



**HAL**  
open science

# Étude des propriétés de transport électronique des métaux de transition et des alliages liquides

Hafida Zrouri

► **To cite this version:**

Hafida Zrouri. Étude des propriétés de transport électronique des métaux de transition et des alliages liquides. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paul Verlaine - Metz, 2001. Français. NNT : 2001METZ029S . tel-01775440

**HAL Id: tel-01775440**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775440v1>**

Submitted on 24 Apr 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## 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>

# UNIVERSITE MOHAMED PREMIER

FACULTE DES SCIENCES  
OUJDA

## UNIVERSITE DE METZ

INSTITUT DE PHYSIQUE-ELECTRONIQUE ET DE CHIMIE  
METZ

### THESE DE DOCTORAT

Spécialité :  
Physique et Physico-chimie de la Matière et des Matériaux

Présentée par

**Hafida ZROURI**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'OUJDA ET DE L'UNIVERSITE DE METZ**

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	20010865
Cote	S/Mz 01/29
Loc	magasin

**Etude des propriétés de transport électronique des  
métaux de transition et des alliages liquides**

Soutenue le 8 octobre 2001

devant le jury composé de :

M. C. CHAIB  
M. A. FARESS  
M. J. G. GASSER  
M. J. HUGEL  
M. J. F. JAL  
M. L. ROUBI

Professeur  
Professeur  
Professeur  
Professeur  
Maître de Conférence  
Professeur

Université d'Oujda  
Université d'Oujda  
Université de Metz  
Université de Metz  
Université de C.B de Lyon  
Université d'Oujda

# **UNIVERSITE MOHAMED PREMIER**

FACULTE DES SCIENCES  
OUJDA

## **UNIVERSITE DE METZ**

INSTITUT DE PHYSIQUE-ELECTRONIQUE ET DE CHIMIE  
METZ

### **THESE DE DOCTORAT**

Spécialité :  
Physique et Physico-chimie de la Matière et des Matériaux

Présentée par

**Hafida ZROURI**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'OUJDA ET DE L'UNIVERSITE DE METZ**

**Etude des propriétés de transport électronique des  
métaux de transition et des alliages liquides**

Soutenue le 8 octobre 2001

devant le jury composé de :

M. C. CHAIB	Professeur	Université d'Oujda
M. A. FARESS	Professeur	Université d'Oujda
M. J. G. GASSER	Professeur	Université de Metz
M. J. HUGEL	Professeur	Université de Metz
M. J. F. JAL	Maître de Conférence	Université de C.B de Lyon
M. L. ROUBI	Professeur	Université d'Oujda

*A mes parents pour tous leurs sacrifices*

*A ma sœur et mes frères  
A la femme de mon oncle Fatima  
A tous qui me sont chers*

# Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Physique du Solide à l'université d'Oujda et le Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces à l'université de Metz.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude à Messieurs L. Roubi et C. Chaib professeurs à l'Université d'Oujda, qui m'ont accueilli dans leur laboratoire dès le C.E.A. et m'ont initié à la recherche. Ils n'ont pas ménagé leurs encouragements et leurs conseils durant la préparation de la thèse. Je voudrais qu'ils trouvent ici l'expression de ma grande reconnaissance.

J'exprime ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à Monsieur J. Hugel professeur à l'université de Metz pour avoir accepté de diriger mes travaux de recherche en cotutelle. Je tiens à lui témoigner mon attachement et ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité, ses nombreuses discussions stimulantes, ses conseils et l'aide qu'il m'a apportée dans la réalisation de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur J.G. Gasser professeur à l'université de Metz pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour les discussions fructueuses et enrichissantes qu'il m'a prodiguées et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de siéger dans mon jury de thèse. Je le prie d'accepter le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je remercie Monsieur J.F. Jal, maître de conférences à l'université de Claude Bernard de Lyon pour les réflexions, les remarques et les questions que la lecture attentive du manuscrit ont suscitées. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie sincèrement Messieurs C. Regnaut, professeur à l'université de Paris XII et M. Fliyou professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Fès, pour le soin avec lequel ils ont analysé ce travail et accepté d'en être les rapporteurs.

Je tiens à témoigner ma gratitude et ma reconnaissance à Monsieur A. Faress professeur à l'université d'Oujda pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de thèse.

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

Il m'est agréable d'adresser mes sincères remerciements à tous les membres du laboratoire L.P.S. de l'université d'Oujda pour leurs nombreux encouragements et le soutien moral qu'ils n'ont pas cessé de témoigner à mon égard.

A tous mes collègues, j'adresse ma sympathie et mes remerciements, en particulier mesdemoiselles Dr Y. Khlifi et Dr S. El Ayyoubi de l'université d'Oujda et mademoiselle Dr L. Benhassine, Messieurs Dr A. Ben Moussa, Dr M. Bestandji et Dr H. Chaaba de l'université de Metz. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon amitié sincère et profonde.

Il serait injuste de ma part de clore cette page sans avoir une pensée pour toutes les personnes (de Metz et d'Oujda) qui m'ont aidé matériellement pour la réalisation de cette thèse. Qu'elles trouvent ici ma profonde reconnaissance.

Enfin, je demande l'indulgence à tous ceux que j'ai oublié de mentionner.

# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## **Chapitre 1 : Propriétés de transport électronique des métaux liquides**

<b>Introduction</b> .....	5
<b>I- Régime de faible et de forte diffusion</b> .....	6
I-1 Régime de faible diffusion (ou régime métallique) .....	6
I-2 Régime de forte diffusion .....	6
<b>II- Propriétés de transport électronique dans le domaine de faible diffusion</b> .....	7
II-1 Equation de Boltzmann .....	7
II-2 Temps de relaxation .....	8
<b>III- Expression de la résistivité</b> .....	11
<b>IV- Expression du pouvoir thermoélectrique</b> .....	17
<b>V- Structure</b> .....	19
V-1 Fonction d'interférence $a(q)$ .....	19
V-2 Fonction de corrélation de paire $g(r)$ .....	19
V-3 Modèle de sphères dures .....	20
<b>VI- Construction du potentiel de muffin-tin</b> .....	23
<b>VII- Energie de Fermi</b> .....	25
<b>VIII- Variation de la résistivité en fonction de la température</b> .....	27
<b>IX- Modélisation des potentiels d'échange</b> .....	28
IX-1 Approximation des potentiels d'échange .....	30



IX-2 Approximation de la fonctionnelle densité locale (LDA) .....	32
IX-3 Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	34
<b>Conclusion</b> .....	35

## **Chapitre 2 : Traitement en spins polarisés des propriétés de transport électronique des métaux de transition en phase liquide**

<b>Avant-propos</b> .....	38
---------------------------	----

### **Première partie : La dépendance en spin des propriétés de transport électronique du manganèse liquide**

<b>Introduction</b> .....	39
<b>I- Expression de la résistivité et du PTA dans l'approche à spins polarisés</b> .....	40
<b>II- Application au manganèse liquide</b> .....	41
II-1 Résultats sans polarisation de spin .....	42
II-2 Résultats avec polarisation de spin .....	47
II-3 Discussion .....	50
<b>Conclusion</b> .....	54

### **Deuxième partie : Propriétés de transport électronique de la série 3d des métaux de transition liquides**

<b>Introduction</b> .....	55
<b>Résultats</b> .....	57
<b>Discussion</b> .....	66
<b>Conclusion</b> .....	68

### **Troisième partie : Propriétés de transport électronique du manganèse liquide calculées par des potentiels muffin-tin ab-initio auto-cohérents**

<b>Introduction</b> .....	69
<b>Résultats</b> .....	70
<b>Discussion et conclusion</b> .....	72

## **Chapitre 3 : Effets de l'ordre local sur les propriétés de transport électronique des alliages de métaux liquides**

<b>Introduction</b> .....	76
<b>I- Résistivité et PTA des alliages liquides</b> .....	77
I-1 La résistivité .....	77
I-2 Le pouvoir thermoélectrique .....	78
<b>II- Construction du potentiel muffin-tin d'un alliage liquide</b> .....	79
<b>III- Facteurs de structure partiels d'un alliage</b> .....	80
<b>VI- Application à l'alliage Sodium-Césium</b> .....	83
<b>Résultats</b> .....	83
Effets du potentiel de l'alliage et des états électroniques .....	85
Effet du volume de l'alliage .....	98
<b>Discussion et conclusion</b> .....	100
 <b>Conclusion générale</b> .....	 103

# Acronymes

DFT :Density Functional Theory ; Théorie de la fonctionnelle densité.

LDA : Local Density Approximation ; Approximation de la densité locale.

GGA : Generalized Gradient Approximation : Approximation du gradient généralisé.

GGA-PW91 : Approximation du gradient généralisé de Perdew et Wang (1991).

GGA-PBE : Approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof (1996).

KKR :méthode Korringa-Kohn-Rostoker (1954).

ME : abréviation pour la combinaison des approches de Mukhopadhyay et al.(1973) et d'Esposito et al.(1978).

PTA: Pouvoir Thermoélectrique Absolu.

DOS : Density of States ; Densité d'états.

KKR-CPA : KKR Coherent-Potential Approximation : méthode Korringa-Kohn-Rostoker dans l'approximation du potentiel cohérent.

# **Introduction générale**

# Introduction générale

Bien que les métaux liquides se rencontrent dans de nombreux domaines (métallurgie, centrales nucléaires, générateurs magnétohydrodynamiques, géophysique...), l'étude de cet état est pourtant restée longtemps en retard par rapport à celles des gaz et des solides. Cela tient aux difficultés rencontrées pour établir une théorie unifiée de la matière dense désordonnée. Pendant longtemps, le liquide était étudié soit comme un gaz très dense, soit comme un solide cristallin fortement désordonné. Cependant les liquides n'ont ni la structure géométrique rigide simple des solides, ni le désordre presque parfait des gaz. De ce fait, ils ne peuvent pas être traités par les méthodes géométriques de la cristallographie ou par les méthodes purement statistiques utilisées pour les gaz. Les liquides correspondent à un état intermédiaire entre le solide cristallin et le gaz.

Il est bien admis que la détermination théorique des propriétés telles que la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique des métaux liquides peut être obtenue de manière satisfaisante grâce au formalisme de Ziman [1] pour les corps simples et de Faber-Ziman [2] pour les alliages. Cependant, cette théorie s'est révélée insuffisante pour les métaux de transition dont la configuration atomique présente une couche d incomplète. Compte tenu de l'existence des niveaux d pour ces métaux il n'est plus possible d'appliquer le modèle des pseudopotentiels. Une approche équivalente due à Evans et al. [3] permet d'étendre la méthode de Faber-Ziman aux métaux de transition. La méthode consiste à remplacer le pseudopotentiel dans la formule de résistivité par l'expression exacte de la matrice  $t$  calculée à partir des déphasages. Dans le formalisme étendu de Ziman, deux approches ont été développées : celle initiée par Dreirach et al. [4] et celle par Esposito et al. [5]. Les deux approches largement

utilisées par les expérimentateurs ont été appliquées avec plus ou moins de succès à des phases liquides non magnétiques. Dans le cas des métaux de transition, les calculs surestiment systématiquement la résistivité chez tous les auteurs qui ont utilisé la formule de Ziman et ceci quelles que soient les approximations faites. À première vue cette constatation pose la question de la pertinence de la relation de Ziman lorsqu'il s'agit de l'appliquer aux métaux de transition. Avant d'incriminer le bien fondé de la formule de Ziman il nous semble plus judicieux d'analyser les causes qui agissent sur le résultat numérique. Parmi celles-ci figure en priorité le manque de données sur la densité d'états exacte du liquide. La densité d'états électroniques peut être considérée comme la signature d'un système puisque chaque atome, solide ou liquide possède sa propre organisation des états qui le caractérise entièrement. La connaissance de la vraie densité d'états implique que les autres grandeurs reliées aux états électroniques tels que le niveau de Fermi, le potentiel diffuseur et ses déphasages soient corrects. D'autres facteurs comme l'absence de cohérence entre le potentiel diffuseur et le niveau de Fermi, l'approximation à un seul site diffuseur ont reçu des réponses qui n'ont pas permis d'obtenir un accord satisfaisant avec l'expérience. Au lieu de reprendre une nième étude selon les mêmes démarches déjà abordées par d'autres auteurs nous avons préféré introduire un aspect physique qui n'a pas été étudié jusqu'à présent. Il s'agit de l'hypothèse de l'existence d'un moment local sur les atomes des métaux de transition dans la phase liquide. La présence du moment local a pour effet de diffuser différemment les électrons selon le spin qu'ils portent. La contribution de notre travail est de montrer que pour les métaux de transition liquides, de meilleurs résultats sont obtenus pour la résistivité et le pouvoir thermoélectrique lorsqu'on utilise une approche à spins polarisés par opposition au traitement classique. La mise en évidence de l'effet du spin constitue l'originalité de la première partie de notre travail.

La seconde partie de notre étude est consacrée aux alliages binaires liquides dont les propriétés de transport électronique sont déterminées par le formalisme de Faber-Ziman [2]. Généralement il a été d'usage d'employer les déphasages issus des potentiels des corps purs pour calculer la résistivité et le pouvoir thermoélectrique des

liquides binaires. Notre contribution est de prendre en compte l'effet du voisinage immédiat pour construire le potentiel propre à chaque constituant d'alliage. Celui-ci varie en fonction de la concentration respective des deux types d'atomes qui forment la phase liquide. Les déphasages résultant de ces nouveaux potentiels améliorent les résultats.

Le présent mémoire se compose des chapitres suivants :

- Dans le premier chapitre de ce mémoire nous exposons les éléments principaux de la théorie du transport électronique dans les métaux liquides du point de vue microscopique.
- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des propriétés de transport électronique des éléments de la série 3d des métaux de transition liquides dans l'approche à spins polarisés et dans l'approche classique. Pour mettre en évidence l'effet de la prise en compte du spin des électrons lors de la diffusion nous comparons nos résultats avec spin et sans spin à ceux de l'expérience. Une discussion qui situe notre travail par rapport aux autres résultats obtenus dans le cadre du formalisme de Ziman complète le chapitre.
- Au troisième chapitre nous abordons un point important du point de vue conceptuel, celui de l'effet de l'environnement atomique sur la résistivité et le pouvoir thermoélectrique des alliages liquides. Nous avons calculé le potentiel de l'alliage en introduisant les fonctions de corrélation de paire partielles et par suite nous avons calculé les déphasages de l'alliage. Notre modèle appliqué à l'alliage sodium-césium montre l'apport de la prise en compte de l'environnement dans le cadre du formalisme de Ziman.

Nous terminons notre mémoire par une conclusion générale.

## Bibliographies

[1] Ziman J.M. ; Phil. Mag. 6 (1961) 1013.

[2] Faber T.E. and Ziman J.M. ; Phil. Mag. 11 (1965) 153.

Faber T.E. ; An introduction to the theory of liquid metal (Cambridge Univ. Press, London 1972).

[3] Evans R., Greenwood D.A. and Lloyd P. ; Lett. 35A (1971) 57.

[4] Dreirach O., Evans R., Güntherodt H.J. and Künzi U. ; J. Phys. F Metal Phys. 2 (1972) 709.

[5] Esposito E., Ehrenreich H. and Gellatt C.D. ; Phys. Rev. B 18 (1978) 3913.



# **Chapitre 1**

***Propriétés de transport électronique  
des métaux liquides***

# CHAPITRE 1

## *Propriétés de transport électronique des métaux liquides*

### Introduction

Lorsqu'un métal fond, le changement de volume est souvent très faible mais une propriété comme la résistivité peut varier de 50 % et même beaucoup plus (cas des semi-conducteurs qui deviennent métallique en fondant). Un métal liquide est considéré généralement comme un système globalement désordonné composé d'un ensemble d'ions positifs noyés dans un nuage d'électrons " presque " libres. Cet ensemble présente un ordre local fonction du milieu et des interactions chimiques entre les constituants. Dans les calculs des propriétés de transport électronique, nous avons besoin de pouvoir rendre compte de la structure atomique du liquide et de l'effet de la diffusion qui subissent les électrons de la part des atomes du métal. Les centres diffuseurs peuvent être classés soit dans la catégorie de diffuseurs faibles soit dans la catégorie des diffuseurs forts.

# I- Régime de faible et de forte diffusion :

Les matériaux liquides sont classés selon leurs propriétés électriques. La limite entre ces deux régimes est plus ou moins bien définie [1]. Dans cette présentation, nous nous référons au classement donné par Mott et Davis [2].

## I-1 – Régime de faible diffusion (ou régime métallique) :

Les ions perturbent faiblement les électrons presque libres. Le libre parcours moyen ( $L$ ) est nettement supérieur à la distance moyenne entre deux atomes voisins ( $L \gg a$ ). Le modèle des électrons presque libres de Ziman [3] est applicable et l'on peut séparer les électrons de cœur des électrons de conduction qui sont faiblement liés et sont seuls responsables des propriétés caractéristique de l'état métallique. Les fonctions d'onde des électrons de conduction ont un comportement proche de celui des ondes planes. La densité d'états est du type électrons libres ( $N(E) \approx E^{1/2}$ ). 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 [4] est bien adaptée aux conducteurs liquides dont la résistivité électrique reste inférieure à environ  $100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ . Dans le cas des métaux nobles et des métaux de transition, le potentiel est plus profond mais la diffusion reste faible. Pour l'interprétation des propriétés de ces métaux, on préfère le formalisme de "Faber-Ziman étendu" avec la matrice  $t$  exprimé en fonction des déphasages. Il fut employé pour la première fois par Evans et al. [5] pour les corps purs et par Dreirach et al. [6] pour les alliages.

## I-2 – Régime de forte diffusion :

L'interaction électron-ion est plus forte et elle ne peut plus être traitée en perturbation. Le libre parcours moyen des électrons, déduit de la théorie des électrons libres, est inférieur ou égal à la distance interatomique moyenne ( $L \leq a$ ). Dès que l'on s'éloigne

du régime métallique, nous ne disposons plus de théorie de portée aussi générale qui permette une interprétation quantitative.

## II- Propriétés de transport électronique dans le domaine de faible diffusion

### II-1 – Equation de Boltzmann :

Les propriétés de transport électronique s'expriment à l'aide de la fonction de distribution  $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$  où  $\vec{r}$  et  $\vec{k}$  sont respectivement la position et la quantité de mouvement des électrons. Elle obéit à l'équation de Boltzmann, discutée dans de nombreux ouvrages [7], [8], et qui s'écrit :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla}_r f + \dot{\vec{k}} \cdot \vec{\nabla}_k f \quad (1.1)$$

$f$  représente la probabilité d'occupation des états électroniques. A l'équilibre cette fonction ne dépend que de l'énergie  $E$  et est décrite par la fonction de Fermi-Dirac :

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

où  $\mu$  est le potentiel électrochimique,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue.

Lorsqu'on applique un champ électrique ou un gradient de température on postule que la fonction  $f$  prend la forme :

$$f = f_0 + g$$

où  $g$  est petit devant la distribution à l'équilibre  $f_0$ .

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

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = - \frac{f - f_0}{\tau} = - \frac{g}{\tau}$$

## II-2 - Temps de relaxation

Le terme de collision  $\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$  s'exprime en fonction des densités de probabilité

( $P(\vec{k}', \vec{k})$  et  $P(\vec{k}, \vec{k}')$  par unité de temps) entre les états  $|\vec{k}\rangle$  et  $|\vec{k}'\rangle$  par la relation :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int [f(\vec{k}')P(\vec{k}', \vec{k})(1 - f(\vec{k})) - f(\vec{k})P(\vec{k}, \vec{k}')(1 - f(\vec{k}'))] d\vec{k}'$$

$\Omega$  est le volume de l'échantillon.

Le premier terme du second membre représente le nombre d'électrons arrivant à l'état  $|\vec{k}\rangle$  à la suite d'une collision. Le second terme concerne le nombre d'électrons qui partent de l'état  $|\vec{k}\rangle$  à la suite d'une collision.

$P(\vec{k}, \vec{k}') = P(\vec{k}', \vec{k})$  pour les collisions élastiques. Il vient :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int P(\vec{k}, \vec{k}') (f(\vec{k}') - f(\vec{k})) d^3 k' \quad (1-2)$$

Dans un métal liquide, les surfaces d'égale énergie sont sphériques et les transitions n'affectent que les électrons situés au voisinage du niveau de Fermi, d'où l'égalité suivante :

$$k = k' = k_F \quad (k = |\vec{k}| = \text{norme du vecteur } \vec{k})$$

A l'aide de (1-2), le terme de collision s'écrit :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int P(\vec{k}, \vec{k}') [g(\vec{k}') - g(\vec{k})] d^3k'$$

or

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = -\frac{g_k}{\tau}$$

d'où

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int P(\vec{k}, \vec{k}') \left(1 - \frac{g(\vec{k}')}{g(\vec{k})}\right) d^3k'$$

En régime stationnaire  $\left(\frac{\partial f}{\partial t} = 0\right)$  et si la température est constante, l'équation de Boltzmann s'écrit :

$$\vec{k} \vec{\nabla}_k f = -\frac{g(k)}{\tau(k)}$$

avec :

$$\vec{\nabla}_k f = \vec{\nabla}_k f_0 = \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right) \vec{\nabla}_k E = \hbar \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right) \vec{\nabla}_k$$

et connaissant

$$\vec{V}_k = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_k E \quad \text{et} \quad \vec{F} = \hbar \vec{k} = e\vec{E}$$

Il vient :

$$g(\mathbf{k}) = -\tau(\mathbf{k})e \left( \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \vec{E} \vec{V}_k \quad (1-3)$$

Dans le cas isotrope, et si le champ électrique est dirigé suivant  $\vec{OX}$  :

$$\begin{aligned} g(\mathbf{k}) &= -\tau e \left( \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) E_x V_x \\ &= -\frac{\tau e \hbar E_x}{m^*} \left( \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) k_x \end{aligned}$$

L'expression du temps de relaxation devient :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int P(\vec{k}, \vec{k}') \left( 1 - \frac{k_x}{k'_x} \right) d^3k' \quad (1-4)$$

En désignant par  $\theta$  l'angle entre les vecteurs  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$  (fig (1.1)), l'expression (1-4) s'écrit:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int P(\theta) (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta k'^2 dk'$$

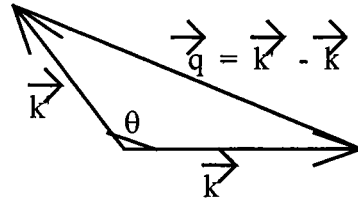


Figure (1.1) :  $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$  est le vecteur de diffusion.

La densité de probabilité de transition par unité de temps peut être donnée par la théorie du perturbations dépendantes du temps. Le temps de relaxation devient alors :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_f m \Omega}{2\pi \hbar^3} \int_0^\pi |\langle \vec{k}' | W | \vec{k} \rangle|^2 (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (1-5)$$

(W est le potentiel diffuseur qui auquel est soumis l'électron et m sa masse)

L'expression (1-5) peut s'écrire en fonction du vecteur de diffusion  $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$  :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{2\pi^3 \hbar^3} \int 8 |\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle|^2 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d\left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (1-6)$$

### III - Expression de la résistivité

Si on applique un champ extérieur  $\vec{E}$ , à un conducteur homogène maintenu à température constante, les électrons libres du métal, soumis à la force électrique  $e\vec{E}$ , sont animés d'un mouvement directionnel. La densité du courant ainsi créée s'écrit :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int f \vec{v} d^3k$$

Or  $f = f_0 + g$  et par conséquent:



$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \left( \int f_0 \vec{V} d^3k + \int g \vec{V} d^3k \right)$$

La première intégrale est nulle, car la vitesse est une fonction impaire de  $\vec{k}$  alors que  $f_0$  est une fonction paire de  $\vec{k}$  d'où :

$$\vec{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int g \vec{V} d^3k$$

substituons  $g$  par l'expression (1-3):

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

Or  $d^3k = \frac{ds dE}{\hbar |\vec{V}|}$  donc:

$$\vec{J} = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int \int_{s.d.f} \tau \vec{V} (\vec{V} \cdot \vec{E}) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{ds dE}{|\vec{V}|}$$

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

$$\left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \approx \delta(E - \mu_0)$$

Il vient :

$$\vec{J} = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{s.d.f} \tau \vec{V} \frac{\vec{V} \cdot \vec{E}}{|\vec{V}|} ds$$

Si le liquide est isotrope et  $\vec{E}$  dirigé suivant  $\vec{OX}$  on a :

$$[\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E})]_x = \nabla_x^2 E = \frac{1}{3} \nabla^2 E$$

d'où :

$$\vec{J} = \frac{e^2}{12\pi^3 \hbar} \int_{s.d.f} \tau V \vec{E} ds$$

et comme

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}$$

Il vient

$$\sigma = \frac{e^2}{12\pi^3 \hbar} \int_{s.d.f} \tau V_F ds$$

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

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

et par conséquent :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{3\pi^3 m}{e^2 k_F^3} \frac{1}{\tau}$$

ou encore

$$\rho = \frac{m}{ne^2} \frac{1}{\tau}$$

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

En remplaçant  $\frac{1}{\tau}$  par l'expression (1-6), il vient :

$$\rho = \frac{3\pi m^2 \Omega}{k_F^2 e^2 \hbar^3} \int_0^1 4 \left| \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle \right|^2 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d\left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (1-7)$$

L'élément de matrice  $\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle$  est difficile à calculer dans le cas où  $W$  est le vrai potentiel et où  $\langle \vec{k} + \vec{q} |$  et  $\langle \vec{k} |$  sont les vraies fonctions d'onde des électrons. Pour cela on utilise la méthode du pseudo-potentiel dans laquelle les vraies fonctions d'ondes sont remplacées par des pseudo fonctions d'ondes planes soumises à un pseudo-potentiel tout en conservant le spectre d'énergie.

Nous pouvons écrire :

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp[-i(\vec{k} + \vec{q})\vec{r}] W(\mathbf{r}) \exp[i\vec{k}\vec{r}] d\Omega$$

Avec  $W(\mathbf{r}) = \sum_j w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  par conséquent :

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp[-i(\vec{k} + \vec{q})\vec{r}] \sum_j w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \exp[i\vec{k}\vec{r}] d\Omega \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_j \exp[-i\vec{q}\vec{R}_j] \int_{\Omega} \exp[-i(\vec{k} + \vec{q})\vec{r}] w(\mathbf{r}) \exp[i\vec{k}\vec{r}] d\Omega \\ &= \left[ \frac{1}{N} \sum_j \exp[-i\vec{q}\vec{R}_j] \right] \left[ \frac{N}{\Omega} \int_{\Omega} \exp[-i(\vec{k} + \vec{q})\vec{r}] w(\mathbf{r}) \exp[i\vec{k}\vec{r}] d\Omega \right] \end{aligned}$$

Dans cette nouvelle expression, l'élément de matrice s'écrit sous la forme d'un produit de deux termes :

- Le premier, appelé facteur de structure  $S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_j \exp[-i\vec{q}\vec{R}_j]$  ne dépend que de la position des ions.

- Le second :  $U(\mathbf{q}) = \frac{N}{\Omega} \int \exp[-i(\vec{k} + \vec{q})\vec{r}] w(\mathbf{r}) \exp[i\vec{k}\vec{r}] d\Omega$  appelé facteur de forme, est indépendant de la position individuelle des ions.

Posons

$$a(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left| \sum_j \exp[-i\vec{q}\vec{R}_j] \right|^2 = N |S(\mathbf{q})|^2$$

La fonction  $a(\mathbf{q})$  est appelé fonction d'interférence.

On obtient

$$\left| \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle \right|^2 = \frac{1}{N} a(\mathbf{q}) |U(\mathbf{q})|^2$$

Les expressions (1-6) et (1-7) deviennent :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{\pi^3 \hbar^3 N} \int_0^1 a(\mathbf{q}) |U(\mathbf{q})|^2 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (1-8)$$

et

$$\rho = \frac{3\pi m^2}{k_F e^2 \hbar^3} \frac{\Omega}{N} \int_0^1 a(\mathbf{q}) |U(\mathbf{q})|^2 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (1-9)$$

C'est la "formule de Ziman" qui permet de calculer la résistivité des métaux liquides. Elle est exprimée dans le système d'unités internationales.

### Extension de la théorie de Ziman : matrice t

Pour certains éléments tels que les métaux de transition, les métaux de terres rares et les métaux nobles, la théorie citée auparavant s'est révélée inadéquate. En effet, pour ces derniers, dont les ions sont des diffuseurs forts, il faut tenir compte de l'influence des électrons d lorsque leurs niveaux d'énergie sont voisins de l'énergie de Fermi. En 1967 Ziman [9] a montré qu'il convient d'écrire la probabilité de diffusion :

$$P(\theta) \propto \left| \langle \vec{k} | T | \vec{k}' \rangle \right|^2 N(E_F)$$

$N(E_F)$  représente la densité d'états finale des électrons libres à l'énergie de Fermi. Le terme  $\langle \vec{k} | T | \vec{k}' \rangle$ , appelé matrice T, représente la probabilité de diffusion d'un état  $|\vec{k}\rangle$  en un état  $|\vec{k}'\rangle$ . Elle peut être exprimée par :

$$T = U + UG_0U + UG_0UG_0U + \dots$$

$G_0$  est la fonction de Green des électrons libres, c'est un opérateur défini par :

$$G_0 = (E - H_0 + i\varepsilon)^{-1}$$

où  $H_0$  est l'opérateur énergie cinétique, E est l'opérateur énergie et  $\varepsilon$  est une quantité réelle positive tendant vers zéro. Beeby et Edwards [10] en 1963 donnent le développement suivant de la matrice T :

$$T = \sum_i t_i + \sum_{i \neq j} t_i G_0 t_j + \sum_{i \neq j \neq k} t_i G_0 t_j G_0 t_k + \dots$$

$t_i$  est la matrice de transition d'un seul site diffusant  $i$ . La matrice  $t$  donne cette fois la probabilité de transition d'un électron d'un état  $|\vec{k}\rangle$  à un état  $|\vec{k}'\rangle$  par une seule diffusion.

Dreirach et al [6] se sont arrêtés au premier terme du développement de la matrice  $T$ .

Une écriture de la matrice  $t$  après normalisation par le volume atomique  $\Omega_0$  donne :

$$t(\mathbf{q}) = -\frac{2\pi\hbar^3}{m^*(2m^*E)^{1/2}} \frac{N}{\Omega} \sum_l (2l+1) \sin \eta_l(E) e^{i\eta_l(E)} P_l(\cos \theta) \quad (1-10)$$

où  $P_l(\cos \theta)$  sont les polynômes de Légendre et  $\theta$  l'angle entre les vecteurs  $\vec{k}$  et  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$ . Les  $\eta_l(E)$  sont les déphasages à l'énergie  $E$ .

La formule de Ziman de la résistivité étendue à la matrice  $t$  devient:

$$\rho = \frac{3\pi m^2}{k_F^2 e^2 \hbar^3} \frac{N}{\Omega} \int_0^1 a(q) |t(q)|^2 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (1-11)$$

## IV - Expression du pouvoir thermoélectrique :

La connaissance de la résistivité à partir de la théorie de Ziman permet d'accéder au pouvoir thermoélectrique (PTA). Celui-ci est relié à la résistivité électrique par la relation suivante:

$$S = \frac{\pi^2 k_B T k_F}{3eE_F} \left( -\frac{\partial \text{Log} \rho}{\partial k} \right)_{k=k_F}$$

En posant:

$$\chi = -\frac{k_F}{2} \left( \frac{\partial \text{Log} \rho}{\partial k} \right)_{k=k_F} = -\frac{k_F}{2\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial k} \right)_{k=k_F}$$

On a:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F} \chi \quad (1-12)$$

$\chi$  est le paramètre thermoélectrique qui peut se mettre sous la forme suivante :

$$\chi = 3 - 2q - \frac{r}{2} \quad (1-13)$$

où

$$q = \frac{a(2k_F)|U(2k_F)|^2}{\int_0^1 a(q)|U(q)|^2 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right)}$$

et

$$r = \frac{2k_F \int_0^1 a(q)U(q) \left( \frac{dU(q)}{dk} \right)_{k=k_F} 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right)}{\int_0^1 a(q)|U(q)|^2 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right)}$$

Dans le cas des métaux de transition, des métaux de terres rares et des métaux nobles, les formules restent les mêmes à condition de remplacer le facteur de forme par la matrice  $t$ .

## V – Structure :

### V-1 – Fonction d'interférence $a(q)$ :

La fonction d'interférence  $a(q)$  d'un métal liquide ne dépend que de la position des atomes. Elle décrit la structure du métal et peut être obtenue expérimentalement par diffraction des rayons X ou de neutrons. La fonction d'interférence est proportionnelle à l'intensité moyenne diffusée par le liquide [11]:

$$a(q) = \frac{I(q)}{Nf^2}$$

où  $N$  est le nombre total d'atomes et  $f$  le facteur de diffusion.

$a(q)$  peut s'écrire aussi à l'aide de la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  définie dans le paragraphe suivant :

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

### V-2 Fonction de corrélation de paire $g(r)$ :

Un liquide est caractérisé par un ordre local qui est décrit à l'aide de la fonction de distribution radiale (ou fonction de corrélation de paire )  $g(r)$ . Celle-ci est définie par :

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}$$

où  $\rho(r)$  est la densité atomique à la distance d'un atome arbitraire considéré comme origine, et  $\rho_0$  est la densité atomique moyenne.



Quand  $g(r)$  est partout égale à l'unité, on a un désordre total. L'écart de  $g(r)$  par rapport à l'unité mesure l'ordre local autour d'un atome. La fonction de distribution radiale  $g(r)$  est déterminée expérimentalement par diffraction d'ondes cohérentes en différents points du liquide, ou calculée théoriquement à partir du potentiel de paire  $U(r)$ . Il est difficile de trouver une relation entre  $g(r)$  et  $U(r)$ . Pour les métaux liquides le modèle le plus utilisé est le modèle de sphères dures.

### V-3 Modèle de sphères dures :

Le modèle des sphères dures rend bien compte de la structure des métaux liquides. A la distance  $r = \sigma$  d'un atome arbitrairement choisi comme origine, on observe une accumulation de sphères lorsque  $g(r)$  passe par un maximum très net (fig.(1.2)). L'occupation de l'espace à des distances de plus en plus grandes conduit à une série de maxima et de minima successifs oscillants autour de la valeur 1. Cette valeur est atteinte à grande distance où la densité moyenne des atomes est égale à  $\rho_0$ .

Plusieurs approximations de la théorie des liquides relient par des équations intégrales la fonction de distribution de paire  $g(r)$  au potentiel inter ionique  $U(r)$ . Parmi ces approximations, celle de Percus-Yevick [12]. La solution sphère dure de l'équation de Percus-Yevick a été introduite dans la théorie des métaux liquides par Ashcroft et Lekner [13] pour les métaux purs et par Ashcroft et Langreth [14] pour les alliages binaires.

La fonction de corrélation directe  $C(r)$  est reliée à la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  dans le cas d'un système à un seul constituant:

$$C(r) = g(r) \left( 1 - \exp \frac{U(r)}{k_B T} \right)$$

Le potentiel de paire  $U(r)$  généralement utilisé est de type sphères dures (fig. (1.3)), c'est à dire :

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

où  $\sigma$  représente le diamètre de sphères dures.

Or  $a(q)$  est relié à  $C(q)$ , qui est la transformée de Fourier de  $C(r)$ , par la relation:

$$a(q) = \frac{1}{1 - \rho_0 C(q)}$$

ce qui s'écrit:

$$a(q) = [1 + 24\eta(\alpha J_1 + \beta J_2 + \gamma J_3)]^{-1}$$

avec:

$$J_1 = \left(\frac{1}{q\sigma}\right)^3 (\sin(q\sigma) - q\sigma \cos(q\sigma))$$

$$J_2 = \left(\frac{1}{q\sigma}\right)^4 (2q\sigma \sin(q\sigma) + (2 - q\sigma)^2 \cos(q\sigma) - 2)$$

$$J_3 = \left(\frac{1}{q\sigma}\right)^6 ([4(q\sigma)^3 - 24q\sigma] \sin(q\sigma) + [-(q\sigma)^4 + 12(q\sigma)^2 - 24] \cos(q\sigma) + 24)$$

$$\alpha = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} ; \quad \beta = \frac{-6\eta\left(1+\frac{\eta}{2}\right)^2}{(1-\eta)^4} ; \quad \gamma = \frac{\eta(1+2\eta)^2}{2(1-\eta)^4}$$

où  $\eta = \frac{1}{6} \pi \rho_0 \sigma^3$  est appelé paramètre de remplissage.

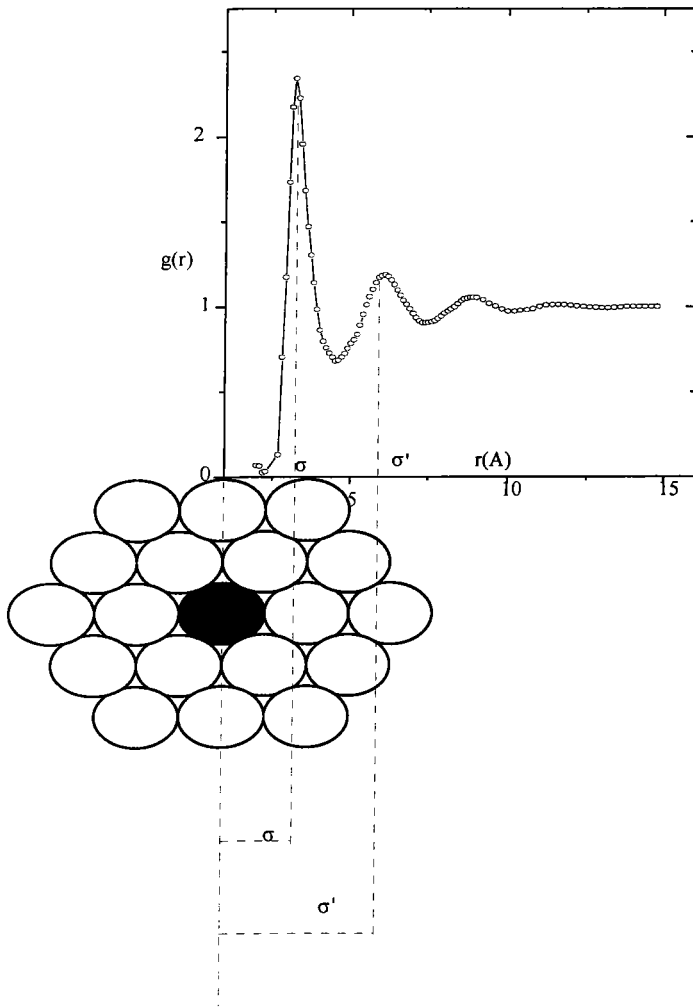


Figure (1.2): Fonction de distribution radiale d'un système liquide de sphères dures.

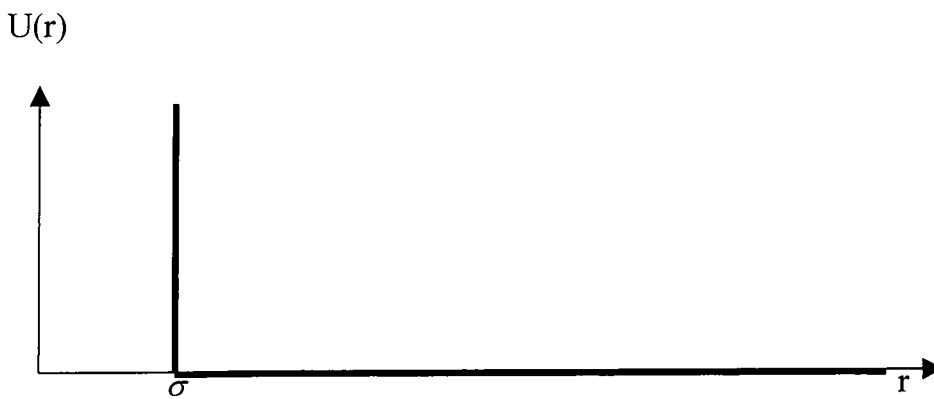


Figure (1-3) : modèle de sphères dures

## VI – Construction du potentiel de Muffin-Tin :

Le potentiel ressenti par un électron qui se déplace dans la sphère de rayon  $R_{MT}$  ou  $R_{MT}$  est égal à la moitié de la distance correspondant au premier pic de  $g(r)$ , se compose de deux termes:

- Une attraction coulombienne du noyau, ajoutée à celle des noyaux des ions voisins  $V^c(r)$ .
- Un potentiel d'échange qui dépend de la densité de charge totale  $\rho(r)$ :  $V^{ech}(\rho(r))$ .

Dans le cas du métal liquide, la densité de charge totale et le potentiel coulombien sont calculés de deux manières:

\* approche de Mukhopadhyaya [15]:

Le potentiel total à une distance  $r$  est de la forme:

$$V(r) = V^c(r) + V^{ech}(\rho(r))$$

Avec l'approche de Mukhopodhyaya, il vient:

$$V^c(r) = U_a^c(r) + \frac{1}{\Omega_0} \int_0^\infty U_a^c(r-R)g(r)dR$$

$U_a^c(r)$  est la partie coulombienne de l'atome neutre. De même la densité de charge s'écrit :

$$\rho(r) = \rho_a(r) + \frac{1}{\Omega_0} \int_0^\infty \rho_a(r-R)g(r)dR$$

$\rho_a(r)$  est la densité de charge atomique.

L'approximation muffin-tin

$$V_{MT}(r) = \begin{cases} V(r) & r < R_{MT} \\ V_0 & r > R_{MT} \end{cases}$$

consiste à prendre  $V(r)$  dans la sphère de rayon  $R_{MT}$ . En dehors de cette sphère, le potentiel est pris constant et égal à  $V_0$ : la moyenne de  $V(r)$  entre le rayon  $R_{MT}$  et celui de la sphère de Wigner Seitz de volume  $\Omega_0$  soit  $R_{WS}$  :

$$V_0 = \frac{3}{R_{WS}^3 - R_{MT}^3} \int_{R_{MT}}^{R_{WS}} V(r) r^2 dr$$

Le rayon de Wigner Seitz est propre au métal liquide étudié. En effet,  $R_{WS}$  est fonction du nombre d'atomes par unité de volume du liquide  $n_0$  :

$$n_0 = \frac{1}{\Omega_0} = \frac{R_{WS}^3}{4\pi}$$

\* Approche de Dreirach[6]:

Elle consiste simplement de remplacer  $g(r)$  de la méthode précédente par  $N_{p.p.v} \delta(r - R_N)$  ou  $N_{p.p.v}$  est le nombre de plus proches voisins déduit par intégration de  $g(r)$  sur le premier pic.

Une fois que le potentiel "muffin-tin" approprié a été construit par l'une des méthodes, on calcule les déphasages par intégration numérique de l'équation de Schrödinger radiale dans la sphère de "muffin-tin" .

## VII – Energie de Fermi :

L'énergie de Fermi intervient avec un rôle déterminant dans le calcul des propriétés de transport électronique de métaux liquides où seules les diffusions sur la surface de Fermi sont considérées. Il existe plusieurs approches pour la détermination de l'énergie de Fermi. Dreirach et al. [6] ont proposé la forme suivante:

$$E_F = E_b + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*}$$

avec

$$E_b = k_o = -\frac{4\pi N}{k_o} \left( \cotg \eta_0 - \frac{n_o(k_o, R_{MT})}{j_o(k_o, R_{MT})} \left( \frac{j_o(0)}{j_o(k_o, R_{MT})} \right)^2 \right)$$

$j_o$  et  $n_o$  sont les fonctions de Bessel sphériques usuelles. L'inconvénient de ce calcul réside dans le fait que la détermination de la masse effective repose sur les calculs de structure de bandes du solide et qui peuvent ne pas être identique dans le cas d'un liquide.

L'approche que nous avons utilisée le plus souvent pour déterminer  $E_F$  est celle d'Esposito et al. [16] (figure (1-4)). Cette méthode introduit la notion de la valence effective  $Z^*$ . Pour l'obtenir il est nécessaire de calculer la densité d'état intégrée dans le liquide suivant la formule de *Lloyds* [17]:

$$N(E) = N_0(E) + \frac{2}{\pi} \sum_1 (2l+1) \eta_l(E) + N_{ms}(E)$$

où  $N_0(E)$  est la densité d'état intégrée des électrons libres. Le deuxième terme dépend uniquement des déphasages  $\eta_l$  de la diffusion à un seul site. Le troisième terme  $N_{ms}(E)$  représente les effets de diffusions multiples.

L'énergie de Fermi est obtenue en plaçant les  $Z$  électrons de valence, dans les états déterminés et en négligeant le terme de diffusions multiples.

$$Z = N(E_F) \approx N_0(E_F) + \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \eta_l(E_F)$$

De là, sont déduits les déphasages à  $E_F$ . A partir de l'énergie de Fermi on peut déterminer la valence efficace  $N_c$  en employant la relation :

$$N_c = \frac{\Omega_0}{3\pi^2} K_F^3$$

où

$$K_F = \frac{(2mE_F)^{1/2}}{\hbar}$$

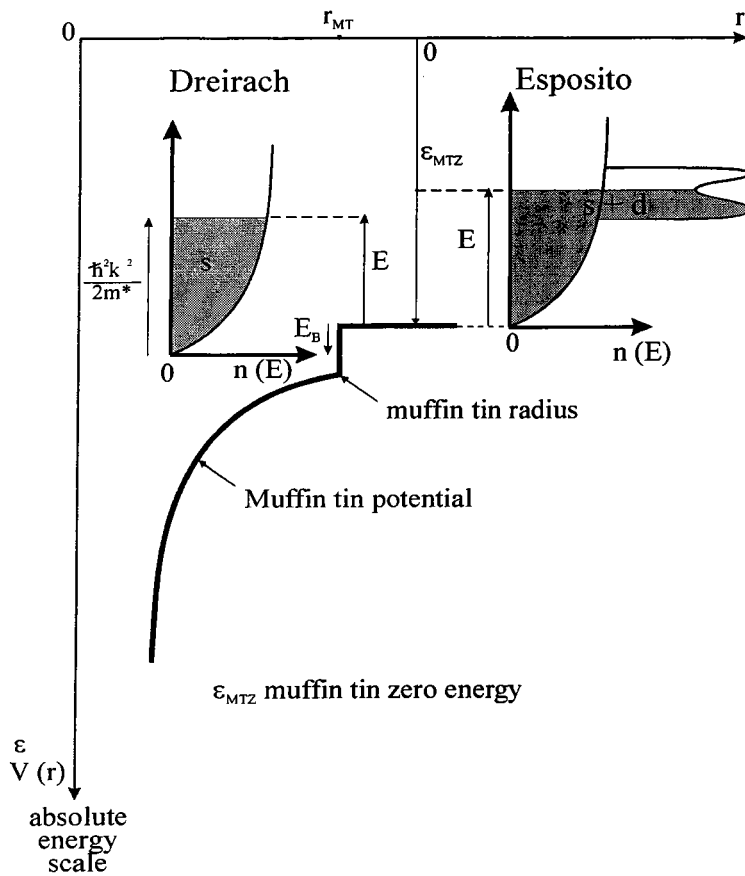


Figure (1-4) : Représentation de la densité d'états selon le modèle de Dreirach et al. [6] et le modèle d'Esposito et al. [16].

## VIII – Variation de la résistivité en fonction de la température:

La dépendance en fonction de la température de la résistivité est due essentiellement à la fonction d'interférence  $a(q)$ .

Waseda [18], pour introduire une dépendance en température de  $a(q)$ , a donné la relation empirique suivante pour le paramètre de remplissage :

$$\eta(T) = A \exp(-BT)$$



A et B sont des paramètres tabulés que l'on trouvera dans son ouvrage.

Le volume atomique  $\Omega_0$ , qui dépend aussi de la température, est relié à la densité expérimentale par la relation :

$$\Omega_0 = \frac{M_{at}}{N_{av} d(T)}$$

Crawley [19], a donné les densités expérimentales (en  $\text{Kg/m}^3$ ) des métaux purs en les exprimant par l'équation :

$$d(T) = C + D(T - T_F)$$

$T_F$  est la température de fusion du métal. C et D sont des constantes propres pour chaque corps.

## IX – Modélisation du potentiel:

Les états électroniques d'un métal peuvent être décrits théoriquement par l'équation de Schrodinger :

$$H\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1-14)$$

où H est l'hamiltonien décrivant l'énergie cinétique de tous les électrons et tous les ions et les interactions entre ces particules. Mais la présence de  $10^{23}$  atomes dans un système macroscopique rend cette étude extrêmement compliquée. Il est donc nécessaire de faire plusieurs approximations.

L'énorme différence entre la masse d'un électron et celle d'un noyau conduit au fait que les électrons sont faiblement affectés par le déplacement des noyaux et ces derniers sont donc supposés fixes dans leur position d'équilibre  $R$ . Dans ces conditions, l'approximation de Born-Oppenheimer sépare l'équation (1.14) en deux équations aux valeurs propres, l'une se rapportant aux électrons et l'autre aux noyaux. Pour une configuration nucléaire  $R$  donnée, l'équation de Schrödinger électronique, se définit de la manière suivante :

$$(T_e + V_{ee} + V_{eN})\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{R})\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1-15)$$

où  $n$  indique les nombres quantiques pour les coordonnées électroniques  $r$ .

L'équation (1.15) est encore plus difficile à résoudre puisque le potentiel vu par un électron dans un échantillon métallique dépend de la position instantanée de chacun des autres électrons. Pour simplifier le problème, nous utilisons l'approximation de Hartree-Fock qui considère que chaque électron subit l'effet d'un potentiel coulombien créée par l'ensemble des autres électrons, augmenté d'un terme d'échange qui assure l'antisymétrie de la fonction d'onde totale du système. Cette approximation est mise au point à partir d'une approche de la fonction d'onde totale du système par un déterminant des fonctions monoélectroniques. Le principe variationnel montre que les fonctions monoélectronique  $\Psi_n(r)$  qui satisfont à l'équation de Hartree-Fock, sont de la forme :

$$H_{\text{HF}} \Psi_n(\mathbf{r}) = E_n \Psi_n(\mathbf{r}) \quad (1-16)$$

$$H_{\text{HF}} = -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + V_{\text{coul}} + V_{\text{ech}} \quad (1-17)$$

où

$$V_{\text{coul}} = \sum_j \int \frac{|\Psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (1-18)$$

et

$$V_{\text{ech}} \Psi_n(\mathbf{r}) = - \sum_j \Psi_j(\mathbf{r}) \int \frac{\Psi_j(\mathbf{r}') \Psi_n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (1-19)$$

L'interdépendance des fonctions d'ondes monoélectroniques et des potentiels conduit à la nécessité d'utiliser une méthode autocohérente pour la résolution de l'équation de Hartree-Fock. On calcule le potentiel de Coulomb et d'échange avec un ensemble de fonctions de départ, vraisemblables mais arbitraires. Lorsque ces deux quantités sont calculées, les équations de Hartree-Fock forment un système d'équations linéaires que l'on résout. Le potentiel de Coulomb et d'échange est alors recalculé avec les nouvelles fonctions, et le processus est répété jusqu'à ce que les itérations successives convergent vers une limite que l'on s'est fixée. L'intérêt du processus autocohérent réside dans le fait qu'à l'autocohérence, les potentiels de Coulomb et d'échange, servant à calculer les fonctions monoélectroniques  $\Psi_i$ , sont identiques à ces mêmes potentiels recalculés à partir des fonctions  $\Psi_i$  précédentes. On obtient de cette façon des solutions cohérentes entre le potentiel et la densité électronique.

### IX-1 Approximation des potentiels d'échange :

Slater (1951) [20] a remplacé le potentiel d'échange défini par l'expression (1-19) par un potentiel moyen local indépendant des états. Le potentiel est obtenu par une sommation sur tous les états occupés suivant l'expression :

$$V_{\text{slat}} = \sum_i P_i V_{\text{ech}}$$

où  $P_i = \frac{\Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r})}{\sum_i \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r})}$  est la probabilité de trouver un électron dans un état  $\Psi_i(\mathbf{r})$ .

Pour un gaz d'électrons libres, le potentiel d'échange moyen  $V_{\text{ech}}$  est donné par :

$$V_{\text{slat}} = -6 \left( \frac{3}{8\pi} \rho_0 \right)^{1/3}$$

La même forme de potentiel d'échange est conservé pour un système non uniforme, en remplaçant la densité du système uniforme (gaz d'électrons libres) par la densité réelle du système en question ( $\rho(r)$ ). Le potentiel d'échange de Slater est :

$$V_{\text{slat}}(r) = -6 \left( \frac{3}{8\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (1-20)$$

où  $\rho(r) = \sum_i \Psi_i^*(r) \Psi_i(r)$  est la densité de charge.

Kohn et Sham (1965) [21] ont montré, par un traitement variationnel d'un gaz d'électrons presque libres, que le potentiel d'échange est 2/3 fois moins grand que celui de Slater.

Les deux approximations du potentiel d'échange sous-estiment le terme d'échange pour les grands  $r$ . La densité électronique atomique  $\rho(r)$  chute exponentiellement et nous nous attendons à ce qu'un potentiel électrostatique en  $\approx 1/r$  soit vu par l'électron aux grandes distances.

Le potentiel atomique de Hartree-Fock-Slater corrigé aux grandes distances par Herman-Skilman (1963) [23] est donné par :

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(r-r')}{|r-r'|} d^3r' + V_{\text{ech}}(r) \quad r < r_0 \quad (1-21)$$

$$V(r) = -\frac{1}{r} \quad r \geq r_0 \quad (1-22)$$

où  $r_0$  est la valeur de  $r$  quand il y a égalité entre les équations (1-21) et (1-22).

## IX-2 Approximation de la fonctionnelle densité locale (LDA) :

Le formalisme de la méthode variationnelle de Hartree-Fock néglige les corrélations de trajectoire des électrons de spin opposé. Selon cette méthode, deux électrons de spins antiparallèle peuvent être au même endroit de l'espace. Dans ce sens, les paires d'électrons de même spin et les paires d'électrons de spins antiparallèles sont traitées de manière dissymétrique. L'approximation de la fonctionnelle densité locale est une méthode variationnelle dont l'avantage est de traiter les effets d'échange et de corrélation sur un pied d'égalité, contrairement à la procédure de Hartree-Fock. Hohenberg [23], Kohn et Sham [21] démontrèrent que l'énergie d'un gaz d'électrons non homogène interagissants dans un potentiel statique  $V(r)$  s'écrit sous la forme :

$$E(\rho) = \int v(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G(\rho)$$

$\rho(r)$  étant la densité électronique et  $G(\rho)$  une fonctionnelle universelle de la densité. Cette énergie est minimale pour la densité exacte du système, elle correspond alors à l'énergie fondamentale.

La fonctionnelle  $G(\rho)$  peut se décomposer en deux termes :

$$G(\rho) = T(\rho) + E_{xc}(\rho)$$

où  $T(\rho)$  représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons non interagissants de densité électronique  $\rho(r)$ . Elle ne correspond pas à l'énergie cinétique réelle du système considéré.

Le terme  $E_{xc}(\rho)$  représente l'énergie d'échange-corrélation du système d'électrons interagissants de densité  $\rho(\mathbf{r})$ . Il contient en outre ce qui est négligé dans  $T(\rho)$  et dans le terme classique de l'énergie de Coulomb.

La valeur exacte de cette fonctionnelle est très difficile à déterminer. De ce fait, il est d'usage de faire appel à des approximations. Dans le cas d'un système où la densité varie lentement, le terme d'échange-corrélation se développe sous la forme :

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} + \int |\nabla \rho|^2 \varepsilon_{xc}^{(2)}(\rho) d\mathbf{r} + \dots \quad (1-23)$$

L'approximation de la fonctionnelle densité locale consiste à supposer que l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}$  est une fonctionnelle locale de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ , c'est à dire, qu'elle ne dépend que de la densité au point  $\mathbf{r}$ . Ceci revient à négliger les termes en  $\nabla \rho(\mathbf{r})$  et les termes d'ordre supérieur dans le développement de  $E_{xc}$  par rapport à  $\rho(\mathbf{r})$ . Cette énergie se met alors sous la forme :

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r}$$

La quantité  $\varepsilon_{xc}$  est définie comme étant l'énergie d'échange-corrélation par électron pour un système d'électrons de densité uniforme  $\rho(\mathbf{r})$ .

Le potentiel d'échange-corrélation s'en déduit aisément :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1-24)$$

Le potentiel total  $V(\mathbf{r})$  auquel est soumis un électron dans le cristal est alors la somme d'un potentiel  $V_{ions}(\mathbf{r})$  crée par les ions du métal et d'un potentiel effectif  $V_{eff}(\mathbf{r})$  qui se décompose en un terme coulombien et un terme d'échange-corrélation  $V_{xc}$ .

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (1-25)$$

On ramène de cette façon la description d'un système d'électrons en interaction au problème d'un système d'électrons non interagissants. Chaque particule est soumise à un potentiel effectif et admet une équation similaire à la formulation conventionnelle de Hartree-Fock.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1-26)$$

La densité totale du système d'électrons est définie à partir des fonctions individuelles  $\psi_i(\mathbf{r})$  par la relation :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1-27)$$

La résolution autocohérente des équations (1-24), (1-25), (1-26) et (1-27) permet de trouver l'énergie totale et la densité de l'état fondamental.

### IX-3 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) dans la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a été appliqué avec succès aux calculs des propriétés de structures des solides. Dans la limite de faible variation de densité électronique, le système d'électrons peut être remplacé par un gaz d'électron homogène. Dans ce cas la LDA est une très bonne approximation pour étudier l'état fondamental d'une variété de système. Cependant, il y a quelque erreurs systématiques qui ont été observées telles que la sous-estimation du potentiel de corrélation électron-électron pour les systèmes électroniques fortement corrélés. Pour réduire les effets de corrélation survenant lors de l'application de la

théorie précédente de Kohn-Sham, plusieurs tentatives ont été faites pour améliorer l'approximation de la fonctionnelle de la densité. L'approximation du gradient généralisé (GGA) est le développement explicite en gradient de la densité de charge  $\rho(r)$  dans la théorie de la DFT [24-27] étendu aux systèmes inhomogènes (relation (1-23)). La supériorité de la GGA par rapport à la LDA n'a pas été clairement démontrée pour les solides. Les fonctionnelles de Perdew et Wang [24] en 1986, puis l'échange de Becke [25] plus la corrélation de Perdew [26], et enfin dans une récente fonctionnelle (GGA-PW91) Perdew et Wang [27] ont bien été testés [28]. Dans ce travail nous avons utilisé aussi la très récente (1996) fonctionnelle GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof [29] (GGA-PBE). Pour les expressions détaillées des densités fonctionnelles un bon développement est donné dans [30].

## Conclusion :

Nous déterminons dans ce travail les propriétés de transport électronique, résistivité et pouvoir thermoélectrique, dans le cadre du formalisme de Ziman. On remarque que pour cela il est nécessaire de déterminer trois grandeurs essentielles : le facteur de structure calculé par le modèle de sphères dures, la matrice  $t$  exprimée en fonction des déphasages et l'énergie de Fermi déterminée selon la prescription d'Esposito et al. [16]. Les déphasages sont calculés à partir d'un potentiel muffin-tin dans lequel le potentiel d'échange-corrélation est exprimé dans l'approximation du gradient généralisé.



## Bibliographies

- [1] Cutler M. ; Liquid Semiconductors (Academic Press, New-York 1977).
- [2] Mott N.F. and Davis E.A. ; Electronic Processes in Non-Cristalline Materials (Clarendon Press, Oxford 1971).
- [3] Ziman J.M. ; Phil. Mag. 6 (1961) 1013.
- [4] Faber T.E. and Ziman J.M. ; Phil. Mag. 11 (1965) 153.  
Faber T.E. ; An introduction to the theory of liquid metal (Cambridge Univ. Press, London 1972).
- [5] Evans R., Greenwood D.A. and Lloyd P. ; Lett. 35A (1971) 57.
- [6] Dreirach O., Evans R., Güntherodt H.J. and Künzi U. ; J. Phys. F Metal Phys. 2 (1972) 709.
- [7] Barnard R.D ; Thermoelectricity in metals and alloys (Taylor Francis LTD, London, (1972)).
- [8] Smith A.C., Janak J.F. and Adler R.B. ; Electronic Conduction in Solids (Mc Graw-Hill, New York, (1967)).
- [9] Ziman J.M. ; Adv. Phys. 16 (1967) 551.
- [10] Beeby J. and Edwards S.F. ; Proc. R. Soc. A274 (1963) 395.
- [11] Adda Y., Dupouy J.M., Philibert J. and Quéré Y. ; Elements de métallurgie physique 2, ed. INSTM (1987).
- [12] Percus J.K. and Yevick G.J. ; Phys. Rev. 110 (1958) 1.
- [13] Ashcroft N.W. and Lekner J. ; Phys. Rev. 145 (1966) 83.
- [14] Ashcroft N.W. and Langreth D.C. ; Phys. Rev. 145 (1967) 685.
- [15] Mukhopadhyay G., Jain A. and Ratti V.K. ; Solid State Com. 13 (1973) 1623.
- [16] Esposito E., Ehrenreich H. and Gellatt C.D. ; Phys. Rev. B 18 (1978) 3913.
- [17] Lloyd P. ; Proc. Phys. Soc. 90 (1967) 207.
- [18] Waseda Y. ; The structure of non crystalline material (Mc Graw Hill Int. Book Company (1980)).
- [19] Crawley A.F. ; Int. Met. Rev. 19 (1965) 153.
- [20] Slater J.C. ; Phys. Rev. 82 (1951) 538.

- [21] Kohn W. and Sham L. ; Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [22] Herman F.C. and Skilman ; Atomic Structure Calculations (Prentice Hall New Jersey (1963))
- [23] Hohenberg P. and Kohn W. ; Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [24] Perdew J.P. and Yue W. ; Phys. Rev. B 33 (1986) 8800.
- [25] Becke A.D. ; Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [26] Perdew J.P. ; Phys. Rev. B 33 (1986) 8822 ; B 34 (1986) 7406(E).
- [27] Perdew J.P. ; in Electronic Structure of Solids '91 ; edited by P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie- Verlag, Berlin, 1991).
- [28] In-Ho Lee, Richard M. Martin ; Phys. Rev. B 12 (1997) 56.
- [29] Perdew J.P., Burke K. and Ernzerhof M. ; Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [30] N. Antonis Andriotis ; Phys. Rev. B 58 n° 23 (1998) 15300.

# **Chapitre 2**

***Traitement en spins polarisés des propriétés de transport électronique des métaux de transition en phase liquide***

# CHAPITRE 2

## *Traitement en spins polarisés des propriétés de transport électronique des métaux de transition en phase liquide*

### **Avant-propos**

Ce chapitre est divisé en trois parties qui se complètent. Elles résultent de la chronologie de nos travaux qui ont été rédigés dans trois articles successifs. La première partie est consacrée à l'étude du manganèse liquide et reflète le contenu du premier article. Dans la seconde partie les éléments de la série des métaux de transitions ont été pris en compte. L'étude comparative est regroupée dans un second papier. La troisième partie est consacrée à l'étude du manganèse simulé par des potentiels muffin-tin du solide auto-cohérentes.

Comme nous reproduisons dans ce chapitre l'essence des trois articles, le lecteur rencontrera des explications et des argumentations communes dans les trois parties.

# Première partie : la dépendance en spin des propriétés de transport électronique du manganèse liquide

## Introduction

Dans les métaux simples, le courant électrique est porté par les électrons de la bande de conduction s-p et les propriétés de transport électronique sont bien décrites par la théorie des électrons presque libres. Cependant, pour les métaux de transition et leurs alliages, la situation est moins claire à cause de la présence des électrons d. La théorie originale de Ziman [1] a été étendue par Evans et al. [2] aux métaux liquides nobles et de transition. Ils remplacent simplement le pseudopotentiel faible de l'ion dans la théorie de Ziman [1] par la matrice  $t$  exprimée en termes de déphasages. Dans le formalisme étendu de Ziman, deux approches ont été développées. Celle initiée par Dreirach et al. [3] et celle par Esposito et al. [4]. L'immense différence réside dans le fait que les premiers auteurs incluent seulement les électrons s pour former la bande de conduction tandis que les seconds tiennent compte des électrons s et d. Les deux approches ne tiennent pas compte du spin des électrons et utilisent un potentiel unique pour décrire la phase paramagnétique du liquide.

L'objectif de ce travail est de montrer dans un premier temps que pour, le manganèse liquide, de meilleurs résultats sont obtenus pour la résistivité et le pouvoir thermoélectrique lorsqu'on utilise une approche à spins polarisés. Nous considérons une phase paramagnétique qui ne présente pas d'aimantation macroscopique mais où chaque atome porte un moment de spin. La présence du moment local diffuse différemment les électrons selon leur état de spin. Avec notre hypothèse, le potentiel ressenti par un électron de spin majoritaire diffère de celui ressenti par un électron de

spin minoritaire. Cela conduit à un mécanisme de conduction à deux bandes en parallèle.

## I- Expression de la résistivité et du PTA dans l'approche à spins polarisés

La formule de la résistivité (1-11) écrite pour un électron de spin  $\alpha$  ( $\alpha$  = majoritaire ou minoritaire) devient :

$$\rho^\alpha = \frac{3\pi m^2}{2k_F^2 e^2 \hbar^3} \frac{N}{\Omega} \int_0^1 a(q) |t^\alpha(q)|^2 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right)$$

avec :

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

Les déphasages  $\eta_l^\alpha(E)$  sont calculés à l'énergie  $E$  à partir des potentiels muffin-tin pour chaque direction de spin  $\alpha$  ( $\alpha$  = majoritaire ou minoritaire).

La résistivité totale est exprimée simplement par :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho^T} = \frac{1}{\rho^{\text{up}}} + \frac{1}{\rho^{\text{down}}}$$

Par suite l'expression (1-12) du pouvoir thermoélectrique devient :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F} \chi$$

avec :

$$\chi = \left[ \frac{\partial \ln \rho_T(E)}{\partial \ln E} \right]_{E=E_F}$$

L'approche que nous avons utilisée pour déterminer  $E_F$  est celle d'Esposito et al [4]. En introduisant l'effet de spin, la formule de Lloyd peut être écrite pour les électrons de spin  $\alpha$  ( $\alpha$  = majoritaire ou minoritaire) comme :

$$N^\alpha(E) = \frac{1}{2} \left( N_0(E) + \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \eta_l^\alpha(E) \right)$$

où  $N_0(E)$  est la densité d'états intégrée des électrons libres pour laquelle chaque état électronique contient deux électrons. Le deuxième terme dépend des déphasages  $\eta_l^\alpha$  de la diffusion à un seul site pour une direction de spin  $\alpha$ . Il est utile d'indiquer que dans l'expression précédent nous avons négligé le terme de diffusion multiple.

La densité d'états intégrée totale s'écrit :

$$N(E) = N^{up}(E) + N^{down}(E)$$

L'énergie de Fermi est obtenue en plaçant les  $Z$  électrons de valence, dans les états permis par ordre d'énergie croissante.

## II – Application au manganèse liquide

La résistivité et le PTA du manganèse sont calculés à 1260°C avec les différents modèles de potentiel que nous avons traités dans le chapitre 1. La structure atomique expérimentale utilisée dans ce calcul est mesurée par Waseda [5] à la même

température. Le facteur de structure calculé à partir du modèle de sphères dures est représenté sur la figure (2.1).

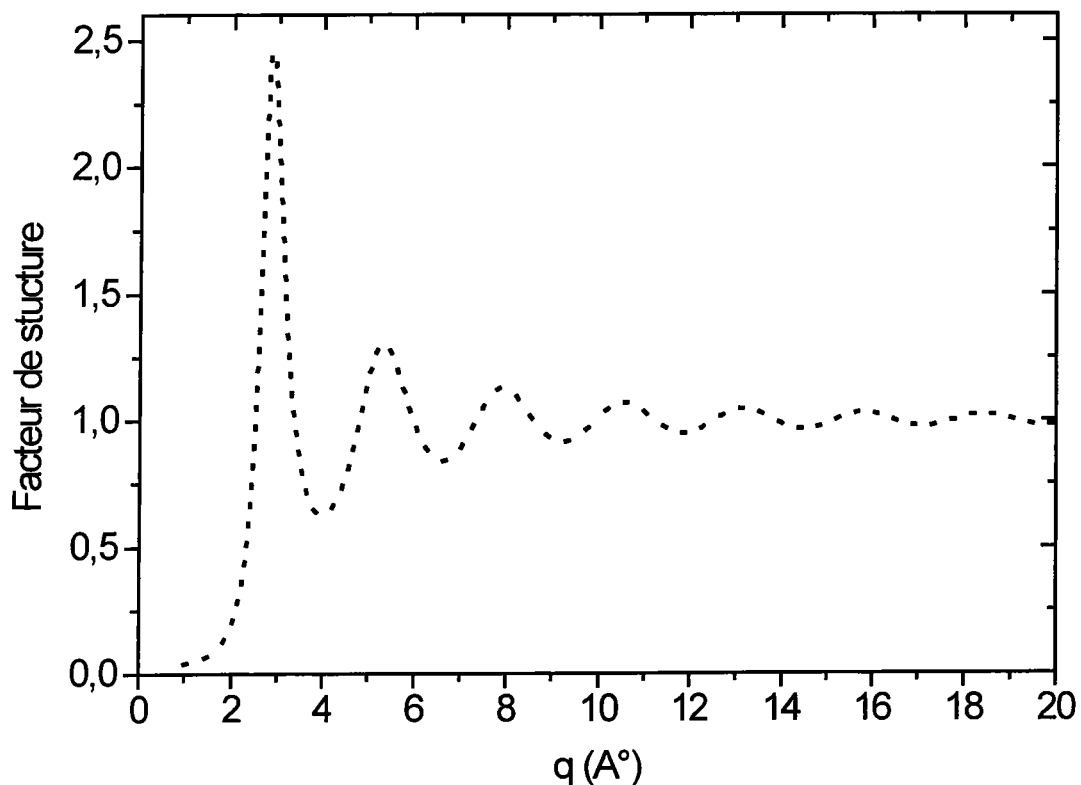


Figure (2.1) : Facteur de structure du manganèse liquide à 1260 °C.

## II-1 - Résultats sans polarisation de spin

### - Résistivité :

Sur les figures (2.2) et (2.3) nous avons représenté la résistivité du manganèse liquide en fonction de l'énergie avec les potentiels de Slater [6], Kohn - Sham [7] sur la figure (2.2), les potentiels LDA [8], GGA-PW91 [9] et GGA-PBE [10] sur la figure (2.3). Les résultats numériques sont également reportés dans le tableau (2.1).



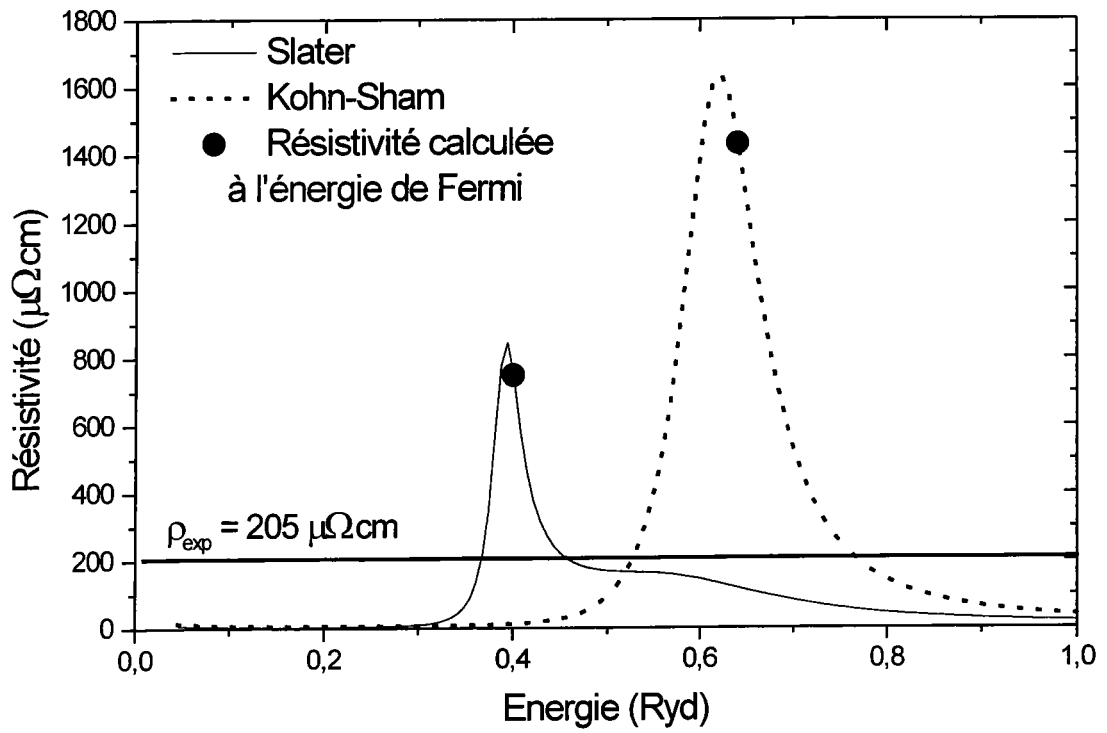


Figure (2.2) : Résistivité du manganèse en fonction de l'énergie calculée avec les potentiels de Slater et de Kohn-Sham.

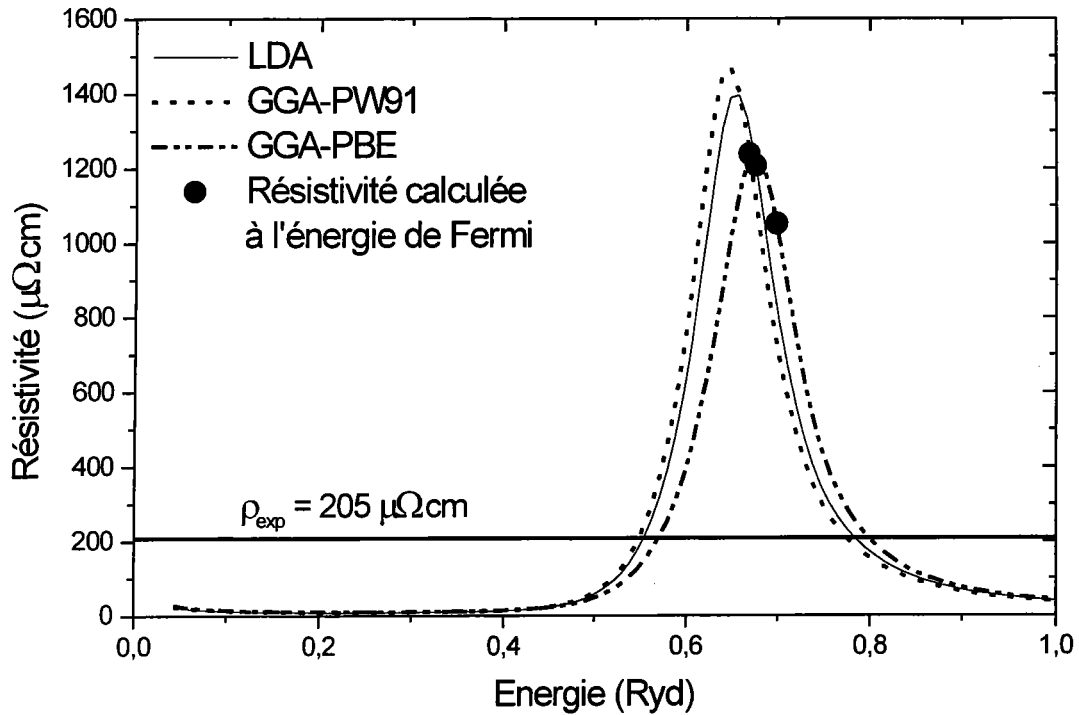


Figure (2.3) : Résistivité du manganèse en fonction de l'énergie calculée avec les 3 potentiels : LDA, GGA-PW91 et GGA-PBE.

Nous constatons qu'avec les cinq types de potentiel les résistivités calculées sont très éloignées de la résistivité expérimentale de  $205 \mu\Omega\text{cm}$  [11]. On observe que les courbes LDA et GGA obtenues dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité sont très étroites et largement au-dessus des valeurs expérimentales. De plus, l'approximation du gradient généralisé GGA, introduite pour prendre en compte l'inhomogénéité de la densité électronique, n'améliore pas notablement la résistivité du manganèse liquide.

### - Pouvoir thermoélectrique :

Sur les figures (2.4) et (2.5) nous avons tracé le PTA du manganèse en fonction de l'énergie, les valeurs calculées sont indiquées dans le tableau (2.1). Vedernikov [12] indique un PTA du manganèse liquide qui diminue avec la température. De  $-0.5$

$\mu\text{V}\cdot\text{C}^{-1}$  au point de fusion il passe à  $-2 \mu\text{V}\cdot\text{C}^{-1}$  à  $50^\circ\text{C}$  au dessus du point de fusion. Une autre information peut être obtenue à partir d'une extrapolation des PTA mesurés sur les alliages  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x$  [13,14] et  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x$  [14] avec  $x$  compris entre 0 et 0.7. Avec  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x$  nous obtenons une valeur de  $+14 \text{ mV}\cdot\text{C}^{-1}$  tandis qu'avec  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x$  nous obtenons  $+8 \text{ mV}\cdot\text{C}^{-1}$ . Pour les cinq potentiels, le PTA du manganèse est très négatif. Comme pour la résistivité, on remarque que la correction du gradient généralisé n'améliore pas les résultats du manganèse liquide dans la phase non magnétique. Même si on admet une incertitude sur la détermination de l'énergie de Fermi, on ne peut jamais obtenir simultanément une résistivité et un PTA raisonnables.

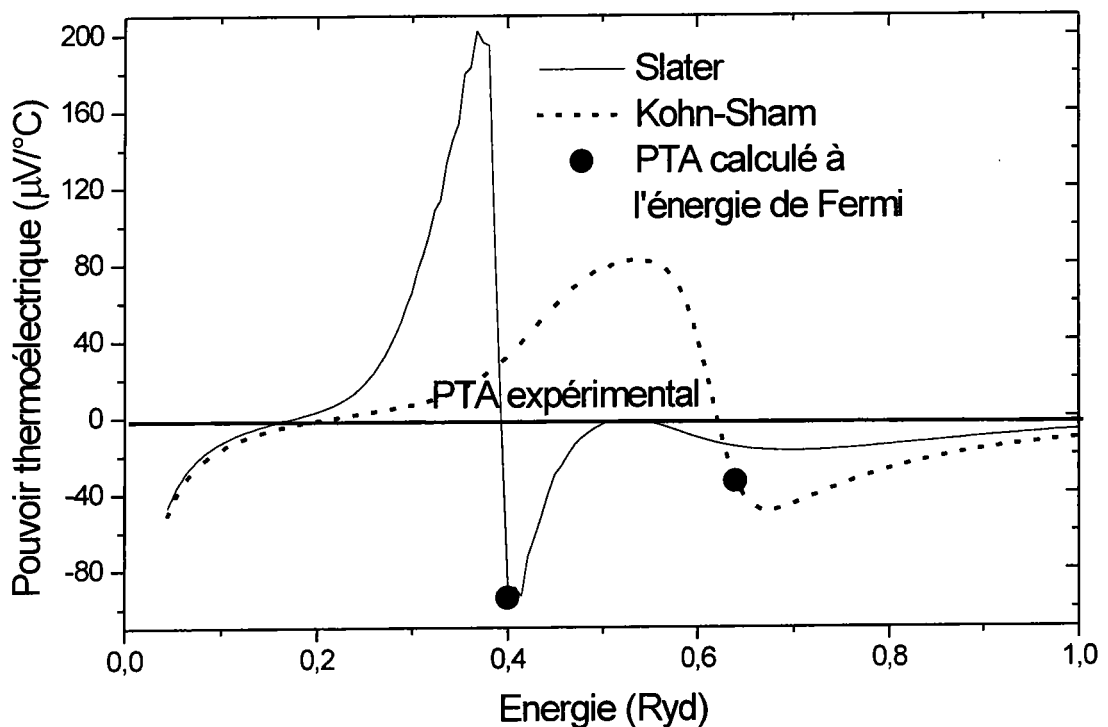


Figure (2.4) : Pouvoir thermoélectrique du manganèse en fonction de l'énergie calculé avec les potentiels de Slater et de Kohn-Sham.

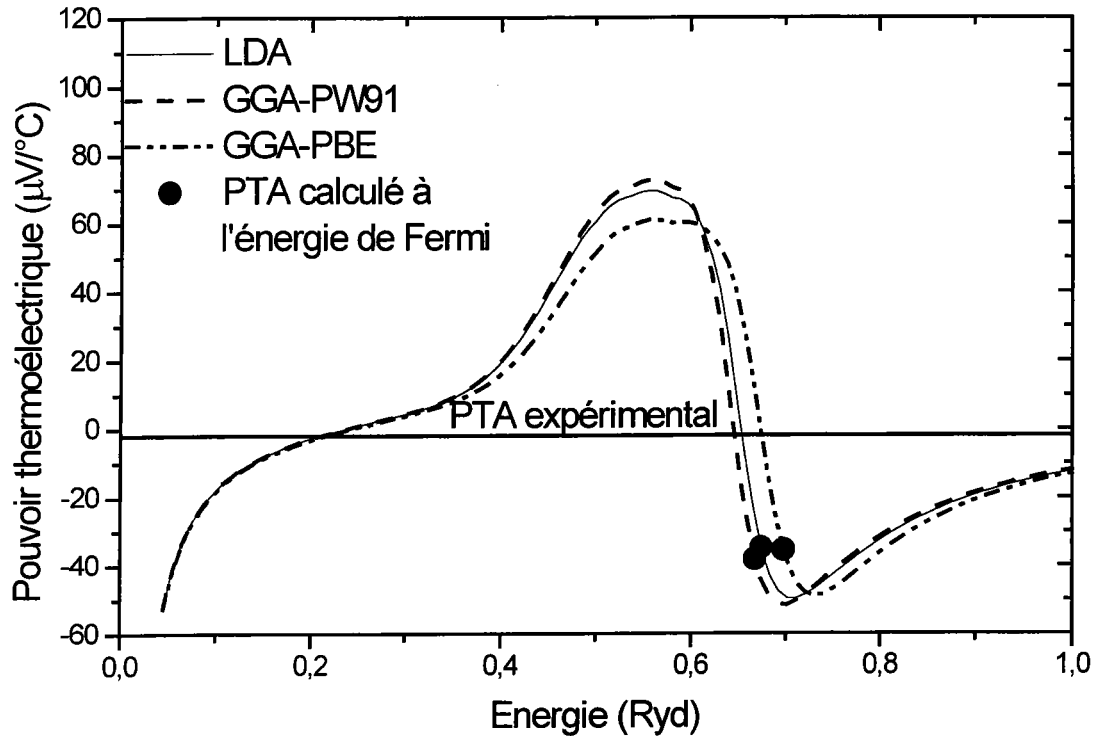


Figure (2.5) : Pouvoir thermoélectrique du manganèse en fonction de l'énergie calculé avec les trois potentiels : LDA, GGA-PW91 et GGA-PBE.

Manganèse 1260°C	$E_F$ (Rydberg)	$N_C$	$\rho(E_F)$ ( $\mu\Omega.cm$ )	$S(E_F)$ ( $\mu V.^{\circ}C^{-1}$ )
Slater	0.400	0.918	750	-94.5
Kohn-Sham	0.640	1.858	1430	-33.7
LDA	0.675	2.010	1206	-34.8
GGA-PW91	0.668	1.979	1238	-38.2
GGA-PBE	0.698	2.114	1051	-35.4
Expérience			$205 \pm 5$ [11]	$-1 \pm 2$ [12]

Tableau (2.1) : Résultats théoriques comparés aux résultats expérimentaux [11, 12] du manganèse à la température 1260°C en utilisant les potentiels de Slater, Kohn-Sham,

LDA, GGA-PW91 et GGA-PBE sans tenir compte de l'effet de spin. ( $E_F$  : niveau de Fermi,  $N_C$  : valence effective)

## II-2 - Résultats avec polarisation de spin

Des calculs 'ab initio' de l'énergie totale du manganèse solide dans la phase  $\delta$  au-dessous du point de fusion montrent que deux solutions magnétiques sont possibles [15]. Une ferromagnétique avec un moment magnétique de  $2.7 \mu_B$  par atome et une anti-ferromagnétique avec un moment égal à  $3 \mu_B$ , cette dernière étant favorisée pour des raisons d'énergie minimale. Dans la phase liquide nous supposons que les atomes gardent la situation du solide dans le sens qu'ils conservent leur moment magnétique et qu'ils forment une phase paramagnétique constituée de moments désorientés. Du point de vue macroscopique la phase paramagnétique ne possède pas d'aimantation globale et il est d'usage de ne pas tenir compte du spin de l'électron. Par suite chaque état électronique est doublement occupé et tous les électrons sont soumis au même potentiel. Avec notre hypothèse il faut considérer deux potentiels diffuseurs sur chaque site comme conséquence du déséquilibre entre le nombre d'électrons majoritaires et minoritaires. Selon la nature du spin porté par les électrons, ils subissent l'un ou l'autre des potentiels individuels. Il en résulte un processus de conduction propre à chaque direction de spin.

### - Résistivité :

Les courbes dépendantes du spin ont été calculées dans la configuration atomique satisfaisant la règle de Hund avec cinq électrons d non appariés. Nous avons représenté sur la figure (2.6) la résistivité en fonction de l'énergie. Les courbes sont plus larges et moins élevées que pour les représentations indépendantes du spin. Le tableau (2.2) résume les mêmes grandeurs physiques que celles du tableau (2.1). Les maxima des courbes GGA-PW91 et GGA-PBE se trouvent en dessous de la valeur expérimentale

mais par contre le maximum de la courbe LDA est au-dessus. Les valeurs calculées avec les trois approches sont proches de la valeur expérimentale.

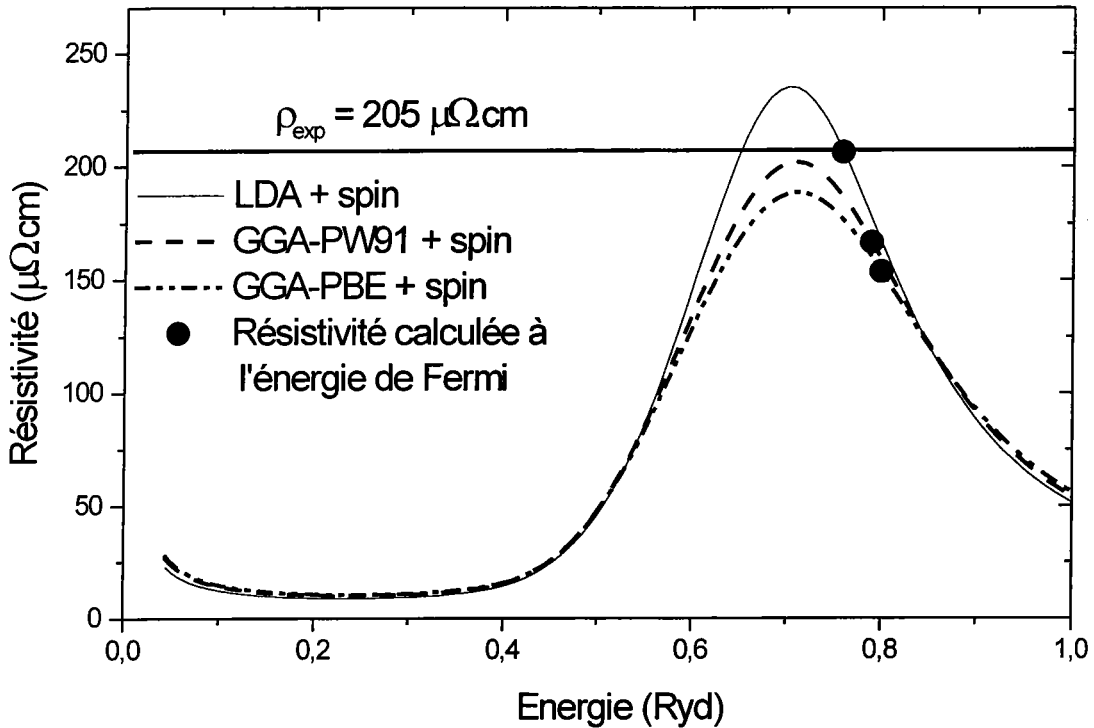


Figure (2.6) : Résistivité du manganèse en fonction de l'énergie à 1260°C dans le cas des spins polarisés.

### - Pouvoir thermoélectrique :

Le PTA en fonction de l'énergie est représenté sur la figure (2.7). Les valeurs calculées avec les trois approximations de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont proches de  $-12 \mu\text{V}\cdot\text{C}^{-1}$ . On observe que l'approche dépendante du spin améliore de façon significative les résultats de la résistivité et que pour le PTA les valeurs se rapprochent de la valeur zéro.

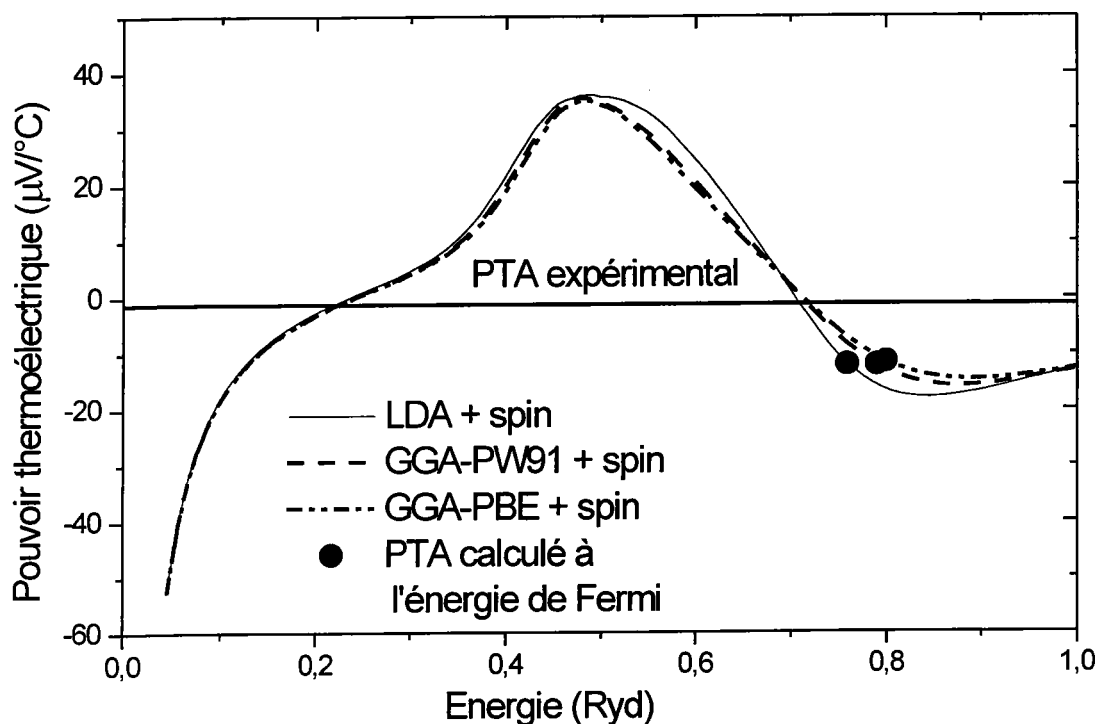


Figure (2.7) : Pouvoir thermoélectrique du manganèse en fonction de l'énergie à 1260°C dans le cas des spins polarisés calculé avec les trois approximations : LDA, GGA-PW91 et GGA-PBE.

Manganèse 1260°C	$E_F$ (Rydberg)	$N_C$	$\rho(E_F)$ ( $\mu\Omega.cm$ )	$S(E_F)$ ( $\mu V.^{\circ}C^{-1}$ )
LDA+ spin	0.760	2.402	206	-12.0
GGA-PW91+spin	0.790	2.545	166	-12.1
GGA-PBE+ spin	0.800	2.594	154	-11.5
Expérience			$205 \pm 5$ [11]	$-1 \pm 2$ [12]

Tableau (2.2) : Résultats théoriques comparés aux résultats expérimentaux [11, 12] du manganèse à la température 1260°C en utilisant les potentiels LDA, GGA-PW91 et

GGA-PBE et en tenant compte de l'effet de spin. ( $E_F$  : niveau de Fermi,  $N_C$  : valence effective)

## II-3 Discussion :

Les résistivités calculées en négligeant la polarisation de spin mais en incluant les contributions s et d sont très grandes relativement aux résultats expérimentaux. Toujours en prenant en compte les électrons d, Esposito et al. [4] ont trouvés des valeurs similaires pour les résistivités du cobalt, du fer et du cuivre alors que pour le nickel ils ont obtenus un accord satisfaisant avec l'expérience. Au contraire, en ignorant les électrons d, Hirata et al. [16] ont trouvé un bon accord entre les valeurs de la résistivité calculées et mesurées pour tous les éléments considérés. Pour le Mn, ils ont trouvé une valeur théorique qui est proche de l'expérience. Néanmoins leur résultat doit affronter une objection majeure celle du poids proéminent de la densité d'états d au niveau de Fermi qu'ils n'ont pas pris en compte. En effet, les calculs théoriques de Bose et al. [17] montrent que la conductivité est dominée par les électrons 3d. De même les mesures de la susceptibilité magnétiques d'El-Hanany et al. [18] indiquent que le comportement paramagnétique provient essentiellement du spin des électrons 3d. Comme chacune de ses deux grandeurs physiques dépend de la densité des états 3d, on ne peut pas douter de la participation des électrons 3d dans le processus de la résistivité. Dans l'approche indépendante du spin la résistivité calculée est loin de l'expérience. La comparaison entre les tableaux (2.1) et (2.2) indique que les résultats dépendants de spin présentent une grande amélioration par rapport au cas non polarisé. Puisque la polarisation de spin conduit à un résultat différent de celui à spins non polarisés que dans le cas d'un déséquilibre entre les spins majoritaires et minoritaires, notre approche corrobore l'existence des moments magnétiques. L'apparition de moments locaux peut s'expliquer de deux manières. Une explication possible est de supposer l'existence de moments locaux comme une conséquence de l'ordre local à courte distance dans la phase liquide. Les moments sont supposés être présents dans la phase solide juste au-dessous de la température de transition et ne pas être perturbés



durant la fusion. Cela implique un ordre magnétique pour la phase solide  $\delta$  aux hautes températures comme cela a été prédit par les calculs [15] et un ordre à courte distance dans le liquide proche de celui du solide. Une autre explication possible provient de la théorie des fluctuations de spin développée par Moriya [19] pour les métaux paramagnétiques. Dans ce modèle la susceptibilité à basse température est exprimée en termes de susceptibilité de spin qui augmente avec la température. Aux hautes températures, cette croissance est réduite et donne lieu sous certaines conditions à une susceptibilité de Curie-Weiss identique à celle obtenue pour des moments localisés. Ce modèle prédit ainsi la formation des moments locaux induits par la température et dus aux fluctuations de spins. Pour le manganèse solide  $\delta$ , le facteur de structure n'a pas été mesuré mais la situation magnétique expérimentale montre un comportement proche pour les phases solide et liquide [18]. La susceptibilité magnétique mesurée est décomposée en une susceptibilité de Pauli représentant 75-80 pour-cent de la susceptibilité totale et le reste est attribué à une susceptibilité paramagnétique orbitale. De plus les auteurs [18] soulignent le caractère presque magnétique du manganèse liquide. Comme par ailleurs de faibles changements dans la densité d'états ont été observés lors de la transition solide-liquide, la présence des moments localisés est vraisemblable dans le manganèse à hautes températures. En définitive l'apparition des moments est fortement suggérée par des données expérimentales et confortée simultanément par des considérations théoriques.

Les calculs à spins polarisés ont été effectués avec la configuration de l'atome libre correspondant à un moment de spin de  $5 \mu_B$ . Pour ce moment maximum, la figure (2.6) montre que la valeur expérimentale ne peut jamais être atteinte par la courbe de la résistivité calculée dans l'approximation GGA. Par contre pour la courbe LDA les valeurs possibles des résistivités peuvent être au-dessous ou au-dessus de l'expérience selon la valeur de l'énergie de Fermi. A présent nous considérons uniquement l'approximation GGA puisque c'est une approximation qui traite mieux le potentiel d'échange-corrélation que la simple LDA. Une cause du décalage de nos résultats GGA par rapport à l'expérience peut être due au fait que nous avons négligé le terme de diffusion multiple. Cette explication peut être écartée au vu des calculs effectués



Figure (2.8) : Résistivité du manganèse en fonction de l'énergie à 1260°C avec le potentiel GGA-PBE pour différents moments magnétiques.

La figure (2.9) représentant les courbes du pouvoir thermoélectrique en fonction de l'énergie indique que le décalage entre les valeurs calculées et expérimentale est réduit considérablement avec le calcul dépendant du spin. Les valeurs à l'énergie de Fermi sont toutes trop négatives pour les moments simulés. Cependant une faible variation de l'énergie de Fermi vers les faibles énergies de 0.05 Ryd (pour un moment compris entre 3.5 et 4  $\mu_B$ ) donne le PTA expérimental et montre le fait que cette quantité est très sensible à la position de l'énergie de Fermi. La même variation d'énergie affecte aussi la résistivité. Un moyen pour surmonter la difficulté est de bien localiser l'énergie de Fermi. Par exemple avec  $m = 4.5 \mu_B$  et une faible variation d'énergie de  $-0.05$  Ryd, nous obtenons simultanément la résistivité et le PTA expérimental. Nous pensons que cela pourrait être réalisé en abandonnant le modèle simple de superposition du potentiel au profit d'un calcul autocohérent de la densité d'états.

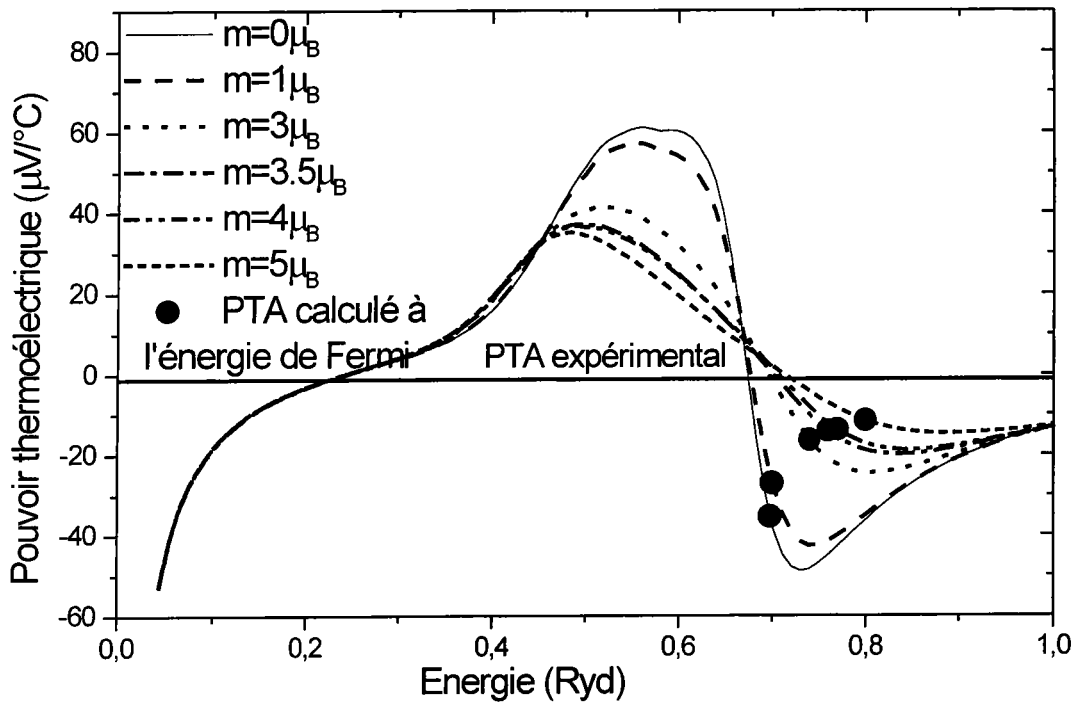


Figure (2.9) : Pouvoir thermoélectrique du manganèse en fonction de l'énergie à 1260°C avec le potentiel GGA-PBE pour différents moments magnétiques.

## Conclusion

L'approche de Ziman sans tenir compte des spins conduit à des valeurs de la résistivité très éloignées de l'expérience. Notre travail montre clairement que l'introduction des moments de spin améliore grandement les résultats dès lors que la valeur du moment n'est pas inférieure à  $3 \mu_B$ . Bien que nos résultats soient en faveur de l'existence de moments locaux, des travaux complémentaires expérimentaux et théoriques doivent être entrepris pour confirmer notre hypothèse de travail.

# Deuxième partie : propriétés de transport électronique de la série 3d des métaux de transition liquides

## introduction

L'aptitude de la formule de Ziman étendue pour décrire la résistivité des métaux de transition dans la phase liquide a été testée récemment par Rinker [21] et Nardi [20]. Pour atteindre leur objectif, ils ont essayé d'aller au delà des approximations usuelles utilisées jusqu'alors. Parmi celles-ci nous citons l'approximation à un seul site diffuseur et la prescription d'Esposito et al. [4] pour la détermination de  $k_F$ . Rinker [21] en employant la formule de Ziman étendue a trouvé des résistivités de même ordre de grandeur pour le Fe et le Ni mais trop élevés par rapport à l'expérience, surtout pour le Ni. Ultérieurement Nardi [20] a essayé de prouver la formule de Ziman en évaluant le second et le troisième terme de la matrice de diffusion  $t$ . Il trouva des valeurs pour les résistivités proches de celles de Rinker pour le manganèse et le fer, mais réalisa un bon accord pour le Nickel. En examinant les fondements des méthodes présentées par Rinker [21] et Nardi [20], il n'existe aucune raison claire pour expliquer le décalage trouvé pour le Ni. Les résultats précédents doivent être aussi comparés aux calculs approchés de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique faits par Gallagher et al. [22] dans l'approche de Ziman pour le Ti jusqu'au Ni. Leurs résultats obtenus pour un choix raisonnable de paramètres surestiment sérieusement l'expérience, à l'exception du Ni. Les améliorations gagnés avec les approches plus cohérentes [20,21] ne sont pas à la hauteur des efforts fournis. Ainsi pour le Mn et le Fe la surestimation atteignant un facteur 4 dans la référence [22] passe à un facteur 3 dans la référence [21]. A ce stade on peut être tenté d'attribuer les surestimations à des causes inhérentes au modèle de Ziman.

Au lieu d'effectuer un nouveau calcul sur des bases similaires à celles de Rinker [21] et Nardi [20] notre propos est d'introduire un aspect physique qui n'a pas été pris en compte, celui de la polarisation de spin. Notre approche suppose l'existence d'une phase paramagnétique liquide où les atomes portent un moment magnétique. Cette hypothèse est justifiée par des résultats théoriques et expérimentaux pour le Mn, Fe, Co et le Ni. Les mesures de résonance magnétique nucléaire concluent un caractère presque magnétique du manganèse liquide [18] et les calculs d'énergie totale [15] effectués dans la phase stable  $\delta$  (de 1134°C jusqu'au point de fusion à 1244°C) prédisent un état fondamental antiferromagnétique. Au-dessus de la température de Curie, le Fe, Co et le Ni sont dans un état solide paramagnétique pour lequel un moment atomique peut être défini à partir de la courbe expérimentale de la susceptibilité magnétique [23]. Pour le Ni, le faible moment paramagnétique ( $0.85 \mu_B$  [24]) déterminé par des mesures macroscopiques de la susceptibilité au dessus de la température de Curie conduit à supposer un magnétisme itinérant. Cette réalité n'est pas établie à ce jour [25]. Par contre l'existence d'un moment magnétique local dans la phase liquide peut être considéré comme certain pour le Fe et le Co quant on se réfère aux anciennes mesures [26]. La dépendance en température des propriétés magnétiques des métaux peut aussi être justifiée par la théorie des fluctuations de spins [19]. Appliqué au Fe, Co et au Ni [27, 28], la théorie des fluctuations de spins génère un moment paramagnétique. Même sous-estimé, les moments locaux prédits par la théorie sont un argument en faveur de leur présence dans la phase paramagnétique. Notre hypothèse de travail est d'étendre les propriétés magnétiques à la phase liquide pour tous les membres de la série comme le Ti, V, et le Cr pour lesquels peu de données expérimentales sont disponibles.

Dans notre approche, le potentiel ressenti par les électrons de spin majoritaire diffère de celui subi par les électrons de spin minoritaire, ce qui conduit à un modèle à deux bandes pour la résistivité. Les déphasages pour chacune des bandes sont calculés dans le cadre d'un processus de diffusion à un seul site et le niveau de Fermi est déterminé par la procédure d'Esposito et al. [4]. Nous pensons qu'en première étape ce calcul est suffisant pour confirmer ou invalider notre hypothèse. La pertinence de cette

hypothèse dépend du degré d'amélioration observé par rapport au cas non magnétique. A cet effet nous procédons à une étude comparative entre le cas magnétique et le cas non magnétique.

## Résultats :

Nous avons utilisé la fonction de corrélation de paire mesurée par Waseda [5] pour tous les métaux de transition liquides : Titane (Ti), Vanadium (V), Chrome (Cr), Fer (Fe), Cobalt (Co) et le Nickel (Ni). Les courbes de résistivité dans l'approche indépendante et dépendante de spins sont représentées sur les figures (2.10) et (2.11). Dans les calculs dépendants de spin, les atomes du métal ont été considérés dans leur état de haut spin. Systématiquement la même caractéristique dominée par une forte résonance 3d est observée pour chacune des courbes de résistivité pour les éléments de la série. Les courbes de résistivité à spins polarisés sont toutes au-dessous de celles du cas non magnétique et donnent lieu dans chaque cas à des valeurs de résistivité plus basses. Pour visualiser nos résultats, nous avons représenté les valeurs calculées et expérimentales [11,29-33] pour chaque corps sur la figure (2.12). De même nous avons regroupé dans le tableau (2.3) nos valeurs des résistivités calculées ainsi que les valeurs calculées par d'autres auteurs. On observe que les valeurs calculées avec la polarisation de spins s'approchent plus de l'expérience que celles calculées dans le cas non magnétique. Même si l'amélioration est clairement visible dans le cas des spins polarisés, les résistivités calculées restent supérieures aux résistivités expérimentales à l'exception du manganèse. L'amélioration la plus importante par rapport au cas non magnétique est obtenue pour le manganèse et le fer. On observe que le modèle de résistivité à deux bandes est bien approprié aux atomes du milieu de la série alors qu'il donne des résultats moins bons quand on se déplace vers les deux extrémités de la série. Si l'accord avec l'expérience est mesuré par le rapport de la résistivité calculée sur la résistivité mesurée, on observe que l'accord devient moins bon quand le moment de spin atomique diminue dans la série.

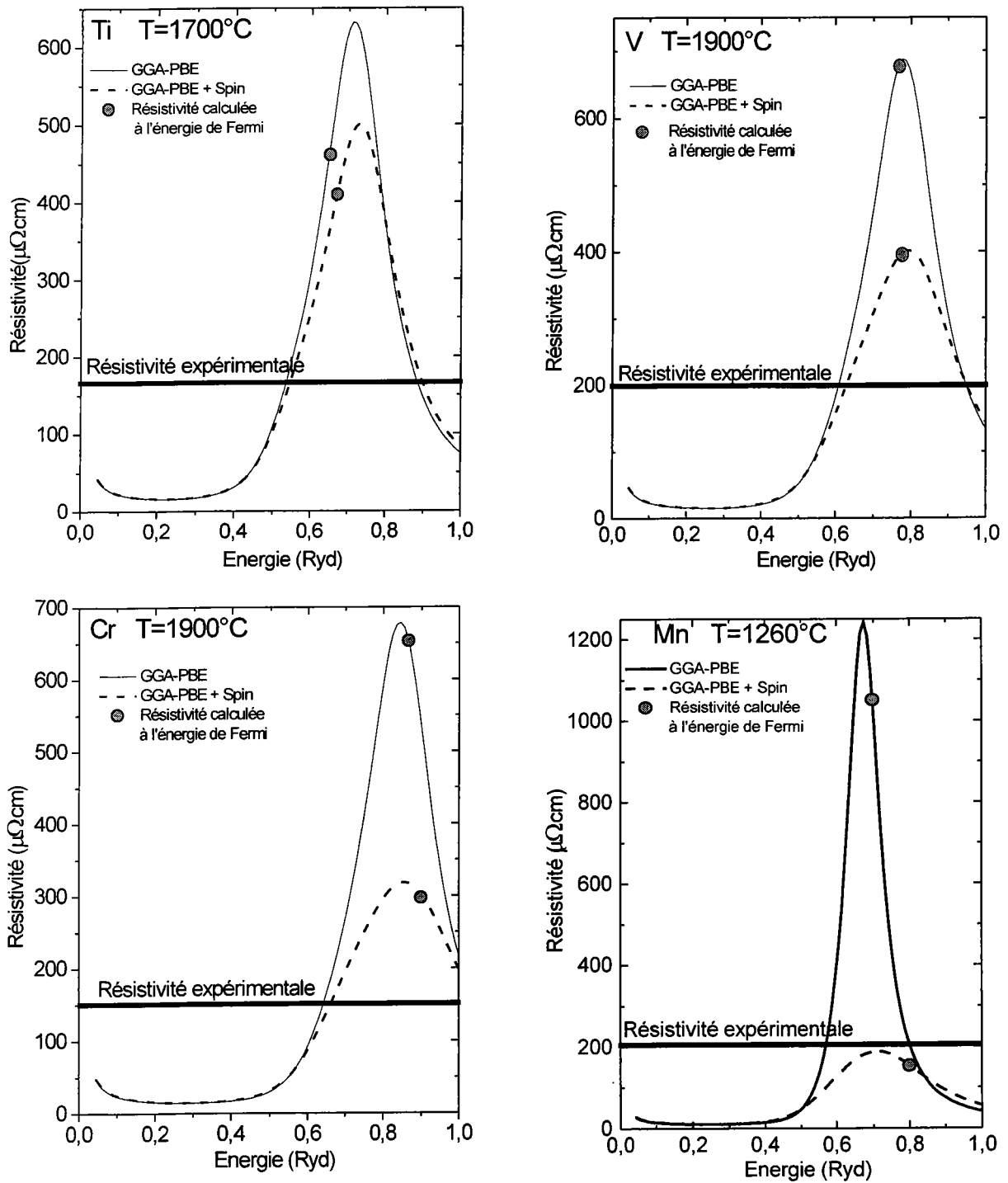


Figure (2.10) : Résistivité en fonction de l'énergie du titane, du vanadium, du chrome et du manganèse dans les approches à spins polarisées et spins non polarisées.



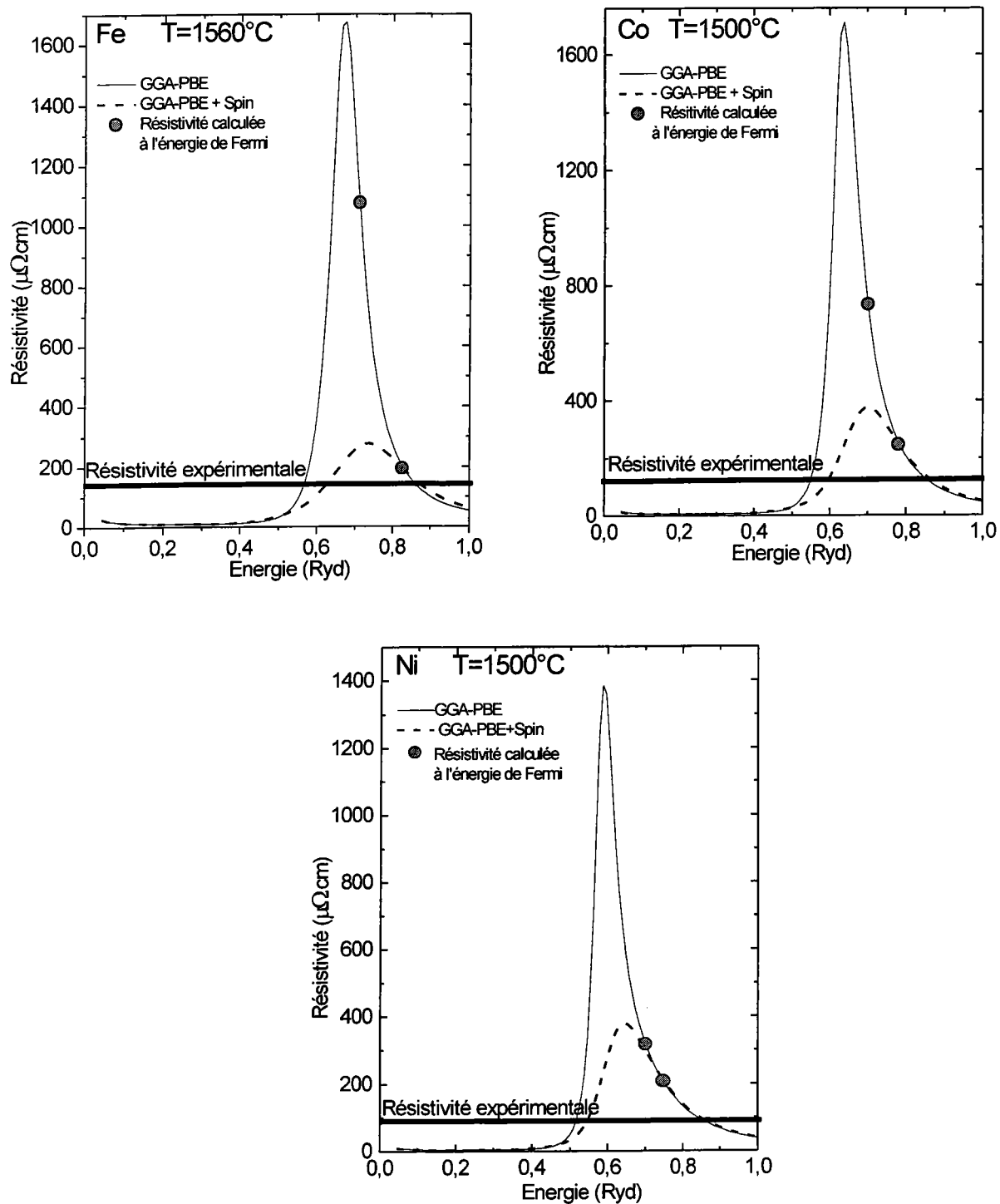


Figure (2.11) : Résistivité en fonction de l'énergie du fer, du cobalt et du nickel dans les approches à spins polarisés et spins non polarisés.

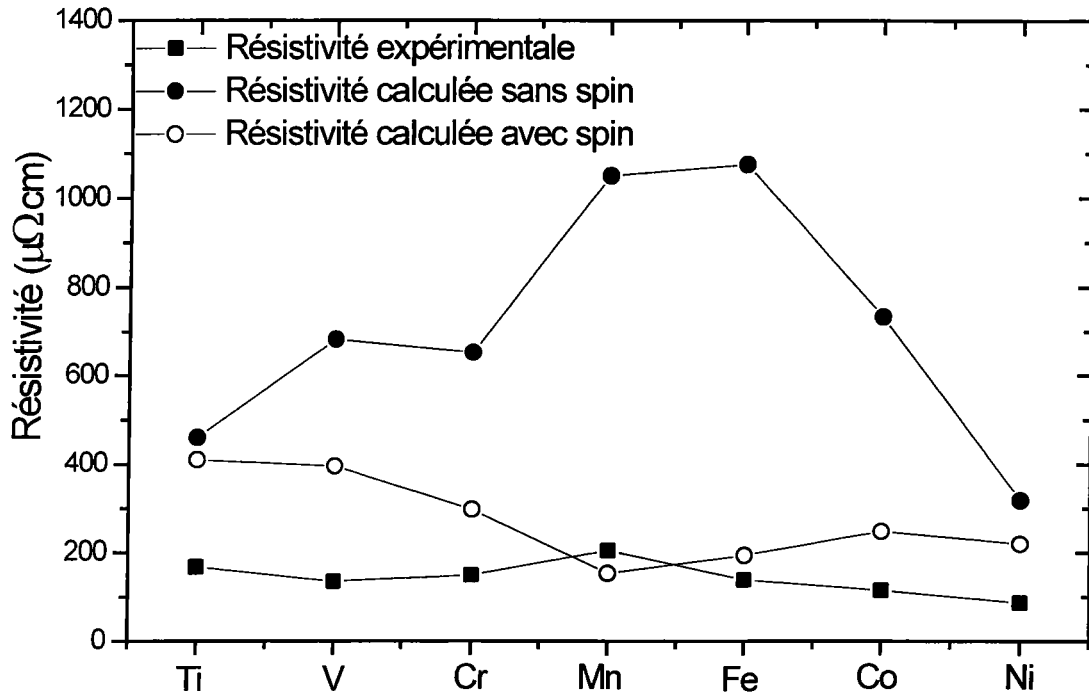


Figure (2.12) : Résistivités mesurées et calculées avec les deux approches indépendante et dépendante de spin pour tous les éléments de la série des métaux de transition liquides. Les valeurs expérimentales des résistivité sont issues des références 11, 29, 30, 31, 32 et 33.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
T (°C)	1700	1900	1900	1260	1560	1500	1500
Expérience ( $\rho_{\text{exp}}$ ) ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )	168 [29]	135 [29]	150 [30]	205 [11]	139 [31]	115 [32,33]	87 [32,33]
Notre calcul sans spin	470	683	653	1051	1076	734	318
Notre calcul avec spin ( $\rho_{\text{spin}}$ )	410	396	297	154	194	248	220
$\rho_{\text{spin}}/\rho_{\text{exp}}$	2.4	2.9	1.9	0.7	1.3	2.1	2.5
Dreirach [3] (1972)					196		78
Hirata [16] (1977)		281	120	188	182		54.9
Esposito [4] (1977)					1130	329	74
Rinker [21] (1987)				640	423	281	440
Gallagher [22] (avec Ziman) (1982)	689	887	891	836	582	328	60
Gallagher [22] (avec Mott) (1982)	834	794	818	849	983	900	704
Nardi [20] (1996)				732	491		76

Tableau (2.3) : Résultats théoriques des résistivités comparés aux résultats expérimentaux et aux résultats des autres auteurs pour tous les éléments de la série du métaux de transition liquides.

La résistivité peut être considérée comme la somme de deux contributions, celle venant de la densité d'états (DOS) sp et celle venant de la DOS d, ces deux contributions étant représentées sur la figure (2.13) pour le Ti. Comme la matrice  $t$  est exprimée en fonction des déphasages, il est possible de la séparer en deux matrices  $t_{sp}$  et  $t_d$ . En négligeant les termes mixtes  $t_{sp}t_d$  dans la formule de Ziman, la résistivité peut être écrite comme :  $\rho_t(E) = \rho_{sp}(E) + \rho_d(E)$ . Sur la figure (2.14) nous avons représenté les résistivités partielles  $\rho_{sp}(E)$ ,  $\rho_d(E)$ , la somme  $\rho_t(E)$  et la vraie résistivité  $\rho(E)$  pour le Ti. Nous mettons en évidence que la résistivité est dominée par  $\rho_d(E)$  et qu'en fonction de l'énergie elle suit la même variation de la DOS des électrons 3d. Cependant les courbes de la DOS 3d et de la résistivité ne sont pas homothétiques puisque leur rapport dépend de l'énergie. Les résistivités totales et partielles sont regroupées dans le tableau (2.4) pour toute la série. On observe que la contribution  $\rho_{sp}(E)$  est faible et qu'elle diminue lorsqu'on se déplace de gauche à droite dans la série. La contribution  $\rho_d(E)$  est très supérieure à la résistivité  $\rho_{sp}(E)$  et elle domine la variation de la résistivité pour les membres de la série. Ce paragraphe montre que l'information contenue dans la densité d'états notamment la distribution en énergie et la symétrie orbitale des états électroniques a une grande importance pour comprendre les caractéristiques principales de la courbe de la résistivité.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$\rho_{sp} (\mu\Omega.cm)$	44	41	40	36	33	26	23
$\rho_d (\mu\Omega.cm)$	351	596	613	930	901	581	219
$\rho_{sp} + \rho_d (\mu\Omega.cm)$	395	637	653	966	934	607	242
$\rho (\mu\Omega.cm)$	461	683	653	1051	1076	734	318

Tableau (2.4) : Résistivité totale  $\rho$  et résistivités partielles ( $\rho_{sp}$ ,  $\rho_d$ ) de tous les éléments de la série du métaux de transition liquides dans le cas non spins polarisés.

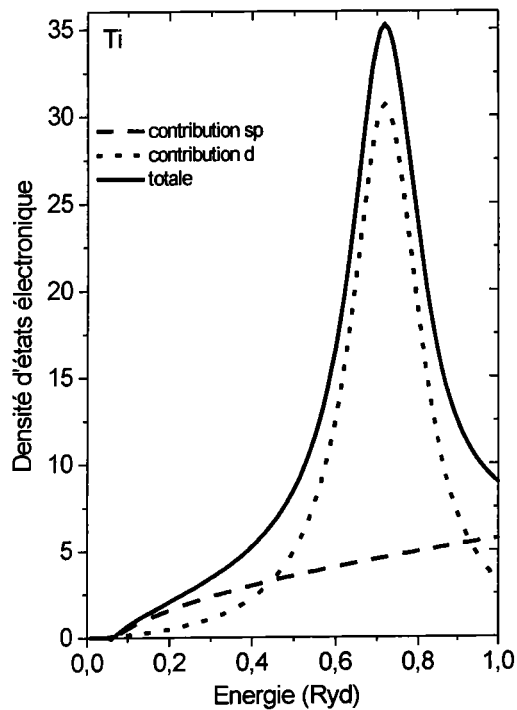


Figure (2.13) : Densité d'états totale du titane en fonction de l'énergie ainsi que les densités d'états partielles sp et d.

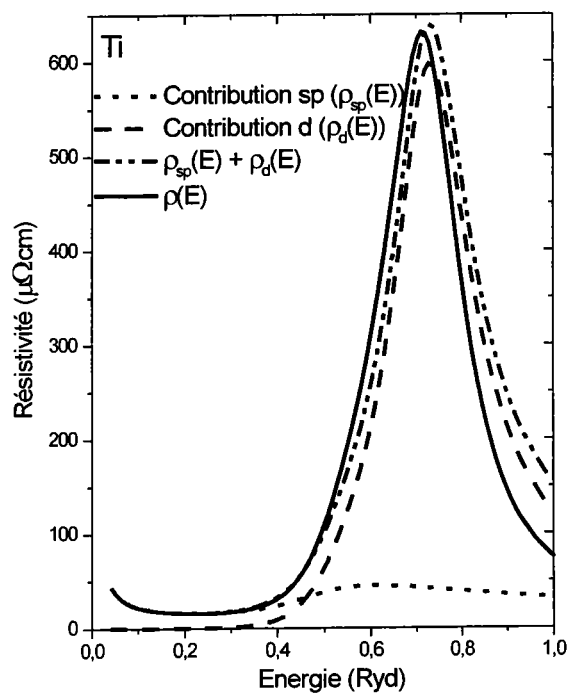


Figure (2.14) : Résistivité du titane en fonction de l'énergie  $\rho(E)$  ainsi que les contributions séparées des électrons sp ( $\rho_{sp}(E)$ ) et d ( $\rho_d(E)$ ).

En comparant nos résultats avec ceux obtenus avec d'autres calculs basés sur le formalisme de Ziman, nos résistivité avec polarisation de spins sont en progrès par rapport aux résultats d'Esposito et al. [4], Rinker [21], Nardi [20] et Gallagher [22]. Même calculé avec une procédure identique, le nickel apparaît comme une exception puisque Nardi [20] et Esposito et al. [4] trouvent un accord avec la résistivité expérimentale. D'autre part, ce sont les résultats de Dreirach et al. [3] et Hirata et al. [16] qui sont les plus proches de ceux trouvés expérimentalement pour tous les atomes considérés. Ce bon accord avec l'expérience pose la question de son origine. L'explication a été fournie par le travail d'Esposito et al. [4], où la conclusion principale est que l'accord dépend essentiellement du choix du niveau de Fermi. Il est intrigant que la prescription plus cohérente d'Esposito et al. [4] pour la détermination du niveau de Fermi ne conduise pas à un meilleur accord avec l'expérience. En effet le fort accord réalisé dans les références [3] et [16] n'a jamais pu être reproduit par la suite dans l'approche de Ziman.

Nos courbes en fonction de l'énergie nous permettent de déterminer le pouvoir thermoélectrique (PTA) puisqu'il correspond à la dérivée de la résistivité à l'énergie de Fermi. D'après la forme des courbes de la résistivité, le PTA change de signe quand le niveau de Fermi passe par le centre de la résonance. En examinant toutes les courbes de résistivité individuelle il apparaît que le niveau de Fermi passe par le pic de résonance entre le premier et le dernier élément de la série. Pour la comparaison, les valeurs du PTA calculées et expérimentales [12,34] sont regroupées dans le tableau (2.5). Comme pour la résistivité, les valeurs absolues du PTA dans le cas des spins polarisés sont plus petites que celles des spins non polarisés. Néanmoins, par rapport aux peu de valeurs expérimentales connues, nos valeurs absolues du PTA surestiment l'expérience et n'atteignent pas le même degré d'accord que celui obtenu pour les résistivités. Un autre point concerne le changement de signe qui est inconnu dans la série. Avec notre approche le PTA est positif pour le Ti et le V mais devient négatif pour le Cr jusqu'au Ni. Le changement de signe se passe très tôt dans la série entre le V et le Cr alors qu'il intervient un élément plus loin entre le Cr et le Mn dans les

calculs d'Hirata [16]. En utilisant le modèle de diffusion s-d de Mott, Gallagher et al. [22] ont trouvé comme Hirata, le changement de signe entre le Cr et le Mn. Ce désaccord de signe peut être tempéré en notant que le niveau de Fermi pour le Cr est

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
T (°C)	1700	1900	1900	1260	1560	1500	1500
Expérience ( $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ )	----	----	----	-1 $\pm$ 2 [12]	-4 $\pm$ 2 [34]	-3 $\pm$ 4 [34]	-36 $\pm$ 2 [34]
Notre calcul sans spin	27.7	6.2	-13.7	-35.4	-55.7	-48.9	-31.1
Notre calcul avec spin	19.3	5.4	-10.5	-11.5	-21.5	-25.8	-24.6
Evans [2] (1971)					-43		-33
Hirata [16] (1977)	23.9	32.4	32.3	-0.07	-33.8	-8.2	-10.0
Gallagher [22] (avec Ziman) (1982)	29.2	24.3	7.5	-7.7	-34.7		
Gallagher [22] (avec Mott) (1982)	11.0	6.8	2.9	-1.0	-7.0	-15.3	-35.2

Tableau (2.5) : Résultats théoriques des pouvoirs thermoélectriques comparés aux résultats expérimentaux et aux résultats des autres auteurs pour tous les éléments de la série du métaux de transition liquides.

près du maximum de la résonance et une très faible variation vers les faibles énergies pourrait changer le signe. Mais comme le niveau de Fermi est fixé par le nombre d'états électronique occupés qui reste constant, un tel changement ne peut être obtenu qu'avec une DOS différente que la nôtre.

## Discussion :

Ni le formalisme étendu de Ziman ni le modèle de diffusion s-d de Mott sont capables de reproduire de façon adéquate les résistivités et les pouvoirs thermoélectriques simultanément pour tous les éléments de la série. Le modèle de Mott semble mieux convenir pour les pouvoirs thermoélectrique [22] et le formalisme de Ziman pour les résistivités. Mis à part les résultats d'Hirata [16] et de Dreirach [3] qui trouvent un bon accord en négligeant la bande d, notre modèle à deux bandes permet de diminuer les résistivités. Nous obtenons des valeurs les plus basses trouvées jusqu'à présent, sauf pour le Ni. Nos valeurs à spins polarisés sont inférieures d'un facteur de 2 pour le Ti et d'un facteur 5 pour le Fe à celles obtenues par le modèle de Mott. Au contraire, les pouvoirs thermoélectriques n'atteignent pas la qualité obtenue par le modèle de diffusion s-d. Ces observations ne sont pas suffisantes pour privilégier un modèle par rapport à l'autre. Aussi par la suite nous porterons notre attention sur les ingrédients qui influencent le résultat final de la formule de Ziman, particulièrement la densité d'états, le niveau de Fermi et l'autocohérence.

Puisqu'une caractéristique importante d'un système est sa densité d'états, il est utile de savoir comment la DOS obtenue par la procédure décrite dans ce présent travail se situe par rapport à la vraie DOS. Un critère valable est de comparer la DOS liquide à celle du solide car beaucoup de résultats montrent une grande similarité entre les deux DOSs. Jank et al. [35] ont montré que lors de la fusion il y a seulement une faible modification dans la largeur de bande d. La même largeur de bande entre les DOSs solide et liquide pour les métaux de transitions a été trouvée par Phuong et al. [36].



Concernant nos DOS, on remarque que les largeurs de la bande  $d$  sont systématiquement plus étroites que celles calculées de façon autocohérente par Anderson et Jepsen [37] pour la phase solide paramagnétique. Comme nous avons montré que c'est la densité  $3d$  qui gouverne le comportement de la résistivité, nous en concluons que les DOS au niveau de Fermi sont trop grandes par rapport à l'expérience. Ces considérations expliquent les valeurs surestimées des résistivités trouvées dans notre calcul non magnétique et probablement aussi dans celui des références suivantes [4,22]. Le même argument vaut pour les résistivités calculées dans le modèle à deux bandes. Il est intéressant d'ajouter qu'avec simplement une meilleure DOS, Nardi [20] a trouvé une amélioration de 15% pour le Fe. Au vu de toutes ces observations, il est clair qu'une façon d'accomplir des progrès est de travailler avec des DOS plus réalistes.

Des calculs avec la formule étendue de Ziman exprimée dans une approche du temps de relaxation moyen ont été faits par Rinker [21]. Pour le Mn et le Fe, les résultats calculés sont proches des résultats de Nardi mais ils diffèrent largement pour le Ni. On ne peut pas proposer d'explication directe pour cette grande différence sinon d'admettre que les potentiels utilisés ont été construits différemment. La même situation se répète pour les résultats présentés par Yuan et al. [38]. Dans ce dernier exemple, il n'y a aucune différence de principes dans la détermination de la résistivité entre Nardi [20] et Yuan et al. [38]. Ils font tous les deux appel à un calcul atomique moyen et au même modèle pour le facteur de structure. Néanmoins les résultats diffèrent de façon significative pour le Fer liquide. Bien que les applications mentionnées soient très proches dans leur esprit qu'elles se réfèrent toutes les trois au formalisme de base de Ziman, les résultats trouvés ne concordent pas. Cette situation est très différente de celle rencontrée en physique de l'état solide où des résultats identiques sont obtenus dès qu'une procédure auto-cohérente est adoptée. Si on veut comprendre l'origine des désaccords observés précédemment, il est nécessaire de préciser le degré de latitude dans le choix du potentiel diffuseur et comment l'auto-cohérence est réalisée.

Il est accepté que la formule de Ziman est valable dans la limite des faibles densités pour décrire la conduction électronique mais pas pour les systèmes désordonnés à forte diffusion. Avant d'émettre une affirmation définitive sur sa capacité de décrire les phénomènes de transport électronique des métaux de transition, on doit utiliser les potentiels muffin-tin et les déphasages auto-cohérents ainsi qu'une DOS réaliste. Ces conditions ne sont pas satisfaites présentement et parmi celles-ci notre DOS est trop étroite par rapport aux autres calculs. Dans le même ordre d'idée, Fresard et Germond [40] indiquent que la diffusion par un amas peut étaler la résonance à l'opposé de la diffusion par un seul atome. Dans ce cas l'amas génère des déphasages qui élargissent la courbe de résistivité et par conséquent l'intervalle en énergie des états électroniques permis. L'explication rejoint nos conclusions sur la connection entre la variation de la résistivité et de la densité d'états. Alors que Fresard et Germond [39] avancent l'aspect de la diffusion par un cluster nous pensons qu'une première étape pour se rapprocher de l'expérience serait de considérer une densité d'états calculées de manière autocohérente pour une phase ordonnée juste en dessous du point de fusion.

## Conclusion

Le potentiel à spins polarisés utilisé pour calculer les déphasages et la DOS a conduit à une réduction importante des résistivités calculées dans le cadre du formalisme de Ziman. Néanmoins le degré d'amélioration n'est pas égal pour tous les atomes de la série. Les calculs magnétiques réduisent aussi les valeurs absolues des pouvoirs thermoélectriques mais l'accord avec l'expérience est moins bon que pour les résistivités. Si on considère simultanément les résultats des résistivités et des pouvoirs thermoélectriques, nos résultats trouvés sont très acceptables. Comme les pouvoirs thermoélectriques sont très sensibles à la forme des courbes de résistivités, nous sommes convaincus que de meilleurs résultats peuvent être attendus. Pour cela il est nécessaire d'établir des DOSs du liquide exactes et autocohérentes.

# Troisième partie : propriétés de transport électronique du manganèse liquide calculées par des potentiels muffin-tin ab-initio auto-cohérents

## Introduction

Les premières et deuxièmes parties ont bien montré le rôle du moment sur les propriétés de transport électronique des métaux de transition liquides. Cependant les résultats obtenus pour presque tous les éléments de la série restent loin des données expérimentales. Bien qu'une amélioration notable ait été observée, la prise en compte du moment local représente un des aspects qui rapproche la théorie de Ziman de l'expérience. Toutefois la discussion et la conclusion de la deuxième partie font apparaître un second aspect dont il faut déterminer l'influence, celui de la densité d'états.

L'objectif de cette partie est de recalculer les propriétés de transport du manganèse liquide avec une densité d'états auto-cohérente décrivant au mieux celle du liquide. L'auto-cohérence garantit l'entière compatibilité entre la densité d'états, le potentiel diffuseur et le niveau de Fermi.

Une approximation raisonnable de la densité d'états du liquide consiste à le simuler par celle du solide correspondant à la phase  $\delta$  du manganèse qui existe juste en dessous du point de fusion. Pour mettre en évidence les changements dus à l'utilisation d'une densité d'états auto-cohérente nous comparons les résultats à ceux obtenus par la méthode utilisée dans les parties 1 et 2. Il s'agit d'une combinaison entre l'approche de Mukhopadhyay et al. [40] pour la construction du potentiel muffin-tin, complétée par la prescription d'Esposito et al. [4] pour la détermination du niveau de Fermi. Cette

approche sera notée ME. La procédure auto-cohérente retenue pour traiter la phase  $\delta$  du manganèse est le code KKR mis au point par Tatarchenko et Kulikov [41]. Ce code a l'avantage d'utiliser des potentiels muffin-tin qui se recouvrent et qui remplissent pratiquement tout l'espace. En outre ce code est rapide et il est exploitable sur un PC. Le potentiel convergé est extrait des résultats finaux pour la solution non magnétique et la solution ferromagnétique. Nous assimilons la solution non magnétique au potentiel liquide indépendant du spin alors que la solution magnétique est associée au potentiel liquide à spins polarisés.

## Résultats :

Les résistivités associées aux potentiels LDA solides des solutions auto-cohérentes magnétique et non magnétique sont représentées sur la figure (2.16). La courbe non magnétique est à comparer à son homologue de la figure (2.3) établie dans la première partie. Les deux courbes ont la même allure en hauteur et en largeur mais diffèrent par la position du niveau de Fermi. La solution KKR auto-cohérente non magnétique abaisse la résistivité non auto-cohérente montrant ainsi l'effet quantitatif qui est à mettre au compte de l'auto-cohérence. La courbe de résistivité spin polarisée correspondant à la solution KKR ferromagnétique de moment  $1.3 \mu_B$  est réduite en amplitude. La résistivité résultant de la polarisation de spin montre une nette réduction par rapport au cas non magnétique, mais pas suffisante pour atteindre la valeur expérimentale. Cependant comparée au résultat ME calculé avec un moment magnétique fixé à  $1 \mu_B$ , la solution auto-cohérente reste meilleure. Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau (2.6) dans lequel on a inclus les pouvoirs thermoélectriques.

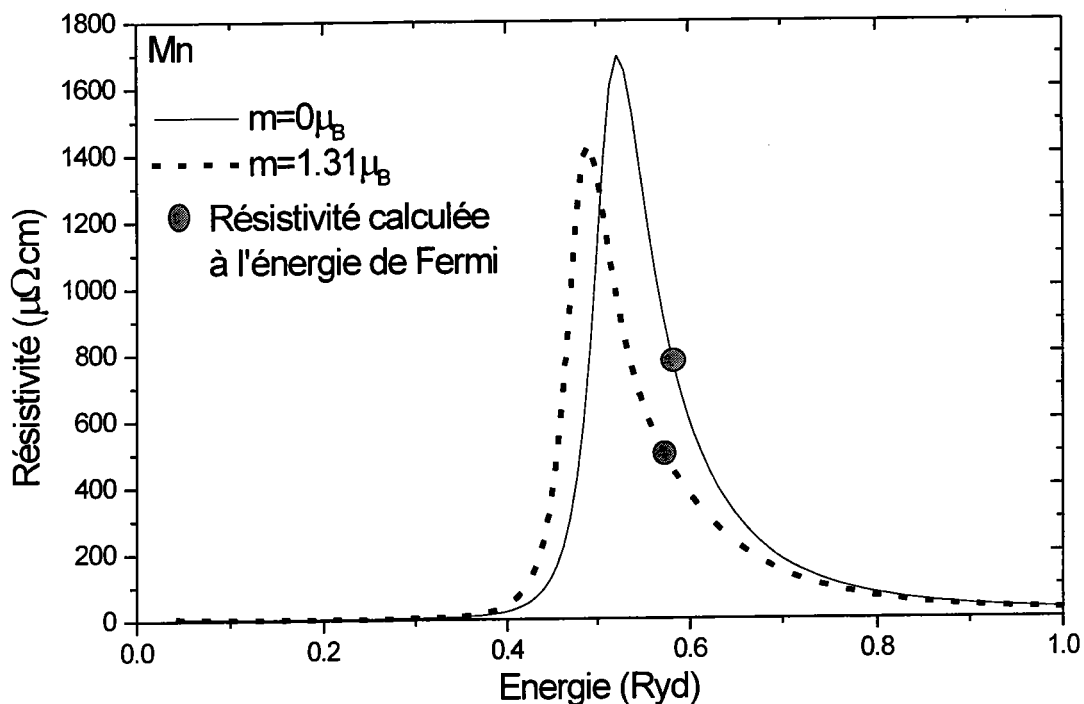


Figure (2.16) : Résistivité en fonction de l'énergie du manganèse liquide calculée par le potentiel KKR de la phase solide  $\delta$  juste en dessous du point de fusion.

Manganese $T=1260^\circ\text{C}$	L'énergie de Fermi	Le moment magnétique ( $\mu_B$ )	Résistivité ( $\mu\Omega\text{.cm}$ )	PTA ( $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ )
ME avec GGA Sans spin	0.698	0	1051	-35
ME avec GGA Avec spin	0.700	1	840	-27
KKR avec LDA Sans spin	0.585	0	741	-40
KKR avec LDA Avec spin	0.572	1.31	502	-29

Tableau (2.6) : Comparaison entre les résultats calculés avec la méthode ME et ceux calculés avec KKR pour le manganèse liquide.

## Discussion et conclusion :

La localisation auto-cohérente du niveau de Fermi dans le code KKR conduit à une réduction importante de la résistivité par rapport à celle obtenue dans la description non magnétique de la phase liquide. Le même comportement est observée pour la phase magnétique avec une diminution de la résistivité du même ordre de grandeur pour un moment magnétique comparable. L'abaissement de la résistivité obtenue simplement par l'emploi d'une procédure auto-cohérente est une des causes qui expliquent la surestimation dans l'approche ME. D'abord une faible imprécision sur le niveau de Fermi induit un effet important sur la valeur de la résistivité des métaux de transition. Ensuite la manque de cohérence ne permet pas d'ajuster le fond de bande des électrons 3d par rapport au fond de bande des électrons sp ni de décrire le degré d'hybridation entre les bandes précédentes. Ces deux points sont essentiels pour obtenir un niveau de Fermi réaliste.

Notre étude montre aussi que la présence de moments locaux est un autre facteur qui tend à rapprocher les résultats calculés vers l'expérience. Ce point est à approfondir en améliorant le code KKR existant actuellement dans la version LDA par l'introduction de l'approximation du gradient généralisé (GGA). La version KKR-GGA devrait permettre de vérifier l'existence d'une solution antiferromagnétique prévue par Kubler [15] dont le moment est de l'ordre de  $2.7 \mu_B$ . D'après nos résultats non auto-cohérents de la première partie un tel moment donnerait lieu à une diminution notable de la résistivité.

Pour faire des progrès dans l'étude des propriétés de transport des liquides il faut dépasser le modèle ME et faire appel à des procédure de calculs auto-cohérents. Ces procédures devraient permettre de trouver une DOS réaliste pour les liquides et de préciser la part de la résistivité qui revient à l'existence des moments.

## Bibliographies

- [1] Ziman J. M.; *Phil. Mag.* **6** (1961) 1013.
- [2] Evans R., Greenwood D. A. and Lloyd P.; *Phys. Letters A* **35** (1971) 57.
- [3] Dreirach O., Evans R., Güntherodt H. J. and Künzi U.; *J. Phys. F: Met. Phys.* **2** (1972) 709.
- [4] Esposito E., Ehrenreich H. and Gelatt C. D.; *Phys. Rev. B* **18** (1978) 3913.
- [5] Waseda Y. ; *The structure of non crystalline material* (Mc Graw Hill Int. Book Company (1980))
- [6] J.C. Slater ; *Phys. Rev.* **82** (1951) 538.
- [7] Kohn W. and Sham L.; *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133.
- [8] Von Barth U. and Hedin L.; *J. Phys. C* **5** (1972) 1629.
- [9] Perdew J.P. ; in *Electronic Structure of Solids '91* ; edited by P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie-Verlag, Berlin, 1991)
- [10] Perdew J. P., Burke K. and Ernzerhof M.; *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [11] Tatsuya O. and Satow O.; *J. Phys. Soc.* **55** (1986) 599.
- [12] Vedernikov M. V.; *Adv. Phys.* **18** (1969) 337.
- [13] Halim H.; (1991) Thèse de Doctorat, Université de Metz.
- [14] Chaïb C.; (1987) Thèse de Doctorat, Université de Metz.
- [15] Kübler J.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **20** (1980) 107.
- [16] Hirata K., Waseda Y., Jain A. and Srivastava R.; *J. Phys. Metal Phys.* **7** (1977) 419.
- [17] Bose S. K., Jepsen O. and Andersen O. K.; *Phys. Rev. B* **48** (1993) 4265.
- [18] El-Hanany U. and Warren, Jr. W. W.; *Phys. Rev. B* **12** (1974) 861.

- [19] Moriya T.; Solid State Comm. **26** (1978) 483.
- [20] Nardi E.; Phys. Rev. E **54** (1996) 1899.
- [21] Rinker G. A.; Phys. Rev. A **37** (1988) 1284.
- [22] Gallagher B L and Greig D; J. Phys. F.: M et. Phys. **12** (1982) 1721.
- [23] M.B. Stearns, in Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, edited by H P.J. Wijn, Landolt-Bornstein New Series, Group III, vol. 19a (Springer-Serlag, Berlin 1986).
- [24] Araj S. and Colvin R.V.; J. Phys. Chem. Solids **24** (1963) 1233.
- [25] Grebennikov VI, Kuznetsov VL and Sokolov OB; Sov. Phys. –Solid State **34** (1992) 681.
- [26] M. Shimoji, Liquid metals, Academic Press (1977).
- [27] Mohn P. and Wohlfarth E.P.; J. Phys. F: Met. Phys. **17** (1987) 2421.
- [28] Reser B I; J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999) 4871.
- [29] Seydel U. and Fucke W. ; J. Phys. F : Met. Phys. **10** (1980) L203.
- [30] Van Zytveld J. B. ; Non-Crist. Solids **61 & 62** (1984) 1085.
- [31] Busch G. and Güntherodt H. –J. ; in Solid State Physics : Advances in Research and Applications, edited by Ehrenreich H., Seitz F. and Turnbull (Academic, London, 1974) vol. 290.
- [32] Kita Y. and Morita Z. ; J. Non-Crist. Solids **61 & 62** (1984) 1079.
- [33] Metals Reference Book, 5<sup>th</sup> ed., edited by Colin J. Brithells (Butterworths, London, 1976) p 947.
- [34] Enderby J. E. and Dupree B. C. ; Philosophical Magazine ; **35** (1977) 791.
- [35] Jank W., Hausleitner C. and Hafner J; J. Phys.: Cond. Matter **3** (1991) 4477.



- [36] Phuong L., Pasturel A. and Nguyen Manh D.; J. Phys.: Cond. Matter S (1993) 1901.
- [37] Andersen O.K. and Jepsen O.; Physica B **91** (1977) 317.
- [38] Yuan J.K., Sum Y.S. and Zheng S.T.; Phys. Rev. E **53** (1996) 1059.
- [39] Fresard R. and Germond; Phys. Lett. **120** (1987) 367.
- [40] Mukhopadhyay G., Jain A. and Ratti V.K. ; Solid State Com. **13** (1973) 1623.
- [41] Tatarchenko A. F. and Kulikov N.; Phys. Rev. B **50** (1994) 8266.

# **Chapitre 3**

***Effet d'ordre locaux sur les  
propriétés de transport électronique  
des alliages de métaux liquides***

# CHAPITRE 3

## *Effets de l'ordre local sur les propriétés de transport électronique des alliages de métaux liquides*

### Introduction

Un alliage de métaux liquides est caractérisé par un ordre local qui est décrit à l'aide des fonctions de distribution radiales partielles (ou fonctions de corrélations de paire partielles)  $g_{ij}(r)$ . Ces fonctions interviennent dans la construction du potentiel muffin-tin servant à déterminer les propriétés de transport électronique des alliages liquides notamment la résistivité et le pouvoir thermoélectrique.

L'objet de ce travail est d'évaluer l'influence de l'environnement sur la valeur de la résistivité et du PTA dans le cadre de l'approche ME définie dans le deuxième chapitre. Nous faisons un premier calcul pour lequel les potentiels des constituants de l'alliage sont approximés par le potentiel de leurs corps purs respectifs. Nous comparons ensuite ces résultats à ceux établis avec des potentiels qui tiennent compte de l'environnement.

# I – Résistivité et PTA des alliages liquides

## I-1 La résistivité :

Le calcul de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique a été étendu au cas des alliages par Faber et al.[1]. La forme générale de la résistivité ne change pas et s'écrit :

$$\rho_{\text{alliage}} = \frac{3\pi m^2}{\hbar^3 e^2 k_F^2} \Omega_0 \int_0^1 |t_{\text{alliage}}|^2 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (3.1)$$

La quantité  $|t_{\text{alliage}}|^2$  est représentée par la relation proposée par Dreirach et al. [2] et se met sous la forme :

$$|t_{\text{alliage}}|^2 = C_1 |t_1|^2 [1 - C_1 + C_1 a_{11}(q)] + C_2 |t_2|^2 [1 - C_2 + C_2 a_{22}(q)] + C_1 C_2 (t_1^* t_2 + t_1 t_2^*) (a_{12}(q) - 1)$$

$a_{ij}(q)$  sont les fonctions d'interférences partielles,  $C_i$  et  $t_i$  sont respectivement la concentration et la matrice de diffusion du corps  $i$  composant l'alliage.

L'extension aux alliages de la formule de Ziman a été faite dans le cadre de l'approximation consistant à considérer que la totalité des électrons de conduction apportés par les deux constituants participe à la conduction.

Pour déterminer le vecteur d'onde de Fermi de l'alliage, on définit le nombre d'électrons de conduction moyen  $N_{c_{\text{moy}}}$  selon la relation :

$$N_{c_{\text{moy}}} = C_1 N_{c_1} + C_2 N_{c_2} \quad (3.2)$$

$N_{c_i}$  représente le nombre d'électrons de conduction du composant  $i$

De façon similaire on considère pour l'alliage binaire un volume atomique moyen qui s'écrit :

$$\Omega_{\text{moy}} = C_1 \Omega_1 + C_2 \Omega_2 \quad (3.3)$$

Finalement le vecteur d'onde de Fermi  $k_F$  pour l'alliage s'exprime :

$$k_F^3 = \frac{3\pi^2 N c_{\text{moy}}}{\Omega_{\text{moy}}} \quad (3.4)$$

## I-2 Le pouvoir thermoélectrique:

Le pouvoir thermoélectrique s'exprime toujours par l'équation (1-4) où figure le paramètre thermoélectrique  $\chi$ . Il convient simplement d'adapter les grandeurs au cas de l'alliage. Le paramètre thermoélectrique peut s'écrire sous la forme :

$$\chi = 3 - 2q - \frac{r}{2}$$

avec:

$$q = \frac{D(2k_F)}{\int_0^1 D(q, k_F) 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right)}$$

et

$$r = \frac{k_F \int_0^1 \left( \frac{\partial D(q, k)}{\partial k} \right)_{k=k_F} 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right)}{\int_0^1 D(q, k_F) 4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right)}$$

où

$$D(q, k_F) = C_1 a_{11} [U_q^1(k_F)]^2 + C_2 a_{22}(q) [U_q^2(k_F)]^2 + 2\sqrt{C_1 C_2} a_{12}(q) U_q^1(k_F) U_q^2(k_F)$$

$U_q^i(k_F)$  est le facteur de forme du corps  $i$  dans l'alliage.

## II – Construction du potentiel Muffin-Tin d'un alliage liquide

Un alliage liquide binaire AB est caractérisé par un ordre local qui est décrit à l'aide des trois fonctions de distribution radiales partielles :  $g_{AA}(r)$ ,  $g_{AB}(r)$  et  $g_{BB}(r)$  où  $g_{ij}(r)$  représente la probabilité de trouver un atome  $j$  autour d'un atome  $i$  pris comme origine. Le potentiel total ressenti à une distance  $r$  par un électron d'un atome  $i$  peut se mettre sous la forme de deux contributions :

$$V_i(r) = V_i^c(r) + V_i^{ech}(\rho_i(r)) \quad (3.5)$$

$V_i^c(r)$  représente la partie coulombienne totale du potentiel en  $i$ . Elle prend en compte l'environnement local et s'exprime à partir des fonctions de distribution radiale suivant l'expression :

$$V_i^c(r) = U_{ai}^c(r) + n_i \int_0^\infty U_{ai}^c(r-R)g_{ii}(r) dR + n_j \int_0^\infty U_{aj}^c(r-R)g_{ij}(r) dR \quad (3.6)$$

$U_{ai}^c(r)$  est le potentiel coulombien de l'atome libre situé en  $i$ .

$n_i = C_i n_0$  représente le nombre d'atomes  $i$  par unité de volume de l'alliage avec

$$n_0 = \frac{1}{C_1 \Omega_1 + C_2 \Omega_2}.$$

$V_i^{ech}(r)$  traduit le potentiel d'échange-corrélation total en  $i$ .

La plupart des expressions décrivant le potentiel d'échange-corrélation s'expriment simplement en fonction de la densité totale. Celle-ci s'obtient de façon analogue à la relation (3.6) selon :

$$\rho_i(r) = \rho_{ai}(r) + n_i \int_0^{\infty} \rho_{ai}(r-R)g_{ii}(r)dR + n_j \int_0^{\infty} \rho_{aj}(r-R)g_{ij}(r)dR \quad (3.7)$$

où  $\rho_{ai}(r)$  est la densité de charge atomique du corps i.

L'approximation muffin-tin consiste à séparer l'espace en deux régions telles que :

$$V_{MT}^i(r) = \begin{cases} V_i(r) & r < R_{MT}^i \\ V_0^i & r > R_{MT}^i \end{cases} \quad (3.8)$$

$R_{MT}^i$  est le rayon muffin-tin du potentiel en i. En dehors de la sphère muffin-tin le potentiel est constant. Sa valeur est calculée suivant l'expression :

$$V_0^i = \frac{3}{(R_{WS}^i)^3 - (R_{MT}^i)^3} \int_{R_{MT}^i}^{R_{WS}^i} V_i(r)r^2 dr \quad (3.9)$$

où la borne d'intégration supérieure  $R_{WS}^i$  correspond au rayon de Wigner-Seitz du corps i.

### III – Facteurs de structure partiels d'un alliage :

Considérons un fluide homogène contenant 2 types de particules, 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 :

$$H_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1 \quad (3.10)$$

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 :

$$h_{ij}(r) = C_{ij}(r) + \sum_{l=1}^{l=m} \rho_l \int d\vec{r}' h_{il}(|\vec{r} - \vec{r}'|) C_{lj}(r') \quad (3.11)$$

où les  $C_{ij}(r)$  sont les fonctions de corrélation directe,  $\rho_l$  est la densité des particules du  $l^{\text{ème}}$  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 (3.10). 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 Percus-Yevick s'écrit :

$$C_{ij}(r) = \{1 - \exp[V_{ij}(r)/k_B T]\} g_{ij}(r) \quad (3.12)$$

Reprenons l'équation (3.10) et introduisant la transformée de Fourier :

$$\tilde{S}_{ij}(q) = \sqrt{\rho_i \rho_j} \int d\vec{r} h_{ij}(r) \exp(i\vec{q}\vec{r}) = S_{ij}(q) - \delta_{ij} \quad (3.13)$$

L'équation (3-13) définit  $S_{ij}(q)$  et  $\tilde{S}_{ij}(q)$ .

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

$$\tilde{C}_{ij}(q) = \sqrt{\rho_i \rho_j} \int d\vec{r} C_{ij}(r) \exp(i\vec{q}\vec{r}) \quad (3.14)$$



Nous obtenons la transformée de Fourier de l'équation (3-11) en multipliant par le facteur  $\sqrt{\rho_i \rho_j}$  :

$$\tilde{S}_{ij}(q) = \tilde{C}_{ij}(q) + \sum_{l=1}^{l=m} \tilde{S}_{il}(q) \tilde{C}_{lj}(q) \quad (3.15)$$

L'équation (1-15) peut être écrite sous une forme matricielle :

$$\tilde{S}(q) = \tilde{C}(q) + \tilde{S}(q) \tilde{C}(q) \quad (3.16)$$

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 (3.13), nous avons :

$$\tilde{S}(q) = S(q) - I \quad (3.17)$$

Les éléments (i,j) de la matrice  $S(q)$  sont les facteurs de structure partiels  $S_{ij}(q)$  et  $I$  est la matrice unité. Finalement, nous avons la formule simple à partir des équations (3.16) et (3.17) :

$$S(q) = (I - \tilde{C}(q))^{-1} \quad (3.18)$$

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

$$S_{ij}(q) = |I - \tilde{C}(q)|_{ij} / |I - \tilde{C}(q)| \quad (3.19)$$

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

La formule (3.19) 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 (3.13) est due à Ashcroft-Langreth (1967) [3], une définition d'une autre famille de facteurs de structure est due à Faber-Ziman (1965) [1] :

$$g_{ij}(q) = 1 + \rho \int d\vec{r} (g_{ij}(r) - 1) \exp(i\vec{q}\vec{r}) \quad (3.20)$$

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

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

$$S_{ij}(q) = \delta_{ij} + \sqrt{x_i x_j} (a_{ij}(q) - 1) \quad (3.21)$$

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

## VI – Application à l'alliage Sodium - Césium

### Résultats :

Pour chaque concentration de l'alliage NaCs nous avons calculé les déphasages avec l'échange de Kohn-Sham [4]. Le niveau de Fermi a été fixé en occupant simultanément les états disponibles permis des densités relevant des atomes A et B jusqu'à concurrence du nombre moyen d'électrons de conduction  $N_{c_{\text{moy}}}$ . Nous avons reporté sur la figure (3.1) les isothermes à 100°C de la résistivité expérimentale et des résistivités théoriques. Les deux résistivité théoriques ont été calculées l'une avec les déphasages des corps purs, l'autre avec ceux de l'alliage. L'examen des courbes théoriques de l'alliage fait apparaître que les maxima sont loin d'atteindre celui de l'expérience. Ainsi la courbe provenant d'un calcul effectué avec les déphasages des

corps purs présente un maximum très éoussé valant  $70 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  pour une concentration en césium de 52%. Ce résultat est décevant par rapport à l'expérience qui montre un maximum bien marqué de  $162 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  à une concentration de 58 % de césium. La courbe calculée à partir des déphasages de l'alliage présente un maximum bien identifiable en léger progrès quant à sa valeur maximale de  $94 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  mais en régression au niveau de la concentration puisqu'il apparaît à 20 % de césium. Par rapport à l'expérience le maximum s'est déplacé du côté des faibles concentrations en sodium.

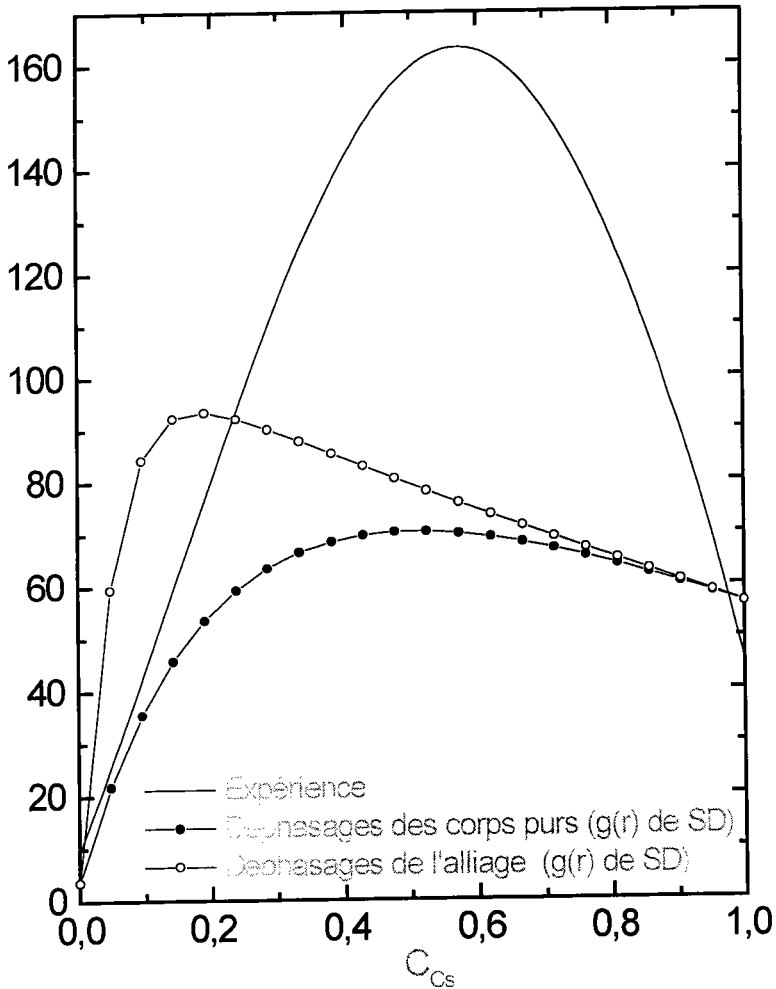


Figure (3.1) : Résistivités de l'alliage liquide sodium-césium en fonction de la concentration du césium avec l'approximation de Kohn-Sham.

### Effets du potentiel de l'alliage et des états électroniques :

Bien que les résultats trouvés soient moyens par rapport à l'expérience nous allons montrer que l'approche ME utilisée est apte à expliquer l'origine du maximum de la résistivité et l'influence due à l'ordre local. Nous avons commencé par tracer sur la figure (3.2) les énergies de Fermi de l'alliage liquide NaCs calculées avec les déphasages des corps purs et avec les déphasages de l'alliage. On observe que pour les déphasages de l'alliage le niveau de Fermi est plus élevé en énergie que celui calculé avec les déphasages des corps purs et que la variation en fonction de la concentration n'est pas linéaire. Il est trivial d'affirmer que la différence en énergie du niveau de Fermi résulte d'une réorganisation des états électroniques sur l'échelle des énergies lors de la constitution de l'alliage. Pour savoir comment s'effectue cette modification nous avons représenté deux densités d'états. La figure (3.3) contient les DOS des corps purs calculées avec la formule de Lloyd pour les déphasages du sodium et du césium. La figure (3.4) reproduit les densités calculées avec les déphasages de l'alliage. Il est important de remarquer que les DOS reproduites sur les figures (3.3) et (3.4) ne représentent pas les densités partielles de l'alliage mais les DOS provenant des potentiels diffuseurs du sodium et du césium. L'examen des deux figures précédentes fournit des données intéressantes. Dans les deux calculs le sodium présente une DOS conforme à une densité d'électrons libres de type sp alors que le césium montre le comportement caractéristique d'une DOS comprenant les contributions d'une résonance d. Pour le césium la présence d'états de conduction d s'explique par son appartenance à la première colonne du tableau périodique et par sa configuration atomique qui est Cs :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$ . Sur la même ligne du tableau périodique les états atomiques 5d se remplissent avant les états 6s. Le même phénomène est conservé dans un alliage solide où liquide pour lequel les états de conduction sont décrits par une combinaison d'états 6s et 5d d'énergie très voisine.

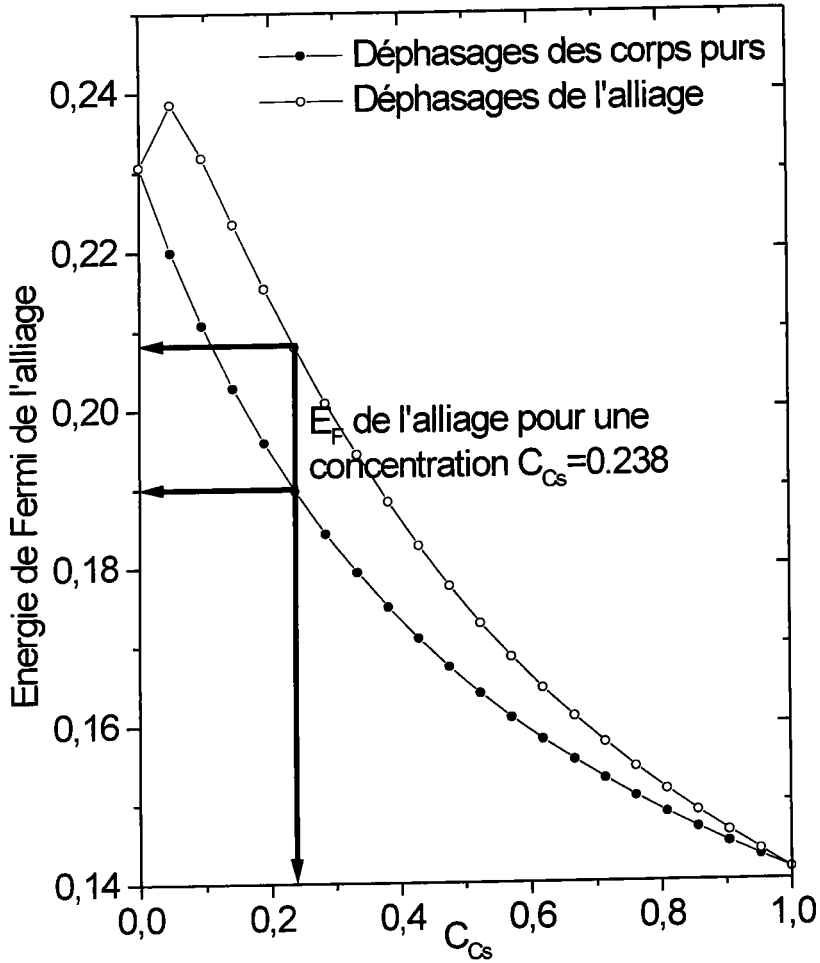


Figure (3.2) : Energie de Fermi de l'alliage liquide sodium-césium en fonction de la concentration du césium calculées avec les déphasages des corps purs -●- et avec les déphasages de l'alliage -○-.

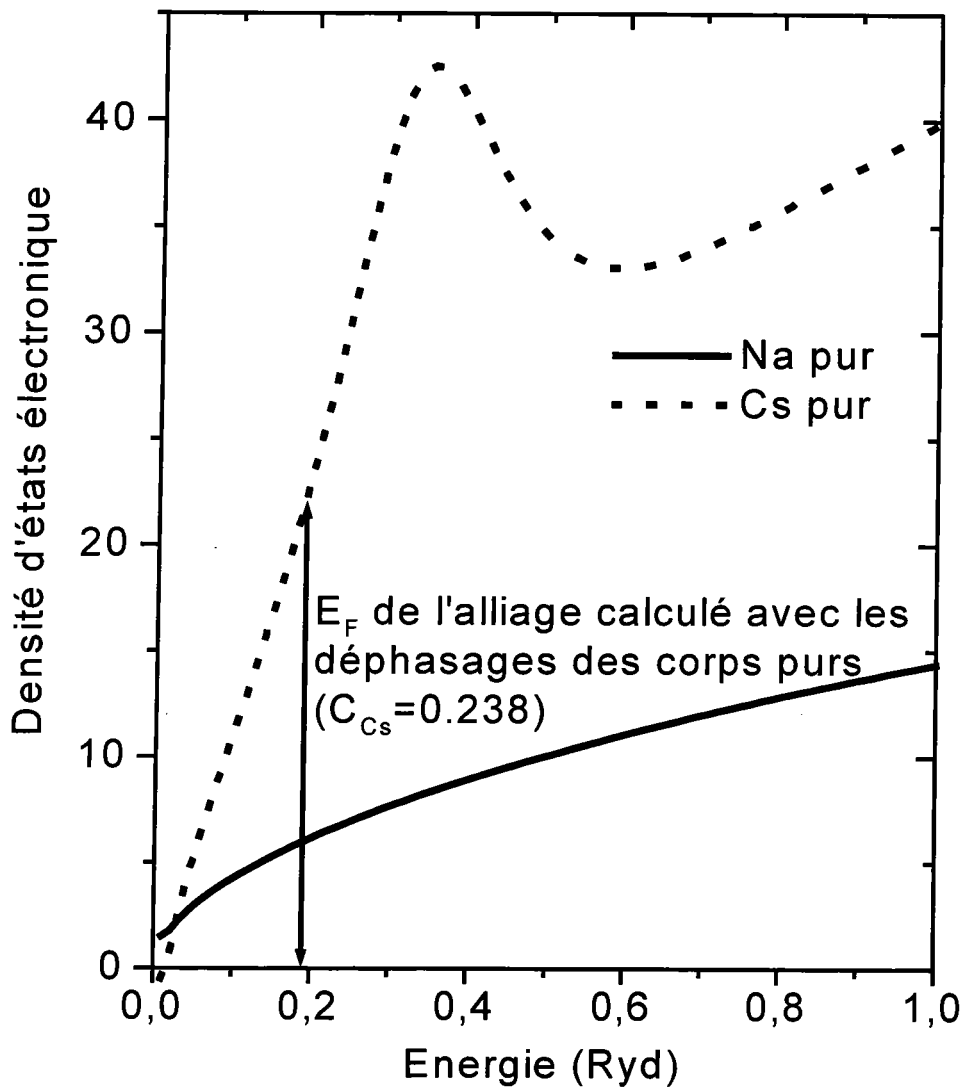


Figure (3.3) : Densités d'états électronique du sodium et du césium purs calculées avec les déphasages des corps purs. Pour déterminer le niveau de Fermi nous avons tenu compte de la concentration respective des constituants de l'alliage.

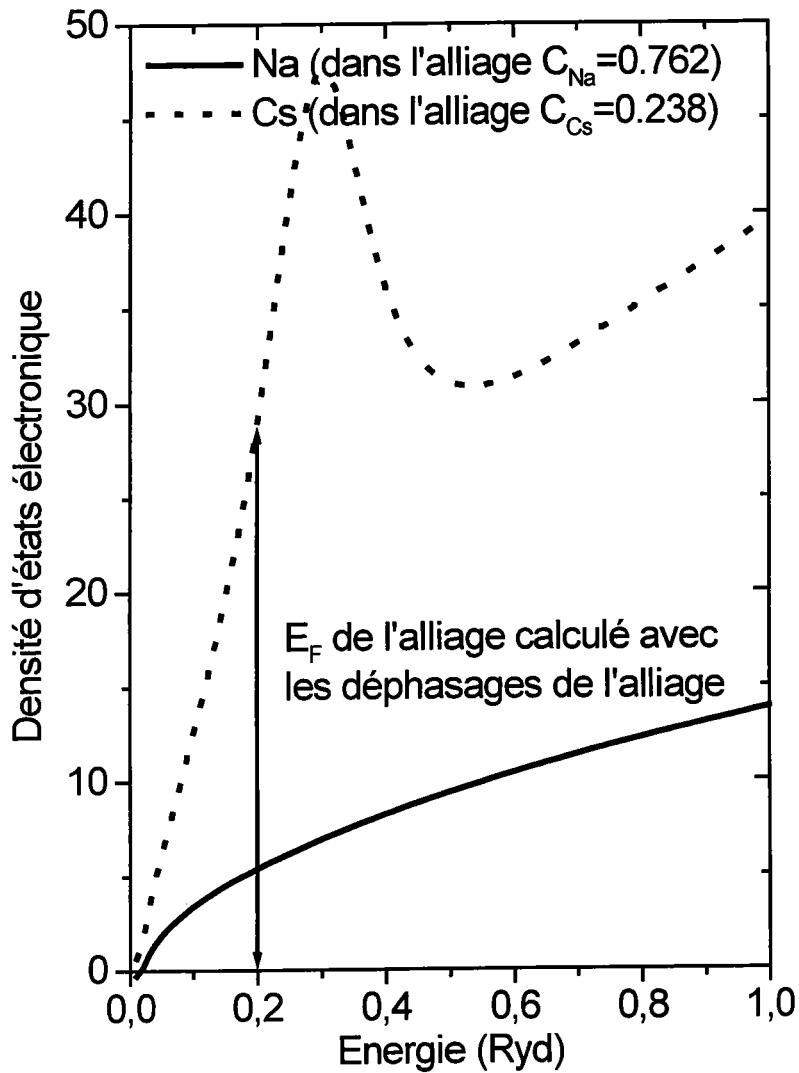


Figure (3.4) : Densités d'états électronique du sodium et du césium dans l'alliage calculées avec les déphasages de l'alliage pour une concentration en césium de 0.238. Pour déterminer le niveau de Fermi nous avons tenu compte de la concentration respective des constituants de l'alliage.

Une autre information issue de la comparaison des figures (3.3) et (3.4) concerne l'évolution de la position des DOS sur l'axe des énergies lorsqu'on passe du corps pur à l'alliage. Nous observons que le maximum de la densité d'états du césium se déplace vers les plus basses énergies alors que la DOS du sodium est décalée globalement vers les plus hautes énergies. Comme il s'agit d'états de conduction décrivant des électrons libres notre constatation ne signifie pas que le déplacement des bandes illustre un transfert de charge du sodium vers le césium. La déduction correcte qui s'impose est celle d'une hybridation entre les états de conduction du césium avec ceux du sodium. Un état électronique de la bande de conduction peut être décrit par une combinaison linéaire de fonctions de type 5d, 6s, 5p du césium et de type 3s et 3p du sodium avec une prédominance au profit des états du césium au bas de la bande de conduction. Pour préciser la réorganisation des états en fonction de leur symétrie nous évaluons quantitativement le nombre d'états de chaque type en utilisant la formule de Lloyd. Le tableau (3.1) regroupe le nombre d'états électroniques de caractère sp et d respectivement pour le sodium et le césium. Les atomes de Cs et de Na fournissant chacun un électron de conduction, les densités d'états intégrées devraient correspondre à 0.238 états pour le césium et à 0.762 états pour le sodium dans le cas de l'alliage à 23.8 % de césium.

Nombre d'états de conduction		Déphasages des corps purs	Déphasages de l'alliage
Na	3s3p	0.552	0.432
	3d	0	0
Cs	6s5p	0.337	0.403
	5d	0.118	0.204

Tableau (3.1) : Nombre d'états de conduction du sodium et du césium dans l'alliage calculé par les déphasages des corps purs et par les déphasages de l'alliage pour une concentration en césium de 0.238.



Nous constatons que les nombres d'états provenant respectivement du césium et du sodium ne correspondent pas à leur concentration nominale. Dans l'alliage l'hybridation favorise la présence des états du césium pour les énergies inférieures au niveau de Fermi. Lorsque l'on considère les déphasages des corps purs, la part des états occupés de césium atteint 45,5%. Par rapport à sa concentration de 23,8% on observe un excès correspondant à 22% du nombre d'électrons total. Une autre donnée originale est que sur le nombre total d'électrons de conduction on observe 12% d'états d. Cette tendance est renforcée lorsqu'on tient compte de l'environnement local par le biais des déphasages de l'alliage. Ainsi l'excédent des états du césium passe à 37% et la part des états d occupés subit un accroissement notable au détriment des états  $3s3p$  pour atteindre 20%.

Une manière équivalente de constater la présence d'électrons d dans la bande de conduction de l'alliage est d'examiner les déphasages en fonction de l'énergie représentés sur la figure (3.5). La courbe correspondant au déphasage  $\eta_2$  du césium traduit l'existence d'une résonance d alors que cette dernière n'apparaît pas pour le sodium. Le niveau de Fermi tombe au début de la résonance et explique le faible nombre d'états d recensés. L'existence d'états d au niveau de Fermi constitue un résultat primordial car les électrons occupant ces états contribuent fortement à la résistivité. Ainsi qu'il a été établi au chapitre 2, la résistivité due aux électrons d suit les variations de la densité d'états. La différence de comportement des résistivités du césium et du sodium purs est mis en lumière sur la figure (3.6). Sur cette figure nous avons reproduit les résistivités calculées avec déphasages des corps purs et ceux de l'alliage correspondant à une concentration en césium de 0.238. Le fait remarquable est le grand écart entre les valeurs des résistivités du Na et du Cs au niveau de Fermi ainsi que la forte croissance de la résistivité du césium. Ce point va jouer un rôle prépondérant dans la formation du maximum de la résistivité de l'alliage en fonction de la concentration.

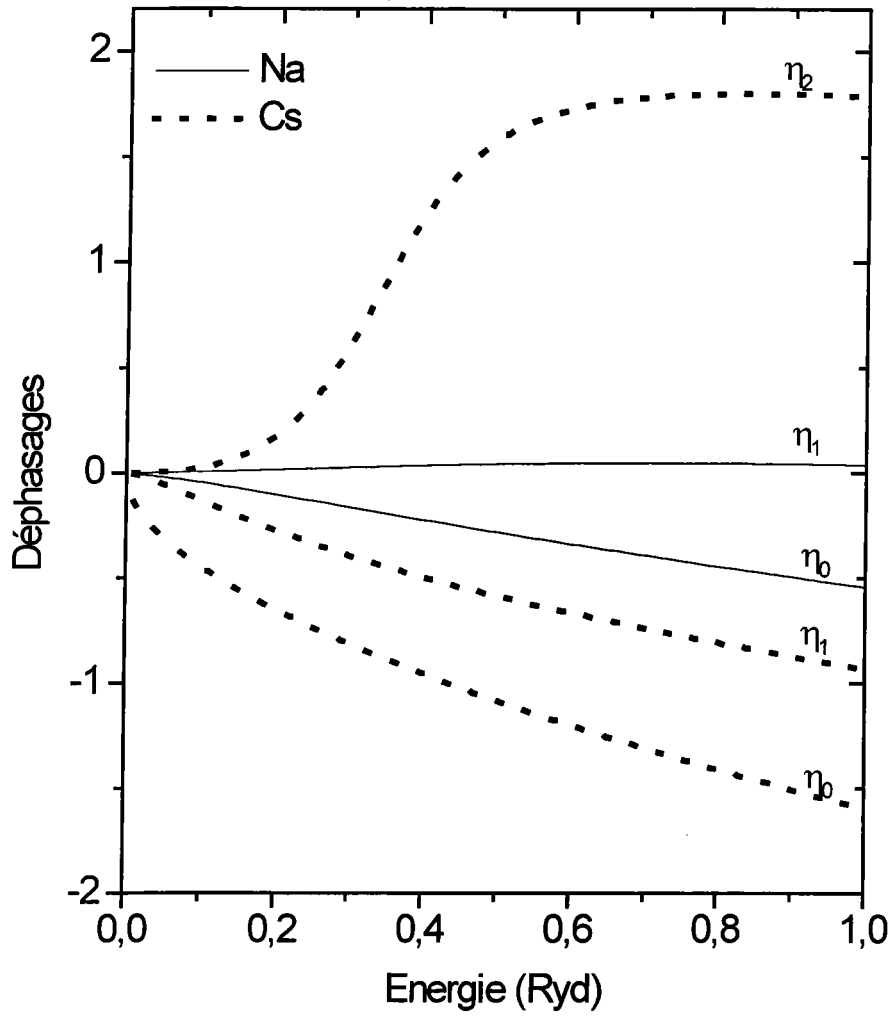


Figure (3.5) : Déphasages issus des potentiels de l'alliage pour une concentration en césium de 0.238.

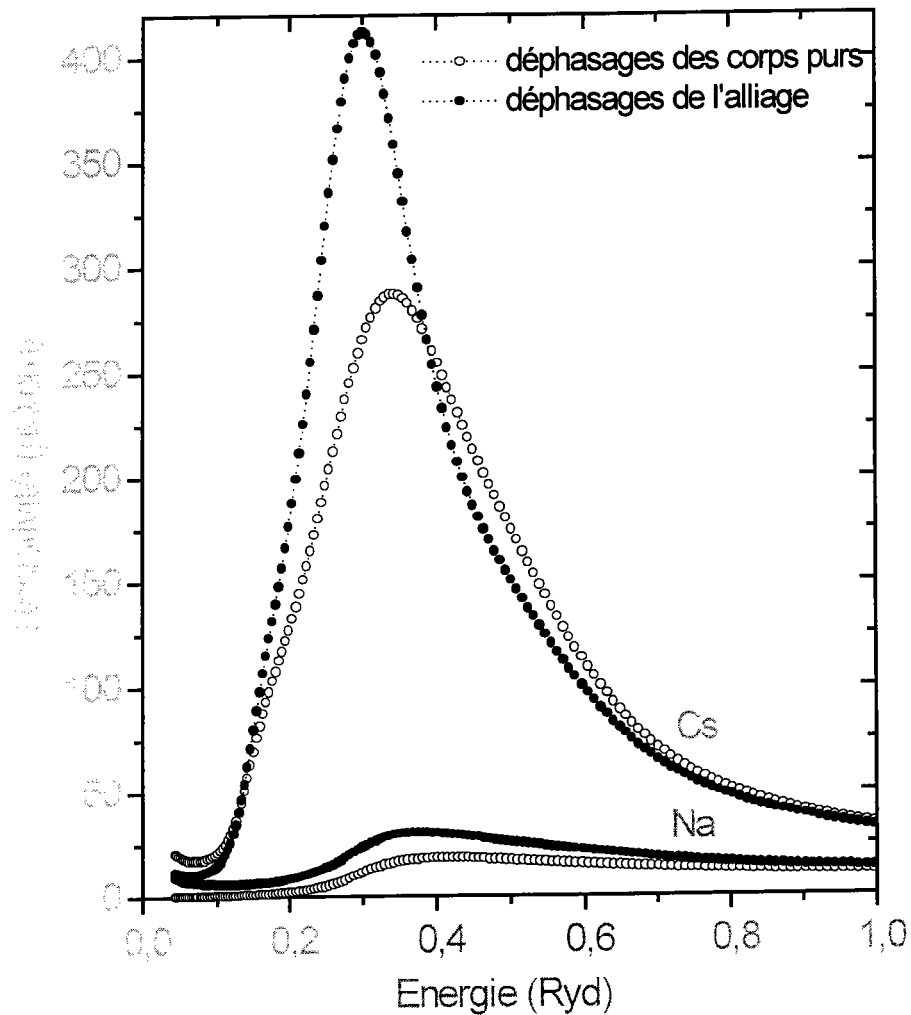


Figure (3.6) : Résistivité du césium et du sodium purs calculés avec les déphasages des corps purs -o- et avec les déphasages de l'alliage -●- pour une concentration en césium de 0.238.

Pour montrer simplement comment se forme le maximum de résistivité nous réécrivons la relation (3.1) sous la forme :

$$\rho_{\text{all}}(C_1) = \rho_{11}(C_1) + \rho_{22}(C_2) + \rho_{12}(C_1) \quad \text{avec} \quad C_1 + C_2 = 1$$

$$A = \frac{3\pi m^2}{\hbar^3 e^2 k_F^2} \Omega_0$$

$$\rho_{ii}(C_i) = AC_i \int_0^1 |t_i|^2 [1 - C_i + C_i a_{ii}(q)]^3 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)$$

$i$  désigne le constituant de l'alliage et  $C_i$  sa concentration.

$\rho_{ii}(C_i)$  est la contribution à la résistivité de l'alliage provenant du constituant  $i$  pour une concentration  $C_i$  et pour la fonction d'interférences partielles  $a_{ii}(q)$

$i=1$  correspond au césium ;  $i=2$  correspond au sodium

$$\rho_{ij}(C_i) = AC_i C_j \int_0^1 (t_i^* t_j + t_i t_j^*) (a_{ij}(q) - 1) \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)$$

$\rho_{ij}(C_i)$  est la contribution mixte à la résistivité de l'alliage provenant des constituants  $i$  et  $j$  pour des concentrations  $C_i$  et  $C_j$  et pour la fonction d'interférences partielles  $a_{ij}(q)$

Nous représentons sur les figures (3.7a) et (3.7b) les trois résistivités partielles  $\rho_{\text{Cs-Cs}}$ ,  $\rho_{\text{Na-Na}}$ ,  $\rho_{\text{Cs-Na}}$  ainsi que la résistivité totale  $\rho_{\text{all}}$  de l'alliage pour les déphasages des corps purs et ceux de l'alliage. Les courbes des deux figures présentent le même comportement et permet la déduction des informations suivantes. La résistivité partielle  $\rho_{\text{Na-Na}}$  varie régulièrement sur toute la gamme des concentrations. Elle décroît linéairement vers zéro avec les déphasages des corps purs mais présente l'allure d'une large bosse qui contribue faiblement au maximum de la résistivité avec les déphasages de l'alliage. Le terme mixte produit une contribution négative non négligeable qui de

10% pour les déphasages des corps purs dépasse 30% dans le cas des déphasages de l'alliage sur l'intervalle de concentration 0.2 à 0.55. Cependant le fait majeur est l'attribution sans ambiguïté de l'apparition du maximum de résistivité au terme  $\rho_{Cs-Cs}$ . C'est la brusque montée de  $\rho_{Cs-Cs}$  et du déplacement du niveau de Fermi de 0.23 à 0.14 Rydbergs qui sont à l'origine de la formation d'une résistivité maximale pour l'alliage. Ainsi dans la partie croissante c'est l'ajout de Cs qui produit l'augmentation de la résistivité alors que dans la partie décroissante c'est la diminution en énergie du niveau de Fermi qui en assure le déclin. Ce comportement n'est pas possible sans la présence des états d dans la bande de conduction.

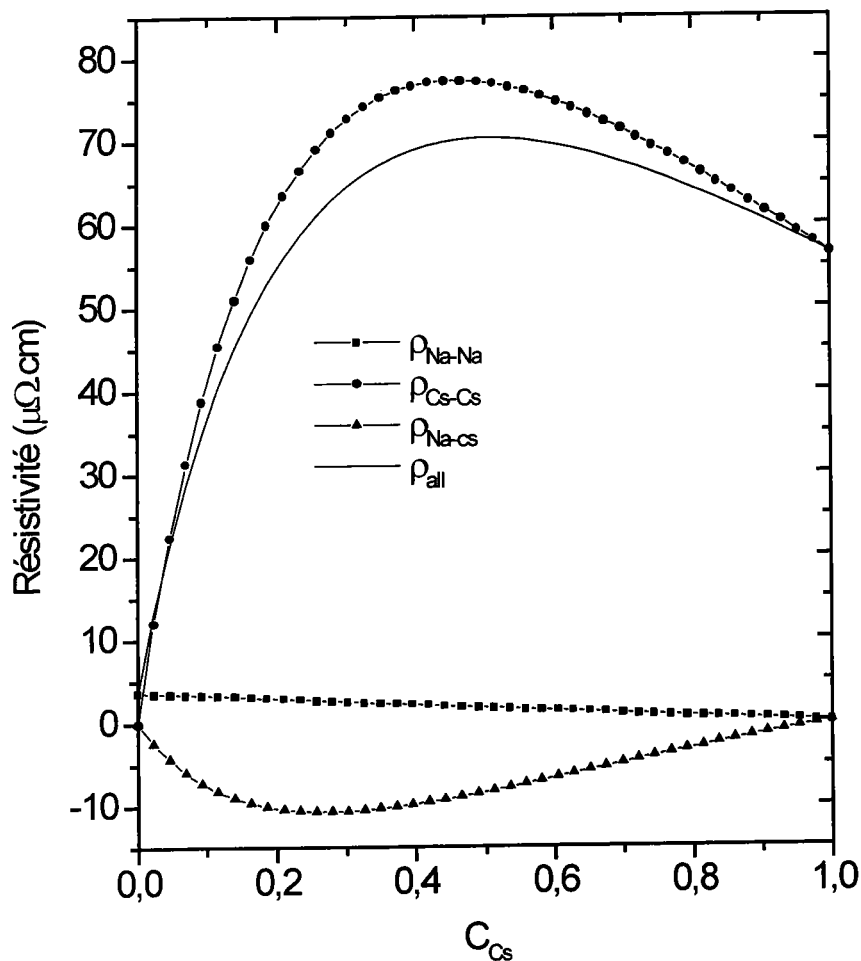


Figure (3.7a) : Résistivité totale  $\rho_{all}$  de l'alliage liquide sodium-césium et résistivités partielles  $\rho_{Na-Na}$ ,  $\rho_{Cs-Cs}$ ,  $\rho_{Na-Cs}$  en fonction de la concentration de césium calculées avec les déphasages des corps purs.

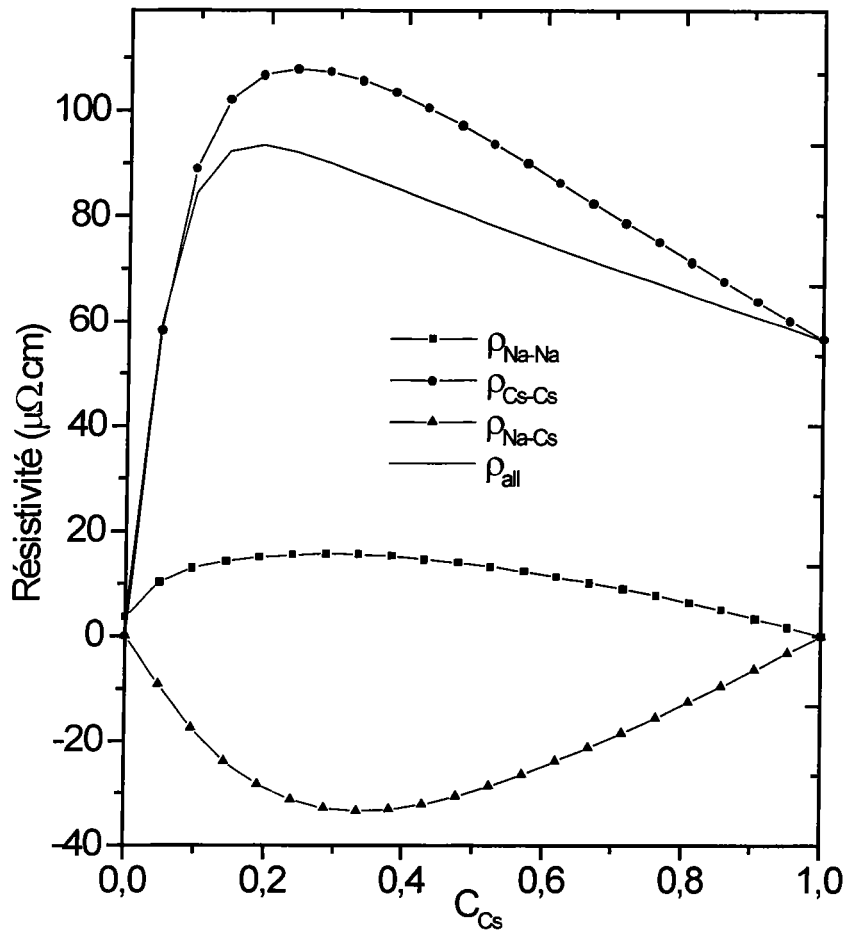


Figure (3.7b) : Résistivité totale  $\rho_{all}$  de l'alliage liquide sodium-césium et résistivités partielles  $\rho_{Na-Na}$ ,  $\rho_{Cs-Cs}$ ,  $\rho_{Na-Cs}$  en fonction de la concentration de césium calculées avec les déphasages de l'alliage.

L'apport des états d est clairement mis en évidence sur la figure (3.8) où nous avons tracé les résistivités totales et partielles pour les déphasages de l'alliage sans tenir compte des déphasages d. Par comparaison avec la figure (3.7b) nous constatons que les fortes variations du terme  $\rho_{Cs-Cs}$  ont disparu ce qui prouve qu'il est bien à l'origine du comportement de la résistivité de l'alliage. L'effet sur la résistivité des 20% d'états de conduction à caractère d est visualisé sur la figure (3.9) où sont représentées les résistivités totales  $\rho_{all}$  calculées avec et sans la contribution des déphasages d. En l'absence d'états d, la résistivité de l'alliage varie simplement de façon monotone entre les valeurs du sodium et du césium purs sans exhiber de maximum.

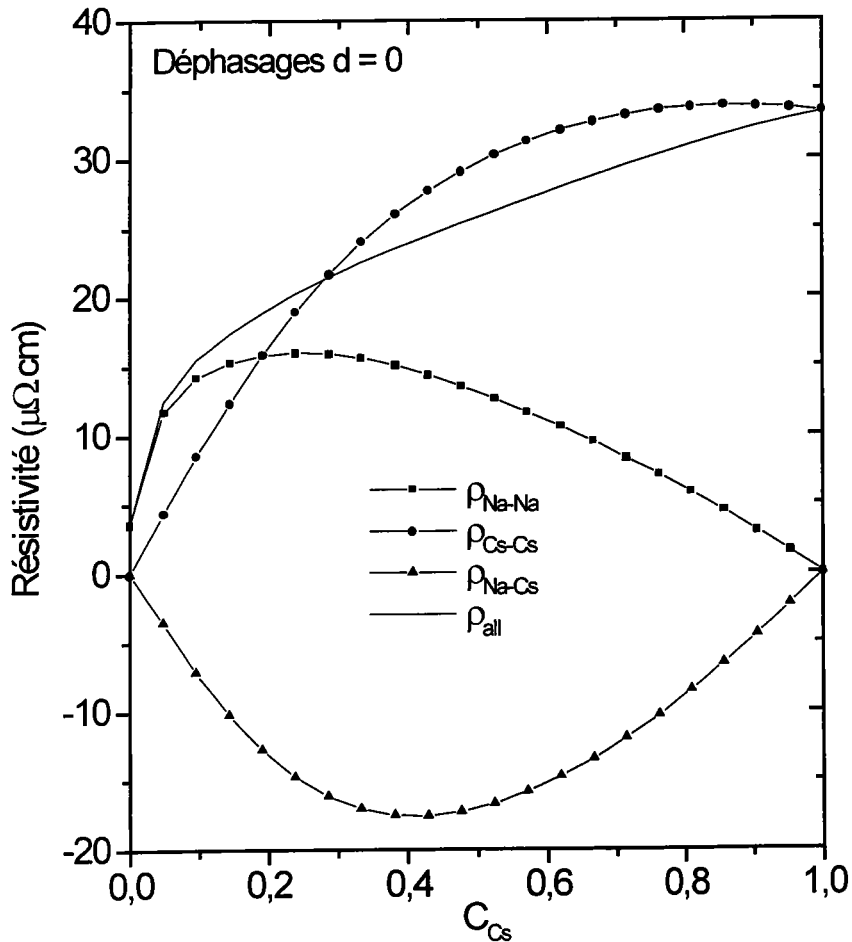


Figure (3.8) : Résistivité totale  $\rho_{all}$  de l'alliage liquide sodium-césium et résistivités partielles  $\rho_{Na-Na}$ ,  $\rho_{Cs-Cs}$ ,  $\rho_{Na-Cs}$  en fonction de la concentration de césium calculées avec les déphasages de l'alliage mais en négligeant les déphasages d du césium.

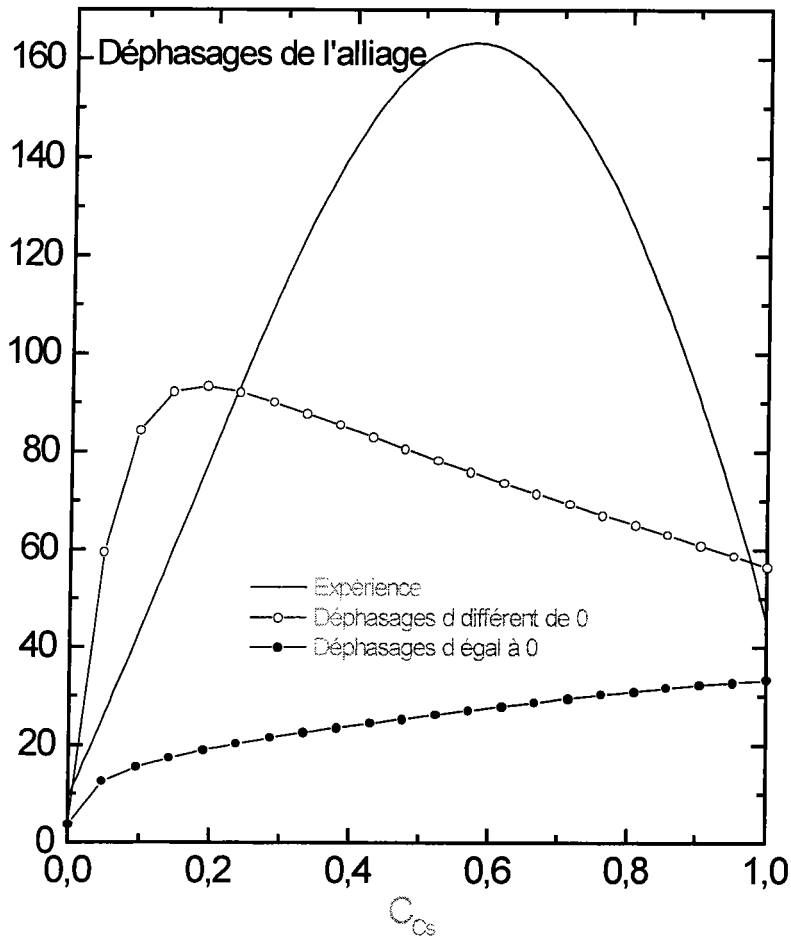


Figure (3.9) : Comparaison des résistivités totales  $\rho_{all}$  de l'alliage liquide sodium-césium calculées avec les déphasages de l'alliage avec et sans la contribution des déphasages  $d$  du césium.



### Effet du volume de l'alliage :

Nous complétons notre étude en évaluant l'influence du volume sur la résistivité de l'alliage. Un premier calcul pour chaque concentration consiste à utiliser la relation linéaire et approchée suivante :

$$\Omega_{all} = C_1\Omega_1 + C_2\Omega_2$$

où  $C_i$  et  $\Omega_i$  sont respectivement la concentration et le volume atomique du corps  $i$  composant l'alliage.

Un second calcul tient compte de la déviation à la linéarité en ajoutant une correction à l'expression précédente. Le volume corrigé  $\Omega_{allc}$  est exprimé suivant l'expression :

$$\Omega_{allc} = C_1\Omega_1 + C_2\Omega_2 - 0.5310^{-3} C_1C_2\Omega_1\Omega_2 / \Omega_{unité}$$

Nous reportons sur la figure (3.10) les volumes  $\Omega_{all}$  et  $\Omega_{allc}$  de même que le volume expérimental  $\Omega_{exp}$  déduit de la densité expérimentale [7]. Il apparaît nettement que la meilleure représentation analytique du volume expérimental est fournie par  $\Omega_{allc}$ . Nous avons repris le calcul de la résistivité de l'alliage avec le volume corrigé conforme à l'expérience. Reportée sur la figure (3.11) on observe qu'un gain d'environ 10% est enregistrée mais la position du maximum restant inchangée. Cette correction n'est pas négligeable et doit être prise en compte.

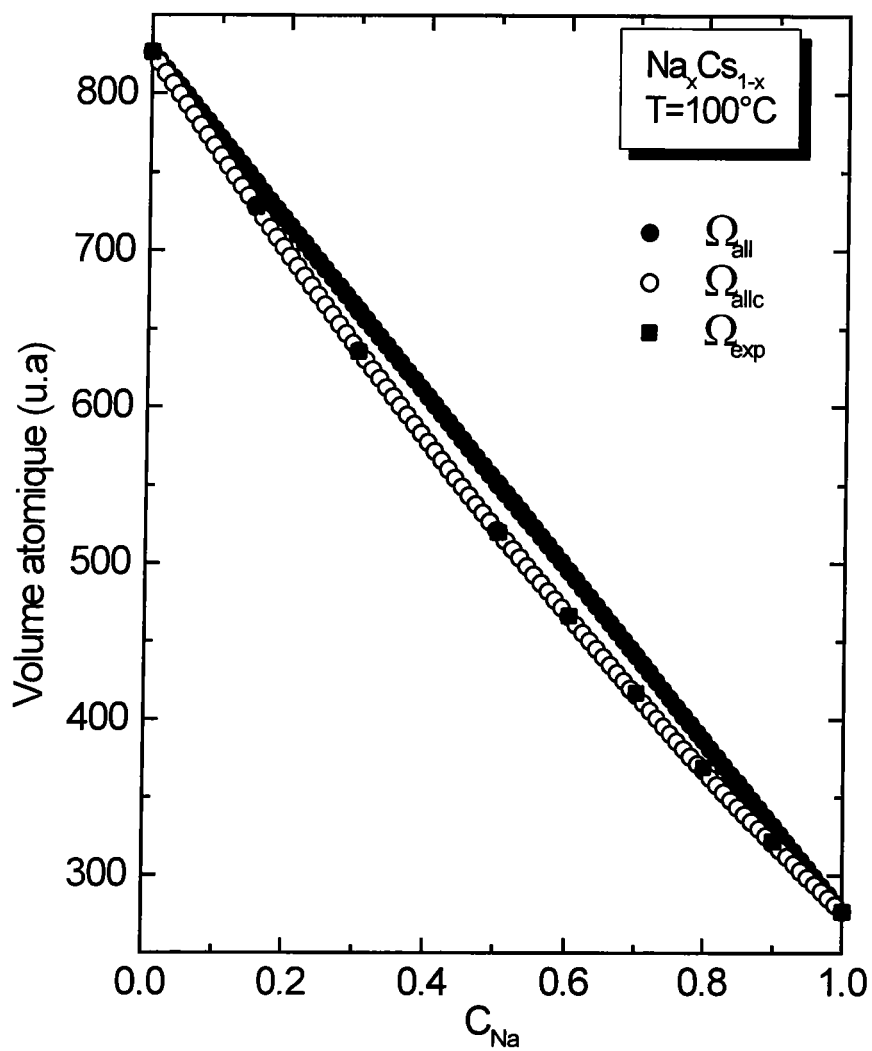


Figure ( 3.10) : Volume expérimental et calculé de l'alliage sodium-césium.

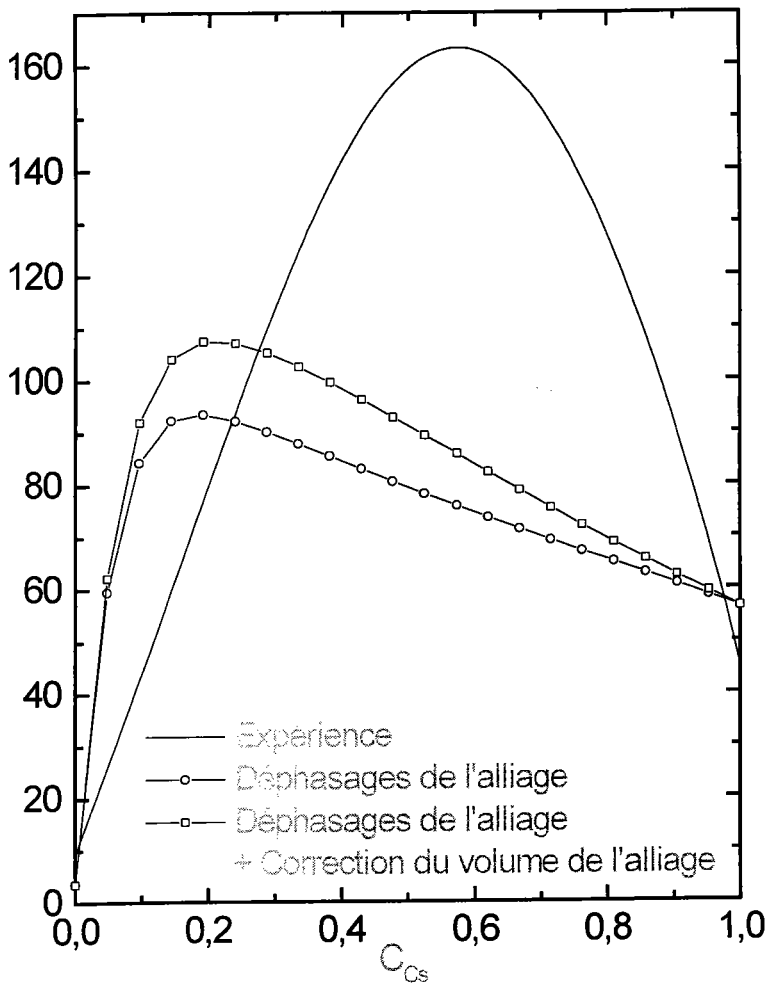


Figure (3.11): Résistivité de l'alliage liquide sodium-césium en fonction de la concentration du césium calculée avec les déphasages de l'alliage et en tenant compte de la correction du volume.

## Discussion et conclusion :

L'emploi du potentiel muffin-tin qui tient compte de l'environnement constitue une amélioration évidente au niveau des principes par rapport au potentiel muffin-tin des corps purs. Cependant le progrès n'est pas concrétisé au niveau de l'application numérique puisque le maximum de la résistivité calculée n'atteint pas la valeur expérimentale et qu'il s'est déplacé vers les faibles concentrations en sodium. Ces faits

indiquent que la principale contribution à la résistivité qui provient du césium n'est pas correctement décrite. Nous pensons que la façon de construire le potentiel n'est pas contestable mais que ce sont les ingrédients de sa mise en œuvre qu'il faut revoir. Les potentiels du césium et du sodium ont été établis indépendamment l'un de l'autre et sont de type atomique. Ils ne sont pas exprimés avec la densité du liquide mais avec une densité issue des orbitales atomiques non hybridées qui fournissent une densité approchée. Une amélioration sensible ne peut être envisagée qu'avec une procédure qui couple les deux potentiels.

Malgré le décalage avec l'expérience notre étude a le mérite de proposer une explication satisfaisante de l'apparition du maximum de résistivité. L'explication repose sur la nature des états électronique et la résistivité qui leur est associée. Dans le cas de NaCs la variation de la résistivité en fonction de la concentration est imposée par les états d. A cause du phénomène de résonance auquel ils sont soumis une faible variation de leur nombre produit un effet important. Pour cette raison les caractères s, p et d des états électroniques ainsi que leur nombre au niveau de Fermi doivent être déterminés avec une grande précision.



## Bibliographies

- [1] Faber T.E. and Ziman J. M.; *Phil. Mag.* **11** (1965) 153.
- [2] Dreirach O., Evans R., Güntherodt H. J. and Künzi U.; *J. Phys. F: Met. Phys.* **2** (1972) 709.
- [3] Ashcroft N.W. and Langreth D.C.; *Phys. Rev.* **156** (1967) 685.
- [4] Kohn W. and Sham L.; *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133.
- [5] Esposito E., Ehrenreich H. and Gelatt C. D.; *Phys. Rev. B* **18** (1978) 3913.
- [6] Hennephof J., Van der Lugt W., Wright G. W. and Marien T., *Physica* **61** (1972) 146.
- [7] Huijben M. J., Klaucke H., Hennephof J. and Van der Lugt W.; *Scripta Metallurgica* **9** (1975) 653.



# Conclusion générale



## Conclusion générale

Les deux thèmes de ce mémoires ont été étudiés en faisant appel à la formule de Ziman. Etablie dans le cadre du modèle de diffusion, elle ne souffre pas de défaut de principe. Cependant elle s'est révélée inappropriée lorsqu'elle a été appliquée à des systèmes présentant une forte diffusion comme les métaux de transition. Bien que sa pertinence ait été mise en doute [1] suite aux calculs qui surestiment systématiquement les données expérimentales, nous l'avons utilisée dans notre travail. En effet il n'existe pas d'éléments irréfutables pour invalider la relation de Ziman car à ce jour aucun calcul relevant d'une densité d'états liquide réaliste n'a été produit avec cette formule. Notre travail ne consiste pas à prouver sa validité au niveau des principes mais d'analyser les facteurs qui concourent à rapprocher les calculs de l'expérience. Deux aspects ont été mis en évidence dans la première partie : l'influence du moment de spin local sur les phénomènes de transport ainsi que l'amélioration gagnée sur la résistivité lorsqu'on utilise une procédure auto-cohérente. Les deux points sont évidemment liés puisque le moment de spin résulte de la différence entre le nombre d'électrons majoritaires et minoritaires.

La répercussion des moments sur la résistivité a été conduite dans l'approche ME qui s'est révélé être suffisante pour valider notre hypothèse. Le critère simple utilisé étant d'affirmer que si l'existence des moments recouvre une réalité physique celle-ci doit améliorer les propriétés de transport calculés. L'hypothèse a été corroborée ensuite par les calculs auto-cohérents empruntés au solide et conforte ainsi notre point de vue. Cependant avant de considérer ce résultat comme définitivement acquis il est nécessaire de le confronter à celui obtenu avec la vraie densité du liquide.

La présente étude fait apparaître que l'approche ME est une première approximation et qu'elle est à remplacer par une approche auto-cohérente pour obtenir de meilleurs résultats. Elle est actuellement réalisable sur des PC et permet d'obtenir des potentiels diffuseurs en adéquation avec le niveau de Fermi. Par rapport à l'approche ME, elle permet de s'affranchir du problème de la localisation du fond de bande par rapport au muffin-tin zéro ainsi que du problème de la position respective des bandes sp et d l'une par rapport à l'autre. Ce point est particulièrement crucial pour le Cu où il est bien connu que l'approche ME est complètement inadaptée [2]. L'exemple du Cu ne faisant pas partie des métaux de transition montre que l'auto-cohérence entre le potentiel et le niveau de Fermi doit être étendue à tous les éléments.

Les progrès dus au traitement auto-cohérent LDA dans la partie 3 du deuxième chapitre sont très encourageants car on peut s'attendre à une amélioration supplémentaire lorsqu'on passe à l'approximation GGA. Ce résultat est prévisible car pour les métaux de transition en phase solide, l'approximation GGA est la plus adaptée pour décrire l'échange-corrélation. Ce résultat est transférable aux liquides car le problème de la description des électrons d subsiste dans cette phase. Nous prévoyons d'étendre l'étude basés sur les potentiels auto-cohérents solide à toute le série très prochainement dès que le code KKR aura été complété par l'approximation GGA et testé.

Le thème des alliages binaires est traité en incorporant les aspects physique tels que le voisinage chimique et structural et la correction de volume. Cette dernière correction est clairement visible mais n'améliore nos résultats que modestement par rapport à l'écart qu'il reste à combler. Le progrès définitif ne peut pas venir de cette correction mais plutôt d'une meilleure DOS. Une densité d'états réaliste doit pouvoir faire coïncider le maximum de la résistivité calculée avec l'expérience. Il faut pour cela abandonner la simple approche ME bien qu'elle ait permis d'expliquer l'apparition du maximum de la résistivité. Une des raison provient des potentiels qui sont construits séparément même lorsque l'environnement a été pris en compte. Une amélioration possible est de simuler l'alliage liquide par un alliage de substitution solide NaCs qui



décrit simplement le désordre chimique, les sites étant fixés. Nous envisageons dans un futur proche de réaliser un tel calcul par un code KKR-CPA en supposant que les potentiels solides représentent une bonne approximation pour la phase liquide.

L'approche de Ziman utilise la résistivité pour décrire les phénomènes de transport électronique. La valeur de la résistivité dépend très fortement des potentiels diffuseurs et des approximations faites. Pour pallier à ces inconvénients et avoir une description physique correcte il est impératif d'utiliser le meilleur potentiel disponible actuellement. Il provient de la méthode dite de la "fonctionnelle de la densité" qui est aujourd'hui largement utilisée et dont le mérite est de traiter sur un pied d'égalité l'échange et la corrélation. L'amélioration qui en résulte a valu à son auteur W. Kohn d'être gratifié d'un prix Nobel de chimie en 1998. La mise en oeuvre d'un tel potentiel auto-cohérent réalisé pour la phase solide du manganèse a montré des progrès significatifs pour la résistivité. Nous en déduisons que ce sont les conditions d'utilisation de la formule de Ziman qui sont à mettre en cause et non pas la relation elle-même.

Une approche concurrente consiste à exprimer les propriétés de transport par la conductivité qui demande la connaissance des états électroniques. La question qui se pose est de savoir laquelle des deux approximations convient le mieux à la description des liquides. La réponse viendra dès lors que l'on disposera d'un calcul auto-cohérent en phase liquide d'où l'on peut extraire simultanément les potentiels diffuseurs et les états électroniques. Le code numérique associé doit être capable de traiter une maille comprenant au minimum 600 atomes et demande d'avoir à sa disposition des moyens informatiques appropriés. C'est une perspective que nous nous réservons dans le cadre d'un autre travail.

## Bibliographies

- [1] Bose S. K., Jepsen O. and Andersen O. K.; Phys. Rev. B **48** (1993) 4265.
- [2] Hodges L., Watson R. E. and Ehrenreich H. ; Phys. Rev. B **5** (1972) 3953.

## Résumé

Nous avons étudié les propriétés de transport électroniques des métaux de transition et des alliages binaires liquides dans le cadre du formalisme de Ziman pour les corps purs et de Faber-Ziman pour les alliages.

Nous déterminons la résistivité et le pouvoir thermoélectrique des éléments de la série 3d des métaux de transition à l'état liquide en utilisant une approche à spins polarisés. Cette approche conduit à supposer l'existence d'une phase liquide paramagnétique dans laquelle les atomes des métaux de transition portent un moment magnétique. Cette hypothèse est étayée par des résultats expérimentaux et théoriques. L'influence du moment sur les propriétés de transport n'a pas été traité jusqu'à présent. Pour valider cette hypothèse nous avons comparé les résultats non magnétiques classiques à ceux issus d'un traitement à spins polarisés. Les valeurs des résistivités calculées dans l'approche à spins polarisés sont inférieures à celles provenant du calcul non magnétique. Cependant les deux résultats surestiment l'expérience comme le font tous les résultats de la littérature basés sur l'emploi de la formule de Ziman. Néanmoins l'approche à spins polarisés a le mérite de fournir actuellement les résultats les plus proches de l'expérience.

Pour les alliages binaires nous avons évalué l'influence de l'environnement immédiat d'un atome sur les valeurs de la résistivité de l'alliage. Nous avons établi un potentiel qui s'exprime à partir des fonctions de distributions radiales décrivant l'ordre local. Les progrès réalisés par ce potentiel sont mis en évidence par comparaison des résultats calculés avec les déphasages de l'alliage à ceux obtenus avec les déphasages des corps purs. L'étude est complétée en insérant l'effet du volume de l'alliage dans le calcul de la résistivité. Bien que ces résultats soient très encourageants ils ne permettent pas de réaliser l'accord avec l'expérience pour l'alliage NaCs étudié. Cela ne remet pas en cause le principe de son développement théorique mais indique qu'il faut recourir à un calcul auto-cohérent de la densité d'états électronique de l'alliage. Un autre aspect très intéressant démontré dans cette seconde partie concerne l'origine du maximum de la résistivité de l'alliage. Il est attribué sans ambiguïté à la présence d'états de conduction à caractère  $d$  provenant du césium. Le potentiel de l'alliage tenant compte de l'environnement accentue cet effet.

**Mots clés :** résistivité, pouvoir thermoélectrique, métaux liquides, spin, déphasages, énergie de Fermi.