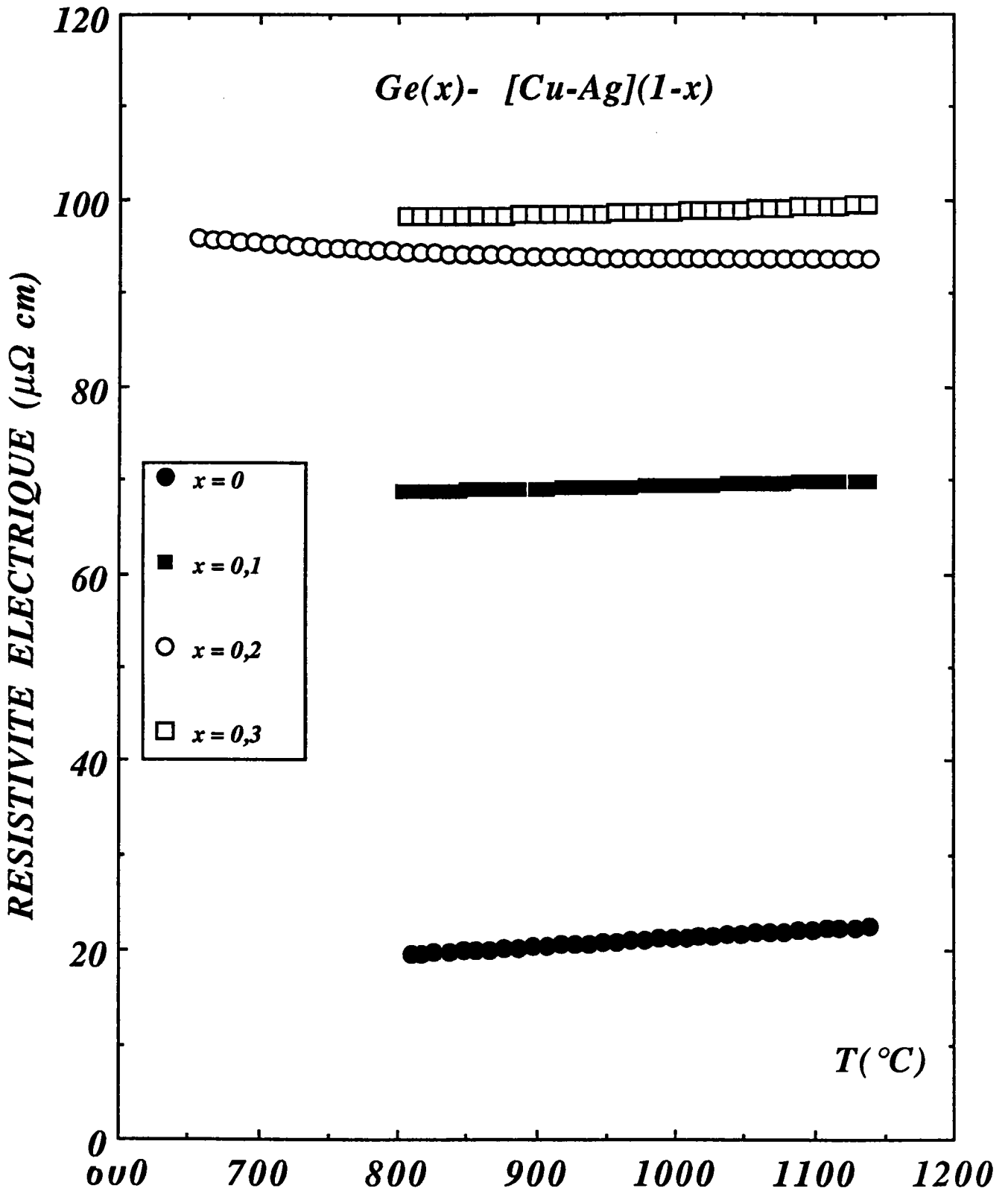


Figure 1 : Résistivité électrique de l'alliage  $(Cu_{0,5}Ag_{0,5})_{(1-x)}Ge_x$  en fonction de la température.

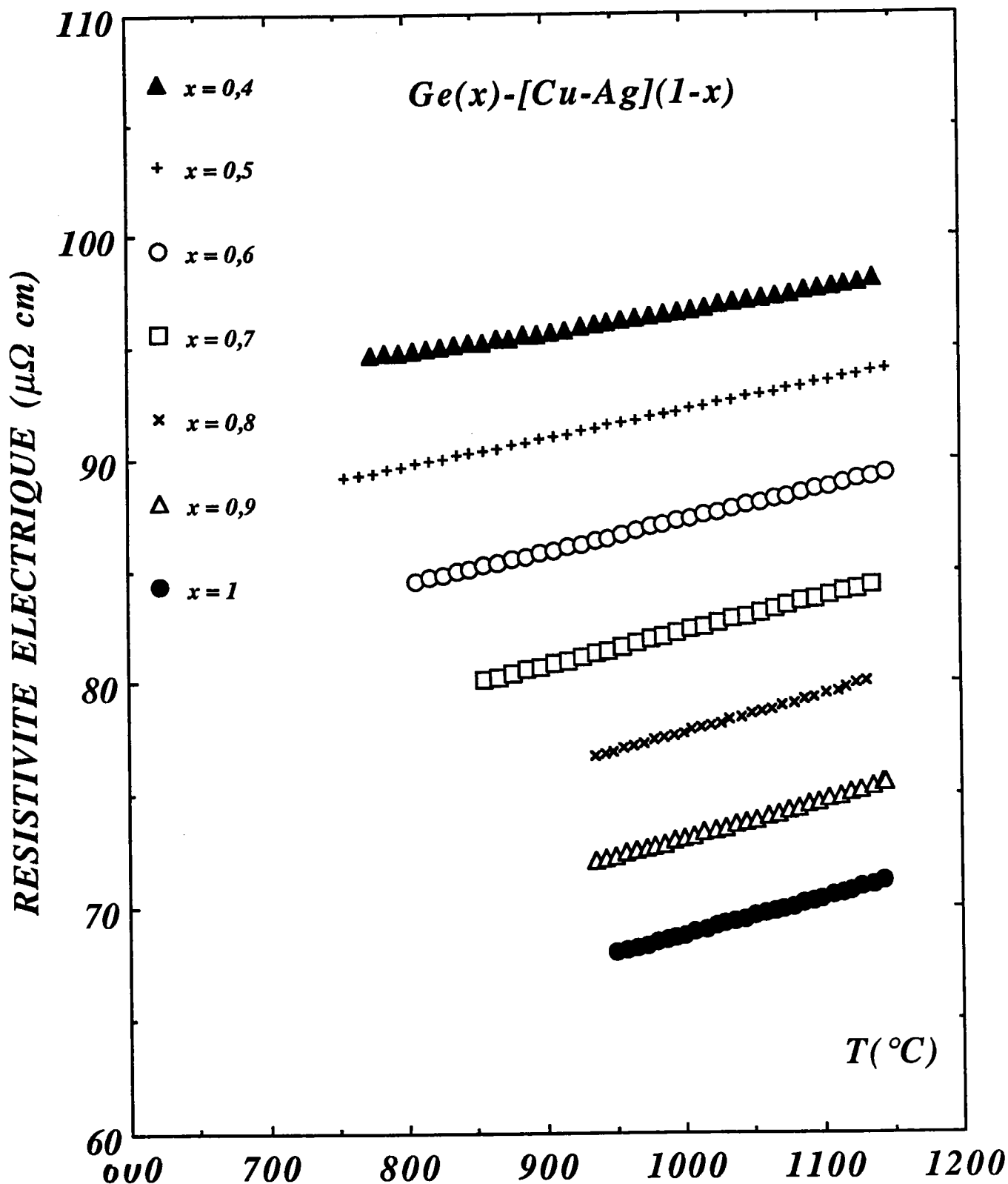
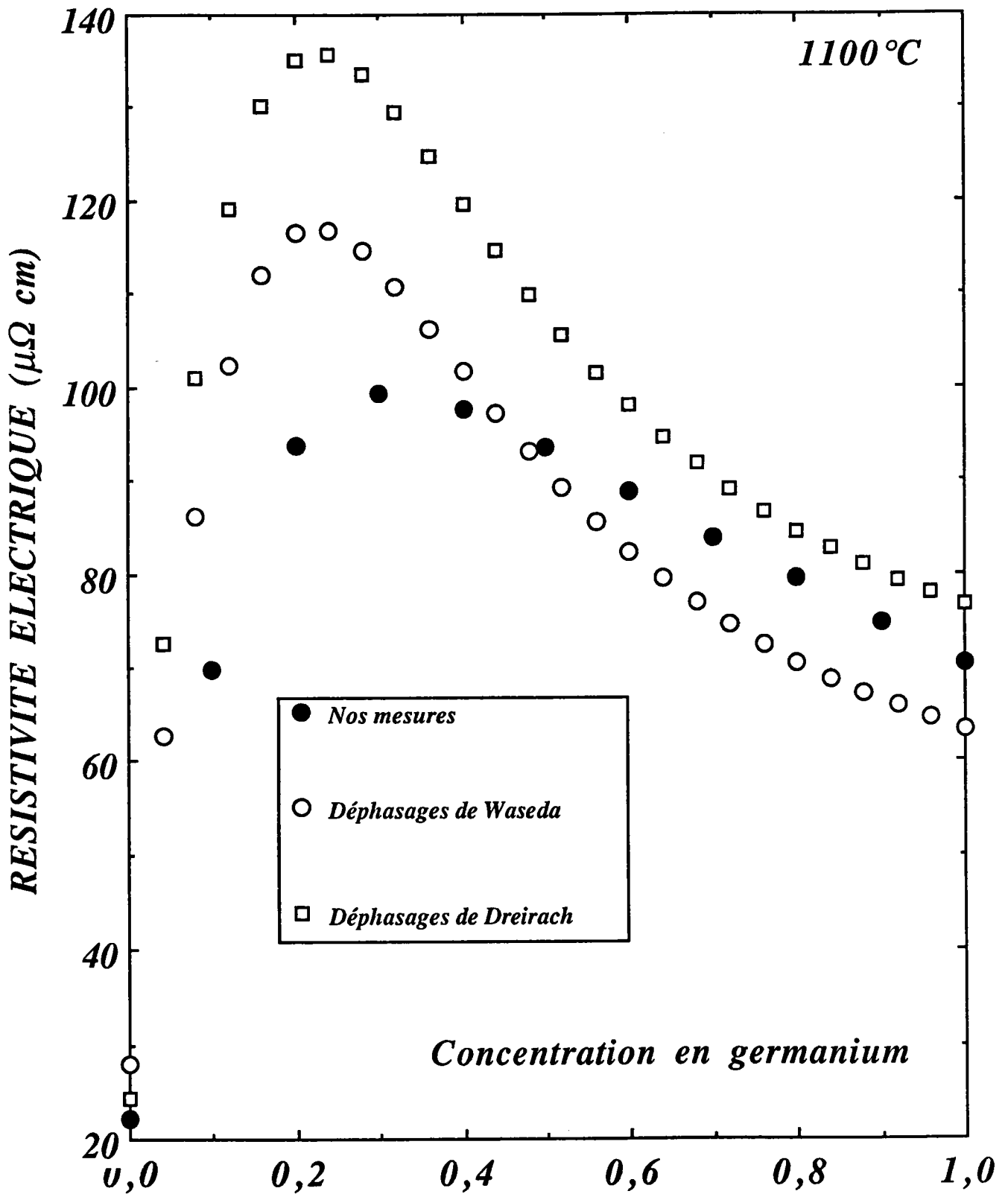
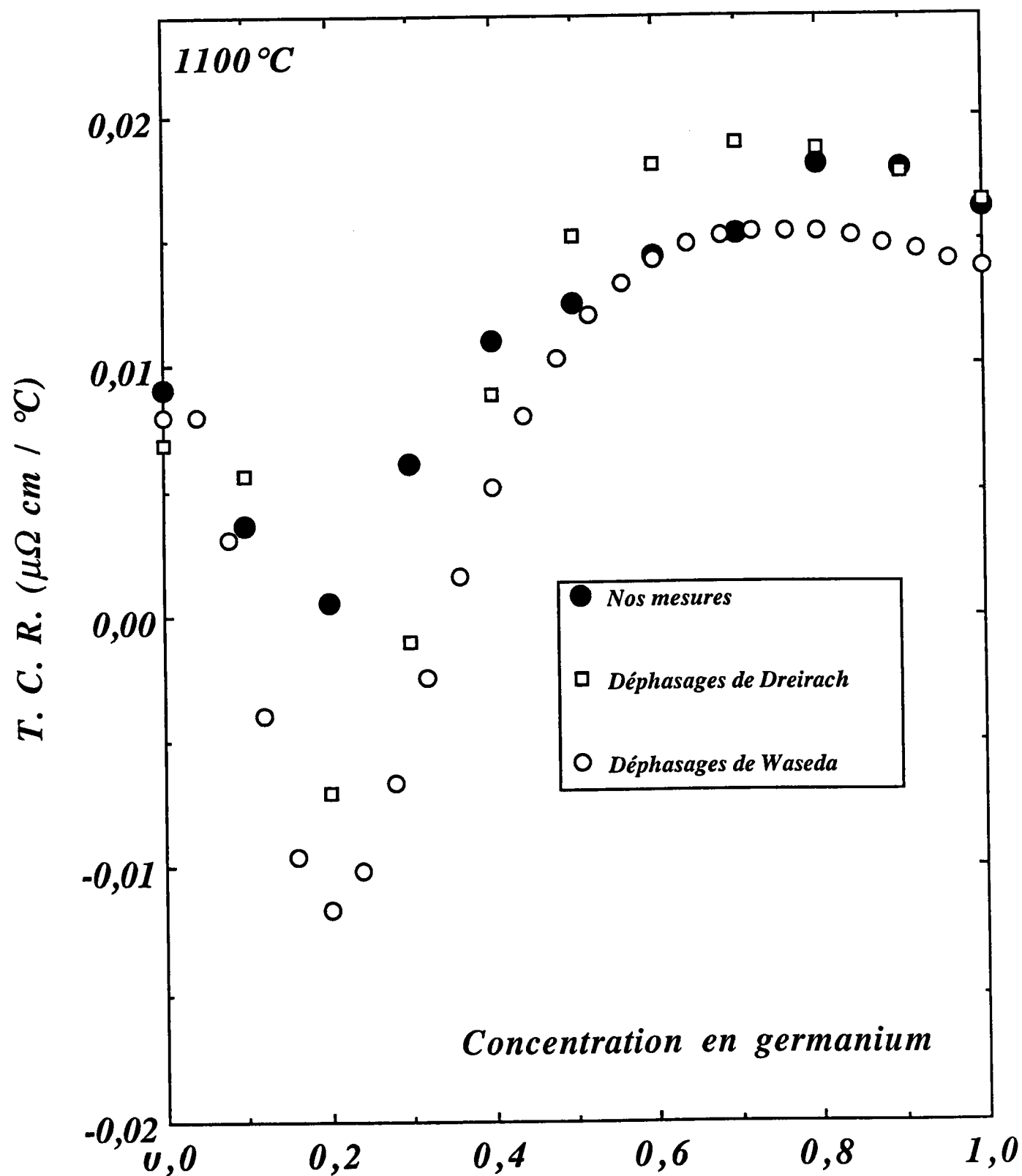


Figure 2 : Résistivité électrique de l'alliage  $(Cu_{0,5}-Ag_{0,5})_{(1-x)}Ge_x$  en fonction de la température.





**Figure 3** : Isotherme de la résistivité électrique de l'alliage  $(Cu_{0,5}-Ag_{0,5})(1-x)Ge_x$  en fonction de la concentration en germanium comparée à celle calculée par différents déphasages.



**Figure 4** : Coefficient de température de la résistivité électrique de l'alliage  $(\text{Cu}_{0,5}\text{-Ag}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ge}_x$  en fonction de la concentration en germanium comparé à celui calculé par différents déphasages.

On peut facilement remarquer que les courbes théoriques s'éloignent de la courbe expérimentale surtout dans la région du maximum de la résistivité. La courbe obtenue en utilisant les déphasages de Waseda est plus proche de celle mesurée surtout dans cette région. Le coefficient de température de la résistivité est obtenu en dérivant les équations du second degré décrivant la résistivité à 1100°C. La variation du coefficient de température de la résistivité en fonction de la teneur en germanium est représentée sur la figure 4. Il présente un minimum à 20 % at. de germanium. La valeur de ce minimum est voisine de zéro. Il est à signaler que les deux types de déphasages prévoient un minimum plus profond à la même concentration.

L'ensemble des calculs est en général conduit en supposant que le volume atomique de l'alliage est une combinaison linéaire des volumes atomiques des corps purs obtenus à partir des densités tabulées par **Crawley** [V-6]. Dans le cas de l'alliage  $(\text{Cu-Ag})_{(1-x)}\text{Ge}_x$ , les densités expérimentales de l'alliage existent [V-32]. Nous avons en conséquent modifié notre programme pour tenir compte du volume atomique expérimental. Nos calculs sont représentés sur la figure 5. La prise en compte de la densité expérimentale améliore notre calcul de façon appréciable (de 5 à 10  $\mu\Omega$  cm). Cependant, l'écart reste encore important avec l'expérience. **Gasser** et al. [V-33] ont montré que, dans le cas de l'alliage binaire argent-germanium, la prise en compte des facteurs de structure partiels (qui avaient été mesurés par **M. C. Bellissent** et al. [V-34]) permettait encore de se rapprocher de la valeur expérimentale.

**Mizutani** et al. [V-32] ont mesuré la susceptibilité magnétique des alliages liquides et amorphes  $(\text{Cu}_{0,5}\text{-Ag}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ge}_x$ . Leurs résultats sont représentés sur la figure 6. La susceptibilité magnétique  $\chi_{\text{exp}}$  de l'alliage liquide mesurée juste au dessus du point de fusion montre clairement un minimum entre 20 et 30 % at. de germanium où l'alliage amorphe peut d'ailleurs être formé facilement. Parallèlement,  $\partial\chi_{\text{exp}}/\partial T$  (figure 7) montre à l'état liquide un pic pointu dans ce domaine de concentration critique. **Mizutani** et al. [V-32] ont conclu que la formation des verres métalliques et les anomalies observées sur la susceptibilité magnétiques sont fortement liées. Ces auteurs ont montré qu'un simple modèle d'électrons libres ne peut pas reproduire les anomalies observées sur  $\chi_{\text{exp}}$  et  $(\partial\chi_{\text{exp}}/\partial T)$ . Un phénomène similaire a été observé sur l'alliage liquide Cu-Sn par **Takeuchi** et al. [V-35] qui ont attribué cette occurrence à la formation de "pseudomolécules" composées d'un certain nombre d'atomes couplés par une liaison covalente.

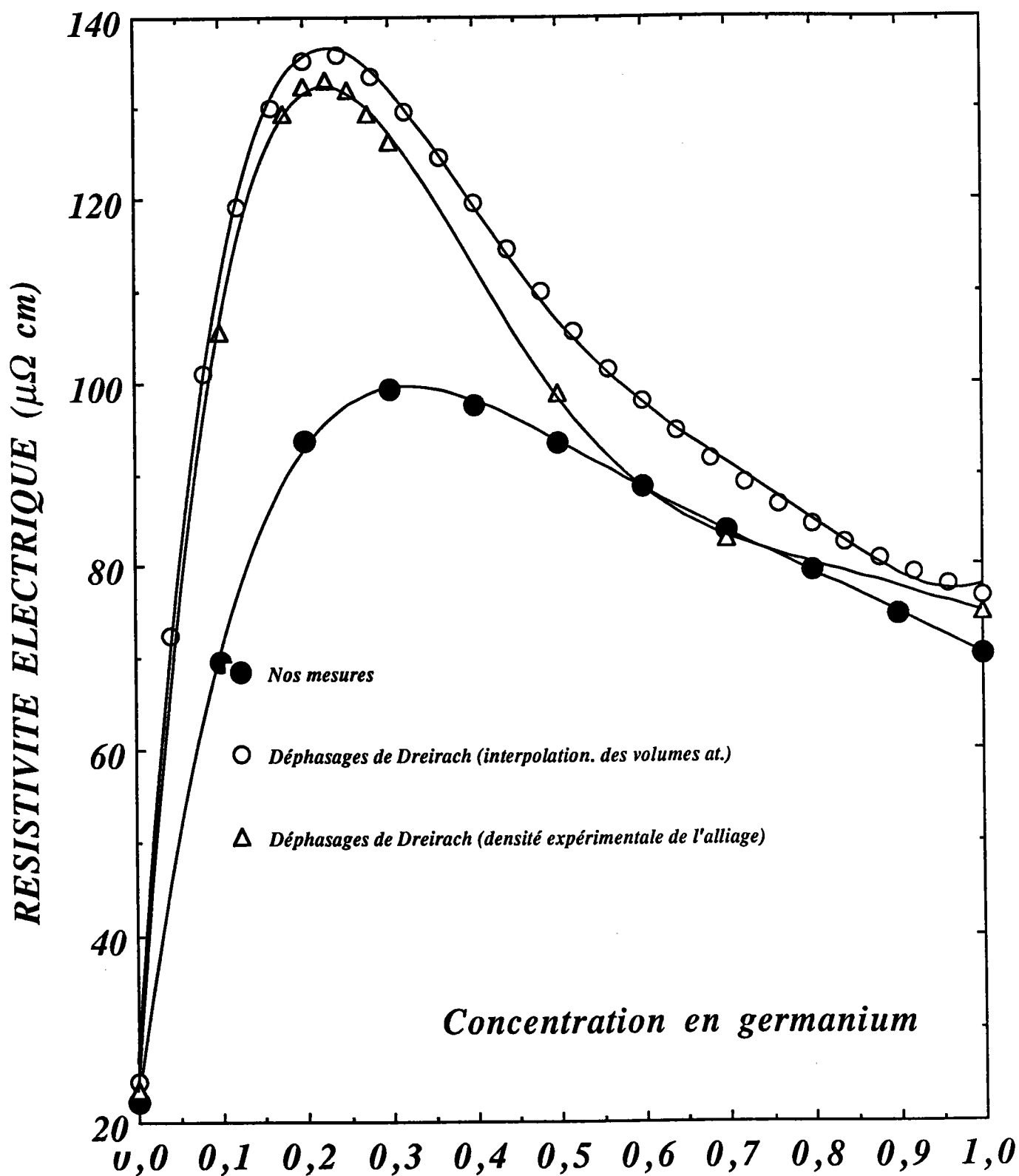


Figure 5 : Isotherme de la résistivité électrique de l'alliage  $(\text{Cu}_{0.5}\text{-Ag}_{0.5})(1-x)\text{Ge}_x$  en fonction de la concentration en germanium comparée à celle calculée par différentes densités.

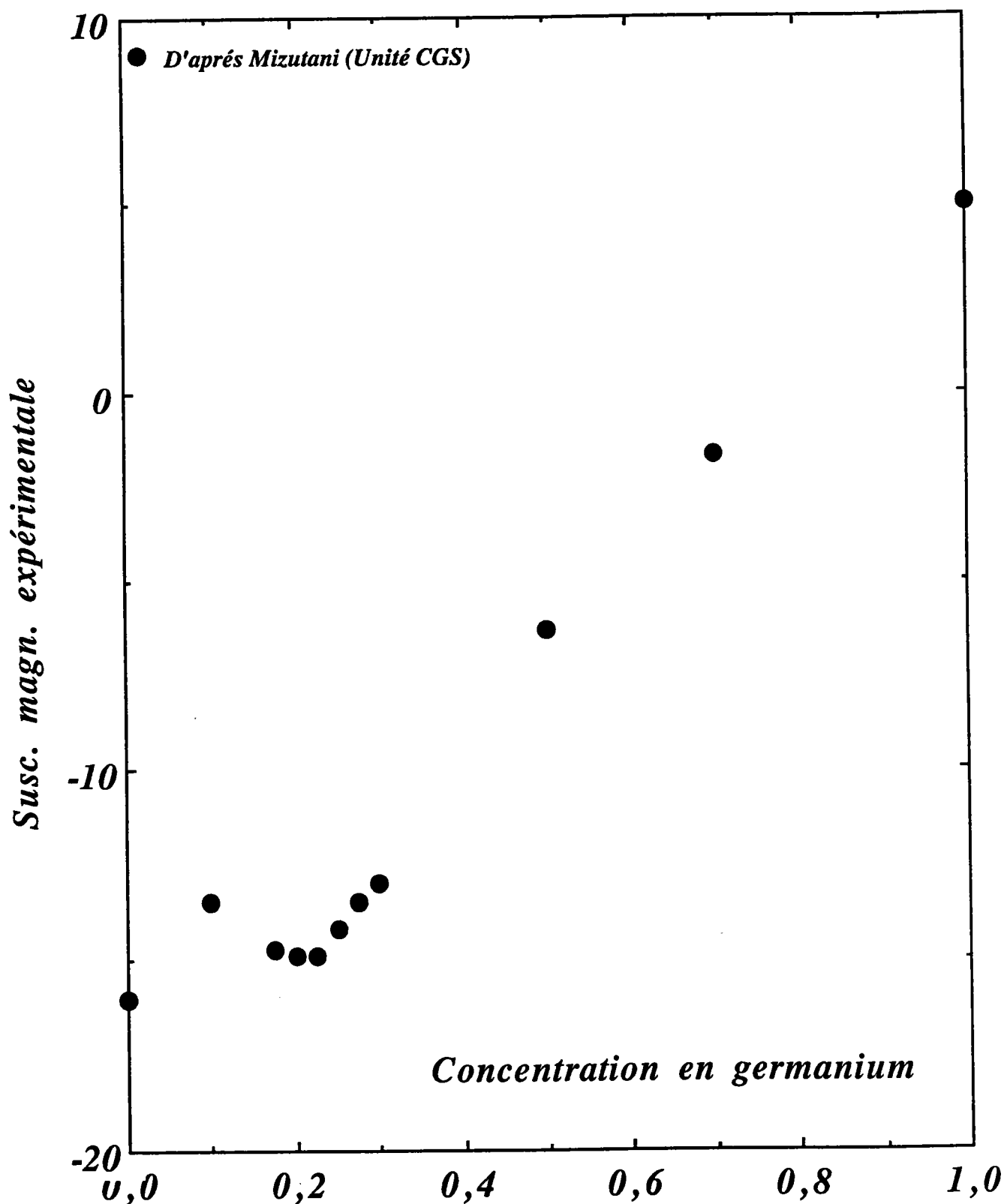


Figure 6 : Susceptibilité magnétique mesurée par Mizutani [V-32] de l'alliage  $(\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})_{1-x}\text{Ge}_x$  en fonction de la concentration en germanium.

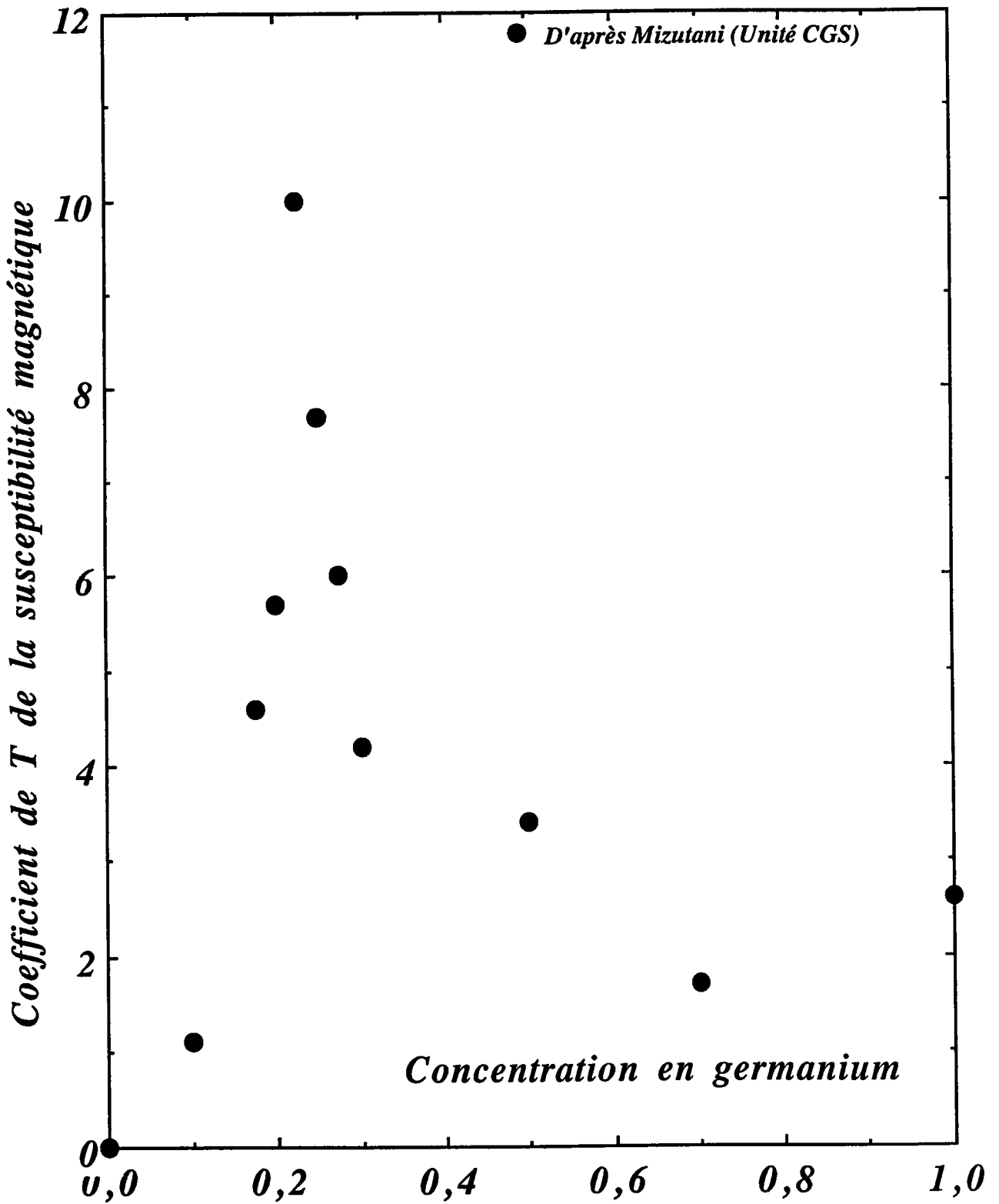


Figure 7 : Coefficient de température de la susceptibilité magnétique  $\{\partial\chi/\partial T$  (en CGS)} mesuré par Mizutani.

Selon Takeuchi, la structure d'amorphes serait caractérisée par un état dans laquelle des "pseudomolécules" apparaissent. La grande valeur de  $(\partial\chi_{\text{exp}}/\partial T)$  dans l'état liquide serait expliquée par le diamagnétisme prononcé qui peut être associé à la formation de ces "pseudomolécules" selon le modèle de Takeuchi. Une autre interprétation a été donnée par Dupree et Sholl [V-36] qui ont calculé la dépendance en concentration de  $\chi_{\text{el}}$  pour des liquides à base de métaux nobles et d'étain dans le cadre du formalisme des pseudopotentiels. Leurs résultats indiquent que la perturbation au potentiel d'interaction produit une très grande augmentation dans  $\chi_{\text{L}}$  lorsque  $2k_{\text{F}}$  coïncide avec  $k_{\text{p}}$ , premier pic du facteur de structure. La condition  $2k_{\text{F}}/k_{\text{p}} = 1$  joue un rôle critique dans l'étude des propriétés de transport électronique des métaux liquides et amorphes. Quand  $2k_{\text{F}} \approx k_{\text{p}}$ , la susceptibilité magnétique  $\chi_{\text{exp}}$  doit varier sensiblement avec la température compte tenu de la grande dépendance des différents facteurs de structure partiels. Nos mesures ont montré que l'on obtient un maximum de la résistivité électrique dans ce domaine de concentration critique. De plus, on a pu montrer qu'un minimum du coefficient de température se situe dans ce domaine de concentration. Ceci peut être attribué au fait que la limite d'intégration  $2k_{\text{F}}$  se situe au voisinage du premier pic du facteur de structure selon l'explication de classique de Ziman pour les métaux divalents tel le zinc. L'examen de la figure 3 montre que la résistivité présente un maximum dans cette zone de concentration. Une éventuelle formation de "pseudomolécules" dans cette zone pourrait expliquer cette augmentation. Cependant, un modèle théorique d'électrons presque libres (qui ne tient compte à aucun moment de ce type de liaison) donne des résistivités encore plus grandes que celles mesurées. De même, le minimum dans le coefficient de température est parfaitement expliqué par le modèle de Faber-Ziman. Si les "pseudomolécules" existaient, elles seraient détruites par la température et cela se traduirait par un coefficient de température beaucoup plus grand que celui existant en réalité. Il n'est par conséquent pas nécessaire d'introduire ce concept de "pseudomolécules" pour expliquer ce maximum.

### V. 3. 2. 2 Alliage liquide (or-argent)-germanium

La résistivité de l'alliage liquide (Au-Ag)<sub>(1-x)</sub>Ge<sub>x</sub> a été déterminée entre le liquidus et 1150°C pour des concentrations variant de 10 en 10 % at. de germanium. Les mesures effectuées en montée de

température coïncident parfaitement avec celles en descente pour toutes les compositions étudiées. La variation de la résistivité en fonction de la température est presque linéaire sauf pour 20 % at. de germanium. La dépendance en température de la résistivité de l'alliage (Au-Ag)<sub>(1-x)</sub>Ge<sub>x</sub>, représentée sur les figures 8 et 9, est décrite par des polynômes de degré deux. Les coefficients de ce polynôme sont donnés dans le tableau.

$x_{Ge}$	$a_0$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	$a_1 \times 10^3$ ( $\mu\Omega \text{ cm}/^\circ\text{C}$ )	$a_2 \times 10^6$ ( $\mu\Omega \text{ cm}/^\circ\text{C}^2$ )
0,00	24,97	4,81	4,89
0,10	75,31	- 8,44	7,99
0,20	96,97	- 9,54	7,70
0,30	97,38	- 3,45	6,09
0,40	92,49	2,09	4,70
0,50	88,02	2,34	5,41
0,60	83,77	2,20	5,81
0,70	78,24	1,42	6,54
0,90	69,16	0,70	7,17
1,00	57,30	6,99	4,44

**Tableau** : Coefficients des polynômes décrivant la dépendance en température de la résistivité électrique des alliages binaires liquides (Au-Ag)<sub>(1-x)</sub>Ge<sub>x</sub>  $\{\rho = a_0 + a_1 T_c + a_2 T_c^2\}$ .

On compare sur la figure 10, les résistivités expérimentales et calculées des alliages (Au-Ag)<sub>(1-x)</sub>Ge<sub>x</sub> en fonction de la concentration à la température 1100°C. Pour cela, nous avons utilisé un programme que nous avons mis au point pour calculer la structure et la résistivité d'alliages ternaires. Les résistivités calculées avec les différents déphasages sont relativement proches de la courbe expérimentale aux deux extrémités du diagramme de phase. La différence est plus marquée aux alentours du maximum de la résistivité. Les déphasages de Waseda expliquent mieux la dépendance en concentration de la résistivité tandis que ceux de Dreirach donnent de meilleurs résultats pour son coefficient de température. La substitution du cuivre par de l'or augmente très légèrement la résistivité par contre le minimum du TCR (figure 11) dans la zone de 20 à 30 % at. de germanium est moins marqué qu'avec de l'argent.



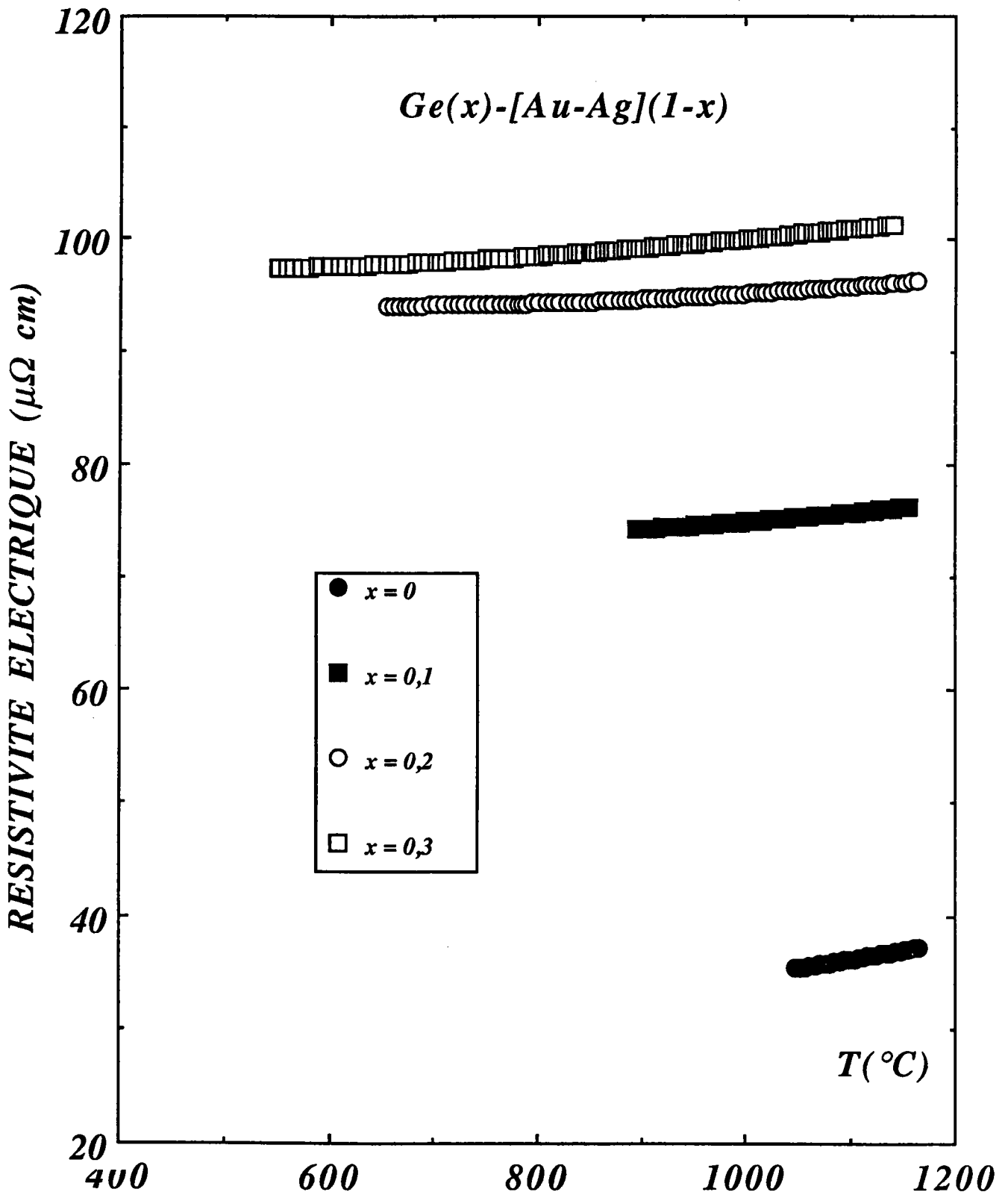


Figure 8 : Résistivité électrique de l'alliage  $(Au_{0,5}-Ag_{0,5})_{(1-x)}Ge_x$  en fonction de la température.

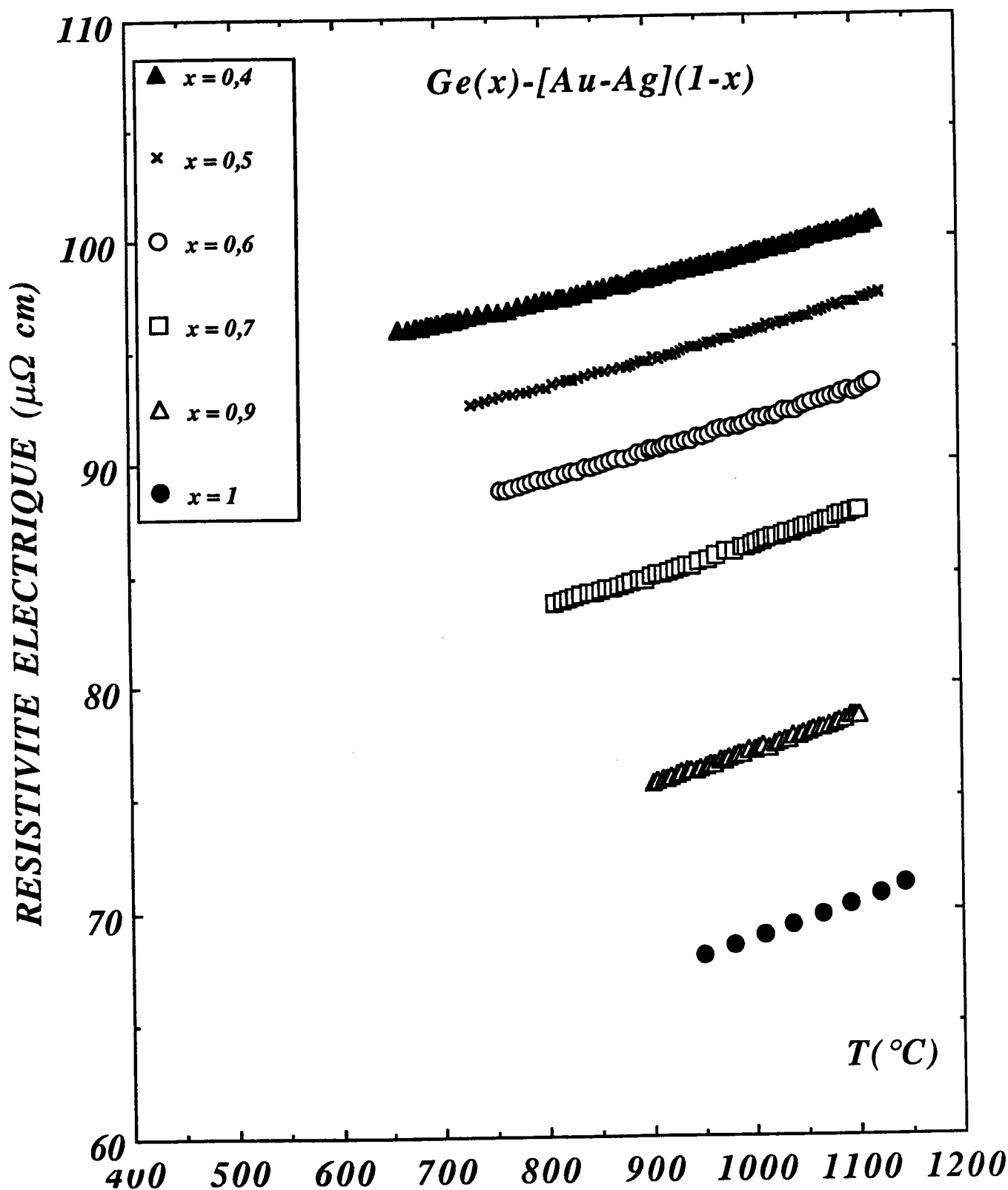


Figure 9 : Résistivité électrique de l'alliage  $(Au_{0,5}-Ag_{0,5})_{(1-x)}Ge_x$  en fonction de la température.

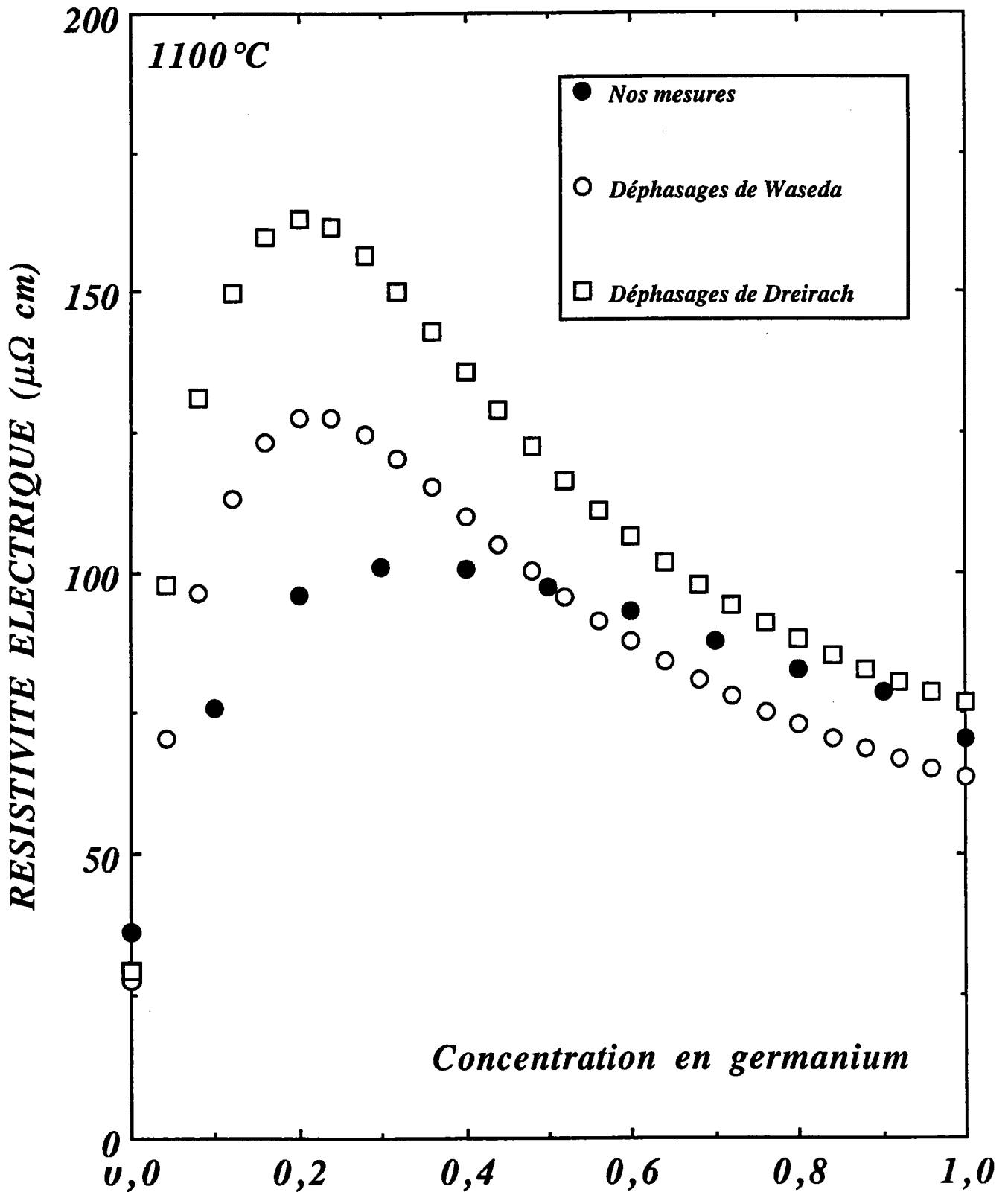


Figure 10 : Isotherme de la résistivité électrique de l'alliage  $(Au_{0,5}-Ag_{0,5})(1-x)Ge_x$  en fonction de la concentration en germanium comparée à celle calculée par différents déphasages.

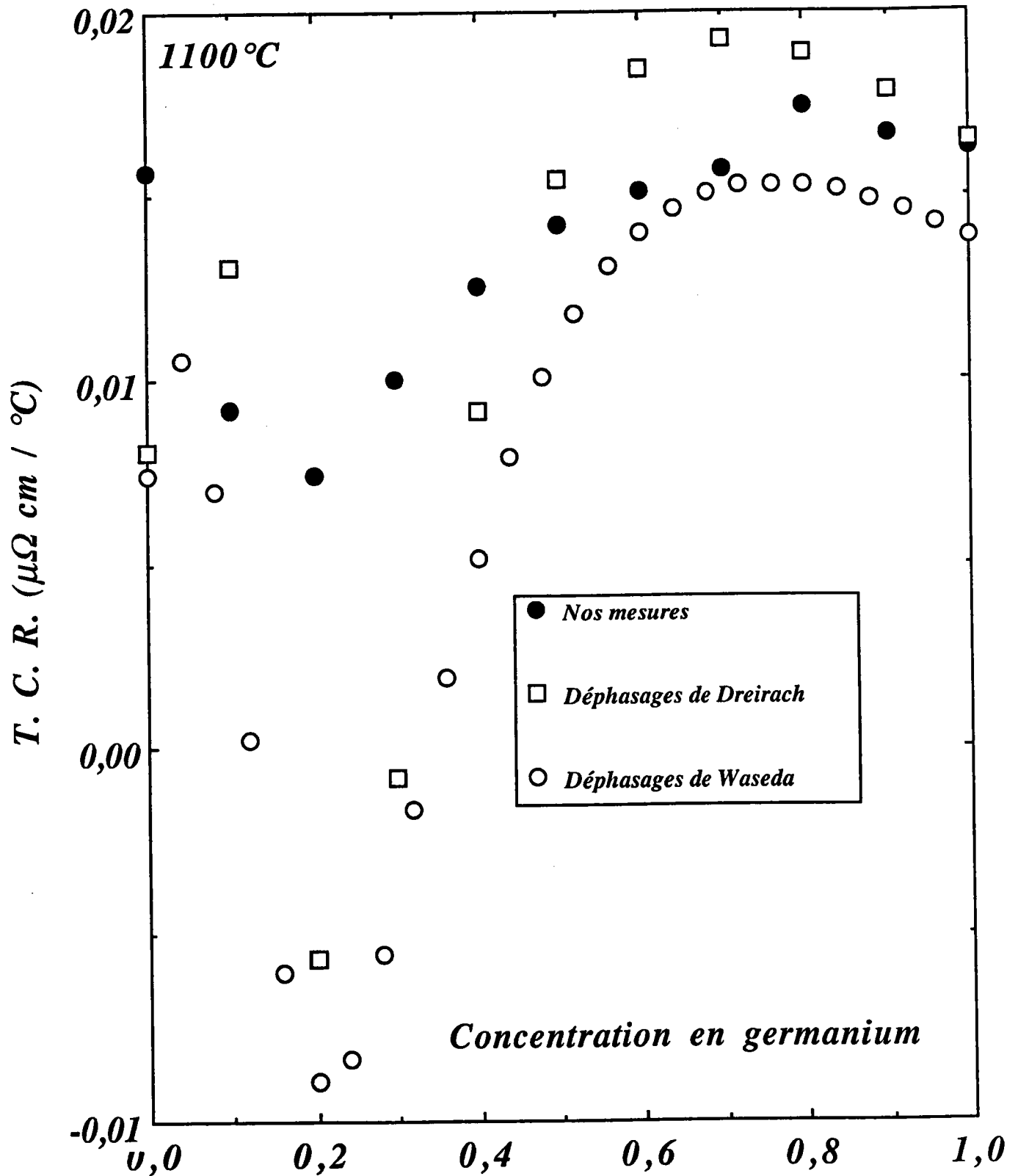


Figure 11 : Coefficient de température de la résistivité électrique de l'alliage  $(\text{Au}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})_{1-x}\text{Ge}_x$  en fonction de la concentration en germanium comparé à celui calculé par différents déphasages.

### *Conclusion*

Nous avons pu décrire qualitativement l'allure de la résistivité des alliages à base de métaux nobles et de germanium avec des facteurs de structure de sphères dures. Des mesures de facteurs de structure partiels seraient utiles pour expliquer la différence non négligeable qui subsiste encore au voisinage du maximum de la résistivité. Cependant ceci est difficilement envisageable dans le cas d'alliages ternaires. Par contre, des calculs avec des potentiels de **Silbert-Young** pourraient être effectués.

# *PARTIE 4*

*ETUDE DES TENDANCES DANS LES ALLIAGES  
A BASE DE METAUX NOBLES ET DE GERMANIUM*

### V. 4. 1 INTRODUCTION

Tous les alliages à base de métaux nobles et de germanium montrent une miscibilité complète à l'état liquide. Ces alliages ont fait l'objet de plusieurs études parmi lesquelles :

- l'étude des propriétés thermodynamiques des verres et des phases métastables,
- l'étude de la stabilité des composés intermétalliques
- l'analyse des expériences de photoémission sur le liquide (cuivre-argent)-germanium.

Dans ce paragraphe, nous présenterons une série de mesures de résistivité électrique comprenant des mesures sur des systèmes binaires et ternaires (cuivre-argent)-germanium et (or-argent)-germanium. La résistivité de ces alliages a été calculée en utilisant le formalisme de la matrice  $t$  exprimée en fonction des déphasages [V-37].

### V. 4. 2 THEORIE

Nos calculs ont été effectués en utilisant la formule de Faber-Ziman [V-22] étendue aux alliages ternaires. Pour avoir plus de détails, les formules explicites sont données dans les chapitres I et II.

### V. 4. 3 RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présenterons nos résultats expérimentaux concernant la résistivité des alliages liquides binaires et ternaires  $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ ;  $(\text{Cu-Ag})_{(1-x)}\text{-Ge}_x$ ;  $\text{Ag}_{(1-x)}\text{-Ge}_x$ ;  $(\text{Ag-Au})_{(1-x)}\text{-Ge}_x$ ;  $\text{Au}_{(1-x)}\text{-Ge}_x$  à 1100°C. Les résistivités des trois systèmes binaires : Ag-Ge, Cu-Ge et Au-Ge ont été mesurés antérieurement dans notre laboratoire [V-33, V-38, V-39]. Ces résultats sont en bon accord avec [V-40, V-41].

#### V. 4. 3. 1 Métaux nobles purs et leurs alliages

La résistivité de l'argent ( $18,6 \mu\Omega \text{ cm}$ ) est voisine de celle du cuivre ( $21,1 \mu\Omega \text{ cm}$ ) alors que la résistivité de l'or est significativement plus grande ( $32,0 \mu\Omega \text{ cm}$ ) à 1100°C. Ces valeurs sont en excellent accord avec celles publiées précédemment par notre laboratoire [V-42, V-30] et par Roll et Motz [V-43]. A partir du calcul utilisant la formule de Faber-Ziman et la matrice  $t$  exprimée

en fonction des déphasages de Dreirach, nous obtenons respectivement  $20,6 \mu\Omega \text{ cm}$  pour l'argent;  $23,6 \mu\Omega \text{ cm}$  pour le cuivre et  $35,2 \mu\Omega \text{ cm}$  pour l'or ce qui reproduit bien la tendance dans ces métaux.

#### V. 4. 3. 2 Alliages binaires à base de métaux nobles

La résistivité des alliages binaires est plus grande que celle des corps purs correspondants :  $\text{Cu}_{0,5}\text{-Ag}_{0,5}$  ( $22,243 \mu\Omega \text{ cm}$ );  $\text{Ag}_{0,5}\text{-Au}_{0,5}$  ( $36,2 \mu\Omega \text{ cm}$ ) comparées aux valeurs calculées (utilisant les déphasages de Dreirach) qui sont de  $24,36 \mu\Omega \text{ cm}$  pour  $\text{Cu}_{0,5}\text{-Ag}_{0,5}$  et  $29,81 \mu\Omega \text{ cm}$  pour  $\text{Ag}_{0,5}\text{-Au}_{0,5}$  mais l'augmentation de la résistivité qui est due à un désordre supplémentaire reste peu marquée (chapters V-1 et V-2).

#### V. 4. 3. 3 Alliages binaires et ternaires comprenant le germanium

Sur la figure 1, nous avons représenté la résistivité des alliages binaires et ternaires  $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ ,  $(\text{Cu-Ag})_{(1-x)}\text{-Ge}_x$ ,  $\text{Ag}_{(1-x)}\text{-Ge}_x$ ,  $(\text{Ag-Au})_{(1-x)}\text{-Ge}_x$  et  $\text{Au}_{(1-x)}\text{-Ge}_x$  les allures des cinq courbes sont voisines à la fois en ce qui concerne la résistivité (figure 1) que pour son coefficient de température (figure 2). Si l'on examine ces courbes attentivement, on constate un décalage de la position du maximum de la résistivité d'une concentration de 24 % at. de germanium pour le système Cu-Ge vers une concentration de l'ordre de 40 % at. de germanium pour le système Ag-Ge. Nous avons représenté sur la figure 3 la position du maximum de résistivité en fonction de la nature de l'alliage. L'amplitude du maximum augmente lorsqu'on va du cuivre à l'or et puis de l'or à l'argent. Ceci est en contradiction avec le comportement des métaux purs (la résistivité de l'or est 50% plus élevée que celle de l'argent pur !).

La différence entre l'alliage avec de l'or et celui avec de l'argent est moins marquée en ce qui concerne son coefficient de température.

Les alliages ternaires ont des résistivités intermédiaires entre celles des binaires correspondants. Il n'y a pas d'effet particulier dû à l'alliage ternaire.

Nous avons calculé la résistivité et le coefficient de température des alliages binaires et ternaires.



Nos calculs sont représentés sur les figures 4 et 5. Ils montrent une augmentation de la résistivité en passant du plus léger au plus lourd des métaux nobles. Contrairement à l'expérience, la position du maximum n'évolue presque pas. Par ailleurs, la résistivité calculée de l'alliage binaire Au-Ge est la plus élevée (comme pour les métaux purs).

Cet ordre n'est pas respecté dans le calcul du minimum du coefficient de température. Le minimum le moins profond est celui de l'alliage à base d'argent. Cette contradiction entre expérience et théorie nécessite une réflexion et une discussion plus approfondie.

Les différences entre les résultats expérimentaux et théoriques pourraient être imputées aux effets suivants :

- l'utilisation des déphasages des corps purs (y compris dans l'alliage).
- l'utilisation des facteurs de structure de sphères dures.
- l'utilisation de la formule de **Faber-Ziman** sans tenir compte de la modification de la densité d'état.

Nous pensons, pour le moment, qu'aucun de ces arguments ne peut produire la correction nécessaire pour obtenir les tendances observées. Comme les alliages ternaires ne montrent pas un comportement spécial, il est possible d'exclure que les aspects structuraux jouent un rôle important.

Rappelons, cependant, que l'enthalpie de mélange des alliages argent-germanium est proche de zéro alors que celle des alliages cuivre-germanium et or-germanium est importante et négative [V-44]. Ceci peut indiquer l'importance de la position de la bande **d**. Pour l'alliage ternaire (cuivre-argent)-germanium, la relation entre le minimum de la densité d'état et celui de l'enthalpie de mélange a été discutée dans [V-38]. Les expériences de photoémission de rayons X faites par **Fukushima** et al. [V-45] sur les alliages or-germanium et argent-germanium à l'état amorphe montrent l'importance des électrons **d**. Il est évident que la partie métallique des alliages amorphes (avec une concentration en métal noble supérieure à 20%) montre une structure électronique voisine de celle des liquides, par contre, ce n'est pas le cas pour l'amorphe covalent germanium. **Fukushima** et al. [V-45] ont conclu à partir de leurs expériences que la position du pic **d** de la densité d'état de l'or est considérablement décalée en rajoutant du germanium et que ceci peut être dû à un mélange des orbitales **d** de l'or avec des orbitales **s** et **p** du germanium.

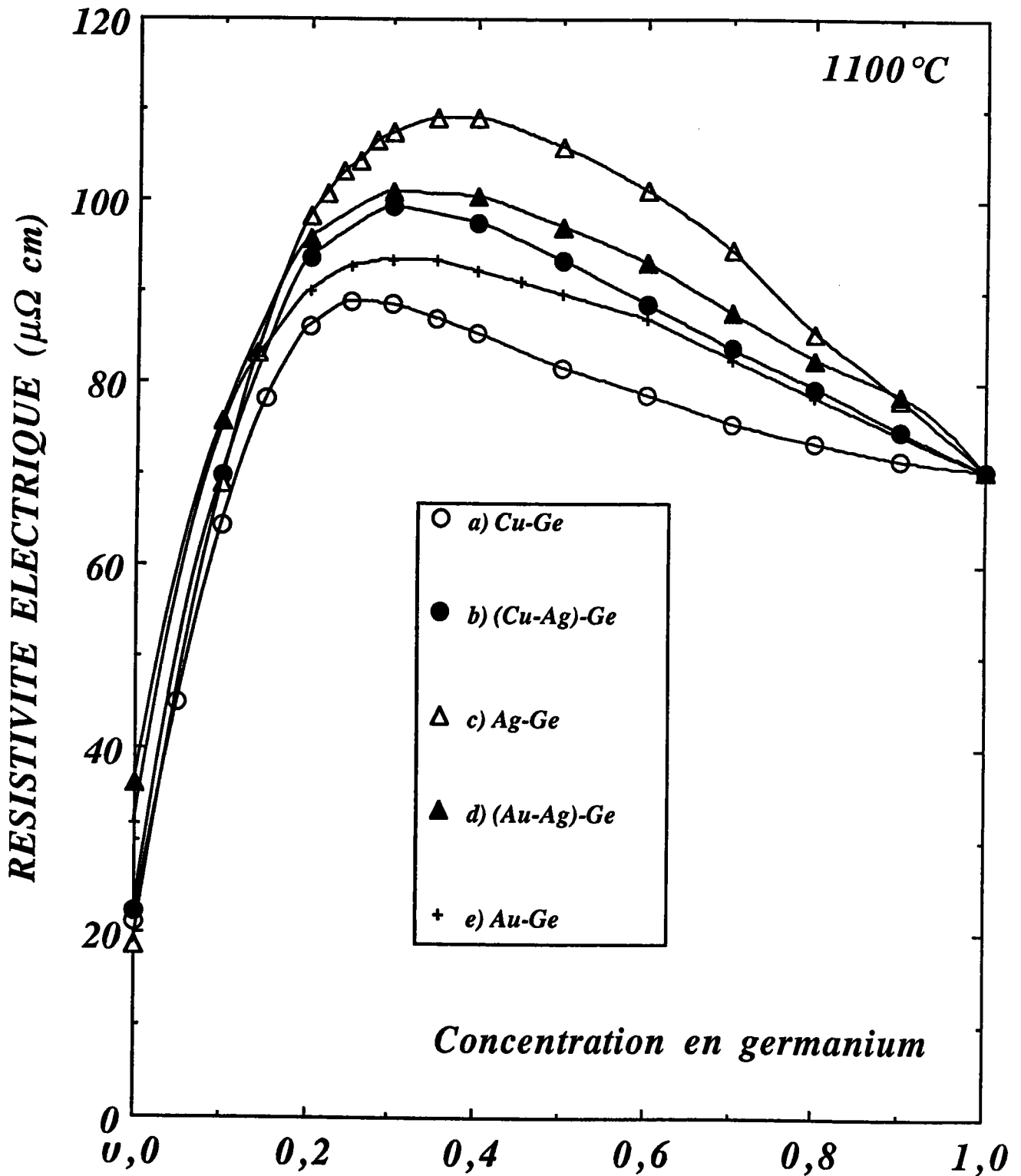
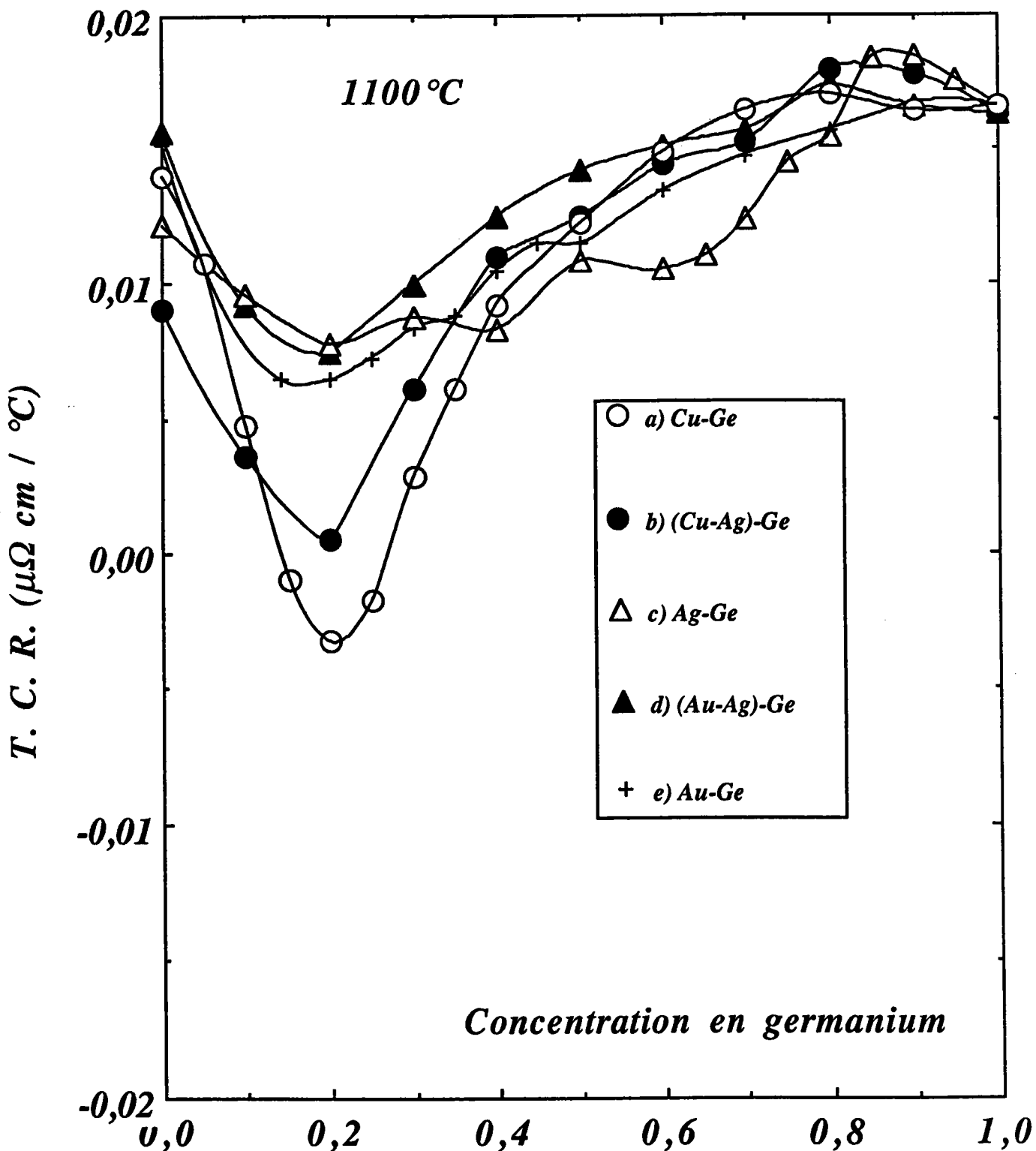


Figure 1 : Résistivité électrique mesurée des alliages liquides à base de métaux nobles et de germanium en fonction de la concentration en germanium à 1100°C.



**Figure 2** : Coefficients de température mesurés des alliages liquides à base de métaux nobles et de germanium en fonction de la concentration en germanium à  $1100^{\circ}\text{C}$ .

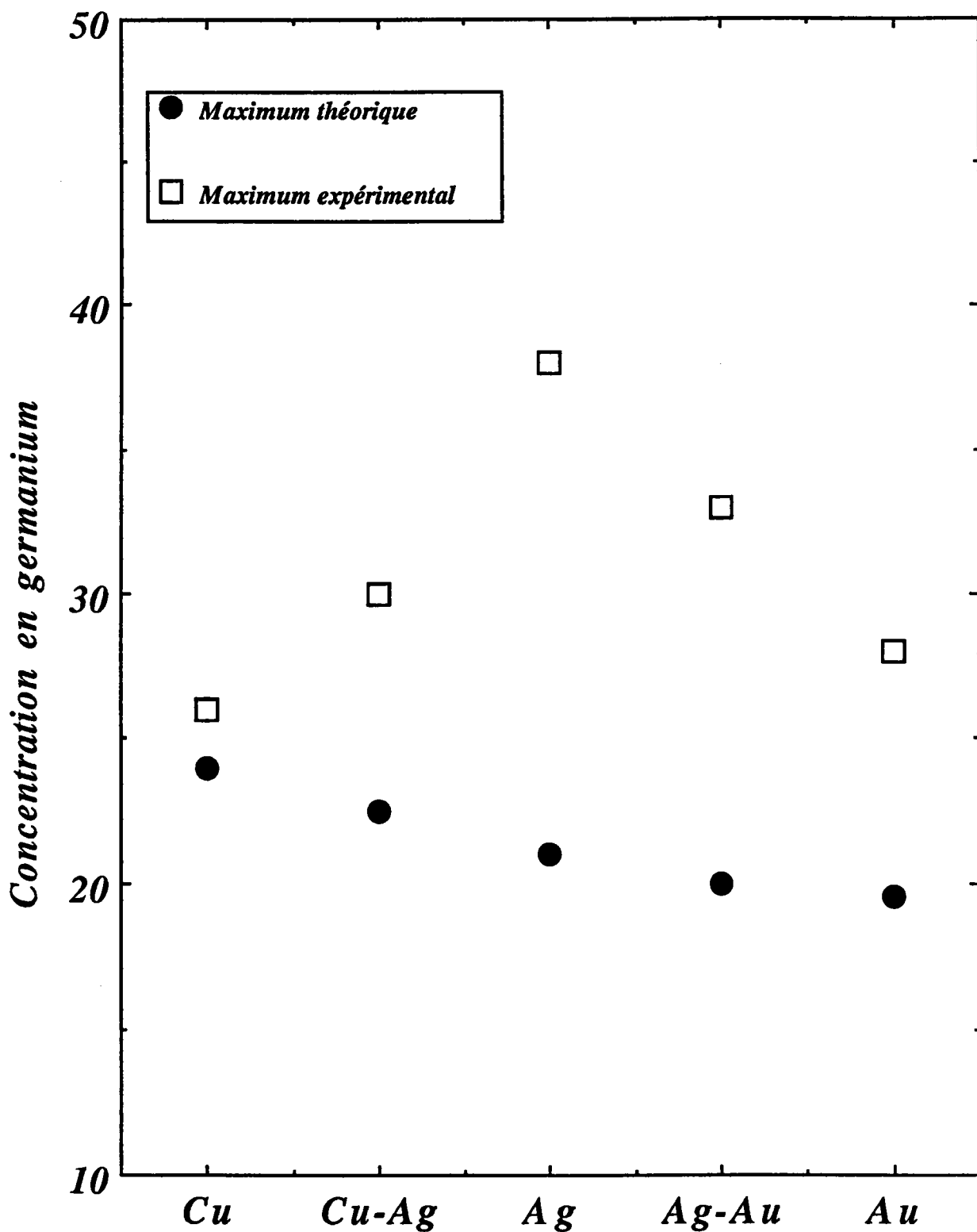


Figure 3 : Position du maximum de résistivité des alliages liquides à base de métaux nobles et de germanium.

Pour l'argent, le décalage est faible et la position de la bande  $d$  ne change pas en alliant du germanium. Allen et al. [V-46] ont discuté l'importance de l'hybridation dans la formation des verres métalliques. Leur valeur pour le gap des alliages amorphes cuivre-silicium, or-silicium et argent-silicium sont respectivement 2,1; 2,45 et 3,9 eV. Il est logique que cette tendance soit également suivie dans les alliages à base de germanium. Häussler [V-47] trouve la même tendance pour les alliages amorphes à base de métaux nobles et d'étain. Sur la figure 5, nous avons montré les concentrations en germanium qui correspondent au maximum de la résistivité expérimentale. Nous considérons que les alliages  $(Cu_{0,5}-Ag_{0,5})-Ge$  et  $(Ag_{0,5}-Au_{0,5})-Ge$  ont une bande intermédiaire entre celles des métaux purs. Le décalage du maximum indique que, pour l'argent, l'hybridation  $s$ (ou  $p$ )/ $d$  n'a lieu que si la bande de conduction est pleine. Une concentration de 38 % at. de germanium correspond à un rapport de 2,14 électrons/atome qui est différent de la valeur commune de 1,6 à 1,8 électrons/atome.

Pour le TCR, le facteur de structure joue un rôle important. Le TCR peut être modifié radicalement [V-48]. Les facteurs de structure expérimentaux de ces alliages ne sont connus que pour le cas de l'alliage argent-germanium pour lequel des expériences de diffusion de neutrons par la méthode de substitution isotopique ont été réalisées par M. C. Bellissent et al. [V-34] à une seule température. La comparaison avec d'autres systèmes n'est pas possible pour le moment.

### **Conclusion**

Quoique l'allure de la résistivité et de son coefficient de température en fonction de la concentration pour ces alliages binaires et ternaires ait été expliquée qualitativement, le modèle de Faber-Ziman n'arrive pas à expliquer les détails qui différencient des alliages de la même famille. La discussion des autres propriétés physiques et d'alliages analogues permet de penser que la position de la bande  $d$  joue un rôle important. Pour confirmer cette hypothèse, il serait souhaitable que des expériences de spectroscopie électronique telles que celles faites à Bâle nous aident à comprendre plus quantitativement les phénomènes observés et que des expériences de diffusion de neutrons nous permettent de mieux comprendre la structure.

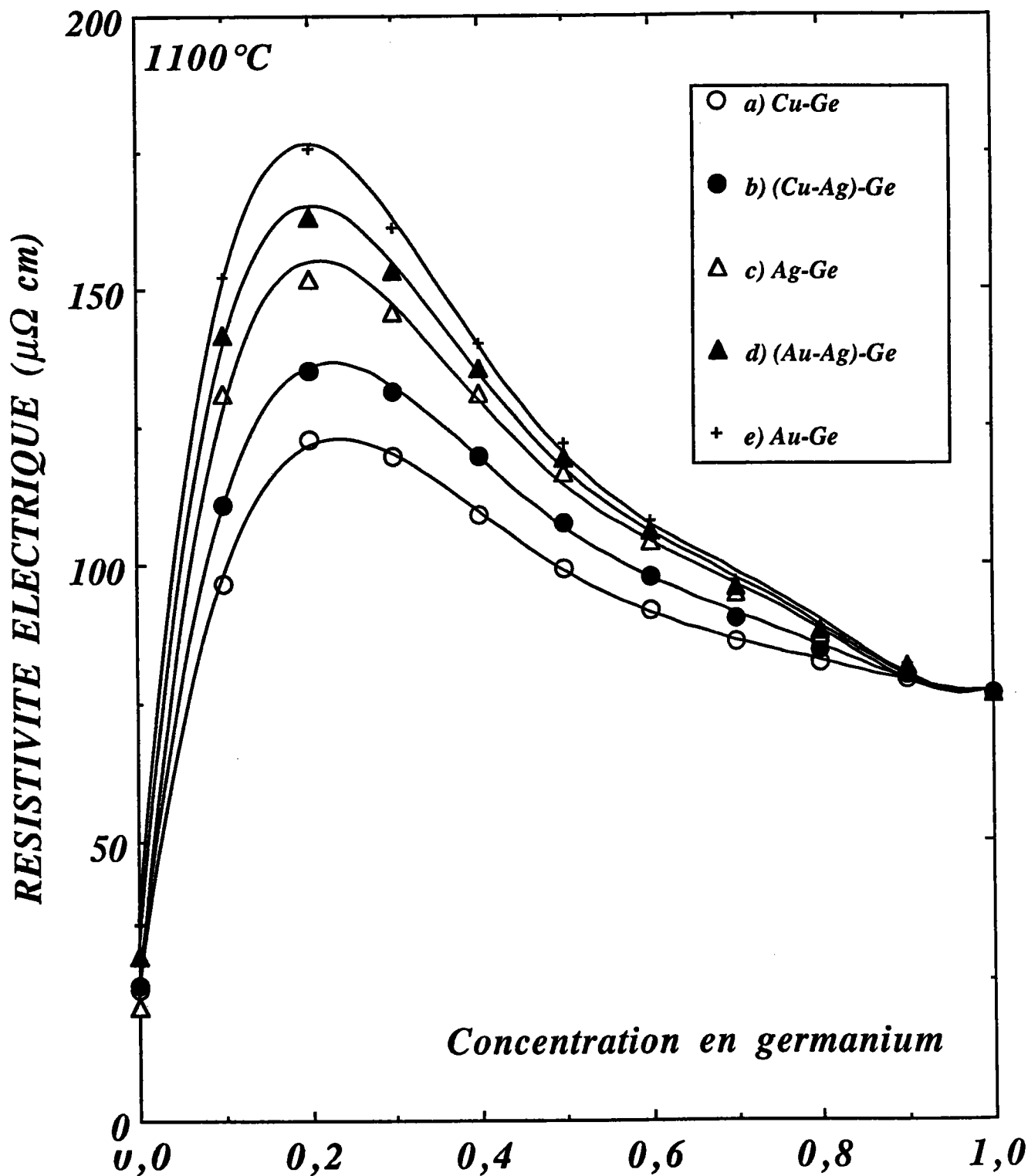
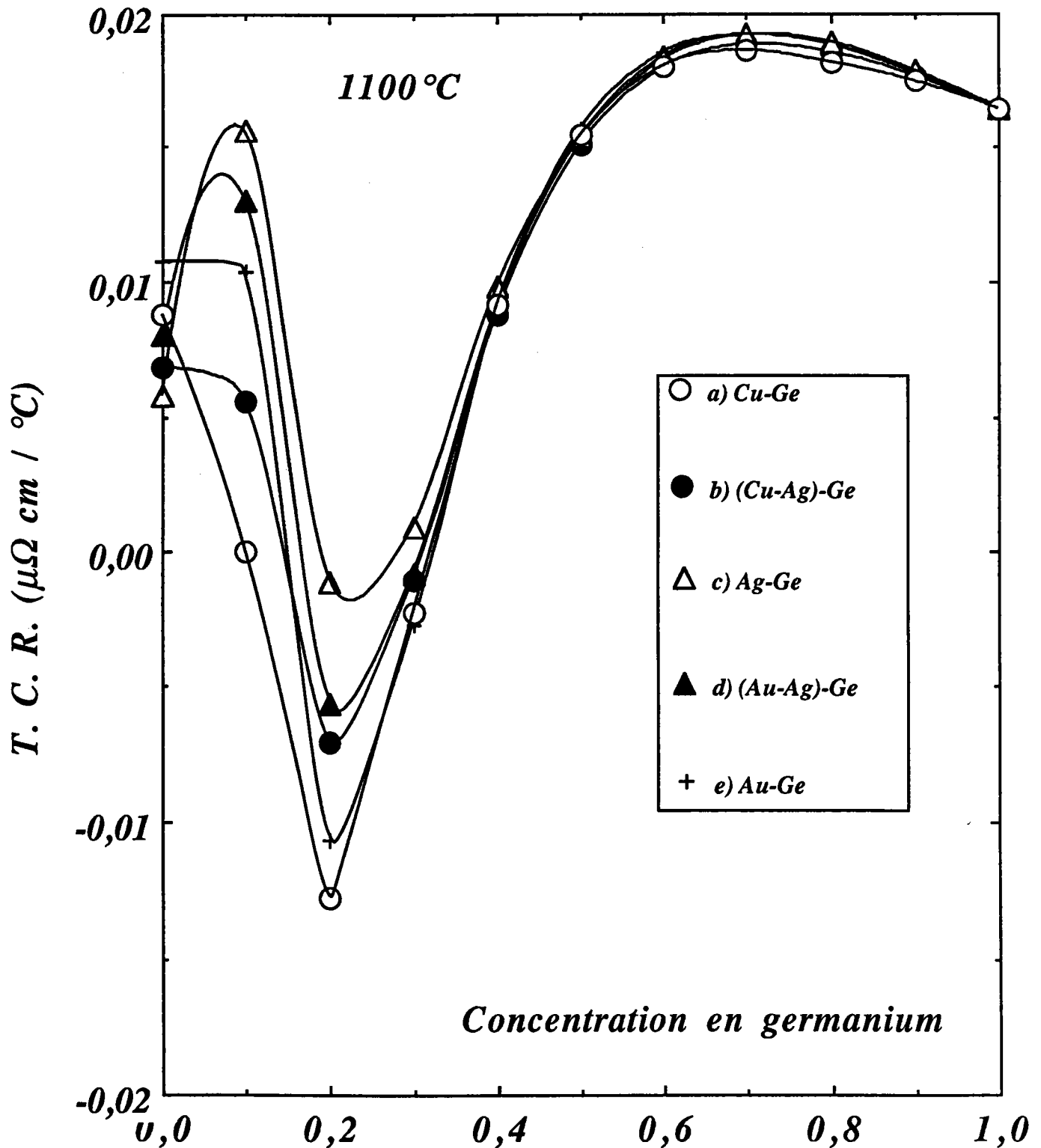


Figure 4 : Résistivité électrique calculée des alliages liquides à base de métaux nobles et de germanium en fonction de la concentration en germanium à 1100°C.



**Figure 5** : Coefficients de température calculés des alliages liquides à base de métaux nobles et de germanium en fonction de la concentration en germanium à  $1100^{\circ}\text{C}$ .

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE V

- [V-1] Ziman J. M.; *Phil. Mag.* **6** (1961) 1013.
- [V-2] Harrison W. A.; *Phys. Rev.* **181** (1969) 1036.
- [V-3] Moriarty J. A.; *Phys. Rev.* **6** (1972) 1239.
- [V-4] Evans R., Greenwood D. A. et Lloyd P.; *Phys. Letters* **A35** (1971) 57.
- [V-5] Ashcroft N. W. et Langreth D. C.; *Phys. Rev.* **156** (1967) 685.
- [V-6] Crawley A. F.; *Int. Met. Rev.* **19** (1974) 32.
- [V-7] Waseda Y.; *The Structure of Non-Crystalline Materials* (1980)  
(New-York: McGraw Hill) p. 59.
- [V-8] Waseda Y.; *The Structure of Non-Crystalline Materials* (1980)  
(New-York: McGraw Hill) table 3.1 p. 54.
- [V-9] Moriarty J. A.; *Phys. Rev. B* **1** (1970) 1363.
- [V-10] Animalu A. O. E.; *Phys. Rev. B* **8** (1973) 3542.
- [V-11] Taut M. et Paasch G.; *Phys. Stat. Sol.* **31** (1972) 295.
- [V-12] Ziman J. M.; *Adv. Phys.* **16** (1967) 551.
- [V-13] Vashishta P. et Singwi K. S.; *Phys. Rev. B* **6** (1972) 875.
- [V-14] Dreirach O., Evans R., Güntherodt H.J. et Künzi H.U.; *J. Phys. F* **2** (1972) 709.
- [V-15] Mukhopadhyaya G., Jain A. et Ratti U. K.; *Solid State Commun.* **13** (1973) 1623.
- [V-16] Waseda Y.; *The Structure of Non-Crystalline Materials* (1980)  
(New-York: McGraw Hill) p. 207.
- [V-17] Roll A. et Motz H.; *Z. Metallk.* **48** (1957) 272.
- [V-18] Davies H. A. et Leach J. S. L.; *Phys. Chem. Liq.* **2** (1970) 1.
- [V-19] Mera Y., Kita Y. et Adachi A.; *Tech. Rep. Osaka. Univ.* **22** (1972) 447.
- [V-20] Adams P. D. et Leach J. S. L.; *Phys. Rev.* **156** (1967) 178.
- [V-21] Gasser J. G. (1982) Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Metz.
- [V-22] Faber T. E. et Ziman J. M.; *Phil. Mag.* **11** (1965) 153.
- [V-23] Greenfield A. J.; *Phys. Rev. Lett.* **16** (1966) 6.
- [V-24] Hallers J. J., Marien T. et Van Der Lugt W.; *Physica* **78** (1974) 259.
- [V-25] Gasser J. G., Mayoufi M., Ginter G. et Kleim R.; *Journal of Non-Crystalline Solids* **61** (1984) 1273.



- [V-26] Williams G. P. et Norris C.; *Phil. Mag. Sol.* **34** (1976) 851.
- [V-27] Norris C.; *Inst. Phys. Ser.* **30c** (1977) 171.
- [V-28] Idrees M., Khwaja F. A. et Razmi M. S. K.; *Sol. Stat. Comm.* **41** (1982) 469.
- [V-29] Alam M. A. et Tomak M.; *Phys. Stat. Sol.* **126** (1984) 729.
- [V-30] Kefif B. et Gasser J. G.; *Phys. Chem. Liq.* **18** (1988) 327.
- [V-31] Mizutani U.; *Proc. 4ème Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Senday 2* (1981) p1279 éditeurs : Masumoto T et Suzuki K.
- [V-32] Mizutani U. et Nakamura F.; *J. Phys. F : Met. Phys.* **13** (1983) 2685.
- [V-33] Gasser J. G., Mayoufi M., Kleim R. et Bellissent-Funel M. C.; *Journal of Non-Crystalline Solids* **117/118** (1990) 383.
- [V-34] Bellissent-Funel M. C., Desre P. J., Bellissent R. et Tourand G.; *J. Phys. F* **7** (1977) 2485.
- [V-35] Takeuchi S., Suzuki K., Itoh J., Lai K. et Murakami K.; *The properties of Liquids Metals* (1973) p69 (London : Taylor and Francis).
- [V-36] Dupree R. et Sholl C. A.; *Z. Phys. B* **20** (1975) 275.
- [V-37] Saâdeddine S., Wax J. F., Grosdidier B., Gasser J. G., Regnaut C. et J. M. Dubois (soumise).
- [V-38] Paulick C., Rubinstein M., Gasser J. G., Senel I. et Quitmann D. *Anales de Fisica* **86** (1990) 122.
- [V-39] El Bakkali M.; Thèse de Doctorat de l'Université de Metz (1994).
- [V-40] Busch G. et Güntherodt H.-J.; *Solid State Phys.* **29** (1974) 235.
- [V-41] Ozelton N. W., Wilson J. R. et Pratt J. N.; *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.* **4** (1967) 109.
- [V-42] Chaïb C. et Gasser J. G.; *Phys. Stat. Sol. (b)* **142** (1987) 531.
- [V-43] Roll A. et Motz H.; *Z. für Metallk.* **48** (1957) 495.
- [V-44] Predel B. et Stein D.W. *Proceedings of the second international conference on the properties of liquid metals.* Editor S. Takeuchi; Taylor and Francis LTD (1973) 495.
- [V-45] Fukushima J., Tamura K., Endo H., Kishi K. et Ikeda S.; *Journal de Physique,* **C4 supp 35** (1974) 261.
- [V-46] Allen J.W., Wright A.C. et Connel G.A.N.; *J. Non Cryst. Solids* **42** (1980) 509.
- [V-47] Häussler P. preprint submitted to "Physical Reports" (1992).

[V-48] Gasser J. G., Mayoufi M. et Bellissent M.C.; J. Phys: Condens. Matter **1** (1989) 2409.

---

## CONCLUSION GENERALE

*Ce travail a été consacré à l'étude expérimentale des propriétés de transport électronique dans les alliages métalliques liquides binaires et ternaires à base de métaux nobles et de germanium. L'étude expérimentale de la résistivité électrique a été effectuée au moyen d'une manipulation automatisée et d'une cellule étanche en silice fondue.*

*Le calcul de la structure atomique est un élément essentiel de l'interprétation théorique des propriétés de transport électronique. Nous avons été amenés à développer des programmes de calcul de structure que nous avons testés sur la structure atomique des alliages binaires Al-Ge et ternaires Al-Ni-Si pour lesquels nous disposons des données expérimentales.*

*Nous avons utilisé ces programmes de calcul des facteurs de structure et de la résistivité d'alliages binaires et ternaires voire des alliages à  $n$  composants en prenant comme potentiel effectif celui des sphères dures ou celui en plateau et comme facteur de forme la matrice  $t$  et le potentiel d'Ashcroft.*

*Nous avons pu montrer, pour le cas de l'alliage cuivre-argent, que les "anomalies de Roll et Motz" n'apparaissent pas avec la méthode avec électrodes, et nous avons précisé les valeurs expérimentales de cet alliage. Dans nos calculs, nous avons interprété de façon satisfaisante nos valeurs expérimentales au moyen du formalisme des déphasages. Nous avons pu montrer que la description en pseudopotentiel (en conservant les noeuds des facteurs de forme) ne permettait pas de décrire l'alliage de manière satisfaisante.*

*Pour l'alliage or-argent, le potentiel phénoménologique utilisé par Alam et Tomak reproduit bien la résistivité cet alliage. Nous avons amélioré les résultats obtenus par Roll et Motz. Le minimum observé dans le coefficient de température de la résistivité de l'alliage Au-Ag reste inexpliqué avec les potentiels que nous avons à notre disposition.*

*En ce qui concerne les alliages (cuivre-argent)-germanium et (or-argent)-germanium, on a pu décrire qualitativement l'allure de la résistivité et du coefficient de température de ces alliages*

liquides ternaires à l'aide du formalisme de la matrice  $t$  et des déphasages de Dreirach et Waseda. Nous avons constaté une différence non négligeable entre les valeurs théoriques et expérimentales près du maximum de la résistivité. Nous pensons que des mesures de facteurs de structure partiels seraient nécessaires pour réduire cette différence. Enfin, l'utilisation de la densité de l'alliage (Cu-Ag)-Ge permet d'améliorer les résultats obtenus en faisant une interpolation des volumes atomiques des corps purs.

Nous avons étudié la tendance dans les alliages binaires et ternaires à base de métaux nobles et de germanium. L'allure de la résistivité et de son coefficient de température en fonction de la concentration en germanium a été qualitativement expliquée. Nous avons montré que le formalisme de Faber-Ziman utilisé avec la matrice  $t$  et les déphasages de Dreirach n'arrive pas à expliquer les détails qui différencient des alliages de la même famille. Enfin des améliorations tels que l'utilisation des facteurs de structure expérimentaux, des densités des alliages, des expériences de spectroscopie électronique..., seraient nécessaires pour expliquer ces différences.

Nous avons généralisé le modèle en palier au cas d'un alliage ternaire. Nous avons montré que, bien que ce modèle soit simple, il nous a permis d'expliquer l'ordre chimique dans l'alliage Al-Ni-Si. Ce modèle a été utilisé pour expliquer la structure de l'alliage Al-Ge. L'accord entre l'expérience et la théorie est satisfaisant.

En perspective, il serait souhaitable que des potentiels effectifs obtenus à partir des pseudopotentiels dans les alliages soient susceptibles d'expliquer tout ce qui n'a pas été expliqué dans le cadre de ce travail. Il est probable que des approches aussi simples ne puissent mener à terme et qu'il faille faire appel à des techniques d'équations intégrales ou de dynamique moléculaire.

## Résumé.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes proposés d'apporter une contribution à l'étude des propriétés structurales et de transport électronique des alliages métalliques binaires et ternaires à savoir l'étude de la structure atomique des alliages aluminium-nickel-silicium et aluminium-germanium et l'étude des propriétés de transport électronique des alliages liquides binaires et ternaires à base de métaux nobles et de germanium.

Nous avons pu interpréter de façon qualitative l'ordre chimique existant dans les alliages liquides binaire  $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{20}$  et ternaire Al-Ni-Si. Le prépic existant dans les compositions amorphisables est le résultats de deux effets : d'une part l'attractivité entre les atomes de types différents et d'autre part aux valeurs des longueurs de diffusion des neutrons.

L'étude expérimentale de la résistivité électrique a été effectuée au moyen d'une manipulation automatisée et d'une cellule étanche en silice fondue.

Pour le cas de l'alliage binaire cuivre-argent, les "anomalies" observées par Roll et Motz n'apparaissent pas avec la méthode que nous avons utilisée (méthode avec électrodes) et nous avons précisé les valeurs expérimentales de cet alliage. Dans nos calculs, nous avons interprété de façon satisfaisante nos valeurs expérimentales. Le potentiel phénoménologique proposé récemment par Idrees et al. reproduit bien la résistivité de l'alliage or-argent. Cependant, le minimum observé dans le coefficient de température de cet alliage reste inexpliqué avec les potentiels que nous avons à notre disposition. Nous avons montré pour l'alliage ternaire (cuivre-argent)-germanium, en mesurant sa conductivité électrique, que les anomalies observées sur la susceptibilité magnétique mesurée par Mizutani ne pouvaient être dues qu'au fait que le premier pic du facteur de structure coïncide avec  $2k_f$  et non à la formation des "pseudomolécules" comme l'a expliqué Takeuchi. Nous avons expliqué qualitativement la dépendance en concentration de la résistivité électrique et de son coefficient de température des alliages ternaires (cuivre-argent)-germanium et (or-argent)-germanium. Enfin, nous avons montré que le formalisme de Faber-Ziman utilisé avec la matrice  $t$  et les déphasages de Dreirach n'arrivait pas à expliquer les détails qui différencient des alliages de la même famille.

## Mots-clés.

Alliages ternaires, Facteur de forme, Facteur de Structure, Germanium, Métaux nobles, Ordre chimique, Prépic, Propriétés de transport, Pseudopotentiel, Résistivité.

## Abstract.

This work is divided in two parts. We first, study the electronic transport properties in the binary and ternary noble-noble and noble-noble-germanium liquid alloys. Then, we calculate the structure factors of binary and ternary Al - Ge and Al - Ni - Si liquid alloys.

To interpret electronic transport properties of ternary liquid alloys, we developed a calculations of  $m$ -components liquid structure factors and electrical resistivity. We take square-well hard sphere effective potentials and  $t$ -matrix like form factor in the "extended Faber - Ziman formula".

Several binary and ternary liquid alloys present a prepeak in their structure factors. We show that the prepeak which characterize the chemical short-range order (CSRO) can be explained by the introduction of an attractive potential. This fact allowed us to explain the CSRO existing in the amorphisable compositions of Al - Ni - Si liquid alloys.

Roll and Motz have obtained pronounced anomalies in the resistivity and in its temperature coefficient for noble-noble alloys. Several studies done in our laboratory (concerning noble-germanium alloys) have shown that the maximum of the resistivity is obtained with silver alloys.

We first, have shown that our measurements do not reproduces the anomalies obtained by Roll and Motz. Secondly, we determine experimentally the electrical resistivity of ternary (Cu - Ag) - Ge and (Au-Ag)-Ge liquid alloys. We have calculated the resistivity of these ternary alloys. Some systematic trends (higher resistivity of Ag - Ge) of the experimental curves are not reproduced by an analysis in the conventional extension of Faber - Ziman (F - Z) formalism with the  $t$ -matrix. Among the possible explanations beyond the F - Z model, there is hybridization between  $s$ -(and/or  $p$ -) electrons with  $d$ -states.