



**HAL**  
open science

**Contribution à l'étude des propriétés électroniques,  
résistivité et pouvoir thermoélectronique, d'alliages de  
métaux et de transition à l'état liquide (Ge-Sb, Pb-Sb,  
Mn-Sn, Mn-In et Mn-Zn)**

Jean-Georges Gasser

► **To cite this version:**

Jean-Georges Gasser. Contribution à l'étude des propriétés électroniques, résistivité et pouvoir thermoélectronique, d'alliages de métaux et de transition à l'état liquide (Ge-Sb, Pb-Sb, Mn-Sn, Mn-In et Mn-Zn). Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1982. Français. NNT : 1982METZ001S . tel-01775530

**HAL Id: tel-01775530**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775530>**

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>

# THÈSE

présentée à  
l'UNIVERSITÉ de METZ  
pour obtenir le grade de  
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par  
**Jean-Georges GASSER**

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19820125
Cote	S1M3 82/6
Loc	Magasin

---

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS  
ÉLECTRONIQUES, RÉSISTIVITÉ ET POUVOIR  
THERMOÉLECTRIQUE, D'ALLIAGES DE MÉTAUX  
POLYVALENTS ET DE TRANSITION A L'ÉTAT LIQUIDE  
(GE-SB, PB-SB, MN-SB, MN-SN, MN-IN ET MN-ZN)

---

Soutenue le 17 décembre 1982, devant la Commission d'examen:

Président :	M. M. GERL	Professeur
Examineurs :	M <sup>me</sup> F. CYROT-LACKMAN	Directeur de Recherche
	M <sup>me</sup> J. DUPUY	Maître de Recherche
	M. J.-P. BADIALI	Maître de Recherche
	M. M. CERTIER	Professeur
	M. R. KLEIM	Professeur

UNIVERSITE DE METZ

Président : M. DAVID Jean

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

Directeur : M. DURAND Dominique

AUTOMATIQUE

M. MUTEL Bernard

M.  
M. BEF  
M. MOL  
M. WEE

CHIMIE

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

F  
M. BAR  
M. CAF  
M. CER  
M. CHA  
M. DUR  
M. HEI  
M. KLE  
M. LER  
M. LON  
M. TAV  
M. UZA

ECOLOGIE

M. NOURISSON Michel  
M. PIHAN Jean-Claude

MATHEMATIQUE-INFORMATIQUE

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

UNIVERSITE DE METZ

Président : M. DAVID Jean

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

Directeur : M. DURAND Dominique

AUTOMATIQUE

M. MUTEL Bernard

CHIMIE

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

ECOLOGIE

M. NOURISSON Michel  
M. PIHAN Jean-Claude

MATHEMATIQUE-INFORMATIQUE

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

MECANIQUE

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

PHYSIQUE

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

*à la mémoire de ma mère*

*à mes parents*

*à Francine*

*Estelle*

*Fabien*

## REMERCIEMENTS

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Milieux Condensés (L.P.M.C.) de l'Université de Metz sous la direction de Monsieur le professeur R. KLEIM. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour sa bienveillance et la confiance qu'il n'a cessé de m'accorder lors de l'élaboration de cette étude.*

*Monsieur GERL, professeur à l'Université de Nancy I, m'a fait le grand honneur de présider le jury de cette thèse. Je le prie de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je tiens également à remercier Madame CYROT-LACKMANN, directeur de recherche au C.N.R.S. à Grenoble, Madame DUPUY, maître de recherche au C.N.R.S. à Lyon, Monsieur BADIALI, maître de recherche au C.N.R.S. à Paris et Monsieur CERTIER, professeur à l'Université de Metz de bien avoir voulu accepter de participer à ce jury malgré leurs multiples obligations scientifiques et administratives.*

*Je voudrais de plus témoigner ma reconnaissance à Madame DUPUY et à Monsieur GERL d'avoir, de surcroît, accepté d'être les rapporteurs de ce travail.*

*J'exprime également ma gratitude à Monsieur VAN DER MAREL de l'Université de Groningen de nous avoir fait parvenir le programme de calcul du modèle de potentiel de Shaw-Hallers dans les alliages.*

*Les nombreuses discussions que j'ai eu avec Monsieur BATH, maître assistant à l'I.U.T., qui a mis au point le dispositif expérimental de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu et avec Monsieur BRETONNET également maître assistant à l'I.U.T. sur les aspects thermodynamiques et de structure, m'ont été très utiles. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon amitié.*

*Que Monsieur BIANCHIN R., ingénieur CNAM, et Monsieur MULLER J.D., professeur certifié à l'I.U.T., qui ont collaboré quelque temps à l'obtention de certains résultats expérimentaux exposés dans cette thèse, soient également remerciés.*

*Le travail expérimental a pu être réalisé grâce au concours de Monsieur J.C. HUMBERT, technicien, qui avec une humeur toujours égale était toujours prêt à réaliser l'impossible. Il a proposé de nombreuses améliorations dans la réalisation des cellules de mesure et du dispositif expérimental. Je tiens à lui témoigner tout particulièrement ma reconnaissance. Je remercie Messieurs CEZARD et KRETZ, techniciens, en particulier pour la réalisation des fours qui ont été utilisés dans ce travail.*

*La forme finale de ce mémoire doit beaucoup à Madame JASNIEWICZ, je la remercie en particulier d'avoir bien voulu assurer la frappe des formules.*

*Que Monsieur MULLER J.D. soit de plus assuré de ma reconnaissance d'avoir accepté de relire le manuscrit.*

*Je remercie Monsieur Pignon, responsable du centre de calcul de l'ENIM d'avoir ouvert son service et de nous avoir permis d'effectuer les calculs et les tracés grâce au terminal de l'ordinateur UNIVAC du centre de recherche nucléaire de Strasbourg-Cronembourg.*

*A tous mes collègues du L.P.M.C., au personnel administratif, technique et de service, trop nombreux à citer, j'exprime ma gratitude pour l'atmosphère de sympathie et de soutien cordial dont ils m'ont entouré.*

## SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
<u>CHAPITRE I : MODELES DE POTENTIEL DANS LES METAUX</u>	
1.1. Introduction.	7
1.2. Modélisation du potentiel dans les métaux.	9
1.3. Construction des modèles de potentiel pour l'ion libre.	12
1.4. Equation de SCHROEDINGER et modèle de potentiel dans un métal.	15
1.5. Les modèles de potentiel de type HEINE - ABARENKOV.	17
1.5.1. Le modèle de potentiel de HEINE - ABARENKOV.	17
1.5.2. Le modèle de potentiel de SHAW ou modèle de potentiel de HEINE - ABARENKOV optimisé.	18
1.5.3. Différentes variantes et améliorations des modèles de HEINE - ABARENKOV et de SHAW.	20
1.6. Lacune de charge due au modèle de potentiel ("dépletion hole").	22
1.7. Ecrantage autocohérent du modèle de potentiel.	24
1.8. Masses effectives.	31
1.9. Echange et corrélation.	36
1.10. Evaluation des facteurs de forme de type SHAW optimisé et non optimisé.	38
1.11. Détermination de l'énergie à prendre en compte dans le calcul du facteur de forme ; Notion de "core shift".	43
1.12. Modèles de potentiel locaux et modèles non locaux à écrantage local.	49
1.13. Fonctions diélectriques statiques.	53
<u>CHAPITRE II : PROPRIETES DE TRANSPORT</u>	
2.1. Equation de BOLTZMANN.	61
2.2. Calcul du temps de relaxation.	63
2.3. Calcul de la résistivité.	64
2.4. Calcul du pouvoir thermoélectrique.	65
2.5. La fonction d'interférence $a(q)$ .	68
2.6. Le cas des alliages.	74
2.7. La dépendance en température de la résistivité.	76

## B

### CHAPITRE III : PROPRIETES ELECTRONIQUES DES ALLIAGES DE METAUX DE TRANSITION. EXTENSION DE LA THEORIE DE ZIMAN

3.1. Introduction.	85
3.2. Extension de la formule de ZIMAN.	86
3.3. Construction de potentiel de "muffin tin" pour les métaux liquides.	89

### CHAPITRE IV : METHODE EXPERIMENTALE DE MESURE DE LA RESISTIVITE ET DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE

4.1. Mesure de la résistivité.	95
4.1.1. Introduction.	95
4.1.2. Principe de la mesure électrique.	97
4.1.3. Les cellules de mesure.	97
4.1.4. Le dispositif vide-pression.	103
4.1.5. Le four.	103
4.1.6. La mesure des températures.	103
4.1.7. Détermination de la constante de cellule et sa variation avec la température.	105
4.1.8. Pureté des métaux.	107
4.2. Mesure du pouvoir thermoélectrique des métaux liquides.	107
4.2.1. Principe de la mesure.	107
4.2.2. Le dispositif expérimental.	109

### CHAPITRE V : INFLUENCE DE LA FONCTION DIELECTRIQUE SUR LA RESISTIVITE ET LE POUVOIR THERMOELECTRIQUE DES METAUX LIQUIDES

5.1. Introduction.	115
5.2. Les modèles de potentiel locaux.	115
5.3. Détermination des paramètres des modèles de potentiel.	117
5.4. Calcul de la résistivité.	117
5.5. La résistivité du sodium liquide.	119
5.6. La résistivité des autres métaux liquides.	121
5.7. Le pouvoir thermoélectrique.	127
5.7.1. Influence de la fonction d'interférence.	127
5.7.2. Influence du modèle de potentiel.	129
5.8. Résistivité et pouvoir thermoélectrique des alliages.	131

CHAPITRE VI : LA RESISTIVITE DES METAUX PURS

6.1. Introduction.	137
6.1.1. Volume atomique et nombre d'onde de FERMI.	137
6.1.2. La fonction d'interférence.	138
6.1.3. Le facteur de forme.	138
6.2. La résistivité de l'étain liquide.	141
6.2.1. Résultats expérimentaux.	141
6.2.2. La fonction d'interférence et la dépendance en température de la résistivité.	143
6.2.3. Résistivité de l'étain liquide, influence du facteur de forme.	149
6.3. La résistivité du cadmium liquide.	161
6.3.1. Résultats expérimentaux.	161
6.3.2. Interprétation et discussion des résultats.	163
6.4. La résistivité du zinc liquide.	167
6.4.1. Résultats expérimentaux.	167
6.4.2. Interprétation et discussion des résultats.	167
6.5. La résistivité de l'indium liquide.	173
6.5.1. Résultats expérimentaux.	173
6.5.2. Interprétation et discussion des résultats.	177
6.6. La résistivité du germanium liquide.	181
6.6.1. Résultats expérimentaux.	181
6.6.2. Interprétation et discussion des résultats.	181
6.7. La résistivité du plomb liquide.	187
6.7.1. Résultats expérimentaux.	187
6.7.2. Interprétation et discussion des résultats.	187
6.8. La résistivité de l'antimoine liquide.	195
6.8.1. Résultats expérimentaux.	195
6.8.2. Interprétation et discussion des résultats.	195
6.9. La résistivité du bismuth liquide.	199
6.9.1. Résultats expérimentaux.	199
6.9.2. Interprétation et discussion des résultats.	201
6.10. La résistivité du tellure liquide.	207
6.11. Discussion générale des résultats et conclusions.	213

# D

## CHAPITRE VII : RESISTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU DES ALLIAGES Ge - Sb et Pb - Sb A L'ETAT LIQUIDE

7.1. Introduction.	22
7.2. Résistivité électrique.	22
7.2.1. L'alliage Ge - Sb.	22
7.2.1.1. Résultats expérimentaux.	22
7.2.1.2. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques.	22
7.2.2. L'alliage Pb - Sb.	23
7.2.2.1. Résultats expérimentaux.	23
7.2.2.2. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques.	24
7.3. Le pouvoir thermoélectrique.	24
7.3.1. Le pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Ge - Sb.	24
7.3.1.1. Résultats expérimentaux.	24
7.3.1.2. Interprétation.	25
7.3.2. Le pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Pb - Sb.	25
7.3.2.1. Résultats expérimentaux.	25
7.3.2.2. Interprétation.	26

## CHAPITRE VIII : RESISTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU D'ALLIAGES MANGANESE - POLYVALENTS

8.1. Résistivité électrique.	26
8.1.1. Introduction.	26
8.1.2. Alliages Mn - In, Mn - Sn et Mn - Sb.	27
8.1.3. Calcul de la résistivité des alliages Mn - In, Mn - Sn et Mn - Sb.	28
8.1.4. Alliages Mn - Zn.	28
8.2. Pouvoir thermoélectrique des alliages Mn - In, Mn - Sn et Mn - Sb.	29

## CONCLUSION GENERALE

29

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

---

Les premiers travaux expérimentaux sur les propriétés électroniques des métaux et alliages métalliques liquides datent du début du vingtième siècle. Les précurseurs dans ce domaine (MULLER 1910, BORNEMAN 1912, MATUYAMA 1927) ont publié des résultats remarquables pour l'époque. Pendant la période 1955-1970, la résistivité d'un grand nombre de métaux purs et d'alliages, a été étudiée, en particulier ceux dont le point de fusion inférieur à 530° C permettait une étude dans des cellules en pyrex.

Quelques résultats beaucoup plus rares sur le pouvoir thermo-électrique absolu ont été également publiés. Simultanément, la théorie de ZIMAN (1961) a permis d'expliquer de manière qualitative, un certain nombre de résultats expérimentaux tels que la décroissance de la résistivité du zinc. Les modèles de potentiel issus des travaux d'ANIMALU-HEINE (1965) et d'ASHCROFT et LEKNER (1966) ont eu un grand succès et ont permis de rendre l'interprétation quantitative.

Vers les années 1972, quelques résultats sur les alliages entre métaux de transition et polyvalents ont été publiés, suivis par ceux entre terres rares et polyvalents. Les théories de modèles de potentiel n'étant pas adéquates pour traiter les propriétés de tels alliages, elles ont été modifiées pour tenir compte de "résonances".

Une autre approche basée sur la théorie des collisions a été développée ("formule de ZIMAN étendue", EVANS et al(1971)).

Simultanément, on a vu apparaître des travaux sur les amorphes métalliques dont les propriétés à haute température ont été interprétées par des théories du type de celles utilisées pour les métaux liquides.

La conférence de Grenoble (1980) a été marquée par la part importante prise par les amorphes métalliques.

Notre laboratoire a été créé en 1971 en même temps que l'Université de Metz, par Monsieur le Professeur KLEIM qui m'a confié la tâche

de mettre au point le dispositif expérimental de mesure des résistivités d'alliages à l'état liquide tandis que M. BATH était chargé de celui concernant le pouvoir thermoélectrique absolu.

Nos premiers travaux ont porté sur des alliages dont les propriétés sont intermédiaires entre celles des semi-conducteurs et celles des métaux liquides. Ainsi, l'alliage cadmium-antimoine, semi-conducteur à l'état solide, présente à l'état liquide une assez forte décroissance de la résistivité en fonction de la température près du point de fusion, non expliquée par la théorie de Faber et al (1965). A haute température, le caractère métallique semble l'emporter. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'alliage manganèse-antimoine et nous avons voulu vérifier si cet alliage d'un métal de transition avec l'antimoine présentait des analogies avec Cd-Sb. Puis, nous avons été amenés à étudier les effets de valence (dont l'influence sur le nombre d'onde de Fermi  $k_F$  conditionne les propriétés à l'état liquide), en déterminant la résistivité des alliages Manganèse-étain, manganèse-indium et manganèse-zinc et le P.T.A. des deux premiers.

Nous nous sommes alors intéressés aux alliages entre métaux polyvalents de valence élevée en conservant l'antimoine mais en remplaçant le cadmium ou le manganèse par du germanium, qui à l'état solide est un semi-conducteur, tandis qu'à l'état liquide, il présente plutôt un comportement métallique. Nous avons mis en évidence au voisinage de l'eutectique, une inversion de la pente de la résistivité qui n'a pu être expliquée dans le cadre des théories de Faber-Ziman. Ceci nous a amenés à substituer au germanium un élément de la même colonne du tableau périodique, mais sensiblement plus lourd et à déterminer les propriétés électroniques de l'alliage antimoine-plomb. Un examen attentif près de l'eutectique ne nous a pas permis de mettre en évidence le même phénomène que pour Ge-Sb.

L'interprétation théorique de nos résultats expérimentaux a été compliquée car on considèrerait que la théorie de Ziman ne convenait bien que pour les métaux simples de valence inférieure à 3. Nous avons étudié attentivement les propriétés électroniques (résistivité et pouvoir thermoélectrique) en fonction des différents "ingrédients" de la théorie de ZIMAN. Nous avons analysé l'effet du choix de la fonction diélectrique statique sur la résistivité et le pouvoir thermoélectrique des corps purs et des alliages, et montré que les premiers calculs avec la fonction diélectrique de HARTREE ou de HUBBARD-SHAM devaient être sensiblement

modifiés si l'on utilisait de "bonnes fonctions diélectriques" permettant de décrire correctement la compressibilité du gaz d'électrons et la fonction de distribution de paire électron-électron (RAO 1973).

Dans le cadre de la théorie des modèles de potentiel, l'incidence du choix du potentiel local sur les propriétés électroniques a été déterminée ; cependant, nous avons imposé le même noeud pour les différents facteurs de forme.

Nous avons comparé ces résultats à ceux obtenus à partir du modèle de potentiel de HEINE-ABARENKOV-ANIMALU à écrantage local, puis à ceux déduits du modèle de potentiel non local de SHAW, en incluant les corrections de masses effectives. Ces deux derniers potentiels ont des paramètres obtenus à l'aide des données spectroscopiques des ions isolés dans l'esprit de la méthode du défaut quantique (HAM 1955).

Cependant, compte tenu des limitations des théories des modèles de potentiel, nous avons parallèlement développé les calculs des propriétés électroniques dans le cadre de la "formule de Ziman étendue" à partir des déphasages de la littérature. Nous avons calculé les propriétés électroniques d'alliages métaux de transition-polyvalents mais aussi (et cela n'avait pas été réalisé auparavant à notre connaissance) entre métaux polyvalents.

Au Chapitre I, nous développons la théorie des modèles de potentiel en incluant les améliorations et modifications apportées dans le calcul de la lacune de charge créée par le modèle de potentiel ("depletion hole"), des masses effectives, de l'échange et de la corrélation, de l'énergie en absolu du niveau de Fermi (problème du "core shift").

Dans le chapitre II, nous rappelons les expressions de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu obtenus à partir de l'équation de Boltzmann. Nous incluons les contributions de la dépendance en énergie du facteur de forme, la variation en température de la fonction d'interférence et son effet sur les coefficients de température des propriétés électroniques.

Dans le chapitre III, nous discutons l'extension de la formule de Ziman aux métaux de transition en remplaçant le carré du facteur de forme déduit du modèle de potentiel par le carré de l'élément de matrice  $\zeta$  calculé avec des déphasages obtenus à partir de potentiels en "muffin-tin".

Dans le chapitre IV, nous présentons les montages expérimentaux de mesure de résistivité et de pouvoir thermoélectrique.

Au Chapitre V, nous calculons pour 16 métaux, la résistivité et le pouvoir thermoélectrique absolu à partir de différents modèles locaux de potentiel nu et différentes fonctions diélectriques. Les résultats sont comparés à ceux déterminés au moyen du potentiel non local d'Animalu-Heine et à l'expérience.

Au Chapitre VI, nous présentons nos résultats expérimentaux de résistivité de 9 métaux liquides. Dans le cas particulier de l'étain, nous discutons de manière approfondie la dépendance en température de la fonction d'interférence de sphères dures, telle qu'elle peut être déduite de différentes mesures comme l'entropie, la compressibilité isotherme l'autodiffusion.

Nous comparons les résultats à ceux obtenus à partir de la structure expérimentale et par un calcul de minimalisation de l'énergie libre. L'influence du modèle de potentiel ou de l'élément de matrice  $t$  sur la résistivité et la dépendance en température de la résistivité des 9 métaux liquides est analysée.

Au Chapitre VII, nous présentons nos résultats expérimentaux de résistivité et de pouvoir thermoélectrique des alliages Ge-Sb et Pb-Sb. L'interprétation théorique des propriétés de ces alliages est effectuée dans le cadre du formalisme de Faber-Ziman, soit au moyen d'un potentiel local dépendant de l'énergie, soit grâce au potentiel non local de Heine-Abarenkov-Animalu écranté localement, ou avec le potentiel non local de Shaw-Hallers incluant les effets dus au "depletion hole" et aux masses effectives. Enfin, ces propriétés sont calculées grâce à la "formule de Ziman étendue".

Au Chapitre VIII, nous discutons des propriétés des alliages métal de transition-polyvalent avec des résultats expérimentaux sur la résistivité des alliages Mn-Sb, Mn-Sn, Mn-In et Mn-Zn et le pouvoir thermoélectrique absolu de Mn-Sb, Mn-Sn et Mn-In.

La résistivité et le P.T.A. sont calculés à partir de l'élément de matrice  $t$  et sont discutés en fonction de la température et de la composition.

INTRODUCTION

ANIMALU A. O. E. et HEINE V. ; Phil Mag. 12 (1965) 1249.

ASHCROFT N. W. et LEKNER J. ; Phys. Rev. 145 (1966) 83.

BORNEMAN K. et VON RAUSCHENPLAT G. ; Metallurgie 9 (1912) 505.

BRISTOL : 3ème conférence internationale sur les métaux liquides BRISTOL (1976).  
Proceedings édités par EVANS R. et GREENWOOD D. A. Conference series  
number 30 ; The institute of Physics, Bristol and London. (1977)

EVANS R. ; GREENWOOD D. A. et LLOYD P. ; Phys. Lett. 35A (1971) 57.

FABER T. E. ; Theory of liquid metals (1972) Cambridge univ. press.

GRENOBLE : 4ème conférence internationale sur les liquides et amorphes métalliques  
Grenoble, 1980.  
Proceedings édité par F. CYROT - LACKMANN et P. DESRE. Journal de Physi-  
que. Colloque C8 1980.

HAM F. S. ; Solid State physics 1 (1955) 127. Editeur SEITZ et TURNBULL.

MATUYAMA Y. ; Sci. Rep. Tohoku Univ. 16 (1927) 447.

MULLER P. ; Metallurgie 7 (1910) 755.

RAO P. V. S. ; Phys. Stat. Sol. b55 (1973) 629.

ZIMAN J. M. ; Phil. Mag. 6 (1961) 1013.

## CHAPITRE I

### MODÈLES DE POTENTIEL DANS LES MÉTAUX

#### 1.1. Introduction

Il est largement admis que le problème concernant les métaux liquides simples a été assez bien résolu d'un point de vue théorique. Dans ces métaux, la diffraction des électrons est faible et les propriétés de transport électronique sont bien décrites par les théories d'électrons presque libres dues à ZIMAN (1961) et explicitées dans le livre de FABER (1972). On classe dans cette catégorie les métaux alcalins et quelques métaux polyvalents.

La situation est moins claire pour les métaux ou semi-métaux pour lesquels l'approximation des électrons presque libres ne convient pas, comme par exemple les métaux de transition, les métaux nobles, les terres rares, les semi-métaux, les semi-conducteurs liquides et les alliages de ces corps purs.

ZIMAN (1964) dans un travail de synthèse introduit la notion de "pseudo atomes neutres".

Dans le métal, chaque ion chargé positivement est immergé dans un gaz d'électrons libres de conduction qui se distribue de manière à former un nuage qui écranterait l'ion. Cette entité élémentaire constitue le "pseudo atome neutre" pour lequel on souhaite déterminer un "potentiel autocohérent". De plus, bien que le potentiel soit très profond à l'intérieur du cœur de chaque ion, la diffusion des électrons par chaque pseudo-atome est faible et peut être traitée comme une perturbation due à un petit "potentiel effectif" porté par chaque atome. Pour calculer des propriétés telles que la résistivité électrique, on assimile les électrons de conduction à un gaz de particules libres qui se propagent dans le métal et qui sont diffusées par les "pseudo atomes neutres". Supposons que le potentiel produit par un ion nu (atome ayant perdu ses électrons de conduction) soit  $V_b(r)$  et sa transformée de FOURIER  $V_b(q)$ . Un calcul approché de la transformée de FOURIER du "potentiel autocohérent" est réalisé en divisant simplement la transformée de FOURIER du potentiel nu par la "fonction diélectrique statique". (PINES, 1961 ; NOZIERES, 1963). ZIMAN indique qu'il convient de remplacer le potentiel autocohérent par le "potentiel effectif" faible introduit précédemment. Sa construction doit être réalisée de façon à ce qu'il diffuse les électrons (au niveau de FERMI) de la même manière que le potentiel autocohérent. Ce passage est généralement basé sur le concept de "pseudopotentiel" (HARRISON, 1966 ; ch. I). On résout l'équation de SCHROEDINGER

(à un électron) en développant la fonction d'onde en ondes planes. Si, entre les sites atomiques la fonction d'onde est assez voisine d'une onde plane, ceci n'est pas le cas à proximité des sites ou la fonction d'onde oscille fortement. La convergence du développement est lente et on l'accélère en utilisant la méthode O.P.W. qui orthogonalise les ondes planes aux états de coeur (ZIMAN, 1972 ; Ch. 3, 6). De ce fait on ajoute un potentiel répulsif rendant le potentiel total plus faible (théorème d'annulation). Dans une équation de SCHROEDINGER réécrite, le potentiel agissant sur la fonction d'onde est remplacé par un "pseudopotentiel" agissant sur une "pseudofonction d'onde" (Ch. I, HARRISON, 1966). HEINE et ABARENKOV (1964) ont été conduits à introduire la notion de "modèle de potentiel" qui va être développée par la suite et qui s'avère plus facile d'emploi que la méthode des pseudopotentiels.

A partir de la notion de pseudopotentiel ou de modèle de potentiel on calcule les propriétés des métaux grâce au "modèle de diffraction" qui suppose que le potentiel du métal peut être écrit comme une somme de potentiels identiques centrés sur chaque site atomique et introduit la notion de "fonction d'interférence" qui contient toutes les informations sur la structure. La diffusion des électrons est calculée dans le cadre de la théorie des perturbations dépendantes du temps. Pour cela il faut que le "pseudopotentiel" soit faible pour pouvoir être assimilé à une perturbation. On utilise également l'approximation de BORN qui suppose en plus que l'onde incidente puisse être remplacé par une onde plane (MESSIAH, Ch. XIX 4) ce qui n'est possible que si le libre parcours moyen des électrons est grand par rapport aux distances interatomiques et à la portée du potentiel. On obtient alors la probabilité de transition qui est calculée grâce à la "règle d'or de FERMI" (HARRISON, 1966 ; Ch. II 3).

ZIMAN (1964) a proposé une autre approche basée sur la théorie des collisions qui ne nécessite pas l'approximation de BORN ni le développement en perturbation. On calcule la section efficace différentielle en fonction des déphasages  $\eta_g$  des fonctions d'onde partielles de moment angulaire correspondant au nombre quantique  $l$ . Le modèle de diffraction permet ici aussi de séparer les centres diffuseurs individuels caractérisés par un "quasi potentiel" suivant la terminologie de ZIMAN, ou une matrice  $t$  dans le langage des collisions. Les déphasages sont calculés à partir de potentiels autocohérents de HARTREE - FOCK.

Cette deuxième approche a permis de traiter le cas des métaux nobles et de transition (WASEDA, 1980 ; Ch. 8.3) qui ne pouvaient être décrits correctement par la méthode des pseudopotentiels que moyennant l'introduction de résonances (DAGENS, 1976 ; 1981).

Notons enfin que dans le cas de centres diffuseurs forts il convient de tenir compte de diffusions multiples. Des tentatives ont été faites d'inclure de telles corrections dans la formule de ZIMAN (DUNLEAVY and JONES, 1978) mais sont encore controversées. (YONEZAWA, 1980)

## 1.2. Modélisation du potentiel dans les métaux : les hypothèses et approximations.

Théoriquement on doit pouvoir décrire un métal au moyen d'une équation de SCHROEDINGER incluant l'énergie cinétique de tous les électrons et de tous les ions et les interactions entre ces particules.

Mais ceci est extrêmement compliqué, puisqu'il y a environ  $10^{23}$  particules dans notre système macroscopique. Il est donc nécessaire de faire plusieurs approximations importantes. (HARRISON, 1966 ; SHAW, 1968).

La première est l'approximation adiabatique qui permet de séparer l'équation de SCHROEDINGER en deux équations, l'une décrivant le mouvement des électrons, et l'autre celui des ions. On résoudra l'équation de SCHROEDINGER décrivant le mouvement des électrons dans le champs de potentiels ioniques fixes.

La deuxième approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace dans un potentiel moyen dû à tous les autres, c'est l'approximation à un électron ou approximation du champ autocohérent. Cette approximation est l'approximation de HARTREE - FOCK ou de HARTREE selon que l'on inclu ou non le principe d'exclusion de PAULI.

Les théories des métaux cherchent à obtenir les fonctions d'onde et les relations de dispersion en énergie des électrons dans le métal.

On souhaite résoudre l'équation de SCHROEDINGER pour les électrons de conduction.

$$(T + V(r) + V_e) | \psi_k \rangle = E_k | \psi_k \rangle \quad (1.2.1.)$$

La fonction d'onde  $|\psi_k\rangle$  décrit un électron de vecteur d'onde  $k$  soumis à une énergie potentielle  $(V(r) + V_e)$  qu'on appellera improprement par la suite "le potentiel".  $V(r)$  est la contribution des ions tandis que  $V_e$  représente le potentiel autocohérent dû à tous les autres électrons.  $E_k$  est la valeur propre de l'énergie que nous recherchons. L'équation 1.2.1. est encore extrêmement difficile à résoudre et il est impossible de trouver des solutions exactes. Le potentiel ionique  $V(r)$  au voisinage d'un ion est très profond (figure 1) ce qui amènera la fonction d'onde  $\psi_k$  à osciller fortement et à avoir plusieurs noeuds dans la région du coeur de l'atome. Cela indique que l'électron a une grande énergie cinétique à proximité de l'ion.

Un développement de cette fonction d'onde en ondes planes dans cette région en nécessitera un grand nombre. Enfin compte tenu de la profondeur du potentiel on ne pourra pas appliquer la théorie des perturbations.

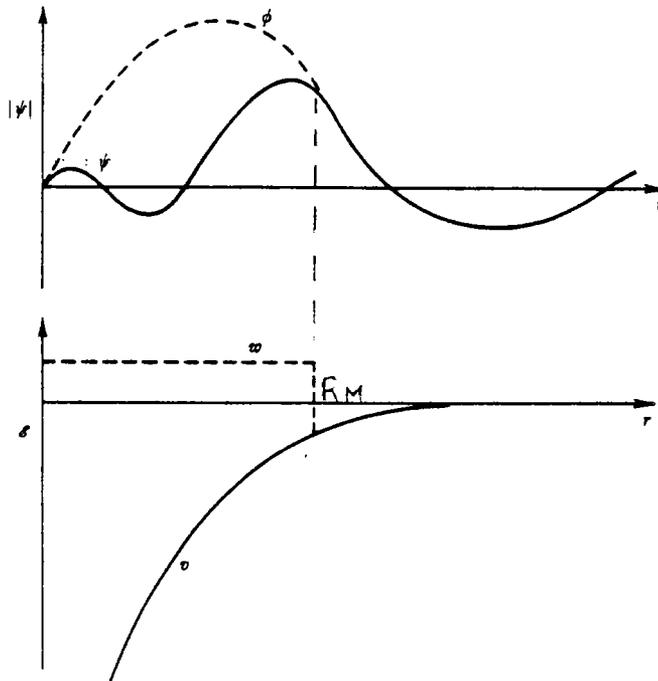


Figure 1.1. : Le potentiel réel  $v$  et la fonction d'onde  $\psi$  ; le modèle de potentiel  $w$  et la pseudofonction d'onde associée  $\phi$  (d'après ZIMAN : Principles of the theory of solids).

La théorie de tous les "modèles de potentiel" consiste à remplacer le potentiel réel par un "modèle de potentiel" peu profond  $W(r)$ . La "pseudo fonction d'onde"  $\chi_k(\underline{r})$  associée au modèle de potentiel variera de manière plus douce et la "pseudoparticule" associée à la "pseudofonction d'onde" se "déplacera plus lentement" près du coeur. Le modèle de potentiel devra avoir la même amplitude de diffusion pour les électrons de conduction que le vrai potentiel et le même spectre de valeur propre  $E_k$ . L'équation (1.2.1) devient :

$$\{T + W(r) + V_e\} | \chi_k \rangle = E_k | \chi_k \rangle \quad (1.2.2.)$$

Il convient de noter que la notion de pseudopotentiel introduite par PHILLIPS et KLEINMANN (1959) dans le solide et décrite par HARRISON (1966) est différente de celle de "modèle de potentiel" due à ABARENKOV et HEINE (1965) et développée par HEINE et ABARENKOV, (1964), ANIMALU (1965) et ANIMALU - HEINE (1965), etc...

Tout potentiel peut être un modèle de potentiel dans une certaine gamme d'énergie si celui ci a exactement le même spectre de valeurs propres de l'énergie que le potentiel réel, ou ce qui est équivalent, s'il donne lieu aux mêmes déphasages modulo  $\pi$ .

On utilise les niveaux d'énergie expérimentaux des électrons dans les ions, déterminés par la spectroscopie pour construire les modèles de potentiel, comme l'ont précisé ABARENKOV et HEINE (1965). C'est une méthode de type "premier principe". Dans le cas d'un potentiel faible (équation 1.2.2.) on peut se servir de la théorie des perturbations et on obtient à la fois  $E_k$  et  $|\chi_k\rangle$ .

Comme pour les pseudopotentiels, trois approximations fondamentales devront être vérifiées.

#### a) L'approximation du champ autocohérent

On remplace simplement l'interaction entre les électrons par un potentiel représentant une sorte d'interaction moyenne. Ce potentiel dépend des états quantiques occupés par les électrons et ces états dépendent du potentiel, d'où l'autocohérence. Les calculs d'écrantage qui seront introduits avec la fonction diélectrique seront effectués dans le même cadre. Notons que contrairement à la notion de pseudopotentiel, il ne sera pas nécessaire de calculer explicitement un potentiel d'Hartree.

#### b) La théorie des perturbations

Le calcul du spectre d'énergie et des propriétés physiques est en général réalisé jusqu'au 2ème ordre au moyen de la théorie des perturbations.

Les modèles de potentiel ne sont pas uniques. Les propriétés physiques calculées ne peuvent donc être identiques que si le calcul en perturbation inclut tous les ordres. La validité d'un modèle sera vérifiée par la comparaison du calcul poussé au deuxième ordre avec les résultats expérimentaux.

c) L'approximation des "petits coeurs"

Les niveaux d'énergie des électrons sont séparés en "états de coeur" et en états de la bande de conduction. Le nombre d'électrons de conduction est défini par la position dans le tableau périodique. Tous les autres états sont des états de coeur.

L'approximation des "petits coeurs" est définie par plusieurs propriétés :

- Il n'y a pas de recouvrement des coeurs voisins de sorte qu'il n'y a pas d'interaction directe entre les ions, à part leur répulsion coulombienne.
- La variation du potentiel dû aux électrons de conduction et aux ions voisins décale les énergies des niveaux de coeur mais ne modifie pas les fonctions d'onde.
- Lorsqu'on évalue les éléments de matrice de fonctions à variation lente dans la région du coeur, on néglige cette variation en prenant une valeur constante afin de sortir cette fonction de l'intégrale où elle intervient.

De ces trois propriétés, la première est la plus restrictive. L'approximation des petits coeurs n'est pas adaptée, par exemple aux métaux nobles ou de transition, pour lesquels l'extension spatiale des orbitales  $d$  est trop grande, ce qui provoque un recouvrement entre ions voisins.

1.3. Construction des modèles de potentiel pour l'ion libre

La procédure a été initialement proposée par HEINE et ABARENKOV (1964, 1965) pour construire une certaine classe de modèles de potentiels. Elle a été améliorée par SHAW (1968) adaptée par EVANS (1970) aux divalents tels le mercure. Une combinaison du modèle de HEINE - ABARENKOV et de SHAW a été utilisée par HALLERS (1974). WOO, WANG et MATSUURA (1975) ont développés une version indépendante de l'énergie (E. I. M. P.).

SO et WANG (1977) ont repris une version dépendante de l'énergie et ont calculé les résistivités des métaux liquides (WANG - SO, 1977) et des alliages métalliques liquides (WANG - LAI, 1980).

On commence par construire le modèle de potentiel dans le cas d'un ion métallique isolé. On décrira plus tard les modifications à apporter lorsqu'on rassemble ces ions isolés pour former la matière condensée.

HEINE et ABARENKOV ont proposé que pour  $r > R_C$  ;  $R_C$  étant le rayon des "petits coeurs" introduits précédemment, le potentiel soit considéré comme étant local et coulombien :  $-\frac{Z}{r}$  ou  $Z$  est le nombre d'électrons de valence participant à la conduction et correspond donc à la charge de l'ion du métal considéré.

Les interactions entre les électrons de conduction seront pris en compte dans l'écrantage autocohérent du potentiel. Les interactions entre électrons de coeur et électrons de conduction induiront un décalage de l'énergie (core shift).

Pour un ion isolé l'équation de SCHROEDINGER est :

$$\{T + V(r)\} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (1.3.1.)$$

ou  $V(r)$  est le potentiel de l'ion du métal.

Compte tenu de la symétrie sphérique du potentiel, on sépare l'équation de SCHROEDINGER en une partie sphérique et une partie radiale qui s'écrit :

$$\frac{d^2}{dr^2} \psi_l(r) - \left\{ \frac{l(l+1)}{r^2} + 2V(r) - 2E \right\} \psi_l(r) = 0 \quad (1.3.2.)$$

pour le moment angulaire caractérisé par  $l$ . On cherche un modèle de potentiel dont les paramètres sont ajustés de manière à obtenir le même spectre  $E_{nl}$  de niveaux quantiques dans les deux cas, soit  $W(E, r)$  ce modèle. On a :

$$\{T + W(E, r)\} |\chi\rangle = E |\chi\rangle \quad (1.3.3)$$

HEINE et ABARENKOV ont proposé de choisir un rayon  $R_M \geq R_C$  au delà duquel le potentiel est coulombien. Pour chaque valeur de  $l$  ils ont définis le modèle de potentiel par

$$W(E, r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & r > R_M \\ -A_l(E) & r < R_M \end{cases} \quad (1.3.4.)$$

(On utilise dans ce chapitre les unités atomiques :  $\hbar = m = e = 1$ , les longueurs sont exprimées en fonction du rayon de BOHR:  $a_0 = 1$ , les énergies en unités atomiques  $1 \text{ ua} = 27,2 \text{ eV}$ , les temps sont en secondes).

L'équation de SCHROEDINGER devient alors :

$$\frac{d^2}{dr^2} \chi_\ell (r) - \left\{ \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + 2W(E,r) - 2E \right\} \chi_\ell (r) = 0 \quad (1.3.5.)$$

$\chi_\ell (r)$  est la fonction d'onde associée au modèle  $W(E,r)$

Le comportement typique des potentiels et des fonctions d'onde associées est représenté sur les figures 1 et 2.

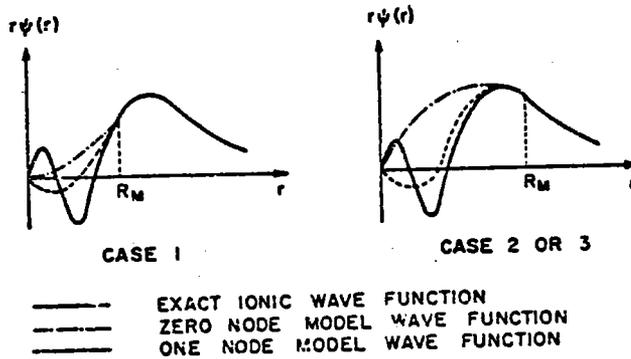


FIG. 1.4--Schematic examples of model wavefunctions for the possible matching conditions illustrated in Fig. 1.3.

Figure 1.2. : Différentes pseudofonctions d'onde possibles correspondant à un nombre de noeuds différents (d'après SHAW, 1968 : Thèse).

On réalise l'égalité des spectres de valeurs propres de l'équation de SCHROEDINGER et de l'équation de modèle en des points discrets en ajustant les  $A_\ell(E)$  de façon à reproduire les énergies expérimentales  $E_{n\ell}$  ( $n$  et  $\ell$  étant les nombres quantiques classiques) obtenues par la spectroscopie. Cet ajustement ne peut être réalisé qu'à condition de permettre aux paramètres  $A_\ell(E)$  de dépendre de l'énergie.

De manière plus précise on détermine ces paramètres pour chaque terme spectroscopique dans l'esprit de la "méthode du défaut quantique" (Q.D.M.) ; HAM (1965). Les coefficients  $A_\ell(E)$  sont ajustés de manière à ce que les dérivées

logarithmiques des solutions des équations de SCHROEDINGER radiales (1.3.2. et 1.3.5.) soient égales en  $R_M$ .

Les solutions de l'équation pour  $r < R_M$  sont simplement des fonctions de BESSEL sphériques.

Les solutions externes (pour  $r > R_M$ ) ne sont définies que pour les énergies correspondant aux termes spectroscopiques. Pour ces énergies les solutions sont des fonctions de WHITTAKER de la 1ère espèce (SHAW, 1968b).

On trouve une infinité de solutions  $A_l(E, n, l)$  correspondant chacune à un nombre de noeuds différents de la fonction d'onde interne ( $r > R_M$ ) (voir fig. 2). On choisit de préférence une solution donnant une fonction d'onde sans noeuds ce qui correspond au potentiel le plus faible de façon à justifier l'emploi de la théorie des perturbations.

ANIMALU a remarqué que pour la plupart des métaux les valeurs de  $A_l(E)$  pour les différents termes spectroscopiques étaient alignées. Il a supposé qu'un processus d'interpolation-extrapolation permet d'obtenir la valeur  $A_l(E)$  pour une énergie arbitraire. EVANS (1970) tenant compte de l'existence d'électrons d, pour le Zinc, le Cadmium, le Mercure a utilisé la méthode du défaut quantique pour calculer une dépendance non linéaire du paramètre  $A_2(E)$ . BUNYAN (1977) à partir de calculs de type HARTREE-FOCK - SLATER corrigés à déterminé une courbe de variation des paramètres  $A_l$  en fonction de l'énergie qui passe par les points obtenus à partir des termes spectroscopiques. COWLEY, LEAVER et BRAUL (1977) ont montré que dans le cas du plomb certains paramètres ne variaient pas de manière linéaire. La procédure d'extrapolation conduit à une erreur importante. Ils proposent dans ce cas de choisir une fonction d'onde ayant un noeud situé à l'extérieur du rayon de coeur pour des énergies appropriées au cas du solide.

#### 1.4. Equation de SCHROEDINGER et modèle de potentiel dans un métal

L'équation de SCHROEDINGER qui décrit un électron dans un métal peut être réécrite :

$$\{T + \sum_i v(r - R_i) + Ve\} |\psi_k\rangle = E_k |\psi_k\rangle \quad (1.4.1.)$$

Nous oublions pour le moment le terme d'échange et de corrélation).  
 $V$  a été écrit comme la somme des potentiels nus ioniques centrés sur  $R_i$  ceci est possible grâce à l'approximation des "petits coeurs".

$V_e$  est le potentiel autocohérent dû à tous les autres électrons de conduction. On remplace cette équation par une équation de SCHROEDINGER de modèle :

$$\{T + \sum_i w (E'_k, \underline{r} - R_i) + V_e\} |\chi_k\rangle = E_k^M |\chi_k\rangle \quad (1.4.2.)$$

Le modèle de potentiel  $W$  de (1.2.2.) a aussi été développé en une somme de modèles de potentiels centrés en  $R_i$ .

Les profondeurs de ces puits de potentiel doivent maintenant être déterminées. Dans un premier stade on les note différemment  $E'_k$  et  $E_k^M$  car leur égalité n'est pas a priori démontrée.  $E'_k$  est la vraie valeur propre dans le métal. Focalisons notre attention sur le  $j$  ème ion, on pourra réécrire 1.4.1. et 1.4.2. :

$$\{T + v(\underline{r} - R_j)\} |\psi_k\rangle = \{E_k - \sum_{i \neq j} v(\underline{r} - R_i) - V_e\} |\psi_k\rangle \quad (1.4.3.)$$

$$\{T + w(E'_k, \underline{r} - R_j)\} |\chi_k\rangle = \{E_k^M - \sum_{i \neq j} v(\underline{r} - R_i) - V_e\} |\chi_k\rangle \quad (1.4.4.)$$

Dans l'équation 1.4.4. on peut constater que l'on a remplacé  $w$  par  $v$  à droite de l'égalité. Ceci est possible car le modèle de potentiel est identique au potentiel réel (coulombien) pour  $r > R_M$ .

• Nous utilisons l'approximation des petits coeurs en supposant que

$$\Delta = \sum_{i \neq j} v(\underline{r} - R_i) + V_e \quad (1.4.5.)$$

est constant dans la région du coeur de  $j$  ème ion.  $\Delta$  est le "core shift".

Les équations 1.4.3. et 1.4.4. peuvent se réécrire.

$$\{T + v(\underline{r} - R_j)\} |\psi_k\rangle = (E_k - \Delta) |\psi_k\rangle \quad (1.4.6.)$$

$$\{T + w(E'_k, \underline{r} - R_j)\} |\chi_k\rangle = (E_k^M - \Delta) |\chi_k\rangle \quad (1.4.7.)$$

L'équation 1.4.6. est formellement analogue à l'équation de SCHROEDINGER (1.3.1.) d'un ion. On peut transformer cette équation de la même manière que pour passer de la formule (1.2.1) à (1.2.2.).

$$\{T + w (E_k - \Delta, (r - R_j))\} | \chi_k \rangle = (E_k - \Delta) | \chi_k \rangle \quad (1.4.8)$$

En identifiant (1.4.7.) et (1.4.8.) on déduit :

$$E'_k = E_k - \Delta \quad \text{et} \quad (1.4.9.)$$

$$E_k^M = E_k$$

On peut donc réécrire (1.4.7.) :

$$\{T + w (E'_k, r - R_j)\} | \chi_k \rangle = E'_k | \chi_k \rangle \quad (1.4.10)$$

Dans la matière condensée on remplace la vraie équation de SCHROEDINGER par une équation de "modèle" avec  $A\ell (E) = A\ell (E_k - \Delta)$ . Les valeurs propres de l'équation de modèle sont également les valeurs propres de la vraie équation de SCHROEDINGER. Notons encore qu'entre les coeurs, la vraie fonction d'onde  $\psi_k$  est égale à la fonction d'onde de modèle  $\chi_k$ .

Nous reviendrons plus tard sur les méthodes de détermination du "core shift"  $\Delta$ .

## 1.5. Les modèles de potentiels de type HEINE - ABARENKOV

### 1.5.1. Le modèle de potentiel de HEINE - ABARENKOV

Il a été explicité dans les formules (1.3.2.) et comprend deux termes :

- un terme local coulombien à l'extérieur d'un rayon  $R_M$ ,

$$w = 0 \quad r < R_M$$

$$w = -\frac{Z}{r} \quad r \geq R_M \quad (1.5.1.)$$

- un terme non local à l'intérieur de  $R_M$ ,

$$\hat{w} = -\sum \ell A\ell \hat{P}\ell \quad r < R_M$$

$$\hat{w} = 0 \quad r \geq R_M \quad (1.5.2.)$$

$\hat{P}_\ell$  est l'opérateur projection qui donne la composante correspondant au nombre quantique  $\ell$  dans l'espace des harmoniques sphériques  $Y_\ell^m$ .

Le potentiel correspondant à une valeur du moment angulaire  $\ell$  s'écrit :

$$\begin{aligned} w_\ell(r) &= -A_\ell \quad r < R_M \\ &= -\frac{Z}{r} \quad r \geq R_M \end{aligned} \quad (1.5.3.)$$

Il convient de noter ici que le même rayon  $R_M$  a été choisi pour tous les moments angulaires  $\ell$ .

Les paramètres  $A_0$   $A_1$   $A_2$  sont déterminés à partir des termes spectroscopiques suivant la procédure décrite précédemment et calculés en l'énergie de FERMI.

Comme il n'y a pas en général de termes spectroscopiques identifiés pour  $\ell > 2$ , HEINE et ABARENKOV ont posé arbitrairement  $A_\ell$  pour  $\ell > 2 = A_2$ . Ce choix a permis d'éliminer la somme sur  $\ell$  jusqu'à l'infini grâce à la relation de fermeture et il ne reste que :

$$\begin{aligned} w_0 &= - (A_0 - A_2) P_0 - (A_1 - A_2) P_1 - A_2 \\ \text{puisque } w_0 &= - \sum_{\ell=0}^{\infty} A_\ell (E) P_\ell \quad (\text{pour } r < R_M) \end{aligned} \quad (1.5.4)$$

1.5.2. Le modèle de potentiel de SHAW (1968) ou modèle de potentiel de HEINE - ABARENKOV optimisé

SHAW a fait remarquer que l'on peut construire un potentiel faible et une fonction d'onde de modèle variant doucement, sans modéliser le potentiel pour toutes les valeurs de  $\ell$ . Prenons par exemple un ion métallique qui a des niveaux de coeur dont le nombre quantique  $\ell$  est inférieur ou égal à  $\ell_0$  (dans le cas de l'aluminium  $\ell_0 = 1$  puisque les niveaux les plus élevés sont des niveaux 2 p).

Pour  $\ell > \ell_0$ , les états propres les plus bas n'auront pas de noeud, tandis que les états plus élevés auront un noeud en dehors du coeur.

Autrement dit, les composants de la fonction d'onde de la bande de conduction de valeur  $\ell > \ell_0$  seront sans noeud. Le potentiel effectif sera faible et il n'est pas nécessaire de l'affaiblir davantage pour utiliser la théorie des perturbations. Dans une première modification par rapport à HEINE - ABARENKOV,

SHAW considère donc qu'il est inutile de modéliser le potentiel de coeur pour  $l > l_0$ . Il propose de remplacer le potentiel de coeur par une valeur  $A_l$  uniquement s'il existe des états de coeur ayant cette valeur de  $l$ . Pour des valeurs de  $l > l_0$  il utilise le vrai potentiel. Comme il y a peu de métaux ayant des niveaux de coeur  $f$ , cela élimine le problème du choix des paramètres pour  $l > 2$ .

Dans le cas de l'aluminium déjà cité on n'aura besoin que de  $A_0$  et de  $A_1$ .

SHAW propose une deuxième modification consistant à choisir un rayon  $R_l$  différent pour chaque  $l$  et qui de plus est fonction de l'énergie. Il optimise le choix de  $R_l$  en imposant d'obtenir une fonction d'onde de modèle la plus douce possible, il montre que la relation

$$A_l(E) = \frac{Z}{R_l(E)} \quad (1.5.5.)$$

doit être vérifiée pour toutes les valeurs de  $l$ . Cette condition réduira les oscillations du facteur de forme. Le potentiel ainsi défini s'écrira :

$$w_0 = v_B(r) - \sum_{l=0}^{l_0} \theta(R_l - r) \{A_l(E) + v_B(r)\} P_l \quad (1.5.6.)$$

avec la fonction échelon

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$$

Le potentiel  $v_B(r)$  est le potentiel de l'ion nu.

$$\text{Pour } r > R_l \quad v_B(r) = -\frac{Z}{r}$$

En regroupant les termes différemment on obtient :

$$w_0 = -\frac{Z}{r} - \sum_{l=0}^{l_0} \theta(R_l - r) \left\{A_l(E) - \frac{Z}{r}\right\} P_l + \sum_{l=l_0+1}^{\infty} \theta(R_c - r) v_{\text{coeur}}(r) P_l \quad (1.5.7.)$$

avec le potentiel

$$v_{\text{coeur}}(r) = v_B(r) + \frac{Z}{r} \quad (1.5.8.)$$

$R_c$  est arbitraire et a été choisi égal au rayon de coeur. Le modèle de SHAW consiste à négliger le dernier terme de 1.5.7. qui est plus petit que le deuxième terme d'environ deux ordres de grandeur.

Le potentiel de SHAW sera donc :

$$w_0 = -\frac{Z}{r} - \sum_{\ell=0}^{\ell_0} \theta (R_\ell - r) \left\{ A_\ell - \frac{Z}{r} \right\} P_\ell \quad (1.5.9.)$$

La condition d'optimisation (1.5.5.) conduit au potentiel de SHAW optimisé. Cependant certains auteurs ont également utilisé un potentiel de SHAW non optimisé en conservant l'équation (1.5.9.) mais sans la condition (1.5.5.). Cela a en particulier été nécessaire dans le cas du Césium (HALLERS et al., 1974) où l'on obtenait un rayon  $R_\ell$  pour  $\ell = 2$  non physique et violant l'approximation des petits coeurs. HALLERS est donc revenu à un modèle de potentiel hybride entre HEINE - ABARENKOV et SHAW en choisissant  $R_\ell = R_M$  pour toutes les valeurs de  $\ell$  (jusqu'à 2) mais en prenant le potentiel réel pour  $\ell > 2$ .

### 1.5.3. Différentes variantes et améliorations des modèles de HEINE - ABARENKOV et de SHAW.

- EVANS, (1970) dans le cas du Zinc, du Cadmium et du Mercure, n'a respecté la condition d'optimisation que pour  $\ell = 0$  et  $\ell = 1$ . De façon à mieux tenir compte de la proximité des états d, de la bande de conduction, il minimise la fonction :

$$\{A_2(E) - Z/R_2(E)\} \quad (1.5.10.)$$

- WOO et al. (1975) ont proposé un modèle de potentiel dont les paramètres sont indépendants de l'énergie (E.I.M.P.), il s'écrit :

$$\begin{aligned} V_{1\ell} &= -B_{1\ell} + \frac{Z\ell}{r} \text{ pour } r < R_\ell \\ &= -\frac{Z}{r} \text{ pour } r > R_\ell \end{aligned} \quad (1.5.11.)$$

Ces paramètres sont reliés par une condition de continuité en  $R_\ell$  :

$$B_{1\ell} = \frac{(Z + Z_\ell)}{R_\ell} \quad (1.5.12.)$$

Z étant la valence de l'ion. Les paramètres  $Z_\ell$  et  $B_\ell$  sont déterminés à partir des données spectroscopiques.

- SO et WANG (1977) ont pour des raisons de temps de calcul réintroduit par la suite un modèle de potentiel dépendant de l'énergie analogue à celui de SHAW. Ils se sont cependant inspirés de leur potentiel E.I.M.P. en rajoutant un terme  $\frac{Z^\ell}{r}$ . Les paramètres sont maintenant (faiblement) dépendants de l'énergie.

Cette modification n'est utilisée que si une ou plusieurs des trois conditions suivantes sont vérifiées :

- impossibilité de satisfaire la condition d'optimisation de SHAW :  
 $A_\ell = Z/R_\ell,$
- la dépendance en énergie est importante. Elle peut induire une erreur non négligeable sur les valeurs des paramètres à l'énergie de FERMI, si cette dernière ne peut être déterminée de manière précise,
- l'approximation coulombienne pour la composante  $(\ell_0 + 1)$  du potentiel est mauvaise (exemple du potassium).

- COWLEY et al. (1977) modifient les potentiels de type HEINE - ABARENKOV et SHAW de manière à vérifier la condition d'optimisation pour  $\ell = 0$ . Ils déterminent à partir de cette condition un rayon  $R_M$  unique. Puis ils tentent de rendre la partie non locale aussi petite que possible par un regroupement des termes. Ils divisent leur potentiel en un potentiel local et non local :

$$V_{MHA} = V_L(r) + \sum_{\ell} V_{NL\ell}(r) P_\ell \quad (1.5.13.)$$

En dehors du rayon  $R_M$  ils utilisent un potentiel différent du potentiel coulombien :

$$V_\ell = -\frac{Z}{r} - \frac{(Z_N - Z)}{r} \exp(-\alpha_\ell r) \quad (1.5.14.)$$

$Z_N$  est ici la charge du noyau,  $\alpha_\ell$  est un paramètre déterminé à partir de termes spectroscopiques.

Ils utilisent la relation de fermeture de l'opérateur de projection  $P_\ell$  pour soustraire le terme correspondant à  $\ell = 0$  qui est indépendant de  $k$  (terme local).

$$\begin{aligned} V_L &= V_0(r) & r > R_M \\ &= V_0(R_M) & r \leq R_M \\ V_{NL\ell}(r) &= V_\ell(r) - V_0(r) & r > R_M \\ &= -A_\ell(E) & r \leq R_M \end{aligned} \quad (1.5.15)$$

La somme des termes non locaux est tronquée au dessus de  $\ell = 2$ . La profondeur du puit pour  $\ell = 0$  est choisie comme référence dans la détermination des autres paramètres. Enfin une interpolation et extrapolation par une fonction parabolique est réalisée pour le paramètre  $A_2$  dans le cas du zinc, de l'indium, du germanium, du sélénium et du tellure.

Comme nous venons de le voir les modèles de potentiel de HEINE - ABARENKOV ont donné lieu à de fructueux développements et perfectionnements qui ont permis d'expliquer les propriétés physiques des métaux et alliages liquides et solides. Citons encore les travaux de SO MOORE et WANG (1978) incluant des effets relativistes et calculant les contributions d'interactions spins-orbites à la résistivité des métaux liquides.

#### 1.6. Lacune de charge due au modèle de potentiel ("depletion hole").

Dans ce paragraphe nous montrons, dans le cadre du traitement proposé par SHAW et HARRISON (1967) que le remplacement de la fonction d'onde de l'électron par une fonction d'onde de modèle doit s'accompagner de la définition d'une lacune de charge qui correspond à la fraction de charge exclue du coeur. On détermine la densité des électrons de conduction  $n(\underline{r})$  à partir d'un modèle de potentiel  $W$  constitué de potentiels d'ions nus  $w_0$  et d'un potentiel d'écran  $V_e$ . Dans une première étape on ignore l'échange et la corrélation entre les électrons de conduction.

La densité des électrons de conduction est :

$$n(\underline{r}) = \sum_{\underline{k} \leq k_F} \Psi_{\underline{k}}^*(\underline{r}) \Psi_{\underline{k}}(\underline{r}) \quad (1.6.1.)$$

cependant la vraie fonction d'onde  $\Psi_{\underline{k}}$  n'est pas connue. On peut écrire :

$$n(\underline{r}) = \sum_{\underline{k} \leq k_F} \{X_{\underline{k}}^*(\underline{r}) X_{\underline{k}}(\underline{r}) + \rho_{\underline{k}}(\underline{r})\} \quad (1.6.2.)$$

ou  $\rho_{\underline{k}}(\underline{r})$  est la contribution de l'état  $\underline{k}$  à une petite densité de charge additionnelle confinée à l'intérieur du coeur puisqu'à l'extérieur  $X_{\underline{k}}(\underline{r}) = \Psi_{\underline{k}}(\underline{r})$ .

Cette relation est exacte. Exprimons le dernier terme :

$$\rho(\underline{r}) = \sum_{k \leq k_F} \rho_k(\underline{r}) \quad (1.6.3.)$$

où  $\rho(\underline{r})$  est une densité de lacune de charge.

La lacune de charge totale (localisée dans le coeur) est donc :

$$\rho = \sum_{k \leq k_F} \int_{\Omega_M} d^3r \{ \psi_k^*(\underline{r}) \psi_k(\underline{r}) - \chi_k^*(\underline{r}) \cdot \chi_k(\underline{r}) \} \quad (1.6.4.)$$

$\Omega_M$  étant le volume de la sphère de rayon  $R_M$ .

Cette lacune n'est pas calculable directement puisque  $\psi_k(\underline{r})$  n'est pas connu exactement. SHAW et HARRISON (1967) ont montré que pour une certaine classe de modèles de potentiel on peut obtenir une expression exacte :

$$\rho = - \sum_{k \leq k_F} \int_{\Omega_M} d^3r \chi_k^*(\underline{r}) \cdot \frac{\delta}{\delta E_k} W(E_k) \cdot \chi_k(\underline{r}) \quad (1.6.5.)$$

Ce résultat est important car il montre que la lacune de charge totale ne dépend que du modèle de potentiel utilisé.

La transformée de FOURIER  $\rho(q)$  de la distribution de charge  $\rho(\underline{r})$  ne peut être connue exactement à partir de la théorie des perturbations.

SHAW a exprimé celle ci sous une forme normalisée par rapport à la lacune de charge totale :

$$\rho_q = \frac{\rho}{\Omega_0} \cdot M(q, R_c) \quad (1.6.6.)$$

où  $M(q, R_c)$  est une fonction de modulation. SHAW a proposé plusieurs formes particulières de la distribution de la densité de lacune de charge  $\rho(\underline{r})$ .

Si toute la lacune de charge est concentrée en  $r = 0$  on obtient l'expression très simple :

$$M(q, R_c) = 1 \quad (1.6.7.)$$

Une lacune de charge répartie dans une mince couronne sphérique de rayon  $R_c$  donne :

$$M(q, R_c) = j_0(q, R_c) \quad (1.6.8.)$$

Enfin si l'on admet une distribution uniforme à l'intérieur de la sphère de rayon  $R_c$  on a :

$$M(q, R_c) = j_0(q, R_c) + j_2(q, R_c) \quad (1.6.9.)$$

SHAW (1968) a montré que l'influence du choix de la fonction de modulation sur le facteur de forme est inférieure à un pour cent. Il a pris l'expression la plus simple (1.6.7.). D'autres auteurs ont fait un autre choix ; APPAPILLAI et WILLIAMS (1973) et WOO et al. (1975) ont préféré la répartition uniforme qui conduit à la formule (1.6.9.). On définit parfois une "valence effective" :

$$Z^* = Z - \rho \quad (1.6.10)$$

### 1.7. Ecrantage autocohérent du modèle de potentiel

Il s'agit de calculer le potentiel vu par un électron et dû à tous les autres électrons. La procédure utilisée est celle du champ autocohérent de LINDHARDT (1954). Ce traitement a été entre autre explicité par SHAW et HARRISON (1967).

On calcule d'abord la densité électronique  $n(\underline{r})$  à partir d'un modèle de potentiel  $W$  exprimé en fonction du potentiel des ions nus  $W_0$  et d'un potentiel d'écran  $V_e$ .

$$W = W_0 + V_e \quad (1.7.1.)$$

On détermine ensuite, à partir de cette densité le potentiel de COULOMB dû aux électrons de conduction. Le calcul est autocohérent car la densité électronique obtenue à partir de la théorie des perturbations dépend du potentiel  $V_e$ . Dans un premier temps on ignore l'échange et la corrélation entre électrons de conduction en se plaçant dans le cadre de l'approximation de HARTREE.

Reprenons l'équation (1.6.2.) et récrivons là sous la forme :

$$n(\underline{r}) = \sum_{k < k_F} \chi_k^*(\underline{r}) \cdot \chi_k(\underline{r}) + \sum \rho(\underline{r} - \underline{r}_i) \quad (1.7.2.)$$

où  $\rho(\underline{r})$  est la densité de lacune de charge décrite précédemment. Avec la fonction de modulation de SHAW, toute la lacune de charge est localisée sur les sites ; on a donc :

$$n(\underline{r}) = \sum_{k < k_F} \chi_k^*(\underline{r}) \cdot \chi_k(\underline{r}) + \rho \cdot \sum_i \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \quad (1.7.3.)$$

On remplace  $\chi_k(\underline{r})$  par un développement en ondes planes pour calculer  $n(\underline{r})$  au 1er ordre :

$$\chi_k > = |k > + \sum_q a_q(k) |k + q > \quad (1.7.4.)$$

les  $a_q(k)$  sont considérées comme des quantités du 1er ordre. A partir de la théorie des perturbations on écrit :

$$a_q(k) = \frac{2 \langle k + q | W | k \rangle}{k^2 - |k + q|^2} \quad (1.7.5.)$$

Le coefficient  $a_0(k)$  ne peut être obtenu par la théorie des perturbations. SHAW (1968) l'exprime en fonction du modèle de potentiel et montre qu'au 1er ordre on a :

$$a_0(k) = -\frac{N}{2} \langle k | \frac{\partial W}{\partial E_k} | k \rangle_{\Omega M} \quad (1.7.6.)$$

où N est le nombre de sites ioniques.

Les éléments de matrice de  $\frac{\partial W}{\partial E_k}$  sont traités comme des éléments au 1er ordre. On utilise (1.6.5.) et (1.7.4.) pour écrire  $n(\underline{r})$  au 1er ordre :

$$n(\underline{r}) = \sum_{k < k_F} \frac{1}{\Omega} + \sum_{k < k_F} \frac{N}{\Omega} \langle k | \frac{\partial W(E_k)}{\partial E_k} | k \rangle_{\Omega M} + \frac{2}{\Omega} \sum_{k < k_F} \sum_{q \neq 0} a_q(k) e^{iq\underline{r}} + \rho \cdot \sum_i \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \quad (1.7.7.)$$

Notons qu'au 1er ordre (1.5.6.) s'écrit :

$$\rho = - \sum_{k \leq k_F} \langle k | \frac{\partial}{\partial E_k} W(E_k) | k \rangle_{\Omega M} \quad (1.7.8.)$$

Le 1er terme de 1.7.7. est une distribution de charge uniforme due aux ondes planes et qui compense exactement les charges positives des ions. Le deuxième terme est une densité uniforme, qui quand elle est intégrée sur le volume compense exactement la somme des lacunes de charge du dernier terme. Le 3ème terme est

la densité de charge d'écran. On s'intéresse aux variations spatiales de la densité de charge d'écran et de la lacune de charge. Une conséquence de la théorie de la réponse linéaire est que chaque transformée de FOURIER d'une perturbation est échantonnée indépendamment. La transformée de FOURIER de la densité de charge  $n(\underline{r})$  est définie par :

$$n_{\underline{q}} = \frac{1}{\Omega} \int d^3r e^{-i\underline{q}\underline{r}} n(\underline{r}) \quad (1.7.9.)$$

La transformée de FOURIER des termes variant spatialement est :

$$n_{\underline{q}} = \frac{2}{\Omega} \sum_{\underline{k} \leq k_F} a_{\underline{q}}(\underline{k}) + \frac{\rho}{\Omega_0} S(\underline{q}) \quad (1.7.10)$$

où  $S(\underline{q})$  est le facteur de structure :

$$S(\underline{q}) = \frac{1}{N} \sum_i e^{i\underline{q}\underline{r}_i} \quad (1.7.11)$$

et  $\Omega_0 = \Omega/N$  est le volume d'un ion (le deuxième terme de (1.7.10) doit être multiplié par  $M(\underline{q}, R_c)$  si  $M(\underline{q}, R_c) \neq 1$ ).

Dans l'espace des  $\underline{q}$  le potentiel  $V_e$  s'écrit simplement avec l'équation de POISSON.

$$V_{e\underline{q}} = \frac{4\pi}{q^2} n_{\underline{q}} \quad (1.7.12)$$

Si on injecte (1.7.5.) dans (1.7.10) et (1.7.10) dans (1.7.12) il vient :

$$V_e(\underline{q}) = \frac{4\pi}{q^2} \left\{ \frac{4}{\Omega} \sum_{\underline{k} \leq k_F} \frac{\langle \underline{k} + \underline{q} | W | \underline{k} \rangle}{k^2 - |\underline{k} + \underline{q}|^2} + \frac{\rho}{\Omega_0} S(\underline{q}) \right\} \quad (1.7.13.)$$

L'autocohérence apparaît à ce stade puisque  $W$  comprend le potentiel électronique :

$$\langle \underline{k} + \underline{q} | W | \underline{k} \rangle = \langle \underline{k} + \underline{q} | W_0 | \underline{k} \rangle + V_{e\underline{q}} \quad (1.7.14)$$

Signalons les deux propriétés :

On passe d'une somme discrète à une intégrale de la manière suivante :

$$\sum_{k \leq k_F} \rightarrow \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int_{k \leq k_F} d^3 k \quad (1.7.15)$$

en tenant compte du spin. Par ailleurs on aura à évaluer l'intégrale correspondant à :

$$\sum_{k \leq k_F} \frac{1}{k^2 - |\underline{k} + \underline{q}|^2} \quad q \neq 0$$

La partie principale est :

$$P \int_{k \leq k_F} d^3 k \frac{1}{k^2 - |\underline{k} + \underline{q}|^2} = \frac{\pi q^2}{2} \{1 - \epsilon(q)\}$$

$$\text{ou } \epsilon(q) = 1 + \frac{1}{2\pi k_F x^2} \left\{ \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| + 1 \right\} \quad (1.7.16)$$

avec :  $x = \frac{q}{2k_F}$

$\epsilon(q)$  est la fonction diélectrique statique de HARTREE.

Si l'on utilise (1.7.14) dans (1.7.13) on obtient :

$$V_{eq} = \frac{4\pi}{q^2} \left\{ \frac{4}{\Omega} \sum_{k \leq k_F} \frac{\langle \underline{k} + \underline{q} | W_0 | \underline{k} \rangle}{k^2 - |\underline{k} + \underline{q}|^2} + \frac{4}{\Omega} \sum_{k < k_F} \frac{V_{eq}}{k^2 + |\underline{k} + \underline{q}|^2} + \frac{\rho}{\Omega_0} S(q) \right\} \quad (1.7.17)$$

Ecrivons maintenant  $W$  en fonction d'une somme de potentiels identiques,  $w$  dans le cadre du "modèle de diffraction".

$$W = \sum_i w(\underline{r} - \underline{r}_i) \quad (1.7.18)$$

il vient :

$$\begin{aligned} \langle \underline{k} + \underline{q} | W | \underline{k} \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int e^{-i(\underline{k} + \underline{q}) \cdot \underline{r}} \sum_i w(\underline{r} - \underline{r}_i) e^{i\mathbf{k} \cdot \underline{r}} d^3 r \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_i e^{i\mathbf{q} \cdot \underline{r}_i} \int e^{-i(\underline{k} + \underline{q}) \cdot (\underline{r} - \underline{r}_i)} w(\underline{r} - \underline{r}_i) e^{i\mathbf{k} \cdot (\underline{r} - \underline{r}_i)} d^3 r \end{aligned} \quad (1.7.19)$$

En introduisant le facteur de structure défini en (1.7.11) on a :

$$\langle \underline{k} + \underline{q} | W | \underline{k} \rangle = S(q) \cdot w_q(\underline{k}) \quad (1.7.20)$$

ou  $w_q(\underline{k}) = N \langle \underline{k} + \underline{q} | w | \underline{k} \rangle$  est le facteur de forme. (1.7.21)

Une mise en facteur analogue peut être appliquée à  $W_0$  et 1.7.17 devient :

$$V_{eq} = \frac{4\pi}{q^2} \left\{ \frac{4}{\Omega} \sum_{k \leq k_F} \frac{\langle \underline{k} + \underline{q} | w_0 | \underline{k} \rangle N \cdot S(q)}{k^2 - |\underline{k} + \underline{q}|^2} + \frac{4V_{eq}}{\Omega} \sum_{k \leq k_F} \frac{1}{k^2 - |\underline{k} + \underline{q}|^2} + \frac{\rho}{\Omega_0} S(q) \right\} \quad (1.7.22)$$

En utilisant 1.7.15 et 1.7.16 et en regroupant les termes dépendants de  $V_{eq}$  au 1er membre il vient :

$$V_{eq} \varepsilon(q) = \frac{4\pi}{q^2} S(q) \left\{ \frac{4}{\Omega} \sum_{k \leq k_F} \frac{\langle \underline{k} + \underline{q} | w_0 | \underline{k} \rangle N}{k^2 - |\underline{k} + \underline{q}|^2} + \frac{\rho}{\Omega_0} \right\} \quad (1.7.23)$$

Il apparaît ici clairement que l'on peut également factoriser  $V_{eq}$

$$V_{eq} = v_{eq} \cdot S(q) \quad (1.7.24)$$

il vient :

$$V_{eq} = \frac{4}{\pi^2 q^2 \varepsilon(q)} \int_{k \leq k_F} \frac{\langle \underline{k} + \underline{q} | w_0 | \underline{k} \rangle}{k^2 - |\underline{k} + \underline{q}|^2} Nd^3k + \frac{4\pi\rho}{\Omega_0 q^2 \varepsilon(q)} \quad (1.7.25)$$

Après mise en facteur, on divise (1.7.14) par  $S(q)$  et on obtient :

$$w_q(\underline{k}) = w_q^0(\underline{k}) + \frac{4}{\pi^2 q^2 \varepsilon(q)} \int_{k \leq k_F} \frac{w_q^0(\underline{k}) d^3k}{k^2 - |\underline{k} + \underline{q}|^2} + \frac{4\pi\rho}{\Omega_0 q^2 \varepsilon(q)} \quad (1.7.26)$$

ou  $w_q^0(\underline{k}) = N \langle \underline{k} + \underline{q} | w_0 | \underline{k} \rangle$  (1.7.27)

Le potentiel d'un ion peut être décomposé en une partie locale et une partie non locale. En prenant la transformée de FOURIER de l'équation (1.5.6.) on obtient :

$$\langle \underline{k} + \underline{q} | w_0 | \underline{k} \rangle = v_B(q) - \sum_{l=0}^{l_0} \sum_m \langle \underline{k} + \underline{q} | \{A_l(E) + v_B\} | Y_l^m \rangle \langle Y_l^m | \underline{k} \rangle \quad (1.7.28)$$

Le premier terme est local et ne dépend que de  $\underline{q}$ , le deuxième est non local, il dépend de  $\underline{q}$ , de  $\underline{k}$  et de l'angle entre  $\underline{k}$  et  $\underline{q}$ . On écrit aussi :

$$N \langle \underline{k} + \underline{q} | w_0 | \underline{k} \rangle = v_q + f(\underline{k}, \underline{q}) \quad (1.7.29)$$

$$\text{ou } v_q = N v_B(\underline{q}) = N \langle \underline{k} + \underline{q} | v_B | \underline{k} \rangle \quad (1.7.30)$$

$$\text{et } f(\underline{k}, \underline{q}) = -N \sum_{\ell=0}^{\ell_0} \langle \underline{k} + \underline{q} | \{A_\ell + v_B\} P_\ell | \underline{k} \rangle \quad (1.7.31)$$

Evaluons l'intégrale de l'équation (1.7.26)

$$\int_{k < k_F} \frac{w_q^0(\underline{k})}{k^2 - |\underline{k} + \underline{q}|^2} d^3 k \left[ \frac{v_q + f(\underline{k}, \underline{q})}{k^2 - |\underline{k} + \underline{q}|^2} d^3 k \right] \quad (1.7.32)$$

Le terme local peut être sorti de l'intégrale : il vient en utilisant (1.7.16) :

$$= v(\underline{q}) \left\{ \frac{\pi \underline{q}}{2} \right\}^2 \{1 - \varepsilon(\underline{q})\} + \int_{k \leq k_F} \frac{f(\underline{k}, \underline{q})}{k^2 - |\underline{k} + \underline{q}|^2} d^3 k \quad (1.7.33)$$

(1.7.26) devient :

$$w_q(\underline{k}) = \frac{v_q + v_{dq}}{\varepsilon(\underline{q})} + f(\underline{k}, \underline{q}) + g(\underline{q}) \quad (1.7.34)$$

$v_{dq}$  est un potentiel local dû à la lacune de charge :

$$v_{dq} = \frac{4\pi \rho}{\Omega_0 q^2} \quad (1.7.35)$$

$g(\underline{q})$  donne l'écrantage de la partie non locale du modèle de potentiel nu.

$$g(\underline{q}) = \frac{4}{\pi^2 q^2 \varepsilon(\underline{q})} \int_{k \leq k_F} d^3 k \frac{f(\underline{k}, \underline{q})}{k^2 - |\underline{k} + \underline{q}|^2} \quad (1.7.36)$$

L'équation (1.7.34) correspond au résultat fondamental du travail de SHAW. Le potentiel dû à la lacune de charge peut être généralisé :

$$v_{dq} = \frac{4\pi \rho}{\Omega_0 q^2} M(q, Rc) \quad (1.7.37)$$

Si l'on utilise l'approximation (1.5.9) de SHAW, (1.7.30) devient :

$$v_q = \frac{4\pi Z}{\Omega_0 q^2} \quad (1.7.38)$$

L'écrantage de la partie locale et de la lacune de charge est simplement effectué en divisant  $v_q$  et  $v_{dq}$  par la fonction diélectrique statique  $\epsilon(q)$ . L'écrantage de la partie non locale est réalisé en y ajoutant un terme  $g(q)$  dont on ne connaît pas d'expression analytique et qui est en général obtenu par une intégration numérique. Pour les calculs de résistivité on ne considère que la diffusion des électrons d'un point à un autre de la sphère de FERMI,  $f(\underline{k}, \underline{q})$  est donc fonction de  $k_F$  et de  $q$  (ou de l'angle de diffusion  $\theta$ ,  $q = 2 k_F \sin \theta$ ) uniquement.

Par contre l'écrantage de la partie non locale qui s'exprime dans le terme supplémentaire  $g(q)$  sera compliquée par sa dépendance en  $\underline{k}$ .

Définissons un potentiel dû à l'écrantage ;  $v_{ECR}$  dont nous aurons besoin plus tard, lorsque nous tiendrons compte des corrections de masses effectives.

$$w_q(\underline{k}) = v_q + f(\underline{k}, \underline{q}) + v_{dq} + v_{ECR} \quad (1.7.39)$$

il vient :

$$v_{ECR} = \frac{\{1 - \epsilon(q)\}}{\epsilon(q)} (v_q + v_{dq}) + g(q) \quad (1.7.40)$$

Notons encore quelques résultats remarquables du travail de SHAW :

$$\epsilon(q) \rightarrow \frac{6\pi Z}{\Omega_0 q^2} \frac{1}{E_F} \quad \text{pour } q \rightarrow 0 \quad (1.7.41)$$

$$v(q) \rightarrow \frac{4\pi Z}{\Omega_0 q^2} \quad \text{pour } q \rightarrow 0 \quad (1.7.42)$$

valables même si l'approximation (1.5.9.) n'est pas utilisée.

$$\text{D'autre part : } \lim_{q \rightarrow 0} \frac{V_q + V_{dq}}{\epsilon(q)} = \frac{-2}{3} E_F \left(1 - \frac{\rho}{Z}\right) \quad (1.7.43)$$

La limite de la partie non locale est plus compliquée à calculer. SHAW et HARRISON (1967) montrent que :

$$\lim_{q \rightarrow 0} \{f(\underline{k}, \underline{q}) + g(\underline{q})\} = f(\underline{k}) + f(\underline{k}_F) - \frac{2}{3} E_F \left\{\frac{\rho}{Z}\right\} \quad (1.7.44)$$

ce qui donne pour la limite quand  $q \rightarrow 0$  du facteur de forme écranté :

$$\lim_{q \rightarrow 0} w_q(\underline{k}) = -\frac{2}{3} E_F + f(\underline{k}) - f(\underline{k}_F) \quad (1.7.45)$$

Dans le cas de diffusion sur la sphère de FERMI (calcul de la résistivité) cela se réduit à :

$$\lim_{q \rightarrow 0} w_q(\underline{k}_F) = -\frac{2}{3} E_F \quad (1.7.46)$$

on obtient le même résultat que pour un potentiel local.

### 1.8. Masses effectives.

Dans le paragraphe précédent l'écrantage a été réalisé en utilisant des pseudo fonctions d'ondes obtenues à partir de la théorie des perturbations au 1er ordre.

Les coefficients  $a_q(\underline{k})$  ont été calculés en prenant au dénominateur l'énergie à l'ordre zéro. Si on écrit l'énergie au 2ème ordre (HARRISON, 1966, ch II ; SHAW et SMITH, 1969) on a :

$$E_{\underline{k}} = \frac{k^2}{2} + \langle \underline{k} | W | \underline{k} \rangle + 2 \sum_{\underline{q} \neq 0} \frac{\langle \underline{k} | W | \underline{k} + \underline{q} \rangle \langle \underline{k} + \underline{q} | W | \underline{k} \rangle}{k^2 - |\underline{k} + \underline{q}|^2} \quad (1.8.1.)$$

Lorsque  $W$  est un opérateur local, le terme du 1er ordre est une constante et est en général intégré dans le terme d'ordre zéro. Cependant les modèles de potentiels utilisés sont des opérateurs non locaux. SHAW (1969) a repris le développement en perturbation et a introduit deux masses effectives dépendant de  $\underline{k}$ . Le développement ainsi renormalisé améliore la convergence du calcul en perturbation (SO et al., 1977) et incorpore des termes d'ordre plus élevé (COWLEY et al., 1977).

Les coefficients renormalisés du développement de la pseudo fonction d'onde sont obtenus en prenant l'énergie au 1er ordre.

Ils sont petits (SHAW, 1969) ce qui n'était pas le cas pour les  $a_q(k)$ . Le facteur de forme est évalué pour l'énergie calculée au premier ordre qui est de ce fait sensiblement modifiée. Nous noterons au moyen d'un astérisque les expressions renormalisées (lacune de charge, fonction diélectrique, etc...).

L'effet de la renormalisation sur le calcul des propriétés électroniques des métaux liquides est sensible (6 à 50 % d'après BROWN et JARZYNSKI, 1974). Ces modifications ont été étendues aux alliages liquides par HALLERS et al., (1974).

Les calculs détaillés permettant d'établir les expressions renormalisées sont développés dans la publication de SHAW (1969) et dans la thèse de FEITSMA, (1977). Nous ne les reprenons pas ici. Notons cependant qu'une restriction importante dans la suite du développement est introduite par l'hypothèse que le modèle de potentiel est une fonction linéaire de l'énergie.

$$W(E_k) = W^0 + E_k \frac{\partial W}{\partial E_k} \quad (1.8.2.)$$

Dans ce cas on définit les deux masses effectives  $m_e(k)$  et  $m_k(k)$  par :

$$m_e(k) = 1 - \langle k | \frac{\partial W}{\partial E} | k \rangle \quad (1.8.3.)$$

$$\text{et} \quad \frac{k^2}{2 m_k(k)} = \frac{1}{2} k^2 + \langle k | W^0 | k \rangle \quad (1.8.4.)$$

L'énergie calculée au 2ème ordre s'écrit alors (SHAW, 1969) :

$$E_k = \frac{k^2}{2 m_k(k) \cdot m_e(k)} + \sum_{q \neq 0} \frac{\langle k | W(E_k^0) | k+q \rangle \langle k+q | W(E_k^0) | k \rangle}{m_e(k) \cdot m_e(k+q) \{E_k^0 - E_{k+q}^0\}} \quad (1.8.5.)$$

$$\text{où l'on définit : } E_k^0 = \frac{k^2}{2 m_k(k) m_e(k)} \quad (1.8.6.)$$

L'intérêt de l'expression (1.8.5.) par rapport à (1.8.1.) est d'absorber le terme du 1er ordre dans le terme d'ordre zéro  $E_k^0$  et de renormaliser le terme d'ordre 2 par les deux masses effectives. Il convient également de noter que les éléments de matrice sont évalués à l'énergie  $E_k^0$ . L'expression du facteur de forme renormalisé est :

$$w_q^*(k) = \frac{v_q(q) + v_{dq}^*(q)}{\epsilon^*(q)} + f(k, q) + g^*(q) \quad (1.8.7.)$$

La fonction diélectrique renormalisée  $\epsilon^*(q)$  est définie par :

$$P \int_{k \leq k_F} d^3 k \frac{1}{m_e(k) \cdot m_e(k+q) (E_k^0 - E_{k+q}^0)} = \frac{\pi^2 q^2}{2} \{1 - \epsilon^*(q)\} \quad (1.8.8.)$$

La lacune de charge renormalisée s'écrit :

$$\rho^* = \frac{\rho}{m_e(k)} \quad (1.8.9.)$$

Le potentiel local qui en découle :

$$v_{dq}^* = \frac{v_{dq}}{m_e(k)} \quad (1.8.10)$$

Le terme d'écrantage de la partie non locale du potentiel devient :

$$g^*(q) = \frac{1}{\epsilon^*(q)} \frac{2}{\pi^2 q^2} \int_{k \leq k_F} d^3 k \frac{f(k, q)}{m_e(k) \cdot m_e(k+q) (E_k^0 - E_{k+q}^0)} \quad (1.8.11)$$

Ces expressions sont encore très complexes et il convient d'introduire des approximations supplémentaires pour calculer les différents termes explicités ci-dessus.

La difficulté provient du fait que  $m_e(k)$  et  $m_k(k)$  sont fonction de  $k$ . SHAW donne des expressions dans le cadre de son modèle et montre (SHAW, 1969, fig. 1) que la dépendance de  $m_k(k)$  avec  $k$  est très forte.

Il a également introduit la masse effective de densité d'état  $m^*(k)$  qui intervient dans le préfacteur de la résistivité (BROWN et JARZINSKY, 1974) ; WANG et So, 1977). Elle est définie par :

$$m^*(k) = k \left/ \frac{dE_k^0}{dk} \right. \quad (1.8.12)$$

qui dans le cadre des hypothèses utilisées jusqu'ici s'écrit :

$$m^*(k) = \frac{1 - N \langle k | \frac{\partial w}{\partial E} | k \rangle}{1 + \frac{N}{k} \frac{\partial}{\partial k} \langle k | w^0 | k \rangle + E_k^0 \frac{N}{k} \frac{\partial}{\partial k} \langle k | \frac{\partial w}{\partial E} | k \rangle} \quad (1.8.13)$$

Afin de calculer le facteur de forme renormalisé, SHAW propose de remplacer les masses effectives par des constantes qui peuvent alors être sorties des intégrales (1.8.8.) et (1.8.11) il vient :

$$\rho^* = \frac{\rho}{m_e} \quad (1.8.14)$$

$$\varepsilon^*(q) = 1 + \frac{m_k}{m_e} \{ \varepsilon(q) - 1 \} \quad (1.8.15)$$

$$g^*(q) = \frac{\varepsilon(q)}{\varepsilon^*(q)} \frac{m_k}{m_e} g(q) \quad (1.8.16)$$

La masse effective de densité d'état s'écrit :

$$m^* = m_e \cdot m_k \quad (1.8.17)$$

On peut alors exprimer le facteur de forme renormalisé en fonction du facteur de forme calculé précédemment (1.7.34).

$$w_q(k) = w_q(k) + \Delta w(q) \quad (1.8.18)$$

$$\text{ou } \Delta w(q) = \left\{ \frac{m_k}{m_e} - 1 \right\} \frac{V_{\text{ECR}}}{\varepsilon^*(q)} + \left\{ \frac{1}{m_e} - 1 \right\} \frac{V_{dq}}{\varepsilon^*(q)}$$

$V_{\text{ECR}}$  a été défini dans (1.7.40)

Cette expression présente l'avantage de pouvoir être calculée numériquement.

En toute rigueur l'hypothèse des masses constantes n'est pas vérifiée, SHAW a cependant montré que son utilisation ne modifiait pas les résultats de manière sensible.

Dans le cadre de son modèle de potentiel optimisé il a calculé de manière exacte les différentes masses effectives en fonction de  $(k)$  pour l'aluminium. Il justifie la validité de l'hypothèse des masses constantes et montre que dans ce cas il convient de prendre leurs valeurs en  $k_F$ .

$$m_e = m_e(k) = m_e(k_F) \quad (1.8.19)$$

En ce qui concerne  $m_k$  une bonne approximation revient à prendre :

$$m_e = 1/m_k \quad (1.8.20)$$

WOO et al. (1975) ont tenu compte de la dépendance en  $k$  des masses effectives en interpolant  $m_e(k)$  et  $m_k(k)$ .

SHAW (1969) a aussi constaté que le calcul exact de  $E_k^0$  donnait une forme à peu près quadratique en  $k$  et décalée de  $E_0$  :

$$E_k^0 \approx \frac{1}{2} k^2 + E_0 \quad (1.8.21)$$

$$\text{ou } E_0 = - \langle 0 | w_0 | 0 \rangle / m_e(0)$$

HALLERS et al. (1974) ont généralisé cette forme en définissant une autre masse effective  $m^+(k)$  à partir de la relation :

$$E_k^0 = \frac{k^2}{2 m^+(k)} + E_0 \quad (1.8.22)$$

Ils ont constaté que cette masse était peu dépendante de  $k$  ce qui permet d'écrire les termes qui figurent dans les dénominateur de (1.8.5.), (1.8.8.) et (1.8.11.) moyennant l'hypothèse des masses constantes :

$$\{E_k^0 + q - E_k^0\} = \frac{1}{2m^+} \{ (k+q)^2 - k^2 \} \quad (1.8.23)$$

en prenant  $m^+ = m^+(k_F)$ .

Compte tenu de ces modification on obtient les formules qu'utilisent HALLERS (1974) et FEITSMA (1977).

$$\Delta w(q) = \left\{ \frac{m^+(k_F)}{m_e^2(k_F)} - 1 \right\} \frac{v_{ECR}}{e^*(q)} + \left\{ \frac{1}{m_e(k_F)} - 1 \right\} \frac{v_{dq}}{e^*(q)} \quad (1.8.24)$$

$$\rho^* = \frac{\rho}{m_e (k_F)} \quad (1.8.25)$$

$$\epsilon^* (q) = 1 + \frac{m^+ (k_F)}{m_e^2 (k_F)} \{ \epsilon (q) - 1 \} \quad (1.8.26)$$

$$g^* (q) = \frac{\epsilon (q)}{\epsilon^* (q)} \frac{m^+ (k_F)}{m_e^2 (k_F)} g (q) \quad (1.8.27)$$

La renormalisation du facteur de forme le corrige de manière importante.  
En particulier :

$$\lim_{q \rightarrow 0} w_q^* (k) \Big|_{k = k_F} = - \frac{2}{3} \frac{E_F}{m_k} \left( 1 + \frac{\rho^*}{Z} \right) \quad (1.8.28)$$

Notons enfin que si le modèle de potentiel est indépendant de l'énergie on a  $m_e = 1$  tandis que si l'on a affaire à un potentiel local  $m_k = 1$ .

### 1.9. Echange et corrélation.

Considérons un gaz d'électrons libres soumis à un potentiel perturbateur  $V_0 (r, t)$ . Une charge test hypothétique (qui peut être un ion, ou un électron) ressent le champ externe et un champ dû à la réponse des électrons de conduction à ce champ.

Dans le cadre d'une réponse linéaire (HEDIN et LUNDQVIST, Ch. II.5, 1969) ; SHAW, 1970 ; ZIMAN, Ch. 5.1, 1972) le potentiel ressenti par la charge test s'écrit dans l'espace des impulsions :

$$V_{\text{test}} (\underline{q}, \omega) = \frac{V_0 (\underline{q}, \omega)}{\epsilon (\underline{q}, \omega)} \quad (1.9.1)$$

quand l'échange et la corrélation sont ignorés.

$\epsilon (\underline{q}, \omega)$  est la fonction de LINDHARDT qui est aussi appelée fonction de HARTREE et a été exprimée dans (1.7.16). Nous l'appellerons :

$$\epsilon^H (\underline{q}, \omega) \text{ ou } \epsilon^H (\underline{q}, 0) \text{ suivant le cas.}$$

Supposons que notre charge test ne soit pas un électron (elle peut être, par exemple, un ion), et que l'on tienne compte des effets d'échange et de corrélation. On a :

$$\epsilon_p(\underline{q}, \omega) = 1 - \frac{1 - \epsilon^H(\underline{q}, \omega)}{1 + G(\underline{q}) \{1 - \epsilon^H(\underline{q}, \omega)\}} \quad (1.9.2)$$

$G(\underline{q})$  est une fonction qui décrit les effets d'échange et de corrélation. Différentes fonctions  $G(\underline{q})$  seront inventoriées dans un prochain chapitre.

Si la charge test est un électron une contribution supplémentaire interviendra qui inclut l'échange et la corrélation entre électrons et on a : (SHAW, 1970)

$$\epsilon_e(\underline{q}, \omega) = 1 + \{1 - G(\underline{q})\} \{\epsilon^H(\underline{q}, \omega) - 1\} \quad (1.9.3)$$

Les deux fonctions diélectriques sont identiques si  $G(\underline{q}) = 0$  et reliées par la relation :

$$\epsilon_p(\underline{q}, \omega) = \frac{\epsilon_e(\underline{q}, \omega)}{1 - G(\underline{q}) \{\epsilon^H(\underline{q}, \omega) - 1\}} \quad (1.9.4)$$

Dans le calcul des propriétés électroniques il convient de prendre la limite pour  $\omega \rightarrow 0$  des grandeurs considérées ci-dessus de manière à être consistant avec les chapitres précédents. On procède de la même manière que dans le paragraphe 1.7. pour calculer  $V_{eq}$  mais il s'agit de tenir compte des masses effectives introduites dans le paragraphe 1.8. (voir par exemple FEITSMA, 1977).

Les grandeurs tenant compte des effets d'échange et de corrélation sont notées par  $\tilde{\phantom{x}}$ .

L'équation de POISSON (1.7.12) dans l'espace des  $\underline{q}$  devient maintenant :

$$V_{eq} = \frac{4\pi}{q^2} \{1 - G(\underline{q})\} n_q \quad (1.9.5)$$

On peut écrire :

$$V_{eq} = \frac{4\pi}{q^2} \{1 - G(\underline{q})\} \left\{ \frac{2}{\Omega} \sum_{\underline{k} \leq k_F} \frac{\langle \underline{k} + \underline{q} | W(E_{\underline{k}}^0) | \underline{k} \rangle}{m_e(\underline{k}) \cdot m_e(\underline{k} + \underline{q}) \{E_{\underline{k}}^0 - E_{\underline{k} + \underline{q}}^0\}} + \frac{4\pi \rho^*}{\Omega_0 q^2} \right\} \quad (1.9.6)$$

On définit :

$$\tilde{\varepsilon}^*(q) = 1 + \{1 - G(q)\} \{\varepsilon^*(q) - 1\} \quad (1.9.7)$$

On arrive finalement au facteur de forme :

$$\tilde{w}_q^*(k) = \frac{v_q}{\tilde{\varepsilon}^*(q)} + \frac{\{1 - G(q)\}}{\tilde{\varepsilon}^*(q)} v_{dq}^* + f(k, q) + \left\{1 - \frac{G(q)}{\tilde{\varepsilon}^*(q)}\right\} g^*(q) \quad (1.9.8)$$

On relie  $\tilde{w}^*$  (incluant masses effectives et échange et corrélation) à  $w^*$  (incluant uniquement les masses effectives et calculé au chapitre précédent) :

$$\tilde{w}_q^*(k) = w_q^*(k) + \Delta w(q) \quad (1.9.9)$$

$$\text{ou } \Delta w(q) = - \frac{G(q)}{\tilde{\varepsilon}^*(q)} \{w_q^*(k) - w_q^0(k)\} \quad (1.9.10)$$

où  $w_q^0$  a été défini par (1.7.27).

Ce résultat tient donc compte de tous les effets et est le plus complet à ma connaissance.

La renormalisation par les masses effectives est caractéristique du modèle de potentiel employé et les formules sont valables pourvu que l'on puisse postuler une dépendance linéaire du potentiel en fonction de l'énergie.

Des fonctions  $G(q)$  qui caractérisent l'échange et la corrélation ont été proposées par différents auteurs. Celles qui semblent actuellement les plus couramment admises sont celles de VASHISHTA - SINGWI (1972) et de TOIGO - WOODRUFF (1970).

Ces fonctions seront explicitées dans un prochain chapitre et leur influence sur la résistivité et le pouvoir thermoélectrique sera étudiée.

#### 1.10. Evaluation des facteurs de forme de type SHAW optimisé et non optimisé.

Reprenons l'équation (1.5.6). Nous allons exprimer le facteur de forme dans le cas particulier de la diffusion d'un électron où l'état initial et final se trouvent sur la surface de FERMI. Il convient d'ajouter à cette expression le potentiel dû aux électrons de conduction.

$$w = v_e(r) + v_B(r) - \sum_{\ell=0}^{\ell_0} \theta(R_\ell - r) \{A_\ell(E) + v_B(r)\} P_\ell \quad (1.10.1)$$

Nous allons d'abord calculer la lacune de charge définie par (1.6.5) :

$$\rho = - \sum_{k < k_F} \langle \chi_k | \frac{\partial W}{\partial E} | \chi_k \rangle_{\Omega_M} \quad (1.10.2)$$

$$\frac{\partial W}{\partial E} = - \sum_{\ell=0}^{\ell_0} \delta(R_\ell - r) \frac{\partial R_\ell}{\partial E} \{A_\ell + v_B(r)\} P_\ell - \sum_{\ell=0}^{\ell_0} \frac{\partial A_\ell}{\partial E} \theta(R_\ell - r) P_\ell \quad (1.10.3)$$

Si le potentiel est optimisé le 1er terme disparaît :

$$(A_\ell = -v_B(R_\ell) = \frac{-Z}{R_\ell} \text{ pour } r < R_\ell ; \text{ et } \delta(R_\ell - r) = 0 \text{ pour } r > R_\ell) \text{ il vient}$$

donc :

$$\rho = \frac{\Omega}{\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk \sum_{\ell=0}^{\ell_0} \langle k | \frac{\partial}{\partial E} A_\ell(E_k) \cdot P_\ell | k \rangle \quad (1.10.4)$$

Utilisons le développement d'une onde plane en harmoniques sphériques :

$$\langle r | k \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\ell} \{4\pi(2\ell+1)\}^{\frac{1}{2}} i^\ell j_\ell(kr) Y_\ell^0(\theta, \varphi) \quad (1.10.5)$$

Il vient :

$$\rho = \frac{4}{\pi} \sum_{\ell=0}^{\ell_0} (2\ell+1) \frac{\partial A_\ell}{\partial E} \int_0^1 x^2 dx \int_0^1 y^2 dy \cdot \{k_F R_\ell(x)\}^3 j_\ell^2\{k_F R_\ell(x) \cdot xy\} \quad (1.10.6)$$

Soit après intégration sur y :

$$\rho = \frac{2}{\pi} \sum_{\ell=0}^{\ell_0} (2\ell+1) \frac{\partial A_\ell}{\partial E} \int_0^1 dx x^2 (k_F R_\ell)^3 \{j_\ell^2(k_F R_\ell x) - j_{\ell-1}(k_F R_\ell x) j_{\ell+1}(k_F R_\ell x)\} \quad (1.10.7)$$

Cette expression doit être intégrée numériquement : Remarquons que  $R_\ell$  est fonction de  $x$  et que :

$$R_\ell(x) = \frac{Z}{A_\ell(x)}$$

$$\text{soit : } R_\ell(x) = Z / \left\{ A_\ell(E_F) + \frac{k_F^2}{2} (x^2 - 1) \frac{\partial A_\ell}{\partial E} \right\} \quad (1.10.8)$$

Dans le cas du potentiel non optimisé ( $R_\ell = R_M \sqrt{V_\ell}$ ) le premier terme de 1.10.3 est également nul car  $R_M = \text{cst}$  d'où  $\frac{\partial R_\ell}{\partial E} = 0$ .

La contribution locale du facteur de forme est la transformée de FOURRIER de  $\frac{Z}{r}$  il vient donc :

$$V_q = - \frac{4\pi Z}{\Omega_0 q^2} \quad (1.10.9)$$

La contribution non locale :

$$f(\vec{k}, \vec{q}) = -N \sum_{\ell=0}^{\ell_0} \langle \vec{k} + \vec{q} | \{ A_\ell(E) + v_B \} P_\ell | \vec{k} \rangle \quad (1.10.10)$$

peut grâce à (1.10.5) s'écrire :

$$f(\vec{k}, \vec{q}) = - \frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_{\ell=0}^{\ell_0} (2\ell+1) P_\ell(\cos\theta) A_\ell(E) R_\ell^3(E) \int_0^1 dx x (x-1) j_\ell(k'R_\ell x) j_\ell(kR_\ell x) \quad (1.10.11)$$

$$\begin{aligned} \text{avec } \vec{k}' &= \vec{k} + \vec{q} \\ \cos\theta &= \frac{\vec{k} \cdot \vec{k}'}{kk'} \end{aligned}$$

Pour  $q \rightarrow 0$  on aura :

$$\lim_{q \rightarrow 0} f(\vec{k}, \vec{q}) = f(\vec{k}) = - \frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_{\ell=0}^{\ell_0} (2\ell+1) A_\ell(E) R_\ell^3(E) \int_0^1 dx \{x(x-1)\} j_\ell^2(kR_\ell x) \quad (1.10.12)$$

Dans le cas du potentiel de SHAW non optimisé le terme  $x(x-1)$  est remplacé par :

$$x \left( x - \frac{Z}{A_\ell(E_F) R_\ell} \right) \quad (1.10.13)$$

Avec celui de HALLERS on a en plus  $R_\ell = R_M V_\ell$

Ces expressions sont également valables pour le potentiel de HEINE - ABARENKOV à condition de remplacer les  $R_\ell$  par  $R_M$ , comme dans le modèle de potentiel de HALLERS non optimisé et de remplacer  $\sum_{\ell=0}^{\ell_0}$  par  $\sum_{\ell=0}^{\infty}$  dans l'expression (1.10.10). Il convient de poser :

$$A_\ell(E) = A_2(E) \text{ pour } \ell > 2$$

Le potentiel local est alors :

$$v_{H.A.}(q) = - \frac{4\pi Z}{\Omega_0 q^2} \cos(qR_M) \quad (1.10.14)$$

le facteur  $x(x-1)$  dans  $f(k, q)$  devient  $x^2$  et on utilise :

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) j_\ell^2(kR_M) = 1 \quad \text{et}$$

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) j_\ell(kR_M) j_\ell(k'R_M) P_\ell(\cos \theta) = j_0(qR_M) \quad (1.10.15)$$

pour calculer la série.

La lacune de charge (1.10.6) devient (équation 6.7 de SHAW, 1967) :

$$\rho = 9 Z \left( \frac{R_M}{R_a} \right)^3 \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{\partial A_\ell}{\partial E} (2\ell + 1) \int_0^1 dx x^2 \int_0^1 dy y^2 j_\ell^2(k_F R_M \cdot x \cdot y) \quad (1.10.16)$$

avec  $\Omega_0 = \frac{4}{3} \pi R_a^3$  ou  $R_a$  est le rayon de la phère de WIGNER SEITZ.

La fonction  $f(k, q)$  s'écrit alors (équation 6.2 de SHAW, 1967) :

$$f(k, q) = - 3 \left( \frac{R_M}{R_a} \right)^3 \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) A_\ell(E_k) P_\ell(\cos \theta) \int_0^1 dx x^2 j_\ell(k'R_M x) j_\ell(kR_M x) \quad (1.10.17)$$

On sépare cette expression de la manière suivante :

$$f(\underline{k}, \underline{q}) = -3 \left(\frac{R_M}{R_C}\right)^3 \{A_0 P_0(\cos\theta) \int_0^1 dx x^2 j_0(k'R_M x) j_0(kR_M x) +$$

$$3 A_1 P_1(\cos\theta) \int_0^1 dx x^2 j_1(k'R_M x) j_1(kR_M x) +$$

$$\sum_{\ell=2}^{\infty} A_2 (2\ell + 1) P_\ell(\cos\theta) \int_0^1 dx x^2 j_\ell(k'R_M x) j_\ell(kR_M x)\} \quad (1.10.18)$$

Ajoutons et soustrayons les termes :

$$\sum_{\ell=0}^1 A_2 (2\ell + 1) P_\ell(\cos\theta) \int_0^1 dx x^2 j_\ell(k'R_M x) j_\ell(kR_M x) \quad (1.10.19)$$

Il vient :

$$f(\underline{k}, \underline{q}) = -3 \left(\frac{R_M}{R_C}\right)^3 \{(A_0 - A_2) P_0(\cos\theta) \int_0^1 dx x^2 j_0(k'R_M x) j_0(kR_M x) +$$

$$3 (A_1 - A_2) P_1(\cos\theta) \int_0^1 j_1(k'R_M x) j_1(kR_M x) dx x^2 + A_2 \int_0^1 j_0(qR_M x) x^2 dx \} \quad (1.10.20)$$

Cette expression peut être intégrée dans le cas où  $k = k'$  ou  $k \neq k'$ .

Le dernier terme est indépendant de  $k$  et donne :

$$-\frac{8\pi A_2}{\Omega_0 q^3} \{\sin(qR_M) - qR_M \cos(qR_M)\} \quad (1.10.21)$$

il peut être rajouté au terme local. (1.10.14)

Les deux premiers termes donnent respectivement : (ANIMALU, 1965 formule 36 et 37).

pour  $k = k'$

$$H(q, k, k') = -\frac{4\pi R_M^3}{\Omega_0} (A_0 - A_2) \left\{ [j_0(kR_M)]^2 - \frac{\cos(kR_M) j_1(kR_M)}{kR_M} \right\}$$

$$- \frac{12\pi R_M^3}{\Omega_0} (A_1 - A_2) \left( 1 - \frac{q^2}{2k^2} \right) \{ [j_1(kR_M)]^2 - j_0(kR_M) j_2(kR_M) \}$$

pour  $k \neq k'$

$$\begin{aligned}
 H(q, k, k') = & - \frac{8\pi R_M^2 (A_0 - A_2)}{\Omega_0 \{k^2 - k'^2\}} \{kj_1(kR_M) j_0(k'R_M) - k'j_1(k'R_M) j_0(kR_M)\} \\
 & - \frac{24\pi (A_1 - A_2) R_M^2}{\Omega_0 \{k^2 - k'^2\}} \left( \frac{k^2 + k'^2 - q^2}{2kk'} \right) \{kj_2(kR_M) j_1(k'R_M) \\
 & - k'j_2(k'R_M) j_1(kR_M)\} \tag{1.10.22}
 \end{aligned}$$

Une expression légèrement différente est donnée dans ANIMALU (1973)

Evaluons maintenant le terme  $g(q)$  d'écrantage de la partie non locale.

Dans le cas de potentiels de type HEINE - ABARENKOV - ANIMALU - SHAW,

il s'exprime sous la forme :

$$g(q) = \frac{32}{\Omega_0 q^2} \frac{1}{\varepsilon(q)} \int_{-1}^{+1} dx \int_0^{k_F} k^2 dk \frac{F(kq)}{q^2 + 2kqx} \tag{1.10.23}$$

$F(k, q)$  est relié à  $\tilde{f}(k, q)$  défini dans (1.10.11) par :

$$\tilde{f}(k, q) = - \frac{4\pi}{\Omega_0} F(k, q) \tag{1.10.24}$$

La fonction  $\tilde{g}(q)$  est une intégrale triple qui de manière générale doit être calculée numériquement et rend les calculs relativement longs.

### 1.11. Détermination de l'énergie à prendre en compte dans le calcul du facteur de forme ; Notion de "core shift".

Comme cela a été précisé précédemment, le facteur de forme est calculé à partir d'un modèle de potentiel dont les paramètres sont dépendants (linéairement) de l'énergie.

La détermination des paramètres à partir des termes spectroscopiques d'un ion du métal considéré permet de les calculer à une énergie arbitraire au moyen de relations linéaires.

$$A_{\ell}(E) = A_{\ell}(0) + \frac{\partial A_{\ell}}{\partial E} \cdot E \quad (1.11.1)$$

ou  $E$  est l'énergie exprimée dans une échelle absolue. Il s'agit de choisir correctement la valeur de l'énergie  $E$  à prendre en compte pour calculer le facteur de forme du métal solide ou liquide en utilisant les modèles de potentiel.

Considérons d'une part les équations (1.3.1) et (1.3.3) correspondants à l'ion libre et d'autre part (1.4.1) et (1.4.10) dans la matière condensée. Formellement (1.4.10) est analogue à (1.3.3), cependant l'énergie  $E'_k$  qu'il convient de prendre en considération est abaissée de  $\Delta$  (équation 1.4.9) par rapport à l'énergie de l'électron dans le métal (équation 1.4.1). Il est donc nécessaire d'utiliser l'énergie  $E'_k$  dans l'équation (1.11.1) (et non  $E_k$ ).

La détermination de l'énergie  $E_F$  d'un électron au niveau de FERMI n'est pas un problème simple. ANIMALU <sup>et al</sup> (1965) ont proposé d'utiliser une méthode due à SEITZ (1940) et d'écrire :

$$\begin{aligned} E_F &= E_B + \frac{k_F^2}{2m^*} \quad \text{et} \\ E'_F &= E_F - \Delta \end{aligned} \quad (1.11.2)$$

$E'_F$  est l'énergie qu'il faut prendre en compte dans le calcul des  $A_{\ell}$  au niveau de FERMI.

$E_B$  est l'énergie du fond de la bande de conduction dans une échelle absolue d'énergie.

$$\begin{aligned} E_F &= -E_{M,I} - E_{CO} - \frac{3}{5} \frac{k_F^2}{2m^*} + \frac{k_F^2}{2m^*} + \mu_X(r_s) + \mu_C(r_s) \\ &- E_X - E_C + \frac{0,6Z}{Ra} \end{aligned} \quad (1.11.3)$$

$E_{M,I}$  est l'énergie moyenne d'ionisation des  $Z$  électrons de valence,

$E_{CO}$  est l'énergie de cohésion du solide par électron,

$k_F$  le nombre d'onde de FERMI,

$E_X$  l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons libres. ( $E_X = -0,45817 r_s^{-1}$ ) en u.a.

où  $r_s$  est le rayon correspondant au volume moyen de la sphère occupée par un

électron.  $E_C$  est l'énergie de corrélation du gaz d'électrons libres. ANIMALU

(1965) propose de la calculer au moyen de la formule de GELL - MANN et

BRUECKNER (1957).

$$E_c = 0,0311 \ln r_s - 0,048 \text{ (en u. a.)} \quad (1.11.4)$$

COWLEY préfère la formule de NOZIERES et PINES (1958) :

$$E_c = - 0,0575 + 0,0155 \ln r_s \quad (1.11.5)$$

tandis que BALLENTINE et GUPTA (1971) proposent :

$$E_c = - 0,0155 \ln \{1 + 28,4 r_s^{-1} + 22,2 r_s^{-2}\} \text{ (en u. a.)} \quad (1.11.6)$$

Ils comparent leurs résultats à ceux de différents autres auteurs.

$\mu_x$  et  $\mu_c$  sont les contributions de l'échange et de la corrélation d'un gaz électronique uniforme au potentiel chimique (BALLENTINE et GUPTA, 1971). On peut écrire (SEITZ, 1940).

$$\mu_x = - .611 r_s \quad (1.11.7)$$

tandis que  $\mu_c$  est tabulé en fonction de  $r_s$  par ANIMALU <sup>et al</sup> (1965) et par BALLENTINE et GUPTA (1971).

Le terme  $\frac{0,6Z}{Ra}$  est l'énergie potentielle due à l'interaction coulombienne d'une sphère de rayon  $Ra$  uniformément chargée (par les électrons de valence).

$Ra$  correspond au rayon d'une sphère de WIGNER - SEITZ et est définie par :

$$Ra^3 = \frac{\Omega_0}{\frac{4}{3}\pi} \quad (1.11.8)$$

$r_s$  est le "rayon électronique" et est obtenu par :

$$r_s^3 = \frac{Ra^3}{Z} \quad (1.11.9)$$

Le "core shift" quant à lui se décompose en :

$$\Delta = \mu_x(r_s) + \mu_c(r_s) + \ll \frac{3}{4} \frac{Ze^2}{Ra} \left\{ 1 - \frac{1}{3} \left( \frac{r}{Ra} \right)^2 \right\} \gg \quad (1.11.10)$$

d'après ANIMALU <sup>et al</sup> (1965).

Le dernier terme (V reste) est l'énergie potentielle d'un électron test dans le champs de la sphère de rayon  $R_a$  uniformément remplie d'électrons. Ce terme dépend de la position  $r$ . Il convient d'en prendre la valeur moyenne symbolisée par  $\langle \dots \rangle$

ANIMALU (1965) a choisi arbitrairement de pondérer par  $r^3$  en plus de l'effet dû à l'élément de volume  $4\pi r^2 dr$  la prise de la valeur moyenne. Il obtient :

$$\langle \dots \rangle = \frac{Z}{2R_a} \left\{ 3 - \frac{3}{4} \left( \frac{R_M}{R_a} \right)^2 \right\} \text{ (en u. a.)} \quad (1.11.11)$$

BALLENTINE et GUPTA (1971) considèrent que la région proche de  $R_M$  est trop fortement pondérée par le facteur  $r^5$ .

De plus il conviendrait de pondérer différemment les états  $\ell = 0$  et  $\ell \neq 0$ . BALLENTINE et GUPTA (1971) proposent d'utiliser un facteur  $(1 - r/R_M)$  pour  $\ell = 0$  et une constante pour  $\ell \neq 0$ . Il apparait un terme  $\Delta E_F$  supplémentaire qu'il faut ajouter à  $E_F$  calculé par ANIMALU :

$$\Delta_{\ell=0} E_F = - \frac{7}{48} \frac{Z e^2}{R_a} \left( \frac{R_M}{R_a} \right)^2 \quad \ell = 0$$

et  $\Delta_{\ell \neq 0} E_F = - \frac{5}{48} \frac{Z e^2}{R_a} \left( \frac{R_M}{R_a} \right)^2$  pour  $\ell \neq 0$  (1.11.12)

BALLENTINE et GUPTA (1971) introduisent une deuxième correction au schéma proposé par ANIMALU en tenant compte de la saturation partielle des effets d'échange et de corrélation pour les densités électroniques élevées.

Il apparaît alors un terme en plus dans le facteur de forme et une contribution indirecte à travers un décalage supplémentaire de l'énergie. Ces deux effets ont tendance à se compenser.

COWLEY (1976) a déterminé les valeurs des paramètres en  $E'_F$  en utilisant les différentes méthodes décrites ci-dessus.

ESE et REISSLAND (1973) ont choisi la méthode d'ANIMALU pour déterminer  $E'_F$ . Ils l'ont adapté pour tenir compte du fait que dans le modèle de SHAW les paramètres  $R_\ell$  sont différents et qu'il y a lieu de calculer une valeur de  $E'_F$  pour chaque valeur de  $\ell$ .

TAUT et PAASCH (1972) ont proposé une autre méthode pour calculer l'énergie à prendre en considération dans le modèle de potentiel. En effet le procédé d'ANIMALU n'est pas applicable dans le cas des alliages et nécessite la connaissance de valeurs expérimentales.

Dans le cadre de la théorie des perturbations on peut calculer l'énergie (SHAW - SMITH, 1969) au 2ème ordre :

$$E_k = E_B + \frac{1}{2} k^2 + N \langle k | w | k \rangle - \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} \int d^3 q \frac{a(q) w_q(k)}{q^2 + 2k \cdot q} \quad (1.11.13)$$

ou  $a(q)$  est la fonction d'interférence du métal liquide qui sera introduite plus loin,  $w_q(k)$  est le facteur de forme défini par (1.7.21). L'énergie de Fermi  $E_F$  est un cas particulier de (1.11.13) et bien entendu :

$$E'_F = E_F - \Delta \quad (1.11.14)$$

Le terme du 1er ordre est écrit :

$$\langle k_F | W | k_F \rangle = f(k_F, 0) + \sqrt{V_C} \quad (1.11.15)$$

Le "core shift" est exprimé par TAUT et PAASCH sous la forme :

$$\Delta = \frac{3}{2} \frac{Z}{R_M} + \sum_{q \neq 0} F(q) \cdot v_C(q) \cdot S(q) + \sqrt{V_C} \quad (1.11.16)$$

$R_M$  est le rayon du modèle de potentiel déjà défini.  $S(q)$  est le facteur de structure déjà introduit.  $v_C(q)$  est le facteur de forme (1.7.34) moins le terme non local :  $f(k, q)$

$\sqrt{V_C}$  s'élimine dans le calcul de  $E'_F$  et  $F(q)$  s'écrit :

$$F(q) = \frac{3}{(qR_M)^3} \{ \sin(qR_M) - qR_M \cos(qR_M) \} \quad (1.11.17)$$

Il vient :

$$E'_F = E_B + \frac{k_F^2}{2} + f(k_F, 0) + \varepsilon_{II}^F - \sum_{q \neq 0} F(q) v_C(q) S(q) - \frac{3}{2} \frac{Z}{R_M} \quad (1.11.18)$$

$\epsilon_{II}^F$  est le terme du 2ème ordre de l'énergie.

On constate que  $E_F^I$  est exprimé en fonction de termes calculés dans le cadre d'un modèle de potentiel qui dépend lui-même de  $E_F^I$ . Par une méthode itérative (l'équation implicite converge rapidement) on peut déterminer  $E_F^I$  sans utiliser les énergies d'ionisation et de cohésion expérimentales du métal. TAUT et PAASCH notent encore que le 5ème terme de (1.11.18) n'est pas pris en compte par la procédure d'ANIMALU.

Le grand intérêt de cette méthode est qu'on peut l'adapter au cas des alliages dilués et définir :

$$\Delta_A = \sum_{q \neq 0} F_A(q) \{ v_{CA}(q) S_A^{(A)}(q) + v_{CB}(q) S_B^{(A)}(q) \} + \overline{V_C} + \frac{3}{2} \frac{Z_A}{R_{MA}} \quad (1.1.19)$$

$$\begin{aligned} \text{et } E_A^I &= \frac{k_F^2}{2} + c_A f_A(k_F, 0) + c_B f_B(k_F, 0) + \epsilon_{II}^F - \frac{3}{2} \frac{Z_A}{R_{MA}} \\ &\quad - \sum_{q \neq 0} F_A(q) \{ v_{CA}(q) S_A^{(A)}(q) + v_{CB}(q) S_B^{(A)}(q) \} \end{aligned} \quad (1.11.20)$$

en changeant l'indice A en B on obtient les termes équivalents du corps B.

La comparaison des résultats avec ceux obtenus par ANIMALU et HEINE pour les corps purs est largement satisfaisante surtout si l'on tient compte du choix plus ou moins arbitraire dans la pondération de V reste.

HALLERS - MARIËN et V. DER LUGT (1974) ont adapté cette méthode au cas des alliages concentrés en prenant la valeur moyenne sur une cellule unité de rayon  $R_{cell}$  au lieu de la prendre dans une sphère de rayon  $R_M$ .

Ils limitent le calcul de l'énergie  $E_k$  aux termes d'ordre 0 et 1, le terme d'ordre 1 ayant été exprimé par SHAW et SMITH :

$$E_1(k) = -\frac{2}{3} E_F + f(k, 0) - f(k_F, 0) \text{ ce qui donne :}$$

$$E_k = E_B + \frac{k^2}{2} - \frac{1}{3} k_F^2 + f(k, 0) - f(k_F, 0) \quad (1.11.21)$$

En ce qui concerne le "core shift" TAUT et PAASH l'avaient exprimé sous la forme 1.11.16.

Il convient simplement d'y remplacer  $R_M$  par  $R_{cell}$ .

On peut déduire  $\overline{V_C}$  de (1.11.15)

$$\overline{V_C} = \langle k_F | W | k_F \rangle - f(k_F, 0) \quad (1.11.22)$$

si l'on utilise  $E_1(k)$  défini ci-dessus en  $k_F$  on obtient :

$$\overline{V_C} = -\frac{2}{3} E_F - f(k_F, 0) \quad (1.11.23)$$

l'expression de HALLERS et al se réduit à :

$$\Delta = -\frac{1}{3} k_F^2 + f(k_F) + 1,5 \frac{Z}{R_{cell}} \quad (1.11.24)$$

$R_{cell}$  sera assimilé par la suite au rayon de la sphère de WIGNER SEITZ.

Ces formules ont été étendues aux alliages binaires sous la forme :

$$\begin{aligned} \Delta k_1 &= -\frac{1}{3} k_F^2 + (1-c) \{f_1(k) - f_1(k_F)\} + c \{f_2(k) - f_2(k_F)\} + \frac{1,5Z_A}{R_{A1}} - f_1(k) \\ \Delta k_2 &= -\frac{1}{3} k_F^2 + (1-c) \{f_1(k) - f_1(k_F)\} + c \{f_2(k) - f_2(k_F)\} + \frac{1,5Z_B}{R_{A2}} - f_2(k) \end{aligned} \quad (1.11.25)$$

$$E_k = E_B + \frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{3} k_F^2 + (1-c) \{f_1(k) - f_1(k_F)\} + c \{f_2(k) - f_2(k_F)\} \quad (1.11.26)$$

$$E'_{k1} = E_k - \Delta k_1 \quad E'_{k2} = E_k - \Delta k_2 \quad (1.11.27)$$

### 1.12 Modèles de potentiels locaux et modèles non locaux à écrantage locaux

La non localité et la dépendance en énergie complique le calcul des facteurs de formes et des propriétés physiques qu'on en déduit. De plus il n'est pas possible de donner une expression analytique du facteur de forme en raison de l'écrantage non linéaire de la partie non locale du modèle de potentiel, qui doit être calculée numériquement. ASHCROFT (1966) a proposé de simplifier le modèle de potentiel de HEINE - ABARENKOV en prenant un potentiel coulombien pour  $r > R_C$ , et un seul paramètre  $A_0$  égal à zéro pour  $r < R_C$ . Nous avons donc affaire à un modèle de potentiel purement local à un seul paramètre. Le choix de ce dernier

n'est pas réalisé à partir des premiers principes, mais par ajustement sur les propriétés physiques (résistivité ou pouvoir thermoélectrique de métaux liquides, spectres de PHONONS, surface de Fermi).

D'autres modèles de potentiels locaux ont été introduits, la liste en est longue. Citons cependant une famille de potentiels caractérisés par :

$$w(q) = \frac{-4\pi Z}{\Omega_0 q^2} \cdot \frac{N(q)}{\epsilon(q)} \quad (1.12.1)$$

$$\text{avec } N(q) = \left(\frac{RV}{Z} + 1\right) \cos(qR) - \frac{RV}{Z} j_0(qR) \quad (1.12.2)$$

Cette famille, étudiée par SHAW (1972) décrit la transformée de FOURIER d'un potentiel de HEINE - ABARENKOV à deux paramètres de rayon R et de profondeur de puit V. (identique pour tous les moments angulaires)

Lorsque l'on pose :

$$V = 0; \left(\frac{RV}{Z} = 0\right),$$

on obtient le modèle de potentiel en coeur vide d'ASHCROFT. Pour  $\frac{RV}{Z} = -1$  on obtient un potentiel local de SHAW où la condition d'optimisation est vérifiée ; enfin avec  $\frac{R^3V}{Z} = \text{constante}$ , V étant égal à plus l'infini en  $r = 0$  on a :

$$N(q) = 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{RV}{Z}\right) qR^2$$

c'est le «point ion model potentiel» de HARRISON.

Ecrivons explicitement les expressions analytiques de ces trois modèles :

$$\frac{RV}{Z} = 0 \quad w(q) = \frac{-4\pi Z}{\Omega_0 q^2 \epsilon(q)} \cos(qR) \quad (\text{ASHCROFT : E.C.P.})$$

$$\frac{RV}{Z} = -1 \quad w(q) = \frac{-4\pi Z}{\Omega_0 q^2 \epsilon(q)} \frac{\sin(qR)}{qR} \quad (\text{SHAW : O.M.P.}) \quad (1.12.3)$$

$$\frac{R^3V}{Z} = \beta \quad w(q) = \left\{ \frac{4\pi Ze^2}{q^2} + \beta \right\} \frac{1}{\Omega_0 \epsilon(q)} \quad (\text{HARRISON : P.I.P.})$$

Il est à noter que la valeur du rayon R dans le cas du 1er modèle est égale à la moitié du rayon du 2ème modèle si l'on désire que dans les deux cas on ait le même premier noeud dans l'espace des q. Signalons encore que, comme pour les potentiels non locaux, la condition d'optimisation réduit l'amplitude des oscillations du facteur de forme, et que le modèle de HARRISON conduit à une valeur constante pour les grandes valeurs de q. Il y a lieu de diviser  $\beta$  par :

$$(1 + q^2 R_H^2)^2$$

comme l'a proposé HARRISON dans son livre (1966 p. 56).

On peut également simplifier grandement le calcul de facteurs de forme non locaux en utilisant l'écrantage local d'un potentiel non local. On remplace simplement la partie non locale et son écrantage

$$f(k, q) + g(q)$$

$$\text{par } f(k, q) / \epsilon(q)$$

ANIMALU (1965) a montré que le potentiel de HEINE - ABARENKOV écranté localement différait fort peu du facteur de forme complet avec l'écrantage non local. ANIMALU (1973) a par ailleurs étendu son modèle de potentiel à des métaux nobles et de transition. (Transition Métal Model Potentiel : T.M.M.P.). L'avantage de ce type de potentiel vient du choix des paramètres  $A_l$  qui sont déduits des termes spectroscopiques contrairement aux potentiels locaux. De plus le facteur de forme peut être calculé analytiquement. Ci-dessous l'expression de ce potentiel tel qu'il apparait dans la publication d'ANIMALU (1973).

$$w(q) = \frac{B(q) + F(k_F, k_F + q)}{\epsilon(q)} \quad (1.12.4)$$

avec la partie locale :

$$B(q) = -\frac{8\pi C}{\Omega_0 q^3} \{ \sin(qR_M) - qR_M \cos(qR_M) \} \quad (1.12.5)$$

$$- \frac{8\pi Z}{\Omega_0 q^2} \cos(qR_M) + \left( \frac{4\pi |E_C|}{\Omega_0 q^3} - \frac{24\pi Z \alpha_{eff}}{\Omega_0 q^2 (qR_C)^3} \right) \{ \sin(qR_C) - qR_C \cos(qR_C) \}$$

et la partie non locale :

$$F(k_F, k_F + q) \text{ avec } |k_F + q| = |k_F|$$

$$F(k_F, k_F + q) = -\frac{4\pi}{\Omega_0} R_M^3 (A_0 - C) \left\{ j_0(x) - \frac{1}{x} \cos(x) \cdot j_1(x) \right\} - \frac{12\pi}{\Omega_0} R_M^3 (A_1 - C)$$

$$\cdot \left\{ (j_1(x))^2 - j_0(x) j_2(x) \right\} P_1(\cos \theta) - \frac{20\pi}{\Omega_0} R_M^3 (A_2 - C) \left\{ (j_2(x))^2 - j_1(x) j_3(x) \right\} P_2(\cos \theta)$$

(1.12.6)

$$\text{ou } x = k_F R_M \quad \cos \theta = 1 - \frac{q^2}{2k_F^2} \quad P_1(\cos \theta) = \cos \theta \quad P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2} \{3\cos^2 \theta - 1\}$$

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x} \quad j_1(x) = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x} \quad j_2(x) = \left( \frac{3}{x^3} - \frac{1}{x} \right) \sin x - \frac{3}{x^2} \cos x$$

$$j_3(x) = \frac{5}{x} j_2(x) - j_1(x) \quad (1.12.7)$$

Si on pose  $C = A_2$  on obtient le potentiel d'ANIMALU (1965) (Simple Model Potential : S.M.P). ANIMALU (1973) a utilisé  $C = \frac{Z}{R_M}$  pour le zinc, dans le cadre du TMMP. Il est à noter que pour  $q < 2k_F$  la différence entre le modèle simple (S.M.P) et le modèle pour métaux de transition (T.M.M.P) est très faible et n'a pratiquement aucune influence sur les propriétés électroniques des métaux liquides.

Il convient également de remarquer que l'écrantage local ne peut pas s'appliquer à n'importe quel potentiel, en effet pour les "bons" modèles de potentiel les facteurs de forme finaux se ressemblent ; mais la répartition entre les termes (local, non local, écrantage de la partie non locale) peut être très différente. Par exemple, la partie locale écrantée du potentiel de SHAW ne possède pas de noeud et est très différente du facteur de forme complet. Au contraire celle d'ANIMALU - HEINE est proche de sa version écrantée non localement.

On ne peut donc, sans précautions, utiliser l'écrantage local avec n'importe quel potentiel non local.

Modèles de potentiels locaux dépendant de l'énergie

ASCHCROFT (1968) a calculé des propriétés physiques de métaux liquides en introduisant une dépendance en énergie du paramètre  $R_c$  de son modèle de potentiel en coeur vide. La dépendance en énergie intervient explicitement dans le calcul du pouvoir thermoélectrique des métaux liquides, il y a donc moyen d'affiner les calculs à partir de modèles très simples en tenant compte explicitement de la dépendance en énergie.

1.13 Fonctions diélectriques statiques

L'échange et la corrélation sont introduits dans la fonction diélectrique statique au moyen de la fonction  $G(q)$ .

On pourra écrire :

$$\epsilon(q) = 1 + \{1 - G(q)\} k_s^2 \times \frac{f(q)}{q^2} \quad (1.13.1)$$

ou encore :

$$\epsilon(q) = \{1 - G(q)\} \{\epsilon^H(q) - 1\} + 1 \quad (1.13.2)$$

qui est un cas particulier de la formule (1.9.3) ( $\omega = 0$ ) avec :

$$k_s^2 = \frac{4k_F}{\pi a_0} \frac{m^*}{m} \quad (1.13.3)$$

où  $a_0$  est le rayon de BOHR,  $\epsilon^H(q)$  la fonction diélectrique de HARTREE. Prenons  $\frac{m^*}{m} = 1$ . Différentes expressions de la fonction diélectrique et de la fonction  $G(q)$  ont été proposées. L'expression 1.13.1 est tout à fait générale et nous allons inventorier différentes fonctions diélectriques

- écrantage de THOMAS-FERMI :

$$\begin{aligned} G(q) &= 0 \\ f(q) &= 1 \end{aligned} \quad (1.13.4)$$

- de HARTREE :

$$G(q) = 0$$

$$f(q) = \frac{1}{2} + \frac{1 - \left(\frac{q}{2k_F}\right)^2}{4 \left(\frac{q}{2k_F}\right)} \ln \left| \frac{1 + \left(\frac{q}{2k_F}\right)}{1 - \left(\frac{q}{2k_F}\right)} \right| \quad (1.13.5)$$

$f(q)$  est la fonction de LINDHARDT, elle intervient dans toutes les autres fonctions diélectriques.

- de HUBBARD (1957) :

$$G(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + k_F^2} \quad (1.13.6)$$

- de HUBBARD - SHAM (SHAM, 1964) :

$$G(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + k_F^2 + k_S^2} \quad (1.13.7)$$

- de HUBBARD - SHAM - ANIMALU (ANIMALU, 1965) :

$$G(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + k_F^2 + k_S^2/2} \quad (1.13.8)$$

- de SHAW (1970) :

$$G(q) = 1 - \exp\left(-0,535 \frac{q^2}{k_F^2}\right) \quad (1.13.9)$$

- de GELDART-VOSKO (1966) :

$$G(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + \frac{2k_F^2}{1 + 0,026 m^* \cdot r_s}} \quad (1.13.10)$$

$$\text{où } r_s = \left(\frac{\Omega_0}{Z} \frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{a_0} \quad (1.13.11)$$

est relié à la densité des électrons.

- SINGWI - SJÖLANDER - TOSI - LAND (1970) (S.S.T.L.) :

$$G(q) = A \left\{ 1 - \exp \left( \frac{-Bq^2}{k_F^2} \right) \right\} \quad (1.13.12)$$

A et B sont tabulés en fonction de rs.

- VASHISHTA - SINGWI (1972) :

$$G(q) = A \left\{ 1 - \exp \left( \frac{-Bq^2}{k_F^2} \right) \right\} \quad (1.13.13)$$

c'est donc la même expression que S.S.T.L. mais les valeurs tabulées de A et B sont différentes.

- OVERHAUSER (1971) :

$$G(q) = \frac{0,275 q^2}{k_F^2 \left\{ 1 + 2,5 \frac{q^2}{k_F^2} + 0,09375 \frac{q^4}{k_F^4} \right\}^{1/2}} \quad (1.13.14)$$

- KLEINMANN - LANGRETH (1967 et 1969) :

$$G(q) = 0,25 \left\{ \frac{q^2}{q^2 + k_F^2 + k_S^2} + \frac{q^2}{k_S^2 + k_F^2} \right\} \quad (1.13.15)$$

- TOIGO-WOODRUF (1970) :

G(q) est une fonction tabulée.

- SINGWI - TOSI - LAND - SJÖLANDER (1968) S.T.L.S. :

$$\begin{aligned} G(q) = & \frac{9}{32} \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 \left\{ \frac{2}{105} \left[ 24 \left( \frac{k_F}{q} \right)^2 + 44 + \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 \right] \right. \\ & - 2 \frac{k_F}{q} \left\{ \frac{8}{35} \left( \frac{k_F}{q} \right)^2 - \frac{4}{15} + \frac{1}{6} \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 \right\} \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \\ & \left. + \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 \left\{ \frac{1}{210} \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 - \frac{2}{15} \right\} \ln \left| \frac{q^2 - 4k_F^2}{q^2} \right| \right\} \quad (1.13.16) \end{aligned}$$

- TAYLOR (1978) :

$$G(q) \approx \frac{q^2}{4 k_F^2} \{1 + 0,01534\lambda\} \quad (1.13.17)$$

$$\text{avec } \lambda = \frac{1}{\pi a_0 k_F}$$

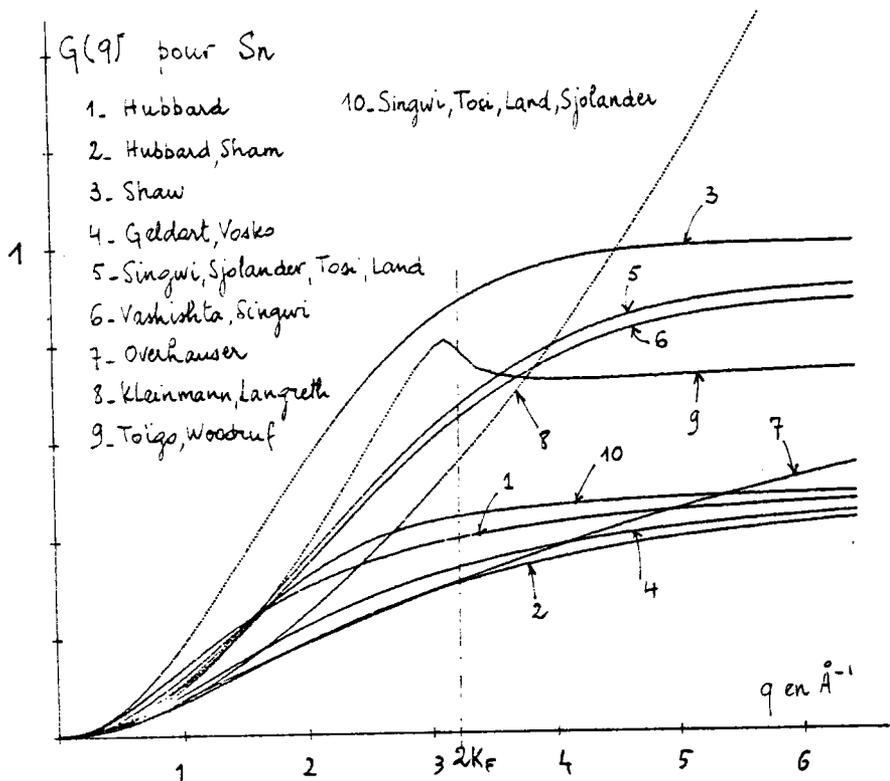
cette approximation est valable pour  $q \ll 2k_F$ .

Nous avons représenté sur la figure ci-dessous les fonction  $g(q)$  dans le cas de l'étain.

De bonnes fonctions diélectriques statiques doivent vérifier deux critères (RAO, 1973) :

- avoir des fonctions de corrélation de paire électroniques positives,
- satisfaire les règles de somme.

La fonction de VASHISHTA - SINGWI satisfait à ces critères dans toute la gamme correspondant à  $r_s$  métallique et est considérée comme l'une des meilleures fonctions diélectriques.



CHAPITRE I

- ABARENKOV I. V. et HEINE V. ; Phil. Mag., 12 (1965) 529
- ANIMALU A. O. E. ; Phil. Mag. 11 (1965) 379.
- ANIMALU A. O. E. et HEINE V. ; Phil. Mag. 12 (1965) 1249.
- ANIMALU A.O.E. ; Phys. Rev. B. 8 (1973) 3542.
- APPAPILLAI M. et WILLIAMS A.R. ; J. Phys. F 3 (1973) 759.
- ASHCROFT N. W. ; Phys. Lett. ; 23 (1966) 48.
- ASHCROFT N. W. ; J. Phys. C ; 1 (1968) 232.
- BALLENTINE L. E. et GUPTA O. P. ; Can. J. Phys. 49 (1971) 1549.
- BROWN C. et JARZYNSKI J. ; Phil. Mag. 30 (1974) 21.
- BUNYAN P. J. ; J. Phys. F 7 (1977) 1207.
- COWLEY E. R. ; Can. J. Phys ; 54 (1976) 2348.
- COWLEY E. R., LEAVER A. et BRAUL H. ; J. Phys. F 7 (1977) 2291.
- DAGENS L. ; J. Phys. F 6 (1976) 1801.
- DAGENS L. ; J. Phys. F 11 (1981) 2327.
- DUNLEAVY H. N. et JONES W. ; J. Phys. F 8 (1978) 1477.
- ESE O. et REISSLAND J. A. ; J. Phys. F 3 (1973) 2066.
- EVANS R. ; J. Phys. C 2 (1970) S. 137.
- FABER T. E. Theory of liquid metals, (1972), Cambridge university press.
- FEITSMA P. D. ; (1977) Thèse. Université de Groningen, Pays-Bas.
- GELDART D. J. W. et VOSKO S. H. ; Can. J. Phys. 44 (1966) 2137.
- GELL - MANN M. et BRUECKNER K. A. ; Phys. Rev. 106 (1957) 364.
- HALLERS J. J. , MARIËN T. et VAN DER LUGT W. ; Physica 78 (1974) 259.
- HAM F. S. ; Solid State Physics 1 (1955) 127. Editeur : SEITZ et TURNBULL.
- HARRISON W. A. ; (1966) Pseudopotentials in the theory of metals. Editeur : BENJAMIN INC. New York.
- HEDIN L. et LUNDQUIST S. ; Solid State Physics 23 (1969) 2. Editeur : SEITZ TURNBULL.

- HEINE V. et ABARENKOV I. V. ; Phil. Mag. 9 (1964) 451.
- HUBBARD J. ; PROC. ROY. SOC. A240 (1957) 539.
- HUBBARD J. ; PROC. ROY. SOC. A243 (1958) 336.
- KLEINMAN L. ; Phys. Rev. 160 (1967) 585.
- LANGRETH D. C. ; Phys. Rev. 181 (1969) 753.
- LINDHARD J. ; Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd. 28 (1954) 8.
- MESSIAH A. ; Mécanique quantique (1964) Editeur : Dunod, Paris.
- NOZIERES P. ; Le problème à N Corps (1963) Editeur Dunod, Paris.
- NOZIERES P. et PINES D. ; Nuovo Cimento 9 (1958) 470.
- OVERHAUSER A. W. ; Phys. Rev. B 3 (1971) 1888.
- PHILLIPS J. C. et KLEINMAN L. ; Phys. Rev. 116 (1959) 287.
- PINES D. ; The Many Body Problem (1961) Editeur Benjamin, New-York.
- RAO P. V. S. ; Phys. Stat. Sol. (b) 55 (1973) 629.
- SEITZ F. ; The Modern Theory of Solids (1940) Editeur : Mc Graw-Hill Book Company Inc. New-York.
- SHAW R. W. et HARRISON W. A. ; Phys. Rev. 163 (1967) 604.
- a) SHAW R. W. ; Phys. Rev. 174 (1968) 769.
- b) SHAW R. W. ; Ph. D. Thesis : Reformulation of the model potential theory of simple metals. Standford University.
- SHAW R. W. ; J. Phys. C 2 (1969) 2350.
- SHAW R. W. et SMITH N. V. ; Phys. Rev. 178 (1969) 985.
- SHAW R. W. ; J. Phys. C., 3 (1970) 1140.
- SHAW R. W. ; Phys. Rev. B. (1972) 4742.
- SINGWI K. S., TOSI M. P., LAND R. H. et SJÖLANDER A. ; Phys. Rev. 176 (1968) 589.
- SINGWI K. S., SJÖLANDER A., TOSI M. P. et LAND R. H. ; Phys. Rev. B., 1 (1970) 1044.
- SO C. B. et WANG S. ; J. Phys. F 7 (1977) 35.
- SO C. B., MOORE R. A. et WANG S. ; J. Phys. F., 8 (1978) 785.

- TAUT M. et PAASCH G. ; Phys. Stat. Sol. (b) ; 51 (1972) 295.
- TAYLOR R. ; J. Phys. F., 8 (1978) 1699.
- TOIGO F. et WOODRUFF T. O. ; Phys. Rev. B. 2 (1970) 3958.
- VASHISHTA P. et SINGWI K. S. ; Phys. Rev. B6 (1972) 875.
- WANG S. et SO C. B. ; J. Phys. F. 7 (1977) 1439.
- WASEDA Y. ; The structure of non - Crystalline Materials (1980). Editeur : Mc Graw Hill int. book company.
- WILLIAMS A. R. et APPAPILLAI M. ; J. Phys. F. 3 (1973) 772.
- WOO C. H., WANG S. et MATSUURA M. ; J. Phys. F. 5 (1975) 1836.
- YONEZAWA F. ; J. Phys. Colloque 41 (1980) C8-447.
- ZIMAN J. M. ; Phil. Mag. 6 (1961) 1013.
- ZIMAN J. M. ; Adv. Phys. 13 (1964) 89.
- ZIMAN J. M. ; Principles of the theory of solids (1972). Editeur : Cambridge Univ. Press.

## CHAPITRE II

### PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT

#### 2.1. Equation de BOLTZMANN

Nous allons dans ce chapitre rappeler très rapidement (les calculs sont classiques, voir p. ex ZIMAN:Principles of the theory of solids, 1972) les expressions pour le calcul des propriétés de transport électronique dans les métaux.

La statistique de l'ensemble des électrons de conduction est régie par une fonction de distribution  $f(k, r, t)$ . A l'équilibre cette fonction ne dépend que de l'énergie  $E$  et est décrite par la fonction de distribution de FERMI - DIRAC :

$$f^0(E) = \frac{1}{\exp\{(E - \xi)/k_B T\} + 1} \quad (2.1.1)$$

où  $\xi$  est le potentiel électrochimique,  $k_B$  la constante de BOLTZMANN,  $T$  la température absolue.

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

$$f = f_0 + g \quad (2.1.2)$$

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

Lorsqu'on perturbe ainsi le système, les collisions le ramènent à l'équilibre et on est amené à définir un temps de relaxation  $\tau$ . La fonction de distribution  $f(k, r, t)$  obéit à l'équation de transport ou équation de BOLTZMANN.

L'équation de BOLTZMANN linéarisée s'écrit :

$$\left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \cdot \tilde{\nabla}_K \left\{ \frac{E(k) - \xi}{T} \cdot (-\tilde{\nabla}_r T) + e \left( \epsilon - \frac{\tilde{\nabla}_r \xi}{e} \right) \right\} = \left(-\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{g}{\tau} \quad (2.1.3)$$

$\epsilon$  est le champ électrique

$\tilde{\tau}$  est le temps de relaxation

$\tilde{\nabla}_r T$  est le gradient de température

La densité de courant est :

$$\vec{J}(\underline{r}, t) = \frac{e}{4\pi^3} \int \underline{v}_k \cdot f(\underline{k}, \underline{r}, t) d^3k \quad (2.1.4)$$

Après un certain nombre de calculs (décrits en détail dans ma thèse de 3ème cycle) on obtient la forme générale :

$$\overleftrightarrow{\sigma} = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar} \int \frac{\tau(k) \underline{v}_k \cdot \underline{v}_k dS_F}{v_k} \quad (2.1.5)$$

où  $\overleftrightarrow{\sigma}$  est le tenseur de conductivité défini par :

$$\vec{J} = \overleftrightarrow{\sigma} \cdot \vec{\epsilon}$$

Pour un liquide isotrope et pour un champ  $\vec{\epsilon}$  dirigé suivant  $O_x$  on a :

$$\sigma = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \int_{S_F} \tau \cdot v \cdot d S_F \quad (2.1.6)$$

l'intégrale étant étendue à la surface de FERMI. Le tenseur  $\overleftrightarrow{\sigma}$  s'est réduit à un scalaire.

Le pouvoir thermoélectrique peut être exprimé après avoir introduit les coefficients de transport généralisés (ZIMAN, Chap. 7) et l'on peut écrire après avoir défini  $\sigma(E)$  comme étant la valeur de (2.1.6) sur une surface d'énergie  $E$  et non plus au niveau de FERMI :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left\{ \frac{\partial \sigma \ln \sigma(E)}{\partial E} \right\}_{E = \xi} \quad (2.1.7)$$

Notons encore que la conductivité thermique  $K$  pour les métaux peut être reliée à la conductivité électrique par la loi de WIEDEMANN - FRANZ :

$$K = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e^2} \sigma \quad (2.1.8)$$

Cette loi ne s'applique que si un temps de relaxation unique peut être défini. Cette relation est intéressante car elle permet de calculer la conductivité thermique (très difficile à mesurer directement) à partir de la conductivité électrique.

2.2. Calcul du temps de relaxation

On exprime le terme de collision :  $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$  en fonction de la densité de probabilité  $P(\underline{k}, \underline{k}')$  par unité de temps qu'un électron dans l'état  $\underline{k}$  soit diffusé dans l'état vide  $\underline{k}'$

On peut écrire :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \int \{P(\underline{k}', \underline{k}) f(\underline{k}') (1 - f(\underline{k})) - P(\underline{k}, \underline{k}') f(\underline{k}) (1 - f(\underline{k}'))\} d\underline{k}' \quad (2.2.1)$$

ou :

$$P(\underline{k}', \underline{k}) = P(\underline{k}, \underline{k}') \quad (2.2.2)$$

Il vient :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \int_{S_F} (g_{\underline{k}'} - g_{\underline{k}}) P(\underline{k}, \underline{k}') dS' \quad (2.2.3)$$

qui donne :

$$\frac{1}{\tau} = \int_{S_F} \left(1 - \frac{\underline{k}' \cdot \underline{x}}{k_x}\right) P(\underline{k}, \underline{k}') dS' \quad (2.2.4)$$

ou encore en désignant par  $\theta$  l'angle entre  $\underline{k}$  et  $\underline{k}'$  :

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi \int_{\theta} P(\theta) \cdot (1 - \cos \theta) \cdot k'^2 \cdot \sin^2 \theta d\theta \quad (2.2.5)$$

La densité de probabilité de transition par unité de temps est calculée dans le cadre de la théorie des perturbations dépendantes du temps (MESSIAH Ch. XVII.4. ou COHEN et al Ch. XIII C). Compte tenu du fait que dans un liquide la surface de FERMI est une sphère, on a finalement :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{2\pi \hbar^3} \int_{\theta=0}^{\pi} |\langle \underline{k} + \underline{q} | W(\underline{r}) | \underline{k} \rangle|^2 (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (2.2.6)$$

ou une expression équivalente :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_F m \Omega}{2\pi\hbar^3} \int_0^1 8 |\langle \underline{k} + \underline{q} | W(\underline{r}) | \underline{k} \rangle|^2 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad (2.2.7)$$

### 2.3. Calcul de la résistivité

Pour des électrons libres la formule (2.1.6) devient :

$$\sigma = \frac{e^2 \cdot \tau(k_F) \cdot v_F}{12\pi^3 \hbar} = \frac{k_F^3 \cdot e^2 \cdot \tau(k_F)}{3 \cdot \pi^2 \cdot m} \quad (2.3.1)$$

avec  $k_F^3 = \frac{3\pi^2 \cdot Z}{\Omega_0}$

L'élément de matrice  $\langle \underline{k} + \underline{q} | W | \underline{k} \rangle$  peut être mis sous la forme du produit d'un facteur de structure  $S(\underline{q})$  par un facteur de forme  $w_{\underline{q}}(\underline{k})$  comme cela a été montré en 1.7.20. Le facteur de structure contient les informations sur la position relative des ions, le facteur de forme sur la diffraction d'un électron par l'atome.

Cette factorisation est essentielle dans ce qu'on appelle le "modèle de diffraction".

On peut écrire :

$$|\langle \underline{k} + \underline{q} | W | \underline{k} \rangle|^2 = |S(\underline{q})|^2 \cdot |w_{\underline{q}}(\underline{k})|^2 = \frac{1}{N} a(\underline{q}) |w_{\underline{q}}(\underline{k})|^2 \quad (2.3.2)$$

on définit ainsi :

$$a(\underline{q}) = N |S(\underline{q})|^2 \quad (2.3.3)$$

qui est appelée fonction d'interférence. Si l'on utilise la formule (2.3.1) avec (2.2.9) et l'expression de l'élément de matrice (1.7.20) il vient :

$$\rho_f = \frac{1}{\sigma} = \frac{3\pi m^2}{\hbar^3 e^2 k_F^2} \frac{\Omega}{N} \int_0^1 a(\underline{q}) \{w_{\underline{q}}(\underline{k})_{k_F}\}^2 \cdot 4 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad (2.3.4)$$

L'expression (2.3.4) est la "formule de ZIMAN" qui permet de calculer la résistivité des métaux liquides (ZIMAN, 1961 ; BRADLEY et al, 1962). Elle est exprimée dans le système international d'unités.

Si l'on tient compte des masses effectives introduites par SHAW (1969), So et al (1977) montrent qu'il convient de multiplier  $\rho_f$  par un rapport de masses effectives :

$$\rho = \left\{ \frac{\langle m^* \rangle}{m m_e} \right\}^2 \rho_f \quad (2.3.5)$$

où  $\langle m^* \rangle$  est la valeur moyenne de la masse effective de densité d'état introduite en (1.8.12),  $m_e$  est la masse effective définie en 1.8.19 :  $m_e = m_e(k_F)$ .

Nous avons reporté sur la figure 2.1 le comportement des fonctions intervenant dans (2.3.4) ainsi que celui de l'intégrand.

Notons qu'un poids important est attribué à la région des  $q$  proche de  $2k_F$  à cause de la pondération en  $(q/2k_F)^3$  et à la région correspondant au 1er pic de la fonction d'interférence.

On introduit souvent une écriture condensée de l'intégrale ci-dessus :

$$\langle f(q) \rangle = \int_0^1 \frac{1}{4} f(q) \cdot \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 \cdot d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad (2.3.6)$$

#### 2.4. Calcul du pouvoir thermoélectrique

Reprenons (2.1.7) et postulons des surfaces d'énergie constantes sphériques,

$$E = \frac{k^2}{2} \quad (2.4.1)$$

Il vient :

$$S = \frac{\pi^2 \cdot k_B^2 \cdot T}{3e \cdot E_F} \frac{k_F}{2} \left\{ - \frac{\partial \ln n_0}{\partial k} \right\}_{k = k_F} \quad (2.4.2)$$

$$\text{Si l'on définit } X = - \frac{k_F}{2} \left\{ \frac{\partial \ln n_0}{\partial k} \right\}_{k = k_F} = - \frac{k_F}{2\rho} \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial k} \right\}_{k = k_F} \quad (2.4.3)$$

On peut réécrire 2.4.2 :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e E_F} X \quad (2.4.4)$$

X est le paramètre thermoélectrique.

D'après 2.3.4 on a :

$$\ln n_0 = c - 6 \ln k_F + \ln \int_0^{2k_F} a(q) w_q(k_F)^2 q^3 dq \quad (2.4.5)$$

où c est une constante. Pour calculer (2.4.3) on remplace  $k_F$  par k dans (2.4.5) on dérive et on prend la valeur en  $k_F$  :

$$\left( \frac{\partial \ln n_0}{\partial k} \right)_{k=k_F} = \frac{-6}{k_F} + \frac{2a(2k_F) \cdot \{w_{2k_F}(k_F)\}^2 \cdot 8k_F^3 + 2 \int_0^{2k_F} a(q) w_q(k_F) \cdot \left( \frac{\partial w_q(k)}{\partial k} \right)_{k=k_F} \cdot q^3 dq}{\int_0^{2k_F} a(q) \{w_q(k_F)\}^2 q^3 dq} \quad (2.4.6)$$

il vient :

$$X = 3 - 2q - \frac{r}{2} \quad (2.4.7)$$

$$\text{ou } q = \frac{\{w_{2k_F}(k_F)\}^2 a(2k_F)}{4 a(q) \{w_q(k_F)\}^2 \cdot \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 \cdot d \left( \frac{q}{2k_F} \right)} \quad (2.4.8)$$

$$r = \frac{2k_F \int_0^1 4 a(q) \{w_q(k_F)\} \left\{ \frac{\partial w_q(k_F)}{\partial k} \right\} \left( \frac{q}{k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right)}{\int_0^1 4 a(q) \{w_q(k_F)\}^2 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 d \left( \frac{q}{2k_F} \right)} \quad (2.4.9)$$

Dans l'expression (2.4.7) de X le terme " 3 " correspond à des électrons libres, le terme 2q provient de la variation de la limite supérieure d'intégration et est une fonction de la valeur du potentiel en  $2k_F$  (ou du modèle de potentiel),

le terme  $r$  est le terme de dépendance en énergie. Dans le cas de potentiels locaux, et indépendants de l'énergie, le terme  $r$  est nul. Notons encore que le terme  $q$  est toujours positif. Le signe du pouvoir thermoélectrique dépend de l'importance relative des termes  $2q + \frac{r}{2}$  par rapport à 3.

ASCHCROFT (1968), partant de (2.1.7) exprime  $X$  : sous la forme :

$$X = \frac{\partial \ln \rho(E)}{\partial \ln E} \quad (2.4.10)$$

Il utilise son potentiel local en considérant que le paramètre  $R_C(E)$  est une fonction de l'énergie. Le paramètre  $X$  est toujours exprimé par (2.4.7) où  $q$  peut être calculé avec (2.4.8).

Le terme  $\frac{r}{2}$  devient :

$$\frac{r}{2} = \frac{\int_0^1 4 a(q) \cdot w(q) \cdot \left( \frac{\partial w(q)}{\partial \ln(E)} \right)_{E=E_F} \cdot \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 \cdot d \left( \frac{q}{2k_F} \right)}{\int_0^1 4 a(q) \cdot \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 \cdot w(q)^2 \cdot d \left( \frac{q}{2k_F} \right)} \quad (2.4.11)$$

$$\text{soit } \frac{r}{2} = \frac{\int_0^1 4 a(q) \cdot w^2(q) \cdot (R_C \cdot q \cdot \text{tg}(R_C \cdot q)) \cdot \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 \cdot d \left( \frac{q}{2k_F} \right)}{\int_0^1 4 a(q) \cdot \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 \cdot w^2(q) \cdot \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 \cdot d \left( \frac{q}{2k_F} \right)}$$

$$\text{avec } \Gamma = \left( - \frac{\partial \ln R_C(E)}{\partial \ln E} \right)_{E=E_F} \quad (2.4.12)$$

Le paramètre  $\Gamma$  caractérise la dépendance en énergie du modèle de potentiel d'ASCHCROFT.

En ce qui concerne la dépendance en température de  $S$ , celle-ci est essentiellement donnée par le facteur se trouvant devant  $X$  dans (2.4.4) et l'on constate que si  $2q + \frac{r}{2}$  est indépendant de  $T$ , la variation du pouvoir thermoélectrique est linéaire.

Notons enfin que WANG et SO (1977) ont donné une expression tenant compte des masses effectives :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e E_F} \left\{ \frac{\partial \{ \ln \rho_f (E) \}}{\partial \ln E} + \frac{\partial \{ \ln \langle m^* \rangle^2 \}}{\partial \ln E} \frac{m_e (k_F)}{m} \right\}_{E=E_F} \quad (2.4.13)$$

### 2.5. La fonction d'interférence a (q)

La fonction d'interférence a (q) caractérise la position des atomes les uns par rapport aux autres. Elle est accessible à l'expérience par des mesures de diffraction de rayons X ou de neutrons.

En effet la diffraction des rayons X et des neutrons dépend (comme pour les électrons) d'un facteur de structure et d'un facteur de diffusion atomique (WASEDA, 1980 ; Ch. 1.2). Le facteur de structure, relié à la fonction d'interférence par la relation (2.3.3) est commun aux trois types d'expériences (diffraction de rayons X, de neutrons ou d'électrons). Le facteur de diffusion atomique caractérise la diffusion du rayonnement incident par un atome. De manière générale il est fonction de sa nature et de son énergie.

Les facteurs de diffusion atomiques pour les rayons X et les neutrons sont connus, on peut donc à partir d'expériences de diffraction de rayons X ou de neutrons déduire la fonction d'interférence expérimentale et l'injecter dans la formule (2.3.4) de la résistivité.

La fonction d'interférence peut également être (dans le cadre d'un modèle de sphères dures) déduit de l'équation de PERCUS - YEWICK (1958). Les expressions ont été établies par ASHCROFT et LEKNER (1966) pour les métaux liquides.

A partir d'un diamètre de sphères dures  $\sigma$  et de la densité expérimentale on définit un taux d'empilement (ou compacité)  $\eta$

$$\eta = \frac{\pi}{6} \frac{\sigma^3}{\Omega_0} \quad (2.5.1)$$

où  $\Omega_0$  est le volume atomique.

La fonction d'interférence est : (ASHCROFT - LEKNER, 1966)

$$a(q) = \frac{1}{1 - Y_1(q)} \quad \text{ou} \quad Y_1(q) = n C(q, \sigma) \quad (2.5.2)$$

où  $n$  est l'inverse du volume atomique  $\Omega_0$ ;  $C(q, \sigma)$  est la fonction de corrélation directe :

$$C(q, \sigma) = -4\pi\sigma^3 \int_0^1 ds s^2 \frac{\sin(sq\sigma)}{(sq\sigma)} \{\alpha + \beta s + \gamma s^2\} \quad (2.5.3)$$

avec :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4} \\ \beta &= \frac{-6\eta (1 + \eta/2)^2}{(1 - \eta)^4} \\ \gamma &= \frac{1}{2} \eta \frac{(1 + 2\eta)}{(1 - \eta)^4} \end{aligned} \quad (2.5.4)$$

ASHCROFT et LEKNER (1966) ont montré qu'un taux d'empilement de l'ordre de 0,45 permettait de reproduire de façon satisfaisante la fonction d'interférence de métaux tels le sodium.

Cependant les métaux polyvalents présentent souvent un épaulement sur la droite du premier pic, qui n'est pas pris en compte dans un modèle de sphères dures. On peut comprendre cet effet si l'on tient compte du fait qu'un atome ayant des orbitales p ne présente pas de symétrie sphérique. Deux distances seraient possibles entre plus proches voisins comme l'a développé par exemple ORTON (1975). SILBERT et YOUNG (1976) ont proposé un potentiel de sphère dure perturbé dans le cadre de la "random phase approximation" (R.P.A.)

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{pour } r < \sigma \\ \epsilon & \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & \lambda\sigma < r \end{cases} \quad (2.5.5)$$

représenté sur la figure 2.2., à comparer au potentiel de sphères dures ( $\epsilon = 0$ ,  $\lambda = 1$ ) représenté sur la figure 2.1.

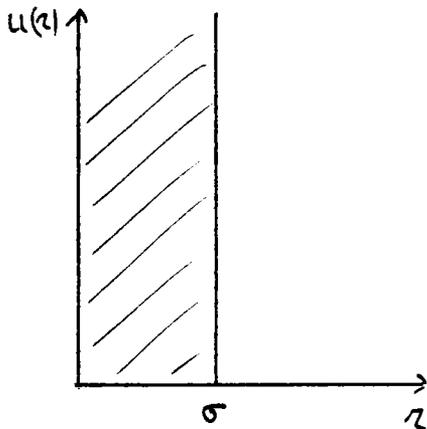


Figure 2.1 : Sphères dures

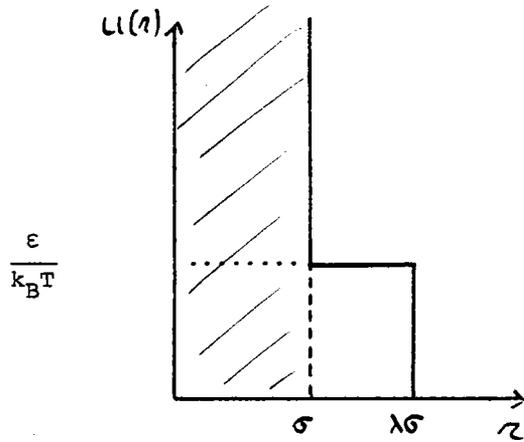


Figure 2.2 : Sphères dures modifiées par SILBERT et YOUNG

BRETONNET (rapport interne) a généralisé cette expression à un modèle en plateau à quatre paramètres qui peut être représenté sur la figure 2.3 avec  $\epsilon > 0$  ou  $< 0$ .

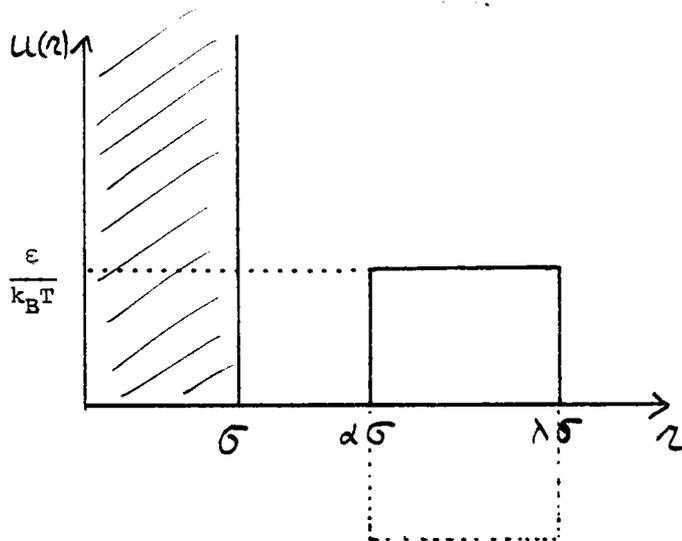


Figure 2.3 : Modèle de BRETONNET

Le modèle de SILBERT est un cas particulier de ce modèle (lorsque  $\alpha = 1$ ) qui se révèle plus souple. Les paramètres sont ajustés par une méthode de minimisation sur la fonction d'interférence expérimentale. BRETONNET a montré que l'on peut calculer la fonction d'interférence à partir de la relation :

$$a(q) = \frac{1}{1 - Y_1(q) - Y_2(q)} \quad (2.5.6)$$

ou :

$$Y_2(q) = -24\eta \cdot \frac{\epsilon}{k_B T} \cdot \frac{1}{x^3} \{ \sin(\lambda x) - \lambda x \cdot \cos(\lambda x) + x \cdot \alpha \cdot \cos(\alpha x) - \sin(\alpha x) \} \quad (2.5.7)$$

A noter que  $\epsilon$  peut être positif ou négatif.

Bien entendu on peut imaginer d'autres modèles qui, pour être réalistes, doivent être justifiés par des arguments physiques.

Dans le cas où l'on modélise le potentiel effectif on obtient bien entendu une expression analytique de  $Y_2(q)$ . On peut également partir d'un potentiel effectif, interionique, calculé soit à partir d'un modèle de potentiel local (du type de celui d'ASCHCROFT) ou d'un modèle non local (du type SHAW optimisé) et obtenir  $Y_2(q)$  de façon numérique, on aura alors :

$$Y_2(q) = n \cdot C_2(q) = n \cdot 4\pi \int_{\sigma}^{\infty} C_2(r) \cdot \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr$$

avec :  $C_2(r) = \frac{V_{eff}}{k_B T}$  (2.5.8)

Cette méthode contient cependant encore un paramètre ( $\delta$ ). L'une des méthodes actuellement les plus sophistiquée est celle de l'« Optimised random phase approximation » (ORPA) due à ANDERSEN et al (1972) et adaptée aux métaux liquides par REGNAUT (1979, 1980, thèse 1982).

Le potentiel effectif réel  $u(r)$  est décomposée en une partie répulsive  $u_o(r)$  et une partie attractive  $u_a(r)$ . (Fig. 2.4)

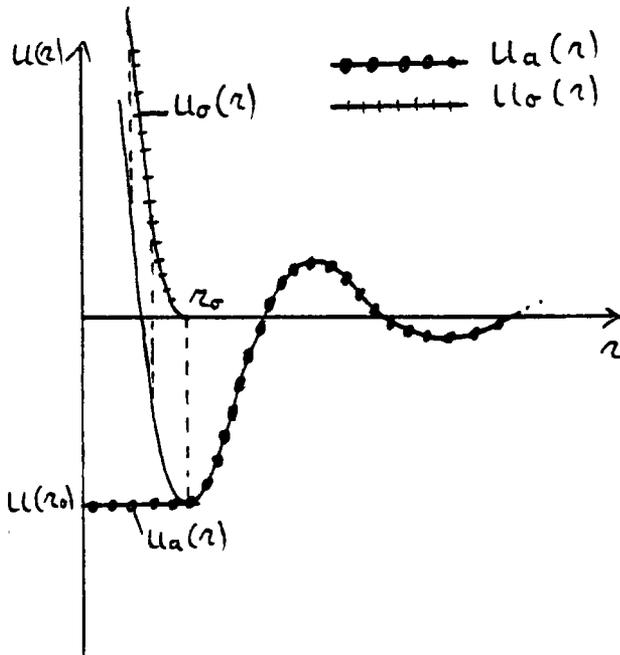


Figure 2.4 : Décomposition du potentiel effectif

En  $r_0$  (minimum du potentiel  $u(r)$ ) on aura une profondeur de puit  $u(r_0)$ . On obtient  $u_0(r)$  en décalant le potentiel effectif de  $u(r_0)$  pour  $r < r_0$ . Le potentiel  $u_a(r)$  se compose d'une valeur constante pour  $r < r_0$  ( $u_a(r) = u(r_0)$ ) et du vrai potentiel  $u(r)$  pour  $r > r_0$ .

On remplace le potentiel  $u_0(r)$  par un potentiel de sphères dures avec  $\sigma$  déterminé par la relation :

$$\sigma = \int_0^{r_0} \{1 - \exp(-\beta u(r))\} dr. \text{ avec } \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.5.9)$$

Le potentiel total approché  $u_t(r)$  composé de  $u_a(r)$  additionné du potentiel de sphères dures en remplacement de  $u_0(r)$  peut se représenter sur la figure n° 2.5.

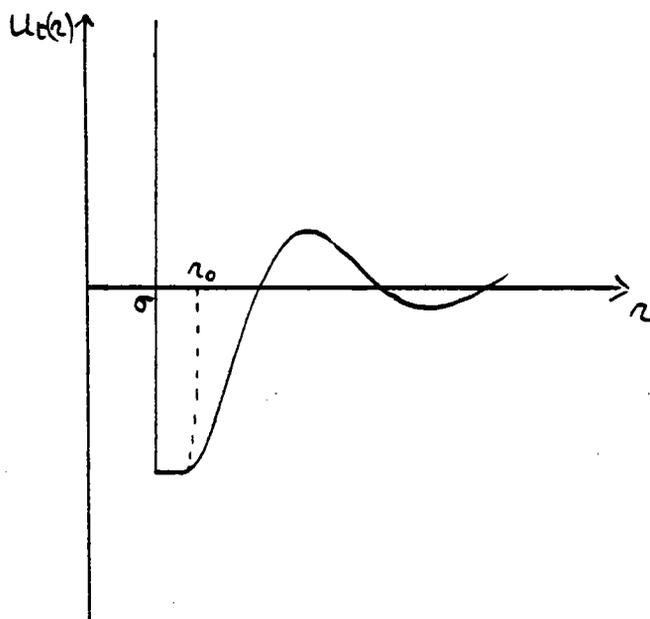


Figure 2.5 : Potentiel total approché  $u_t (r)$

Dans le coeur  $u_t (r)$  est indéterminé mais doit rester fini. Les approximations précédentes (R.P.A) n'impliquent pas que  $g (r)$  soit identiquement nul à l'intérieur du coeur. L'avantage de la méthode O.R.P.A est de remédier à cette inconsistance en utilisant l'indétermination de  $u_t (r)$  à l'intérieur du coeur pour y rendre  $g (r)$  quasi identiquement nul. La méthode est self consistante et le calcul de REGNAUT s'arrête lorsque  $\sigma$  est stationnaire.

La valeur de la fonction d'interférence en  $q = 0$  est difficile à obtenir expérimentalement, (il est nécessaire de réaliser des expériences de diffractions aux petits angles) on pourra, la calculer à partir de données thermodynamiques d'après la relation.

$$a (0) = \frac{N}{\Omega} k_B T \chi_T \quad (2.5.10)$$

ou  $\chi_T$  est la compressibilité isotherme. On peut également calculer  $a (0)$  à partir d'un modèle. Pour des sphères dures on a :

$$a(0) = \frac{(1 - \eta)^4}{(1 + 2\eta)^2} \quad (2.5.11)$$

Cette équation peut être améliorée lorsqu'on utilise l'équation de CARNAHAN - STARLING et  $a(0)$  devient alors :

$$a(0) = \frac{(1 - \eta)^4}{2\eta(4 - \eta) + (1 - \eta)^4} \quad (2.5.12)$$

Notons que pour les métaux simples (sodium par exemple) la valeur de  $a(0)$  obtenue à partir de la compressibilité isotherme est très voisine de celle déduite de (2.5.11). (Le paramètre  $\eta$  est ajusté de manière à ce que la fonction d'interférence de sphères dures représente au mieux la fonction d'interférence expérimentale.)

## 2.6. Le cas des alliages

Le calcul de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique par la formule de ZIMAN a été étendu au cas des alliages par FABER et al (1965). La résistivité s'écrit :

$$\rho = \frac{3\pi m^2 \Omega_0}{h^3 e^2 k_F^2} \int_0^1 \{ c_1 a_{11}(q) \{w_q^1(k_F)\}^2 + c_2 a_{22}(q) \{w_q^2(k_F)\}^2 + 2 \sqrt{c_1 c_2} a_{12}(q) w_q^1(k_F) \cdot w_q^2(k_F) \} 4 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad (2.6.1)$$

où  $w_q^1(k_F)$  est le facteur de forme du corps 1 dans l'alliage,  
 $w_q^2(k_F)$  " " " " " " " " 2 " " ,

$a_{11}$ ,  $a_{12}$ ,  $a_{22}$  sont les fonctions d'interférences partielles d'ASCHCROFT et LANGRETH (1967) (Voir p. ex. WASEDA, ch. 1.2).

Le pouvoir thermoélectrique est toujours donné par l'équation 2.4.4 en fonction du paramètre thermoélectrique. Il convient simplement de prendre l'énergie de FERMI de l'alliage. Le paramètre thermoélectrique est exprimé en fonction des facteurs de forme et des fonctions d'interférences partielles :

Définissons la fonction :

$$D(q, k_F) = c_1 a_{11}(q) \{w_q^1(k_F)\}^2 + c_2 a_{22}(q) \{w_q^2(k_F)\}^2 + 2\sqrt{c_1 c_2} a_{12}(q) w_q^1(k_F) \cdot w_q^2(k_F) \quad (2.6.2)$$

Utilisons l'écriture condensée introduite dans (2.3.6) il vient :

$$S = \frac{\pi^2 k_B T}{3e E_F} \left\{ 3 - 2 \frac{D(2k_F, k_F)}{\langle\langle D(q, k_F) \rangle\rangle} - \frac{1}{2} \frac{\langle\langle k_F \left( \frac{\partial}{\partial k} D(q, k) \right)_{k=k_F} \rangle\rangle}{\langle\langle D(q, k_F) \rangle\rangle} \right\} \quad (2.6.3)$$

Notons que nous avons donné ici les expressions de  $\rho$  et  $S$  en utilisant les fonctions d'interférences partielles d'ASCHCROFT et LANGRETH (1967). FABER et ZIMAN (1965) d'une part et BHATIA - THORNTON (1970) d'autre part ont défini des ensembles de fonctions d'interférences différentes. WASEDA (1980) dans son livre a discuté la définition des trois types de fonctions d'interférences et les relations entre elles. (p. 9 à 17).

Les expressions analytiques des fonctions d'interférence partielles de ASCHCROFT et LANGRETH sont données dans l'annexe de la publication en question. A noter quelques fautes d'impression. :

- l'expression A5 est à multiplier par 0,5,
- le premier membre de l'équation B 1 est positif,
- le premier membre de l'équation donnant  $C_{12}(r)$  est positif,
- l'expression  $(4 y_1^2 - 4 y_1)$  dans la 4ème ligne de  $C_{12}(y)$  est à remplacer par  $(4 y_1^2 - 24 y_1)$ .

A partir des expressions d'ASCHCROFT et LANGRETH on peut facilement calculer les différentes fonctions d'interférences partielles.

Il convient de remarquer que les facteurs de forme  $w_q^1(k_F)$  et  $w_q^2(k_F)$  dans l'alliage diffèrent des facteurs de forme des métaux purs. En effet :

- Il faut tenir compte du volume atomique moyen de l'alliage. Il y aura renormalisation du facteur de forme et modification du préfacteur dans la résistivité.
- L'écrantage est différent du fait de la modification du volume atomique et de la valence moyenne.

- Les modèles de potentiels sont dépendants de l'énergie. Les paramètres  $A_l(E)$  devant être calculés en tenant compte de l'énergie dans l'alliage.
- Il y a modification de la lacune de charge et des masses effectives.
- Le nombre d'onde  $k_F$  est modifié car le volume atomique et le nombre d'électrons de conduction par atome sont ceux de l'alliage. Le nombre d'onde intervient dans la borne d'intégration et dans le préfacteur de l'intégrale.

## 2.7. La dépendance en température de la résistivité

Dans le cadre de la théorie de ZIMAN, il est relativement simple d'exprimer le coefficient de température à volume constant (voir par exemple le livre de FABER § 5.5). Cependant les valeurs expérimentales sont obtenues à pression constante. Nous avons été amenés pour effectuer les comparaisons avec la théorie, à calculer la résistivité à différentes températures.

Pour cela il est d'abord nécessaire de tenir compte de la masse volumique. Celle-ci intervient de manière importante en particulier dans la normalisation du potentiel, le préfacteur, et la borne d'intégration par l'intermédiaire de  $k_F$ . Dans le cas des métaux purs nous nous sommes référés au travail de compilation et de choix effectué par CRAWLEY.(1974)

En ce qui concerne les alliages, peu de données sont disponibles. A défaut nous avons alors supposé que le volume atomique de l'alliage était une interpolation linéaire des volumes atomiques des corps purs à la température considérée. (On n'interpole pas les densités mais les volumes atomiques).

Le facteur de forme varie également en fonction de la température, du fait que les paramètres du potentiel sont dépendants de l'énergie. Ce phénomène a une incidence relativement faible.

L'effet prépondérant provient de la variation de la fonction d'interférence avec la température. Un grand succès de la théorie de ZIMAN a été d'expliquer qualitativement la décroissance de la résistivité du zinc lorsque la température augmente. En effet, compte tenu de la position de la borne d'intégration  $2 k_F$ , qui est fonction du nombre d'électrons de valence, la contribution à la résistivité de la région où se situe le 1er pic de la fonction d'interférence est forte car pondérée par  $q^3$ . Or il est bien connu que la hauteur des pics diminue lorsque la température augmente, et explique de ce fait un coefficient de température négatif de la résistivité.

Cet effet a aussi permis d'expliquer la décroissance de la résistivité d'alliages dont la borne  $2k_F$ , qui évolue en fonction de la concentration, passe au voisinage des pics des fonctions d'interférences partielles. Une étude comparative a été réalisée dans un article de synthèse par BUSCH et GÜNTHERODT (1974).

Beaucoup de fonctions d'interférences des corps purs ont été mesurées avec des précisions insuffisantes pour vérifier les dépendances en température des propriétés électroniques. A titre d'exemple à la 3ème conférence internationale sur les métaux liquides à BRISTOL (1977), KNOLL a obtenu un coefficient de température de  $-1,35 \cdot 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$  tandis que WAGNER trouvait  $0,0 \cdot 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ .

Nous avons été amenés à calculer la dépendance en température en nous basant sur des données thermodynamiques pour prévoir, dans le cadre d'un modèle de sphères dures, l'évolution du taux d'empilement  $\eta$  et du diamètre de sphères dures  $\sigma$ . Réécrivons l'équation 2.5.1 :

$$\eta(T) = \frac{\pi \{ \sigma(T) \}^3}{6 \Omega_0(T)} \quad (2.7.1)$$

L'hypothèse la plus simple consiste à supposer que le diamètre de sphères dures est indépendant de la température. Dans ce cas le taux de compacité varie en fonction de la seule variation de la densité expérimentale ; en effet on a :

$$\Omega_0 = \frac{\text{Mat}}{\mathcal{N} \cdot d} \quad (2.7.2)$$

où Mat est la masse atomique,  $\mathcal{N}$  le nombre d'Avogadro et  $d$  la masse volumique.

L'examen de l'évolution des fonctions d'interférences expérimentales montre qu'en fait le diamètre de sphères dures diminue avec la température. Bien que, comme nous l'avons dit précédemment les expériences de diffractions soient relativement imprécises, on peut cependant en déduire une variation de  $\eta$ , donc de  $\sigma$ , avec la température. WASEDA (1980) a exprimé l'évolution de  $\eta$  au moyen d'une fonction exponentielle :

$$\eta(T) = A \cdot \exp(-BT_K) \quad (2.7.3)$$

les coefficients A et B sont tabulés dans son livre.

Différentes grandeurs thermodynamiques peuvent également s'exprimer dans le cadre de la théorie des sphères dures. Il est donc possible, inversement, à partir de ces données expérimentales d'obtenir l'évolution du paramètre de cette théorie à savoir le taux d'empilement  $\eta$  et d'en déduire la variation du diamètre de sphères dures avec la température. Ainsi on peut faire varier  $\sigma$  suivant une loi en :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left\{ 1 - A \left( \frac{T}{T_f} \right)^{0,5} \right\} \quad (2.7.4)$$

où A et  $\sigma_0$  sont déterminés à partir de la mesure du coefficient d'autodiffusion, comme l'a proposé PROTOPAPAS (1973) dans le cas général. BRUSON (1980) a calculé ces coefficients à partir de ses mesures pour l'étain.

On peut également déduire le diamètre de sphères dures  $\sigma$  de l'entropie expérimentale à l'instar de SILBERT et al (1975). On détermine d'abord l'entropie à la température T par la relation :

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^{T_f} \frac{C_p^{sol}}{T} dT + \frac{L_f}{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{C_p^{liq}}{T} dT \quad (2.7.5)$$

Les chaleurs spécifiques du solide ( $C_p^{sol}$ ) et du liquide ( $C_p^{liq}$ ) ainsi que la chaleur latente de fusion ( $L_f$ ) vont permettre de calculer l'entropie à la température considérée.

Elle est décomposée en un terme de gaz parfait, un terme de structure (fonction de  $\eta$ ) et un terme électronique (dû à l'excitation thermique des électrons) (voir p. ex OHKOSHI ; Grenoble, 1980).

$$S = S_{gaz} + S_{\eta} + S_{elec}. \quad (2.7.6)$$

le premier terme peut s'écrire :

$$S_{gaz} = nk_B \{ 2,5 + \ln \lambda^3 \Omega \}$$

$$\text{avec } \lambda = \left( \frac{Mat \cdot k_B \cdot T}{n \cdot 2\pi \cdot \hbar^2} \right)^{1/2} \quad (2.7.7)$$

Le terme de structure s'écrit : (SILBERT et al, 1975)

$$\frac{S_{comp}}{n k_B} = \ln(1 - \eta) + \frac{3}{2} \left( 1 - \frac{1}{(1 - \eta)^2} \right)$$

$$\text{ou } \frac{S_{press}}{n k_B} = -2 \ln(1 - \eta) + 6 \left( 1 - \frac{1}{1 - \eta} \right) \quad (2.7.8)$$

$$\text{ou } \frac{S_{cs}}{n k_B} = 3 - \frac{2}{(1 - \eta)} - \frac{1}{(1 - \eta)^2}$$

suivant que l'on prenne l'équation de pression, de compressibilité ou de CARNAHAN - STARLING.

Le terme électronique est faible et peut être calculé par la relation donnée par SILBERT et al (1975) :

$$S_{elec} = nZ T \{ \gamma_{eg} + \gamma_2 \} \approx nZ T \gamma_{eg} \approx nZ T \left( \frac{\pi k_B}{k_F} \right)^2 \quad (2.7.9)$$

où  $\gamma_2$  caractérise la dépendance en température du terme de structure de bande dans l'énergie libre et est petit (SILBERT <sup>et al</sup>, 1975) devant  $\gamma_{eg}$ , terme décrivant la chaleur spécifique du gaz d'électrons, approximé par une expression de SOMMERFELD :

$$\gamma_{eg} = \left( \frac{\pi k_B}{k_F} \right)^2 \quad (\text{voir par ex. UMAR et al, 1974})$$

Une autre donnée thermodynamique reliée à  $\eta$  est la compressibilité isotherme qui est calculée à partir de la masse volumique  $d$ , de la vitesse du son  $u$ , de la chaleur spécifique à pression constante  $C_p$ , du coefficient de dilatation volumique  $\alpha$  et du volume molaire  $V$ . On a :

$$\chi_T = \chi_A + \frac{TV\alpha^2}{C_p} \quad \text{avec la compressibilité adiabatique :} \quad (2.7.10)$$

$$\chi_A = \frac{1}{du^2}$$

Si l'on revient aux équations 2.5.10 et 2.5.11 on voit que l'on peut établir une relation entre  $\eta$  et  $\chi_T$  soit :

$$n k_B T \chi_T = \frac{(1 - \eta)^4}{(1 + 2\eta)^2} \quad (2.7.11)$$

Cette relation est assez bien vérifiée pour le sodium. Si l'on utilise l'équation de CARNAHAN STARLING on a :

$$n k_B T \chi_T = \frac{(1 - \eta)^4}{2\eta (4 - \eta) + (1 - \eta)^4} \quad (2.7.12)$$

le résultat est voisin et décalé faiblement. On obtient respectivement  $\eta = .622$  avec l'équation 2.7.11 et  $\eta = .636$  avec 2.7.12. (Décalage de 0,014 pour le zinc à 450°C).

De toute évidence ces valeurs sont beaucoup trop élevées et il y a lieu, pour les métaux polyvalents, de tenir compte de l'énergie cinétique du gaz électronique et de l'interaction électron - ion.

Nous avons adapté le traitement d'ASCARELLI (1968) ce qui permet d'écrire :

$$\chi_T^{cs} = \left\{ \frac{k_B T}{\Omega_0 D(\eta)} + \frac{2 Z E_F}{3 \Omega_0} - \frac{4 Z B(\eta)}{9 \Omega_0^{4/3}} \right\}^{-1}$$

$$\text{avec } C(\eta) = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (2.7.13)$$

$$\text{et } B(\eta) = \frac{3}{2} \Omega_0^{1/3} \cdot k_B \cdot T \cdot C(\eta) + \frac{6}{5} \Omega_0^{1/3} E_F$$

ainsi à partir de la compressibilité expérimentale à différentes températures on déduit la compacité à ces températures.

Bien entendu des équations analogues à 2.7.13 peuvent être développées si l'on part de l'équation de pression ou de compressibilité.

On peut également calculer le diamètre de sphères dures par minimalisation de l'énergie libre qui est fonction du taux d'empilement  $\eta$ .

La liaison entre les résultats de sphères dures et les techniques de pseudopotentiels est donné par l'inégalité de GIBBS - BOGOLIUBOV (ISHIHARA, 1968)..... Elle affirme que si l'hamiltonien d'un système peut être considéré comme celui d'un système de référence additionné d'une perturbation, l'énergie libre de HELMOLTZ  $F$  du système réel est inférieure ou égale à l'énergie libre du système de référence, augmentée de la valeur présumée de la perturbation moyennée sur le système de référence.

Le système de référence est ici le fluide de sphères dures d'énergie libre  $F_{H.S.}$  ; la valeur estimée de la perturbation est l'énergie libre  $F_{P.S.}$  provenant du modèle ou du pseudopotentiel.

L'énergie libre du système réel a pour limite supérieure :

$$F = F_{H.S.} + F_{P.S.} \quad (2.7.14)$$

Cette équation est un maximum en fonction du diamètre de sphères dures, dans un sens variationnel il s'en suit que le meilleur diamètre de sphères dures  $\sigma$  est obtenu en faisant :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \sigma}\right)_{\Omega_0, T} = 0 \quad (2.7.15)$$

Dans l'évaluation de l'énergie libre (STROUD et ASHCROFT, 1971) l'interaction électron-ion a été traitée dans le cadre de la théorie des perturbations au 2ème ordre avec le modèle de potentiel local d'ASHCROFT. On pourra choisir différentes fonctions diélectriques dans le calcul.

De plus lorsqu'on détermine le terme d'entropie on pourra utiliser soit l'équation de compressibilité soit l'équation de pression, soit celle de CARNAHAN - STARLING.

Précisons ce calcul. L'énergie libre (par ion) d'un métal liquide peut s'écrire (UMAR - YOUNG, 1974) :

$$F = E_{vol} + E_M + E_{BS} + F_{HC} \quad (2.7.16)$$

$E_{vol}$  est la contribution par ion de l'énergie interne du métal exprimée en fonction du pseudo potentiel (ou modèle de potentiel) calculé en perturbation jusqu'au 2ème ordre. Il est indépendant de  $\sigma$  et de  $T$ . Il n'intervient donc pas dans la minimalisation par rapport à  $\eta$ . On peut exprimer l'énergie de MADELUNG  $E_M$  ou énergie d'interaction ion-ion :

$$E_M = \frac{2}{\pi} Z^2 \int_0^{\infty} \{a(q) - 1\} dq \quad (2.7.17)$$

L'énergie de structure de bande  $E_{B.S.}$  ou énergie électron-ion s'écrit :

$$E_{B.S.} = \frac{2}{\pi} Z^2 \int_0^{\infty} \left(\frac{w(q)}{V_q^c}\right)^2 \left(\frac{1}{\epsilon(q)} - 1\right) a(q) dq \quad (2.7.18)$$

$$\text{avec } V_q^c = \frac{-8\pi Z}{q^2} \quad (2.7.19)$$

$w(q)$  est le facteur de forme,  $\epsilon(q)$  la fonction diélectrique et  $a(q)$  la fonction d'interférence (fonction de  $\eta$ ).

$F_{HC}$  est l'énergie libre par particule d'un fluide de sphères dures ayant le même volume atomique que les ions du métal. On peut écrire (avec l'équation de compressibilité) :

$$F_{HC}(\eta) = F_{HC}(0) - k_B T \left\{ \ln(1 - \eta) - \frac{3\eta(2 - \eta)}{2(1 - \eta)^2} \right\} \quad (2.7.20)$$

$F$  est calculé en fonction de  $\eta$  et minimisé.

Dans le cas des alliages, la dépendance des diamètres de sphères dures est mal connue. On peut également appliquer une méthode variationnelle et minimiser l'énergie libre de l'alliage en minimisant les diamètres de sphères dures des deux métaux. Le choix du potentiel est important et conduit à des résultats mettant en évidence une dépendance de  $\sigma$  avec la concentration.

En ce qui concerne ce travail, nous n'avons pas tenu compte de ce type de phénomènes et nous avons considéré que, pour une température donnée le diamètre de sphères dures des métaux dans l'alliage est celui des corps purs.

CHAPITRE II

- ANDERSEN H. C., CHANDLER D. et WEEKS J. D. ; J. Chem. Phys. 56 (1972) 3812.
- ASCARELLI P. ; Phys. Rev. 173 (1968) 271.
- ASHCROFT N. W. et LEKNER J. ; Phys. Rev. 145 (1966) 83.
- ASHCROFT N. W. et LANGRETH D. C. ; Phys. Rev. 156 (1967) 685.
- ASHCROFT N. W. ; J. Phys. C ; 1 (1968) 232.
- BHATIA A. B. et THORNTON D. E. ; Phys. Rev B 2 (1970) 3004.
- BRADLEY C. C., FABER T. E., WILSON E. G. et ZIMAN J. M. ; Phil. Mag. 7 (1962) 865.
- BRUSON A. et GERL M. ; J. Phys. Colloque 41 (1980) C8 349.
- BUSCH G. et GÜNTHERODT H. J. ; Solid State Phys. 29 (1974) 235.
- COHEN - TANNOUJJI C., DIU B. et LALOË F. ; (1977) : Mécanique quantique. Editeur Hermann.
- CARNAHAN N. F. et STARLING K. E. ; J. Chem. Phys. 51 (1969) 635.
- CRAWLEY A. F. ; Int. Met. Rev. 19 (1974) 32.
- FABER T. E. et ZIMAN J. M. ; Phil. Mag. 11 (1965) 153.
- ISHIHARA A. ; J. Phys. A. 1 (1968) 539.
- KNOLL W. ; Third Int. Conf. on liq. metals. Edité par: The Institute of Physics, Bristol and London. p. 117.
- MESSIAH A. ; Mécanique quantique (1964). Editeur : Dunod, Paris.
- OHKOSHI I., YOKOYAMA I., WASEDA Y. et YOUNG W. H. ; J. Phys. Colloque 41 (1980) C8 599.
- ORTON B. R. ; Z. Naturforsch. 30A (1975) 1500.
- PERCUS J. K. et YEVICK G. W. ; Phys. Rev. 110 (1958) 1.
- PROTOPAPAS P. et PARLEE N. A. D. ; Chem. Phys. 11 (1973) 201.
- REGNAULT C., BADIALI J. P. et DUPONT M. ; Phys. Lett 74A (1979) 245.
- REGNAULT C., BADIALI J. P. et DUPONT M. ; J. Phys. Colloque 41 (1980) C8 603.
- REGNAULT C. ; Thèse 1982, Université de Paris VI.
- SHAW R. W. ; J. Phys. C2 (1969) 2350.

SO C. B. et WANG S. ; J. Phys. F 7 (1977) 35.

SILBERT M., UMAR I. H., WATABE M. et YOUNG W. H. ; J. Phys. F 5 (1975) 1262.

SILBERT M. et YOUNG W. H. ; Phys. Lett. 58A (1976) 469.

STROUD D. et ASHCROFT N. W. ; Phys. Rev. B 5 (1971) 371.

UMAR I. H. et YOUNG W. H. ; J. Phys. F 4 (1974) 525.

WANG S. et SO C. B. ; J. Phys. F 7 (1977) 1439.

WASEDA Y. ; The structure of non crystalline Materials (1980). Editeur Mc Graw Hill Int. Book Company.

ZIMAN J. M. ; Phil. Mag. 6 (1961) 1013.

ZIMAN J. M. ; Principle of the theory of solids (1972). Editeur : Cambridge Univ. Press.

# CHAPITRE III

## PROPRIETES ELECTRONIQUES DES ALLIAGES DE MÉTAUX DE TRANSITION EXTENSION DE LA THEORIE DE ZIMAN

### 3.1. Introduction

Dans un certain nombre de cas la théorie des modèles de potentiel développée précédemment s'est révélée insuffisante, en particulier pour :

- des métaux tels le Calcium, le Strontium et le Barium (RATTI, EVANS, 1973) pour lesquels on ne prenait pas en compte les niveaux d vides immédiatement au dessus de l'énergie de FERMI,
- des diffuseurs forts tels les métaux de transition et les terres rares et dans une moindre mesure pour :
  - des métaux nobles (Cuivre, Argent, Or) et même des divalents tels le Cadmium, le Zinc et le Mercure où il faut tenir compte de l'influence de niveaux d occupés, dont l'énergie est assez proche du niveau de FERMI.

HARRISON (1969) a généralisé la méthode des pseudopotentiels pour l'appliquer aux métaux de transition en abandonnant l'hypothèse des petits coeurs pour les états d.

MORIARTY (1970) dans le cadre de la méthode proposée par HARRISON a calculé le facteur de forme du cuivre, de l'argent et de l'or. Dans un travail postérieur (1974) il a reformulé et généralisé sa méthode et a obtenu la résistivité de quelques métaux liquides.

Par ailleurs ANIMALU (1973) a étendu le modèle de potentiel de HEINE - ABARENKOV aux métaux de transition grâce à l'introduction de nouveaux défauts quantiques qui ont permis de déterminer les paramètres du potentiel.

Enfin DAGENS (1976) construit un "modèle de potentiel résonant" en rajoutant un terme de résonance à un modèle de potentiel de type HEINE - ABARENKOV.

Comme cela a été dit dans le paragraphe 1.1. une autre approche, basée sur la théorie des collisions a été proposée par ZIMAN (1964). Elle permet d'éviter l'approximation de BORN et d'effectuer des calculs dans le cas de potentiels forts à portée limitée. Elle a été originellement développée par EVANS et al (1971) et elle consiste à remplacer le carré du facteur de forme déduit du pseudopotentiel, dans la formule de ZIMAN par le carré de l'élément de la matrice t calculé à par-

tir des déphasages. Ceux-ci sont obtenus à partir de potentiels en "muffin-tin" sans recouvrement et constants dans la région interstitielle. On admet :

- 1) que ces potentiels sont réalistes, dans la mesure où des calculs de structure de bande dans les métaux à l'état cristallin ont montré que les interactions entre électrons et ions sont bien décrites par ce type de potentiel. (EVANS et al, 1973),
- 2) qu'on peut écrire le potentiel comme une somme de potentiels identiques centrés sur chaque atome (BALLENTINE, 1975, § 8a). (On sait que cela est vérifié dans les cas limites des liaisons fortes et faibles).

### 3.2. Extension de la formule de ZIMAN

Dans le cadre de l'approximation de BORN, la densité de probabilité de transition par unité de temps et d'intervalle de la variable  $k'$  est telle que :

$$P(\theta) \propto \langle k' | U | k \rangle N(E_F) \quad (3.2.1)$$

où  $N(E_F)$  est la densité d'états électroniques pour l'énergie de FERMI  $E_F$  et  $U$  est le potentiel diffractant constitué d'une somme de potentiels dus aux ions centrés en  $R_i$ .

$$U(\underline{r}) = \sum u_{ps}(\underline{r} - R_i) \quad (3.2.2)$$

En toute rigueur, ZIMAN (1967) a montré qu'il convient d'écrire :

$$P(\theta) \propto \langle k' | T | k \rangle N(E_F) \quad (3.2.3)$$

la matrice  $T$  est définie de manière à donner la probabilité exacte de diffusion de  $|k\rangle$  en  $|k'\rangle$  et peut être représentée par le développement de BORN (MESSIAH Ch. XIX § 24).

$$T = U + U G_0 U + U G_0 U G_0 U + \dots \quad (3.2.4)$$

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

$$G_0 = \{E - H_0 + i \epsilon\}^{-1} \quad (3.2.5)$$

où  $H_0$  est l'opérateur énergie cinétique,  $E$  l'énergie,  $\epsilon$  une quantité réelle positive tendant vers zéro. Si l'on remplace  $U$  par son expression (3.2.2) on a (ZIMAN, 1967) :

$$T = \sum_i u_i + \sum_{ij} u_i G_0 u_j + \sum_{ijk} u_i G_0 u_j G_0 u_k + \dots \quad (3.2.6)$$

dont la somme limitée au 1er terme constitue l'approximation de BORN.

Si l'on introduit les matrices de transition individuelles  $t_i$ , MESSIAH (ch. XIX § 24) a montré que dans le cas de 2 centres diffuseurs,  $T$  peut être développé suivant :

$$T = (t_1 + t_2) + (t_1 G_0 t_2 + t_2 G_0 t_1) + (t_1 G_0 t_2 G_0 t_1 + t_2 G_0 t_1 G_0 t_2) + \dots \quad (3.2.7)$$

les termes du 1er ordre représentent la diffusion simple de la particule par l'atome 1 ou 2, ceux du second ordre la diffusion double, ainsi  $t_1 G_0 t_2$  représente la diffusion de la particule incidente par l'atome 2 puis par l'atome 1 etc...

BEEBY et EDWARDS (1963) ont généralisé à :

$$T = \sum_i t_i + \sum_{i \neq j} t_i G_0 t_j + \sum_{\substack{i \neq j \\ j \neq k}} t_i G_0 t_j G_0 t_k + \dots \quad (3.2.8)$$

ce qui permet de tenir compte des diffusions multiples.

DREIRACH <sup>et al</sup> (1972) s'est arrêté au 1er terme de ce développement.  $t_i$  est la matrice de transition d'un seul centre diffuseur placé sur le site  $i$  et des diffusions répétées du même centre ne sont pas autorisées. Les diffusions multiples sont également négligées.

Dans le cadre de la diffusion d'une particule par un potentiel central, on peut exprimer l'amplitude de diffusion en fonction des déphasages des formes asymptotiques des ondes partielles diffusées par rapport aux ondes incidentes (MESSIAH Ch X et XIX).

On obtient (compte tenu d'une normalisation par le volume atomique  $\Omega_0$ ) :

$$t(\underline{k}, \underline{k}') = \frac{-2\pi\hbar^3}{m(2mE)^{1/2}} \frac{1}{\Omega_0} \sum_{\ell} (2\ell + 1) \sin \eta_{\ell}(E) \exp(i\eta_{\ell}(E)) P_{\ell}(\cos\theta) \quad (3.2.9)$$

Les déphasages  $\eta_{\ell}$  sont calculés à l'énergie  $E$ .

La formule de ZIMAN étendue aux matrices  $t$  devient :

$$\rho = \frac{3\pi \Omega_0}{e^2 \hbar v_F^2} \int_0^1 d \left( \frac{q}{2k_F} \right)^4 \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 a(q) \left| t \left( \frac{q}{2k_F} \right) \right|^2 \quad (3.2.10)$$

avec les relations classiques :

$$\begin{aligned} \underline{q} &= \underline{k} - \underline{k}' \\ m v_F &= \hbar k_F \\ k_F^3 &= 3\pi^2 Z/\Omega_0 \end{aligned} \quad (3.2.11)$$

par contre l'énergie est calculée par rapport à l'énergie de fond de bande mesurée à partir du potentiel interstitiel (" muffintin zero " ).

$$E_F = E_B + \frac{\hbar k_F^2}{2m^*} \quad (3.2.12)$$

$m^*$  est une masse effective constante. Nous verrons un peu plus loin comment choisir  $E_B$  et  $m^*$ .

Le pouvoir thermoélectrique s'écrit :

$$S = - \frac{\pi^2 k_B T}{3 |e| E_F} \left( \frac{- \partial \ln \rho (E)}{\partial \ln E} \right)_{E=E_F} \quad (3.2.13)$$

DREIRACH et al (1972) ont généralisé l'expression (3.2.10) au cas des alliages et discuté le coefficient de température négatif de composés Co - Ge en fonction de la position des pics des fonctions d'interférence partielles par rapport à  $2 k_F$ .

Dans ce cas il convient simplement de remplacer  $a(q) \cdot |t(q)|^2$  par :

$$\begin{aligned} &c_1 |t_1|^2 \{ 1 - c_1 + c_1 a_{11}(q) \} + c_2 |t_2|^2 \{ 1 - c_2 + c_2 a_{22}(q) \} + \\ &c_1 c_2 (t_1^* t_2 + t_1 t_2^*) \{ a_{12}(q) - 1 \} \end{aligned} \quad (3.2.14)$$

(les fonctions d'interférences partielles sont ici celles de FABER).

EVANS et al (1973) ont montré qu'on aboutissait à la même formule de la résistivité en partant de l'expression de la conductivité donnée par la formule de KUBO - GREENWOOD et en utilisant une approche de corrélation force-force à la place de l'équation de BOLTZMANN. Cette approche a également été discutée par BALLENTINE et HEANEY (1974) et BALLENTINE (1977) qui montrent que l'on obtient au premier ordre la formule de ZIMAN (à fréquence, température et champ magnétique nul).

Les conditions de validité de l'équation proposée par EVANS et al (1973) sont les suivantes :

- Le potentiel en " muffin-tin " à symétrie sphérique est constant pour  $r > R_{M.T.}$  où  $R_{M.T.}$  est le rayon du potentiel en question.
- Il n'y a pas recouvrement entre 2 potentiels d'atomes placés sur des sites voisins.
- Le potentiel peut être fort mais doit être de portée limitée.

Au voisinage d'un centre diffuseur fort, les autres centres diffuseurs peuvent donc être négligés (approximation locale).

### 3.3. Construction de potentiels de muffin tin pour les métaux liquides

DREIRACH et al (1972) construisent un potentiel autocohérent incluant l'échange et la corrélation. Ils proposent de suivre pour les liquides le processus décrit par LOUCKS (1967) selon les prescriptions de MATTHEISS pour le solide. C'est la méthode Q.C.A. (Quasi - crystalline - approach). La méthode a été adaptée d'une autre manière au cas des liquides par MUKHOPADHYAY et al (1973) de façon à tenir compte des distances interatomiques au moyen de la fonction de distribution de paires  $g(r)$ .

Le potentiel ressenti par un électron qui se déplace dans la sphère de rayon  $R_{M.T.}$  se compose de trois termes :

- L'attraction coulombienne du noyau (et celle des noyaux des ions voisins),
- l'interaction de HARTREE avec la densité totale de charge  $\rho$  produite par les autres électrons (qu'il soient de coeur ou de valence),
- une énergie d'échange de SLATER écrite sous la forme :

$$V_x(r) = -3 e^2 \alpha \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \{\rho(r)\}^{1/3} \quad (3.3.1)$$

où  $\alpha$  est un paramètre qui selon les auteurs est pris égal à 1 ou à 2/3. (voir par exemple la discussion de LOPEZ-ESCOBAR et BROWN, 1977).

Pour calculer  $\rho(r)$ , la densité de charge moyenne à l'intérieur de la sphère de rayon  $R_{M.T.}$ , ainsi que l'interaction coulombienne moyenne des ions voisins on suppose un arrangement de ces ions de manière à respecter, en moyenne, une configuration à symétrie sphérique. La probabilité de trouver un voisin à la distance  $R$  est donnée par la fonction de corrélation de paires  $g(R)$  on a :

$$\rho(r) = \rho_a(r) + \frac{1}{\Omega_0} \int d^3 R \cdot \rho_a(r-R) \cdot g(R) \quad (3.3.2)$$

où  $\rho_a(r)$  est la densité de charge atomique obtenue par la méthode d'HERMAN et SKILLMAN (1963). Le potentiel construit de cette manière est à symétrie sphérique. Dans la région interstitielle, il est constant et est calculé en prenant la moyenne du potentiel entre les sphères de rayon  $R_{M.T.}$  et  $R_a$  (rayon de la sphère de WIGNER SEITZ). Le rayon de "muffin-tin"  $R_{MT}$  est choisi comme étant la moitié de la distance entre l'origine et le 1er pic de  $g(r)$  (MUKHOPADHYAY et al, 1973). Comme le soulignent DELLEY et al (1979) cette procédure permet des configurations dans lesquelles les premiers voisins sont très proches et leurs sphères de muffin tin se superposent. Le procédé de DREIRACH et al (1972) évite cet inconvénient en plaçant les voisins à une distance correspondant à celle d'un cristal hypothétique de même densité.

DELLEY et al (1979a) comparent les deux méthodes dans le cas de l'euporium et de l'ytterbium.

Le choix de la configuration électronique est important pour la détermination du potentiel par la méthode de HERMAN - SKILLMAN. DREIRACH et al par exemple ont choisi pour le nickel une structure en  $3d^9 4s^1$  plutôt que  $3d^8 4s^2$ .

Les déphasages  $\eta_l(E)$  sont obtenus en résolvant numériquement l'équation de SCHROEDINGER radiale, en utilisant par exemple la méthode de RUNGE - KUTTA et de MILNE telle qu'elle est décrite dans le livre de LOUCKS (1967). Notons, comme le montre BROWN et al (1978) que les résultats dépendent fortement du paramètre  $\alpha$  du potentiel d'échange.

Il convient à ce stade de calculer les déphasages en  $E_F$ . La détermination de l'énergie de FERMI peut être réalisée par la méthode proposée par DREIRACH à partir de l'équation 3.2.12, où  $E_B$  est dans ce chapitre l'énergie du fond de bande par rapport au "muffin tin zero"  $m^*$  est une masse effective déduite de calculs de

structure de bande dans le solide et  $k_F$  est obtenu à partir de 3.2.11 tenant compte du volume atomique  $\Omega_0$  et du nombre d'électrons participant à la conduction.

DREIRACH et al utilisent une formule proposée par ZIMAN (1967) pour calculer  $E_B$  :

$$E_B = \kappa_0 = - \frac{4\pi N}{\kappa_0} \left\{ \cotg \eta_0 - \frac{n_0(\kappa_0, R_{MT})}{j_0(\kappa_0, R_{MT})} \left( \frac{j_0(0)}{j_0(\kappa_0 R_{MT})} \right)^2 \right\} \quad (3.3.3)$$

$j_0$  et  $n_0$  sont les fonctions de BESSEL sphériques usuelles. La masse effective constante  $m^*$  est déterminée pour le solide à partir d'un calcul de structure de bande qui permet d'obtenir  $E_F$  et  $E_B$ . On déduit  $m^*$  au moyen de (3.2.12) et on utilise la même masse effective pour le liquide.

ESPOSITO et al (1978) ont proposé une procédure autocohérente pour déterminer les différents paramètres notés ci-dessus. Elle a été reprise par DELLEY et al (1979a) et consiste à :

- calculer la densité d'état dans le liquide suivant la méthode d'ESPOSITO,
- déterminer l'énergie de FERMI  $E_F$  en plaçant les 2 électrons de valence dans les états définis ci-dessus (la relation 3.2.12 n'est plus valable),
- déduire les déphasages en  $E_F$ ,
- calculer  $k_F$  à partir de  $E_F$  par la relation :

$$k_F = \sqrt{2mE_F} \quad (3.3.4)$$

- obtenir le nombre d'électrons de conduction par ion  $n_c$  ( $n_c \neq Z$ ) par :

$$k_F^3 = \frac{3\pi^2 n_c}{\Omega_0} \quad (3.3.5)$$

Les résultats de DELLEY et al sont en bon accord avec l'expérience mais ne permettent pas d'expliquer de façon satisfaisante le coefficient de température de la résistivité, même en tenant compte dans les calculs de la structure expérimentale.

Enfin DELLEY et al (1979 b) pour La, Gd et Lu proposent une méthode mixte qui introduit  $E_B$ , mais renormalisent le potentiel de muffin tin en s'arrangeant pour que le "muffin tin zero" soit en  $E = E_B$ .

Cependant ces approximations ne tiennent pas compte des diffusions multiples comme l'a fait remarquer YONEZAWA (1980) dans son article de synthèse lors de la 4ème conférence internationale sur les métaux liquides à GRENOBLE malgré les tentatives de DUNLEAVY et JONES (1978) et de SINGH et ROTH (1980) sur le plan du

formalisme. Signalons que dans un article récent BROWN (1981) a inclu une correction introduite par FERRAZ et MARCH (1979) permettant de tenir compte de libres parcours moyens faibles grâce à une modification de la formule de ZIMAN.

Notons enfin que les efforts récents ont abouti à un calcul numérique de la résistivité électrique des métaux de transition par une méthode permettant de prendre en compte les diffusions multiples (ASANO - YONEZAWA, 1980).

CHAPITRE III

- ANIMALU A. O. E. ; Phys. Rev. B 8 (1973) 3542.
- ASANO S. et YONEZAWA F. ; J. Phys. F 10 (1980) 75.
- BALLENTINE L. E. et HEANEY W. H. ; J. Phys. C 7 (1974) 1985.
- BALLENTINE L. E. ; Adv. Chem. Phys. 31 (1975) 263.
- BALLENTINE L. E. et HUBERMAN M. ; J. Phys. C 10 (1977) 4991.
- BEEBY J. L. et EDWARDS S. F. ; Proc. Roy. Soc. A 274 (1963) 395.
- BROWN J. S., LOPEZ - ESCOBAR A. H. M. et TODD J. R. ; J. Phys. F 8 (1978) 1703.
- BROWN J. S. ; J. Phys. F 11 (1981) 2099.
- DAGENS L. ; J. Phys. F 6 (1976) 1801.
- DELLEY B., BECK H., TRAUTMANN D. et RÖSEL F. ; J. Phys. F 9 (1979) 505.
- DELLEY B., BECK H., KÜNZI H. U. et GÜNTHERODT H. J. ; J. Phys. Colloque 41 (1979)  
C5 258.
- DREIRACH O., EVANS R., GÜNTHERODT H. J. et KÜNZI H. U. ; J. Phys. F 2 (1972) 709.
- DUNLEAVY H. N. et JONES W. ; J. Phys. F 8 (1978) 1477.
- ESPOSITO E., EHRENREICH H. et GELATT C. D. ; Phys. Rev. B 18 (1978) 3913.
- EVANS R., GREENWOOD D. A. et LLOYD P. ; Phys. Lett. 35A (1971) 57.
- EVANS R., GYORFFY B. L., SZABO N. et ZIMAN J. M. ; Proc. 2nd Int. Conf. on liq.  
Metals. Editeur : Taylor & Francis (1973) London.
- FERRAZ A. et MARCH N. H. ; Phys. Chem. Liq. 8 (1979) 271.
- HARRISON W. A. ; Phys. Rev. 181 (1969) 1036.
- HERMAN F. C. et SKILLMAN ; Atomic structure calculations. Editeur : Prentice Hall  
New-Jersey (1963).
- LOUCKS ; Augmented Plane Wave Method. Editeur : Benjamin, New-York (1967).
- LOPEZ - ESCOBAR A. H. M. et BROWN J. S. ; Phil Mag. 35 (1977) 1609.
- MATTHEISS L. F. ; Phys. Rev. 133 (1964) A 1399.
- MESSIAH A. ; Mecanique Quantique. Editeur : Dunod, Paris (1964).
- MORIARTY J. A. ; Phys. Rev. 1 (1970) 1363.

MUKHOPADHYAY G., JAIN A. et RATTI V. K. ; Solid State Com. 13 (1973) 1623.

RATTI V. K. et EVANS R. ; J. Phys. F 3 (1973) L 238.

SING V. A. et ROTH L. M. ; Phys. Rev. B 21 (1980) 4403.

YONEZAWA F. ; J. Phys. Colloque 41 (1980) C8 447.

ZIMAN J. M. ; Phil. Mag. 6 (1961) 1013.

ZIMAN J. M. ; Proc. Phys. Soc. 91 (1967) 701.

## CHAPITRE IV

### MÉTHODE EXPÉRIMENTALE DE MESURE DE LA RÉSISTIVITÉ ET DU POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE

#### 4.1. Mesure de la résistivité

##### 4.1.1. Introduction

Les ordres de grandeur des résistivités à l'état liquide des alliages métalliques étudiés (30 à 600  $\mu \Omega \cdot \text{cm}$ ) nous ont amenés à mettre au point un dispositif expérimental de mesure de faibles résistances de métaux portés à haute température (1300°C).

Nous avons conçu et réalisé une cellule :

- dans un matériau qui ne réagit pas avec les métaux étudiés,
- avec des électrodes présentant les mêmes propriétés,
- en prévoyant des scellements (silice - électrodes de mesure) étanches de manière à permettre de travailler sous vide ou sous atmosphère contrôlée jusqu'à 1300°C,
- en respectant une disposition permettant des mesures de faibles résistances,
- de façon à modifier la composition de l'alliage liquide en cours de manipulation,
- permettant de détecter et d'éliminer les bulles pouvant apparaître dans le capillaire.

Dans le cas de mesures de résistivité la géométrie de la cellule doit être strictement définie et le métal liquide exempt de bulles. On s'assure qu'une distillation du constituant le plus volatil ne modifie pas la composition de l'alliage à l'étude. Enfin il faut tenir compte de la <sup>variation</sup> dimensionnelle de la cellule entre 0 et 1300°C et avoir la possibilité de modifier la composition de l'alliage au cours de la manipulation.

Deux types de cellules, dérivées de celles décrites dans ma thèse de 3ème cycle (1973) ont été mis au point. Le premier type a été utilisé avec des alliages de métaux à faible tension de vapeur. Le deuxième permet d'étudier un composé dont l'un des constituants présente une tension de vapeur élevée.

Le four a été conçu de manière à obtenir un gradient de température faible sur toute la hauteur de la cellule de mesure (four à plusieurs zones de chauffe). Un dispositif extérieur permet de faire le vide ou d'appliquer une pression d'argon sur l'alliage liquide. Une discussion sur les autres méthodes de mesure de résistivité a été faite dans ma thèse de 3ème cycle (1973).

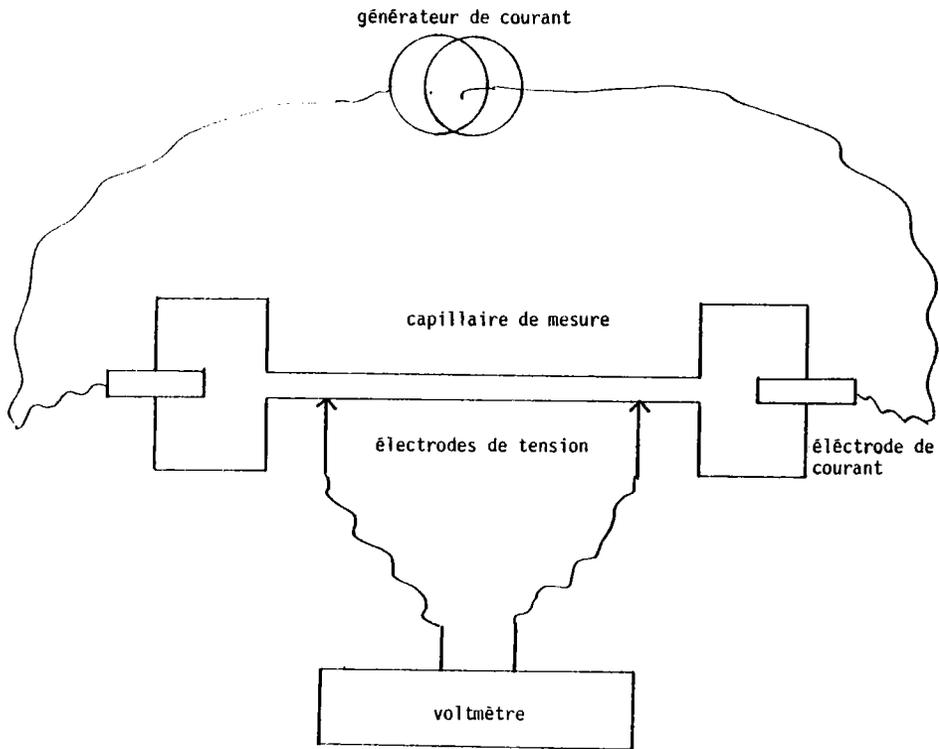


FIGURE 4.1 : PRINCIPE DE LA MESURE VOLT-AMPÉREMÉTRIQUE A 4 FILS.

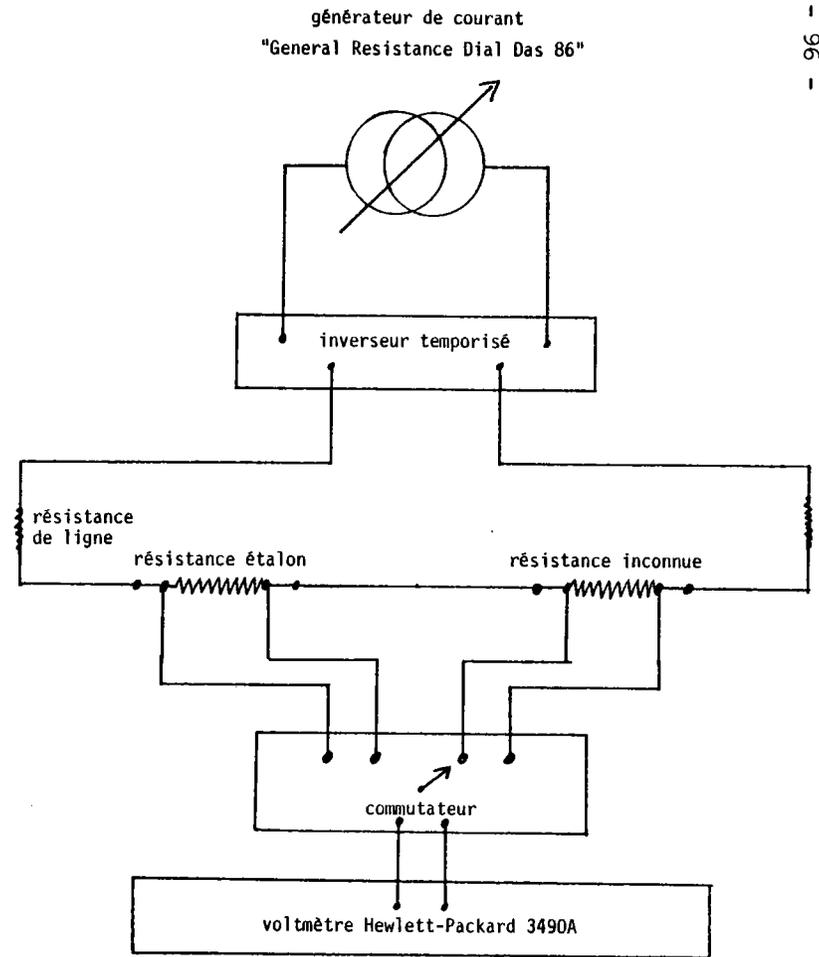


FIGURE 4.2 : ENSEMBLE DU CIRCUIT ÉLECTRIQUE DE MESURE DE RÉSISTANCE.

#### 4.1.2. Principe de la mesure électrique

L'ordre de grandeur des résistances à mesurer a été amené grâce à plusieurs améliorations successives de la cellule à environ 100 mΩ et plus. Elles ont essentiellement porté sur la méthode de remplissage qui a permis de diminuer sensiblement la section du tube capillaire et d'augmenter sa longueur. Le principe de la mesure repose sur une méthode volt - ampèremétrique classique à quatre fils. (fig. 4.1). Le courant électrique est amené dans une zone où la section du conducteur est grande, tandis que les prises de potentiel se font le plus près possible du capillaire dont la section est beaucoup plus petite que celle des extrémités.

La différence de potentiel est mesurée par un voltmètre 120 000 points HEWLETT PACKARD 3490A dont la précision relative est de l'ordre de 0,01% pour les mesures faites. L'impédance d'entrée de ce voltmètre est très grande et ne perturbe donc pas les lignes de courant. Le générateur de courant "General resistance Dial Das 86" permet de régler le courant à  $10^{-6}$  près. Sa précision est de 0,008 % et la stabilité en temps et en température est excellente. (L'utilisation de fours provoque des variations importantes de température dans le laboratoire). La résolution est de 10 μ A pour un courant maximum de 1 A.

Une résistance étalon A.O.I.P. de 1 Ω à 20°C est placée en série avec la résistance à mesurer et permet de vérifier au moyen du voltmètre l'étalonnage de la source de courant.

Enfin un dispositif nous sert à inverser le sens du courant dans les deux résistances (résistance étalon et résistance à mesurer). Cela élimine les forces électromotrices parasites constantes pendant la durée de la mesure et résultants d'un effet thermoélectrique entre le métal liquide et l'électrode. L'ensemble des éléments du circuit électrique est représenté sur la figure 4.2.

Le montage à quatre électrodes permet de s'affranchir des résistances de contact et d'électrodes qui sont incluses dans des branches de circuit où elles ne peuvent fausser les mesures. (Ces résistances sont faibles par rapport à l'impédance d'entrée du voltmètre)..

#### 4.1.3. Les cellules de mesure

La cellule de mesure la plus couramment utilisée est réalisée en silice fondue assemblée et soudée grâce à un micro chalumeau oxygène - acétylène. Les électrodes sont en tungstène (fil de 0,2 à 0,5 mm suivant le cas). La cellule est représentée sur la figure 4.3.

CELLULE DE RESISTIVITE

- (A) Métal liquide.
- (B) Réservoir principal.
- (C) Réservoir secondaire.
- (D) Tube vertical d'alimentation du réservoir central. Il permet de modifier la composition et de remplir le capillaire et le réservoir secondaire en appliquant une pression d'argon.
- (E) Scellement : un tube bifilaire en quartz contenant deux fils de tungstène a été scellé pour obtenir l'étanchéité au métal liquide.
- (F) Trous pratiqués dans le second tube bifilaire contenant deux électrodes en tungstène. Ils permettent d'équilibrer les pressions dans le réservoir principal et d'empêcher la remontée du métal par les capillaires.
- (G) Electrodes de courant en tungstène.
- (H) Electrodes de tension en tungstène.

1, 2, 3, 4 : Thermocouples NiCr/NiAl ligaturés le long de la cellule et qui permettent le contrôle de la température.

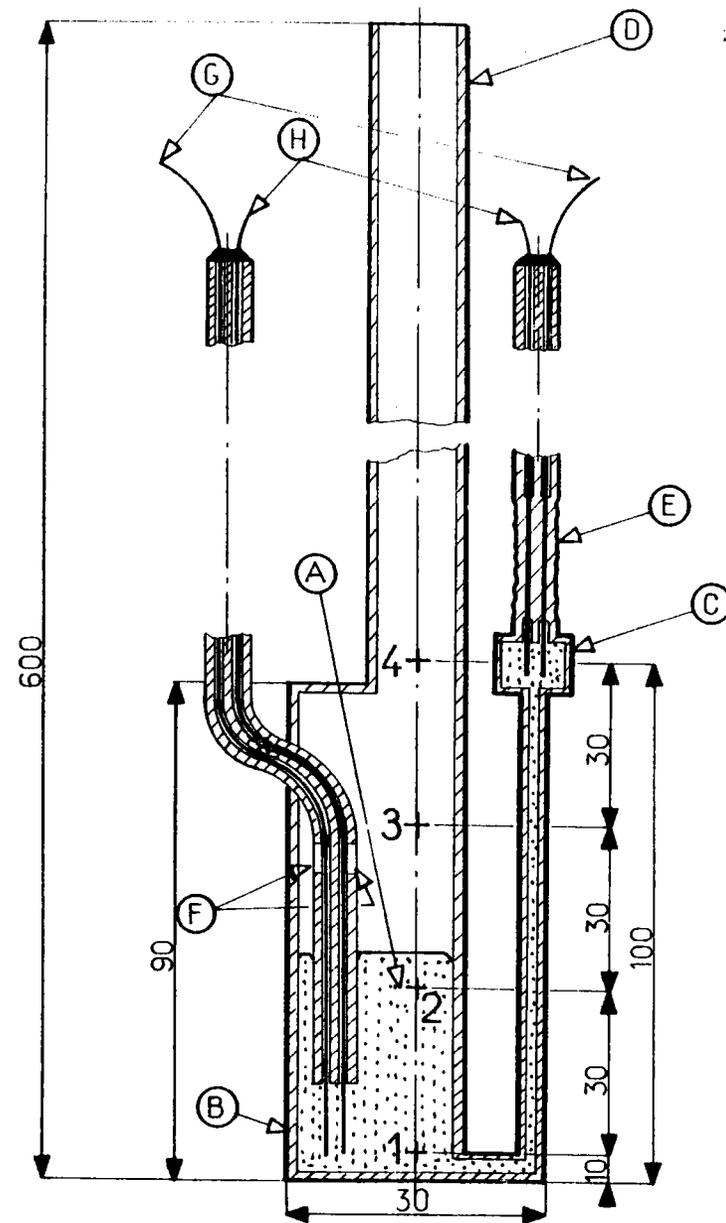


Fig. 4.3 Cellule en quartz pour la mesure de résistivité des métaux liquides et position des thermocouples NiCr/NiAl pour le contrôle de la température

Elle comporte un réservoir principal (tube en silice de diamètre externe 15 mm et de hauteur 70 mm) surmonté d'un tube en silice ( $\phi = 10$  mm) sortant du four et permettant de mettre l'alliage liquide sous vide ou d'y appliquer une pression de gaz neutre. Ce tube sert également à modifier la composition de l'alliage en cours de manipulation en faisant tomber dans le bain des grains de métal préalablement pesés.

Le réservoir principal est relié à un réservoir secondaire ( $\phi = 8$  mm,  $h = 10$  mm) par l'intermédiaire d'un tube capillaire de diamètre interne compris entre 0,5 et 1,5 mm suivant le cas.

Deux tubes bifilaires contiennent les électrodes en tungstène. Pour le réservoir secondaire on utilise des fils de diamètre 0,2 mm et on effectue un scellement sur une longueur de 30 mm en chauffant la silice, la cellule étant sous vide. En ce qui concerne le bifilaire amenant les électrodes dans le réservoir principal nous avons percé un trou (F) de façon à ce que le liquide n'y remonte pas lorsque la pression, appliquée sur le réservoir principal, augmente. Ceci permet d'éviter le scellement des électrodes du réservoir principal qui constitue toujours un point de fragilité.

Les dimensions du tube capillaire ne sont pas connues avec précision et il est toujours nécessaire d'étalonner la "constante de cellule" ( $\frac{\bar{V}}{S}$ ) grâce à un métal liquide dont la résistivité est bien connue, dans notre cas on utilise du mercure tri - distillé.

Les extrémités des tubes bifilaires en silice (qui se trouvent à l'extérieur du four) sont de plus rendues étanches au moyen d'une résine epoxy (araldite) conservant ses qualités jusqu'à 200°C.

Le métal, pesé préalablement, est introduit par le tube d'alimentation D. Avant et pendant la période de chauffage le métal (et la cellule) sont soigneusement dégazés par pompage à moins que la tension de vapeur ne soit trop importante (risque de distillation).

Lorsqu'on applique une pression d'argon sur le métal liquide, celui-ci remplit le capillaire et le réservoir secondaire.

Il peut arriver qu'au cours d'une manipulation des bulles apparaissent dans le capillaire et faussent les mesures. Pour les détecter une technique très simple a été mise au point et utilisée tous les 100°C environ. On a en effet constaté qu'il suffisait de faire varier la pression d'argon (d'un quart de bar environ) pour que les bulles (s'il y en a) voient leurs dimensions modifiées, ce qui se traduit par une variation de la D.D.P qui est très facilement détectée étant donné l'excellente résolution du voltmètre. En l'absence de bulles nous continuons les

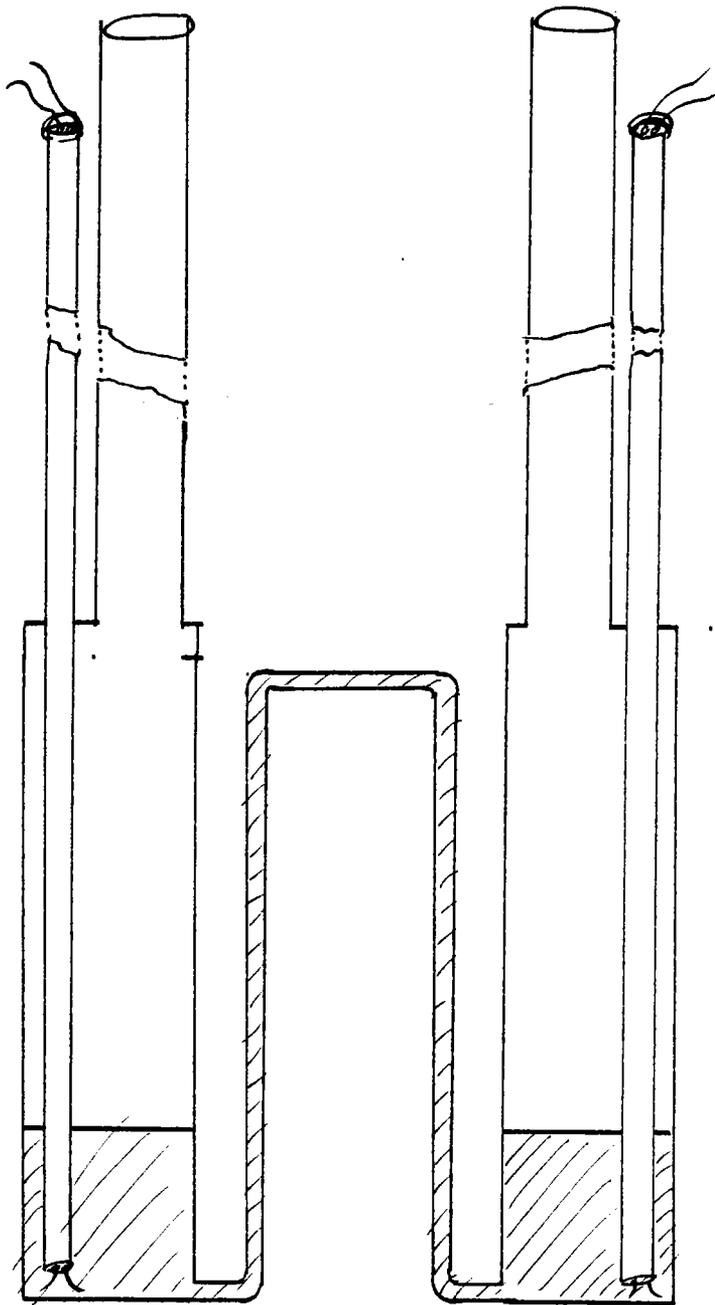


FIGURE 4.4 : CELLULE DE MESURE SYMÉTRIQUE.

mesures ; si des bulles se sont formées dans le capillaire il convient de les éliminer soit en vidangeant le réservoir auxiliaire et le capillaire en appliquant le vide, soit (lorsque la tension de vapeur est trop élevée) en augmentant la pression jusqu'à ce qu'elles aient disparues.

Nous avons travaillé jusqu'à une pression de 7 bars (cas du cadmium) 160°C au dessus de son point d'ébullition (à pression normale). En effet, appliquer une pression d'argon élevée permet :

- de réduire les dimensions des bulles comme nous l'avons dit ci-dessus,
- de diminuer considérablement la cinétique liée à la distillation.

Le mélange est réalisé par l'agitation mécanique que constitue la vidange et le remplissage du capillaire par une succession de dépressions et de mises sous pression. Les manoeuvres sont arrêtées lorsque la résistivité ne se modifie plus après une vidange.

#### - Cellule de mesure symétrique

Un deuxième type de cellule a été mis au point pour mesurer la résistivité d'alliages liquides dont l'un des constituant fond à très haute température, tandis que l'autre a une tension de vapeur élevée (exemple de l'alliage manganèse - zinc, le manganèse fond à 1245°C tandis que le zinc bout à 906°C (à 1 bar)).

Cette cellule est représentée sur la figure 4.4.

Elle est symétrique, le deuxième réservoir étant identique au principal du 1er type de cellule.

L'avantage est que l'on peut remplir et vider le tube sans avoir à faire le vide.

En effet le capillaire (qui forme syphon) a la forme d'un U renversé et il suffit d'appliquer une légère surpression sur l'un des réservoir (inférieure à 0,1 bar) pour faire passer le métal liquide d'un coté à l'autre. Lorsqu'on modifie la composition, plusieurs manipulations consistant à " basculer " le liquide d'un réservoir à l'autre permettent d'effectuer le mélange. Les niveaux du métal liquide sont repérés et visualisés à l'extérieur de la cellule par un manomètre en U rempli d'huile à faible tension de vapeur placé en parallèle sur les deux réservoir et qui reproduit les niveaux existants dans la cellule avec une amplification dans le rapport des densités de l'alliage liquide et de l'huile.

Les cellules de mesure sont utilisées sans problème jusqu'à 1200°C. Nous avons même pu mesurer la résistivité de l'étain liquide jusqu'à 1300°C (au cours d'une manipulation rapide et à condition que la pression à l'intérieur de la cellule soit égale à la pression atmosphérique).

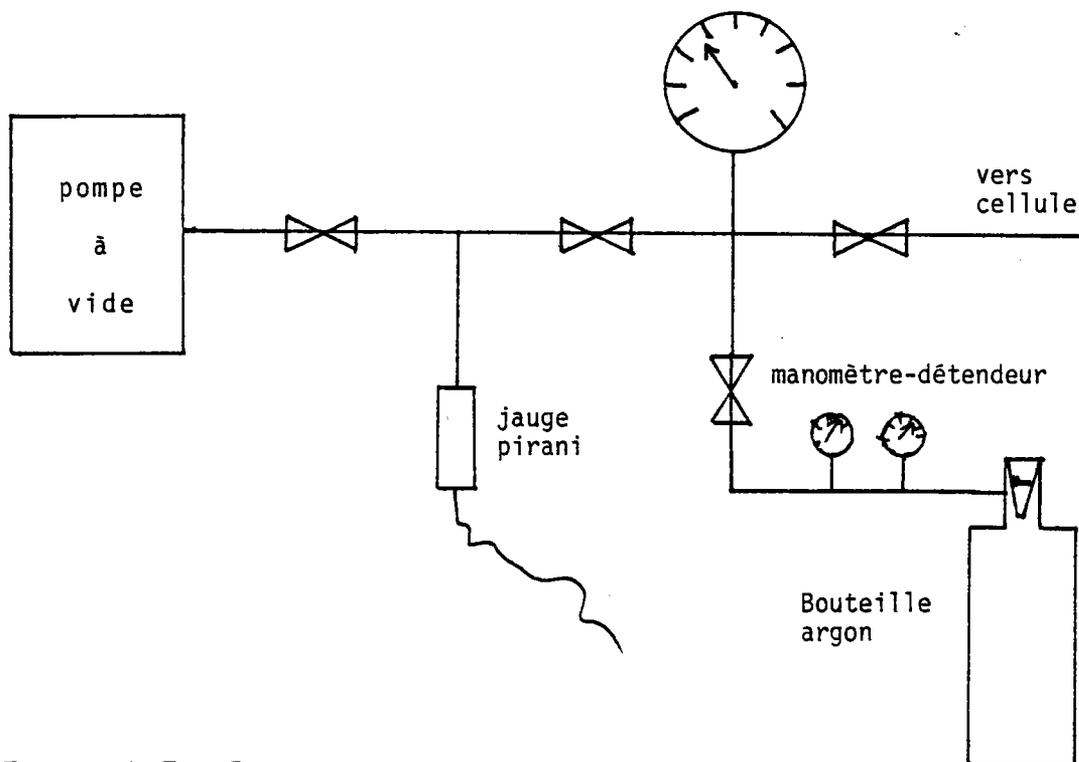


FIGURE 4.5 : DISPOSITIF VIDE-PRESSION

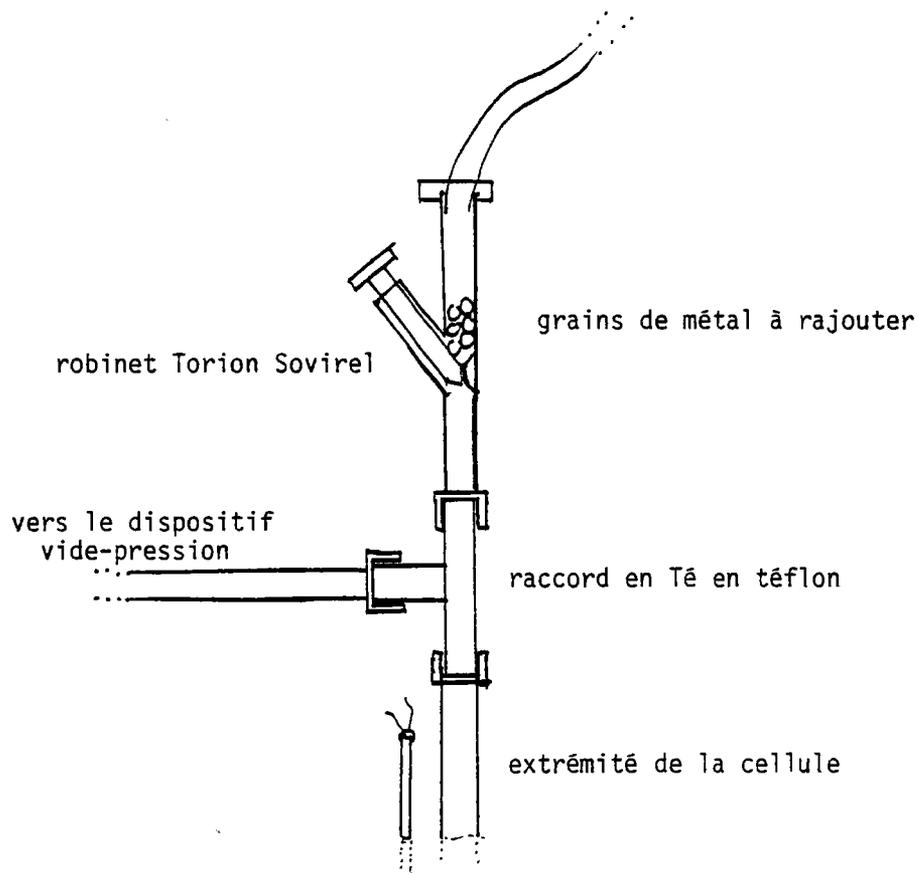


FIGURE 4.6 : DISPOSITIF DE RAJOUT DE MÉTAL

#### 4.1.4. Le dispositif vide - pression

Il est représenté sur la figure 4.5.

Une pompe primaire permet d'obtenir un vide de l'ordre de  $10^{-2}$  torrs ; une bouteille d'argon U d'appliquer une pression allant jusqu'à 7 bars sur la cellule.

Le raccordement est réalisé selon le schéma 4.6.

Les grains de métal sont introduit dans un sas ; lorsque l'on ouvre le robinet "Torion", ils tombent dans le bain liquide.

#### 4.1.5. Le four

Le four est vertical et haut de 80 cm. Sur un tube central en sillimanite on a bobiné sur toute la longueur un élément chauffant en "Kanthal A1" sous forme de bande de 5 mm de large. Un matériau (poudre de béton RI 30) très réfractaire mais relativement peu isolant abaisse la température radiale. Un deuxième tube en sillimanite est bobiné uniquement sur 25 cm aux deux extrémités hautes et basses. Il permet de compenser les pertes thermiques plus importantes sur les extrémités du tube laboratoire afin d'obtenir un faible gradient de température vertical.

A l'extérieur de ce deuxième tube l'isolation est réalisée au moyen de vermiculite, bon isolant thermique mais peu réfractaire (elle ne doit pas dépasser 900°C).

La température du four est commandée par un régulateur à programme. La puissance sur les trois éléments chauffants est réglée au moyen d'alternostats et ajustée de manière à ce que le gradient de température le long du capillaire soit minimum

Avec un bon réglage on peut obtenir un écart inférieur à 2°C sur une dizaine de cm à 1000°C. Il est toutefois nécessaire de modifier la répartition des puissances en fonction de la température.

Les mesures sont faites en montée ou en descente de température, sans que la vitesse ne dépasse 2°C par minute afin de rester dans une situation de quasi-équilibre. Une autre solution consiste à effectuer les mesures par paliers.

#### 4.1.6. Mesure des températures

Les températures sont détectées au moyen de 4 thermocouples Nickel chrome - Nickel allié qui sont répartis le long du capillaire.

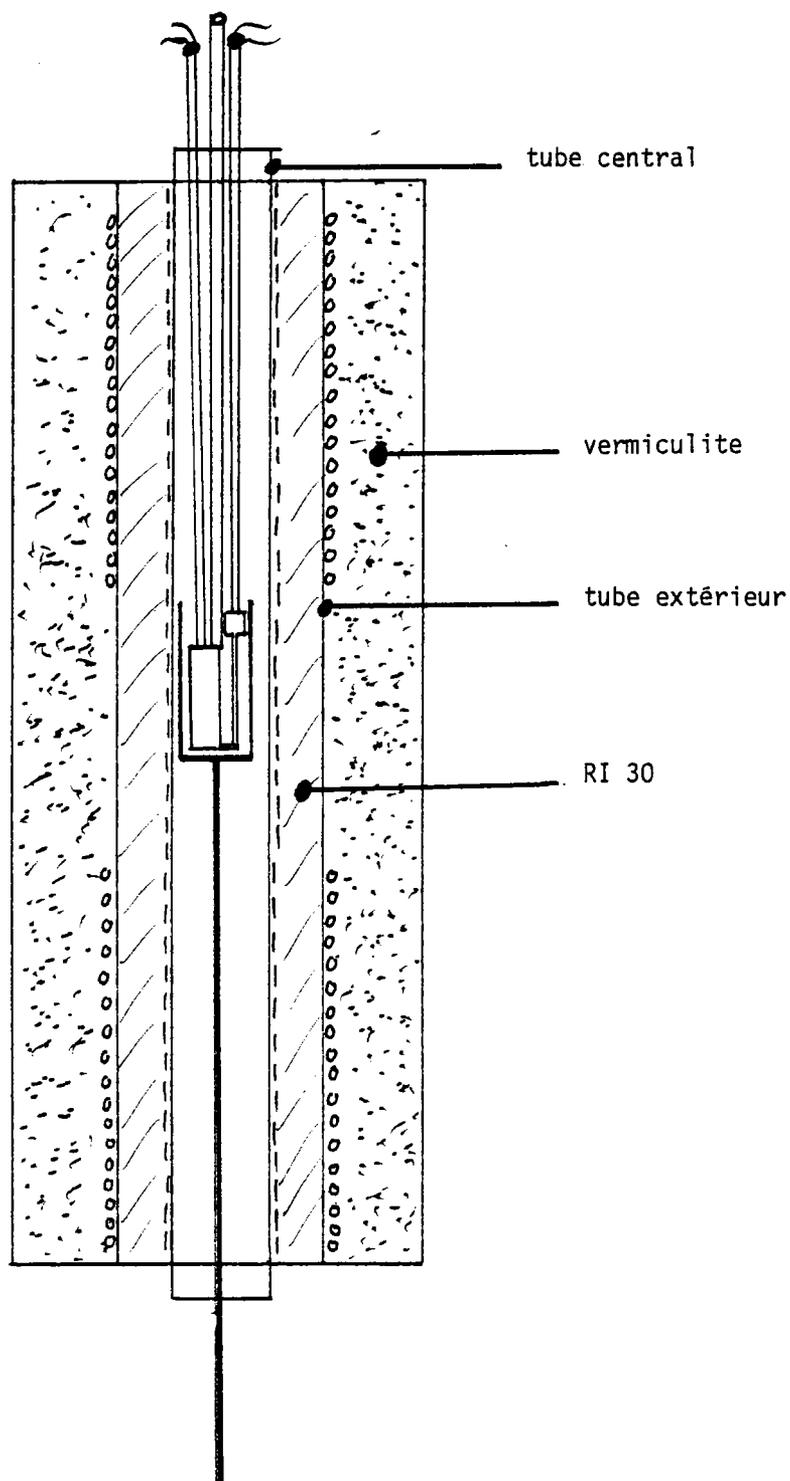


FIGURE 4.7 : LE FOUR. IL EST CONSTITUÉ DE DEUX TUBES CONCENTRIQUES EN SILLIMANITE. SUR LE TUBE EXTÉRIEUR, DEUX ÉLÉMENTS CHAUFFANTS EN HAUT ET EN BAS DU FOUR PERMETTENT DE MINIMISER LE GRADIENT DE TEMPÉRATURE LE LONG DU CAPILLAIRE DE MESURE.

La mesure est réalisée au moyen d'un appareil numérique. Il est régulièrement vérifié au moyen du générateur de tension étalon "General resistance Dial Das 86". Le réglage du zéro et du gain est effectué et la conformité de l'appareil ainsi réglé par rapport aux tables de f.e.m. est de l'ordre du degré Celsius. Les fils de thermocouples ont pu être achetés, sélectionnés par le constructeur, de manière à ce que la f.e.m. délivrée soit conforme aux tables avec un écart inférieur au degré celsius.

Si l'on ne tient compte que de ces deux causes d'erreur, on obtient une précision de l'ordre de 2°C.

Parmi les autres sources d'erreur possible on peut estimer que la conductivité thermique du fil de thermocouple refroidit la soudure. L'erreur ainsi commise est difficile à estimer, mais ne devrait pas être très importante étant donné la dimension du four. En tout état de cause il nous semble improbable que l'erreur totale dépasse 5°C.

#### 4.1.7. Détermination de la constante de cellule et variation de cette constante avec la température

L'incertitude sur le diamètre intérieur du tube et sur la position des électrodes ne permet pas d'estimer la constante de cellule  $C = \left(\frac{l}{S}\right)$  avec une précision meilleure que 5 %. Aussi avons nous déterminé cette constante en mesurant la résistance de mercure trois fois distillé. Sa résistivité est reportée dans le "Pascal" et suit la loi :

$$\rho = \rho_0 \{1 + 0,8862 \cdot 10^{-3} t + 1,1057 \cdot 10^{-6} t^2\}$$

avec  $\rho_0 = 94,0733$  résistivité du mercure à 0°C

t = température en Celsius

Cette formule est valable entre 0 et 30°C et correspond à la valeur qui a été admise par le National Bureau of Standards à 20°C.

La constante de cellule ainsi déterminée variera en fonction de la température et peut se calculer en tenant compte du coefficient de dilatation de la silice. Celui-ci est de l'ordre de  $6 \cdot 10^{-7} K^{-1}$  ce qui donnera une correction de  $0,66 \cdot 10^{-3}$  à 1100°C. Cette erreur est négligée dans les résultats présentés compte tenu des autres sources d'erreur.

Notons que avant utilisation, le mercure doit être soigneusement éliminé. Ceci est obtenu, par distillation sous vide, en plaçant la cellule dans une étuve à 200°C pendant 24 heures au moins.

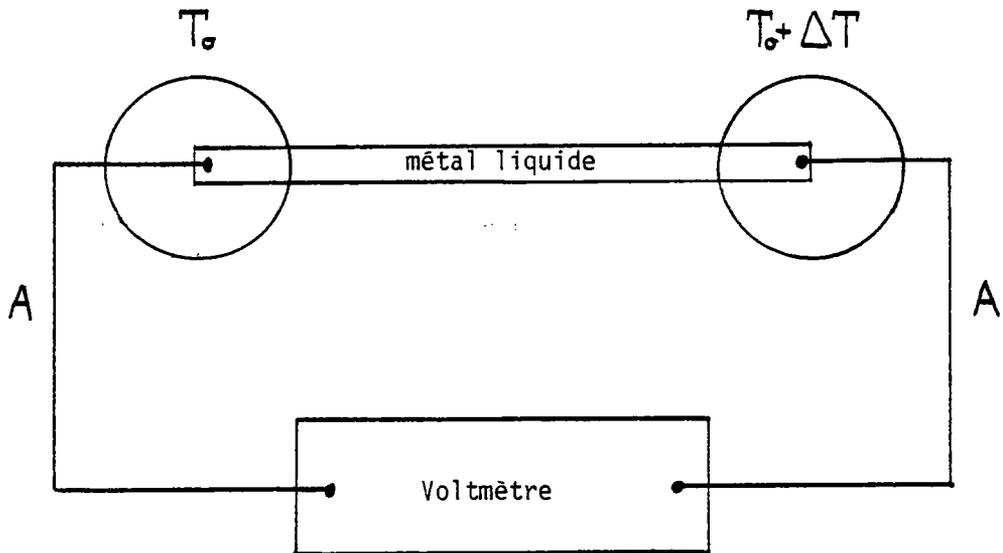


FIGURE 4.8 : DÉFINITION DU POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE DU MÉTAL LIQUIDE PAR RAPPORT AU MÉTAL DE RÉFÉRENCE A.

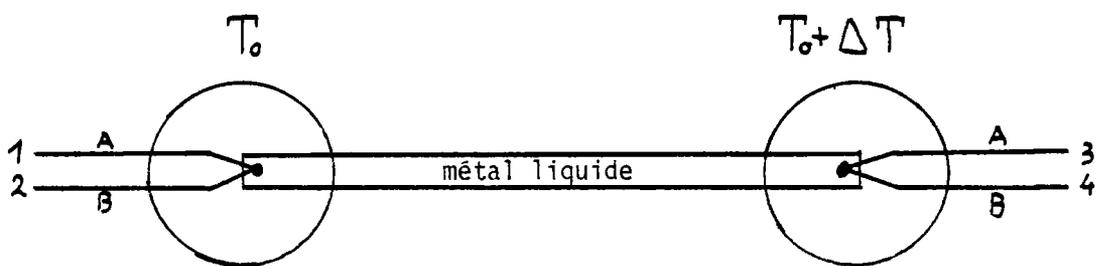


FIGURE 4.9 : DISPOSITIF DE MESURE DU POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE ET DE LA TEMPÉRATURE AU MOYEN DE DEUX MÉTAUX DE RÉFÉRENCE A ET B.

#### 4.1.8. Pureté des métaux

Les produits de départ sont constitués par des métaux purs sous forme de granules, de barres, ou de plaques (pour le manganèse). La pureté est de 99,999 sauf pour le manganèse où elle est de 99,995 (puretés données par les fabricants). Lorsqu'on réalise des mélanges, les métaux introduits dans la cellule sont pesés. En fonction de la reproductibilité des mesures de résistivité nous estimons de 0,1 % à 0,3 %, la précision sur la composition dans le capillaire. Cette erreur est la plus grande source d'incertitude sur la résistivité d'un alliage.

Lorsqu'une distillation a eu lieu, constatée par un dépôt sur la paroi du tube à la sortie du four, on contrôle la quantité distillée et on élimine les mesures pour lesquelles l'erreur sur la concentration est supérieure à 0,2 %.

#### 4.2. Mesure du pouvoir thermoélectrique des métaux liquides

##### 4.2.1. Principe de la mesure

On a constitué sur la figure 4.8 un thermocouple différentiel où l'un des conducteurs est le métal liquide, tandis que l'autre est un fil relié au voltmètre.

Le pouvoir thermoélectrique du couple est donné par :

$$S_{MA} = S_A - S_M = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V_{AM}}{\Delta T}$$

On voit sur cette expression qu'il faut déterminer avec précision  $\Delta T$  à la température considérée (qu'il faut également mesurer). On est donc amené à rajouter un deuxième fil de nature différente B. De plus on utilise la méthode dite des petits  $\Delta T$  qui permet de s'affranchir de certaines erreurs dues à des dispersions des pouvoirs thermoélectriques des fils de référence.

On réalise le schéma 4.9.

On maintient  $T_0$  fixe et l'on fait varier  $\Delta T$  de 5° autour de  $T_0$ . On mesure les f.e.m. entre fils de nature identique pour déterminer :

$$V_{24} = pV_{13} + C(T)$$

$C(T)$  est une constante incluant les causes d'erreur qui varient peu avec la température ; la pente  $p$  se déduit donc des mesures de variation de  $V_{24}$  et de  $V_{13}$

- 
- ① - Tube vertical d'alimentation du réservoir central (également utilisé pour effectuer le vide et placer le métal sous atmosphère contrôlée d'argon).
  - ② - Tube permettant de placer les 2 parties latérales et en particulier les thermocouples, sous argon.
  - ③ - Réservoir central contenant le métal liquide.
  - ④ - Tube d'amenée du métal vers la jonction.
  - ⑤ - Jonction : un tube de quartz a été rétreint sous vide sur le fil de tungstène pour éviter un passage entre la partie centrale (Métal) et la partie latérale (Thermocouple).
  - ⑥ - Fil de tungstène.
  - ⑦ - Boule de platine placée à l'extrémité du fil de tungstène (côté thermocouple).
  - ⑧ - Tube de cuivre ou de graphite permettant une meilleure homogénéité de la température au niveau de la jonction.
  - ⑨ - Tube de guidage du thermocouple.
  - ⑩ - Dispositif d'étanchéité de la partie latérale constitué par 2 joints toriques qui viennent serrer la perle du thermocouple.

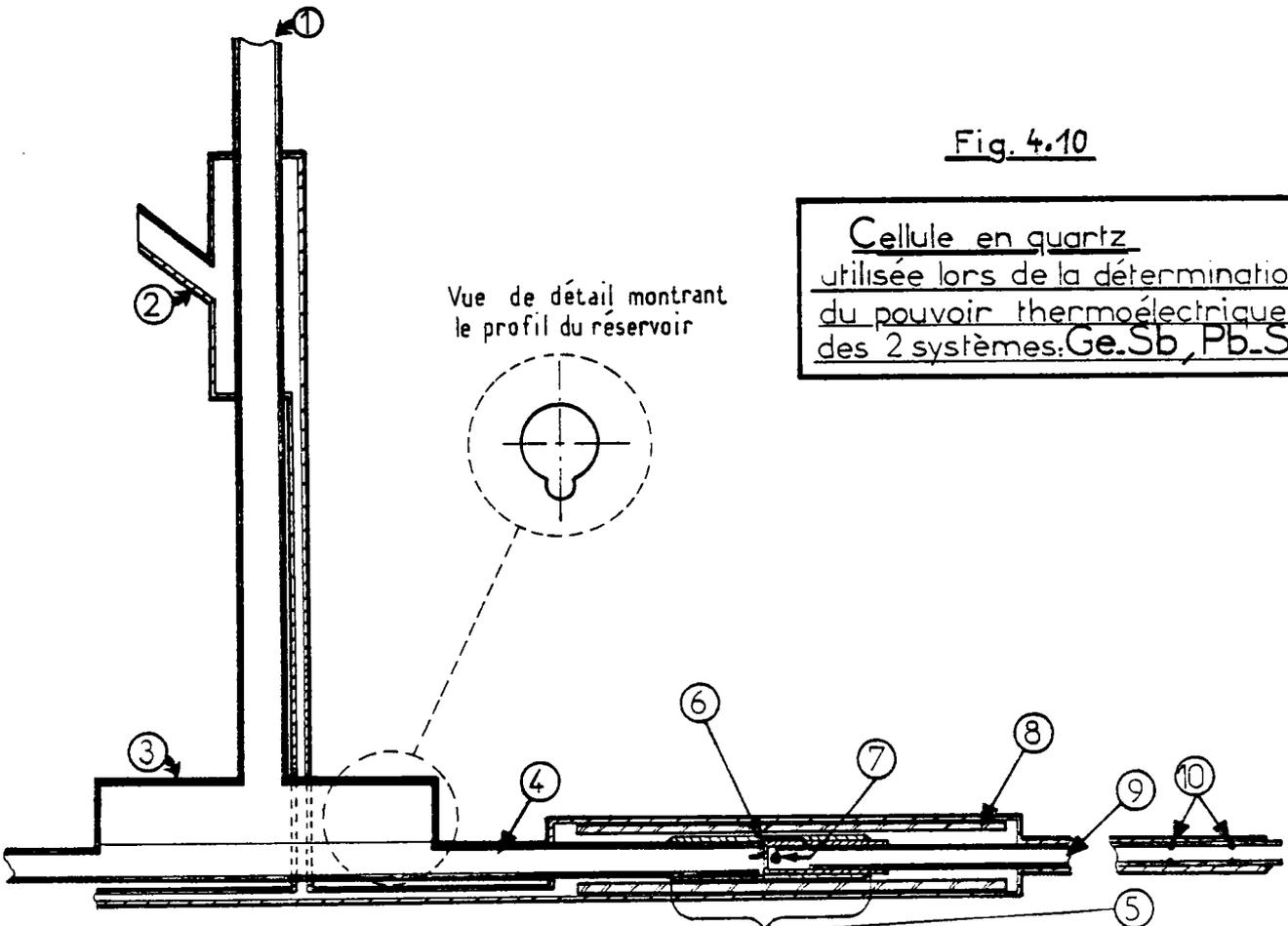


Fig. 4.10

$$p = \frac{\Delta V_{24}}{\Delta V_{13}}$$

Cette pente  $p$  est reliée au pouvoir thermoélectrique du couple M.A. ou M.B. (cf BATH, 1979) et l'on a :

$$S_{MA}(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{1}{1-p} \right) S_{BA}(T)$$

Le pouvoir thermoélectrique absolu du métal liquide s'écrit :

$$S_M(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{1}{p-1} \right) S_{BA}(T) + S_A(T)$$

On constate au vu de ces équations qu'il est nécessaire de connaître à la température considérée le pouvoir thermoélectrique absolu du fil A et le pouvoir thermoélectrique du couple BA qui ont dû être déterminés préalablement. De plus on mesure la température grâce à la force électromotrice apparaissant aux bornes du couple BA.

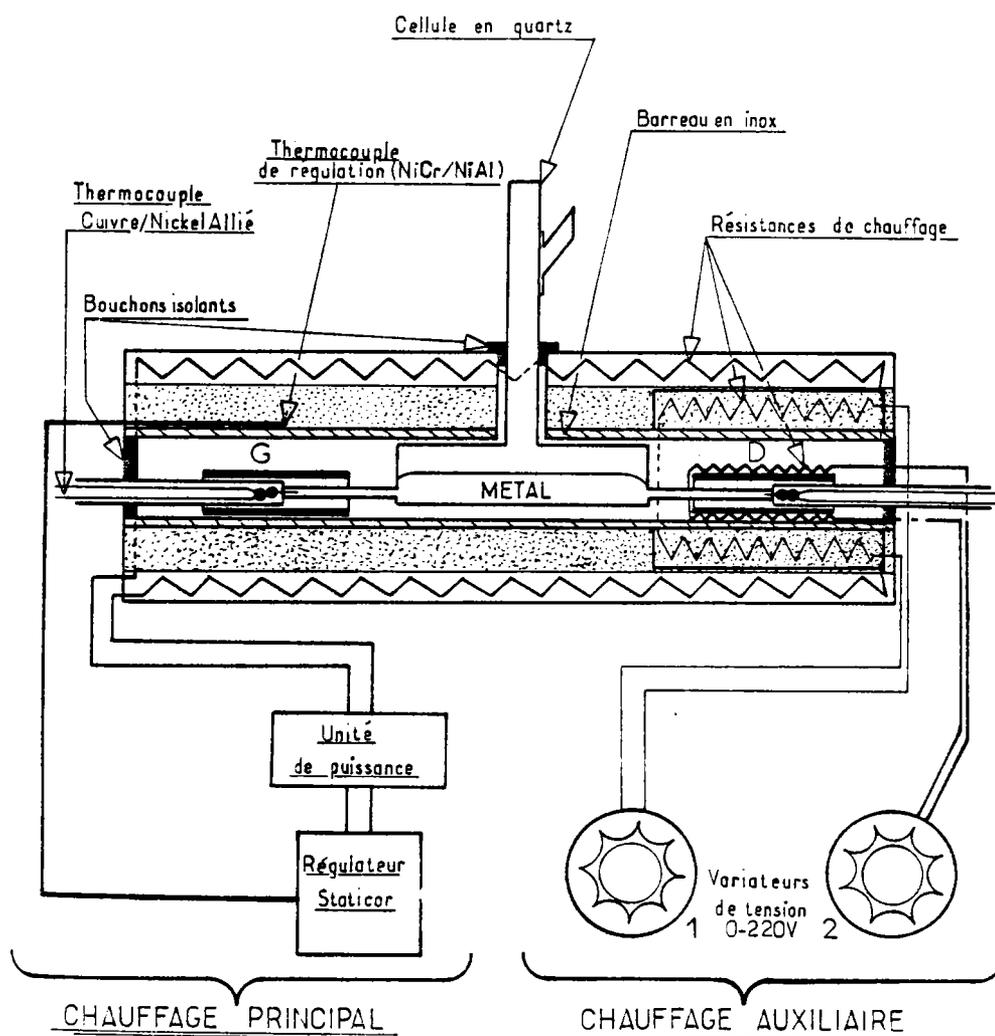
Les mesures des forces électromotrices  $V_{24}$  et  $V_{13}$  sont réalisées au moyen de deux nano-voltmètres KEITHLEY, modèle 180 dont les sorties sont reliées à une table traçante. Un dispositif de commutation de très bonne qualité permet de mesurer  $V_{12}$  afin de déterminer la température.

#### 4.2.2. Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental de mesure du pouvoir thermoélectrique a été réalisé par BATH (1975 - 1979). Il est décrit sur la figure 4.10.

Un fil de tungstène scellé dans le quartz et placé dans une zone isotherme effectue le contact électrique entre le couple de mesure et le métal liquide. La zone isotherme est réalisée au moyen d'un tube de cuivre ou de graphite servant à homogénéiser la température. Le four est horizontal et constitué de deux demi coquilles qui viennent se refermer sur la partie horizontale de la cellule. Le fil chauffant de Kanthal A1 est glissé dans des canaux longitudinaux des demi coquilles en "silimant 60". Une régulation stabilise la température  $T_0$ .

Fig.4.11



Mise en température de la cellule de mesure du pouvoir thermoélectrique

Un élément chauffant en " thermocoax" ou en Kanthal A1" bobiné autour de la jonction  $\langle T_0 + \Delta T \rangle$  permet de faire varier la température de  $\Delta T$ . L'ensemble du dispositif est représenté sur la figure 4.11.

Les thermocouples utilisés comme référence sont les couples Cuivre - nickel allié et nickel chrome - platine. Les pouvoirs thermoélectriques des couples ont été déterminés expérimentalement par comparaison avec un thermocouple étalonné en Pt - Pt Rh 10 %... Les pouvoirs thermoélectriques absolus du cuivre et du platine sont tirés de CUSACK et de LAUBITZ respectivement. (1963) et (1969)

L'incertitude sur les mesures du pouvoir thermoélectrique a été évalué à  $0,3 \mu V.K^{-1}$  en ce qui concerne la reproductibilité du pouvoir thermoélectrique des couples Cu - Ni Al et Ni Cr - Pt prélevés sur une même bobine. L'erreur sur le terme  $1/(p-1)$  dépend de la valeur numérique de p. Dans nos mesures on peut évaluer à environ  $0,6 \mu K^{-1}$  l'erreur maximale sur le pouvoir thermoélectrique du métal liquide. Comme pour la résistivité il convient également de tenir compte de l'erreur sur la concentration.

Le montage permettant de rajouter du produit est analogue à celui de la résistivité, de même on peut faire le vide ou appliquer une pression d'argon pour faire pénétrer le métal liquide dans les capillaires. Notons cependant que pour le P.T.A., la présence de bulles n'est pas gênante si le contact électrique n'est pas rompu.

CHAPITRE IV

BATH A. et KLEIM R. ; Solid St. Com. 20(1976) 365.

BATH A. et KLEIM R. ; Rev. Phys. App. 14 (1979) 595.

CUSACK N. E. ; Rep. Prog. Phys. 26 (1963) 361).

GASSER J. G. ; Thèse 3ème cycle. Université de Metz (1973).

LAUBITZ M. J. ; Can. J. Phys. 47 (1969) 2633.

PASCAL ; Nouveau traité de Chimie Minérale, tome V p. 499. Editeur : Masson et Cie, Paris (1962).

## CHAPITRE V

### INFLUENCE DE LA FONCTION DIELECTRIQUE SUR LA RESISTIVITE ET LE POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE DES METAUX LIQUIDES

#### 5.1. Introduction

Certains auteurs (SHARP et SMITH, 1974) ont montré la grande sensibilité du calcul de la résistivité au choix de la fonction diélectrique statique, à la fonction d'interférence expérimentale et au type de modèle de potentiel nu. Nous avons voulu faire une étude systématique de l'influence, de ces différentes fonctions sur la résistivité de métaux liquides. Cette étude a été étendue aux pouvoir thermoélectrique et aux alliages. Les résultats sont comparés à ceux obtenu à partir du facteur de forme non local d'ANIMALU - HEINE.

#### 5.2. Les modèles de potentiel locaux

Nous utilisons dans ce chapitre la forme générale des modèles locaux proposée par SHAW (1972) et qui est décrite dans le paragraphe 12 du 1er chapitre de ce travail. (formules 1.12.1. et 1.12.2).

Les trois cas étudiés correspondent au potentiel d'ASHCROFT, de SHAW local et de HARRISON. Ce sont des modèles de potentiel à 1 seul paramètre.

Plutôt que d'ajuster ce paramètre sur une grandeur macroscopique, on a préféré le choisir par comparaison à un potentiel calculé à partir des "premiers principes", à savoir le potentiel d'ANIMALU - HEINE, tabulé dans le livre de HARRISON (1966). En effet ce potentiel prend en compte un certain nombre de corrections :

- l'orthogonalité et la corrélation sont inclus dans le terme local,
- les masses effectives, l'échange et la corrélation sont inclus dans les termes locaux et non locaux au moyen de la fonction diélectrique.

Nous avons choisi le paramètre des potentiels locaux de manière à ce qu'ils aient le même noeud que le potentiel non local d'ANIMALU - HEINE (1965). En un certain sens, ce procédé nous permet d'inclure partiellement dans un potentiel local les corrections notées ci-dessus. Il est cependant nécessaire de postuler que le choix de la fonction diélectrique ne déplace pas sensiblement le noeud du potentiel non local. Dans le cas de potentiels locaux il est clair que la position du noeud est indépendante de la fonction diélectrique.

	$\frac{q_0}{2k_F}$	$k_F$	$q_0$	$R_{ECP}$	$\beta$
Li	0,7687	0,5890	0,905	1,735	30,7
Na	0,8900	0,4882	0,869	1,808	33,3
K	0,8921	0,3947	0,704	2,231	50,7
Zn	0,8458	0,8342	1,411	1,113	25,2
Cd	0,8590	0,7423	1,275	1,232	30,9
Hg	0,8856	0,7213	1,278	1,230	30,8
Al	0,7396	0,9276	1,372	1,145	40,0
Ga	0,8053	0,8776	1,413	1,111	37,8
In	0,8279	0,7972	1,320	1,190	43,3
Tl	0,9037	0,7738	1,399	1,123	38,5
Si	0,7882	0,9590	1,512	1,039	44,0
Ge	0,8378	0,9206	1,543	1,018	42,2
Sn	0,8136	0,8674	1,411	1,113	50,5
Pb	0,8806	0,8350	1,471	1,068	46,5
Sb	0,8239	0,8986	1,481	1,061	57,4
Bi	0,8583	0,8520	1,463	1,074	58,7

Table 5.1 : Détermination des paramètres des modèles de potentiel locaux.

$k_F$ ,  $q_0$ ,  $R_{ECP}$  et  $\beta$  sont donnés en unités atomiques de manière à pouvoir les comparer à ceux d'autres auteurs.

### 5.3. Détermination des paramètres des modèles de potentiel

Dans une première étape on interpole le facteur de forme d'ANIMALU - HEINE tabulé dans le livre de HARRISON pour obtenir son noeud. Cette interpolation nous donne  $q_0/2k_F$  (à part le cas du cadmium dont les valeurs sont erronées et qui ont dû être prises dans la thèse d'ANIMALU).  $q_0$  est la position du noeud,  $k_F$  le nombre d'onde de Fermi. Il faut déduire  $q_0$  à partir de la valeur de  $k_F$  dans le solide, donnée dans l'article de synthèse de COHEN et HEINE (1970, p. 196). Notre résultat correspond à celui de la table de la p. 235 de ce même article mais est déterminé avec un chiffre significatif supplémentaire. On en déduit :

$$R_{OMP} = \frac{\Pi}{q_0} \quad (\text{SHAW local})$$

$$R_{ECP} = \frac{\Pi}{2q_0} \quad (\text{ASCHCROFT}) \quad (5.3.1)$$

$$\beta = \frac{Ze^2}{\epsilon_0 q_0^2} \quad (\text{HARRISON})$$

(Notons que SHARP et SMITH ont probablement choisi le même paramètre pour le potentiel d'ASCHCROFT et de SHAW).

Les résultats sont résumés sur la table 5.1.

Ils sont donnés en unités atomiques de manière à pouvoir les comparer à ceux d'autres auteurs. Notons encore que :

$$R_{OMP} = 2 R_{ECP} \quad (5.3.2)$$

comme l'a fait remarquer SHAW (1972). On postulera, avec HARRISON (1966, p. 56) que les paramètres  $R_{ECP}$ ,  $R_{OMP}$  et  $\beta$  ne varient pas de manière appréciable avec le volume atomique ni lors du changement d'état (solide  $\rightarrow$  liquide).

### 5.4. Calcul de la résistivité

L'expression de la résistivité a été donnée dans le chapitre II paragraphe 3. Le nombre d'onde de Fermi est calculé à partir d'un volume atomique déduit des données de densité compilées par CRAWLEY (1974). En ce qui concerne les fonctions d'interférence de sphères dures nous avons adopté le taux d'empilement du travail de synthèse de WASEDA présenté à la 3ème conférence internationale sur les métaux liquides à BRISTOL (1976).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\rho$ E.C.P.	$\rho$ O.M.P.	$\rho$ P.I.P.	RAO	DEVLIN	DEVLIN	SING et SRIVASTAVA	WANG SO	E.C.P. a (q) exp.
T. F.	4,6	3,1	6,0						5,0
HAR.	5,5	3,7	7,1		5,6				6,0
HUB.	7,9	5,3	10,1						8,5
HUB.SHAM	6,5	4,3	8,4	6,4	6,5		7,75		7,1
SHAW	11,2	7,4	14,5				11,6		12,0
G.W.	7,2	4,8	9,2	7,1					7,8
S.S.T.L.	8,2	5,4	10,6	8,2					8,8
V.S.	8,8	5,8	11,5	8,8			9,7	9,2	9,5
O.V.	6,9	4,5	8,8						7,4
K.L.	6,8	4,5	8,8				7,6		7,4
T.W.	9,0	5,8	11,6		8,6	10,05	10,6		9,5
S.T.L.S.	8,0	5,3	10,3						8,7
TAYLOR	9,2	5,9	12,0						9,7
HUB.SHAM	6,9	4,6	8,9						7,5
ANIMALU									

Table 5.2 : Résistivité du sodium liquide en  $\mu\Omega.cm$

Colonne 1, 2, 3 calculée avec respectivement les modèles de potentiel d'ASHCROFT - SHAW - HARRISON,

4) RAO, 1973 avec a (q) expérimental,

5) DEVLIN, 1972 avec a (q) expérimental,

6) DEVLIN, 1972 a (q) sphères dures ( $\eta = 0,45$ ),

7) SING - SRIVASTAVA, 1976 a (q) expérimental,

8) WANG SO, 1977 a (q) sphères dures ( $\eta = 0,45$ )

9) Notre calcul avec E.C.P. et a (q) expérimental (RUPPERSBERG).

La valeur expérimentale est de 9,6  $\mu\Omega.cm$

Pour les fonctions diélectriques statiques utilisées l'expression générale a été écrite dans le paragraphe 1.13 (formule 1.13.2) de même que les différentes expressions de  $G(q)$  permettant la prise en compte de l'échange et de la corrélation.

### 5.5. La résistivité du sodium liquide

Les résultats de nos calculs sont résumés sur la table 5.2. avec ceux de différents auteurs.

Il faut d'abord remarquer la très grande dispersion des valeurs de  $\rho$  calculées avec le même modèle de potentiel et avec différentes fonctions diélectriques.

La résistivité obtenue avec la fonction diélectrique de SHAW est 2,5 fois plus grande que celle déterminée à partir de la fonction de THOMAS - FERMI.

Le rapport entre la résistivité calculée à partir de la fonction de VASHISHTA - SINGWI (qui est considérée comme une bonne fonction diélectrique par RAO (1973)) et celle obtenue à partir de la fonction diélectrique (très couramment utilisée) de HARTREE donne une valeur de 1,6 pour un facteur de forme déterminé ; avec celle de HUBBARD - SHAM - ANIMALU, il est encore de 1,28. Notons que la fonction de HUBBARD - SHAM - ANIMALU a été utilisée dans le travail de synthèse d'ASHCROFT *et al* (1966).

Pour une même fonction diélectrique, le rapport entre la résistivité calculée à partir du modèle de HARRISON et celui de SHAW est de l'ordre de 1,95 bien que la position du noeud soit la même.

De manière globale, si l'on prend les résultats extrêmes on obtient un rapport :

$$\frac{\rho_{\text{SHAW}}}{\rho_{\text{PIP}}} = 4,6$$

T.F.  
OMP

Ces résultats confirment donc la très grande sensibilité du calcul de la résistivité au facteur de forme et à la fonction diélectrique statique.

Nous avons également comparé nos résultats à ceux de RAO (1973), DEVLIN *et al* (1972), SINGH *et al* (1976), WANG *et al* (1977).

DEVLIN *et al* ont utilisés une description de sphères dures pour la fonction d'interférence avec un taux d'empilement  $\eta = 0,45$  comme dans notre travail.

	W (2k <sub>F</sub> ) E.C.P.	W (2k <sub>F</sub> ) O.M.P.	W (2k <sub>F</sub> ) P.I.P.	W (2k <sub>F</sub> ) ANIMULU - HEINE
Li	.0431	.0196	<u>.0645</u>	.0782
Na	<u>.0116</u>	.0067	.0156	.0096
K	.0084	<u>.0049</u>	.0112	.0033
Zn	.0343	.0186	<u>.0473</u>	.0522
Cd	.0272	.0150	<u>.0371</u>	.0414
Hg	.0224	.0127	<u>.0305</u>	.0509
Al	<u>.0682</u>	.0311	.1015	.0706
Ga	.0645	.0303	<u>.0952</u>	.0871
In	.0433	.0221	<u>.0611</u>	.0638
Tl	.0188	.0109	<u>.0250</u>	.0341
Si	<u>.0897</u>	.0384	.1372	.0796
Ge	<u>.0549</u>	.0277	.0779	.0622
Sn (500)	<u>.0489</u>	.0247	.0695	.0543
Pb	.0255	.0145	<u>.0344</u>	.0389
Sb	.0522	.0263	<u>.0749</u>	.0651
Bi	.0439	.0229	<u>.0617</u>	.0735

Table 5.3 : Facteurs de forme en RYDBERGS en 2k<sub>F</sub> pour 16 métaux ; fonction diélectrique de Hu.S.A.

Ils ont utilisés des modèles de potentiel non locaux, soit celui de SHAW (DEVLIN) soit un modèle de potentiel indépendant de l'énergie (E.I.M.P.) (WANG et al).

Comparons maintenant la résistivité expérimentale ( $9,6 \mu\Omega.cm$  HENNEPHOF et al (1971)) à la colonne 9 de la table 5.2. où nous avons reporté la résistivité du sodium, calculée avec la fonction d'interférence expérimentale de RUPPERSBERG, et le modèle d'ASCHCROFT (E.C.P.).

Les fonctions diélectriques qui sont considérées comme les meilleures (VASHISHTA - SINGWI et TOIGO - WOODRUF) donnent une valeur de  $9,5\mu\Omega$  ce qui n'est que d'un pour cent plus petit que la valeur expérimentale.

Le modèle E.C.P., pour le sodium donne un résultat très voisin de celui des meilleurs modèles de potentiel calculés à partir des premiers principes.

(SINGH et al  $9,7 \mu\Omega.cm$  WANG et SO  $9,2\mu\Omega.cm$ ).

Ces résultats peuvent être considérés comme bons compte tenu de la méthode de détermination de  $R_c$  et de la sensibilité de la résistivité à ce paramètre. Nous discuterons plus loin du choix du potentiel local pour les calculs de propriétés électroniques des métaux liquides.

Quand on calcule la résistivité électrique avec un modèle de sphères dures, nous avons remarqué que les résultats sont très sensibles aux valeurs de  $\eta$ . Par exemple avec le E.C.P. et la fonction diélectrique de VASHISHTA - SINGWI on obtient avec  $\eta = 0,45$  :  $8,84\mu\Omega.cm$ ; et pour  $\eta = 0,46$  :  $8,19\mu\Omega.cm$ . GREENFIELD et al (1972) à partir de leur mesure de diffraction ont conclu que  $\mu = 0,455$  reproduit le mieux leur fonction d'interférence expérimentale. Avec cette valeur nous obtenons  $8,5\mu\Omega.cm$  ce qui est supérieur de 8% à la valeur de DEVLIN et al (1973) avec le potentiel de SHAW non local.

#### 5.6. Les autres métaux liquides

Nous allons maintenant examiner dans quelle mesure la discussion que nous avons eu pour le sodium est aussi valable pour d'autres métaux liquides et essayer de dégager des critères de choix du meilleur potentiel local dans chaque cas. En effet ceux-ci sont beaucoup plus faciles à manipuler que les modèles de potentiel non locaux.

De par notre méthode de choix du paramètre les noeuds sont communs aux différents modèles locaux et au modèle non local d'ANIMALU - HEINE.

Pour le même volume atomique la limite à  $q = 0$  est également la même à l'exception des métaux pour lesquels ANIMALU introduit une masse effective différente de 1.

T	Corps	$\rho$ E.C.P.	$\rho$ O.M.P.	$\rho$ P.I.P.	$\rho$ A.H. $\mu\Omega$ cm
180	Li	8,9 8,5	3,1 2,9	<u>16,9</u> 16,2	17,1
105	Na	6,9 ( $\eta=45$ ) 6,9	<u>4,6</u> 4,6	8,9 8,9	5,3
70	K	10,3 9,5	<u>6,7</u> 6,2	13,3 12,3	7,5
450°C	Zn	11,0 10,6	6,1 5,8	<u>16,0</u> 15,5	16,6
350°C	Cd	13,9 13,9	8,6 8,0	<u>19,6</u> 19,6	20,1
20°C	Hg	14,5 14,5	8,8 8,8	<u>19,6</u> 19,6	33,7
670	Al	<u>23,2</u> 23,7	8,8 10,2	41,6 40,2	19,2
50	Ga	19,4 21,0	8,9 9,8	<u>31,8</u> 34,2	28,3
160	In	24,3 24,3	13,4 13,4	<u>35,0</u> 35,0	30,4
315	Tl	42,8 42,8	26,6 26,6	<u>56,2</u> 56,2	57,9
1460	Si	<u>24,3</u> 30,7	10,6 14,0	41,3 51,3	28,8
1000	Ge	32,7 <u>37,1</u>	19,1 22,5	<u>45,3</u> 50,6	40,8
250	Sn	<u>38,3</u> 42,7	22,0 25,3	53,6 58,7	34,8
340	Pb	<u>67,8</u> 67,5	42,9 42,5	87,9 87,8	69,8
660	Sb	<u>61,9</u> 63,8	37,5 39,5	83,1 85,1	58,2
300	Bi	73,7 75,0	45,8 47,6	<u>97,2</u> 98,2	87,5

Table 5.4 : Résistivité de 16 métaux en  $\mu\Omega$  cm

Dans le coin supérieur gauche on a reporté la résistivité calculée avec  $\eta = 0,45$  ; en bas à droite avec  $\eta$  tiré de WASEDA, fonction diélectrique de H.S.A.

Dans une première étape nous nous proposons comme critère la comparaison des valeurs des facteurs de formes locaux avec celui d'ANIMALU - HEINE en  $2k_F$  (table 5.3). En effet il est logique de penser que le facteur de forme local qui serait identique en deux points ( $q = 0$  et  $q_0$ ) et qui serait le plus proche en un 3ème ( $2k_F$ ) du modèle non local d'ANIMALU - HEINE, puisse être considéré comme le meilleur dans la mesure où celui d'A. H. a été calculé en utilisant les " premiers principes ". Nous allons comparer nos calculs de résistivités avec ceux d'ASCHCROFT <sup>e'ad</sup> (1966) qui avait utilisé le facteur de forme d'A.H. Afin d'être cohérent nous utilisons la même fonction diélectrique que lui, à savoir celle de HUBBARD - SHAM - ANIMALU. Les résultats sont reportés sur la table 5.4.

Sur la table 5.3 nous observons une grande dispersion des valeurs en  $2k_F$  des différents potentiels. Le potentiel P.I.P. est systématiquement le plus élevé tandis que l'O.M.P. est le plus faible.

Rappelons que la région située près de  $2k_F$  a une grande importance dans le calcul de la résistivité à cause de la pondération en  $q^3$  de l'intégrand de la formule de ZIMAN.

On a souligné dans la table 5.3 la valeur du potentiel qui est dans chaque cas la plus proche de la valeur du potentiel d'A.H.

Nous constatons qu'en  $2k_F$  le E.C.P. d'ASCHCROFT est cinq fois sur seize le plus proche du potentiel d'A.H. (Na, Al, Si, Ge, Sn) le potentiel de HARRISON (P.I.P.) dix fois (Li - Zn - Cd - Hg - Ga - In - Tl - Pb - Sb - Bi).

Il est intéressant d'examiner si les valeurs des résistivités calculées avec les potentiels locaux ainsi choisis sont également les plus proches de celles calculées par ASCHCROFT avec le potentiel d'ANIMALU - HEINE.

Cette comparaison est effectuée sur la table 5.4 où nous reportons la résistivité calculée à partir des potentiels locaux et de la fonction diélectrique de Hu.S.A avec le résultat obtenu par ASCHCROFT <sup>e'ad</sup> (1966). Dans le coin supérieur gauche nous avons reporté le résultat avec le même taux d'empilement qu'ASCHCROFT ( $\eta = 0,45$ ) au milieu nous avons donné le résultat obtenu à partir de  $\eta$  tiré de WASEDA.

L'application du critère énoncé ci-dessus ne permet pas d'obtenir la résistivité la plus proche de celle d'ASCHCROFT dans 3 cas (Na - Pb - Sb). (Table 5.4).

Le choix du modèle de potentiel non local d'A.H. comme potentiel de référence peut également être discuté. Il est donc intéressant de comparer aussi les résistivités calculées avec les modèles locaux avec les résistivités expérimentale.

	$\rho$ E.C.P.	$\rho$ O.M.P.	$\rho$ P.I.P.	$\rho$ exp.
Li	10,3	3,5	<u>19,7</u>	24,0
$\eta = .46$ + Na = .455 = .45	8,19 <u>8,51</u> 8,84	5,33 5,55 5,77	10,64 11,04 11,46	9,6
K	<u>13,2</u>	8,5	17,3	13,0
Zn	11,9	6,5	<u>17,5</u>	36,6
Cd	16,0	9,1	<u>22,6</u>	33,7
Hg	16,8	10,1	<u>22,9</u>	91,0
Al (1000)	<u>25,7</u>	9,7	46,4	24,5
+ Ga	<u>23,3</u>	10,8	38,0	25,8
+ In	<u>27,6</u>	15,2	39,9	32,6
Tl	49,6	30,7	<u>65,2</u>	73,1
+ Si	33,3	15,0	<u>55,9</u>	81,0
+ Ge	40,7	24,5	<u>55,6</u>	68,6
Sn	<u>47,7</u>	28,1	65,7	48,1
+ Pb	76,9	48,3	<u>100,2</u>	96,5
+ Sb	70,5	43,4	<u>94,3</u>	113,9
Bi	83,6	52,8	<u>109,5</u>	128,1

Table 5.5 : Comparaison des résistivités calculées (fonction diélectrique de V.S.) avec la résistivité expérimentale en  $\mu\Omega$  cm.

(On conserve cependant la position du noeud). Dans cette comparaison nous avons choisi la fonction diélectrique de VASHISHTA - SINGWI dans la mesure où elle est considérée comme l'une des meilleures. Les valeurs sont reportées sur la table 5.5.

D'après cette comparaison le potentiel E.C.P. est le meilleur dans 6 cas (Na - K - Al - Ga - In - et Sn) et le P.I.P. dans 10 cas (Li - Zn - Cd - Hg - Tl - Si - Ge - Pb - Sb - Bi). On constate que les deux méthodes de choix coïncident dans 11 cas et diffèrent dans 5 cas (K - Ga - In - Si et Ge).

En ce qui concerne le potassium, on peut incriminer la fonction diélectrique, en effet, celle de V.S. augmente la résistivité de 40 % environ par rapport à celle de Hu.S.A. Pour les quatre autres corps, l'incidence n'est que de l'ordre de 10 %. On constate en examinant la table 5.6 que dans le cas de l'indium, le choix d'une F.I. expérimentale abaisse de 22 % (avec l'E.C.P.) la résistivité. De ce fait les résistivités calculées dans la table 5.5 doivent être diminuées dans un rapport sensiblement voisin et l'indium peut alors être considéré comme vérifiant les deux méthodes de choix d'un potentiel local. Il reste que pour K ; Ga ; Si et Ge, le potentiel d'A.H. n'est peut être pas la meilleure référence. Notons encore que les valeurs calculées sont assez différentes des valeurs expérimentales dans le cas des divalents (Zn - Cd - Hg) mais ceci est connu et expliqué par la proximité de niveaux  $d$  (EVANS, 1970). Pour le silicium le potentiel d'A.H. même corrigé avec une bonne fonction diélectrique donne un résultat très éloigné de la valeur expérimentale.

Comparons maintenant différents résultats avec des calculs effectués en utilisant des fonctions d'interférences expérimentales.

Sur la table 5.2. nous avons reporté la résistivité du sodium calculée avec la fonction d'interférence expérimentale de RUPPERSBERG et nos 14 fonctions diélectriques. Nous avons déjà discuté ce point plus haut.

Sur la table 5.6 nous avons donné la résistivité d'autres métaux, calculée avec des fonctions d'interférence expérimentales et la fonction diélectrique de V.S.

L'effet de la fonction d'interférence peut être important, le cas de l'indium est typique.

Ce qui est plus surprenant est que l'écart dans beaucoup de cas ne dépasse pas quelque pour cent. Une analyse détaillée (tracé de l'intégrand par exemple) montre que cette faible différence est due à deux effets. Le premier provient d'une compensation des aires sous l'intégrand qui ne se trouvent pas dans le même domaine des  $q$ . Le deuxième effet provient du fait que le premier pic de la fonction d'interférence ou l'épaulement coïncident très souvent avec le noeud du potentiel ce qui fait que l'influence de cette région des  $q$  est très fortement minorée. Notons également

Corps	Température	Fonction d'interférence expérimentale		Fonction d'interférence de sphères dures	
		Résistivité en $\mu\Omega$ cm	Auteur	Résistivité en $\mu\Omega$ cm	Compacité
. Ge	1047	42,5	ORTON	40,9	$\eta = . 38$
. Sb	660	75,6	WASEDA	70,7	$\eta = . 40$
. Sn	335°C	32,7	WAGNER	46,2	$\eta = . 417$
Sn	300°C	50,8	WASEDA	45,6	$\eta = . 421$
Al	670	25,6	WASEDA	25,7	$\eta = . 45$
Ga	150°C	30,6	ASCARELLI	23,3	
Ga	50°C	21,7	BIZID	23,1	$\eta = . 43$
Na	120°C	9,5	RUPPERSBERG	8,8	$\eta = . 45$
. Bi	300	76,0	WASEDA	84,3	$\eta = . 397$
. Cd	350	16,8	WASEDA	17,8	$\eta = . 424$
. Pb	350	79,5	RUPPERSBERG	77,3	$\eta = . 452$
. In	160	21,9	WASEDA	27,9	$\eta = . 447$
. Zn	550	14,6	ANDONOV	12,8	$\eta = . 442$

Table 5.6 : Résistivité de quelques corps purs calculés avec le potentiel D'ASCHCROFT (E.C.P.), la fonction diélectrique de V.S. et les fonctions d'interférences expérimentales (colonne 3) et de sphères dures (colonne 5) (en  $\mu\Omega$  cm).

l'exemple du gallium ou deux fonctions d'interférence expérimentales donnent un résultat différent de 40 %.

### 5.7. Le pouvoir thermoélectrique

Le pouvoir thermoélectrique a été calculé avec les mêmes potentiels locaux et fonctions diélectriques. Le terme  $r/2$  de l'équation 2.4.7 est nul.

Dans le cas du sodium nous avons en plus examiné l'incidence de la fonction d'interférence.

#### 5.7.1 Influence de la fonction d'interférence

La connaissance de la fonction d'interférence expérimentale est moins importante que pour la résistivité comme on peut le voir sur la table 5.7. où nous avons reporté le P.T.A. du sodium calculé avec le E.C.P. et la fonction diélectrique de V.S.

Nous avons comparé le P.T.A. obtenu avec trois valeurs différentes de  $\eta$  à celui calculé à partir de la valeur expérimentale de la F.I.

La différence entre les valeurs calculées à partir de sphères dures est plus petite que  $0,2 \mu V.K^{-1}$  ce qui est inférieur à la meilleure précision expérimentale que l'on puisse obtenir. Avec la valeur de  $a$  ( $2k_F$ ) de RUPPERSBERG la plus grande différence est de  $0,4 \mu V.K^{-1}$ . Nous avons fait le même type de comparaison avec le germanium et nous avons obtenu :

$$S = 6,56 \mu V.K^{-1} \text{ pour } \eta = 0,45 \text{ et } 6,25 \mu V.K^{-1} \text{ pour } \eta = 0,38$$

le pouvoir thermoélectrique est donc peu sensible à  $\eta$ .

Par contre nous avons observé que la densité expérimentale pouvait avoir un effet non négligeable.

Dans les mêmes conditions ( $\eta = 0,46$ , fonction diélectrique de V.S., température =  $105^\circ C$ ) nous avons obtenu  $- 3,41 \mu V.K^{-1}$  avec la densité d'ALLEN (1972) et  $- 2,47 \mu V.K^{-1}$  avec la densité compilée par CRAWLEY (1974) pour le sodium liquide. ( $d = 928$  et  $951 \text{ kg/m}^3$  respectivement). Un examen attentif montre que le déplacement de  $2k_F$  dans le flanc de montée gauche du 1er pic de la fonction d'interférence est responsable de ce phénomène.

	a (q) sphères dures	a (q) exp.
η	<div style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; width: 100%; margin: 0 auto; position: relative;"> <span style="position: absolute; left: 10%; top: -5px;">0,450</span> <span style="position: absolute; left: 40%; top: -5px;">0,455</span> <span style="position: absolute; left: 70%; top: -5px;">0,460</span> </div>	
S en $\mu V.K.^{-1}$	- 2,54      - 2,61      - 2,69	- 2,27

Table 5.7 : Pouvoir thermoélectrique du sodium en fonction de la compacité

1	2	3	4	5	6	7	8
	a (q) exp E.C.P.	Sphères dures η = 0,45			a (q) exp DEVLIN	a (q) sphères dures FEITSMA	
		E.C.P.	O.M.P.	P.I.P.		Partie locale	Avec le terme non local
T.F.	- 6,31	- 6,42	- 8,35	- 4,09			
Ha	- 4,63	- 4,80	- 7,82	- 1,15	- 8,4		
Hu S. A.	- 3,79	- 4,00	- 7,56	+ 0,30			
Hu	- 3,53	- 3,75	- 7,47	+ 0,75			
Hu S.	- 3,95	- 4,15	- 7,61	+ 0,02	- 8,0		
SHAW	- 1,61	- 1,90	- 6,87	+ 4,11			
G. V.	- 3,70	- 3,92	- 7,53	+ 0,45			
S.S.T.L.	- 2,66	- 2,91	- 7,20	+ 2,28			
V.S.	- 2,27	- 2,54	- 7,08	+ 2,94			
O	- 3,81	- 4,01	- 7,56	+ 0,28			
K. L.	- 3,52	- 3,74	- 7,47	+ 0,77			
T. W.	- 2,05	- 2,32	- 7,00	+ 3,35	- 6,8	- 5	- 7,5
S.T.L.S.	- 3,38	- 3,61	- 7,43	+ 1,01			
TAYLOR	- 0,94	- 1,25	- 6,65	+ 5,28			

Table 5.8 : Pouvoir thermoélectrique du sodium liquide en  $\mu V.K.^{-1}$

### 5.7.2. Influence du modèle de potentiel

Nous avons reporté pour le sodium sur la table (5.8) le pouvoir thermo-électrique calculé avec les trois modèles locaux et la fonction d'interférence de sphères dures ( $\eta = 0,45$ ) ainsi que le pouvoir thermoélectrique calculé avec l'E.C.P. et à partir de la fonction d'interférence expérimentale de RUPPERSBERG.

Les résultats sont comparés à ceux d'autres auteurs et à la valeur expérimentale de FEITSMA (1978) de  $- 7,7 \mu \text{ V.K.}^{-1}$ .

A nouveau il convient de remarquer une grande dispersion des résultats entre la valeur la plus faible (O.M.P. + T.F.:  $- 8,35 \mu \text{ V.K.}^{-1}$ ) et la valeur la plus élevée (P.I.P. avec TAYLOR :  $+ 5,28 \mu \text{ V.K.}^{-1}$ ).

Si l'on garde le même potentiel local, la plus grande dispersion apparaît avec le potentiel dont l'amplitude est la plus grande en  $2k_F$  (P.I.P.), tandis que si le potentiel  $\psi$  est faible, le terme  $2q$  est petit devant 3 dans le paramètre thermoélectrique et l'incidence de la fonction diélectrique est minorée.

En ce qui concerne l'influence de la fonction d'interférence, on arrive à la même conclusion que celle déduite de la table 7 ; en comparant les colonnes 2 et 3 de la table 5.8, la différence est toujours inférieure à  $0,3 \mu \text{ V.K.}^{-1}$ . Par contre le P.T.A. est très sensible au potentiel  $\psi$ . Avec la fonction diélectrique de T.W. le P.T.A. est respectivement de  $- 7 \mu \text{ V.K.}^{-1}$  pour l'O.M.P., tandis qu'il est de  $+ 3,35 \mu \text{ V.K.}^{-1}$  avec le P.I.P. On peut comparer ces valeurs à celles de FEITSMA qui a utilisé le potentiel non local et dépendant de l'énergie de SHAW. En prenant uniquement en compte le terme local, FEITSMA a obtenu  $- 5 \mu \text{ V.K.}^{-1}$ , tandis qu'en ajoutant le terme de dépendance en énergie il trouve  $- 7,5 \mu \text{ V.K.}^{-1}$  qui est très proche de la valeur expérimentale ( $- 7,7 \mu \text{ V.K.}^{-1}$ ).

La valeur donnée par FEITSMA pour le calcul sans dépendance en énergie se situe entre le E.C.P. et le O.M.P. (respectivement  $- 2,32$  et  $- 7,00 \mu \text{ V.K.}^{-1}$ ). Sur la table 5.3, le potentiel d'ANIMALU en  $2k_F$  se trouve également entre celui de ces 2 potentiels.

On peut estimer, qu'avec la fonction diélectrique de V.S., le potentiel d'A.H. donne une contribution locale au P.T.A. voisine de celle de FEITSMA, encadrée par les valeurs déduites des potentiels E.C.P. et O.M.P.

Sur la table 5.9 nous avons rassemblé les pouvoirs thermoélectriques des autres métaux, calculés avec les fonctions diélectriques de H.S.A. et de V.S. pour les potentiels locaux, de H.S.A. pour le potentiel d'A.H. ainsi que la valeur expérimentale.

Avec les sphères dures, nous avons utilisé la valeur de  $\eta$  de WASEDA (1977). A noter cependant qu'avec le potentiel d'A.H. on a calculé uniquement la contribution locale au P.T.A.

	S. E.C.P.en $\mu$ V.K. <sup>-1</sup>				S. O.M.P.		S. P.I.P.		S. Animalu - HEINE	S. exp.
	Temp. en °C	$\eta$	Hu. S.A.	V.S.	Hu. S.A.	V.S.	Hu. S.A.	V.S.	Hu. S.A.	
Li	180	0,46	+ 0,3	+ 1,8	- 5,7	- 5,4	+ 9,9	+ 13,3	+ 13,6	+ 22,0
Na	105	0,46	- 3,9	- 2,5	- 7,3	- 6,8	+ 0,3	+ 2,8	- 6,1	- 7,7
K	70	0,46	- 5,7	- 2,9	- 10,3	- 9,3	- 0,0	+ 4,9	- 11,6	- 15,5
Zn	450	0,46	- 4,1	- 3,9	- 5,4	- 5,3	- 2,4	- 2,0	- 1,6	+ 0,3
Cd	350	0,45	- 4,0	- 3,6	- 5,7	- 5,6	- 1,8	- 1,2	- 0,7	+ 0,4
Hg	20	0,45	- 2,8	- 2,8	- 3,0	- 3,0	- 2,5	- 2,4	- 1,4	- 5,7
Al	670	0,45	- 0,1	+ 0,5	- 5,2	- 5,1	+ 8,1	+ 9,5	- 0,9	- 2,0
Ga	50	0,43	- 0,7	- 0,5	- 1,9	- 1,9	+ 1,1	+ 1,5	+ 0,8	- 0,4
In	160	0,45	- 2,1	- 1,9	- 3,3	- 3,3	- 0,4	+ 0,0	- 0,1	- 1,1
Tl	315	0,45	- 5,3	- 5,3	- 5,4	- 5,4	- 5,1	- 5,0	- 4,7	- 0,5
Si	1460	0,38	- 6,7	- 6,5	- 9,1	- 9,1	- 2,9	- 2,4	- 7,1	
Ge	1000	0,38	- 6,4	- 6,2	- 7,6	- 7,5	- 4,8	- 4,5	- 5,9	$\approx$ 0
Sn	250	0,43	- 2,6	- 2,2	- 3,6	- 3,5	- 1,2	- 0,9	- 2,4	- 0,5
Pb	340	0,46	- 4,7	- 4,7	- 4,9	- 4,9	- 4,6	- 4,5	- 4,4	- 3,4
Sb	660	0,40	- 5,4	- 5,3	- 6,1	- 6,1	- 4,3	- 4,1	- 4,8	+ 0,5
Bi	300	0,40	- 3,7	- 3,7	- 4,0	- 4,0	- 3,2	- 3,1	- 2,8	- 0,6

Table 5.9 : Pouvoir thermoélectrique absolu de 16 métaux en  $\mu$  V.K.<sup>-1</sup>

De toute évidence le 1er critère proposé de choix d'un modèle local s'applique car la valeur en  $2k_F$  du potentiel intervient explicitement dans la contribution locale du P.T.A.

Notons aussi que la dispersion des résultats est moins importante pour les métaux polyvalents (à l'exception de l'aluminium) que pour les métaux monovalents.

Cependant ni les potentiels locaux, ni les calculs avec la contribution locale du potentiel d'A.H. ne peuvent expliquer la grande différence observée dans le cas de l'antimoine, du thallium et du germanium. Il est absolument indispensable de faire des calculs plus complets incluant le terme de dépendance en énergie.

#### 5.8. Résistivité et pouvoir thermoélectrique des alliages

Quand on calcule les propriétés électroniques des alliages liquides, deux méthodes peuvent être utilisées.

La première consiste à ajuster deux paramètres l'un sur la résistivité et l'autre sur le P.T.A. expérimental du métal pur. Dans le cas du potentiel E.C.P. d'ASHCROFT le paramètre  $Rc_i$  est ajusté sur la résistivité expérimentale et :

$$\Gamma_i = \frac{\partial \ln Rc_i}{\partial \ln E}$$

sur le P.T.A. du métal pur.  $\Gamma_i$  tient compte de la dépendance en énergie dans le calcul du pouvoir thermoélectrique. Cette procédure a été utilisée pour Ge - Sb et Pb - Sb à la 4ème conférence sur les métaux liquides et amorphes à GRENOBLE (1980). Bien sur, les paramètres  $Rc_i$  et  $\Gamma_i$  sont différents si l'on choisit une autre fonction diélectrique.

Pour respecter l'esprit de ce chapitre nous avons choisi la deuxième méthode consistant à déterminer les paramètres à partir du potentiel d'ANIMALU - HEINE pour les métaux purs. Le terme  $\Gamma_i$  est nul.

Les résultats sont rassemblés sur la table 5.10 pour Ge - Sb avec les fonctions diélectriques de HARTREE, de HUBBARD - SHAM et de VASHISHTA - SINGWI.

Les conclusions sur la résistivité sont analogues à celles des métaux purs. Le P.T.A. n'est pas sensiblement amélioré quand on utilise une meilleure fonction diélectrique.

% Sb	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\rho$ Har.	30,3	33,0	35,7	38,2	40,8	43,4	45,9	48,3	50,8	53,2	55,5
$\rho$ Hu Sh	35,5	38,7	41,8	44,9	48,0	51,0	54,0	56,9	59,8	62,7	65,5
$\rho$ V.S.	40,3	44,0	47,6	51,3	54,9	58,4	61,9	65,4	68,8	72,1	75,5
$\rho$ exp.	68,1	73,0	78,9	84,4	90,0	95,6	100,8	106,0	110,8	116,2	121,3
S Hä.	- 4,5	- 4,7	- 4,9	- 5,1	- 5,3	- 5,5	- 5,6	- 5,8	- 6,0	- 6,1	- 6,2
S Hu Sh	- 4,7	- 4,9	- 5,1	- 5,3	- 5,5	- 5,6	- 5,8	- 6,0	- 6,1	- 6,3	- 6,4
S V S	- 4,8	- 5,0	- 5,2	- 5,4	- 5,5	- 5,7	- 5,9	- 6,0	- 6,2	- 6,3	- 6,5
S exp.	- 0,35	- 0,29	- 0,24	- 0,04	+ 0,21	+ 0,15	+ 0,43	+ 0,47	0,17	0,60	+ 0,41

Table 5.10 : Résistivité et P.T.A. de l'alliage Ge - Sb calculé avec l'E.C.P. et les fonctions d'interférences partielles de sphères dures en  $\mu\Omega\text{cm}$  et  $\mu\text{V.K.}^{-1}$

Néanmoins, en prenant un potentiel local indépendant de l'énergie, nous négligeons le terme  $r/2$  de (2.4.7) qui peut être important. On peut espérer que la prise en compte de la dépendance en énergie serait susceptible d'améliorer sensiblement les résultats.

Dans l'esprit de ce chapitre on devrait pouvoir également déterminer un paramètre  $\Gamma_i$  mesurant le déplacement du noeud du facteur de forme local (lié à  $R_c$  par (5.3.1) lorsque l'énergie de FERMI varie fortement (cas des alliages). Il est nécessaire de connaître le déplacement du noeud du potentiel d'ANIMALU - HEINE lorsqu'en modifiant la composition, l'énergie de FERMI de l'alliage varie. Le calcul du facteur de forme dans l'alliage par la méthode de HALLERS nous semble susceptible de permettre la détermination de ce paramètre.

CHAPITRE V

- ALLEN B. C. ; dans LIQUID METALS, Physics and Chemistry, édité par Marcel Dekker Inc, New-York (1972).
- ANIMALU A. O. E. et HEINE V. ; Phil. Mag. 12 (1965) 1249.
- ASHCROFT N. W. et LEKNER J. ; Phys. Rev. 145 (1966) 83.
- CRAWLEY A. F. ; Int. Met. Rev. 19 (1974) 32.
- DEVLIN J. F. et VAN DER LUGT W. ; Phys. Rev. B 6 (1972) 4462.
- DEVLIN J. F., LEENSTRA M. R. et VAN DER LUGT W. ; Physica 66 (1973) 593.
- EVANS R. ; J. Phys. C 2 (1970) S137.
- FEITSMA P. D., HALLERS J. J., VAN DER LUGT W. et LEE T. ; Physica 93B (1978) 47.
- GREENFIELD A. J., WELLENDORF J. et WISER N. ; Phys. Rev. A 4 (1971) 1607.
- HALLERS J. J., MARIËN T. et VAN DER LUGT W. ; Physica 78 (1974) 259.
- HARRISON W. A. ; Pseudopotentials in the theory of metals. Editeur : Benjamin Inc. New-York (1966).
- HENNEPHOF J., VAN DER LUGT W. et WRIGHT G. W. ; Physica 52 (1971) 279.
- RAO P. V. S. ; Phys. Stat. Sol. (b) 55 (1973) 629.
- RUPPERSBERG H. ; Communication personnelle.
- SHARP A. E. et SMITH P. V. ; Sol. St. Comm. 15 (1974) 383.
- SHAW R. W. ; Phys. Rev. B 5 (1972) 4742.
- SING R. N. et SRIVASTAVA P. L. ; Phys. Stat. Sol. b 78 (1976) K 45.
- WANG S. et SO C. B. ; J. Phys. F 7 (1977) 1439.
- WASEDA Y. ; Third Int. Conf. on liq. Metals. Editeur : The Institute of Physics Bristol and London (1977) 230.

## CHAPITRE VI

## RÉSISTIVITÉ DES MÉTAUX PURS ET LEUR DÉPENDANCE EN TEMPÉRATURE

6.1. Introduction

Nous allons dans ce chapitre, présenter nos résultats expérimentaux en ce qui concerne la résistivité à l'état liquide du cadmium, du zinc, de l'indium, du germanium, de l'étain, du plomb, de l'antimoine, du bismuth et du tellure qui ont été étudiés dans les cellules en quartz décrites au chapitre IV.

Nous discutons, dans le cadre des théories exposées, les valeurs obtenues et leur dépendance en température.

Un examen exhaustif a été réalisé dans le cas de l'étain et certains aspects théoriques ont été présentés au paragraphe 7 du chapitre II.

Rappelons brièvement que la résistivité, calculée au moyen de la formule de ZIMAN est exprimée en fonction du facteur de forme calculé à partir d'un modèle de potentiel, d'un pseudopotentiel ou encore d'une matrice  $t$ , et d'une fonction d'interférence. Devant l'intégrale apparaissent le volume atomique et le nombre d'onde de FERMI.

6.1.1. Volume atomique et nombre d'onde de FERMI

Ces grandeurs varient en fonction de la température. Le volume atomique  $\Omega_0 = \Omega/N$  est directement relié à la densité expérimentale par la relation (2.7.2) :

$$\Omega_0 = \frac{M_{at}}{N \cdot d} \quad (6.1.1)$$

CRAWLEY a, dans un article de synthèse publié en 1974, donné les "meilleures" densités expérimentales des métaux purs en les exprimant par l'équation :

$$d = a + b (T - T_M) \quad (6.1.2)$$

Nous avons utilisés les paramètres tabulés par CRAWLEY en rectifiant une erreur manifeste concernant le paramètre "a" de l'antimoine et  $T_M$  du plomb.

Notons que de nombreux auteurs se réfèrent à la tabulation de données identiques faites par ALLEN (1972) qui confirme la densité au point de fusion mais diffère sensiblement en ce qui concerne sa pente.

Le nombre d'onde  $k_F$  qui intervient dans le préfacteur de l'intégrale, dans la borne d'intégration et dans le modèle de potentiel est calculé à partir de :

$$k_F = \left( \frac{3\pi^2 Z}{\Omega_0} \right)^{1/3} \quad (6.1.3)$$

### 6.1.2. La fonction d'interférence

La fonction d'interférence peut être mesurée expérimentalement à différentes températures. Il est cependant nécessaire qu'elle soit déterminée avec une grande précision. (En effet différents auteurs ont obtenus des résultats contradictoires par exemple sur le coefficient de température de la résistivité du zinc, alors qu'ils ont effectué les calculs, chacun avec leurs fonctions d'interférence et en utilisant le même modèle de potentiel).

On peut également modéliser la fonction d'interférence qui dépendra d'un paramètre dont la variation en fonction de la température peut être déduite soit de données expérimentales, soit d'un calcul théorique. Le modèle est en général un modèle de sphères dures et le paramètre, le diamètre de sphères dures  $\sigma$ , est relié au taux d'empilement  $\eta$  par la relation (2.7.1) :

$$\eta(T) = \frac{\pi}{6} \frac{\{\sigma(T)\}^3}{\Omega_0(T)} \quad (6.1.4)$$

Le taux d'empilement dépend donc à la fois de la variation en fonction de la température du diamètre de sphères dures  $\sigma$  et de celle du volume atomique  $\Omega_0$ .

### 6.1.3. Le facteur de forme

La dépendance en température du facteur de forme, est fonction du volume atomique  $\Omega_0$  comme on peut le voir par exemple dans l'équation (1.12.1). On peut facilement en tenir compte. La fonction diélectrique doit aussi être corrigée car  $k_F$  y intervient. Enfin le potentiel nu est exprimé à partir de paramètres

( $A_{\beta}$ , pour les potentiels de type ANIMALU - HEINE - SHAW ; Rc O.M.P., Rc E.C.P.,  $\beta$  pour les potentiels locaux décrits précédemment) qui sont dépendants de l'énergie des électrons considérés (en général ceux du niveau de FERMI). Or lorsque la température se modifie, l'énergie des électrons évaluée suivant la procédure d'ANIMALU varie (voir par exemple la formule (1.11.9)). Les dépendances en température de certains termes peuvent être prises en compte et sont des fonctions explicites de la température par l'intermédiaire du rayon électronique  $r_s$  et atomique  $R_a$  et par conséquent de la masse volumique. Cependant, on ne sait pas si et comment l'énergie de cohésion ou d'ionisation, dépend de la température.

Pour les modèles locaux ASHCROFT (1968) a introduit une dépendance en énergie du paramètre Rc du E.C.P. caractérisée par un paramètre  $\Gamma$  qui peut être ajusté sur le pouvoir thermoélectrique expérimental du métal pur. Il serait donc possible de faire varier le paramètre (ici Rc) d'un modèle local en fonction de la température à condition que l'on connaisse la variation correspondante d'énergie des électrons au niveau de FERMI.

Dans le paragraphe 6.2.1 nous allons examiner spécifiquement différentes lois de variation du diamètre de sphère dure dans le cas de l'étain liquide et leur influence sur le calcul de la résistivité en fonction de la température dans le cadre d'un modèle de potentiel (E.C.P.).

Dans le paragraphe 6.2.2 et dans les paragraphes suivants on verra plus précisément l'influence des modèles de potentiel (ou de la matrice  $t$ ) sur la résistivité électrique du métal étudié. Sauf précision contraire on a utilisé la fonction diélectrique de VASHISHTA - SINGWI (1972).

De manière systématique la résistivité du métal liquide a été calculée au moyen des potentiels locaux de SHAW (O.M.P.), d'ASHCROFT (E.C.P.), et de HARRISON (P.I.P.) dont le noeud a été ajusté sur le potentiel non local d'ANIMALU HEINE (1965) à écrantage non local tabulé dans le livre de HARRISON (1966) comme cela a été développé dans le chapitre 1. § 12. Les paramètres utilisés sont ceux de la table 5.1.

On a également employé le potentiel non local d'ANIMALU à écrantage local (S.M.P.) et sa version adaptée aux métaux de transition (T.M.M.P. ; ANIMALU, (1973). Dans ce dernier cas la résistivité calculée est quasiment identique à celle obtenue avec le S.M.P. car les facteurs de forme ne diffèrent sensiblement que pour  $q > 2k_F$ .

Métal	$\eta_0$	$\eta_1$	$\eta_2$	$m^*$	$E_B$
<u>WASEDA (1980)</u>					
Indium	0,674	0,371	- 0,005	1	- 0,247
Germanium	- 2,263	0,744	0,028	1	- 0,263
Etain	- 2,320	0,646	- 0,022	1	- 0,205
Plomb	- 1,943	1,287	0,103	1	- 0,241
Antimoine	- 2,006	0,883	- 0,065	1	- 0,310
Bismuth	- 2,712	1,364	- 0,007	1	- 0,055
Manganèse	- 0,449	-0,053	2,654	1	+ 0,015
<u>DREIRACH et al. (1972)</u>					
Germanium	- 2,172	0,779	0,026	1	- 0,31
Etain	- 2,242	0,76	0,018	1	- 0,28
<u>BALLENTINE et al. (1977)</u>					
Antimoine	1,009	1,234	0,055	0,9	( $E_F = 0,503$ ryd.)
Plomb	1,029	0,807	0,008	1	( $E_F = 0,366$ ryd.)
Bismuth	1,066	1,094	0,023	1	( $E_F = 0,398$ ryd.)

Table 6.1 : Paramètres nécessaires pour calculer la résistivité de métaux liquides au moyen de la matrice  $t$  exprimée en fonction des déphasages  $\eta_0$

ANIMALU (1965) a montré que le facteur de forme calculé avec un écrantage local (S.M.P.) était voisin de celui obtenu, en écrantant correctement la partie non locale du facteur de forme (potentiel d'ANIMALU - HEINE, 1965).

Enfin chaque fois que des déphasages existaient dans la littérature pour les métaux liquides, on a calculé la résistivité grâce à la matrice  $t$ .

Les valeurs des paramètres utilisés dans le cadre du modèle d'ANIMALU à écrantage local sont extraites de la publication d'ANIMALU et HEINE (1965). Les différents déphasages sont reportés sur la table 6.1 ; la dépendance en température du taux d'empilement est tirée du tableau 3.1 du livre de WASEDA (1980).

## 6.2. La résistivité de l'étain liquide

### 6.2.1. Résultats expérimentaux

La résistivité de l'étain liquide a été mesurée entre le point de fusion et 1300°C.

Les résultats expérimentaux sont reportés sur la table 6.2. conjointement à ceux d'autres auteurs.

Nos mesures sont en excellent accord avec celles de MERA, KITA et ADACHI (1972) entre le point de fusion et 500°C (la différence n'est jamais supérieure à 0,1  $\mu\Omega$ .cm) ; d'ADAMS et LEACH (1967) (à 0,1  $\mu\Omega$ .cm près jusqu'à 500°C), de DAVIES et LEACH (1970) (différence inférieure à 1 % jusqu'à 500°C). Tous ces résultats ont été obtenus par des méthodes avec électrodes. POKORNY et al. (1975) a effectué des mesures relatives avec une très grande précision. Si l'on ajuste sa valeur sur la nôtre au point de fusion on obtient un excellent accord (l'écart est inférieur à 0,1  $\mu\Omega$ .cm jusqu'à 700°C).

Les déterminations expérimentales de résistivité effectuées avec des méthodes sans électrodes s'écartent davantage de nos résultats. Les valeurs de ROLL et MOTZ (1957) sont supérieures aux nôtres d'environ 1 %, celles de TSCHIRNER (1969) sont également supérieures d'1 % à basse température, mais l'écart s'accroît jusqu'à 2 % à 1000°C enfin les mesures de TAKEUCHI et ENDO (1962) sont plus faibles de 3 % au point de fusion et de 5 % à 800°C.

Le tableau 6.2. montre à l'évidence une convergence d'un grand nombre de résultats expérimentaux. Jusqu'à 500°C, plusieurs méthodes avec électrodes donnent des résultats très voisins. Nos mesures à haute température permettent de préciser la résistivité de l'étain qui n'avait été déterminée dans ce domaine qu'au moyen de méthodes sans électrodes. Celles-ci nécessitent un certain nombre de corrections et la connaissance de grandeurs physiques (telle la viscosité)

	A.E.	A.E.	A.E.	A.E.	S.E.	S.E.	A.E.	S.E.
T en Celcius	Ce travail	POKORNY ÅSTRÖM	DAVIES LEACH	MERA KITA ADACHI	ROLL MOTZ	TAKEUCHI ENDO	ADAMS LEACH	TSCHIRNER
232	47,6	47,60	47,2	47,6	48,0	46,3	47,5	
250	48,1	48,11		48,1				
300	49,5	49,49	49,0	49,5	49,7	47,8	49,4	49,9
400	52,2	52,18	51,7	52,1	52,2	50,1	52,2	52,5
500	54,9	54,80	54,3	54,8	54,7	52,5	54,8	55,1
600	57,4	57,35			57,2	54,8		57,8
700	59,9	59,86			59,6	57,1		60,4
800	62,4				62,1	59,4		63,0
900	64,9				64,5			65,7
1000	67,5				67,0			68,3
1100	70,1				69,5			
1200	72,6				72,0			
1300	75,4							

Table 6.2 . . : Résistivité électrique de l'Etain liquide en  $\mu\Omega.cm$  : Comparaison de nos valeurs à celles d'autres auteurs.

(S.E. :: Sans électrodes ; A.E. : avec électrodes)

ainsi que leur dépendance en fonction de la température. Elles sont par nature moins précises que les méthodes avec électrodes mais sont très utiles lorsque les substances étudiées sont fortement réactives d'un point de vue chimique en particulier lorsqu'elles réagissent avec les électrodes.

### 6.2.2. La fonction d'interférence et la dépendance en température de la résistivité

Nous avons étudié l'influence de la structure sur la résistivité de l'étain liquide à différentes températures. Le calcul a été effectué dans le cadre de la formule de ZIMAN, avec le E.C.P. d'ASHCROFT. Le paramètre  $R_c$  a été ajusté sur le noeud du potentiel d'ANIMALU - HEINE, la fonction diélectrique est celle de VASHISHTA - SINGWI. La fonction d'interférence est calculée à partir d'un modèle de sphères dures et le paramètre  $\eta$  (ou  $\sigma$ ) est obtenu en fonction de la température par différents moyens décrits au paragraphe 7 du chapitre II. Rappelons brièvement les différentes possibilités :

- Le diamètre de sphères dures est maintenu constant.

On détermine ce diamètre grâce au taux d'empilement donné par WASEDA (1976) à 250°C ( $\eta = 0,43$ ) et à la masse volumique expérimentale.

- Le taux d'empilement suit une loi empirique donnée dans le livre de WASEDA (1980) :

$$\eta = 0,488 \exp. (- 2,57 \cdot 10^{-4} \cdot T_K) \quad (6.2.1)$$

dont les paramètres sont déduits de la variation de la structure mesurée expérimentalement en fonction de la température.

- Le diamètre de sphères dures est obtenu à partir de mesures d'autodiffusion.
- Le diamètre de sphères dures est calculé à partir de l'entropie expérimentale.
- Le diamètre de sphères dures est déduit de la compressibilité isotherme :

- + par l'équation de compressibilité,
- + " " de pression,
- + " " de CARNAHAN - STARLING.

- Le diamètre de sphères dures a été calculé à partir de la minimalisation de l'énergie libre avec le modèle de potentiel local d'ASHCROFT et la fonction diélectrique de HUBBARD - SHAM - ANIMALU ou de VASHISHTA - SINGWI.

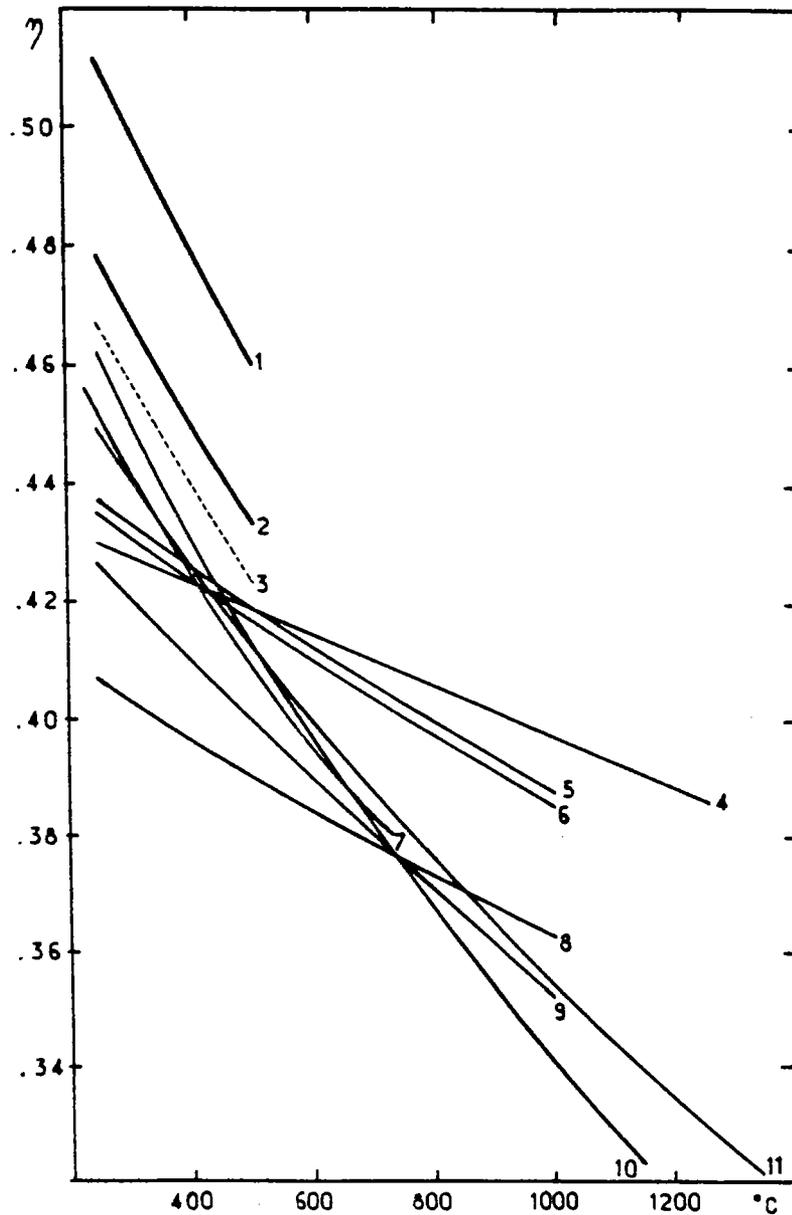


Figure 6.1 : Taux d'empilement  $\eta$  de l'étain liquide en fonction de la température.  
-----  
Les courbes 1,2, 3 sont déduites de la compressibilité isotherme, la courbe 1 par l'équation de pression (P), la courbe 2 par celle de Carnahan-Starling (C.S.), la courbe 3 par celle de compressibilité (C).  
La courbe 4 est obtenue en maintenant le diamètre de sphères dures constant, les courbes 5, 6, 8 sont calculées en minimisant l'énergie libre (F).  
La courbe 5 avec la formule de C.S. et la fonction diélectrique de H.S.A., la courbe 6 avec l'équation de C. et la fonction diélectrique de H.S.A., la courbe 8 avec l'équation de C.S. et la fonction diélectrique de V.S.  
La courbe 7 est déduite de l'entropie, la 9 de la structure (formule de Waseda) les 10 et 11 de l'autodiffusion, la 10 à partir de la formule moyenne de Protopoulos, la 11 à partir des mesures d'autodiffusion de Bruson.

On peut examiner sur la figure 6.1. la variation des taux d'empilement en fonction de la température dans les différents cas de figure précisés plus haut. Deux points doivent être examinés sur ce graphique :

- la pente de  $\eta$  en fonction de  $T'$
- les valeurs absolues de  $\eta$  à une température donnée.

En ce qui concerne le 1er point la pente la plus faible correspond à un diamètre de sphères dures constant (courbe 4). Les valeurs obtenues par minimisation de l'énergie libre sont proches de la précédente (courbe 5 - 6 et 8). La structure, l'entropie, la compressibilité isotherme, l'autodiffusion donnent des pentes plus fortes et sensiblement voisines.

La valeur absolue du taux d'empilement vers 250°C est en général assez différente. Celle obtenue à partir de la compressibilité isotherme est systématiquement trop élevée et la correction d'ASCARELLI (1968), qui, à 250°C ramène  $\eta$  de 0,579 à 0,466 n'est pas tout à fait suffisante pour obtenir une valeur raisonnable ( $\eta = 0,43$  à 0,45), néanmoins elle corrige considérablement le schéma du gaz de sphères dures sans interaction électronique.

La formule de PROTOPAPAS, qui est une formule valable pour tous les corps n'est pas non plus très adaptée puisqu'elle part de  $\eta = 0,472$  au point de fusion.

La minimisation de l'énergie libre avec la fonction diélectrique de VASHISHTA - SINGWI donne une valeur plus faible ( $\eta \approx 0,41$ ). Notons cependant que cette méthode nécessite le choix d'un modèle de potentiel et de son (ses) paramètre (s). Les méthodes qui utilisent une donnée expérimentale (autodiffusion, entropie, structure) convergent vers un résultat proche de 0,43.

Les différentes lois expérimentales de variation du taux d'empilement ont été testées sur la résistivité électrique de l'étain. Les courbes sont représentées sur la figure 6.2. Notons d'abord que toutes ces courbes sont systématiquement inférieures à la résistivité expérimentale.

De ce fait nous avons préféré tester la dépendance en température sur le paramètre réduit  $\frac{1}{\rho} \frac{\Delta\rho}{\Delta T}$  entre 250 et 500°C plutôt que sur  $\frac{\Delta\rho}{\Delta T}$ . Rappelons que nous avons déterminé RC à partir du noeud du modèle de potentiel d'ANIMALU - HEINE, et que nous n'avons pas voulu ajuster ce paramètre à partir des résultats expérimentaux, ce qui aurait permis de mieux centrer les courbes mais d'une manière qui eut été arbitraire.

Comme pour le taux d'empilement on peut classer les valeurs des coefficients  $\frac{1}{\rho} \frac{\Delta\rho}{\Delta T}$  (voir tableau 6.3).

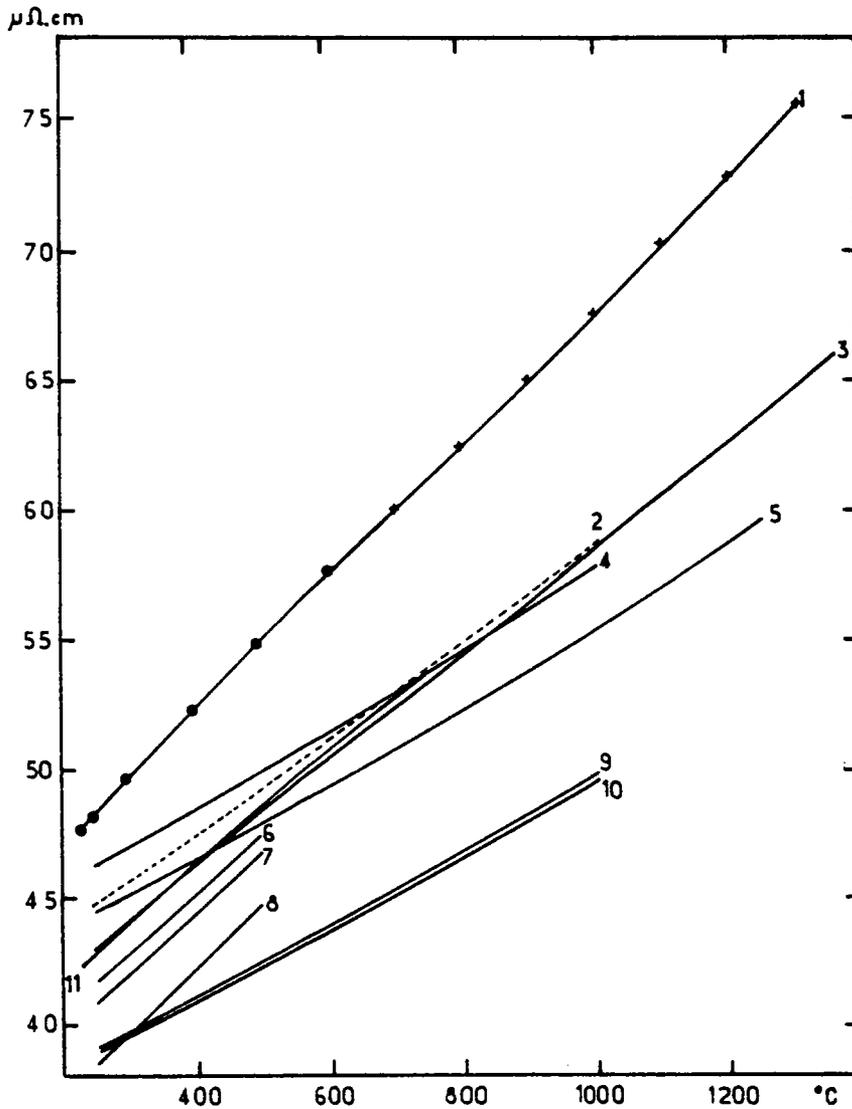


Figure 6.2 : La résistivité de l'étain liquide en fonction de la température. ----- Les valeurs expérimentales sont reportées sur la courbe 1, les croix sont nos mesures, les points celles de Pokorny. La courbe 2 est déduite de la structure, la 3 de la formule de Bruson, la 4 de l'énergie libre avec l'équation de C.S. et la fonction diélectrique de V.S., la 5 est obtenue en maintenant  $\sigma$  constant. Les courbes 6, 7 8 sont calculées grâce à la compressibilité isotherme à partir des équations de C., C.S., P. respectivement. Les courbes 9 et 10 sont obtenues par minimalisation de l'énergie libre avec la fonction diélectrique de H.S.A. et des équations de C. et de C.S. respectivement. La courbe 11 est déduite de l'entropie.

	$\rho_{250}$ $\mu\Omega.cm$	$\rho_{500}$ $\mu\Omega.cm$	$\frac{\Delta\rho}{\Delta T} \cdot 10^2$ $\mu\Omega.cm K.^{-1}$	$\frac{1}{\rho} \frac{\Delta\rho}{\Delta T}$ $\times 10^3 K.^{-1}$
$\sigma$ Constant	44,39	47,73	13,4	0,29
$\sigma$ BRUSON (autodiffusion)	42,91	48,21	21,2	0,46
$\sigma$ Compressibilité isotherme Equation de pression	38,46	44,67	24,8	0,60
$\sigma$ Compressibilité isotherme Equation de compressibilité	41,59	47,39	23,2	0,52
$\sigma$ Compressibilité isotherme Equation de CARNAHAN - STARLING	40,76	46,65	23,6	0,54
$\sigma$ Structure	44,65	49,17	18,1	0,39
$\sigma$ Energie libre Equation de compressibilité Fonction diélectrique de HUBBARD - SHAM - ANIMALU	39,00	42,48	13,9	0,34
$\sigma$ Energie libre Equation de CARNAHAN - STARLING Fonction diélectrique de HUBBARD - SHAM - ANIMALU	38,84	42,33	14,0	0,34
$\sigma$ Energie libre Equation de CARNAHAN - STARLING Fonction diélectrique de VASHISHTA - SINGWI -	46,21	49,93	14,9	0,31
$\sigma$ Entropie	42,62	48,50	23,5	0,52
Résistivité expérimentale (Ce travail)	48,1	54,9	27,2	0,53
Résistivité expérimentale (POKORNY)	48,11	54,80	26,8	0,52

Table 6.3. : Comparaison entre les coefficients de températures de la résistivité déduits de l'expérience et des calculs.

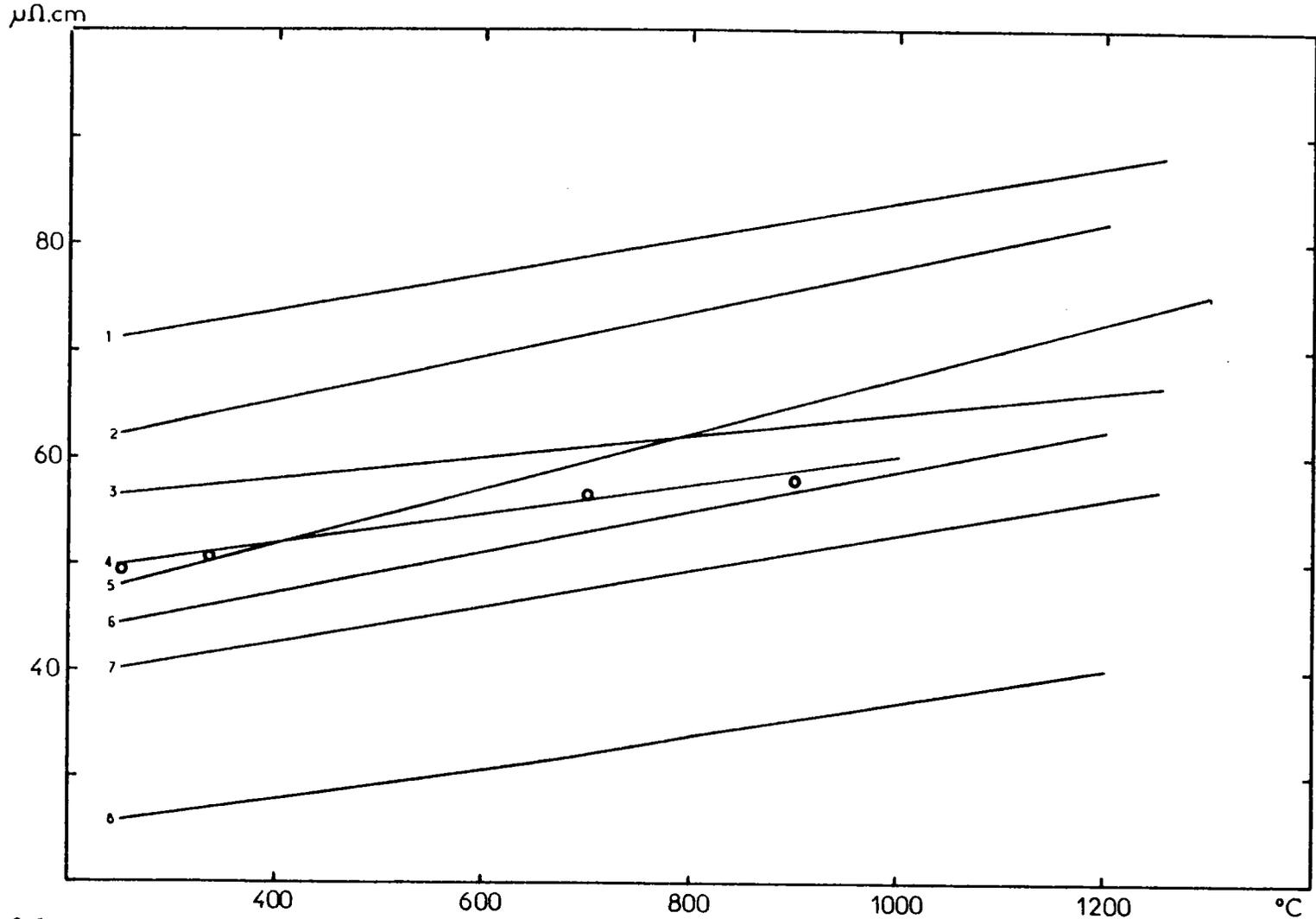


Figure 6.3 : Résistivité de l'étain liquide (en  $\mu\Omega.cm$ )  
-----  
- calculée avec les sphères dures,  
1) à partir des déphasages de Dreirach - 2) avec le P.I.P. - 3) avec les déphasages de Waseda  
6) avec l'E.C.P. - 7) avec le S.M.P. 8) avec l'O.M.P.  
- calculée avec les fonctions d'interférence expérimentales et avec l'E.C.P. : courbe 4  
- résistivité expérimentale : courbe 5

Ceux obtenus à partir de données thermodynamiques et de transport atomiques (compressibilité : 0,54 ; autodiffusion : 0,46 ; entropie : 0,52) sont très voisins du résultat expérimental (0,52 et 0,53).

Les valeurs obtenues par minimalisation de l'énergie libre sont très proches (0,31 ; 0,34) de la valeur déduite lorsque  $\sigma$  est constant (0,29). Les valeurs tirées de la formule de WASEDA à partir de la structure donnent un coefficient intermédiaire (0,39).

Avec le potentiel d'ASHCROFT on constate donc qu'un accord globalement satisfaisant est obtenu pour les coefficients de température de résistivité déduits de données thermodynamiques et de transport atomique, que les taux d'empilement tirés de la compressibilité isotherme sont trop élevés, mais que leur variation en fonction de la température semble correcte, que l'entropie et l'autodiffusion donnent de bons résultats à la fois en valeur absolue et en fonction de T, que l'absence de données telles la vitesse du son et la chaleur spécifique fait que l'autodiffusion est la seule méthode pratique au dessus de 500°C.

On remarque que maintenir  $\sigma$  constant sous-estime grandement la dépendance en température de la résistivité. La minimalisation de l'énergie libre donne également un résultat trop faible. Par un cheminement inverse, BELLISSENT et al (1980) ont calculé à partir de leurs mesures de structure (et de la résistivité du gallium donnée par POKORNY et al (1976)) un paramètre Rc qui varie avec la température. Dans la discussion qui a eu lieu ci-dessus, une prise en compte de ce phénomène serait susceptible de modifier sensiblement les résultats obtenus.

### 6.2.3. Résistivité de l'étain liquide : influence du facteur de forme

Nous allons maintenant examiner l'influence du facteur de forme (obtenu à partir de modèles de potentiel ou de la matrice t), sur la résistivité de l'étain liquide.

On a calculé la résistivité des métaux purs en prenant la fonction diélectrique statique de VASHISHTA - SINGWI et une fonction d'interférence de sphères dures dont le taux d'empilement varie suivant la formule 6.2.1 donnée par WASEDA (1980) et basée sur la structure expérimentale. Pour l'étain, les résistivités calculées et expérimentales sont représentées sur la figure 6.3.

Les calculs ont été réalisés avec le potentiel d'ASHCROFT (E.C.P.) de SHAW local (O.M.P.) et de HARRISON (P.I.P.). Les paramètres sont déterminés à partir

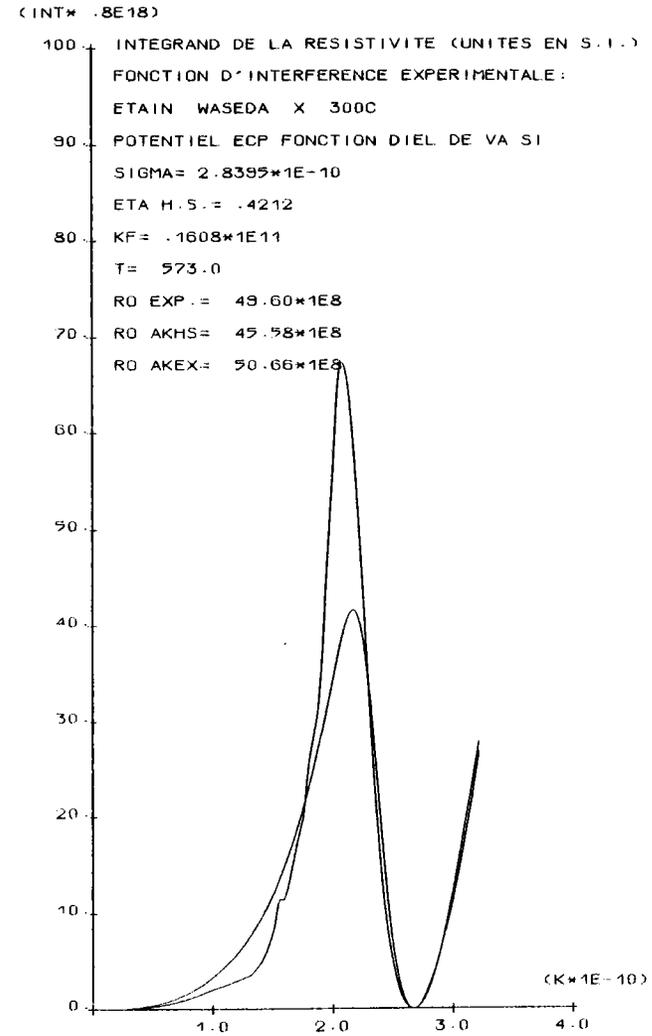
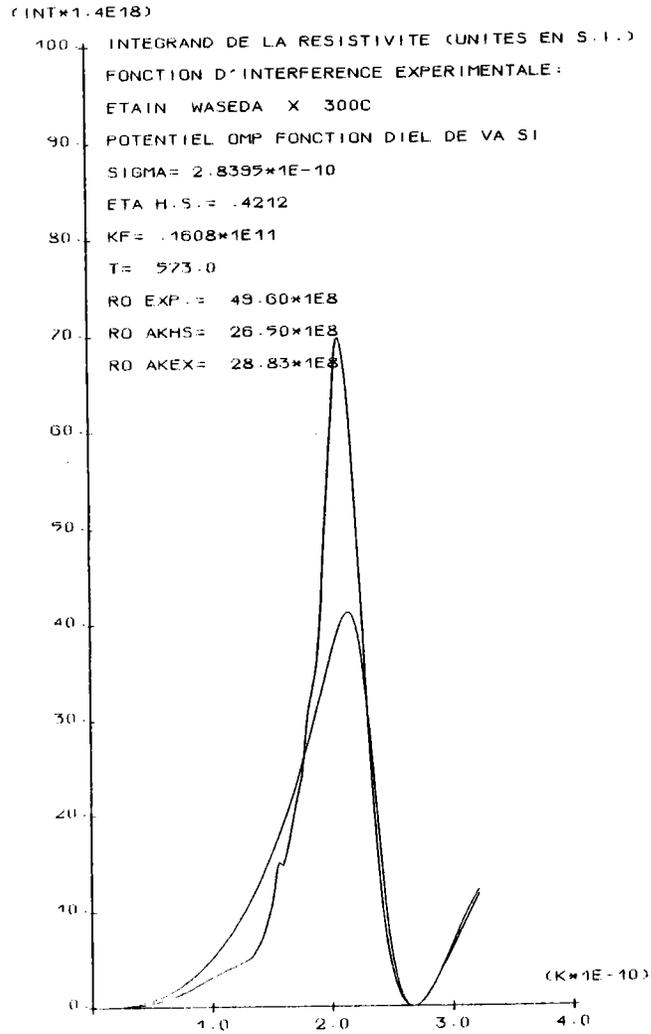


Figure 6.4 a) : Intégrand de la résistivité de l'étain avec l'O.M.P. et l'E.C.P

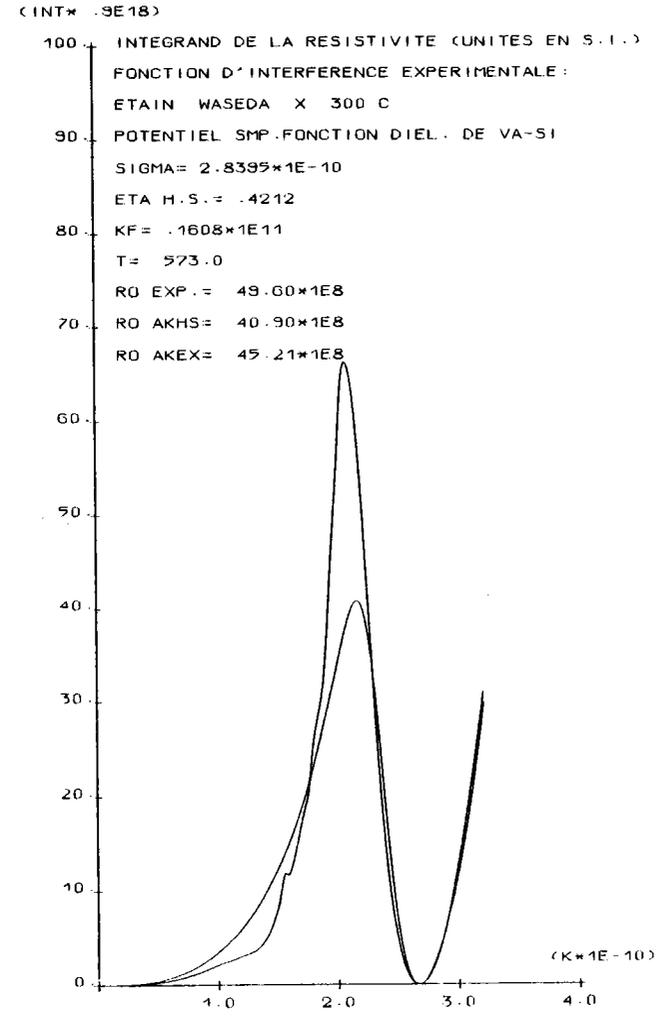
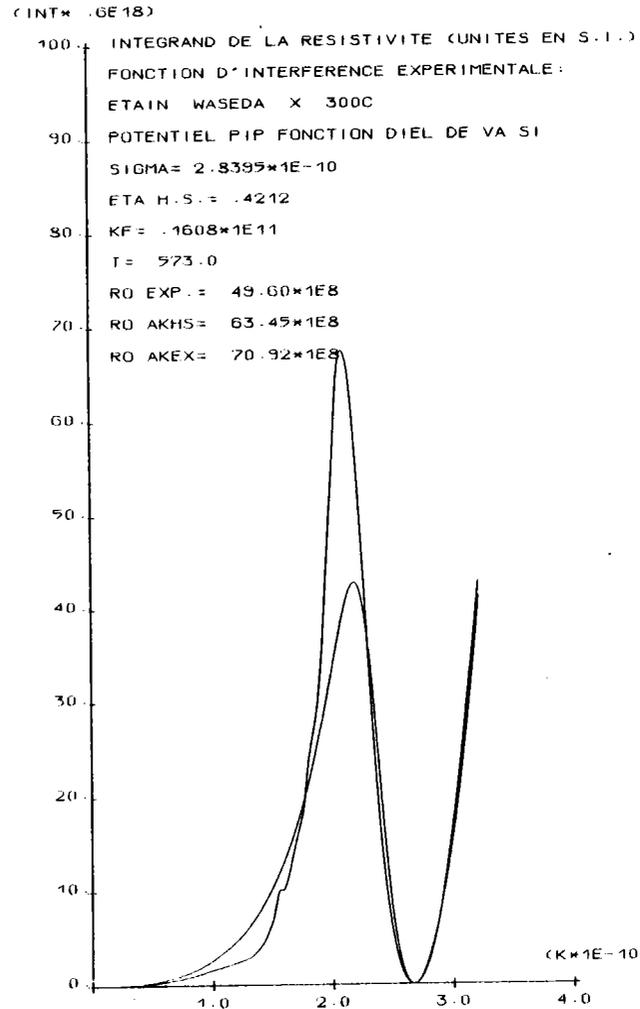


Figure 6.4 b) : Intégrand de la résistivité de l'étain avec le P.I.P. et le S.M.P.

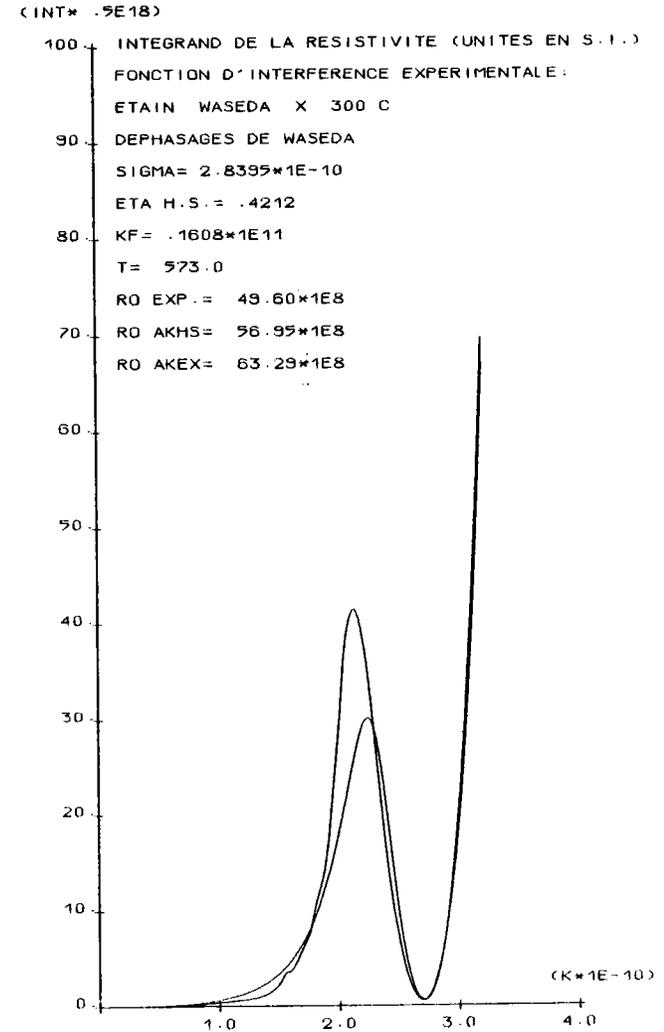
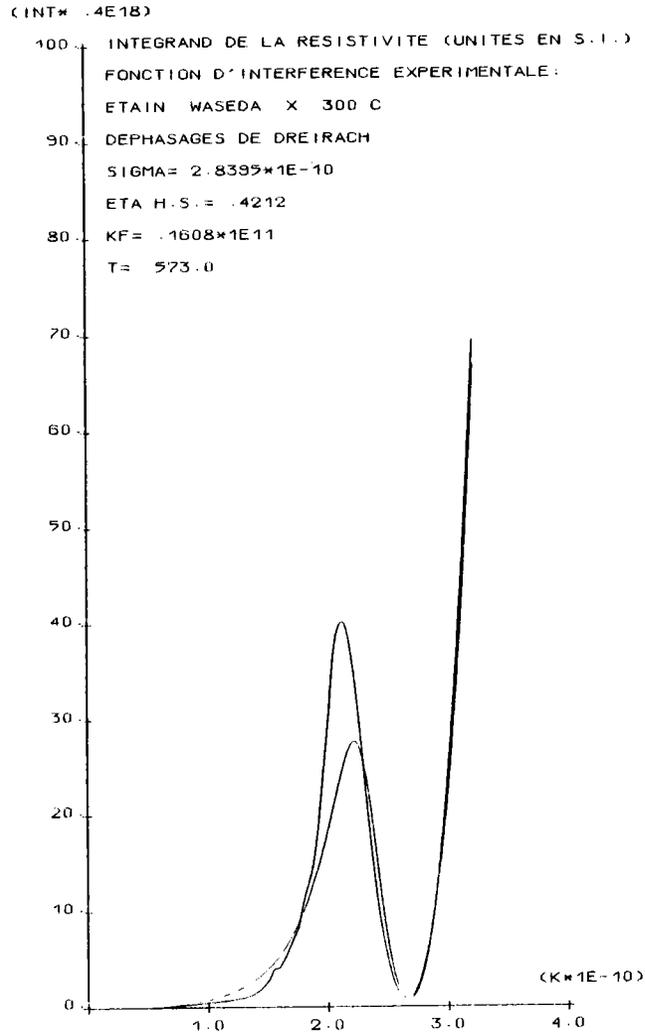


Figure 6.4 c) : Integrand de la résistivité de l'étain avec les déphasages de Waséda et de Dreirach

du noeud du potentiel non local d'ANIMALU - HEINE et reportés sur la table 5.1. Rappelons que  $R.O.M.P. = 2 R.E.C.P.$

On a également utilisé le potentiel non local d'ANIMALU avec écrantage local (S.M.P.). Les paramètres utilisés sont ceux tabulés par ANIMALU - HEINE (1965).

En ce qui concerne la matrice  $t$ , elle est calculée à partir des déphasages de WASEDA (1980) ou de DREIRACH (1972) (table 6.1.).

A une température donnée, (300°C par exemple) la dispersion entre les différents résultats est grande. Le potentiel local de SHAW donne un résultat faible (26,5  $\mu\Omega.cm$ ) ; le potentiel d'ASHCROFT (45,6  $\mu\Omega.cm$ ) est voisin de la résistivité expérimentale (49,5  $\mu\Omega.cm$ ) ; le potentiel d'HARRISON surestime  $\rho$  (62,5  $\mu\Omega.cm$ ). Un potentiel local (S.M.P.) dont les paramètres sont déduits des données spectroscopiques par les premiers principes, donne une résistivité de 40,9  $\mu\Omega.cm$ , valeur sous estimée de 18 % par rapport à l'expérience.

On peut également retrouver l'expression analytique du potentiel S.M.P. dans ANIMALU (1973) à condition de faire  $C = A_2$  dans les formules données dans son annexe. L'expression de la résistivité, où intervient la matrice  $t$  exprimée en fonction des déphasages donne un résultat surestimé de 15 % à 300°C (56,9  $\mu\Omega.cm$ ) avec les déphasages de WASEDA et de 45 % (72,1  $\mu\Omega.cm$ ) avec les déphasages de DREIRACH. A 1100°C les résultats sont respectivement 65,2 (- 7 %) et 85,7  $\mu\Omega.cm$  (+ 22 %). Notons que la valeur de  $E_F$  a été recalculée compte tenu de la densité expérimentale de CRAWLEY (1974) aux températures considérées. Nous avons reporté sur la figure 6.4. les intégrands de la résistivité à 300°C avec les différents facteurs de forme utilisés. Pour chaque potentiel on a représenté l'intégrand calculé à partir de la fonction d'interférence de sphères dures et de la fonction expérimentale de WASEDA. Ces fonctions d'interférence sont reproduites sur la figure 6.5. Le deuxième intégrand est facilement reconnaissable car la courbe est plus irrégulière (cela provient de la dispersion des mesures). En vue de la comparaison des intégrands, notons que les échelles sont ajustées de manière automatique. Les différences entre les potentiels se traduisent essentiellement par :

- la position du noeud du facteur de forme qui donne plus ou moins d'importance à telle ou telle partie de la fonction d'interférence. (Par construction le noeud est situé au même endroit pour l'E.C.P., l'O.M.P. et le P.I.P.).
- La valeur du facteur de forme en dessous et au dessus du noeud et la répartition des aires sous l'intégrand entre ces deux zones.

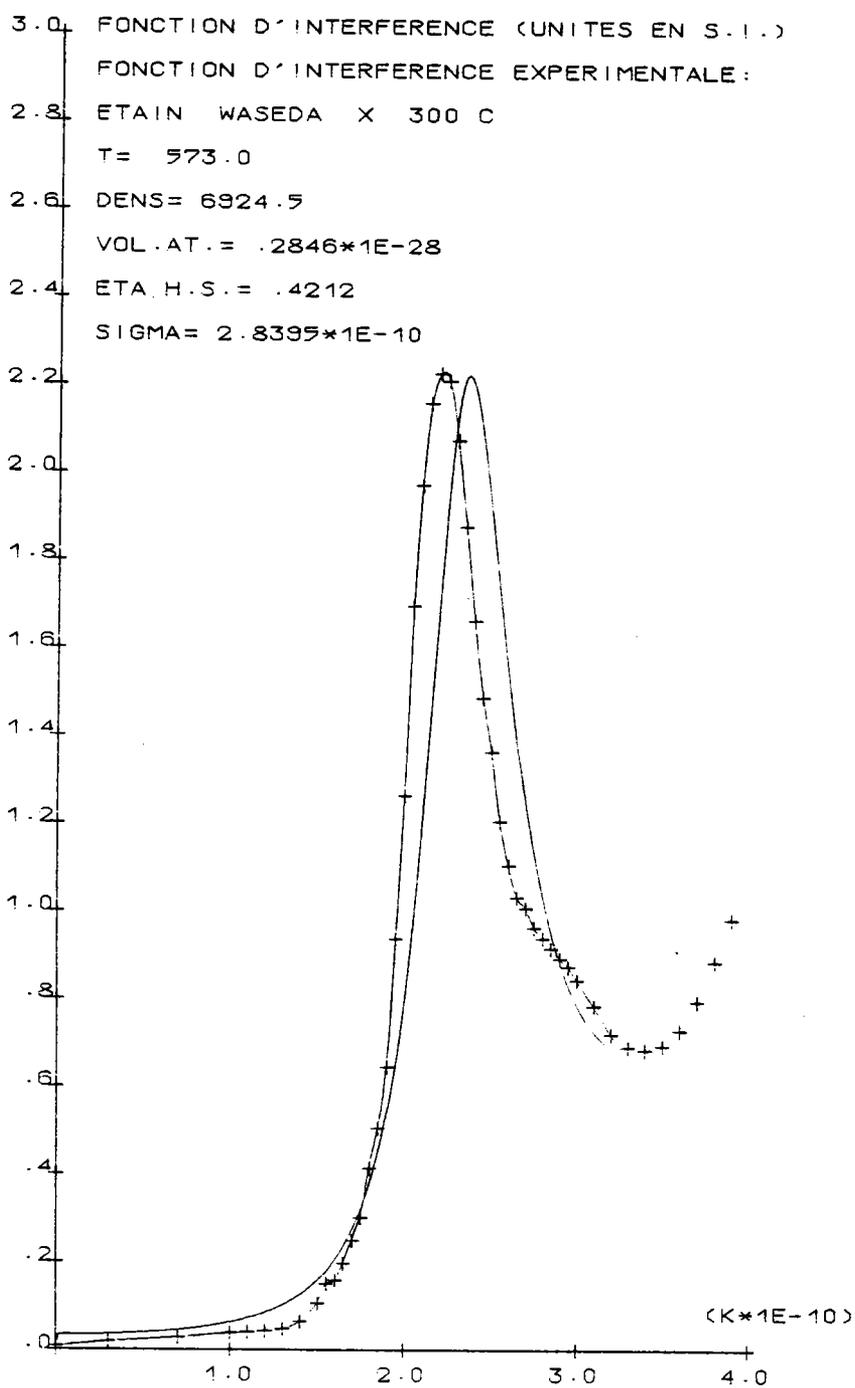


Figure 6.5 : Fonctions d'interférence expérimentale et de sphères dures de l'étain

sur la figure 6.6. on a reproduit les facteurs de forme élevés au carré (la matrice  $t$  donne un résultat imaginaire). La différence entre les potentiels (pour la même fonction diélectrique) apparaît nettement. Si l'on passe de l'O.M.P. au P.I.P. en passant par l'E.C.P. on constate que l'amplitude du facteur de forme augmente. La pondération de l'intégrand par  $q^3$  donne un poids de plus en plus important à la zone située au dessus du noeud.

Lorsqu'on examine les courbes obtenues à partir de la matrice  $t$  cette constatation est encore renforcée puisque l'intégrand est plus grand en  $2k_F$ , que dans la région correspondant au 1er pic de la fonction d'interférence. (C'est l'inverse pour les modèles de potentiel).

On constate sur la figure 6.3 que globalement avec les différents modèles de potentiels les pentes des résistivités sont voisines. Une exception cependant, celle obtenue à partir des déphasages de WASEDA est beaucoup plus faible bien que dans tous les cas les données de densité et de structure soient les mêmes. On a reporté sur la figure 6.7 l'intégrand de la résistivité avec les fonctions d'interférence expérimentales et de sphères dures à 250 et 1100°C.

On constate que lorsque la température augmente l'intégrand augmente pour  $q$  inférieur à  $1,97\text{\AA}^{-1}$  et supérieur à  $2,67\text{\AA}^{-1}$ , entre ces 2 valeurs, dans la région de 1er pic, il diminue avec la température. La position du minimum du carré du facteur de forme coïncide avec le passage de la fonction d'interférence en dessous de la valeur 1. Enfin lorsque la température passe de 250 à 1100°C,  $k_F$  diminue de  $1,611$  à  $1,553\text{\AA}^{-1}$ . Ceci se traduit par une importante contribution négative à la résistivité lorsque  $T$  augmente. Ce phénomène est relativement moins important pour les modèles de potentiel pour lesquels la valeur en  $2k_F$  est beaucoup plus faible. Enfin, avec le potentiel de HALLERS (1974) et les sphères dures on a obtenu une résistivité de  $37,7 \mu\Omega.\text{cm}$  à 700°. Ce résultat est décevant compte tenu de la sophistication du calcul du facteur de forme.

On a également calculé la résistivité de l'étain en utilisant les fonctions d'interférence expérimentales pour lesquelles nous disposons de valeurs numériques. Les résultats sont reportés sur la table (6.4.)

A 335°C la résistivité calculée à partir de la fonction d'interférence de WAGNER et al (1965) et l'E.C.P. est de  $32,68 \mu\Omega.\text{cm}$  tandis qu'à partir de celle de WASEDA (1980) à 300°C on obtient  $50,78 \mu\Omega.\text{cm}$  et on se trouve sur la courbe expérimentale de la résistivité. L'écart est considérable et la valeur calculée grâce aux données de WAGNER se trouve 35 % environ en dessous de celle obtenue à partir de la fonction d'interférence de WASEDA.

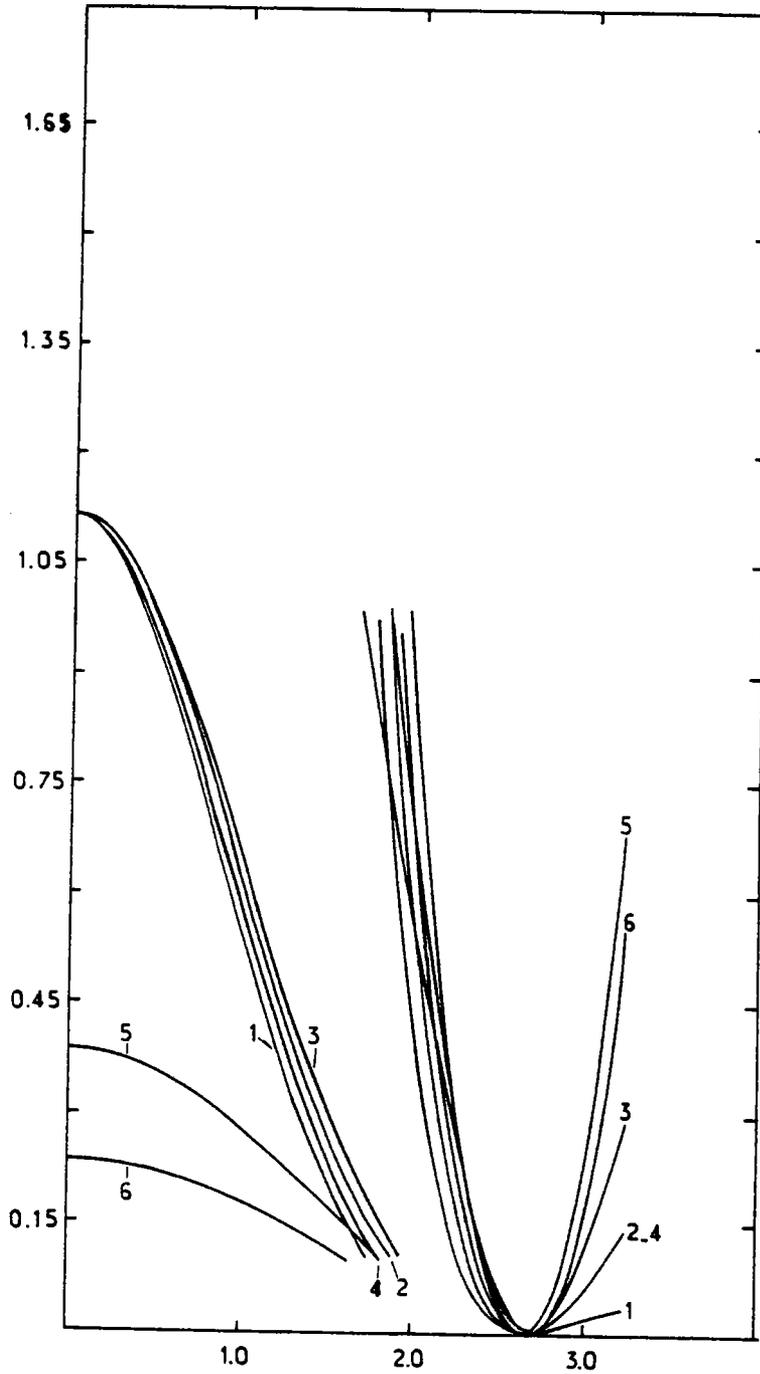


Figure 6.6 : Carrés du facteur de forme obtenus  
à partir de l'O.M.P.(1), l'E.C.P.(2)  
le P.I.P.(3), le S.M.P.(4), les  
déphasages de Dreirach(5) et de  
Waseda(6)

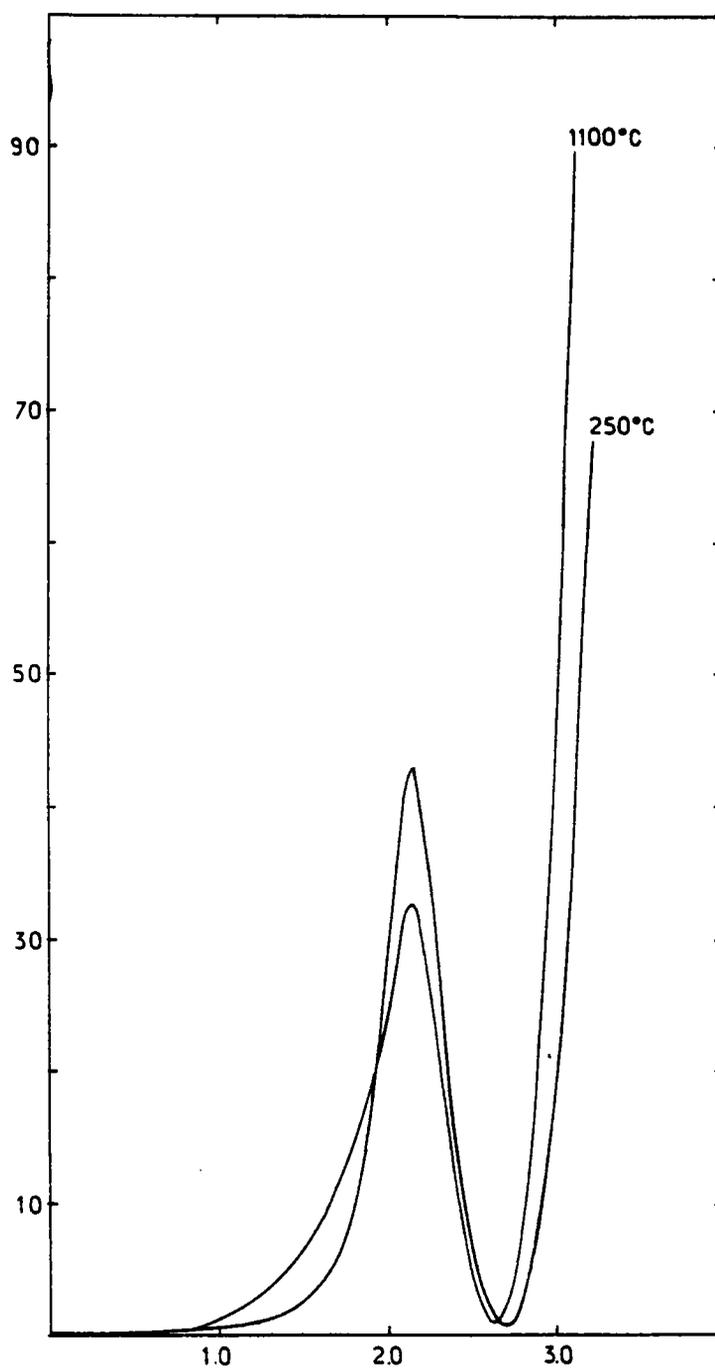


Figure 6.7 : Intégrand de l'étain à 250 et 1100°C.  
----- On a utilisé les fonctions d'interférence  
expérimentales de Waséda et les déphasages  
de Waséda

	Expérience	E.C.P.	E.C.P.	O.M.P.	P.I.P.	S.M.P.	Mat. t	Mat. t	HALLERS				
		V. S.	HARTREE	V. S.	V. S.	V. S.	η WASEDA	η DREIRACH	HARTREE	HUB. SH.	SHAW PYNN.	T. W.	V. S.
250°C WASEDA X S. D.	48,1	49,57 44,65	36,01 32,73	28,07 25,82	69,57 62,43	44,23 40,10	62,42 56,46	78,98 71,28					
300°C WASEDA X S. D.	49,6	50,78 45,55		28,83 26,50	70,92 63,45	45,21 40,90	63,29 56,95	80,24 72,10					
335°C WAGNER X S. D.	50,5	32,68 46,18		20,27 26,98	51,42 64,15	32,45 41,47	48,85 57,30	62,41 72,67					
700°C WASEDA X S. D.	60,0	56,49 52,89		34,05 32,21	76,94 71,61	50,66 47,50	65,35 61,00	84,20 78,80	27,17	32,01	34,37	40,15	37,69
900°C WASEDA X S. D.	64,9	58,15 56,73		35,70 35,27	77,67 75,80	51,86 50,94	64,49 63,08	83,60 82,25					
1100°C WASEDA X S. D.	70,1	62,63 60,72		40,01 38,48	84,25 80,13	56,90 54,50	67,67 65,20	88,35 85,77					
$\frac{1}{\rho} \frac{\Delta\rho}{\Delta T}$ entre 250 . 10 <sup>4</sup> ET 1100°C													
a (K) exp.	4,38	2,74		4,13	2,24	2,95	0,95	1,31					
a (K) S. D.		3,59		4,63	2,92	3,58	1,69	2,17					

Table 6.4 : Résistivité et coefficient de température de l'étain pour différents modèles de potentiel avec des fonctions d'interférence expérimentales et de sphères dures

D'autres auteurs ont également mesuré des fonctions d'interférence de l'étain, mais nous n'avons pu obtenir les valeurs tabulées qui nous auraient peut-être permis d'arbitrer entre des valeurs aussi différentes que celles notées ci-dessus.

Si l'on admet que les fonctions d'interférence de WASEDA sont "bonnes" (NORTH et al, 1968) considèrent en effet que le 1er maximum de WAGNER est trop faible) le modèle de potentiel S.M.P. d'ANIMALU et l'E.C.P. donnent à 250°C un résultat très satisfaisant. Les matrices  $t$  surestiment la résistivité. A 1100°C les résultats avec les matrices  $t$  peuvent être considérés comme les plus proches de la valeur expérimentale.

En ce qui concerne le coefficient réduit de température le meilleur résultat est obtenu avec le potentiel O.M.P. qui sous-estime le plus la résistivité !

Pour résumer notons que les modèles de potentiels calculés à partir des premiers principes sous-estiment la résistivité de l'étain tandis que les matrices  $t$  la surestiment, qu'à basse température les modèles donnent de meilleurs résultats, tandis qu'à haute température la matrice  $t$  donne un ordre de grandeur correct.

La dépendance en température est presque toujours sous-évaluée avec les fonctions d'interférence de WASEDA alors qu'elle semblait correcte avec une plus forte décroissance de  $\sigma$  avec  $T$  comme nous l'avons montré dans le § 6.2.2.

On peut reprendre avec les fonctions d'interférence expérimentales la discussion que l'on a eu pour commenter la figure 6.3., les conclusions sont voisines en ce qui concerne l'ordre de grandeur des résistivités. Nous avons également reporté la valeur du paramètre  $\frac{1}{\rho} \frac{\Delta\rho}{\Delta T}$  entre 250 et 1100°C. Sa valeur expérimentale est de  $4,38.10^{-4} K^{-1}$ . Le coefficient de température dépend à la fois du facteur de forme et du type de fonction d'interférence comme on peut le remarquer sur la table 6.4. Pour l'O.M.P. les deux coefficients de température sont voisins (12 %) et proches de la valeur expérimentale ; par contre avec les déphasages de WASEDA on observe une différence considérable (80 %) suivant que l'on prenne des fonctions d'interférence expérimentales ou de sphères dures.

La comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques n'est donc pas pleinement satisfaisante. Des fonctions d'interférence expérimentales sûres doivent être disponibles. Notons cependant que l'épaule à droite du 1er pic de la fonction d'interférence n'a pas de répercussion importante sur la résistivité à cause de la proximité du noeud du facteur de forme.

T en Celsius	Ce travail	TAKEUCHI IKEDA	ROLL MOTZ	TAKEUCHI ENDO	BUSCH TIECHE	ITAMI SHIMOJI	MILLER PACES KOMAREK
320	33,60	33,6	34,7	34,8	32,9		33,2
350	33,55			34,8			33,2
400	33,60	33,5	34,7		32,9	33,8	
450	33,80		34,8	34,8			33,3
500	34,05	33,9	35,2		33,5	34,2	
550	34,38		35,6	34,8			
600	34,78	35,0	36,3	35,0		34,8	
650	35,26			35,1			
700	35,75	36,1					
750	36,37						
800	37,05						
850	37,80						
910	38,67						

Table 6.5. : Résistivité électrique du cadmium liquide en  $\mu\Omega.cm$

La résistivité électrique de l'étain liquide a été calculée par ASHCROFT et al (1966) avec le potentiel d'ANIMALU - HEINE non local et une fonction de sphères dures ( $\eta = 0,45$ ). Le résultat ( $34,8 \mu\Omega.cm$ ) à  $410^\circ C$  est inférieur d'environ  $8 \mu\Omega.cm$  à celui que nous avons calculé avec le potentiel d'ANIMALU - HEINE écranté localement. Une part importante de cette différence provient du taux d'empilement utilisé ( $0,41$ ), de la correction de volume et du choix de la fonction diélectrique.

PAASH et TREPTE (1971), avec un potentiel de SHAW et une fonction d'interférence de sphères dures obtiennent  $41,5 \mu\Omega.cm$ . Avec une fonction d'interférence mesurée leur résultat ( $51,4 \mu\Omega.cm$ ) est très proche de la résistivité expérimentale.

DOUSSON (1979) avec le potentiel d'ANIMALU - HEINE dont les paramètres ont été calculés pour le liquide, obtient une résistivité de  $37 \mu\Omega.cm$  à  $420^\circ C$  avec la fonction diélectrique de HUBBARD - SHAM et un taux d'empilement de  $0,45$ .

DREIRACH et al (1972) et HIRATA et al (1977) ont calculé la résistivité de l'étain grâce aux matrices  $t$ . Les déphasages et l'énergie de fond de bande sont légèrement différents.

DREIRACH obtient pour l'étain (à  $1100^\circ C$  probablement)  $80 \mu\Omega.cm$  à comparer à une valeur expérimentale de  $70 \mu\Omega.cm$ , HIRATA et al à  $250^\circ$  indiquent  $63,3 \mu\Omega.cm$  (à comparer à  $48,1 \mu\Omega.cm$ ).

### 6.3. La résistivité du cadmium liquide

#### 6.3.1. Résultats expérimentaux

La résistivité du cadmium liquide a été mesurée depuis son point de fusion jusqu'à  $910^\circ C$  soit  $150^\circ C$  au dessus du point d'ébullition à pression normale. La pression d'argon appliquée sur le métal liquide est de 7 bars afin d'éviter la formation de bulles et une distillation trop importante. Les résultats sont reportés sur la table 6.5 et sont tracés sur la figure 6.8. On observe pour le cadmium une résistivité quasiment constante entre le point de fusion et  $400^\circ C$ , avec peut-être une légère décroissance entre  $320$  et  $350^\circ C$ . On ne peut cependant pas être plus affirmatif car ce phénomène est à la limite de la précision des mesures. Nos résultats sont en bon accord avec ceux d'ITAMI et SHIMOJI (1972), la différence avec nos mesures est de l'ordre de  $0,2 \mu\Omega.cm$  soit environ  $0,5 \%$ . Un écart à peu près identique nous sépare des valeurs de TAKEUCHI et IKEDA (1968), l'accord est cependant meilleur aux températures plus basses où nous trouvons les

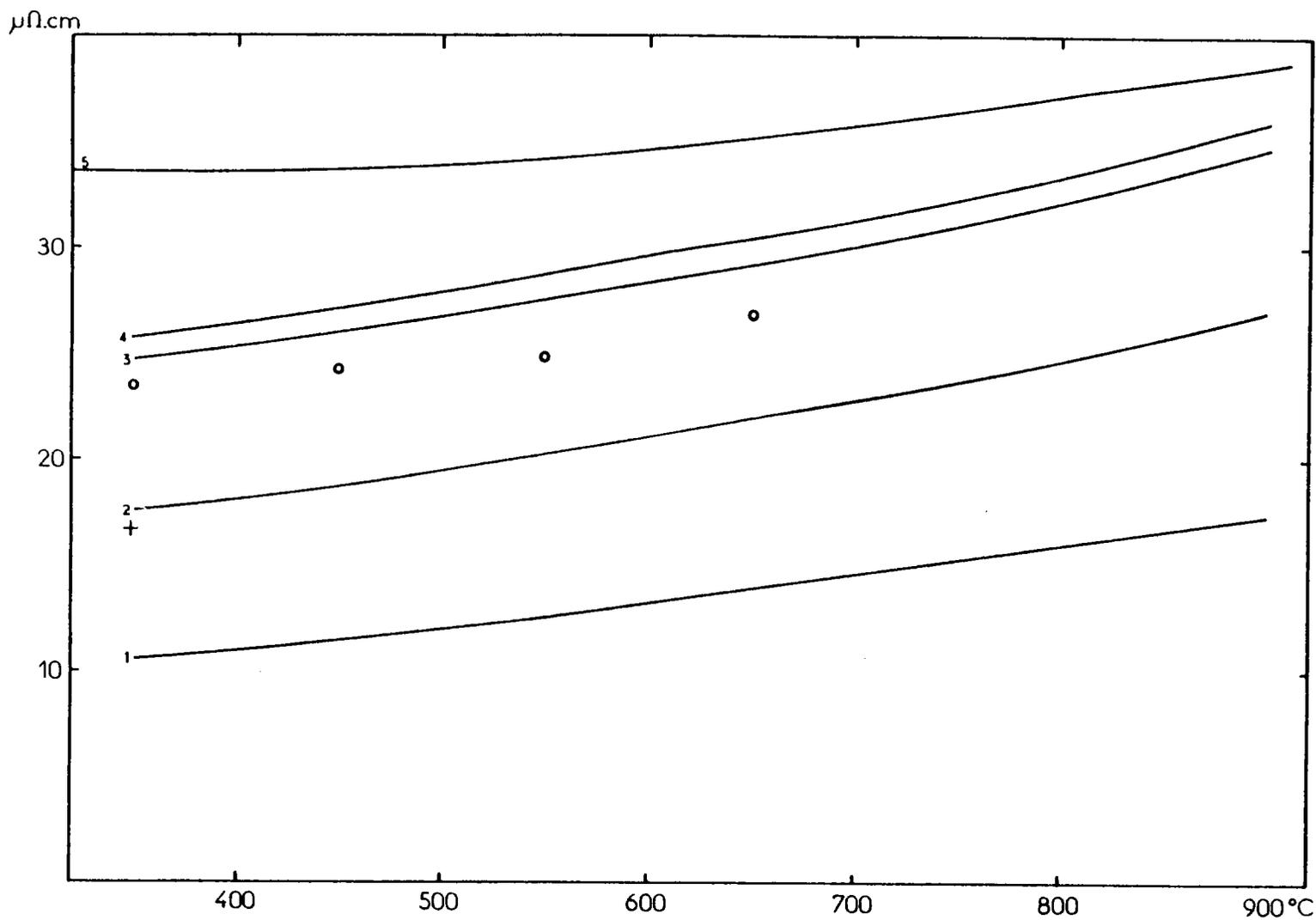


Figure 6.8 : Résistivité du cadmium liquide en  $\mu\Omega.cm$   
----- - calculée à partir de l'O.M.P.(1), l'E.C.P.(2), le P.I.P.(3), le S.M.P.(4)  
- résistivité expérimentale (5)  
- les ronds correspondent aux résistivités calculées par North et Wagner avec leurs fonctions d'interférence expérimentales

mêmes résultats. MILLER, PACES et KOMAREK (1964) obtiennent systématiquement  $0,4 \mu\Omega.cm$  de moins que nous, soit un peu plus d'un pour cent.

Les résultats de BUSCH et TIECHE (1963) dans une cellule également destinée à la mesure de l'effet HALL, sont plus faibles que les nôtres d'environ  $0,7 \mu\Omega.cm$  soit à peu près 2 %. Si l'on compare nos mesures avec des expériences sans électrodes on constate que les résultats de ROLL et MOTZ (1957) sont supérieurs aux nôtres de 3,3 % au point de fusion et augmentent jusqu'à 4,4 % à  $600^\circ C$ .

Les valeurs de TAKEUCHI et ENDO (1961) sont comparables à celles de ROLL et MOTZ mais croissent beaucoup moins avec la température et se rapprochent donc de nos valeurs à  $650^\circ C$ .

### 6.3.2. Interprétation et discussion des résultats

Notons que la décroissance de la résistivité a été expliquée qualitativement pour les métaux divalents, par la formule de ZIMAN car la limite d'intégration  $2k_F$  se situe immédiatement à droite du maximum du 1er pic de la fonction d'interférence qui dans cette zone décroît avec la température. Cependant les différents calculs en fonction de  $T$  avec les modèles de potentiel P.I.P. ; E.C.P. ; O.M.P. et S.M.P. (figure 6.8) ne reproduisent pas l'effet observé entre  $320$  et  $400^\circ C$ .

Le coefficient de température calculé est toujours plus élevé que celui observé. Par ailleurs tous les résultats théoriques correspondent à une résistivité plus faible que celle mesurée. A  $350^\circ C$  le potentiel S.M.P. donne le résultat le plus proche de la valeur expérimentale, ( $25,8 \mu\Omega.cm$ ), cependant l'écart est encore de 23 %. A noter que le T.M.M.P. d'ANIMALU (1973) ne modifie pratiquement pas le facteur de forme pour  $q < 2k_F$ . Le résultat de ce calcul comparé au S.M.P. ne diffère que de l'ordre de 1% pour la résistivité. Avec le P.I.P. on obtient un résultat voisin du précédent ( $24,7 \mu\Omega.cm$ ) ; avec l'E.C.P. la résistivité est inférieure de 50 % ( $17,8 \mu\Omega.cm$ ) à la valeur expérimentale tandis qu'avec l'O.M.P. il n'est plus que le tiers de celle-ci ( $10,5 \mu\Omega.cm$ ).

Nous avons également calculé la résistivité du cadmium à  $350^\circ C$  avec la fonction d'interférence expérimentale de WASEDA (1980) et la fonction diélectrique de VASHISHTA - SINGWI. Avec l'E.C.P. on obtient  $16,77 \mu\Omega.cm$  (sphères dures :  $17,83 \mu\Omega.cm$  avec  $\eta = 0,424$ ) et avec le S.M.P.  $25,25 \mu\Omega.cm$  (sphères dures :  $25,82 \mu\Omega.cm$ ) à comparer à la valeur expérimentale ( $35,55 \mu\Omega.cm$ )

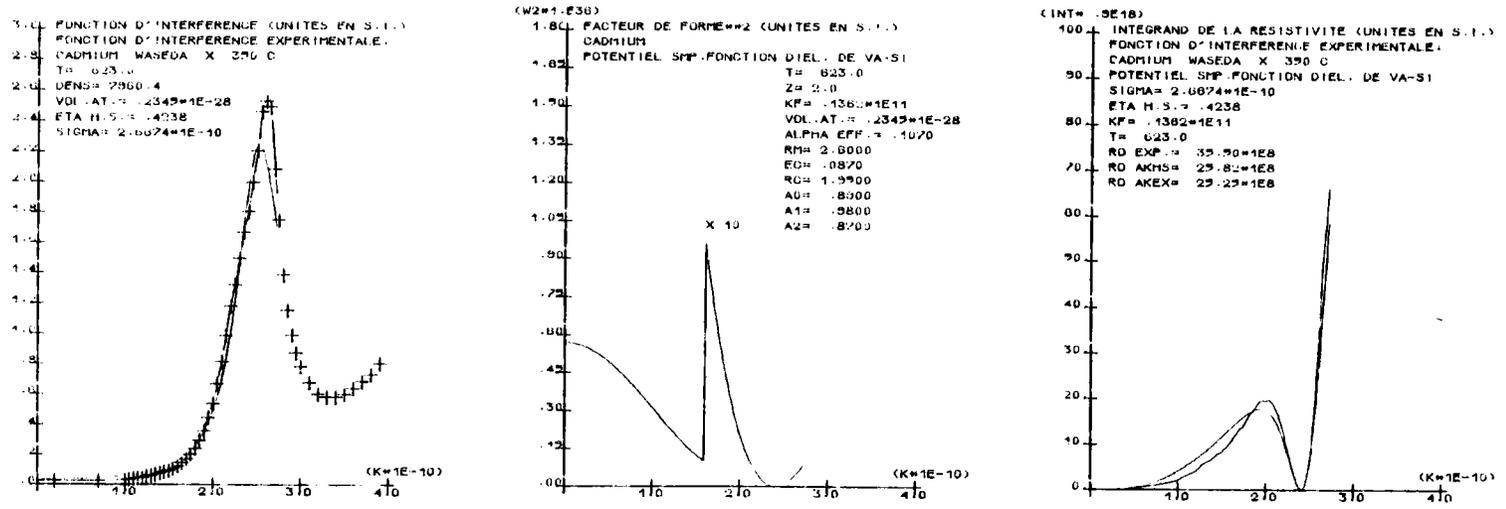


Figure 6.9 : Cadmium ; Fonction d'interférence expérimentale et de sphères dures, carré du facteur de forme et intégrands correspondants. On a utilisé le potentiel S.M.P.

Sur la figure 6.9 nous avons reproduit respectivement la fonction d'interférence expérimentale et de sphères dures, le carré du facteur de forme calculé à partir du S.M.P. et les intégrands correspondants. Il est à noter que le noeud du facteur de forme se situe dans le pic de la fonction d'interférence. Un faible déplacement de ce noeud est susceptible de faire varier très sensiblement la résistivité calculée. De plus la décroissance de l'aire au voisinage du pic de la fonction d'interférence lorsque la température augmente a peu d'influence sur la résistivité. L'emploi de la fonction d'interférence expérimentale ne modifie que de 6 % environ la résistivité calculée par rapport à celle obtenue à partir des sphères dures. La cause du désaccord relativement important entre expérience et calculs est à rechercher plutôt dans le modèle de potentiel.

Citons également les travaux de NORTH et WAGNER (1969) qui ont calculé la résistivité à différentes températures grâce à leurs fonctions d'interférences expérimentales.

Leurs résultats sont également reportés sur la figure 6.8. A 350°C, la résistivité calculée est de 23,5  $\mu\Omega.cm$ , valeur qu'on peut comparer à celle obtenue par ASHCROFT (1966) (20,1  $\mu\Omega.cm$ ) avec le même potentiel mais avec une fonction d'interférence de sphères dures ( $\eta = 0,45$ ).

Différents auteurs ont essayé d'améliorer les calculs afin de se rapprocher davantage des valeurs expérimentales en utilisant des potentiels non locaux. PAASCH et TREPTE (1971) ont calculé la résistivité avec la fonction diélectrique statique de HUBBARD, la fonction d'interférence de sphères dures, et le potentiel non local de SHAW. Ils obtiennent 17,2  $\mu\Omega.cm$ , ce qui n'améliore pas le résultat par rapport à un potentiel aussi simple que le S.M.P. EVANS (1970) a calculé et tabulé le facteur de forme du cadmium en ne respectant pas la condition d'optimisation du paramètre  $A_2(E)$  et en tenant compte de sa non linéarité en fonction de l'énergie. Il utilise la fonction diélectrique de HUBBARD - SHAM. En 1971 il présente son résultat de résistivité qui se situe aux environs de 22  $\mu\Omega.cm$  à 350°C ce qui constitue une amélioration d'environ 5  $\mu\Omega.cm$  par rapport au calcul de PAASCH avec un potentiel de SHAW et un paramètre  $A_2$  optimisé.

BORTOLANI et GIUNCHI (1976) tiennent compte de l'hybridation entre la bande  $d$  et la bande de conduction  $s - p$  pour calculer un paramètre  $A_2(E)$  différent de celui d'EVANS et représenté sous la forme d'un polynôme du 3ème degré grâce à quatre paramètres. Ils obtiennent une résistivité calculée (avec la fonction diélectrique S.S.T.L. et une fonction d'interférence expérimentale de NORTH et WAGNER (1969)) de 33,0  $\mu\Omega.cm$  qui est en excellent accord avec la résistivité expérimentale.

Enfin CUBIOTTI et al (1976) avec un modèle de potentiel qu'ils ont développé obtiennent à 350°C 31,0  $\mu\Omega.cm$  avec la fonction d'interférence expérimentale

T en Celsius	Ce travail	ROLL MOTZ	ITAMI SHIMOJI	BUSCH TIECHE
420			37,0	38,2
450	36,55		36,8	
500	36,15	36,8	36,4	37,0
550	35,80			
600	35,60	36,3		36,8
650	35,35			
700	35,25	36,4		
750	35,20			
800	35,22	36,7		
850	35,30			
900	35,40			
950	35,60			

Table 6.6. : Résistivité du zinc liquide en  $\mu\Omega.cm.$

de NORTH et WAGNER. Notons que leurs calculs théoriques en fonction de la température indiquent une décroissance de la résistivité.

#### 6.4. La résistivité du zinc liquide

##### 6.4.1. Résultats expérimentaux

La résistivité du zinc liquide a été mesurée entre son point de fusion (420°C) et 935°C soit 30°C au dessus du point d'ébullition. Nos résultats expérimentaux ainsi que ceux d'autres auteurs sont reportés sur la table 6.6. A basse température, nos mesures coïncident assez bien avec celles d'ITAMI et SHIMOJI (1972) qui sont d'environ 0,7 % plus élevées que les nôtres. La courbe obtenue (sans électrodes) par ROLL et MOTZ (1957) est située au dessus de la nôtre et s'en éloigne progressivement lorsque la température augmente (2 à 5 %). Les valeurs de BUSCH et TIECHE (1963) (avec électrodes) sont plus élevées encore que celles de ROLL et MOTZ.

Remarquons cependant que la cellule de mesure de BUSCH et TIECHE est aussi prévue pour mesurer l'effet HALL et que par conséquent elle est moins bien adaptée que la nôtre aux mesures de résistivités. Pour l'alliage Cd<sub>50</sub> Sb<sub>50</sub> (thèse de 3ème cycle (1973)) un écart qui atteignait 21 % à 720°C a été observé par rapport aux résultats de BUSCH et GÜNTHERODT (1967) qui utilisaient la cellule mise au point par TIECHE.

##### 6.4.2. Interprétation et discussion des résultats

Comme on peut le remarquer sur la figure 6.10 la résistivité du zinc décroît depuis le point de fusion jusqu'à 800°C environ, puis recommence à croître. L'explication de cet effet a été historiquement l'un des plus beaux succès de la théorie de ZIMAN (1961). BRADLEY et al (1962) ont expliqué qualitativement cette décroissance par la discussion de la position de  $2k_F$  par rapport au 1er pic de la fonction d'interférence comme cela a déjà été dit pour le cadmium.

La résistivité du zinc a été calculée en fonction de la température avec les sphères dures et quatre modèles de potentiels, respectivement l'O.M.P., l'E.C.P., le P.I.P. et le S.M.P. Tous les calculs sont très largement inférieurs aux valeurs mesurées (figure 6.10). A 500°C les résultats sont dans l'ordre 7,0 ; 12,5 ; 18,0 et 18,6  $\mu\Omega.cm$  à comparer à la valeur expérimentale de 36,15  $\mu\Omega.cm$ . Les modèles de potentiels donnant les résultats les moins mauvais sont ici le P.I.P. et le S.M.P.

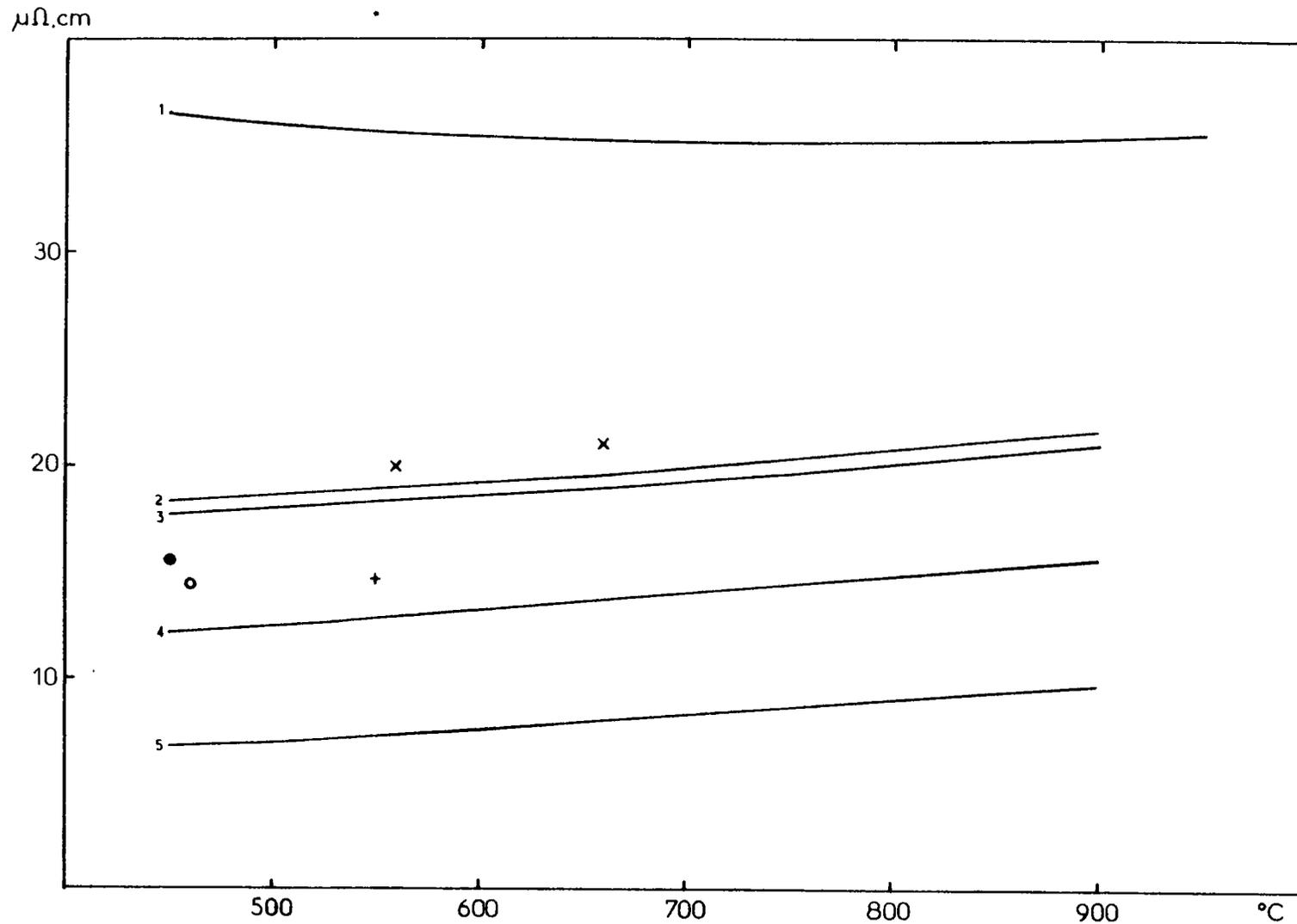


Figure 6.10 : Résistivité du zinc liquide en  $\mu\Omega.cm$

----- - Résistivité expérimentale : (1)

- Résistivité calculées à partir des sphères dures et avec le S.M.P.(2), le P.I.P.(3), l'E.C.P.(4) et l'O.M.P.(5)

Les "croix correspondent aux calculs avec l'E.C.P. et les fonctions d'interférence expérimentales de Waseda,

le "plus" avec celle de Mme Andonov, le "rond plein" avec celle de Dasannacharya et al,

le "rond creux" avec celle de Knoll.

On a aussi calculé la résistivité du zinc avec les fonctions d'interférences expérimentales dont nous possédions les valeurs à savoir celles de Madame ANDONOV (1974) à 550°C, de CAGLIOTTI (1967) à 470°C de DASANNACHARYA et al (1968) à 450°C de KNOLL (1977) à 460°C et de WASEDA (1980) à 450, 560 et 660°C. Nous avons utilisé l'E.C.P. et le S.M.P. et les résultats sont reportés sur la table 6.7. De manière générale les valeurs sont supérieures à celles obtenues à partir des S. D. mais restent encore très inférieures à l'expérience, ce qui laisse supposer qu'il faut améliorer le facteur de forme. Il convient cependant aussi de noter la grande dispersion des résultats suivant les fonctions d'interférences expérimentales utilisées. (La différence est de 20 à 30 % à des températures sensiblement voisines).

Comme on peut le remarquer sur la table 6.7 avec les fonctions d'interférence de WASEDA (à plusieurs températures), ni l'E.C.P. ni le S.M.P. ne permettent de reproduire une décroissance de la résistivité.

Nous avons reporté sur la figure 6.11 la fonction d'interférence expérimentale de KNOLL et celle de sphères dures à 460°C, le carré du facteur de forme calculé à partir de l'E.C.P. et du S.M.P. et les intégrands correspondants.

On remarque que le noeud des potentiels se situe près du maximum de la fonction d'interférence et l'on peut prédire une grande sensibilité de la résistivité calculée à la position exacte de ce noeud. Le facteur de forme déduit du potentiel S.M.P. s'amortit moins vite que l'E.C.P. et explique de ce fait la différence importante entre les 2 résistivités ( $\rho_{SMP}/\rho_{ECP} \approx 1,5$ ).

Sur la figure 6.12 nous avons reporté les fonctions d'interférence de WASEDA à 450 et 660°C avec le carré du facteur de forme déduit du S.M.P. et les intégrands correspondants. Si l'on considère les intégrands on constate que pour des températures croissantes l'aire située en dessous du noeud augmente sensiblement avec la température. Une très faible contribution négative apparaît pour les valeurs de  $q$  situées au dessus du noeud.

Avec les potentiels utilisés on ne peut donc expliquer la décroissance de la résistivité, pas plus que l'ordre de grandeur de celle-ci.

KNOLL (1977) a déterminé les fonctions d'interférences du zinc à 460, 550 et 650°C par diffraction de neutrons. En utilisant le potentiel d'ANIMALU - HEINE (1965) il obtient un coefficient de température de  $-1,35 \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ . WAGNER (1977) a mesuré la même fonction d'interférence grâce à des rayons X et avec le même modèle de potentiel obtient un coefficient de température de la résistivité de  $0,0 \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ .

On peut en déduire que des mesures de structure pourtant récentes peuvent induire des erreurs importantes sur la résistivité et sur sa variation.

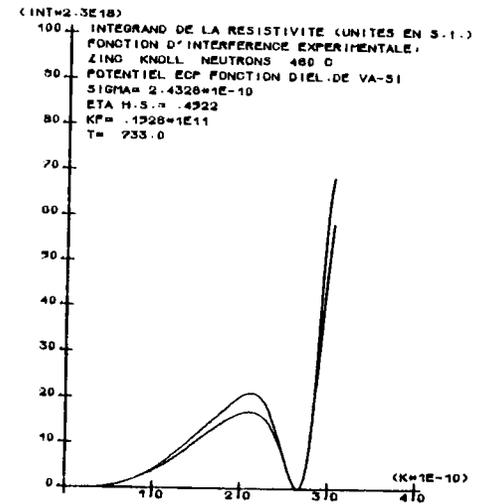
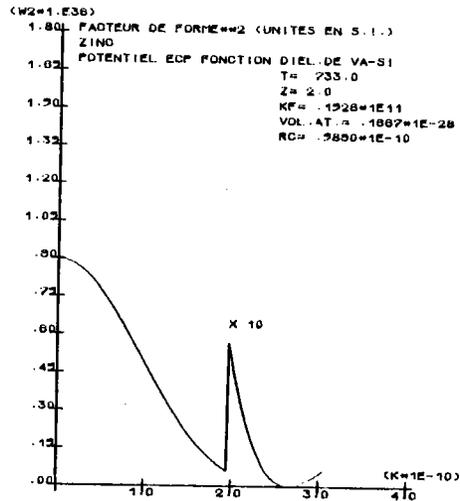
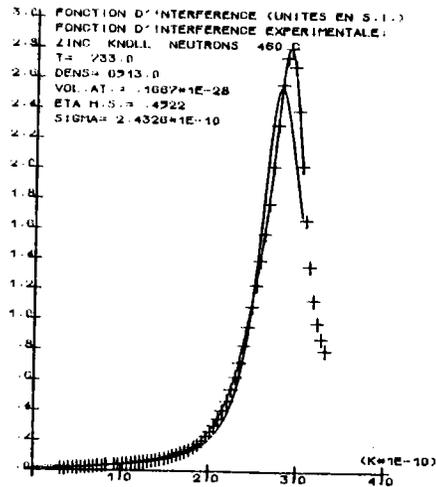
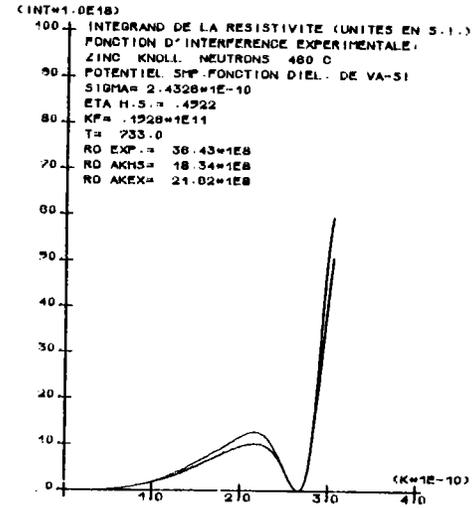
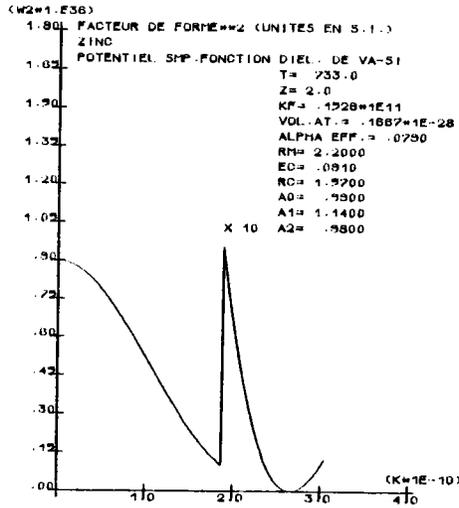
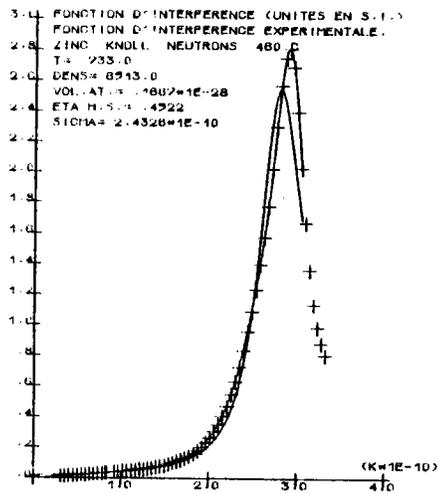


Figure 6. 11 : Zinc ; Fonctions d'interférence expérimentales (Knoll) et de sphères dures, carré du facteur de forme et intégrands correspondants au S.M.P. et à l'E.C.P. à 460°C.

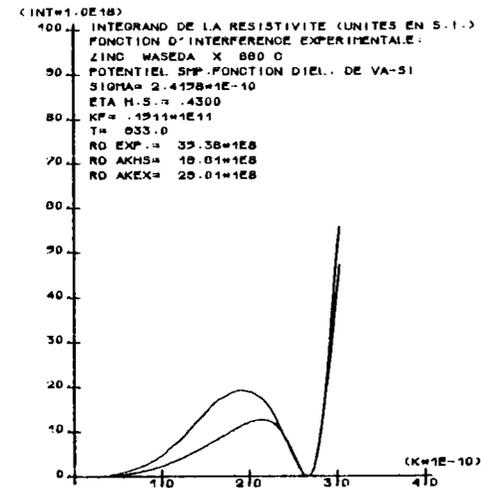
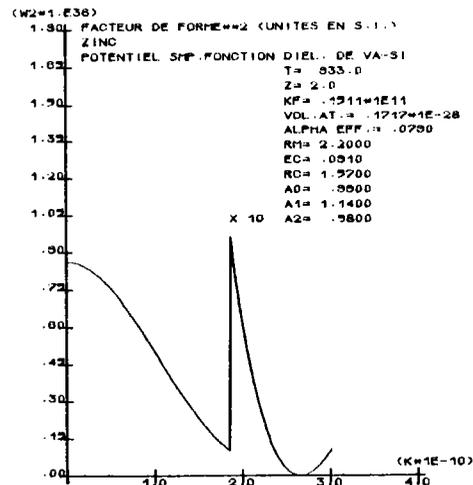
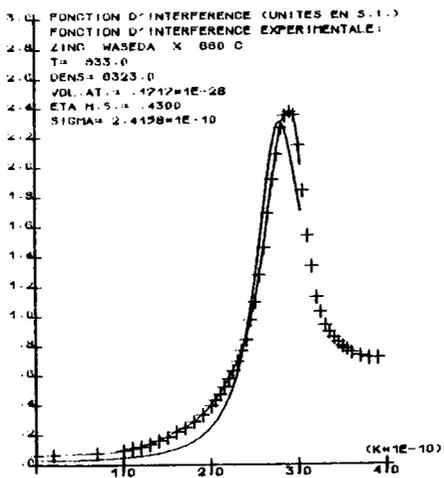
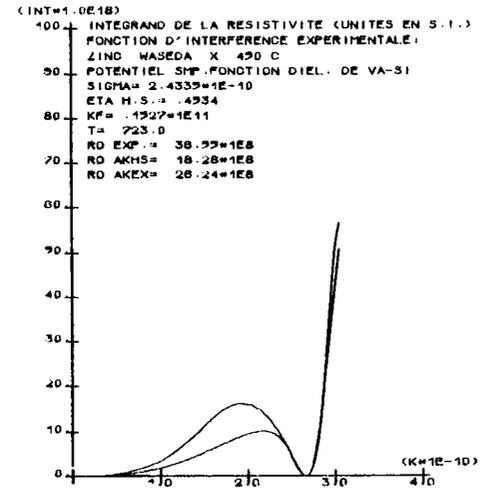
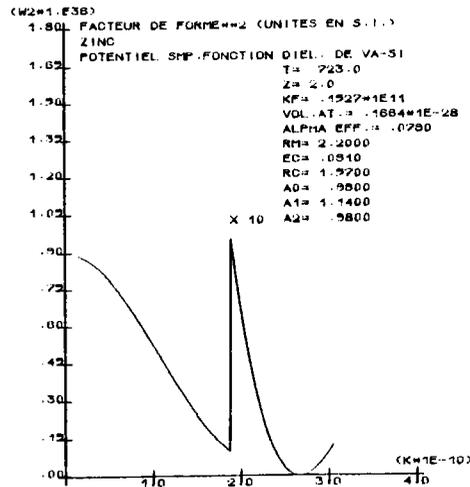
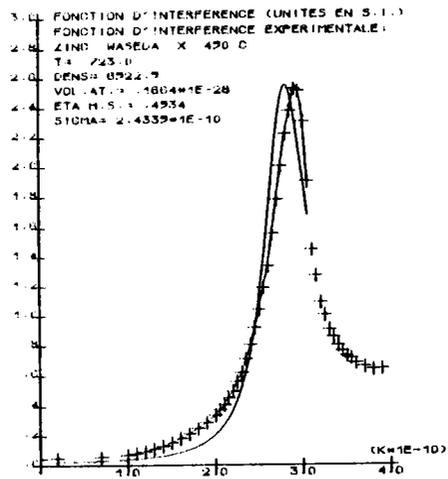


Figure 6.12 : Zinc ; Fonctions d'interférence expérimentales (Waseda) et de sphères dures à 450 et 660°C.  
 ----- Carrés du facteur de forme obtenus à partir du potentiel S.M.P. et intégrands correspondants.

	Résistivité expérimentale	E.C.P. ε V.S.	S.M.P. ε V.S.
450°C DASANNACHARYA	36,55	15,68	22,82
Sphères dures		12,25	18,28
450°C WASEDA X.	36,55	18,48	26,24
S.D.		12,25	18,28
460°C KNOLL N.	36,43	14,45	21,62
S.D.		12,31	18,34
470°C CAGLIOTI N.	36,35	18,29	25,88
S.D.		12,36	18,39
550°C ANDONOV X.	35,80	14,60	22,06
S.D.		12,82	18,86
560°C WASEDA X.	35,75	19,90	27,81
S.D.		12,88	18,92
660°C WASEDA X.	35,36	21,07	29,01
S.D.		13,57	19,61

Table 6.7. : Résistivité du Zinc calculée avec différentes fonctions d'interférences expérimentales (en  $\mu\Omega.cm$ )

Une excellente précision est donc nécessaire, si l'on veut analyser les propriétés électroniques des métaux liquides de manière assez fine.

Différents auteurs ont essayé d'améliorer le potentiel de manière à tenir compte comme pour le cadmium d'hybridation s.p - d. EVANS (1970) avec son modèle déjà décrit pour le cadmium calcule la résistivité du zinc et obtient avec la fonction d'interférence de CAGLIOTI  $28 \mu\Omega.cm$  (la fonction diélectrique utilisée est celle de HUBBARD-SHAM).

PAASCH et TREPTE (1971) en utilisant le modèle de potentiel non local de SHAW et la fonction diélectrique de HUBBARD ont obtenus une résistivité de  $19,3 \mu\Omega.cm$  avec une fonction d'interférence de sphères dures.

DOUSSON (1979) avec le modèle de potentiel non local d'ANIMALU - HEINE, un taux d'empilement de 0,45 et la fonction diélectrique de HUBBARD - SHAM obtient à  $420^{\circ}C$   $20,7 \mu\Omega.cm$ .

BORTOLANI et GIUNCHI (1976) ont effectué des calculs comme pour le cadmium avec un modèle de potentiel tenant compte d'une hybridation agissant sur la dépendance en énergie du paramètre  $A_2$ . Ils obtiennent une valeur de la résistivité de  $33,8 \mu\Omega.cm$  avec une fonction d'interférence expérimentale. L'accord avec la résistivité mesurée peut être considéré comme bon.

## 6.5. La résistivité de l'indium liquide

### 6.5.1. Résultats expérimentaux

La résistivité de l'indium liquide a été mesurée entre le point de fusion ( $156^{\circ}C$ ) et  $1250^{\circ}C$ .

Nos résultats expérimentaux sont reportés sur la table 6.8 conjointement à ceux d'autres auteurs.

Nos mesures sont en excellent accord avec celles de TAKEUCHI et IKEDA, (1968) DAVIES et LEACH (1970) et ITAMI et SHIMOJI (1972) entre  $200$  et  $700^{\circ}C$  pour le premier,  $200$  et  $500^{\circ}C$  pour le second,  $400$  et  $500^{\circ}C$  pour le dernier. DAVIES et LEACH trouvent une valeur supérieure à la nôtre d'environ  $1,5 \%$  au point de fusion, il en est de même pour ITAMI et SHIMOJI à  $300^{\circ}C$ . En ce qui concerne les mesures sans électrodes de ROLL et MOTZ (1957), elles sont de  $2,5 \%$  supérieures aux nôtres à  $300^{\circ}C$  et  $5 \%$  à  $1000^{\circ}C$ .

La résistivité de l'indium croît (de façon quasi linéaire) jusqu'à  $1250^{\circ}C$ ,

T en Celcius	Ce travail	TAKEUCHI IKEDA	DAVIES LEACH	ROLL MOTZ	ITAMI SHIMOJI
156	32,45		32,90		
200	33,45	33,5	33,39		33,9
300	35,90	35,7	35,87	36,7	36,1
400	38,40	38,0	38,35	39,3	38,4
500	40,80	40,5	40,83	41,9	40,8
600	43,15	43,0		44,4	
700	45,45	45,3		47,0	
800	47,70			49,6	
900	50,00			52,2	
1000	52,35			54,7	
1100	54,70				
1200	57,05				
1250	58,25				

Table 6.8. : Résistivité de l'indium liquide en  $\mu\Omega.cm$

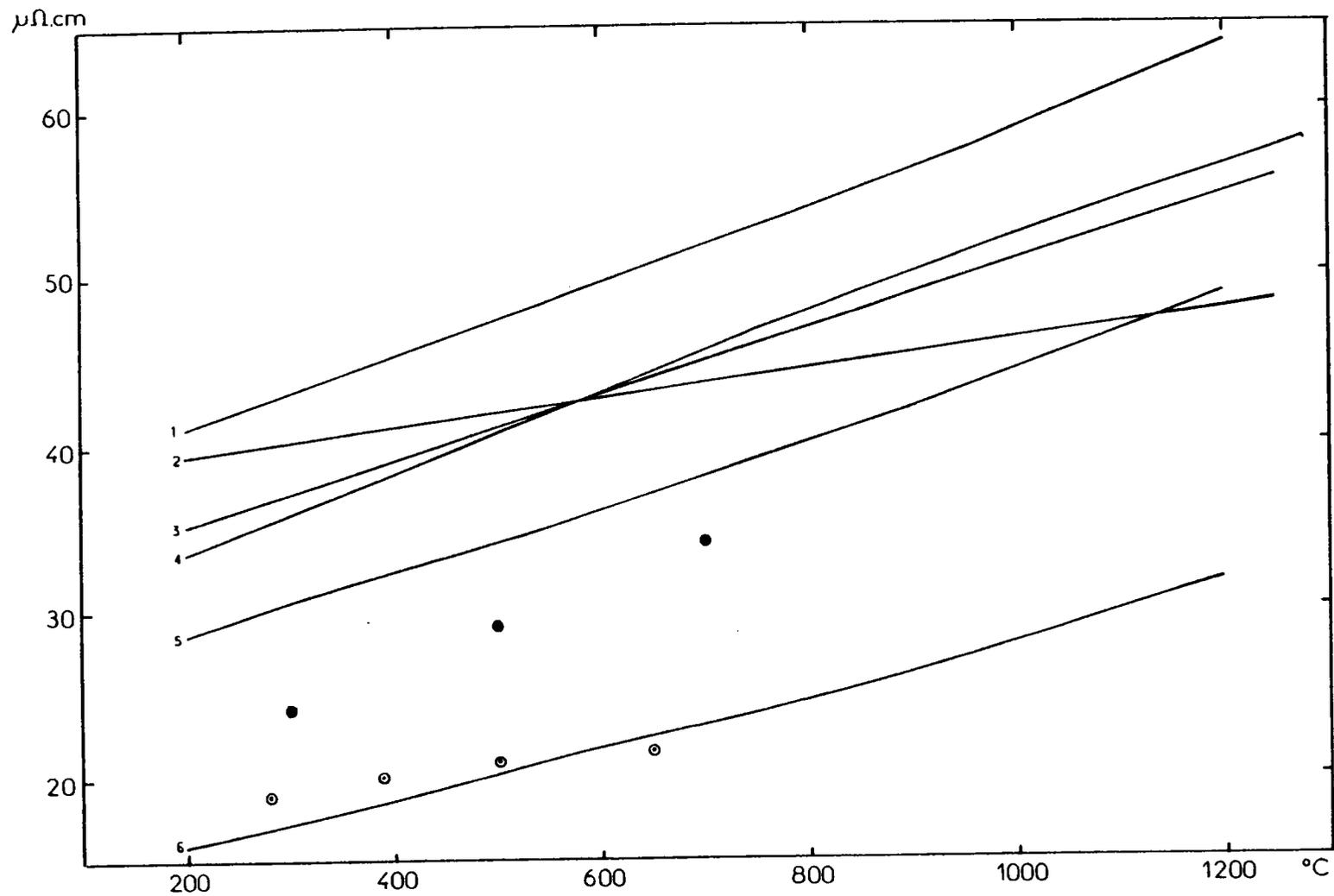


Figure 6.13 : Résistivité de l'indium liquide (en  $\mu\Omega.cm$ )

- - courbe expérimentale (4)
- courbes calculées à partir des sphères dures et du P.I.P.(1), des déphasages de Waseda (2), du S.M.P. (3), et l'E.C.P. (5) de l'O.M.P. (6)
- points calculés à partir des fonctions d'interférence d'Ocken (ronds) et de Waseda (ronds pleins) avec l'E.C.P.

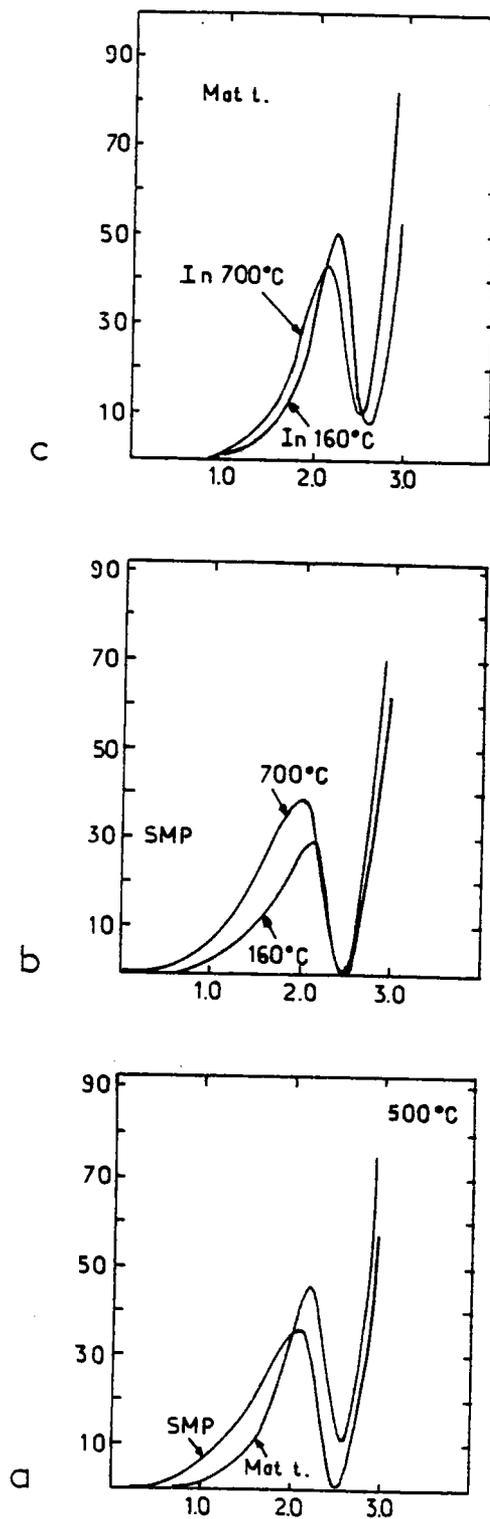


Figure 6.14 : Intégrand de l'indium à partir :  
----- a) S.M.P. et matrice t à 500°C  
b) S.M.P. à 160 et 700°C  
c) Matrice T à 160 et 700°C.

### 6.5.2. Interprétation et discussion des résultats

La résistivité de l'indium liquide a été calculée en fonction de la température avec les fonctions d'interférence de sphères dures et les modèles de potentiels locaux O.M.P., E.C.P. et P.I.P., et le modèle non local d'ANIMALU à écrantage local (S.M.P.). De plus on dispose pour l'indium des déphasages calculés par WASEDA à l'état liquide. Les résultats sont reportés sur la figure 6.13.

La valeur obtenue avec l'O.M.P. est trop faible et égale à la moitié environ de la valeur expérimentale. Cette dernière se situe entre la courbe calculée avec l'E.C.P. (+ 17 %), et celle obtenue à partir du P.I.P. (- 20 %). Les déphasages donnent également un assez bon résultat puisque celui-ci est plus important (de 12 % environ) que l'expérience. La meilleure valeur est obtenue avec le potentiel S.M.P. De manière générale pour tous les modèles de potentiel la pente des résistivités calculées est plus faible que celle de l'expérimentale. Notons que de ce fait la courbe obtenue à partir du potentiel S.M.P. croise la courbe expérimentale à 600°C environ et, alors que la résistivité calculée était plus grande que l'expérimentale d'à peu près 4 % à 300°C, elle devient plus petite de 3,5 % à 1000°C.

La résistivité calculée à partir des déphasages en fonction de la température présente une pente beaucoup plus faible que celle obtenue à partir des modèles de potentiel.

Pour analyser cet effet nous nous référons à la figure 6.14.

En 6.14 a, nous avons reporté à 500°C l'intégrand de la résistivité calculé à partir des sphères dures avec le S.M.P. et à partir des déphasages. La contribution à la résistivité du S.M.P. est plus importante pour les faibles transferts de vecteur d'onde tandis que pour les fortes valeurs c'est l'inverse.

Notons aussi que  $t^2(q)$  ne prend pas la valeur zéro, de ce fait nous observons un minimum pour l'intégrand alors qu'à partir du modèle de potentiel, il passe par zéro. A cette température les aires sous les deux courbes sont sensiblement identiques.

Sur la figure 6.14 b nous avons reporté les intégrands avec le S.M.P. à 160 et 700°C. Une forte contribution à l'augmentation de la résistivité en fonction de  $T$  est observée en dessous de  $2 \text{ \AA}^{-1}$ . Au dessus de cette valeur il y a compensation entre les différentes variations d'aires.

Sur la figure 6.14 c nous avons représenté les courbes correspondantes calculées à partir des matrices  $t$ . Compte tenu de la valeur et de la position du minimum de  $t|(q)|^2$ , la contribution à l'augmentation de la résistivité qui apparaît comme avec le modèle de potentiel pour les faibles  $q$  est compensé partiellement par une diminution provenant de la région du 1er pic.

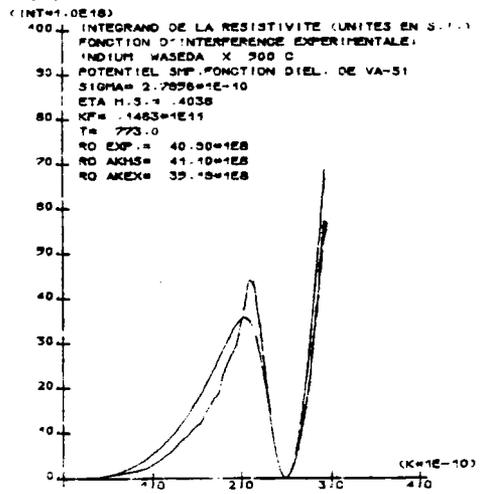
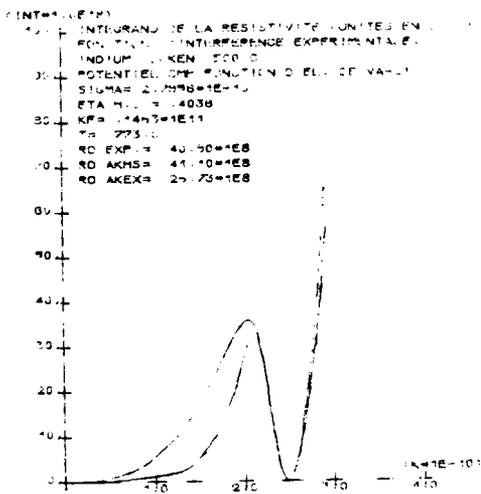
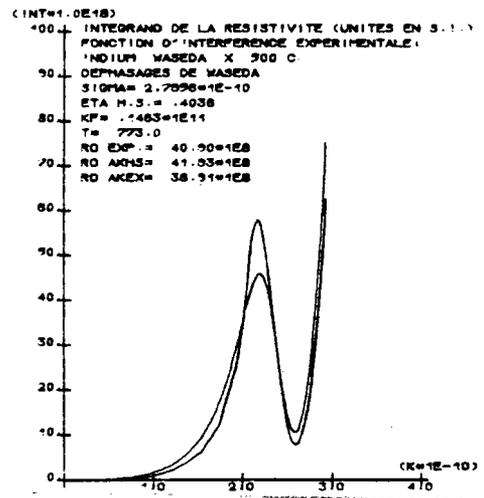
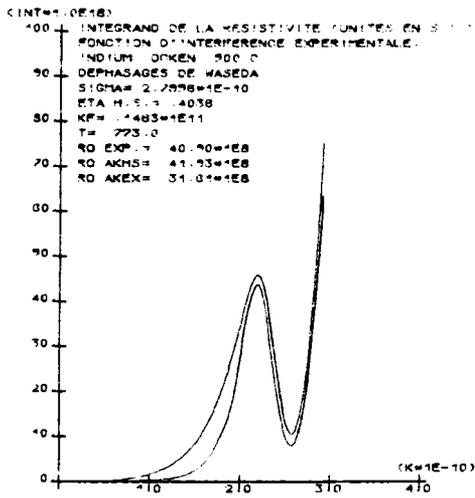
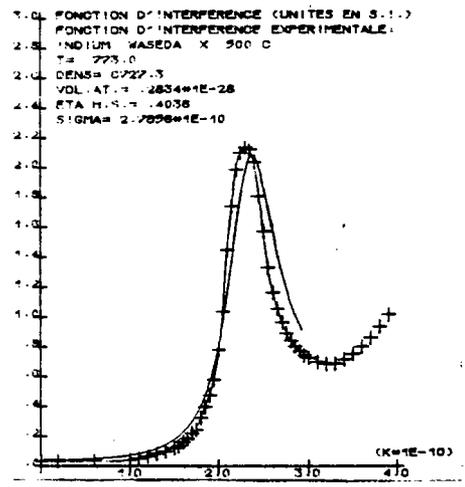
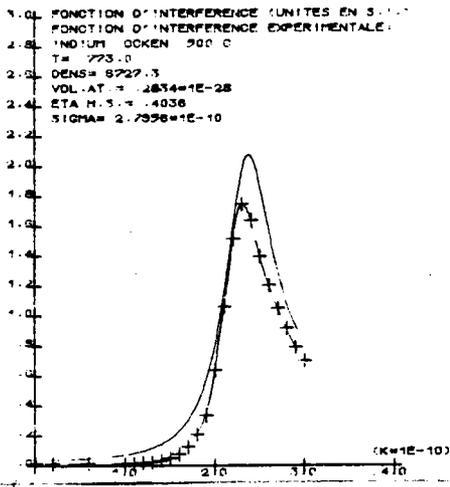


Figure 6.15 : Indium. Fonction d'interférences expérimentales de Waseda et d'Ocken à 500°C. Intégrands obtenu à partir des déphasages de Waseda et du potentiel S.M.P.

Nous avons reporté sur la table 6.9 les résistivités de l'indium calculées aux températures pour lesquelles nous disposons de fonctions d'interférence tabulées, à savoir celles de WASEDA (1980) et d'OCKEN et WAGNER (1966) avec l'E.C.P. et le S.M.P. (fonction diélectrique de VASHISHTA - SINGWI) et la matrice  $t$ . On remarque qu'avec la fonction d'interférence d'OCKEN on observe une décroissance de la résistivité entre 170 et 280°C, et ceci quelque soit le facteur de forme utilisé, ce comportement n'est pas constaté avec les données de WASEDA.

Par ailleurs à des températures sensiblement identiques, les résistivités calculées avec les fonctions d'interférence de WASEDA sont systématiquement supérieures à celles obtenues à partir des données d'OCKEN (de 7 à 39 % suivant les facteurs de forme et les températures).

Avec les fonctions d'interférence expérimentales les résistivités sont toujours inférieures à celles obtenues à partir des sphères dures. L'examen des différents intégrands montre que l'on peut distinguer trois zones. Pour  $q$  inférieur à  $2 \text{ \AA}^{-1}$  on se trouve dans la partie croissante de la fonction d'interférence (qui est inférieure à 1). Dans cette région la fonction d'interférence de sphères dures est supérieure aux fonctions expérimentales. Une contribution supplémentaire relativement importante provient de cette région comme on peut le remarquer sur la figure 6.15 lorsqu'on utilise les sphères dures.

Entre  $2 \text{ \AA}^{-1}$  et le minimum (ou zéro) du carré du facteur de forme les courbes sont sensiblement voisines. Avec la fonction d'interférence de WASEDA, la contribution à la résistivité est légèrement supérieure à celle des sphères dures ; avec la fonction d'interférence d'OCKEN c'est l'inverse.

Au dessus du minimum du carré du facteur de forme et jusqu'à  $2k_F$ , l'intégrand obtenu à partir de la fonction d'interférence de sphères dures est toujours supérieur à celui déduit de la fonction expérimentale. A 500°C le rapport entre la résistivité calculée à partir des données de WASEDA et celle issue des données d'OCKEN est de 1,39 avec le S.M.P. et de 1,23 avec la matrice  $t$ , ce qui montre encore la grande sensibilité du calcul de la résistivité à la connaissance précise de la fonction d'interférence.

EVANS (1971) a déterminé la résistivité de l'indium avec le potentiel non local de SHAW. Il obtient à 300°C 27,5  $\mu\Omega$ .cm et 28,2  $\mu\Omega$ .cm à 500°C. La résistivité calculée présente d'ailleurs un minimum vers 400°C.

RUPPERSBERG et WINTERBERG, (1971) avec leurs fonctions d'interférences expérimentales et le potentiel tabulé par ANIMALU - HEINE ont calculé la résistivité

Résistivité expérimentale		Résistivité calculée		
		E.C.P.	S.M.P.	Mat. t
WASEDA X 160 S.D.	32,60	21,90	27,74	35,70
		27,90	34,62	38,92
OCKEN X 170 S.D.	32,80	19,56	25,39	33,48
		28,09	34,81	39,00
OCKEN X 280 S.D.	35,40	19,21	24,82	31,02
		30,09	36,91	39,99
WASEDA X 300 S.D.	35,90	24,27	30,18	36,41
		30,46	37,30	40,16
OCKEN X 390 S.D.	38,10	20,01	25,59	31,07
		32,13	39,01	40,96
OCKEN X 500 S.D.	40,90	21,12	26,73	31,61
		34,21	41,10	41,93
WASEDA X 500 S.D.	40,90	29,33	35,19	38,91
		34,21	41,10	41,93
OCKEN X 650 S.D.	44,39			31,05
				43,26
WASEDA X 700 S.D.	45,49			41,35
				43,70

Table 6.9. : Résistivité de l'indium liquide (en  $\mu\Omega.cm$ ) calculée avec différentes fonctions d'interférences expérimentales et différents facteurs de forme.

de l'indium. Ils obtiennent un accord assez satisfaisant par rapport aux valeurs expérimentales, puisque, aux environs de 600°C la résistivité calculée est environ 4 % plus petite seulement que la résistivité expérimentale.

PAASCH et TREPTE (1971) avec le potentiel de SHAW et une fonction d'interférence expérimentale obtiennent 34,8  $\mu\Omega$ .cm ce qui n'est pas consistant avec les valeurs obtenues par EVANS. Enfin OCKEN et WAGNER (1966) avec le potentiel calculé par ANIMALU et leurs fonctions d'interférences expérimentales ont trouvé une valeur de la résistivité d'environ 23  $\mu\Omega$ .cm à 280°C.

On peut donc conclure que les fonctions d'interférence d'OCKEN sous-estiment les résistivités et que celles de WASEDA et <sup>de</sup>/RUPPERSBERG donnent un assez bon accord avec l'expérience avec les potentiels de type ANIMALU - HEINE.

## 6.6. La résistivité du germanium liquide

### 6.6.1. Résultats expérimentaux

La résistivité du germanium a été déterminée entre le point de fusion (937°C) et 1150°C. Les mesures sont reportées sur la table 6.10 conjointement à celles d'autres auteurs.

La dispersion entre les valeurs expérimentales est relativement importante ; notons cependant que celles de UEMURA et IKEDA, (1973) d'une part ; de GUNTHERODT et TIECHE (1968) d'autre part sont à moins de 2 % des nôtres.

A part UEMURA et IKEDA on ne trouve pas dans la littérature de mesures en fonction de la température. Ces auteurs obtiennent un coefficient de température de 16,3  $n\Omega$ .cm/°C alors que notre valeur croît de 13  $n\Omega$ .cm/°C au point de fusion à 17,5  $n\Omega$ .cm/°C vers 1150°C. L'accord est donc également satisfaisant sur ce point.

### 6.6.2. Interprétation et discussion des résultats

La résistivité a été calculée avec les mêmes modèles de potentiel que les corps précédents, à savoir : l'O.M.P., l'E.C.P., le P.I.P. et le S.M.P. ainsi qu'avec les déphasages de WASEDA (1980) et de DREIRACH (1972).

Le taux d'empilement du germanium en fonction de la température n'a pas été donné par WASEDA.

Pour effectuer les calculs nous avons donc gardé  $\eta = 0,38$  constant ce qui bien entendu ne permettra pas de discuter une variation en fonction de la température.

T en Celcius	Ce travail	UEMURA IKEDA	KEYES	DOMINICALI	HAMILTON	BUSCH TIECHE	GÜNTHERODT TIECHE
937	67,8		60,0	63,0	71,4	70,0	
960	68,1						
980	68,35						
1000	68,65	67,7					67,2
1020	68,95						
1040	69,25						
1050		68,7					
1060	69,60						
1080	69,90						
1100	70,20						
1120	70,55						
1140	70,90						
1160	71,25						

Table 6.10 : Différentes résistivités expérimentales du germanium (en  $\mu\Omega.cm$ )

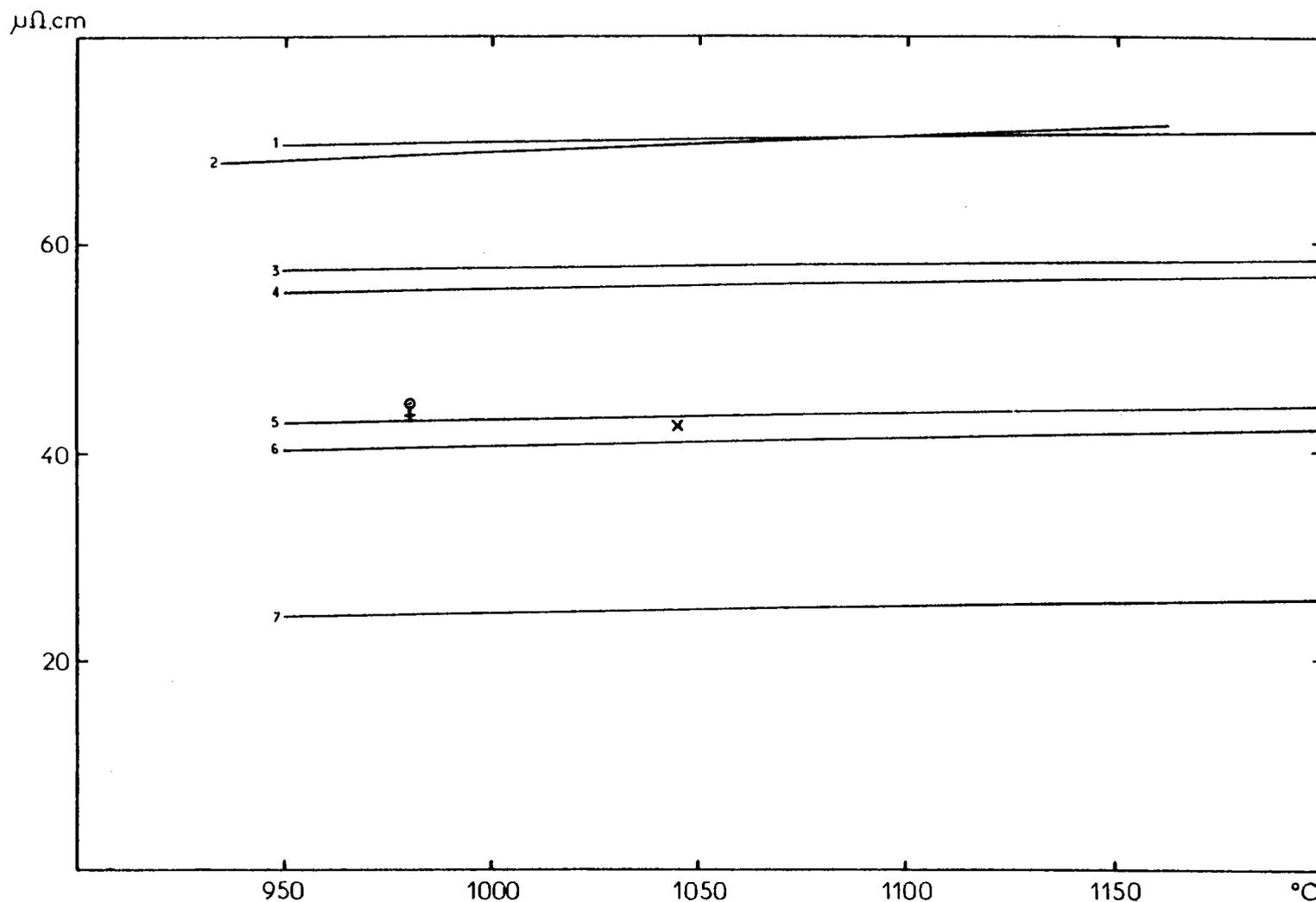


Figure 6.16 : Résistivité du germanium liquide (en  $\mu\Omega.cm$ )

- - - - - courbe expérimentale (2)
- courbes calculées à partir des sphères dures et des déphasages de Dreirach (1), de Waseda (3), des potentiels P.I.P (4), S.M.P. (5), E.C.P. (6) et O.M.P. (7)
- points calculés avec les fonctions d'interférence expérimentales de Krebs ("plus"), Waseda ("rond") et Orton ("croix") et l'E.C.P.

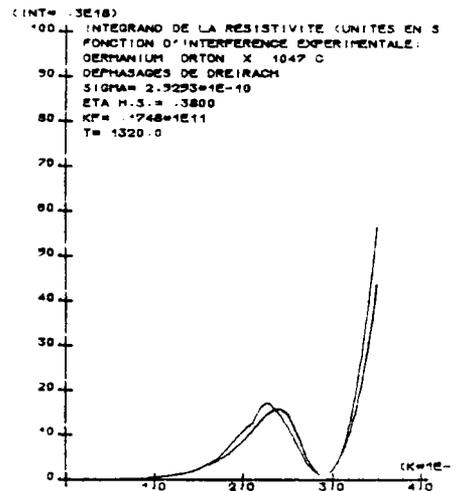
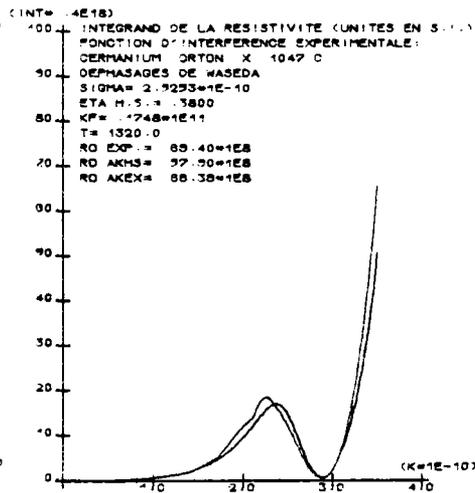
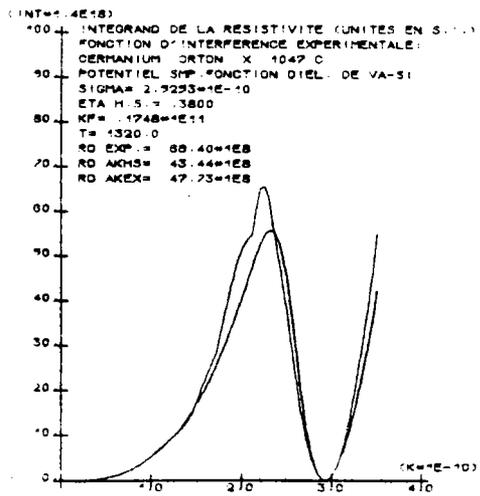
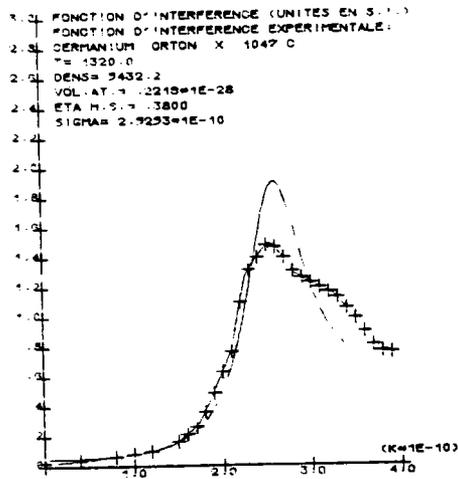


Figure 6.17 : Germanium. Fonction d'interférence expérimentale du germanium (Orton) et les intégrands obtenus à partir du potentiel S.M.P. et des déphasages de Waseda et de Dreirach.

On pourra remarquer sur la figure 6.16 que la plupart des valeurs calculées sont inférieures aux mesures, que la valeur obtenue, avec le modèle d'ANIMALU est 38 % en dessous de l'expérimentale ; qu'avec la matrice  $t$  on s'en approche à 16 % avec les déphasages de WASEDA tandis qu'avec ceux de DREIRACH on la dépasse de 2 % à 980°C.

Il est bien connu que la fonction d'interférence expérimentale du germanium liquide est particulière, car le maximum du 1er pic est faible (environ 1,6 à 1,7). De plus, elle présente un épaulement important à droite de ce pic.

Nous avons déjà vu la grande sensibilité des calculs de résistivité à une fonction d'interférence précise, aussi allons nous comparer les calculs avec les fonctions d'interférences expérimentales d'ORTON (1973), de WASEDA (1980) et de KREBS (1967).

Les résultats sont reportés sur la table 6.11. On constate qu'avec le même facteur de forme les résistivités obtenues à partir des différentes fonctions d'interférence expérimentales sont très proches l'une de l'autre. Par ailleurs, malgré la grande différence entre les fonctions expérimentales et celles de sphères dures l'écart ne dépasse jamais 16 %. Si on examine les intégrands (figure 6.17), on constate que les courbes correspondantes sont très voisines. La position du noeud du potentiel atténue les différences entre fonctions d'interférence en ce qui concerne leurs effets sur l'intégrand.

Par contre si l'on examine l'influence du facteur de forme, des différences sensibles apparaissent. Compte tenu de l'échelle différente des courbes de la figure 6.17 on constate qu'avec le S.M.P. ou la matrice  $t$ , la contribution en dessous du minimum du facteur de forme est sensiblement identique. Par contre avec les déphasages la valeur de l'intégrand en  $2k_F$  est environ quatre fois plus grande qu'à partir du S. . . De ce fait on obtient avec le S.M.P. une résistivité plus faible de 41 % que celle déduite des déphasages de DREIRACH. Compte tenu de la résistivité expérimentale l'accord avec les valeurs calculées à partir des déphasages donne de meilleurs résultats que celle à partir des modèles de potentiel.

ASHCROFT et LEKNER (1966) ont calculé la résistivité du germanium avec une fonction d'interférence expérimentale ( $\eta = 0,45$ ) et obtiennent 40,8  $\mu\Omega.cm$  avec le potentiel tabulé par ANIMALU et HEINE. Ce résultat est voisin du nôtre avec le même potentiel (mais avec écrantage local). ORTON et WOODISSE (1973) ont donné la résistivité du GERMANIUM avec leur fonction d'interférence et les déphasages tabulés par DREIRACH et al (1972). Ils obtiennent un résultat de 74,1  $\mu\Omega.cm$  alors que

Résistivité expérimentale		Résistivité calculée			
		E.C.P.	S.M.P.	Mat. t	
				déph. WASEDA	déph. DREIRACH
980 KREBS X S. D.	68,4	43,89	47,09	66,95	80,47
		40,00	43,01	57,68	69,78
980 WASEDA X S. D.	68,4	44,76	47,85	66,98	80,38
		40,00	43,01	57,68	69,78
1047 ORTON X S. D.	69,4	42,51	47,73	66,39	79,65
		40,91	43,44	57,39	70,08

Table 6.11 : Résistivité du germanium liquide calculée à partir de différentes fonctions d'interférences expérimentales

DREIRACH obtenait  $65,0 \mu\Omega.cm$  avec une fonction d'interférence de sphères dures et que notre valeur est de  $79,65 \mu\Omega.cm$ . La différence entre le résultat de DREIRACH et le nôtre provient probablement du choix des masses volumiques dont l'influence sur  $k_F$  est sensible.

## 6.7. La résistivité du plomb liquide

### 6.7.1. Résultats expérimentaux

La résistivité du plomb a été mesurée entre le point de fusion et  $1100^\circ C$ . De très bonnes mesures existent par ailleurs jusqu'à  $500^\circ C$  environ (limite d'emploi du pyrex). Les seules à notre connaissance au dessus de cette valeur sont des mesures sans électrodes. Tous les résultats sont reportés sur la table 6.12. Nos valeurs sont en excellent accord avec celles de DAVIES et al (1970), ADAMS et LEACH (1967) et MERA et al (1972) (la différence est inférieure à 0,5 %). En ce qui concerne les mesures sans électrodes de ROLL et MOTZ (1957) de TAKEUCHI - ENDO (1962), et de TSCHIRNER (1969), l'accord est encore bon ( $\approx 1$  %).

### 6.7.2. Interprétation et discussion des résultats

Comme pour les métaux précédents, (avec les sphères dures) l'O.M.P. sous-estime grandement la résistivité. A  $400^\circ C$  par exemple, on n'obtient que la moitié de la valeur expérimentale. Avec l'E.C.P. et le S.M.P. on trouve des résultats quasiment identiques et encore inférieurs de 25 % à la mesure.

Le P.I.P. à  $400^\circ C$  surestime de 3 % la résistivité. La valeur obtenue à partir des déphasages est largement trop importante (+ 28 %) avec les paramètres donnés par WASEDA. Par contre, avec les déphasages de BALLENTINE on se trouve sur la courbe expérimentale à  $300^\circ C$  ; 5 % en dessous à  $900^\circ C$ .

Les coefficients de température des résistivités obtenus à partir de modèles de potentiel et avec les sphères dures sont inférieurs aux valeurs expérimentales comme on peut le constater sur la figure (6.18). En particulier la courbe de résistivité calculée à partir du P.I.P. croise l'expérimentale à  $640^\circ C$  environ. Par contre celle déduite des déphasages de WASEDA donne un coefficient réduit de variation de la résistivité à  $600^\circ C$  de  $5,1 \cdot 10^{-4}$  à comparer à  $4,5 \cdot 10^{-4}$  pour la valeur expérimentale soit environ 10 % de plus, alors qu'avec les déphasages de

T en Celcius	Ce travail	DAVIES LEACH	ADAMS LEACH	ROLL MOTZ	TAKEUCHI ENDO	TSCHIRNER
327	95,3	94,8	95,4	95	96	
350	96,4	96,0				
400	99,0	98,7		98,2	99,2	98,8
450	101,3	101,0				
500	103,7	103,4	103,8	102,9	103,6	103,8
600	108,4			107,6	108,1	108,9
700	113,1			112,3	112,5	114,0
800	117,8			116,9	116,9	119,0
900	122,2			121,6		124,1
1000	126,9			126,3		129,2
1100	131,9					

Table 6.12 : Résistivité du plomb liquide (en  $\mu\Omega.cm$ ).

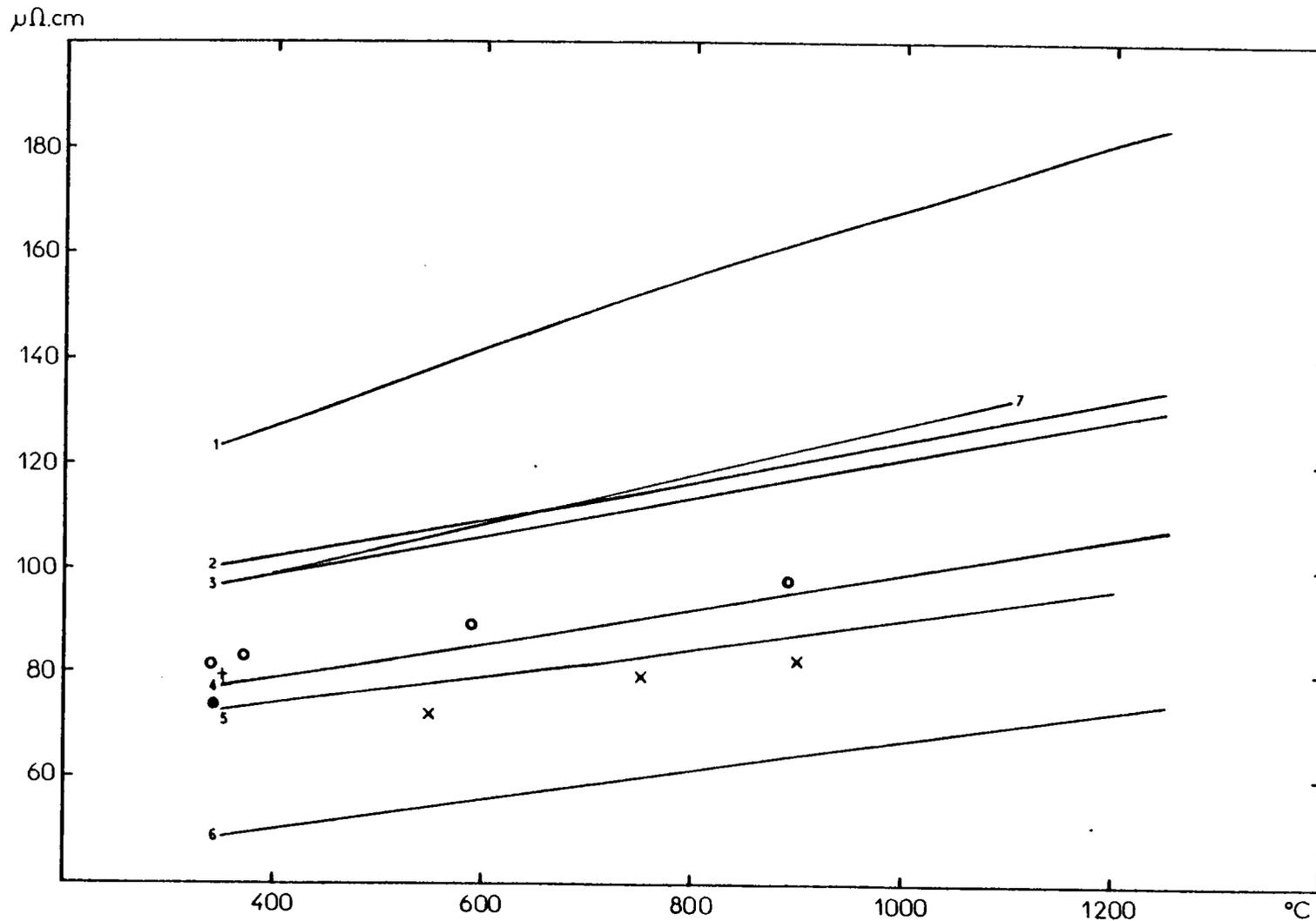


Figure 6. 18 : Résistivité du plomb liquide (en  $\mu\Omega.cm$ )

- - - - - courbe expérimentale (7)
- courbes calculées à partir des sphères dures et des déphasages de Waseda (1), Ballentine (3), des potentiels P.I.P. (2), E.C.P. (4), S.M.P. (5) et O.M.P. (6)
- points calculés avec les fonctions d'interférence expérimentales de Dahlborg ("ronds"), Waseda ("croix") et Ruppertsberg ("plus").

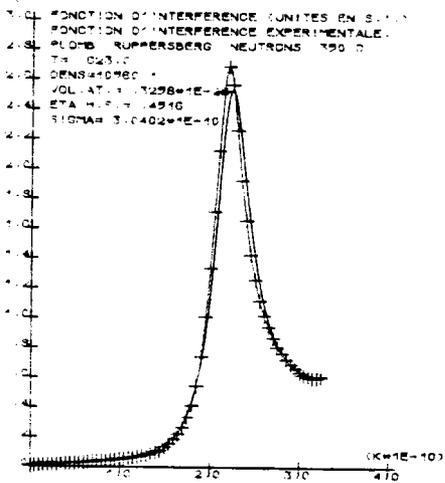
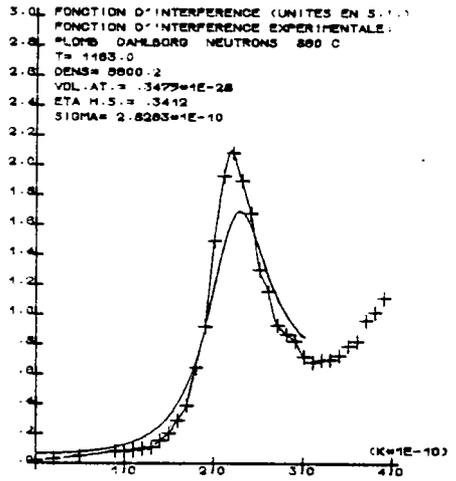
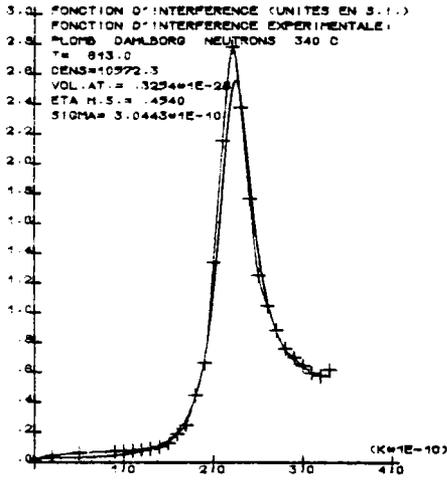
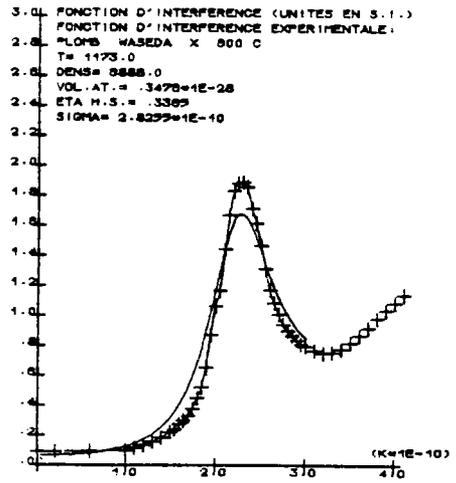
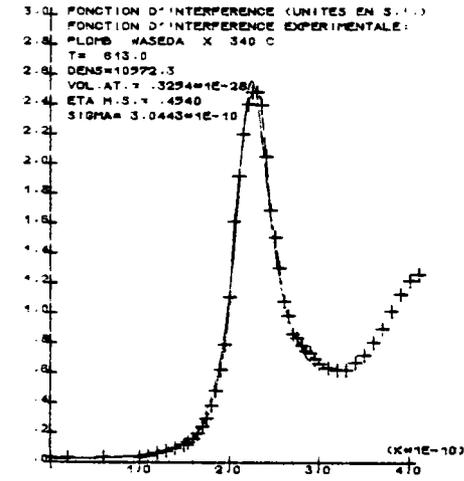


Figure 6.19 : Les fonctions d'interférence expérimentales et de sphères dures du plomb à 340-350°C (Waseda, Dahlborg , Ruppertsberg) et à 800°C (Waseda et Dahlborg).

BALLENTINE on obtient  $3,5.10^{-4}$ . Avec le P.I.P. on a  $3,2.10^{-4}$ , ce qui correspond aux 2/3 environ de la valeur déduite des mesures.

Si l'on analyse l'influence du facteur de forme, on se reporte à la figure 6.20.

Avec le potentiel S.M.P. la résistivité calculée est inférieure à la valeur mesurée de 22 %, la contribution essentielle correspond au 1er pic de la fonction d'interférence, la région près de  $2k_F$  et située au dessus du noeud du facteur de forme intervient peu. Avec les déphasages et compte tenu des échelles l'aire en dessous du minimum de l'intégrand est à peu près du même ordre de grandeur que précédemment, cependant une très importante contribution de la région comprise entre le minimum du carré du facteur de forme et  $2k_F$  se rajoute, elle est plus importante avec les déphasages de WASEDA qu'avec ceux de BALLENTINE.

Notons encore que la position du minimum du carré du facteur de forme déduit des déphasages est sensiblement plus basse que la position du noeud déduit des modèles de potentiel.

Remarquons également une anomalie avec les fonctions d'interférences expérimentales de WASEDA qui à 340 et 550°C conduisent, avec 3 facteurs de forme sur 4, à une décroissance de la résistivité en fonction de T ce qui n'est pas le cas avec les mesures de DAHLBORG à des températures voisines.

Nous avons noté sur la table 6.13, les résistivités calculées à partir des fonctions d'interférence expérimentales de WASEDA obtenues par diffraction de rayons X (à 340, 550, 750 et 900°C), de DALBORG (à 340°C, 370°C, 590 et 890°C) et de RUPPERSBERG (350°C) par diffraction de neutrons. Les valeurs reportées correspondent à l'E.C.P. au S.M.P. et à la matrice t avec les déphasages de WASEDA et de BALLENTINE.

A 340 et 350°C on constate que la fonction d'interférence de sphères dures est assez voisine des fonctions d'interférence expérimentales (figure 6.19), en conséquence comme on peut le vérifier sur la table 6.13 les résistivités calculées à partir des sphères dures sont très proches de celles obtenues en utilisant les mesures de diffraction. La dispersion des résultats est ici assez restreinte. A 890 et 900°C par contre, la fonction d'interférence calculée présente un 1er pic trop bas par rapport aux fonctions mesurées ce qui explique que l'écart entre les résistivités correspondantes s'accroît (15 % de différence avec les sphères dures).

Enfin avec le potentiel de HALLERS nous avons obtenu avec la fonction diélectrique de VASHISHTA - SINGWI et les sphères dures une résistivité de 47,5  $\mu\Omega.cm$  à 660°C.

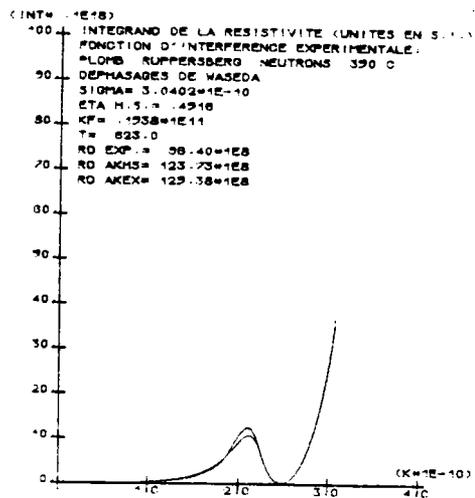
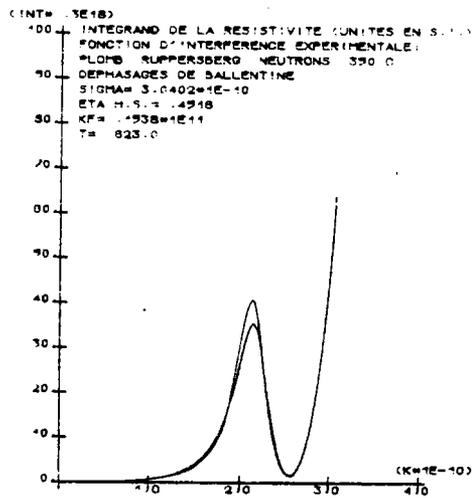
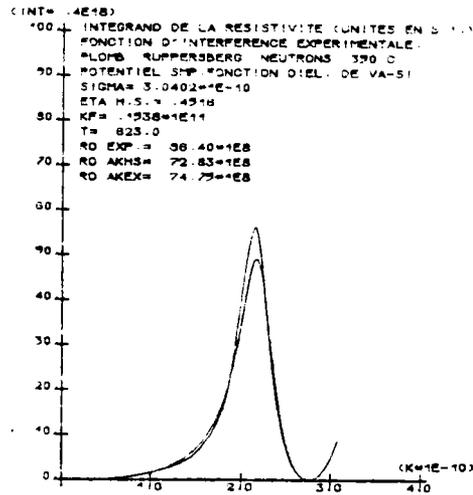


Figure 6.20 : Les intégrands obtenus à partir des fonctions d'interférence expérimentales de Ruppertsberg avec le facteur de forme calculé respectivement à partir du potentiel S.M.P. et des déphasages de Ballentine et Waseda.

	Résistivité expérimentale	Résistivités calculées			
		E.C.P.	S.M.P.	Mat. t $\eta$ WAS.	Mat. t $\eta$ BALL.
WASEDA X 340 S. D.	95,90	74,47	70,40	123,11	95,46
		77,04	72,59	123,00	95,86
DAHLBORG N 340 S. D.	96,40	81,70	76,93	128,10	100,47
		77,04	72,59	123,00	95,86
RUPPERSBERG N 350 S. D.	97,50	79,49	74,75	125,38	98,30
		77,34	72,83	123,73	98,23
DAHLBORG N 370 S. D.	106,00	83,05	78,01	128,21	100,80
		77,95	73,32	125,18	96,97
WASEDA X 550 S. D.	107,90	72,65	68,05	127,44	95,13
		83,51	77,82	138,10	103,71
DAHLBORG N 590 S. D.	115,40	86,49	83,08	137,10	105,91
		84,78	78,85	140,93	105,22
WASEDA X 750 S. D.	121,80	79,49	73,67	136,80	100,55
		90,00	83,10	152,06	111,28
DAHLBORG N 890 S. D.	122,30	94,30	86,43	146,95	110,50
		94,76	87,01	161,49	116,60
WASEDA X 900 S. D.		82,40	75,83	141,38	102,73
		95,11	87,30	162,15	116,98

Table 6.13 : Résistivité du plomb liquide calculée à partir de fonctions d'interférences expérimentales

EVANS (1971) a calculé la résistivité du plomb avec son modèle de potentiel et les fonctions d'interférences expérimentales de NORTH - ENDERBY et EGELSTAFF (1968). Il obtient environ  $87 \mu\Omega.cm$  à  $600^{\circ}C$  ce qui est très proche de notre valeur si l'on utilise la fonction d'interférence expérimentale de DAHLBORG et l'E.C.P. ou le S.M.P.

Le coefficient de température de la résistivité donnée par EVANS est faible ( $1,75.10^{-4}$ ) et égal à la moitié de NORTH ( $3,8.10^{-4}$ ) à comparer à la valeur expérimentale ( $5,05.10^{-4}/^{\circ}C$  à  $340^{\circ}C$  même valeur que celle de DAVIES et LEACH).

DAVIDOVIC et al (1977) ont calculé avec les fonctions d'interférences de DAHLBORG et le potentiel d'ANIMALU - HEINE avec la fonction diélectrique de GELDART - VOSKO une résistivité qui varie de  $80,8 \mu\Omega.cm$  à  $340^{\circ}$  à  $93,6 \mu\Omega.cm$  à  $890^{\circ}C$ . Nos valeurs avec l'E.C.P. et la fonction diélectrique de V.S. sont environ 4 % plus grandes.

DOUSSON (1979) avec le potentiel non local d'ANIMALU - HEINE, la fonction diélectrique de HUBBARD - SHAM et un taux d'empilement de 0,45 obtient à  $420^{\circ}C$   $67 \mu\Omega.cm$ .

SO, MOORE et WANG (1978) ont fait un calcul très complet en utilisant leur modèle de potentiel avec une fonction d'interférence de sphère dure ( $\eta = 0,45$ ). Ils ont introduit dans la formule classique de ZIMAN la correction de masse effective et ont tenu compte de l'interaction spin-orbite évaluée à :  $\Delta\rho = 6,35 \mu\Omega.cm$ . Leur résultat global donne une résistivité de  $89,89 \mu\Omega.cm$  à  $400^{\circ}C$ . Comme on a pu le voir sur la table 6.13 l'utilisation d'une fonction d'interférence expérimentale (DAHLBORG ou RUPPERSBERG) augmente le résultat d'environ 6 % ce qui amènerait la résistivité calculée à une valeur très proche de l'expérience ( $99 \mu\Omega.cm$ ).

Ce résultat peut être considéré comme excellent mais n'a pu être établi qu'au prix de calculs extrêmement sophistiqués au niveau du modèle de potentiel.

BALLENTINE et HUBERMAN (1977) et HUBERMAN et BALLENTINE (1978) ont introduit une diffusion qu'ils ont appelés "skew scattering" et qui est due à l'absence de symétrie dans la probabilité de transition entre état initial et état final. Celle-ci provient de l'interaction spin-orbite qui n'était pas prise en compte précédemment dans le cadre de l'approximation de BORN (KIRCZENOW, 1977).

B. et H. obtiennent  $98,5 \mu\Omega.cm$  avec des déphasages calculés avec un facteur d'échange  $\alpha = 1$  dans l'expression du potentiel d'échange et de corrélation et  $m^*/m = 1$ .

Les résistivités ont été recalculées par H. et B. avec  $\alpha = 0,71$  et  $m^*/m = 0,86$ .

La résistivité du plomb est alors de  $89,1 \mu\Omega.cm$  à comparer à  $66,4 \mu\Omega.cm$  en l'absence de correction de couplage spin-orbite et de "skew scattering". La 1ère contribution est de  $19,6 \mu\Omega.cm$ , la seconde de  $3,1 \mu\Omega.cm$ .

Les corrections relativistes sont ici plus importantes que celles de SO et al. Globalement les résistivités calculées sont très proches des valeurs expérimentales.

## 6.8. La résistivité de l'antimoine liquide

### 6.8.1. Résultats expérimentaux

La résistivité de l'antimoine liquide a été mesurée du point de fusion jusqu'à  $1100^\circ C$  environ. Les résultats expérimentaux de NEWPORT, GURMAN et HOWE (1980) sont en excellent accord avec les nôtres. En ce qui concerne les autres résultats (déterminés par des méthodes sans électrodes) une plus grande dispersion est observée sur la table 6.14. L'écart ne dépasse cependant pas 2 % dans le domaine ou le recouvrement est possible.

### 6.8.2. Interprétation et discussion des résultats

Avec les fonctions d'interférence de sphères dures, la résistivité a été calculée en fonction de la température en utilisant les modèles de potentiel O.M.P., E.C.P., P.I.P. et S.M.P. et à partir de la matrice  $t$  avec les déphasages de WASEDA et de BALLENTINE. (figure 6.21).

A l'exception des déphasages de BALLENTINE, tous les facteurs de forme conduisent à des résistivités sensiblement inférieures à la courbe expérimentale.

A  $700^\circ C$ , avec le potentiel S.M.P. nous nous trouvons à 43 % de la résistivité mesurée, avec le P.I.P. à 18 % ; un meilleur résultat est obtenu avec les déphasages de WASEDA (- 8%) tandis qu'avec ceux de BALLENTINE nous nous situons très près de l'expérience (- 2 %).

Comme pour le germanium et l'étain, la fonction d'interférence de l'antimoine présente un épaulement à droite du 1er pic. Nous avons calculé la résistivité de l'antimoine à  $660^\circ C$  et  $800^\circ C$  avec les fonctions d'interférences expérimentales de WASEDA (1980) obtenues par diffraction de neutrons. Nous nous reportons à la table 6.15.

T en Celcius	Ce travail	ROLL MOTZ	TSCHIRNER	TAKEUCHI ENDO	NEWPORT
631	114,2	113,5	115,2	115	114,2
650	114,5				
700	115,2	115,4		116,8	
750	116,0				
800	117,2	118,1	119,5	119,3	
850	118,4				
900	120,0	120,8			
950	121,6				
1000	122,9	123,5			
1050	125,0				
1100	126,6				

Table 6.14 : Résistivités de l'antimoine liquide (en  $\mu\Omega.cm$ )

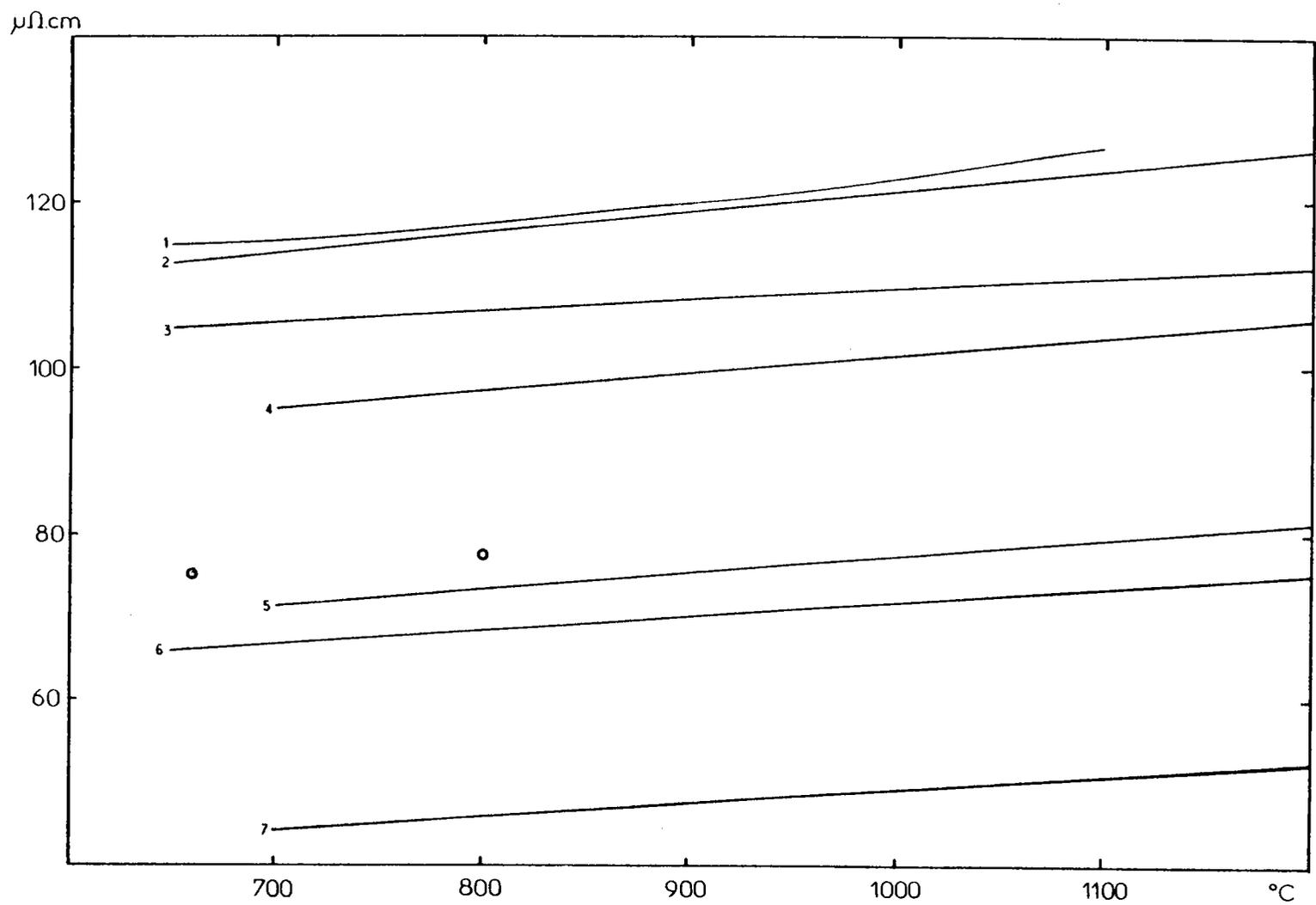


Figure 6. 21 : Résistivité de l'antimoine liquide (en  $\mu\Omega\text{.cm}$ )  
 - courbe expérimentale (1)  
 - courbes calculées à partir des sphères dures et des déphasages de Ballentine (2), Waseda (3);  
 des potentiels P.I.P. (4), E.C.P. (5), S.M.P. (6) et O.M.P. (7).  
 - points calculés avec les fonctions d'interférence expérimentales de Waseda (rond).

	Résistivité expérimentale	Résistivités calculées				
		E.C.P.	S.M.P.	SHAW - HALLERS	Mat. t	
					η WAS.	η BALL.
WASEDA N 660°C Sphères dures ]	115,70	75,58 70,69	70,05 65,85		110,83 104,98	121,43 113,10
WASEDA N 800°C Sphères dures ]	118,20	77,86 73,40	71,99 68,19	55,90 52,84	112,85 106,75	124,32 116,40
		Coefficient de température : $10^4 \times \frac{1}{\rho} \frac{\Delta\rho}{\Delta T}$				
	Coef. de T expérimental	E.C.P.	S.M.P.		Mat. t η WAS.	Mat. t η BALL.
a (q) expérimentales	1,53	2,12	1,95		1,29	1,68
a (q) Sphères dures		2,68	2,49		1,19	2,05

Table 6.15 : Résistivité et coefficient de température de l'antimoine liquide calculés à partir de fonctions d'interférence expérimentale et de sphères dures

Choisir une fonction d'interférence de sphères dures plutôt que l'expérimentale a une incidence faible (6 à 7 %) et à peu près constante quel que soit le facteur de forme utilisé.

On remarque qu'avec les modèles de potentiel, la résistivité est systématiquement sous-évaluée, tandis qu'avec la matrice  $t$ , les résultats sont très proches des mesures.

Les coefficients réduits de température calculés à partir des déphasages de WASEDA ( $1,29.10^{-4}$ ) ou de BALLENTINE ( $1,68.10^{-4}$ ) sont en bon accord avec la valeur expérimentale ( $1,53.10^{-4}$ ).

Sur la figure 6.22 nous avons reporté différents intégrands à 800°C. On constate que le noeud du potentiel S.M.P. est situé à une valeur de  $q$  plus élevée que celui du potentiel de HALLERS. De ce fait la contribution à la résistivité de la zone du 1er pic de la fonction d'interférence est plus importante avec le S.M.P. et explique la différence sensible observée.

Avec les déphasages une importante contribution provient en plus de la région des transferts d'impulsion proche de  $2k_F$ , comme on a déjà pu le remarquer pour d'autre corps.

Dans le cas de l'antimoine, le rapport entre le libre parcours moyen et la distance interatomique est de 1,9 d'après le livre de FABER (1972). On peut considérer que l'on est à la limite de la possibilité d'utiliser la formule de ZIMAN. ASHCROFT et al, (1966), avec une fonction d'interférence de sphères dures et le potentiel d'ANIMALU - HEINE ont obtenu une résistivité de  $58,2 \mu\Omega.cm$  à  $640^\circ$ . (Notons cependant que la fonction diélectrique utilisée n'est pas la même que la nôtre).

BALLENTINE et HUBERMAN (1977) avec un terme dû à une diffusion asymétrique "skew - scattering" obtiennent pour l'antimoine une résistivité de  $116,1 \mu\Omega.cm$ .

Comme cela a déjà été dit pour le plomb la correction due à cet effet n'est pas négligeable.

Notons encore que dans le cas de l'antimoine, on peut envisager des contributions à la résistivité dues à des diffusions multiples.

## 6.9. La résistivité du bismuth

### 6.9.1. Résultats expérimentaux

La résistivité du bismuth a été mesurée entre 270 et  $1100^\circ C$ . Nos résultats sont en assez bon accord avec ceux de MATUYAMA (1927) et de OHNO et TAMAKI

T en Celcius	Ce travail	OHNO TAMAKI	TOMLINSON LICHTER	TAKEUCHI ENDO	ROLL MOTZ	MATUYAMA	ROLL BISWAS
271				129,1	130,2		
300	129,1	129	129,5	130,6	131,9	129,0	
350			133,2				
400	134,3	135	137,0	135,9	137,6	135	137,3
450	137,3		140,7				
500	140	140		141,2	143,3	139,5	
600	145,2	146		146,5	149,0	144,6	148,7
700	150,7	151		151,8	154,7	151,3	
800	156,3	157		162,4	160,4		
900	162	162,5			166,1		
1000	167,6	169			171,8		
1100	173,5						

Table 6.16 : Résistivité électrique du bismuth liquide

(1975) (table 6.16). L'écart avec les premiers est de l'ordre de 0,5 %, tantôt en plus, tantôt en moins. Les mesures d'OHNO et TAMAKI sont systématiquement supérieures aux nôtres de 0 à 1 % au maximum.

Les mesures sans électrodes de TOMLINSON et LICHTER (1969) sont voisines des nôtres à 300° mais l'écart s'accroît pour atteindre 3,4  $\mu\Omega$ .cm à 450°C soit 2,5 %. Les résultats de TAKEUCHI-ENDO (1962) sont systématiquement plus grands que les nôtres et atteignent 6,1  $\mu\Omega$ .cm à 800°C soit 4 %.

ROLL et MOTZ (1957) qui ont aussi effectué une mesure sans électrodes obtiennent des résultats supérieurs aux nôtres de 2,6 %.

#### 6.9.2. Interprétation et discussion des résultats

Tous les calculs effectués soit avec des modèles de potentiel, soit avec les déphasages avec les fonctions d'interférences expérimentales ou de sphères dures donnent des résultats inférieurs aux mesures de résistivité (figure 6.23).

A 300°C avec la matrice  $t$  et les déphasages de WASEDA et BALLENTINE on obtient un résultat assez voisin de la valeur expérimentale (5 %). Le P.I.P. qui, parmi les différents modèles de potentiels, donne systématiquement la valeur la plus élevée des résistivités calculées se situe à 15 % de l'expérience tandis que l'E.C.P. est à 35 %.

Les pentes des résistivités calculées sont toutes inférieures à la pente expérimentale, la dépendance en température est donc mal représentée par tous les modèles.

Nous avons reporté sur la table 6.17 les résistivités calculées avec les fonctions d'interférences de WASEDA mesurées aux rayons X (300 et 500°C) et aux neutrons (550, 800 et 950°C) avec les modèles de potentiel E.C.P. et S.M.P. et les matrices  $t$  (déphasages de WASEDA et BALLENTINE).

Le bismuth présente comme l'étain, le germanium et l'antimoine un épaulement à droite du premier pic de la fonction d'interférence, qui, de ce fait, est assez mal représentée par une fonction de sphères dures. Aux faibles transferts d'impulsion une différence notable entre fonctions d'interférence apparaît également (figure 6.24). L'effet sur l'intégrand peut être observé sur cette figure avec le potentiel S.M.P. et les déphasages de BALLENTINE et WASEDA. On constate que l'influence de ces différences sur la résistivité est atténuée par un phénomène de compensation dans tous les cas. Le minimum du carré du facteur de forme obtenu à partir des déphasages de WASEDA est situé à des  $q$  plus faibles que celui calculé à partir des données de BALLENTINE, de ce fait dans le 1er cas l'influence du 1er pic est atténuée tandis que celle de la région près de  $2k_F$  est fortement accentuée.

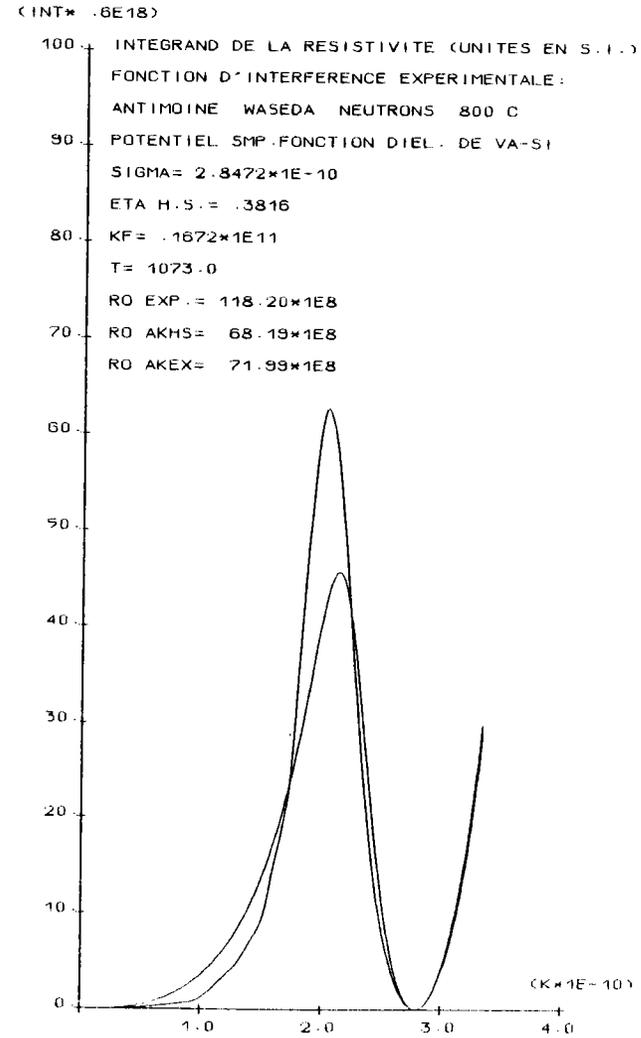
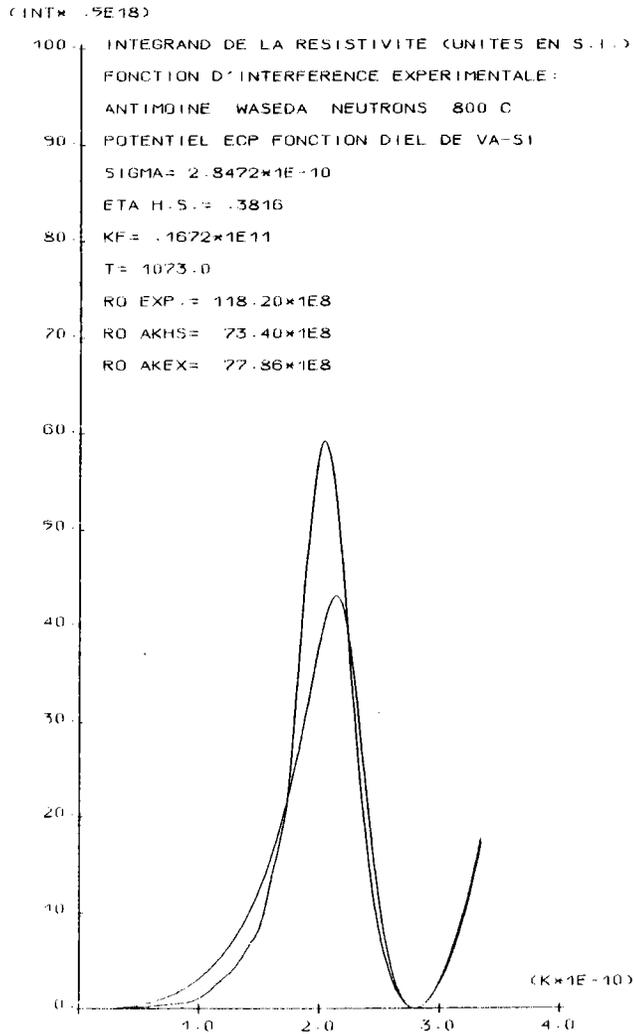


Figure 6.22 : a) et c) Intégrands de la résistivité de l'antimoine déterminés à partir de la fonction d'interférence expérimentale de Waseda et des potentiels E.C.P. (a) et S.M.P. (b).

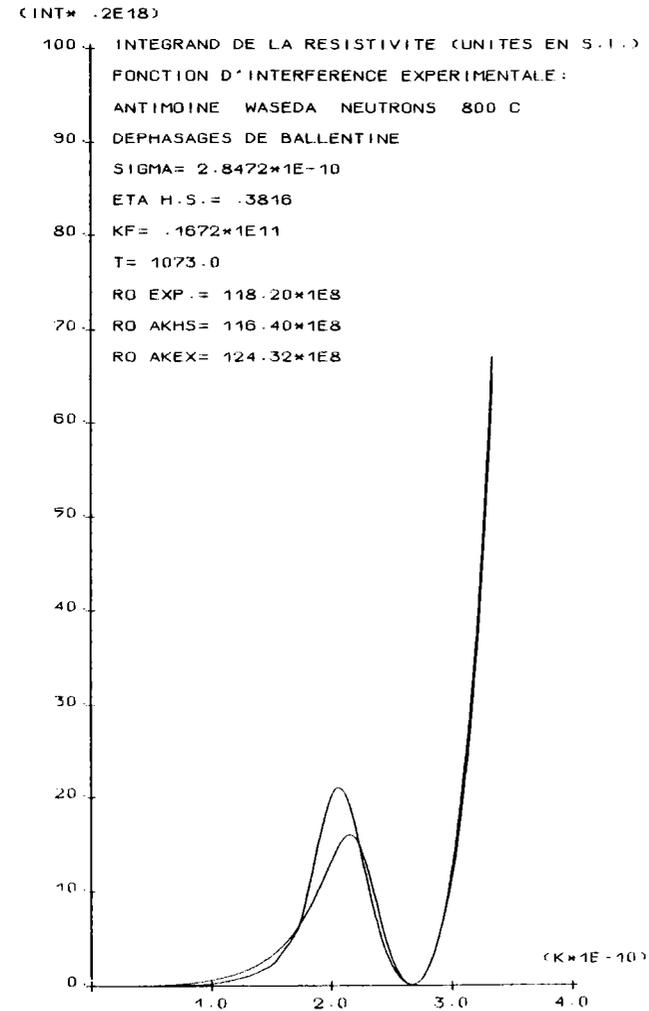
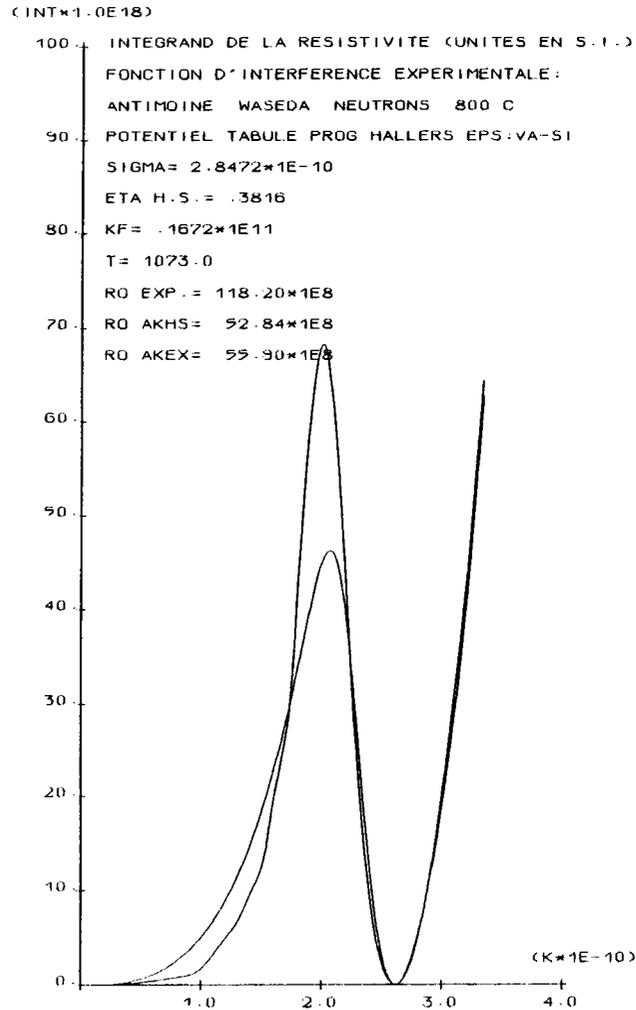


Figure 6.22 : b) et d) Intégrands de la résistivité de l'antimoine déterminé à partir de la fonction d'inter-  
 ----- férence expérimentale de Waseda, du potentiel de Hallers (b) et des déphasages de Ballentine (d).

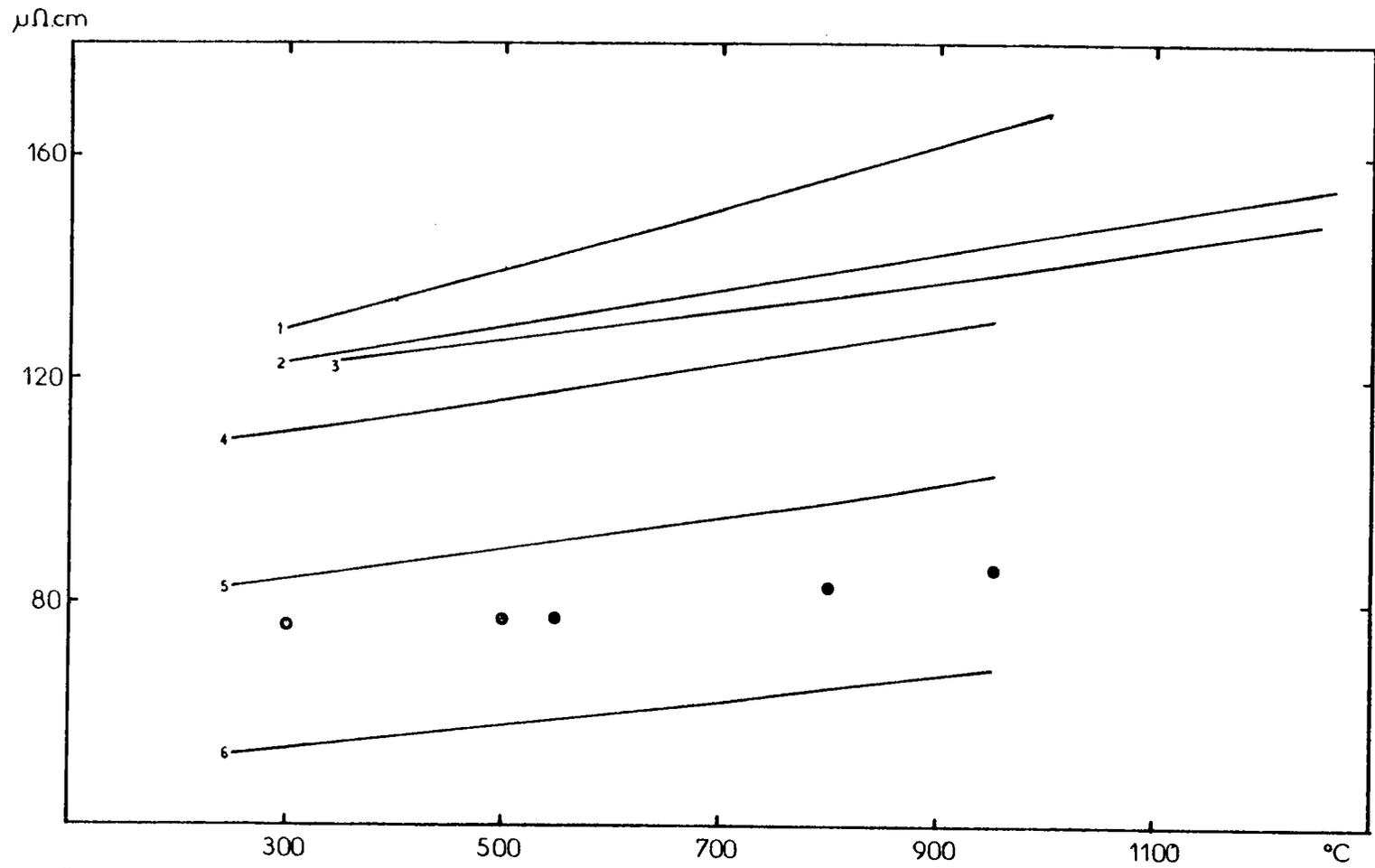


Figure 6.23 : Résistivité du bismuth liquide (en  $\mu\Omega.cm$ )

- courbe expérimentale (1)
- courbes calculées à partir des sphères dures et des déphasages de Waseda (2), Ballentine (3); des potentiels P.I.P. (4), E.C.P. (5) et O.M.P. (6)
- points calculés avec les fonctions d'interférence expérimentales de Waseda aux rayons X ("ronds creux") et aux neutrons ("ronds pleins") avec le potentiel E.C.P.

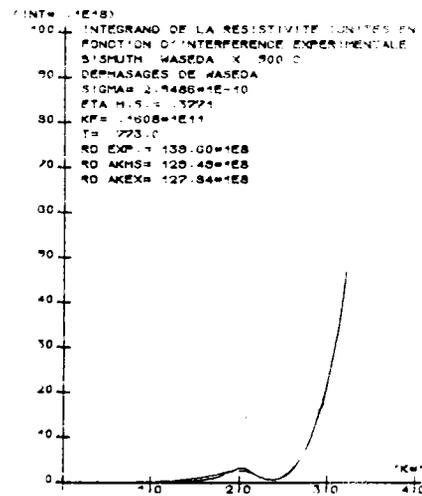
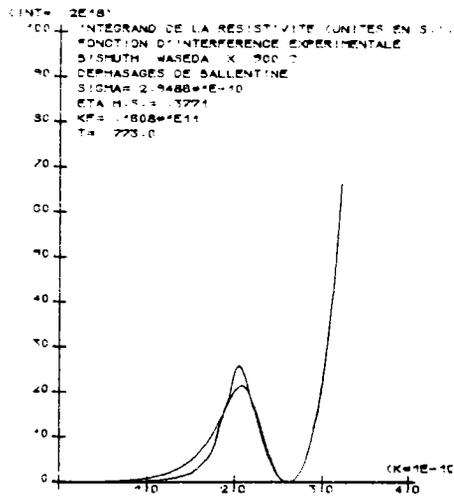
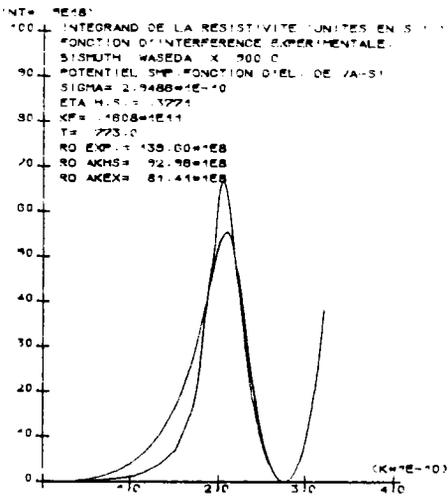
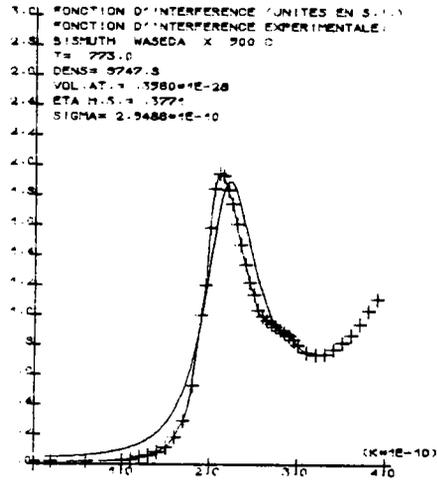


Figure 6.24 : Fonction d'interférence expérimentale (Waseda) et de sphères  
 ----- dures du bismuth liquide.

Intégrands correspondants déterminés à partir du S.M.P. et  
 des déphasages de Ballentine et Waseda.

	Résistivité expérimentale	Résistivités calculées			
		E.C.P.	S.M.P.	Mat. t	
				$\eta$ WAS.	$\eta$ BALL.
WASEDA X 300°C Sphères dures	129,0	75,98	81,25	124,82	119,45
		84,30	88,88	122,92	122,04
WASEDA X 500°C S. D.	139,6	77,07	81,41	127,84	120,48
		89,63	92,96	129,49	126,83
WASEDA N 550°C S. D.	142,4	77,18	81,39	129,50	121,23
		91,01	94,02	131,13	128,08
WASEDA N 800°C S. D.	156,4	82,71	85,47	136,15	126,55
		98,28	99,57	139,31	134,68
WASEDA N 950 S. D.	164,7	86,41	88,21	141,10	130,18
		102,95	103,12	144,21	138,92

Table 6.17 : Résistivité du bismuth calculées à partir des fonctions d'interférences expérimentales.

Le libre parcours moyen est faible comme pour l'antimoine (1,7 fois la distance interatomique. Ceci explique probablement la difficulté à atteindre par le calcul, des résistivités aussi élevées que celles qui ont été mesurées.

La résistivité calculée par ASHCROFT et al à 300°C avec le potentiel d'ANIMALU - HEINE, et une fonction d'interférence de sphères dures est de 87,5  $\mu\Omega.cm$ .

Le résultat est voisin de notre résultat avec l'E.C.P. et peut être quelque peu amélioré si l'on utilise une meilleure fonction diélectrique.

Une contribution importante et provenant du "skew scattering" et du couplage spin-orbite a été évalué à 24  $\mu\Omega.cm$  par HUBERMAN et BALLENTINE (1978) et tend à augmenter le résultat classique de la formule de ZIMAN. La résistivité ainsi calculée passe à 143  $\mu\Omega.cm$  avec un facteur  $\alpha$  de  $\frac{2}{3}$  dans le potentiel d'échange de SLATER et une masse effective de 0,86 et à 128,8  $\mu\Omega.cm$  avec le même facteur  $\alpha$  mais une masse effective de 1.

On arrive ainsi à des résultats relativement satisfaisants, il convient toutefois de prendre en compte également des effets de diffusion multiple.

#### 6.10. La résistivité du tellure liquide

La résistivité du tellure a été déterminée depuis son point de fusion jusqu'à 650°C.

Nos mesures sont en bon accord avec celles de PERRON (1967) et (1964) table (6.18), par contre l'écart est sensiblement plus important avec celles de DANCY (1965) puisqu'il est de l'ordre de 50  $\mu\Omega.cm$  à 500°C et 40  $\mu\Omega.cm$  à 600°C. Notons cependant qu'il existe une imprécision de l'ordre de 10  $\mu\Omega.cm$ , du fait que les valeurs numériques sont tirées de graphes.

Les valeurs tabulées dans GLAZOV (1969) sont situées en dessous des nôtres aux basses températures (de l'ordre de 50  $\mu\Omega.cm$  au point de fusion) et très légèrement au-dessus à 650°C (+ 5  $\mu\Omega.cm$ ). La dispersion de leurs mesures est également beaucoup plus importante.

Récemment DONG NYUNG LEE, et LICHTER (1981) ont déterminé la résistivité du tellure. Vers 500° leurs mesures coïncident avec les nôtres, mais vers 650° elles sont inférieures de 20  $\mu\Omega.cm$  (figure 6.25). Leur dispersion est aussi plus importante que la nôtre.

Le tellure liquide présente deux caractéristiques essentielles. D'abord l'ordre de grandeur de la résistivité (400 à 600  $\mu\Omega.cm$ ) est intermédiaire entre celles des métaux et celles des semi-conducteurs liquides ( $\approx$  5000  $\mu\Omega.cm$ ). En

T en Celcius	Ce travail	GLAZOV	PERRON	DANCY	DONG NYUNG LEE LICHTER
415		613			
433	660				
440	633	569			
450		549			
460	575				
470		495			
480	528				525
490			500		491
500	497			445	
505		480			
520	471				475
535					449
540	454				
555		429	(550°) 450		
560	440				437
580	428				
585		425			
595					409
600	417	422		380	
605					
620	409		400		
625					392
635		410			
640	402				
650	400	406			387
660		398			
665					372
675					365
695		403			359
705		388			
765		374			
780		402			
790		397			
810		390			
920		377			

Table 6.18 : Résistivité du tellure liquide (en  $\mu\Omega.cm$ )

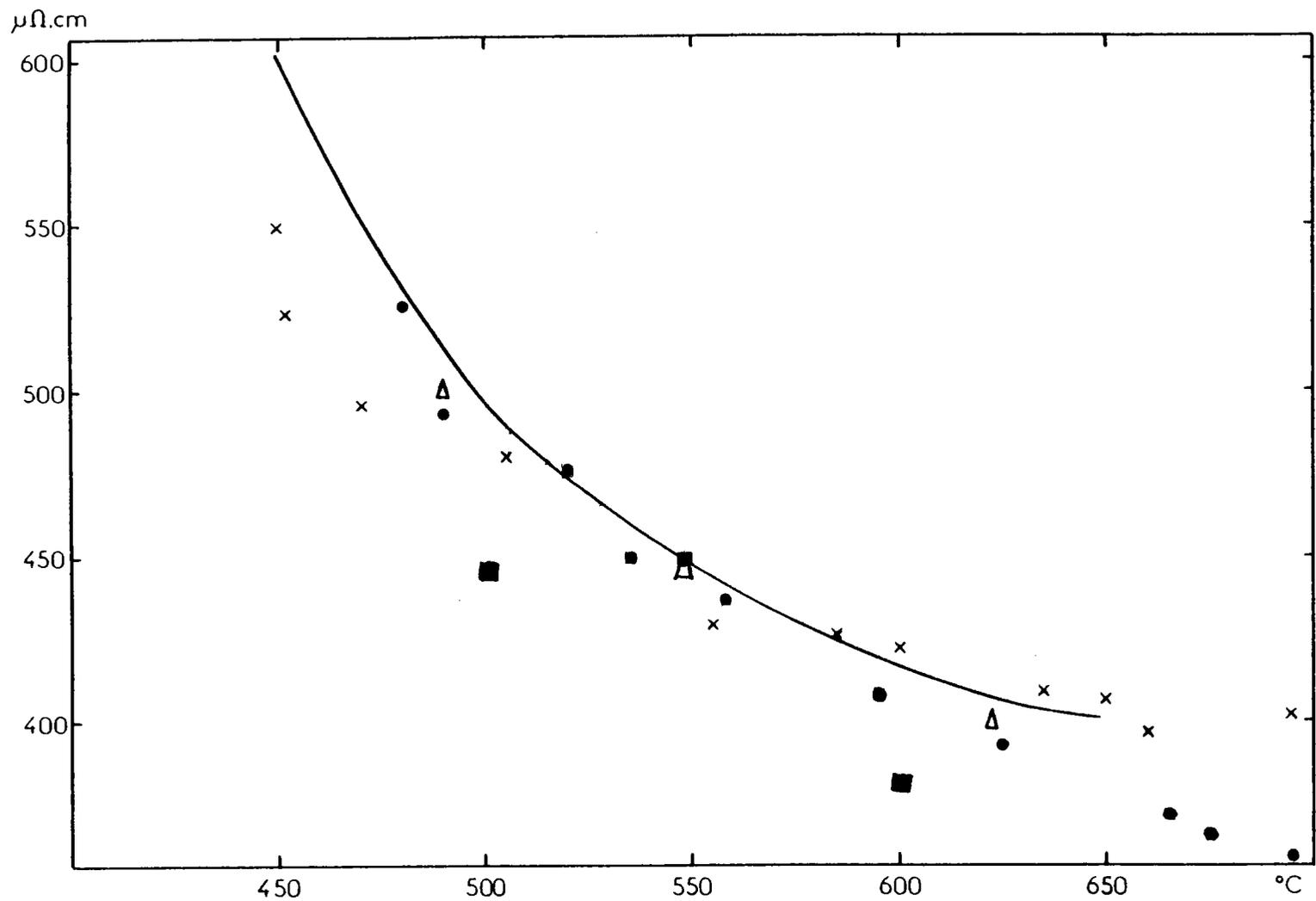


Figure 6.25 : Résistivité du tellure liquide (en  $\mu\Omega.cm$ )  
 ----- courbe en trait plein : nos mesures ; "croix" : Glazov ; "ronds" Dong Nyung Lee ; "triangles" : Perron ; "carrés" : Dancy.

deuxième lieu la résistivité du tellure décroît fortement avec la température pour tendre vers une asymptote aux environs de  $380 \mu\Omega.cm$ .

Notons que le rapport entre le libre parcours moyen et la distance interatomique est de l'ordre de 0,4 si l'on suppose que les 6 électrons du tellure participent à la conduction comme on peut le remarquer sur la table 1.1 du livre de FABER (1972)

Les propriétés du tellure liquide ont été interprétées par CABANE et FRIEDEL (1971) sur la base des expériences de diffraction de neutrons de TOURAND et BREUIL (1970), du déplacement de KNIGHT et de son effet sur la densité d'état au niveau de FERMI (CABANE - FROIDEVAUX, 1969), du coefficient d'autodiffusion (POTARD), de la viscosité, des propriétés dynamiques mesurées par diffusion inélastiques de neutrons.

CABANE et FRIEDEL proposent un modèle de réseau à trois dimensions avec des liaisons covalentes. Ce réseau s'étendrait sur l'ensemble du liquide (à l'exclusion de "cluster" ou de molécules) mais l'ordre local ne persisterait que durant environ  $10^{-12}$  secondes, cependant les liaisons covalentes subsisteraient y compris à haute température.

Les mesures du déplacement de KNIGHT et d'effet HALL indiqueraient un nombre de moyen d'électrons de conduction de l'ordre de 2,6 électrons par atomes à  $750^{\circ}C$ .

Deux types de structure existeraient, l'un avec deux plus proches voisins, l'autre avec trois, reliés par des liaisons covalentes. A basse température on aurait un mélange de ces deux types, à plus haute température, seule la structure à 3 voisins subsisterait.

Les bandes d'énergies comprendraient 2 électrons  $5s^2$ , 3 électrons dans des niveaux de liaison, un dans la bande de conduction.

On peut envisager un recouvrement entre la bande de valence et la bande de conduction comme cela est représenté sur la figure 8 dans CABANE et FRIEDEL (1971). Le Tellure semble donc posséder certaines propriétés métalliques, cependant le nombre réel d'électrons de conduction n'est pas clairement défini par les différentes expériences.

De ce fait il apparaît difficile de comparer nos résultats expérimentaux à un calcul théorique.

Il est évident que pour les libres parcours moyens cités précédemment les théories liées à l'approximation de BORN et aux pseudopotentiels ne peuvent plus être utilisés, tandis que les théories des semi-conducteurs ne peuvent pas non plus l'être.

On peut cependant envisager d'obtenir une résistivité à condition de diviser le résultat calculé dans une théorie de ZIMAN par le facteur :

$$g^2 = \frac{N(E_F)^2}{N(E_F)_{el.lib.}}$$

(MOTT et DAVIES, 1971) mais on n'a pas de moyen à priori pour déterminer ce facteur. La résistivité pourrait justement permettre de déduire  $g^2$  expérimentalement, mais on se heurte alors au choix du nombre d'électron de conduction et des paramètres du modèle de potentiel qui rendent ce calcul relativement aléatoire.

Avec le potentiel S.M.P., la fonction d'interférence expérimentale de WASEDA à 470 et 570°C et 6 électrons de valence obtient des résistivités de 97,7 et 102,2  $\mu\Omega.cm$  respectivement. L'écart avec les valeurs expérimentales est considérable (548 et 433  $\mu\Omega.cm$ ).

L'ordre de grandeur du facteur  $g$  introduit précédemment et déterminé à partir de nos mesures serait de 0,422 et de 0,486 à 470 et 570°C respectivement. Le sens de l'évolution en fonction de la température est correct comme le montre la figure 15 de DONG NYUNG LEE et al (1981).

	350° Cd	460° Zn	300° In	980° Ge	250° Sn	350° Pb	800° Sb	300° Bi	Te
O M P	0,30	0,19	0,48	0,36	0,54	0,51	0,39	0,41	
E C P	0,50	0,34	0,85	0,58	0,93	0,80	0,62	0,65	0,20 (470°)
P I P	0,70	0,49	1,21	0,81	1,30	1,04	0,82	0,85	
S M P	0,73	0,50	1,04	0,63	0,83	0,76	0,58	0,69	0,18
HALLERS		0,52 (700°)		0,58 (950°)	0,63 (700°)	0,43 (660°)	0,44 (660°)		
t. WAS.			1,12	0,84	1,17	1,28	0,90	0,95	
t. BAL.						1,00	0,98	0,95	
t. DREI.				1,02	1,48				

Table 6.19 : Rapport entre les résistivités calculées et la résistivité expérimentale.

### 6.11. Discussion générale des résultats et conclusions

Nous allons ici essayer de tirer des conclusions générales basées sur les remarques des paragraphes décrivant les différents corps.

Nous avons regroupé sur la table 6.19 le rapport de la résistivité calculée avec les sphères dures et différents facteurs de forme à la résistivité expérimentale.

Pour faire la comparaison nous avons adopté la fonction diélectrique de VASHISHTA - SINGWI qui est unanimement considérée comme l'une des meilleures. D'après ce tableau les résistivités les plus proches de l'expérience sont obtenues avec le potentiel d'HARRISON tandis que les plus éloignées le sont avec celui de SHAW puisqu'avec ce potentiel on obtient des résistivités comprises entre 20 et 54 % de la valeur expérimentale.

Ce résultat est à priori assez surprenant puisque d'après SHAW (1972) l'O.M.P. donne la description la plus satisfaisante de la fonction  $FN(q)$  ("Energy wave number characteristic") par comparaison à celle calculée non localement. De plus la condition d'optimisation du potentiel O.M.P. permet d'avoir une densité de charge  $n(r)$  continue en  $r = RC$ , alors qu'avec l'E.C.P. apparaît une discontinuité non physique (cf. figure 6 ; SHAW, 1972).

Par ailleurs avec le modèle de HARRISON on obtient pour les grands  $q$  une limite non nulle ce qui est également non physique.

Nous avons représenté sur la figure 6.26 la résistivité de l'étain en fonction du paramètre  $RC$  du potentiel d'ASHCROFT. On y constate sa très grande sensibilité à ce paramètre. La méthode de détermination des paramètres des modèles de potentiels locaux risque donc d'avoir une très grande incidence sur le calcul des propriétés physiques. Ainsi à titre d'exemple si l'on choisit le noeud des facteurs de forme à partir du potentiel non local de SHAW, celui-ci est déplacé vers des valeurs plus élevées de 3,8 % pour le sodium, de 2,8 % pour l'aluminium, de 5 % pour l'indium et de 15 % pour le cadmium. La discussion que l'on a eu plus haut peut être recommencée à partir du noeud du potentiel de SHAW, et il est possible que les conclusions soient différentes. Comme l'affirme SHAW (1972), la position du noeud du facteur de forme est une mesure très sensible des tendances des propriétés électroniques ; il est donc indispensable qu'elle soit déterminée avec précision.

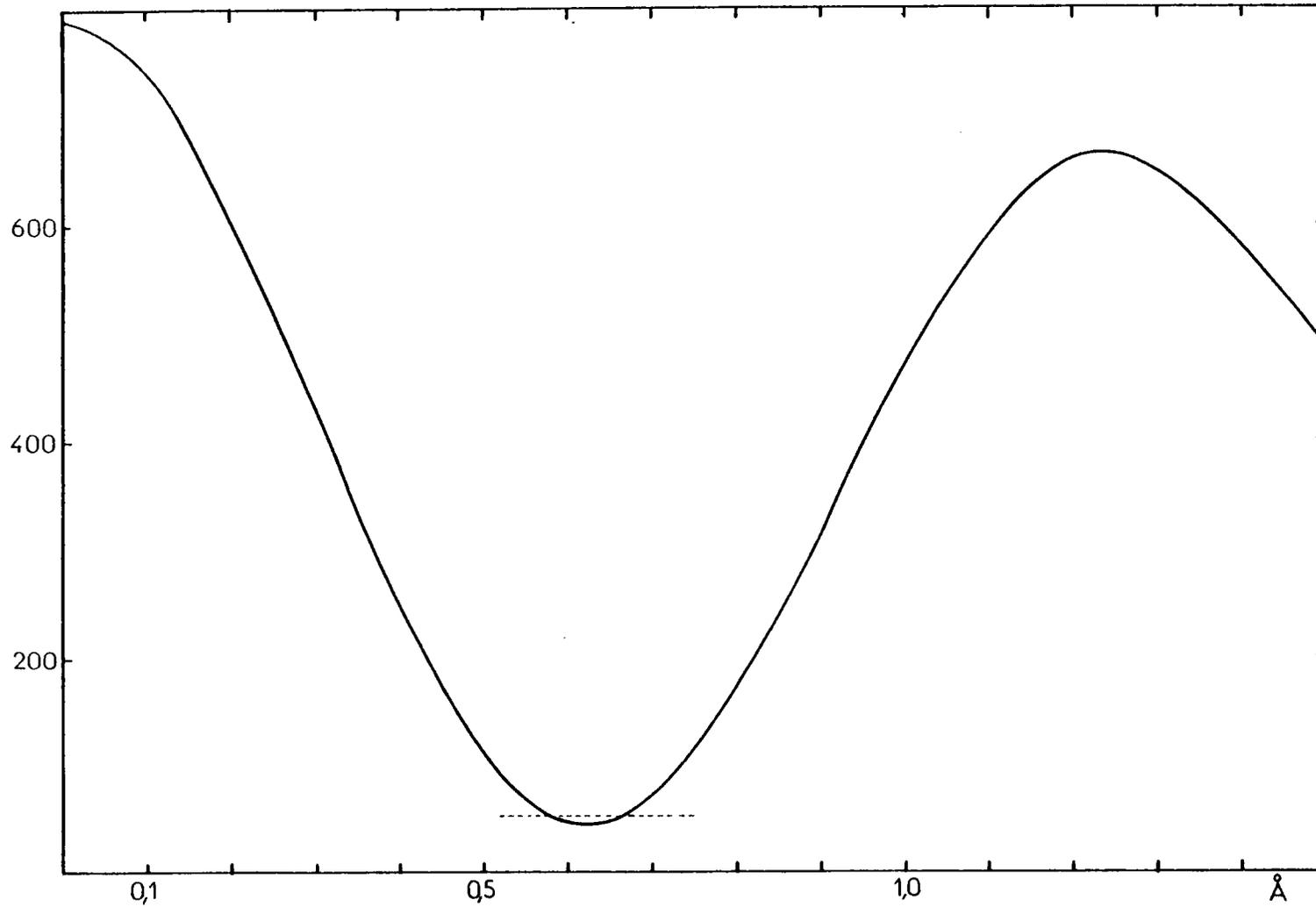


Figure 6.26 : Résistivité de l'étain liquide (en  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) en fonction du paramètre  $R_C$  du potentiel d'Ashcroft (E.C.P.). La résistivité est calculée en utilisant la fonction diélectrique de Vashishta-Singwi. En pointillé, la résistivité expérimentale.

L'utilisation des potentiels locaux à 1 paramètre est donc extrêmement tributaire du choix de ce paramètre. Celui-ci peut aussi être déterminé à rebours, en l'ajustant de manière à obtenir une grandeur expérimentale (résistivité, pouvoir thermoélectrique, spectre de phonons ou forme de la surface de FERMI (COHEN et HEINE, 1970).

Il est intellectuellement plus satisfaisant d'employer des modèles de potentiels dont les paramètres sont déduits par les "premiers principes" des données spectroscopiques.

Depuis la 1ère publication de HEINE et ABARENKOV, ce modèle s'est affiné par l'introduction de l'écrantage non local, le calcul de la lacune de charge, la condition d'optimisation, l'expression de masses effectives, la détermination de paramètres ne varient pas de manière linéaire avec l'énergie, le calcul de l'énergie de FERMI, la prise en compte d'effets relativistes et de correction de libre parcours moyen.

La complexité des calculs à partir de tels modèles est sans commune mesure avec ceux correspondant aux modèles locaux dont nous avons parlé précédemment.

Avec le modèle non local à écrantage local de HEINE - ABARENKOV - ANIMALU (S.M.P.) dont les paramètres sont calculés à partir des données spectroscopiques, on obtient des résultats très satisfaisants pour l'étain et l'indium, assez satisfaisants pour le cadmium, le plomb et le bismuth, l'accord est cependant médiocre pour le zinc, le germanium et l'antimoine.

En ce qui concerne le zinc et le plomb, COWLEY, LEAVER et BRAUL (1977) ont montré que le paramètre  $A_2(E)$  variait de manière très fortement non linéaire et il convient probablement de rechercher l'explication du désaccord dans cette direction. Pour les autres métaux la prise en compte des masses effectives améliore sensiblement le résultat du calcul comme le montrent BROWN et JARZINSKI (1974) et WANG et SO (1977).

Avec le potentiel de HALLERS nous tenons compte de la non localité dans l'écrantage, des masses effectives dans le facteur de forme et dans l'expression de la résistivité, de la lacune de charge et de l'échange et de la corrélation par la fonction diélectrique de VASHISHTA - SINGWI.

Les résultats sont en général moins bons qu'avec le modèle S.M.P., ce qui est à priori surprenant car le potentiel de HALLERS s'est révélé être l'un des meilleurs pour les métaux monovalents et leurs alliages.

En essayant d'analyser les raisons de cette situation nous avons constaté que le procédé de détermination de l'énergie de FERMI de TAUT et PAASH (1971) qu'utilise HALLERS donnait des résultats quasiment identiques à celui d'ANIMALU - HEINE pour les monovalents (avec le lithium on obtient avec le calcul de HALLERS,  $E_F = 0,2007$  et avec celui d'ANIMALU - HEINE,  $0,1997$ ). Ceci n'est pas le cas pour

les polyvalents. Ainsi dans le cas de l'antimoine on obtient  $E_F = 1,4242$  avec la méthode de HALLERS et 1,7688 avec celle d'A. - H. et même 1,8990 si l'on rajoute la correction de BALLENTINE et GUPTA. Pour le plomb on obtient respectivement 1,0204 et 1,3729.

Nous avons obtenu pour le plomb  $47,5 \mu\Omega.cm$  avec la méthode de HALLERS, tandis qu'EVANS avec la méthode d'A. - H. trouve  $89 \mu\Omega.cm$ .

Nous pensons qu'il faut mettre en cause le calcul de l'énergie de HALLERS, pour les métaux lourds et de valence élevée. En effet on a affaire à un calcul en perturbation et il est probable qu'il ne convient pas de s'arrêter après le premier terme car comme le montre SHAW et SMITH (1969) le terme d'ordre 2 n'est pas négligeable et il n'est pas exclu que le calcul autocohérent de HALLERS converge vers une valeur erronée. En tout état de cause la méthode d'A. H. nous inspire davantage de confiance car elle est basée sur des valeurs expérimentales telles l'énergie d'ionisation et de cohésion tandis que les termes entièrement calculés ne contribuent que faiblement au calcul de  $E_F$ . Malheureusement la méthode d'A. - H. ne convient pas pour les alliages.

Avec les matrices  $t$  on obtient des résultats qui de manière générale sont plus proches des valeurs expérimentales. Cependant la méthode de détermination des déphasages, de l'énergie de FERMI, de la masse effective, de la valence effective a été critiquée par ESPOSITO et al (1978) qui ont proposé une procédure autocohérente et l'ont appliqué aux métaux de transition. DELLEY et al (1979) l'ont utilisé pour les terres rares. Nous pensons qu'il serait intéressant de l'appliquer aux polyvalents de valence élevée tels les corps que nous avons étudiés.

Comme nous l'avons dit précédemment le libre parcours moyen de ces (semi) métaux est faible. Il serait également intéressant d'utiliser, comme l'a fait BROWN (1981) pour les métaux de transition, la correction de libre parcours moyen de FERRAZ et MARCH (1979).

Notons encore la grande importance du choix du paramètre  $\alpha$  dans le potentiel d'échange et de corrélation (expression 3.3.1) comme l'ont montrés BROWN, LOPEZ - ESCOBAR et TODD (1978) dans le cas du titane liquide.

Enfin BALLENTINE et HUBERMAN (1977) introduisent une diffusion asymétrique ("skew scattering") dont nous n'avons pas tenu compte dans nos calculs et qui apportent une contribution (HUBERMAN et BALLENTINE, 1978) de  $3,1 \mu\Omega.cm$  pour le plomb et de  $6 \mu\Omega.cm$  pour le bismuth en plus des corrections spin-orbites évalués respectivement à 19,6 et  $18 \mu\Omega.cm$ .

La prise en compte de ces différentes correction devrait permettre de mieux approcher la résistivité expérimentale tout en restant dans le cadre de la théorie de ZIMAN.

CHAPITRE 6

- ADAMS P. D. et LEACH J. S. Ll. ; Phys. Rev. 156 (1967) 178.
- ALLEN B. C. ; dans LIQUID METALS, Physics and Chemistry, édité par Marcel DEKKER. Inc. New-York (1972).
- ANIMALU A. O. E. ; Phil. Mag. 11 (1965) 379.
- ANIMALU A. O. E. et HEINE V. ; Phil. Mag. 12 (1965) 1249.
- ANIMALU A. O. E. ; Phys. Rev 'B 8 (1973) 3542.
- ANDONOV P. ; Rev. Phys. Appl. 9 (1964) 907.
- ASCARELLI P. ; Phys. Rev. 173 (1968) 271.
- ASHCROFT N. W. ; Y. Phys. C ; 1 (1968) 232.
- ASHCROFT N. W. et LEKNER J. ; Phys. Rev. 145 (1966) 83.
- BALLENTINE L. E. et HUBERMAN M. ; J. Phys. C 10 (1977) 4991.
- BELLISSENT - FUNEL M. C., BELLISSENT R. et TOURAND G. ; J. Phys. F 11 (1981) 139.
- BORTOLANI V. et GIUNCHI G. ; J. Phys. F 6 (1976) 1269.
- BRUSON A. et GERL M. ; J. Phys. Colloque 41 (1980) C8 349.
- BUSCH G. et TIECHE Y. ; Phys. Kondens. Mat. 1 (1963) 78.
- BUSCH G. et GÜNTHERODT H. J. ; Phys. Kondens. Mat. 6 (1967) 325.
- CABANE B. et FROIDEVAUX C. ; Phys. Lett. 29A (1969) 512.
- CABANE B. et FRIEDEL J. ; J. Physique 32 (1971) 73.
- CAGLIOTI C., CORCHIA M. et RIZZI G. ; Nuovo Cimento 49B (1967) 3658.
- CRAWLEY A. F. ; Int. Met. Rev. 19 (1974) 32.
- CUBIOTTI G., DONATO E., GIULIANO E. S., RUGGERI R. et STANCANELLI A. ; Phys. Stat. Sol. B 75 (1976) K 93.
- DAHLBORG U., DAVIDOVIC M. et LARSSON K. E. ; Phys. Chem. Liq. 6 (1977) 149.
- DANCY E. ; Trans. of the Met. Soc. of A.I.M.E. 233 (1965) 270.
- DASANNACHARYA B. A., NAVARO Q. O., IBARRA H., CHATRAPHON S. et LEE G. B. ; Phys. Rev. 173 (1968) 241.

- DAVIES H. A. et LEACH J. S. L. ; Phys. Chem. Liq. 2 (1970) 1.
- DOMINICALI C. A. ; J. Appl. Phys. 28 (1957) 749.
- DONG NYUNG LEE et LICHTER B. ; Mat. Sci. § Eng. 51 (1981) 213.
- DOUSSON ; J. Thèse de doctorat es sciences (1979) Université de Nancy I.
- DREIRACH O., EVANS R., GÜNTHERODT H. J. et KÜNZI H. U. ; J. Phys. F ; 2 (1972) 709.
- EVANS R. ; J. Phys. C. ; 2 (1970) S137.
- EVANS R. ; Phys. and Chem. of liquids ; 2 (1971) 249.
- FABER T. E. ; Theory of liquid metals (1972) Cambridge, university press.
- GASSER J. G. ; Thèse 3ème cycle, Université de Metz, (1973).
- GLAZOV V. M., CHIZHEVSKAYA S. N. et GLAGOLEVA N. N. ; Liquid semi-conductors. Plenum press New-York (1969).
- GÜNTHERODT H. J. et TIECHE Y. ; Helv. Phys. Acta 41 (1968) 855.
- HAMILTON D. R. et SEIDENSTICKER R. G. ; J. Appl. Phys. 34 (1963) 2697.
- HARRISON W. A. ; (1966) Pseudopotentials in the theory of metals. Editeur Benjamin Inc. New York.
- HIRATA K., WASEDA Y., JAIN A. et SRIVASTAVA R. ; J. Phys. F 7 (1977) 419.
- HUBERMAN M. et BALLENTINE L. E. ; Can. J. Phys. 56 (1978) 704.
- ITAMI T. et SHIMOJI M. ; Phil Mag. 25 (1972) 1361.
- KEYES R. W. ; Phys. Rev. 84 (1951) 267.
- KNOLL W. ; Third Int. Conf. on liq. Metals (1977) édité par EVANS R. et GREENWOOD D. A. The Institute of Physics, Bristol and London. 117.
- MATUYAMA Y. ; Sci. Rep. TOHOKU Univ. 16 (1927) 447.
- MERA Y., KITA Y. et ADACHI A. ; Tech. Rep. Osaka Univ. 22 (1972) 445.
- MILLER E., PACES J. et KOMAREK K. L. ; Trans. A.I.M.E. 230 (1964) 1557.
- MOTT N. F. et DAVIES E. A. ; Electronic processes in non-crystalline Materials (1971) édité par Clarendon-Press, Oxford.
- NEWPORT R. J., GURMAN S. J. et HOWE R. A. ; Phil. Mag. 42 (1980) 587.
- NORTH D. M., ENDERBY J. E. et EGELSTAFF P. A. ; J. Phys. C 1 (1968) 1075.
- NORTH D. M. et WAGNER C. N. J. ; Phys. Chem. Liq. 2 (1970) 87.

- OCKEN H. et WAGNER C. N. J. ; Phys. Rev. 149 (1966) 122.
- OHNO S. et TAMAKI S. ; J. Phys. Soc. Jap. 38 (1975) 538.
- ORTON B. R. et WOODISSE S. P. ; J. Phys. F 3 (1973) 1141.
- PAASH G. et TREPTE P. ; Phys. Stat. Sol. (b) 44 (1971) K 37.
- PERRON J. C. ; C.R.A.S., 258 (1964) 4698.
- PERRON J. C. ; Adv. Phys. 16 (1967) 657.
- PERRON J. C. ; Rev. Phys. App. 4 (1970) 611.
- POKORNY M. et ÅSTROM H. U. ; J. Phys. F 5 (1975) 1327.
- POKORNY M. et ÅSTROM H. U. ; J. Phys. F 6 (1976) 559.
- POTARD Cf., CABANE et FRIEDEL ;
- PROTOPAPAS P. et PARLEE N. A. D. ; Chem. Phys. 11 (1973) 201.
- ROLL A. et MOTZ H. ; Z. Metallk. 48 (1957) 272.
- ROLL A. et BISWAS T. K. ; Z. Metallk 55 (1964) 794.
- RUPPERSBERG M. et WINTERBERG K. H. ; Phys. Lett. 34A (1971) 11.
- RUPPERSBERG M. ; Communication personnelle.
- SO C. B., MOORE R. A. et WANG S. ; J. Phys. F 8 (1978) 785.
- TAKEUCHI S. et ENDO H. ; Trans. J.I.M. 3 (1962) 30.
- TAKEUCHI S. et IKEDA S. ; Nippon Kinzoku Gakkaishi 32 (1968) 607.
- TSCHIRNER H. U. ; Z. Metallk. 60 (1969) 46.
- TOMLINSON J. L. et LICHTER B. D. ; Trans. A.I.M.E. 245 (1969) 2261.
- TOURAND G. et BREUIL M. ; C.R.A.S. B270 (1970) 109.
- UEMURA O. et IKEDA S. ; Trans. Jap. Inst. Met. 14 (1973) 351.
- VASHISHTA P. et SINGWI K. S. ; Phys. Rev. B6 (1972) 875.
- WAGNER C. N. J. ; Third Int. Conf. on liq. Metals (1977) édité par EVANS R. et GREENWOOD D. A. The institute of physics Bristol and London 110.
- WASEDA Y. ; The structure of non crystalline materials (1980) Editeur : Mc GRAW Hill. Int. Booh Company.
- ZIMAN J. M. ; Phil. Mag. 6 (1961) 1013.

CHAPITRE VI : Additif

- BROWN J. S. ; J. Phys. F 11 (1981) 2099.
- BROWN C., JARZYNSKI J. ; Phil. Mag. 30 (1974) 21.
- COHEN M. L. et HEINE V. ; Solid State Physics 24 (1970) 38.
- COWLEY E. R., LEAVER A. et BRAUL H. ; J. Phys. F 7 (1977) 2291.
- DELLEY B., BECK H., TRAUTMANN D. et RÖSEL F. ; J. Phys. F 9 (1979) 505.
- ESPOSITO E., EHRENREICH H. et GELATT C. D. ; Phys. Rev. B18 (1978) 3913.
- FERRAZ A. et MARCH N. H. ; Phys. Chem. liq. 8 (1979) 271.
- SHAW R. W. et SMITH N. V. ; Phys. Rev. 178 (1969) 984.
- SHAW R. W. ; Phys. Rev. B5 (1972) 4742.
- TAUT M. et PAASCH G. ; Phys. Stat. Sol b51 (1972) 295.
- WANG S. et SO C. B. ; J. Phys. F 7 (1977) 1439.

## CHAPITRE VII

### RESISTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE ABSOLU DES ALLIAGES GE - SB ET PB - SB A L'ETAT LIQUIDE

#### 7.1. Introduction

A l'état liquide la classe d'alliage que nous allons décrire a été relativement peu étudiée. A l'état solide Ge, Pb et Sb sont rangés dans la catégorie des semi-conducteurs ou semi-métaux. Lorsqu'ils sont fondus, leurs propriétés ont plutôt un caractère métallique. Il est donc intéressant d'examiner les alliages de ces métaux, de déterminer leurs propriétés électroniques et de les analyser à partir des théories existantes. Notons enfin que les deux alliages présentent un eutectique à 83 % d'antimoine dans le cas de Ge - Sb et 17 % d'antimoine pour Pb - Sb. Le comportement au voisinage de ces eutectiques a été tout particulièrement étudié d'un point de vue expérimental et a permis de mettre en évidence pour Ge - Sb une inversion de la pente de la résistivité en fonction de la température.

Ce phénomène est unique à notre connaissance pour cette classe d'alliage (alliages de métaux polyvalents de valence supérieure à 2 et inférieure à 6). Il apparaît uniquement dans un intervalle restreint de température et de composition autour de l'eutectique. Ces résultats expérimentaux ont été présentés à ZWIESEL (1979) et à Grenoble (1980)

#### 7.2. Résistivité électrique

##### 7.2.1. L'alliage Ge - Sb

Les propriétés électroniques des alliages de Germanium et d'antimoine n'ont pratiquement pas été étudiées à l'état liquide. Quelques mesures de résistivité au moyen d'une méthode sans électrodes (méthode du creuset tombant) ont été cependant réalisées dans le cas d'alliages ternaires de Ge - Sb - Se à l'état amorphe et liquide par HAISTY et KREBS (1969).

La précision relative de ces mesures est médiocre (10 à 20 pour cent). Le diagramme de phase (HANSEN, 1958) est représenté sur la figure 7.1.

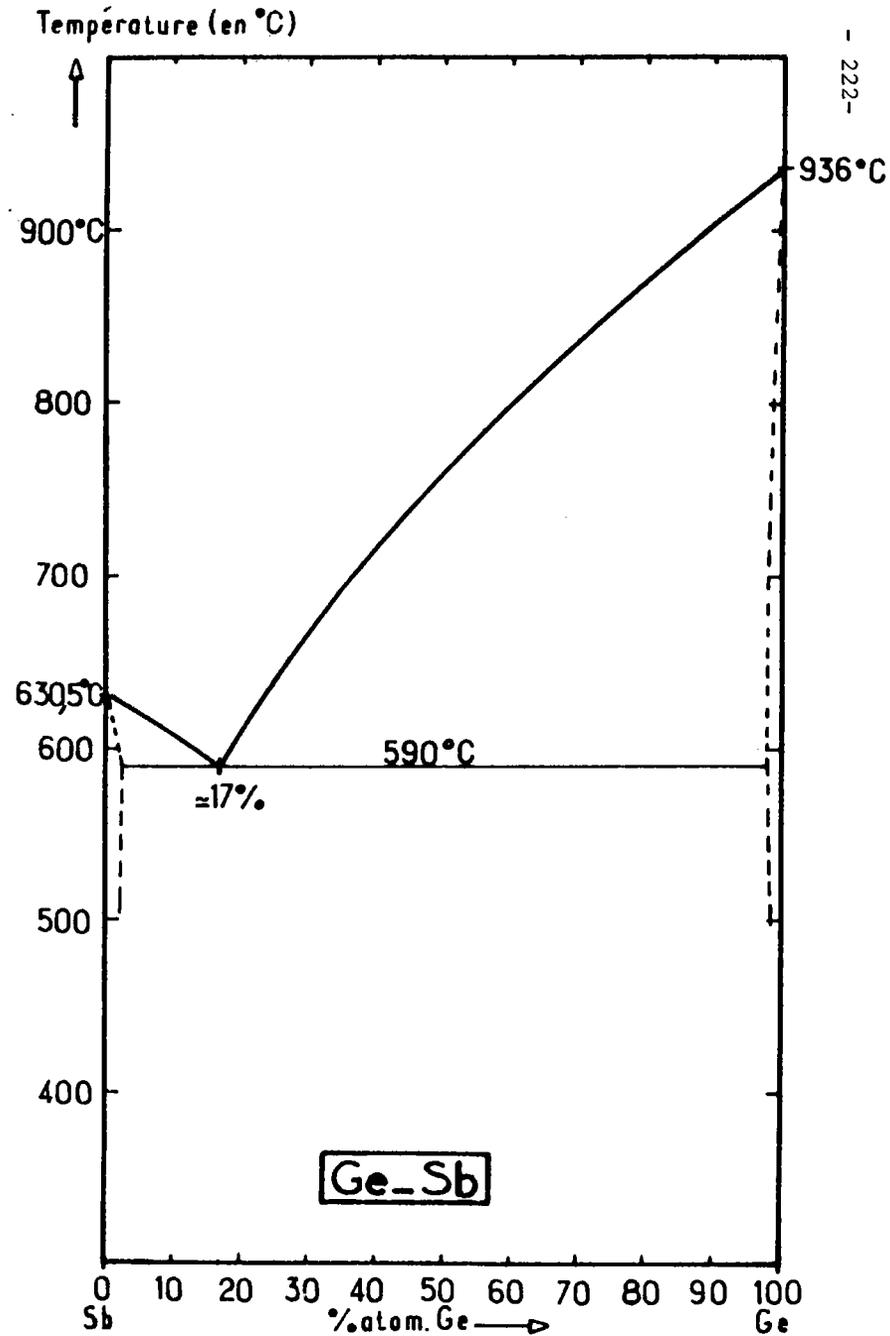
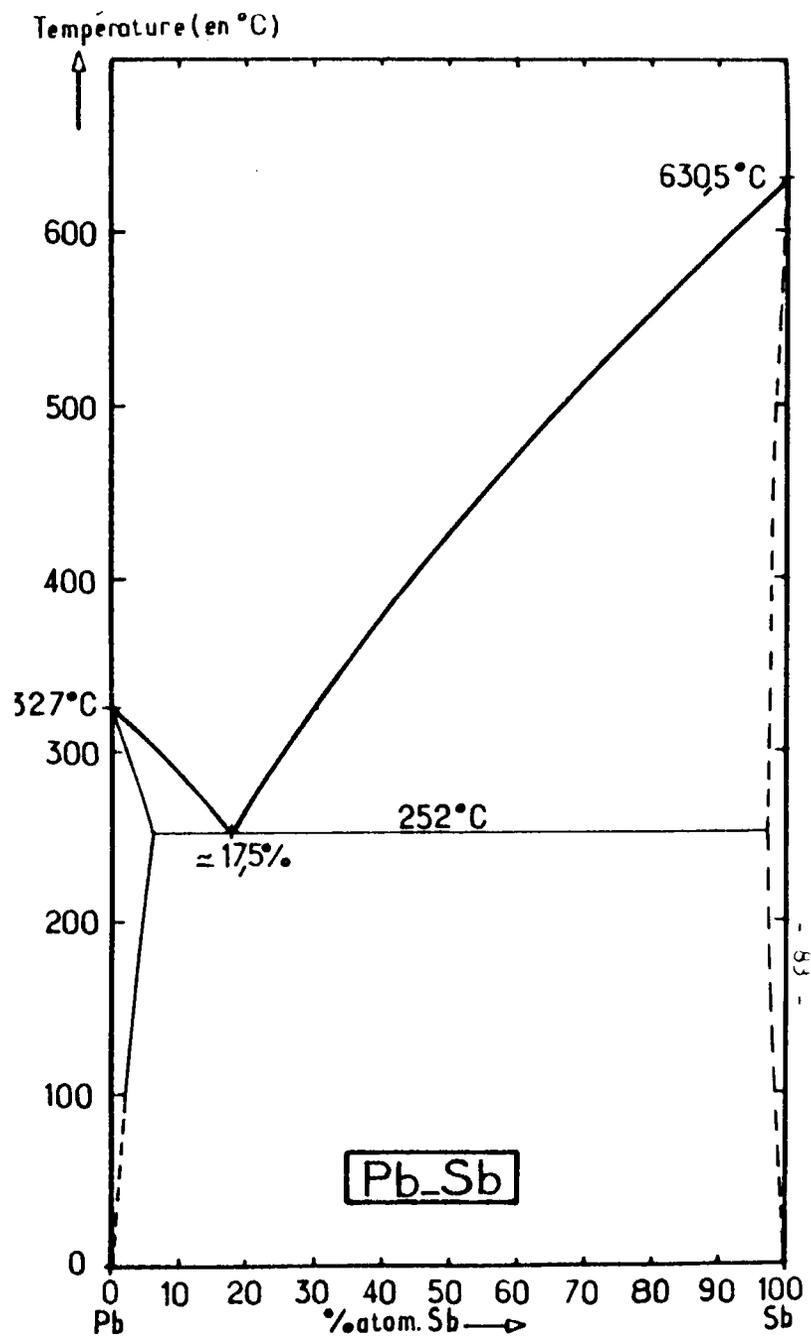


Figure 7.1. : Diagramme de phase de Ge-Sb.

### 7.2.1.1. Résultats expérimentaux

Les mesures ont été réalisées dans des cellules en quartz décrites dans le chapitre 4 entre le liquidus et 1150°C. Nous avons reporté sur la figure 7.2 les courbes correspondant à nos mesures en faisant varier la concentration de 10 en 10 % et en rajoutant la courbe correspondant à la composition eutectique. Le réseau de courbes est espacé de manière régulière et celles-ci sont pratiquement parallèles à haute température. Près du liquidus on observe un comportement qui varie avec la composition, une courbure est observée pour les alliages riches en antimoine. La pente de la résistivité est même négative pour la composition eutectique. Lorsque le mélange s'enrichit en germanium la courbure a tendance à disparaître.

Cet effet tout à fait inattendu nous a amené à étudier de manière plus détaillée la région près de l'eutectique. Les compositions ont été modifiées de 2 en 2 % entre  $\text{Ge}_{10} - \text{Sb}_{90}$  et  $\text{Ge}_{24} - \text{Sb}_{76}$  et les courbes correspondantes sont reportées sur la figure 7.3. Une pente très faiblement négative (environ  $- 10 \text{ n}\Omega.\text{cm}/\text{C}$  à 590°C) a été observée pour divers alliages autour de la composition eutectique entre 14 et 22 % de germanium qui semblent être les valeurs limites entre lesquelles cet effet se manifeste. Il est important de dire que l'on ne peut en aucun cas confondre ce phénomène avec un début de solidification du composant en excès (lorsqu'on atteint le liquidus) qui s'accompagne d'une modification de composition de l'alliage à l'état liquide.

Cette solidification est d'ailleurs aussi observée à des températures plus basse.

Schématiquement deux types de courbes ont été relevées au dessus et en dessous de la composition eutectique (voir figure 7.4).

Elles s'expliquent très bien si l'on considère que pour  $x < 0,17$  le mélange liquide va s'enrichir en germanium lorsqu'on atteint le liquidus tandis que de l'antimoine solide se séparera du liquide. L'enrichissement en germanium correspond à une diminution de la résistivité (figure 7.4.a). Lorsqu'on atteint l'eutectique l'alliage va se solidifier, ce qui se traduit par une remontée brutale de la résistivité. Le même type de raisonnement peut être appliqué au cas d'alliages pour lesquels  $x > 0,17$  (figure 7.4.b). Dans ce cas lors du refroidissement il y a enrichissement de l'alliage liquide en antimoine, et on observe une augmentation douce de la résistivité, jusqu'à ce qu'on atteigne l'eutectique et la solidification. A cet instant elle augmentera très rapidement (partie verticale de la courbe).

Ces expériences ont dû être réalisées en prenant beaucoup de précautions en particulier en faisant décroître la température très lentement (1 degré toutes les deux minutes).

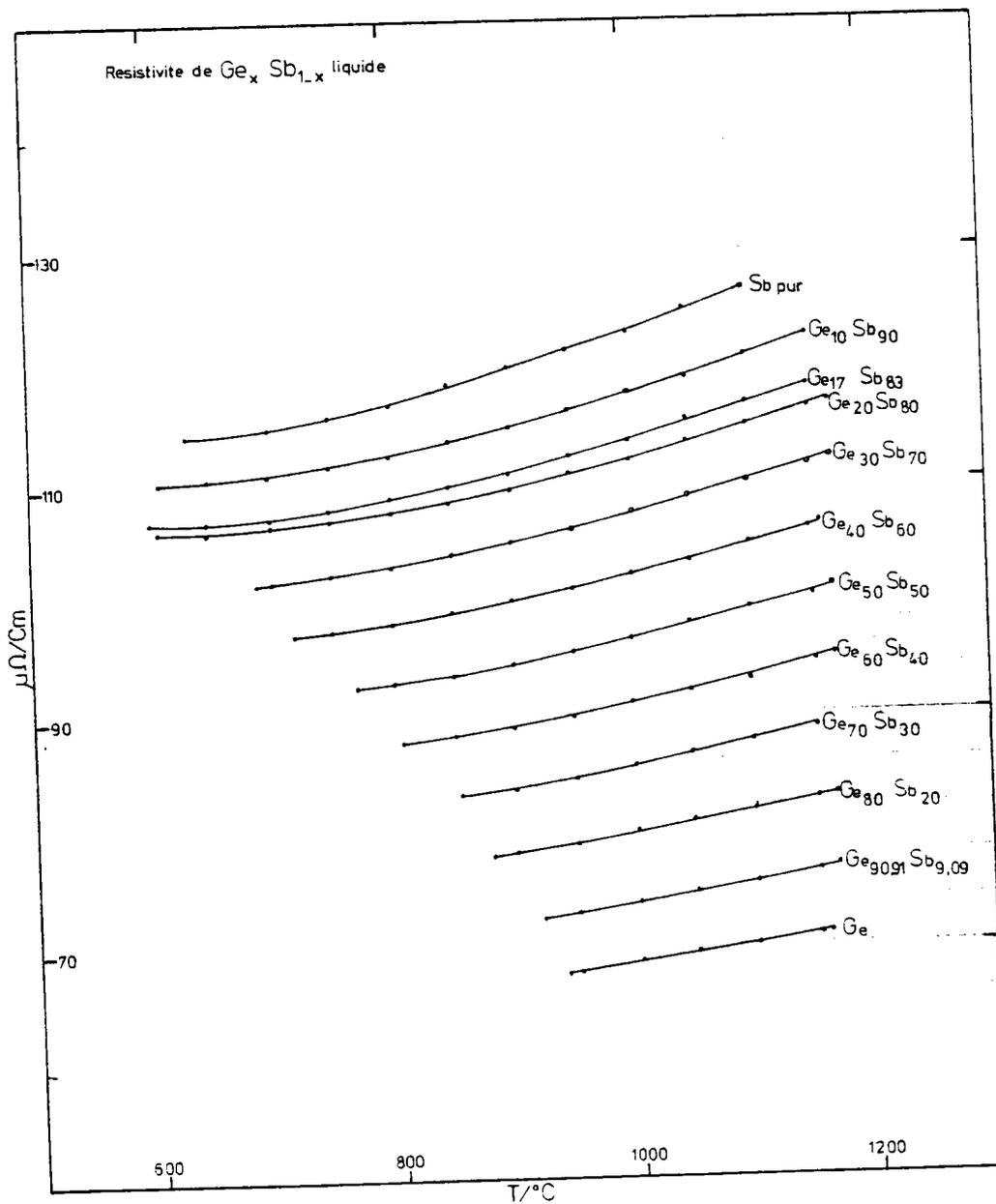


Figure 7.2. : Résistivité d'alliages liquides Ge-Sb pour des concentrations variant de 10 en 10 %.

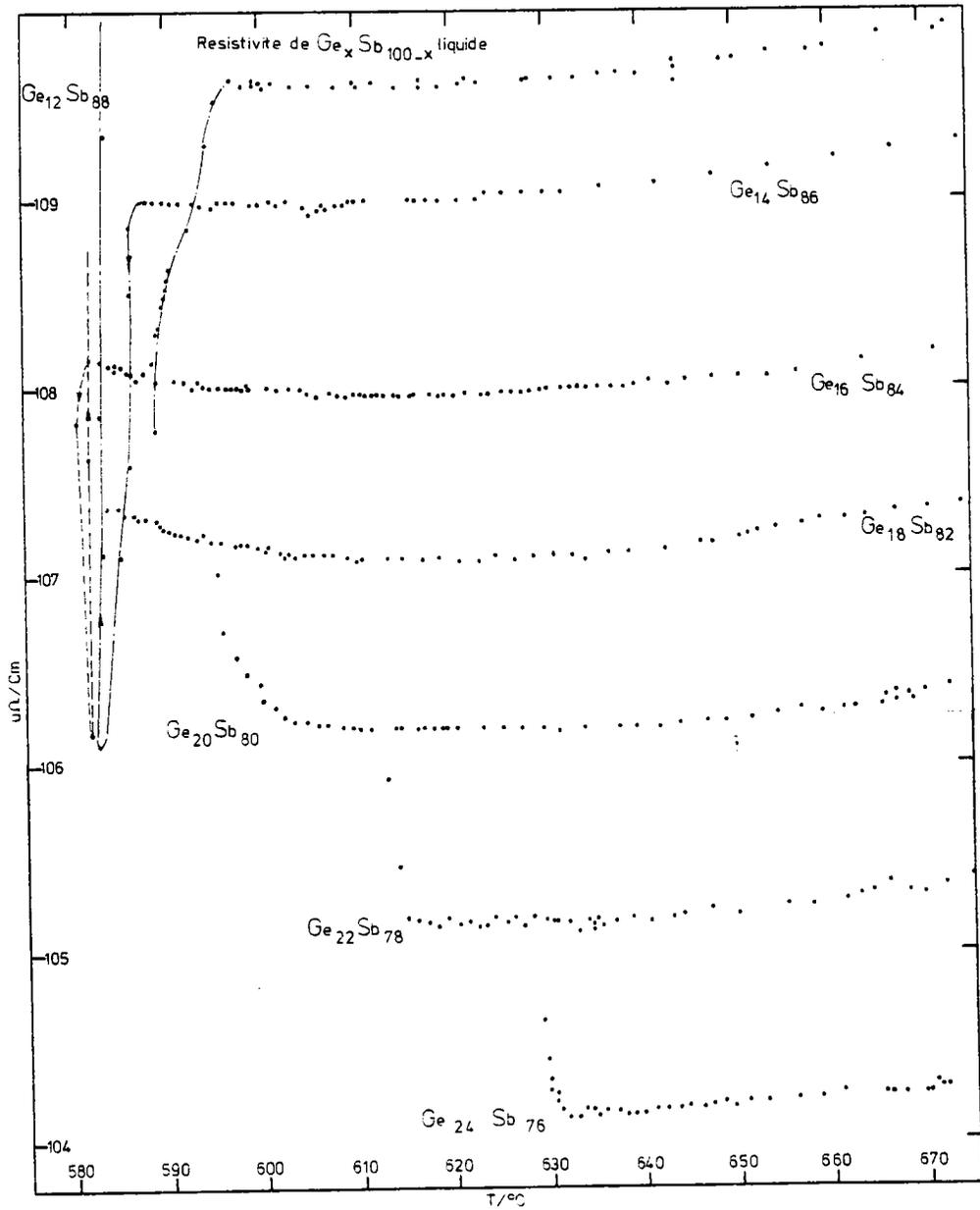


Figure 7.3. : Résistivités d'alliages Ge-Sb pour des concentrations variant de 12 à 24 % de germanium par pas de 2 % au voisinage de l'entectique.

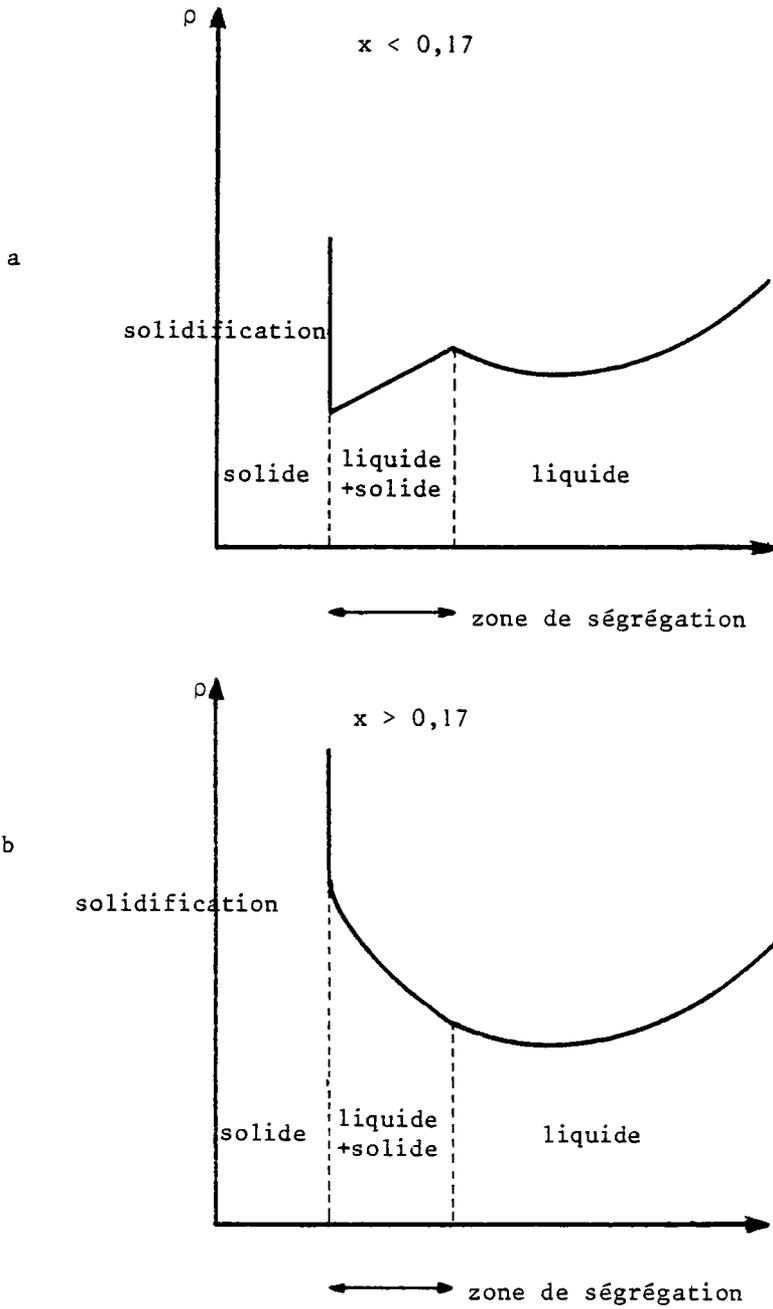


Figure 7.4. : Représentation schématique du comportement de la résistivité à proximité de l'eutectique.

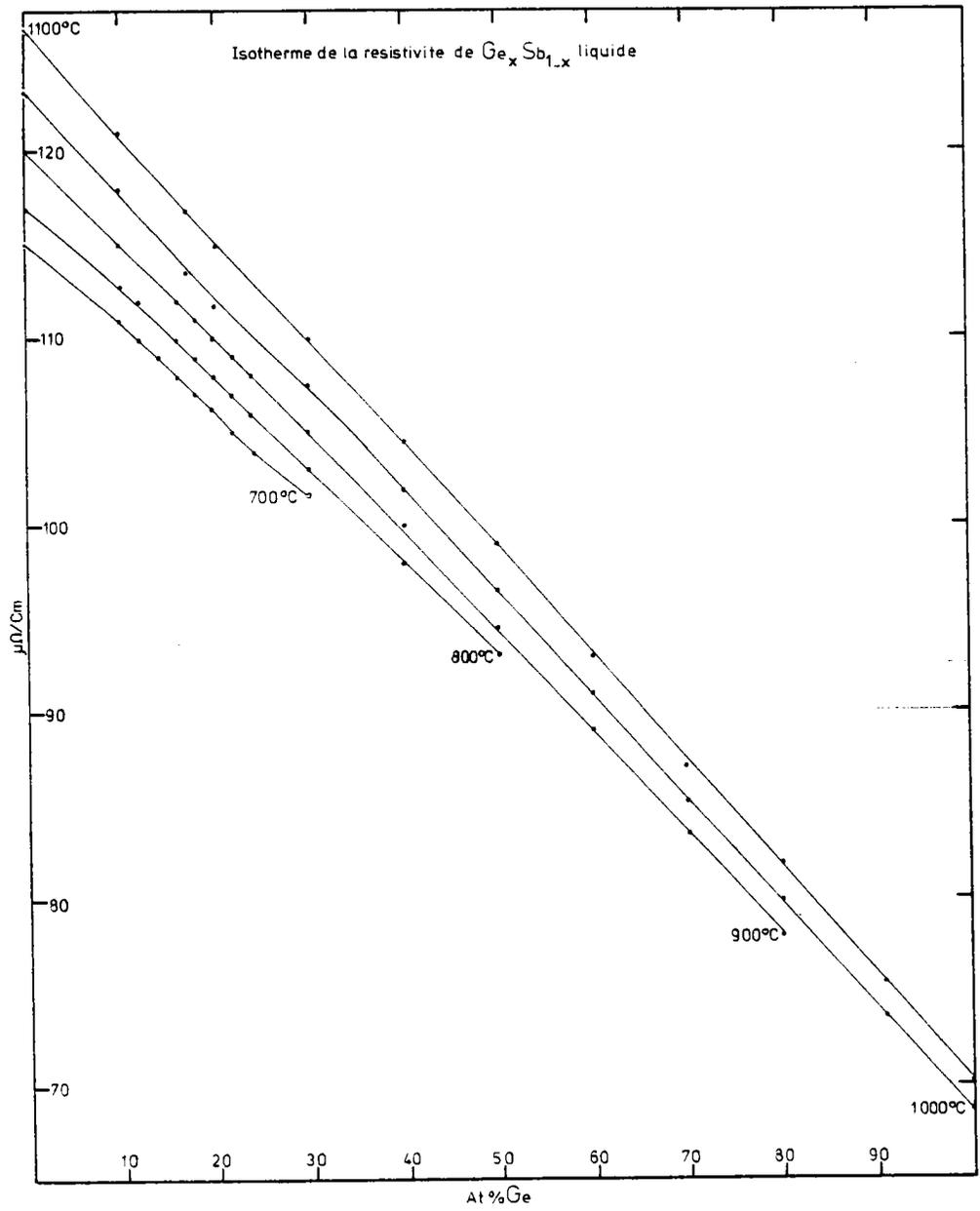


Figure 7.5. : Isotherme de la résistivité de Ge-Sb.

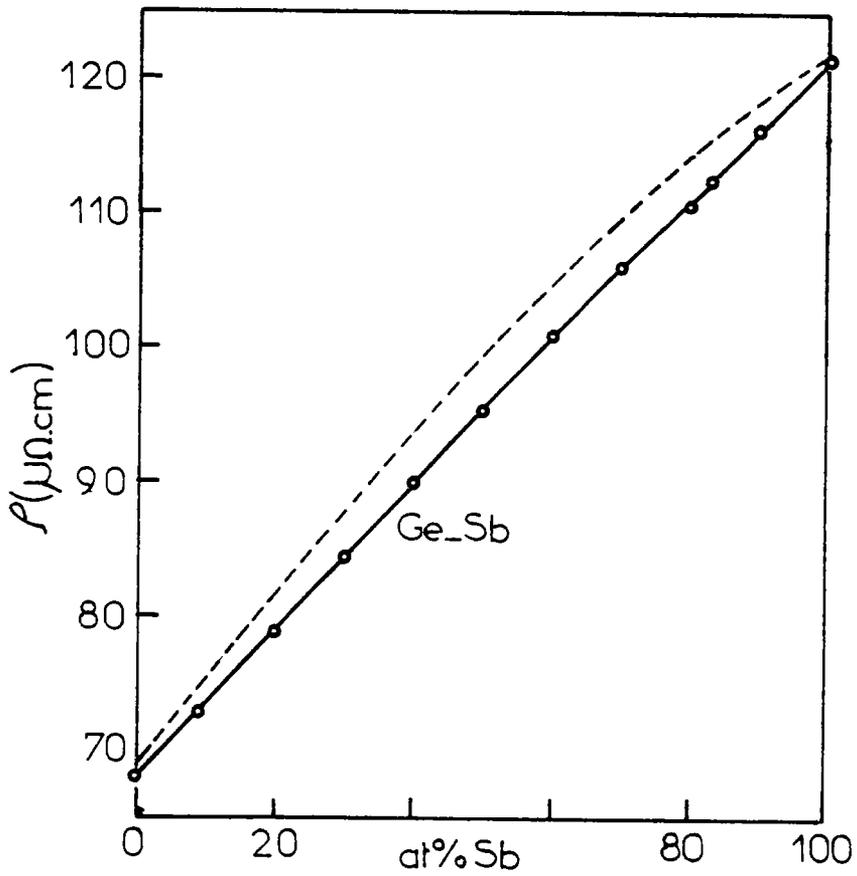


Figure 7.6. : Isotherme expérimentale et calculée de la résistivité à 1000°C. Les paramètres du calcul figurent dans le texte et sur la table 7.1.

Nous avons également reporté sur la figure 7.5 différents isothermes de la résistivité. On constate que ces courbes sont des fonctions quasi linéaires de la concentration ; à 1100°C on observe cependant une très légère convexité puisque la valeur expérimentale dépasse d'environ 0,8 % l'interpolation linéaire entre les résistivités des corps purs. Cette comparaison n'est pas possible à basse température (700°C) puisque dans une grande partie du diagramme de phase nous sommes en dessous du liquidus.

#### 7.2.1.2. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques

Le calcul de la résistivité a été effectué en utilisant la formule de FABER - ZIMAN exposée au § 2.6. Dans le cas de l'alliage Ge - Sb, il n'existe pas de fonctions d'interférence partielles expérimentales. De même la masse volumique de l'alliage n'a pas été mesurée à notre connaissance. Les calculs sont en conséquence réalisés en utilisant les fonctions d'interférence partielles de sphères dures d'ASHCROFT et LANGRETH (1967), en interpolant linéairement les volumes spécifiques (et non les masses volumiques) de l'antimoine et du germanium purs donnés par CRAWLEY (1974). Les diamètres de sphères dures sont gardés constants dans tout le domaine de concentration et ont été déterminés pour les corps purs à partir du taux d'empilement tabulé par WASEDA (1977) et de la densité expérimentale de CRAWLEY (1974).

Pour cet alliage nous avons effectué deux types de calcul. A partir du potentiel local d'ASHCROFT nous avons déterminé les paramètres Rc de ce modèle en ajustant la résistivité calculée sur la résistivité expérimentale des deux corps purs.

Ceci a été réalisé en prenant respectivement la fonction diélectrique de HARTREE, et celle de VASHISHTA - SINGWI. Les paramètres Rc et les diamètres de sphères dures  $\sigma$  sont gardés constants dans tout le domaine de concentration, et sont reportés sur la table 7.1.

Les résultats pour l'alliage sont extrêmement voisins puisque, au milieu du diagramme de phase la différence entre les deux calculs n'est que d'un demi pour cent environ.

Si l'on compare les valeurs expérimentales à celles qui ont été calculées, l'écart est un peu plus important puisqu'il atteint 4 % au milieu du diagramme de phase (figure 7.6). Si l'on admet que le potentiel E.C.P. d'ASHCROFT avec les paramètres ainsi déterminés décrit bien la résistivité des corps purs, on constate

Temp. en Celsius	$\eta$	$\sigma$	$\epsilon_H.$		$\epsilon_{V.S.}$	
			Rc (Å)	$\Gamma$	Rc	$\Gamma$
Pb 660	0,443	3,06	0,817	0,251	0,782	0,248
Sb 660	0,400	2,88	0,756	- 0,042	0,722	- 0,025
Sb 950	0,388	2,88	0,763	- 0,044	0,729	- 0,028
Ge 950	0,382	2,52	0,678	0,009	0,653	0,012

Table 7.1 : Paramètres utilisés dans le calcul de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique de Ge - Sb à 950°C et Pb - Sb à 660°C avec le potentiel d'ASHCROFT dépendant de l'énergie. Le paramètre Rc a été défini dans la 1ère équation de (1.12.3) le paramètre  $\Gamma$  par (1.4.12).

que cela est également vrai pour les alliages et ceci quelque soit la fonction diélectrique employée. Cependant une méthode où l'on ajuste des paramètres n'est pas entièrement satisfaisante. Nous avons donc effectué les mêmes calculs à partir du modèle de potentiel S.M.P. d'ANIMALU à écrantage local, du modèle de potentiel proposé par HALLERS et dérivé des potentiels d'ANIMALU - HEINE et de SHAW et des matrices  $t$ , en utilisant les déphasages de DREIRACH et WASEDA pour le germanium, et de WASEDA et BALLENTINE pour l'antimoine.

Ces différentes courbes sont représentées sur la figure 7.7. Les calculs effectués à partir de modèles de potentiel sont très voisins d'une interpolation linéaire entre les résistivités des corps purs puisqu'ils ne s'écartent que de 1,9 % pour le S.M.P. et 1,7 % pour le potentiel de HALLERS\* de la valeur interpolée de manière linéaire au milieu du diagramme de phase (nous avons utilisé la fonction diélectrique de VASHISHTA - SINGWI dans les deux cas). Il est cependant décevant de constater que le meilleur modèle de potentiel connu ne donne qu'une valeur égale grosso modo à la moitié de la résistivité expérimentale. (Nous analyserons les causes possibles de cet écart lorsque nous étudierons l'alliage Pb - Sb). Ceci est cohérent avec les résultats obtenus pour les corps purs où l'on a pu montrer que l'utilisation d'une fonction d'interférence expérimentale ne modifiait pas sensiblement le résultat (3 à 4 %). Il n'est pas exclu qu'il ne faille pas incriminer aussi l'approximation de BORN puisque les rapports des libres parcours moyens au rayon atomique  $L/Ra$  sont respectivement de 3 et 1,9 pour le germanium et l'antimoine (FABER, table 1.1, 1972).

Par contre les résultats obtenus à partir de la matrice  $t$  sont en excellent accord avec les mesures. La courbe calculée avec les déphasages de DREIRACH pour le Ge et de BALLENTINE pour le Sb est d'ailleurs située à moins de 4 % de la courbe expérimentale. Là encore le résultat est logique, puisque ces déphasages donnaient déjà les meilleurs résultats dans le cas des corps purs.

Nous avons également reporté les coefficients de température réduits  $\frac{1}{\rho} \frac{\Delta \rho}{\Delta T}$  sur la figure 7.8. Ces coefficients ont été calculés à partir des résultats expérimentaux et théoriques à 950 et 1000°C. Le coefficient réduit est peut-être ici plus significatif que la pente  $\frac{\Delta \rho}{\Delta T}$  puisqu'il permet de comparer aussi des résultats qui en valeur absolue sont sensiblement différents. Notons encore que pour le germanium, WASEDA n'a pas donné le coefficient de température du taux d'empilement. Nous n'avons donc pas pu prendre en compte la variation en fonction de la température de la structure calculée à partir des sphères dures. Il s'en suit une sous-

\*Ce programme a été mis au point par HALLERS au laboratoire « Solid State Physics Laboratory » à GRONINGEN et mis à notre disposition par C. VAN DER MAREL. Nous l'en remercions sincèrement. Nous l'avons adapté pour pouvoir être utilisé sur l'ordinateur UNIVAC.

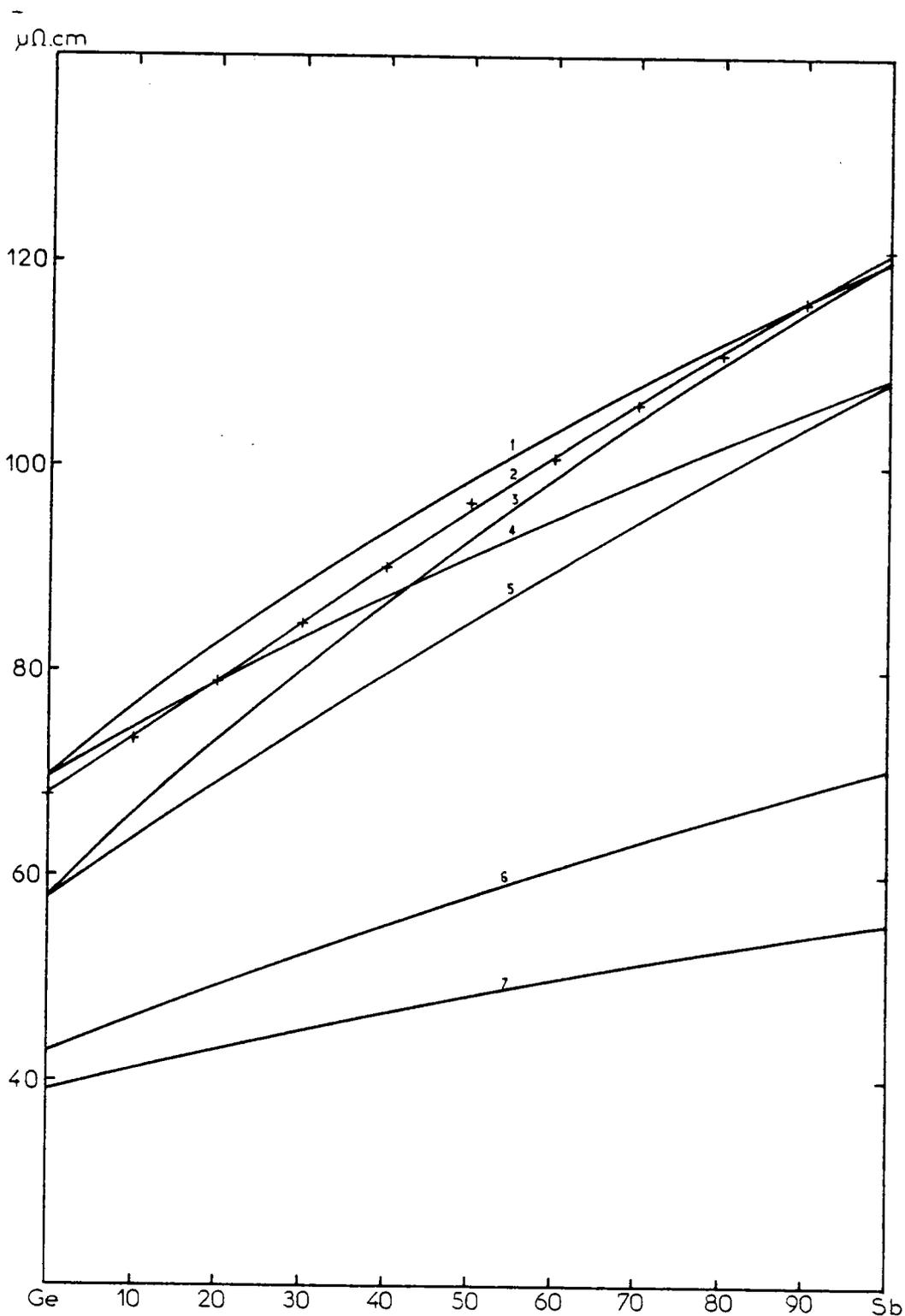


Figure 7.7. : Comparaison des résistivités calculées et expérimentales de Ge-Sb  
-----  
- résistivité expérimentale (2)  
- résistivité calculée à partir des déphasages de Dreirach pour Ge et Ballentine pour Sb (1) de Dreirach pour Ge, de Waseda pour Sb (4) de Waseda pour Ge et Sb (5), de Waseda pour Ge et Ballentine pour Sb (3)  
- résistivité calculée à partir du modèle de potentiel S.M.P. (6) et du modèle de Shaw-Hallers (7).

évaluation des dépendances en température des résistivités, d'autant plus importante que les alliages sont riches en germanium.

L'accord est satisfaisant pour le modèle de potentiel S.M.P. compte tenu du fait que nous avons comparé les coefficients réduits. En ce qui concerne les matrices  $t$ , ils conduisent à une sous évaluation importante pour les compositions riches en germanium, qui pourrait être sensiblement diminuée par une prise en compte correcte de la dépendance en température de la fonction d'interférence.

De l'autre coté du diagramme de phase, deux types de résultats sont observés; avec les déphasages de BALLENTINE on arrive à 25 % du coefficient de température expérimental, tandis qu'avec ceux de WASEDA on se trouve 55 % en dessous de celui-ci alors que la résistivité, elle, ne diffère que de 10 % environ.

Ce résultat est à priori assez surprenant compte tenu de la similitude de  $|t(q)|^2$ , et une analyse plus détaillée est nécessaire pour comprendre la raison de la différence des coefficients de température. On constate que pour l'antimoine pur, avec les déphasages de BALLENTINE, le noeud (ou minimum) de  $|t(q)|^2$  se trouve à  $2,69 \text{ \AA}^{-1}$  tandis qu'avec ceux de WASEDA il se situe à  $2,80 \text{ \AA}^{-1}$ . Par ailleurs la fonction d'interférence de sphère dure croise la valeur 1 à  $2,77 \text{ \AA}^{-1}$ , à droite du premier pic, et on comprend mieux l'écart observé.

En effet la contribution de la zone du 1er pic est plus importante dans le cas où on utilise les déphasages de WASEDA ; or elle diminue avec la température, tandis qu'avec les déphasages de BALLENTINE c'est la région où  $a(K)$  est inférieure à 1 qui est plus importante, c'est une zone où la contribution à la résistivité augmente avec  $T$ . Dans une analyse du comportement en température de la résistivité on a donc pu constater que du noeud (ou du minimum) du facteur de forme par rapport à l'abscisse où la fonction d'interférence croise l'ordonnée égale à 1 est primordiale car elle donne plus ou moins d'importance à des régions où la contribution au comportement en température est opposé.

### 7.2.2. Alliage Pb - Sb

La résistivité de cet alliage a été mesurée préalablement par MATUYAMA (1927) et par ROLL et BISWAS (1964) respectivement par une méthode avec et sans électrodes.

ROLL et BISWAS ont reporté au voisinage de l'eutectique des anomalies en fonction de la concentration. Nous avons voulu vérifier ce point, et examiner

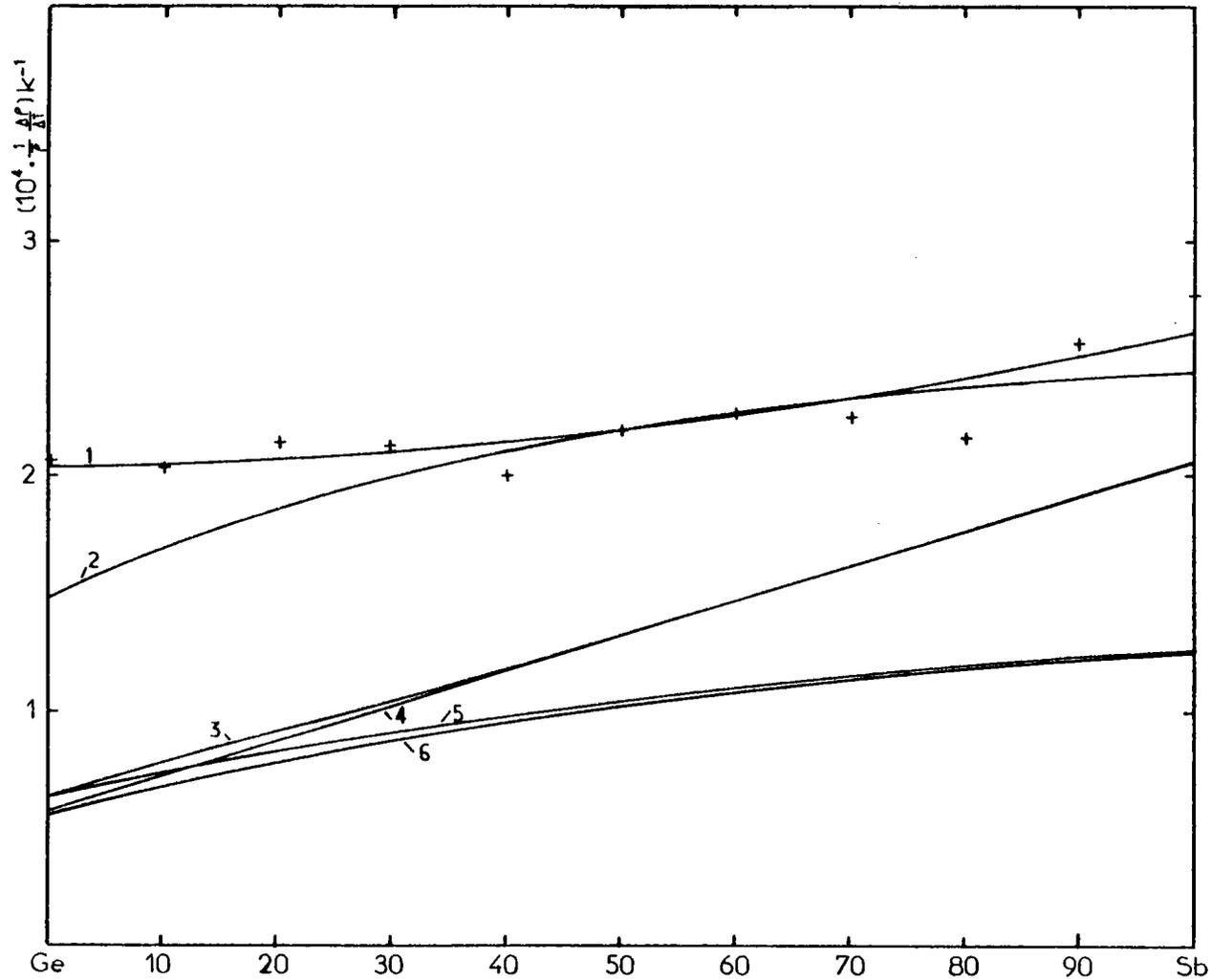


Figure 7.8. : Coefficient de température réduit de la résistivité de Ge-Sb.  
----- courbe expérimentale (1)  
courbes calculées à partir du S.M.P. (2) des déphasages de Dreirach pour Ge et de Ballentine pour Sb (3)  
de Waseda pour Ge et de Ballentine pour Sb (4) de Dreirach pour Ge et de Waseda pour Sb (5), de Waseda  
pour Ge et Sb (6).

également si comme pour Ge - Sb nous pouvions observer un comportement anormal de la pente de la résistivité. Notons cependant que le diagramme de phases (fig. 7.1) de Pb - Sb (qui présente une certaine analogie avec celui de Ge - Sb) a son eutectique du coté riche en plomb, tandis que pour Ge - Sb il se situe du coté riche en antimoine.

#### 7.2.2.1. Résultats expérimentaux

Nous avons reporté sur la figure 7.9 la résistivité des différentes compositions de l'alliage  $Pb_x Sb_{(1-x)}$  en fonction de la température. Il apparaît clairement que pour les alliages riches en plomb la résistivité varie de manière quasi linéaire avec la température tandis que ceux riches en antimoine ont une concavité importante.

Les isothermes de la résistivité en fonction de la concentration présentent un maximum. Sa position évolue en fonction de la température et passe de 80 % d'antimoine à 560°C à 60 % d'antimoine environ à 800°C.

Notons que d'après la figure 2 de ROLL et BISWAS (1964) leur maximum se situe sensiblement à la même concentration (64 % Sb) à 660 et 750°C. Les mesures de MATUYAMA ont une dispersion trop importante pour permettre de le définir de manière précise.

Nous avons tracé sur la figure 7.10 la résistivité de huit alliages de composition comprise entre  $Pb_{90}, Sb_{10}$  et  $Pb_{70}, Sb_{30}$ .

Contrairement à l'alliage Ge - Sb, la pente de la résistivité reste sensiblement constante pour des températures et compositions très proches de l'eutectique. Sur la figure 7.11 nous avons tracé tous les 100°C les isothermes de la résistivité pour des températures comprises entre 300°C et 800°C. Une certaine "anomalie" semble apparaître pour 22 % d'antimoine elle est d'autant plus importante que la température est élevée, cependant la précision des mesures pour cet alliage ( $\approx 0,3$  %) ne nous permet pas de conclure de manière définitive à sa présence.

Nous avons tracé les isothermes à 660 et 750°C et nous les avons comparé aux mesures de MATUYAMA (1927) et de ROLL et BISWAS (figure 7.12 et 7.13).

L'allure des courbes est sensiblement différente. L'écart provient essentiellement de la position du maximum et semble se réduire à plus haute température. Nous avons également détaillé les isothermes à 660°C entre 10 et 30 % d'antimoine (figure 7.14). Nous n'avons pas pu reproduire l'"anomalie" relativement importante observée à 22 % d'antimoine par ROLL et BISWAS. Il est assez bien connu

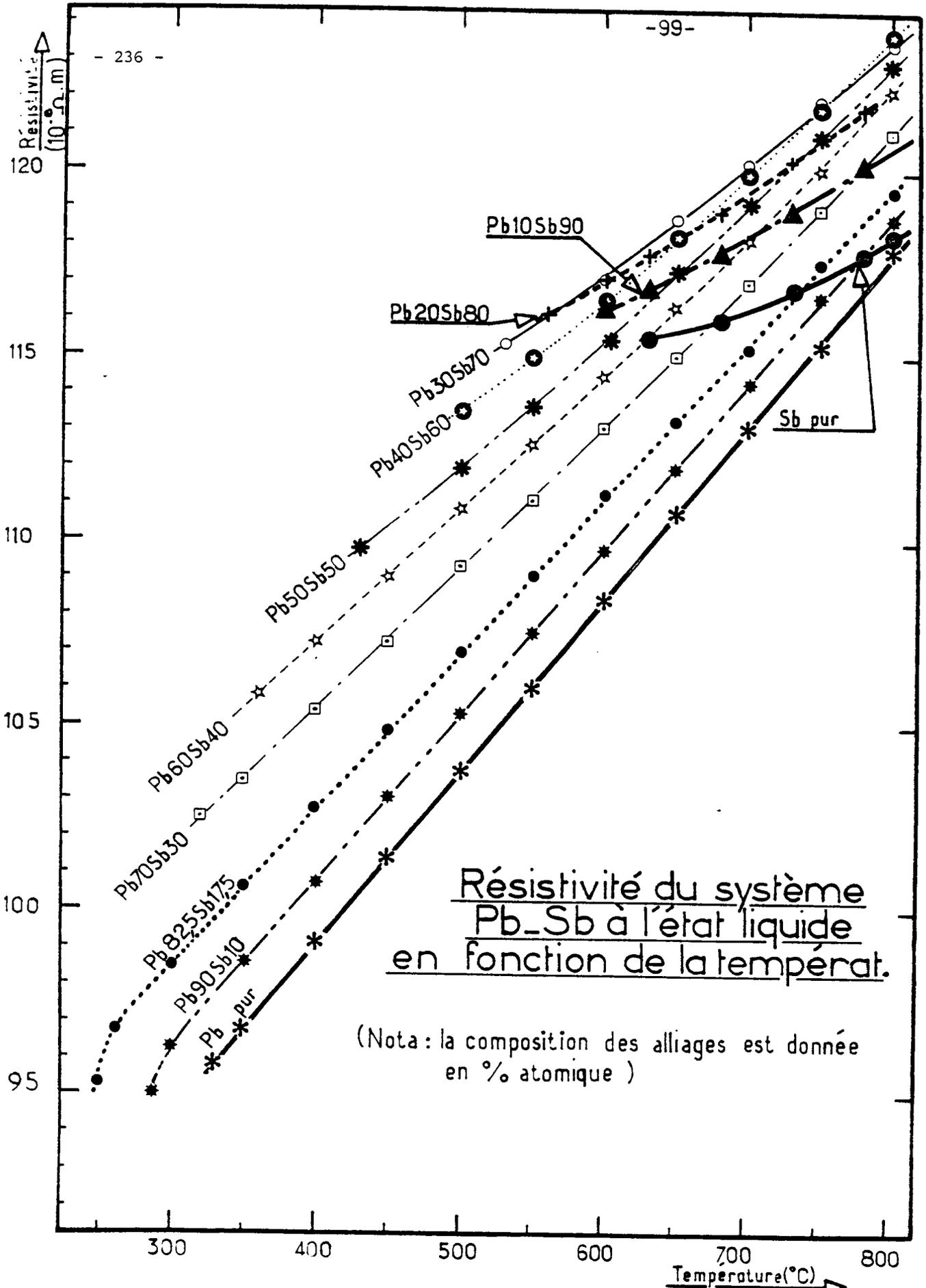


Figure 7.9. : Résistivité du système Pb-Sb pour des concentrations variant de 10 en 10%.

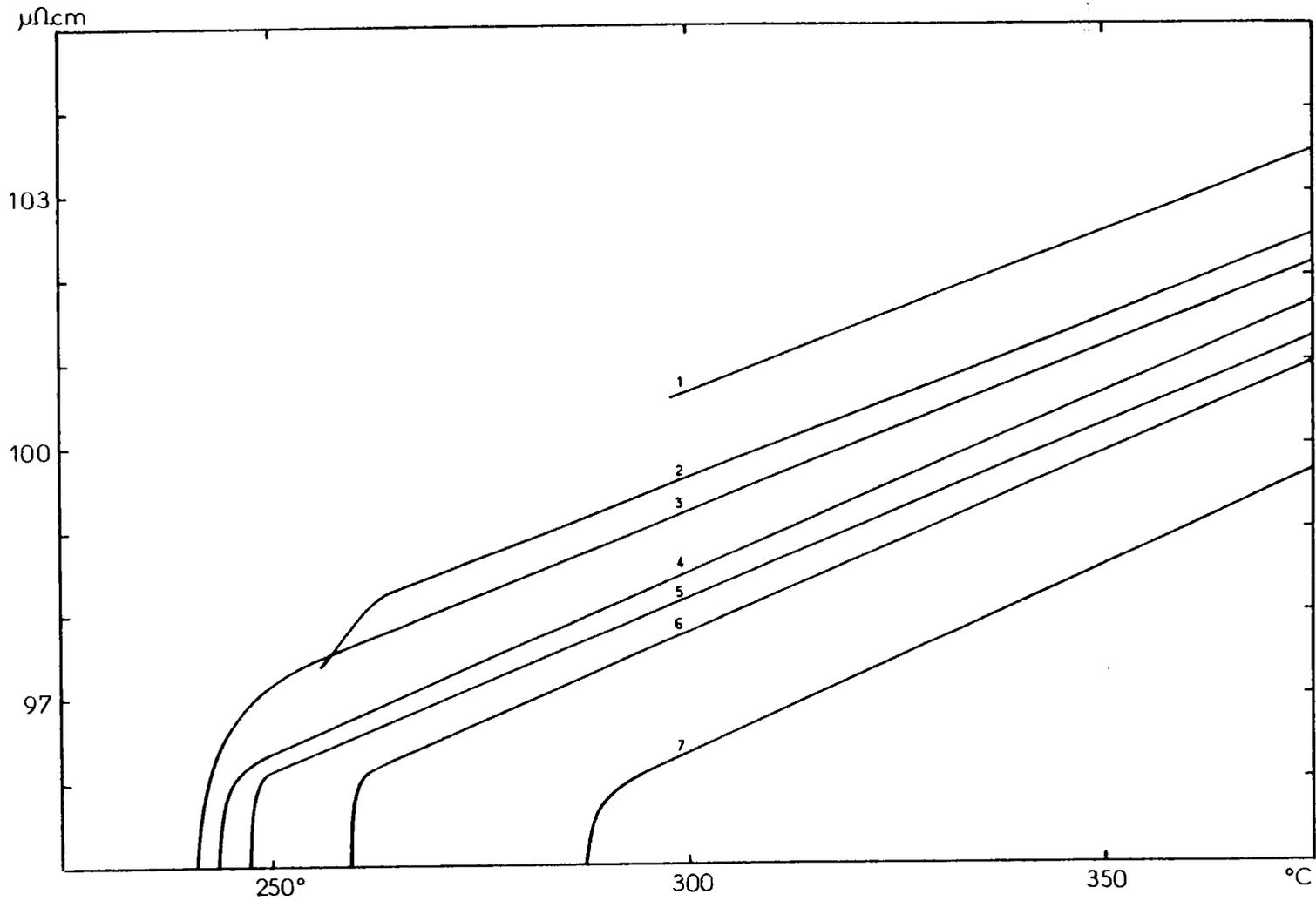


Figure 7.10. : Résistivité de huit alliages de composition comprise entre 10 et 30 % antimoine (x) aux environs de l'eutectique. Courbes 1) x = 25% 2) x = 22% 3) x = 20% 4) x = 17,5% (eutectique) 5) x = 16% 6) x = 14% 7) x = 10%.

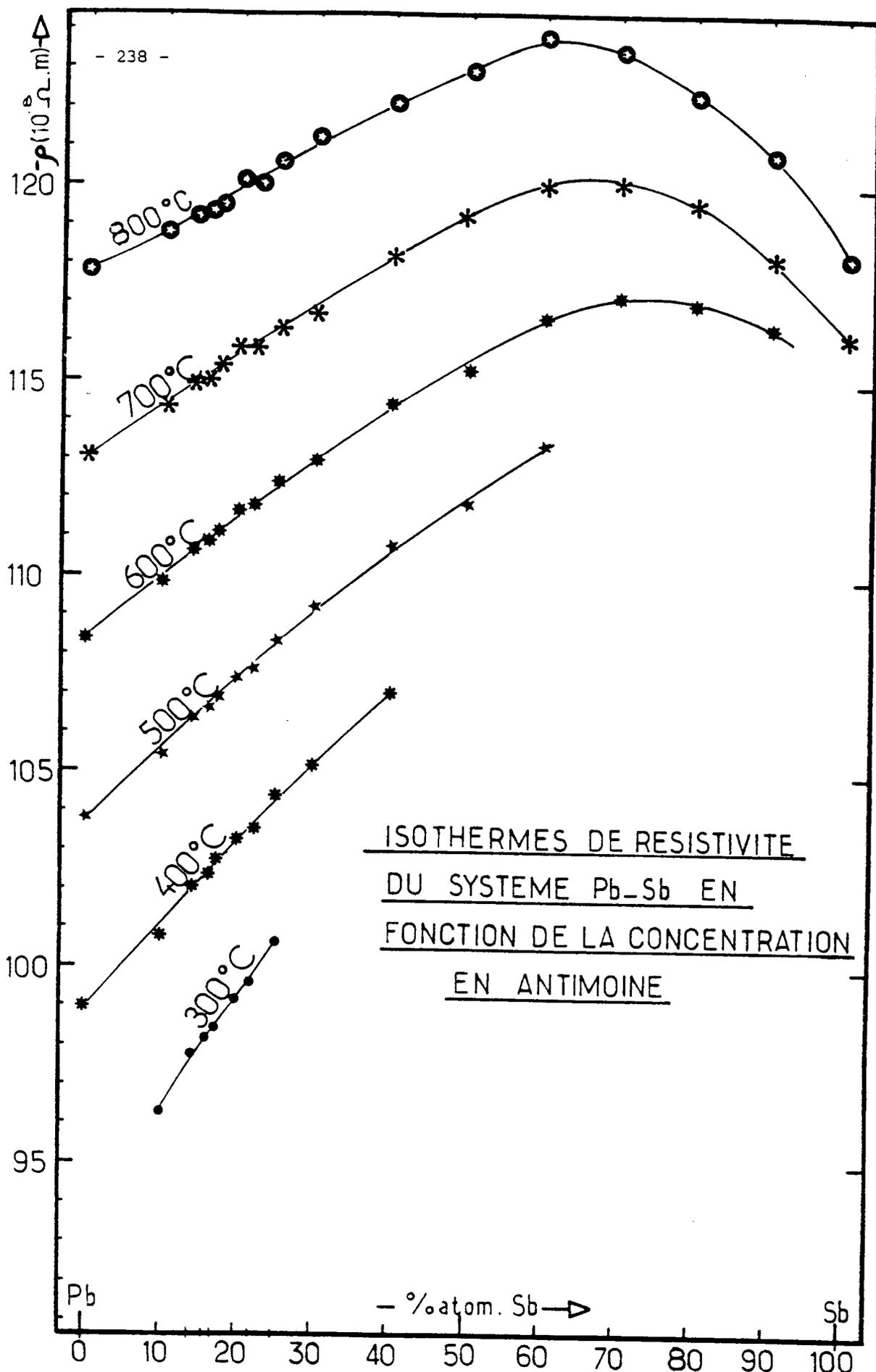


Figure 7.11 : Isothermes de la résistivité de Pb Sb.

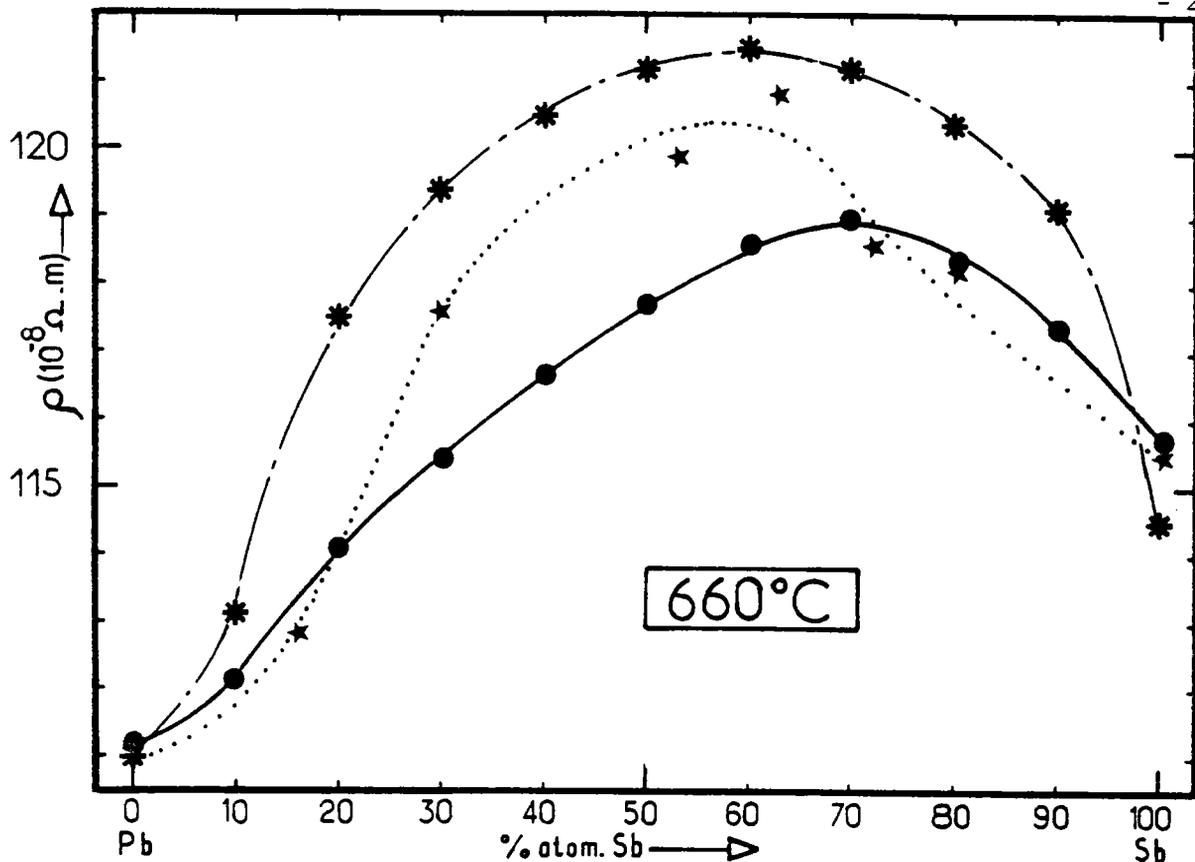


Figure 7.12. : Isothermes de la résistivité de Pb-Sb à 660°C. "Ronds pleins" : notre travail ; "étoiles" : Matuyama "astérisques" : Roll et Motz.

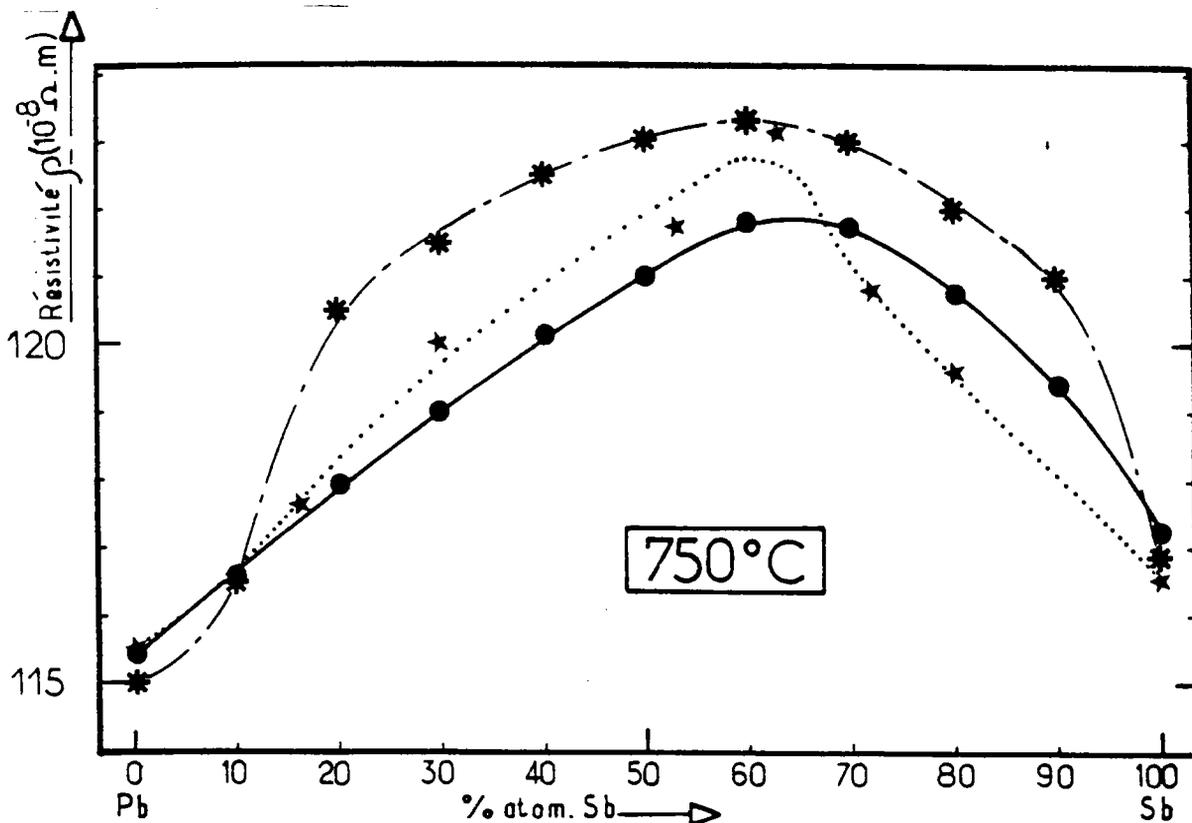


Figure 7.13. : Isothermes de la résistivité de Pb-Sb à 750°C "ronds pleins" : notre travail, "étoiles" : Matuyama, "astérisques" Roll et Motz.

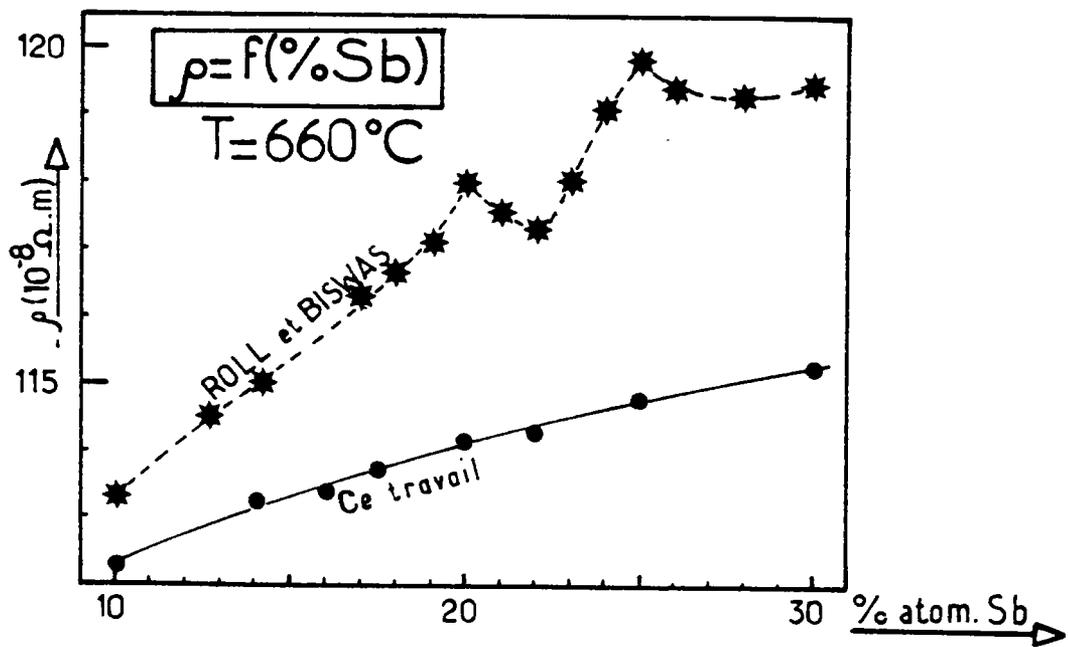


Figure 7.14. : Résistivité de Pb-Sb au voisinage de l'eutectique.

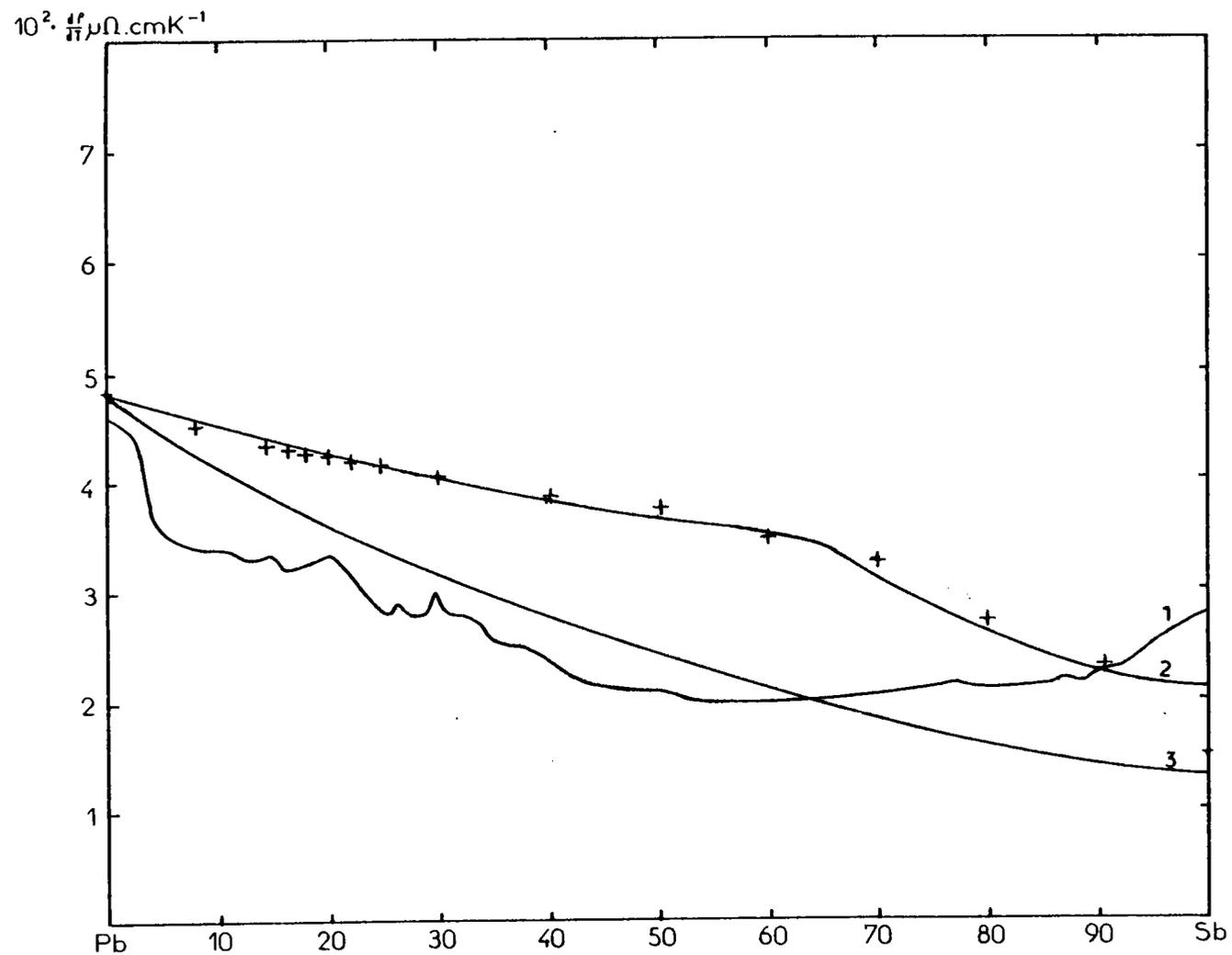


Figure 7.15. : Coefficients de température de la résistivité de Pb-Sb  
 ----- 1) courbe de Roll et Motz 2) Nos valeurs calculées entre 660 et 750°C.  
 3) Courbe de Matuyama (lissée)

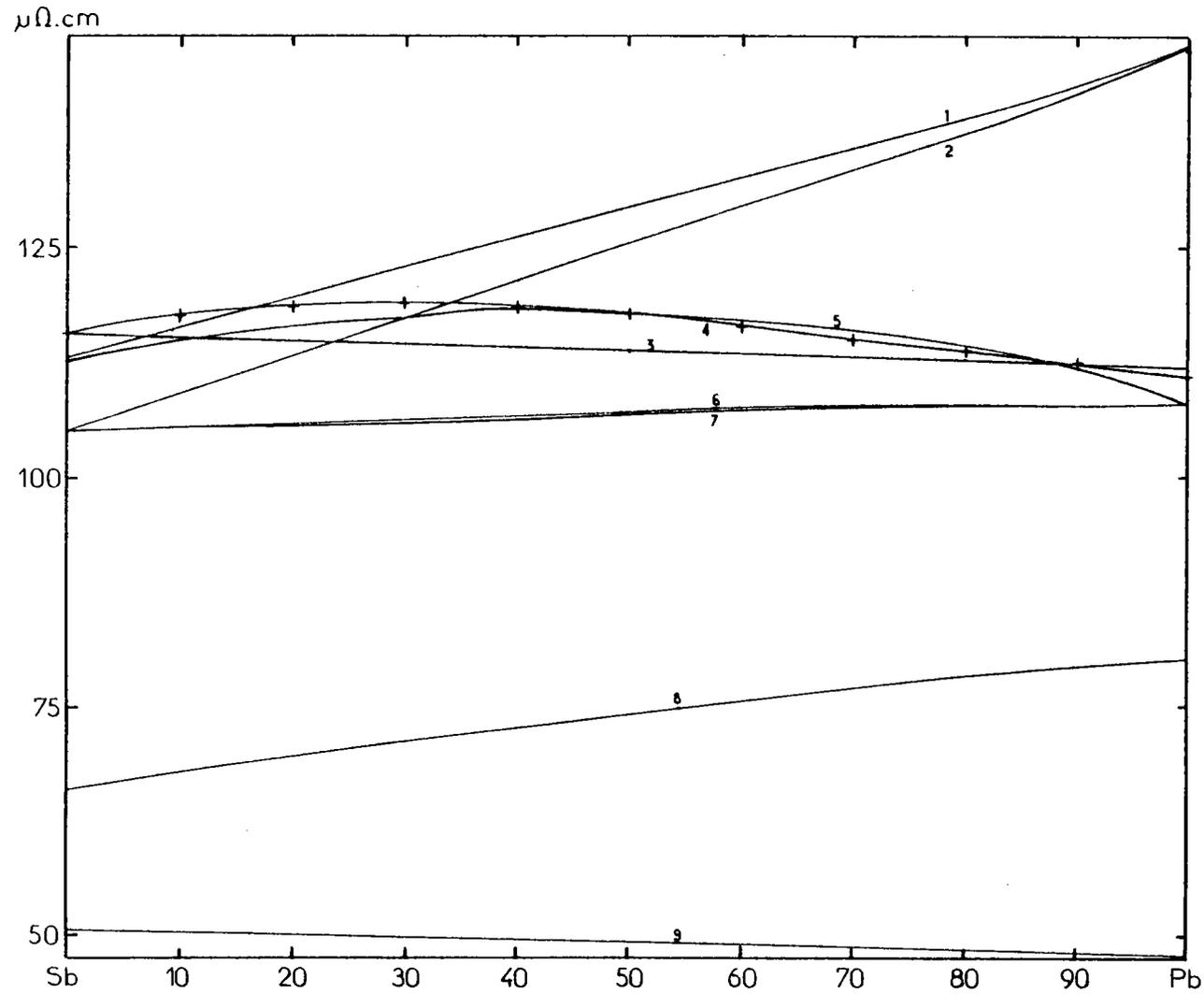


Figure 7.16. : Résistivité électrique de Pb-Sb

- - - - - courbe expérimentale (4)
- courbes calculées à partir des déphasages de Waseda pour Pb et de Ballentine pour Sb (1), de Waseda pour Pb et Sb (2), de Ballentine pour Pb et de Waseda pour Sb (3) de Ballentine pour Pb et Sb (5) ; à partir du modèle E.C.P. avec la fonction diélectrique de Hartree et de Vashishta-Singwi respectivement : (6 et 7) du modèle S.M.P. (8), du modèle de Shaw-Hallers (9).

que pour plusieurs alliages, les méthodes sans électrodes conduisent à ces "anomalies" (ROLL et UHL (1959) pour Au - Sn, ROLL et FEES (1960) pour Pb - Sn, ROLL et BASU (1963) pour Bi - Sn) tandis que les mêmes alliages examinés avec une méthode à 4 électrodes ne permettent pas leur mise en évidence (DAVIES et LEACH (1969) pour Au - Sn ; ADAMS et LEACH (1967) et MERA KITA et ADACHI (1972) pour Pb - Sn ; VERKOEVEN et LIEU (1965) pour Bi - Sn).

Ce point a été discuté par TSCHIRNER et WOBST (1971) qui ont mis en doute la réalité de ces anomalies. Dans le cas de l'alliage Pb - Sb il en va probablement de même bien que compte tenu des croisements inévitables des différentes courbes, il ne soit pas évident que de petites "irrégularités" à la limite de la précision des mesures ne puissent pas apparaître. En tout état de cause elle seraient très inférieures à celles observées par ROLL et BISWAS.

Nous avons reporté sur la figure 7.15 la pente de la résistivité en fonction de la concentration ainsi que les valeurs de ROLL et BISWAS et de MATUYAMA. La courbe déduite des mesures de R. et B. possède des irrégularités relativement importantes. Notre courbe est monotone et est sensiblement plus élevée que celle de R. et B. Les mesures de MATUYAMA sont intermédiaires mais présentent une importante dispersion.

#### 7.2.2.2. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques

Les calculs ont été effectués dans les mêmes conditions que ceux correspondant à Ge - Sb, en ce qui concerne la structure et la masse volumique de l'alliage.

Les paramètres  $\sigma$  et  $R_c$  à 660°C de l'antimoine et du plomb, déterminés respectivement à partir du taux d'empilement de WASEDA (1976) et de la résistivité expérimentale, sont également reportés sur la table 7.1.

Les résultats sont tracés sur la figure 7.16. Ils sont voisins de la courbe expérimentale ; en effet l'écart est de l'ordre de 5 % au milieu du diagramme de phase. Cependant on observe une très légère concavité des deux courbes calculées. (Pour la composition équiatomique l'écart avec l'interpolation linéaire des résistivités des métaux purs est de l'ordre du pour cent) alors que la courbe expérimentale est plutôt convexe.

Nous avons également effectué les calculs au moyen de modèles de potentiels déterminés à partir des "premiers principes". Avec le modèle de potentiel S.M.P. on obtient une courbe légèrement convexe ( $\approx 1$  %) mais située très en dessous des valeurs expérimentales.

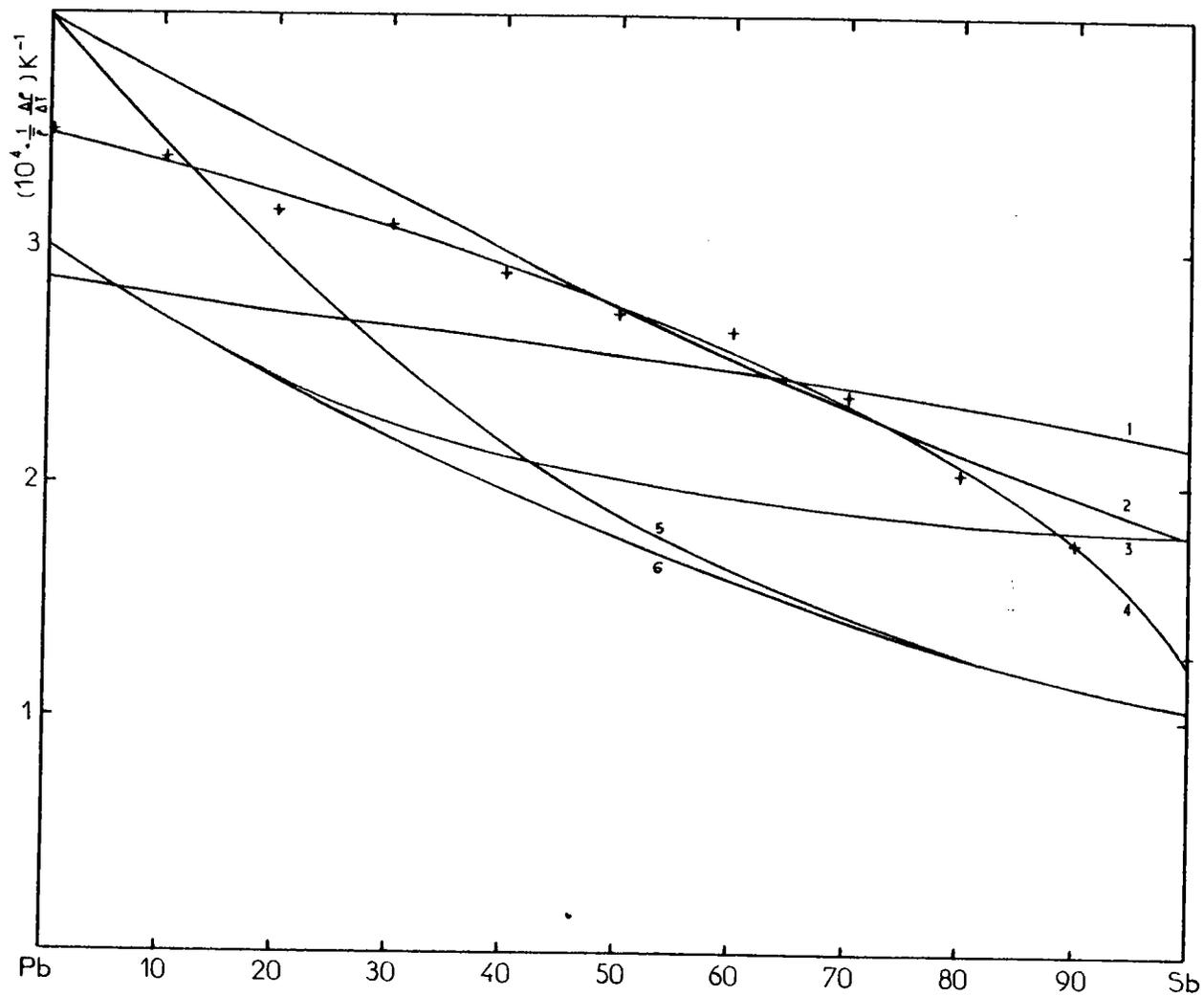


Figure 7.17. : Coefficients de température réduit des résistivités mesurées (4) et calculées de Pb-Sb obtenus à partir du potentiel S.M.P. (1), des déphasages de Waseda pour Pb, de Ballentine pour Sb (2) et Ballentine pour Pb et Sb (3), de Waseda pour Pb et Sb (5), de Ballentine pour Pb et Waseda pour Sb (6)

Avec le modèle de potentiel de HALLERS qui tient compte de la dépendance en énergie, de la non localité, de l'écrantage non local, et de la dépendance en concentration de l'énergie intervenant dans le modèle de pseudopotentiel, on obtient des résultats très médiocres, comme pour Ge - Sb.

Si on essaye d'analyser les raisons de ces valeurs (EVANS avec le potentiel de SHAW obtient environ  $85 \mu\Omega.cm$  pour le plomb alors que notre résultat est de  $47,5 \mu\Omega.cm$ ) on peut constater la très grande différence entre le calcul de l'énergie par la méthode d'ANIMALU ( $E_F \approx 1,373$  u. a.) et celle de HALLERS ( $1,0204$  u. a.). Le même ordre de grandeur de la différence peut être observé avec l'antimoine (respectivement  $1,7688$  et  $1,424$  u. a.). Ceci est de nature à modifier très sensiblement le facteur de forme et explique probablement les mauvais résultats obtenus. Il convient de noter que dans le cas des métaux monovalents, les deux méthodes conduisent à des énergies de FERMÍ très voisines ( $0,1997$  et  $0,2007$  u. a. respectivement pour le lithium). Nous en concluons que la méthode de calcul de l'énergie de TAUT et PAASCH (1971) utilisée par HALLERS n'est probablement pas adaptée aux métaux lourds et de valence élevée. Il est donc nécessaire de revenir à la méthode d'ANIMALU qui malheureusement ne peut être utilisée dans l'alliage car nous ne connaissons pas l'énergie de cohésion expérimentale. Notons encore que la prise en compte d'effets relativistes augmente la résistivité d'environ  $7 \mu\Omega.cm$  (SO et al, 1978) dans le cas du plomb.

Nous avons également calculé la résistivité à partir des déphasages donnés par WASEDA (1980) et BALLENTINE et al (1977). Les quatre combinaisons possibles sont représentées sur la figure 7.16.

Le meilleur résultat est obtenu lorsqu'on utilise les déphasages de BALLENTINE qui donnent une courbe située à moins de 3 % des mesures cependant la convexité de la courbe calculée est légèrement plus forte que celle de l'expérimentale.

Comme dans le cas des métaux purs la méthode utilisant les déphasages donne de meilleurs résultats que les modèles de potentiel. Ceci semble être une tendance générale pour les métaux de valence élevée.

Nous avons représenté sur la figure 7.17 les coefficients de température réduits des résistivités mesurés et calculés entre  $660$  et  $800^\circ C$ . Avec le potentiel S.M.P., le coefficient  $1/\bar{\rho} \cdot \Delta\rho/\Delta T$  varie de manière quasi linéaire entre les valeurs des corps purs et croise la courbe expérimentale, il est plus élevé du côté riche en antimoine et plus faible du côté riche en plomb.

Avec les déphasages de BALLENTINE qui donnaient pratiquement la bonne résistivité, l'écart avec la courbe expérimentale est sensible et provient d'une

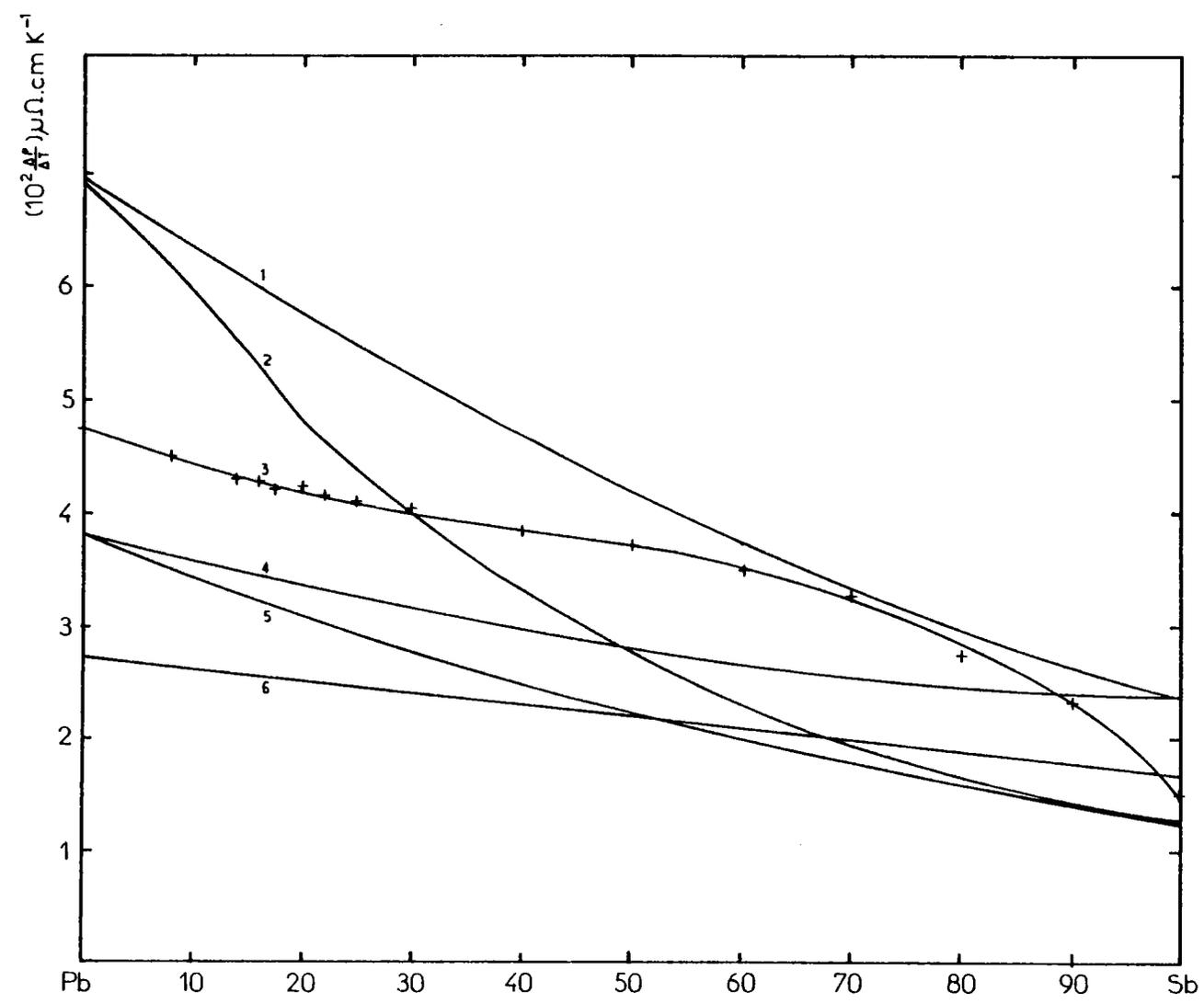


Figure 7.18. : Coefficients de température des résistivités mesurées (3) et calculées à partir des déphasages de Waseda pour Pb et de Ballentine pour Sb (1), de Waseda pour Pb et Sb (2), de Ballentine pour Pb et Sb (4), de Ballentine pour Pb et Waseda pour Sb (5) ; du modèle de potentiel S.M.P. (6).

assez grande surestimation du coefficient de température de l'antimoine pur. Du coté riche en plomb, l'écart relatif est plus faible. Notons cependant qu'avec les déphasages les courbes calculées sont toutes concaves alors que la courbe expérimentale est convexe.

Nous avons tracé sur la figure 7.18 les coefficients  $\Delta\rho/\Delta T$ . Des conclusions analogues peuvent être tirées. Bien entendu on constate une modification par rapport à la figure 7.17 pour le potentiel S.M.P. qui est abaissé par rapport aux autres courbes car ce potentiel sous-estime la résistivité.

Compte tenu de la sensibilité de ces coefficients et des approximations des calculs théoriques, on peut estimer malgré tout que les différents résultats sont satisfaisants.

### 7.3. Le pouvoir thermoélectrique

#### 7.3.1. Le pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Ge - Sb

##### 7.3.1.1. Résultats expérimentaux

Le pouvoir thermoélectrique absolu (P.T.A.) de l'alliage  $\text{Ge}_{(1-x)} - \text{Sb}_x$  a été mesuré de 10 en 10 % jusqu'à 950°C et pour les alliages riches en germanium jusqu'à des températures de l'ordre de 1050°C.

Il n'existe pas à notre connaissance d'autre détermination expérimentale du pouvoir thermoélectrique de cet alliage. En ce qui concerne les corps purs, les mesures sont en bon accord avec celle de MARWAHA et CUSACK (1966) et de ZIMMERMANN (1974).

La variation du pouvoir thermoélectrique absolu est faible à la fois en fonction de la température et de la composition puisque toutes les mesures se situent entre - 0,9 et + 0,8  $\mu\text{V.K.}^{-1}$ .

Nous avons représenté sur la figure 7.19 les droites qui passent au mieux par les points expérimentaux, les valeurs numériques des mesures sont reportées sur la table 7.2. Les coefficients a et b des droites des moindres carrés

$$S = a.T_K + b \quad (7.3.1.)$$

sont indiqués sur la table 7.3.

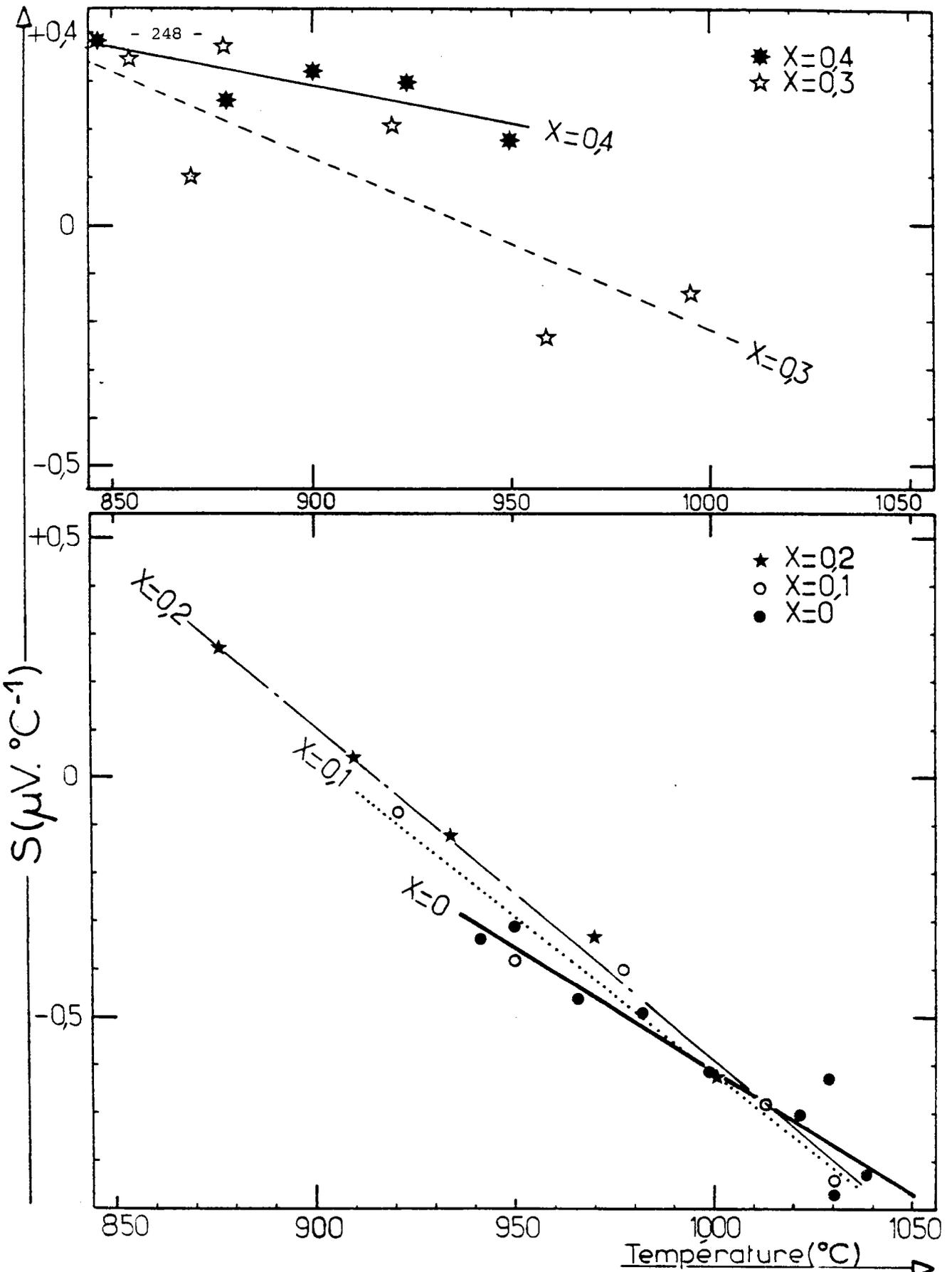


Figure 7.19. a) : Pouvoir thermoélectrique absolu d'alliages Ge-Sb pour des concentrations d'antimoine comprises entre 0 et 40 %.

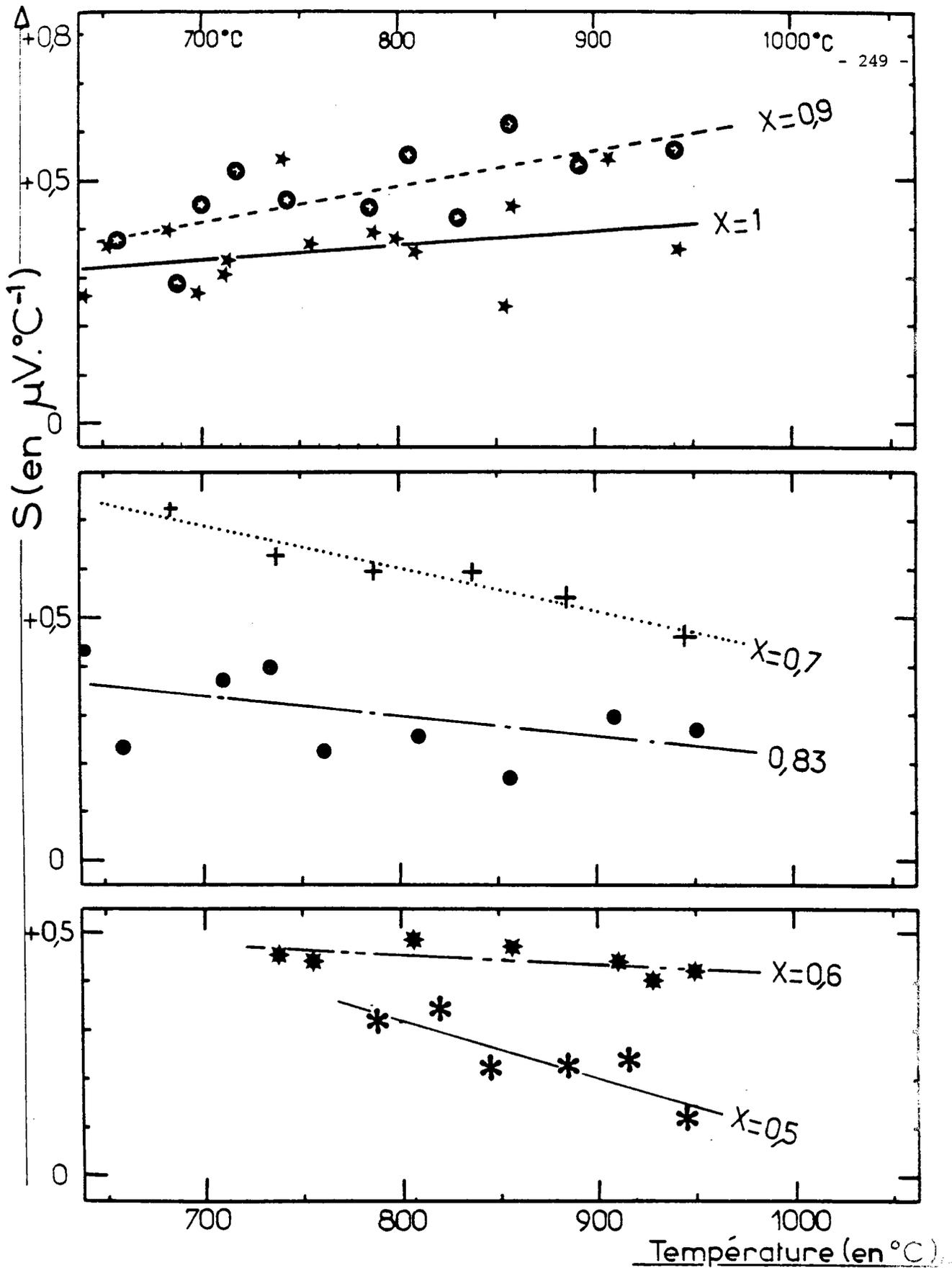


Figure 7.19. b) : Pouvoir thermoélectrique absolu d'alliages Ge-Sb pour des concentrations comprises entre 50 et 100 % d'antimoine.

Ge	T (°C)	941	949	965	982	999	1021	1029	1030	1038		
	S (μV/°C)	- 0,34	- 0,31	- 0,46	- 0,49	- 0,61	- 0,70	- 0,62	- 0,87	- 0,83		
Ge <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub>	T (°C)	921	951	977	1013	1031						
	S (μV/°C)	- 0,08	- 0,38	- 0,40	- 0,68	- 0,84						
Ge <sub>80</sub> Sb <sub>20</sub>	T (°C)	876	910	934	970	1001						
	S (μV/°C)	+ 0,26	+ 0,04	- 0,13	- 0,33	- 0,63						
Ge <sub>70</sub> Sb <sub>30</sub>	T (°C)	853	878	920	958	995						
	S (μV/°C)	+ 0,35	+ 0,38	+ 0,20	- 0,25	- 0,14						
Ge <sub>60</sub> Sb <sub>40</sub>	T (°C)	816	846	878	901	924	950					
	S (μV/°C)	+ 0,43	+ 0,39	+ 0,26	+ 0,32	+ 0,30	+ 0,17					
Ge <sub>50</sub> Sb <sub>50</sub>	T (°C)	787	816	845	884	914	945					
	S (μV/°C)	+ 0,31	+ 0,34	+ 0,22	+ 0,22	+ 0,24	+ 0,12					
Ge <sub>40</sub> Sb <sub>60</sub>	T (°C)	737	755	806	856	911	928	949				
	S (μV/°C)	+ 0,45	+ 0,44	+ 0,49	+ 0,47	+ 0,44	+ 0,41	0,42				
Ge <sub>30</sub> Sb <sub>70</sub>	T (°C)	686	737	787	837	885	945					
	S (μV/°C)	+ 0,73	+ 0,63	+ 0,60	+ 0,59	+ 0,54	+ 0,46					
Ge <sub>17</sub> Sb <sub>83</sub>	T (°C)	603	606	627	659	708	733	761	809	857	909	950
	S (μV/°C)	+ 0,27	+ 0,45	+ 0,40	+ 0,23	+ 0,37	+ 0,40	+ 0,22	+ 0,25	+ 0,17	+ 0,29	+ 0,27
Ge <sub>10</sub> Sb <sub>90</sub>	T (°C)	658	687	700	718	742	784	805	831	856	882	941
	S (μV/°C)	+ 0,37	+ 0,28	+ 0,45	+ 0,51	+ 0,45	+ 0,44	+ 0,55	+ 0,41	+ 0,61	+ 0,52	+ 0,5
Sb	T (°C)	640	652	683	697	711	714	743	754			
	S (μV/°C)	+ 0,26	+ 0,36	+ 0,39	+ 0,26	+ 0,31	+ 0,33	+ 0,54	+ 0,15			
	T (°C)	755	787	799	806	808	856	906	942			
	S (μV/°C)	+ 0,36	+ 0,39	+ 0,38	+ 0,44	+ 0,34	+ 0,24	+ 0,54	+ 0,36			

Table 7.2 : Pouvoir thermoélectrique mesuré : alliage Ge - Sb

x	a.10 <sup>6</sup>	b	s à 950°C
1	321,6	0,0195	0,41
0,9	751,0	- 0,3229	+ 0,60
0,83	- 361,5	+ 0,6702	+ 0,23
0,7	- 886,6	+ 1,5538	+ 0,47
0,6	- 183,9	+ 0,6522	+ 0,43
0,5	- 1135,0	+ 1,5339	+ 0,15
0,4	- 1660,4	+ 2,2357	+ 0,21
0,3	- 3805	+ 4,6168	- 0,04
0,2	- 6966	+ 8,2797	- 0,24
0,1	- 6498	+ 7,6560	- 0,29
0	- 5124	+ 5,9139	- 0,35

Table 7.3 : Coefficients des droites des moindres carrés des P.T.A. des alliages Ge<sub>(1-x)</sub>Sb<sub>x</sub> : S = a T<sub>k</sub> + b

- 252 -		P.T.A.		P.T.A.		P.T.A. exp.	
		a (q) exp.	a (q) H.S.	a (q) exp.	a (q) exp.	a (q) H.S.	
		o exp.	o cal.	o cal.	o exp.	o exp.	
		terme local seul		avec terme non local			
<u>ANTIMOINE</u>							
n <sub>2</sub>	[ 660	3,60	3,50	3,13		3,27	0,32
BALLENTINE	[ 800	4,30	4,15	3,72		3,97	0,36
n <sub>2</sub>	[ 660	1,55	2,07	1,89		1,29	0,32
WASEDA	[ 800	1,88	2,59	2,32		1,62	0,36
E.C.P.	[ 660	- 5,25	- 5,29				0,32
ε v.s.	[ 800	- 6,15	- 6,19	- 5,52		- 5,46	0,36
S.M.P.	[ 660	- 4,82	- 3,75	- 3,82		- 4,87	0,32
ε v.s.	[ 800	- 5,65	- 4,46	- 4,54		- 5,70	0,36
HALLERS	[ 660		- 2,003				0,32
ε v.s.	[ 950		- 2,962	- 2,406		- 3,447	0,41
<u>GERMANIUM</u>							
n <sub>2</sub>	[ 980 (WASEDA)	4,57	1,66	2,72		1,86	- 0,51
DREIRACH	[ 1047 (ORTON)	4,86	1,76	3,17		1,87	- 0,85
n <sub>2</sub>	[ 980	2,95	2,16	3,18		0,59	- 0,51
WASEDA	[ 1047	3,14	2,29	3,66		0,53	- 0,85
E.C.P.	[ 980	- 5,52	- 6,03				- 0,51
ε v.s.	[ 1047	- 5,89	- 6,41				- 0,85
S.M.P.	[ 980	- 5,22	- 4,58	- 4,08		- 5,79	- 0,51
ε v.s.	[ 1047	- 5,56	- 4,92	- 4,31		- 6,18	- 0,85
HALLERS ε v.s.	950°C		- 1,708	- 2,638	+ 0,039	- 0,891	- 0,35

PLOMB	a (q) exp.	a (q) H.S.	a (q) exp.	a (q) H.S.	P.T.A. exp.
	o exp.	o cal.	o cal. avec a (q) exp.	o exp.	
<u>340 WASEDA X</u>					
n <sub>2</sub> BALL.	0,83	0,65	0,86	0,65	] - 3,53 μ V.K. <sup>-1</sup>
n <sub>2</sub> WAS.	5,01	2,56	2,79	4,68	
E.C.P. ε v.s.	- 4,71	- 4,71			
S.M.P. ε v.s.	- 4,37	- 4,20	- 4,15	- 4,39	
<u>350 RUPPERSBERG neutrons</u>					
n <sub>2</sub> BALL.	0,48	0,69	0,38	0,68	] - 3,59
n <sub>2</sub> WAS.	4,46	2,62	2,26	4,79	
E.C.P. ε v.s.	- 4,81	- 4,80			
S.M.P. ε v.s.	- 4,49	- 4,27	- 4,32	- 4,47	
Sphères dures 660°C					
		terme local seul	avec terme non local		
HALLERS ε v.s.		- 5,689	- 12,453	] - 5,34	
<u>890 DAHLBORG neutrons</u>					
n <sub>2</sub> BALL.	0,78	3,40	1,84	2,84	] - 6,63
n <sub>2</sub> WAS.	8,23	6,41	5,13	11,71	
E.C.P. ε v.s.	- 9,57	- 9,52			
S.M.P. ε v.s.	- 9,06	- 8,52	- 8,73	- 8,90	
<u>900 WASEDA X</u>					
n <sub>2</sub> BALL.	1,98	3,47	4,26	2,88	] - 6,69
n <sub>2</sub> WAS.	10,33	6,49	7,59	11,85	
E.C.P. ε v.s.	- 9,63	- 9,61			
S.M.P. ε v.s.	- 9,06	- 8,61	- 8,50	- 9,00	

Table 7.4 : Pouvoir thermoélectrique de l'antimoine, du germanium et du plomb calculé dans différentes conditions

### 7.3.1.2. Interprétation

Comme pour la résistivité, le pouvoir thermoélectrique peut être calculé au moyen de modèles de potentiel dont les paramètres sont soit ajustables, soit choisis à partir des "premiers principes".

A GRENOBLE (1980) nous avons présenté des résultats basés sur la 1ère méthode en déterminant deux paramètres pour chaque corps à partir de la résistivité (paramètre  $R_c$ ) et du pouvoir thermoélectrique (paramètre  $\Gamma$  défini par 2.4.12) des métaux purs. Ces paramètres sont gardés constants dans l'alliage. Sur la figure 7.20 nous avons reporté à 950°C, le P.T.A. de Ge - Sb en fonction de la concentration ainsi que sa détermination théorique avec la méthode décrite ci-dessus. Le calcul a été effectué avec les fonctions diélectriques de HARTREE et de VASHISHTA - SINGWI. Dans chaque cas les paramètres  $R_c$  et  $\Gamma$  ont été déterminés.

Les P.T.A. obtenus avec les deux fonctions diélectriques sont quasiment identiques (la différence est de l'ordre de  $0,01 \mu V.K^{-1}$ ) et les courbes correspondantes ne peuvent être séparées sur le graphique.

Les différents paramètres utilisés sont reportés sur la table 7.1. Pour Ge comme pour Sb les paramètres de dépendance en énergie  $\Gamma$  sont faibles et le fait de les négliger ne modifie que peu la valeur calculée (figure 7.20).

Nous avons également reporté sur cette même figure les pouvoirs thermoélectriques calculés avec le S.M.P., le potentiel non local de HALLERS et à partir des déphasages de WASEDA pour Ge et Sb, et de DREIRACH pour Ge et BALLENTINE pour Sb.

Avec les déphasages et le S.M.P. nous avons uniquement calculé la partie indépendante de l'énergie. Pour le potentiel de HALLERS le terme de dépendance en énergie est inclus dans le résultat de la figure 7.20.

La valeur expérimentale du P.T.A. est intermédiaire entre les courbes obtenues à partir des modèles de potentiel et celles déduites des déphasages. Le calcul de HALLERS, avec le terme de dépendance en énergie est plus proche de la valeur expérimentale cependant un écart de l'ordre de  $2 \mu V.K^{-1}$  pour le germanium pur et  $3 \mu V.K^{-1}$  pour l'antimoine pur subsiste.

A partir des déphasages, on obtient une valeur positive du P.T.A. En effet  $|t(2k_F)|^2$  est important et le terme  $2q$  du paramètre thermoélectrique est supérieur à 3 (dans l'approximation locale rappelons que  $X = 3 - 2q$ ). Le P.T.A. est alors positif. Avec les modèles de potentiel, on montre que,  $\{w(2k_F)\}$  étant petit le P.T.A. est négatif. Avec les déphasages de WASEDA, la courbe calculée est sensiblement parallèle à l'expérimentale et est décalée de  $+ 2,5 \mu V.K^{-1}$  environ.

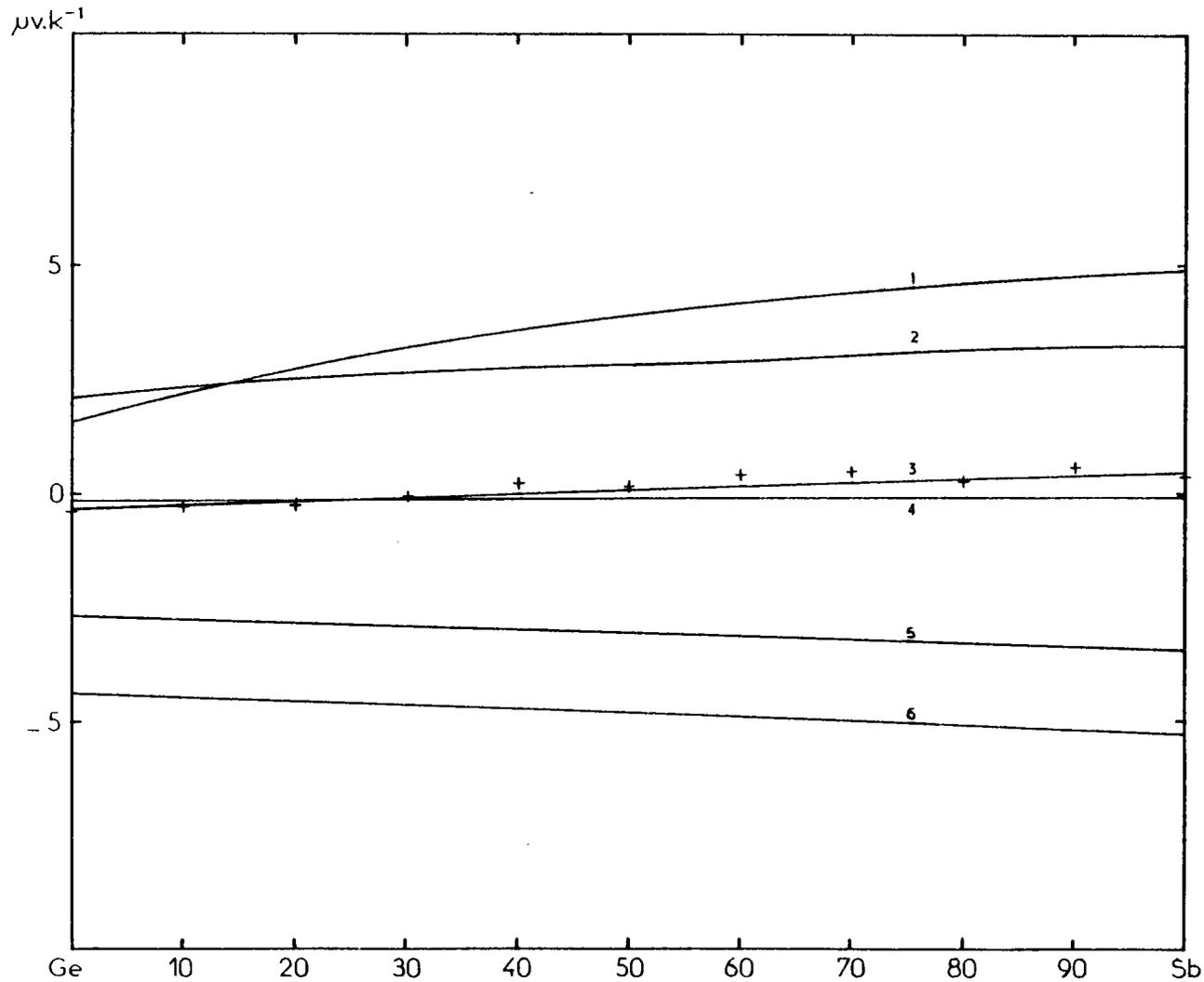


Figure 7.20. : Isotherme du P.T.A. de Ge-Sb

- points mesurés ("plus")
- courbe calculée à partir des déphasages de Dreirach pour Ge et Ballentine pour Sb (1), de Waseda pour Ge et Sb (2)
- courbe calculée à partir du modèle de potentiel E.C.P. dépendant de l'énergie (3) avec  $\Gamma_i = 0$  (4) du potentiel de Shaw-Hallers (5) et du potentiel S.M.P. (6).

Cependant nous pouvons espérer qu'une prise en compte du terme  $r/2$  serait susceptible d'améliorer le résultat. Ce calcul n'est actuellement pas possible car nous ne disposons pas de la dépendance en énergie des déphasages  $\eta_l$  au niveau de FERMI.

Nous avons également représenté (sur la figure 7.21) le coefficient de température du pouvoir thermoélectrique. Celui-ci passe d'une valeur légèrement positive pour l'antimoine pur à une valeur négative pour le germanium pur avec un minimum pour 20 % d'antimoine.

On constate sur la figure 7.20, que les résistivités expérimentales et calculées sont pratiquement des fonctions linéaires de la concentration. Il est donc logique de penser que si l'on arrive à obtenir de bonnes valeurs du P.T.A. pour les métaux purs, il en sera de même pour l'alliage. Essayons d'analyser le cas des métaux purs.

Nous avons reporté sur la table 7.4 les pouvoirs thermoélectriques du germanium, de l'antimoine et du plomb calculés dans différentes conditions. Reprenons les formules (2.4.7) et (2.4.8) ; on constate que le dénominateur de (2.4.8) est à une constante près l'expression de la résistivité. Par ailleurs dans le numérateur de (2.4.8) on voit apparaître la fonction d'interférence en  $2k_F$ .

Dans le cas des calculs négligeant le terme  $r/2$  nous avons exploré quatre combinaisons permettant d'exprimer le P.T.A. :

- En prenant au numérateur la fonction d'interférence de sphères dures ou la fonction d'interférence expérimentale.
- En prenant au dénominateur, soit la résistivité calculée à partir des sphères dures lorsqu'on prend la fonction d'interférence correspondante en  $2k_F$ , soit la résistivité calculée à partir de la fonction d'interférence expérimentale lorsqu'on prend au numérateur sa valeur en  $2k_F$  ou en injectant au dénominateur la résistivité mesurée.

Par ailleurs avec le potentiel de HALLERS nous reportons sur la table 7.4 le P.T.A. calculé dans l'approximation locale ( $X = 3 - 2q$ ) et non locale ( $X = 3 - 2q - \frac{r}{2}$ ) en utilisant la fonction d'interférence de sphères dures et la résistivité calculée avec cette F. I.

Avec l'antimoine pur nous avons utilisé les fonctions d'interférence expérimentales de WASEDA (1980) mesurées aux neutrons à 660 et 800°C.

Dans l'approximation locale on obtient deux groupes de résultats, ceux déduits des déphasages donnent des P.T.A. positifs tandis que ceux obtenus à partir des modèles de potentiel conduisent à des valeurs négatives (les valeurs expérimentales sont proches de zéro) (table 7.4).

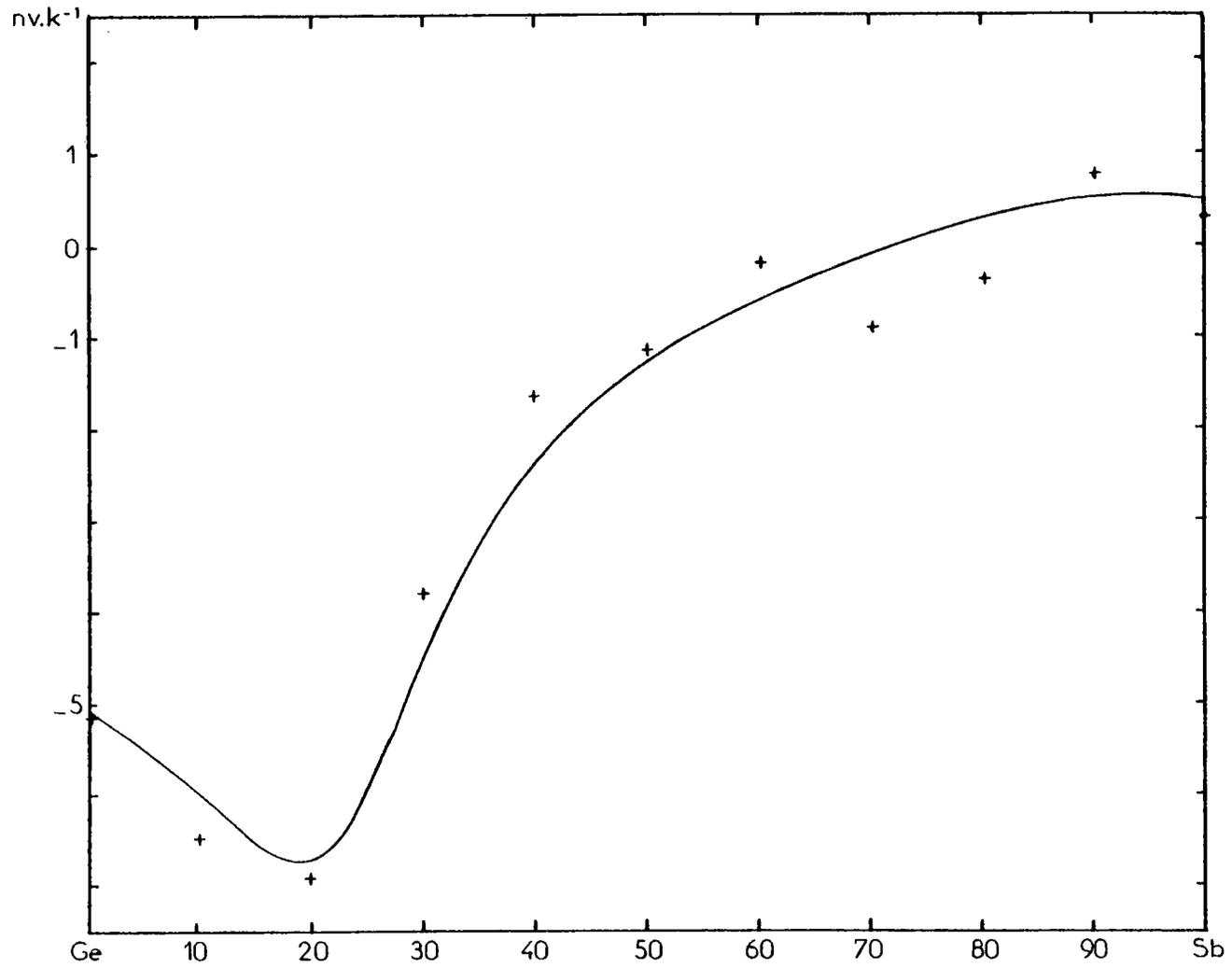


Figure 7.21. : Coefficient de température du P.T.A. de Ge-Sb.

Si l'on remplace la résistivité calculée par la valeur expérimentale dans le dénominateur du terme  $2q$ , l'écart est faible ( $\approx 0,5 \mu \text{ V.K.}^{-1}$ ) pour les déphasages mais beaucoup plus important pour les modèles de potentiel ( $\approx 1,2 \mu \text{ V.K.}^{-1}$ ).

L'interprétation de cet effet est simple si nous nous rappelons que les résistivités calculées à partir des modèles de potentiel sont beaucoup plus éloignées de la valeur mesurée. Le choix d'une fonction d'interférence expérimentale a un effet plus faible sur le pouvoir thermoélectrique ( $\approx 0,3 \mu \text{ V.K.}^{-1}$ ).

Avec les déphasages de BALLENTINE, le P.T.A. est plus élevé (d'environ  $1,5 \mu \text{ V.K.}^{-1}$ ) qu'avec ceux de WASEDA, la valeur en  $2k_F$  de  $|t(q)|^2$  explique la différence. Nous avons aussi comparé les résultats obtenus avec les potentiels S.M.P. E.C.P. et de HALLERS en utilisant la fonction diélectrique de V. S. (pour une discussion sur l'influence du choix de la fonction diélectrique, voir le chapitre V).

Là encore les différences sont expliquées sur les valeurs du facteur de forme en  $2k_F$ . A  $660^\circ\text{C}$  la valeur obtenue à partir du potentiel de HALLERS est la plus proche de la valeur expérimentale.

Cependant si l'on rajoute le terme non local l'accord devient moins bon.

Rapprochons ce résultat du travail de FEITSMA et al (1978) qui ont constaté que leurs calculs étaient plus proches de l'expérience en négligeant le terme  $\frac{r}{2}$  dans le cas de l'alliage Na - Cs.

Notons aussi qu'avec les potentiels locaux E.C.P., O.M.P. et P.I.P. aucune des 14 fonctions diélectriques essayées ne permet de s'approcher de la valeur expérimentale (les résultats sont compris entre  $-7,2$  et  $-4,5 \mu \text{ V.K.}^{-1}$ ).

On peut cependant espérer que la prise en compte du terme  $\frac{r}{2}$  avec les déphasages serait susceptible de rapprocher les calculs des valeurs mesurées. Cependant comme l'ont fait remarquer DEVLIN et VAN DER LUGT (1972) le terme  $\frac{r}{2}$  correspond à l'intégrale d'une fonction qui peut changer de signe car elle peut posséder deux noeuds. Il n'est pas possible à priori de déterminer le sens de la correction.

Nous avons obtenu, avec les déphasages de BALLENTINE et HUBERMAN (1977) une résistivité voisine de la leur pour l'antimoine ( $113,1$  à comparer à  $116 \mu\Omega.\text{cm}$ , la différence provenant probablement du "skew scattering", du choix de la compacité et de la densité expérimentale). Ces auteurs ont également déterminé le paramètre thermoélectrique en tenant compte de la dépendance en énergie des déphasages. Ils ont obtenus un paramètre  $X$  de  $1,82$  ce qui correspond à  $660^\circ\text{C}$  à un pouvoir thermoélectrique de  $-3,86 \mu \text{ V.K.}^{-1}$ . WASEDA (1980) obtient un paramètre  $X$  de  $1,60$ . On conclut donc que la prise en compte de la dépendance en énergie modifie considérablement le résultat du calcul qui tient compte uniquement des termes locaux. On aboutit à une valeur assez voisine de celle obtenue avec le modèle de potentiel de HALLERS, mais trop négative par rapport à la valeur expérimentale.

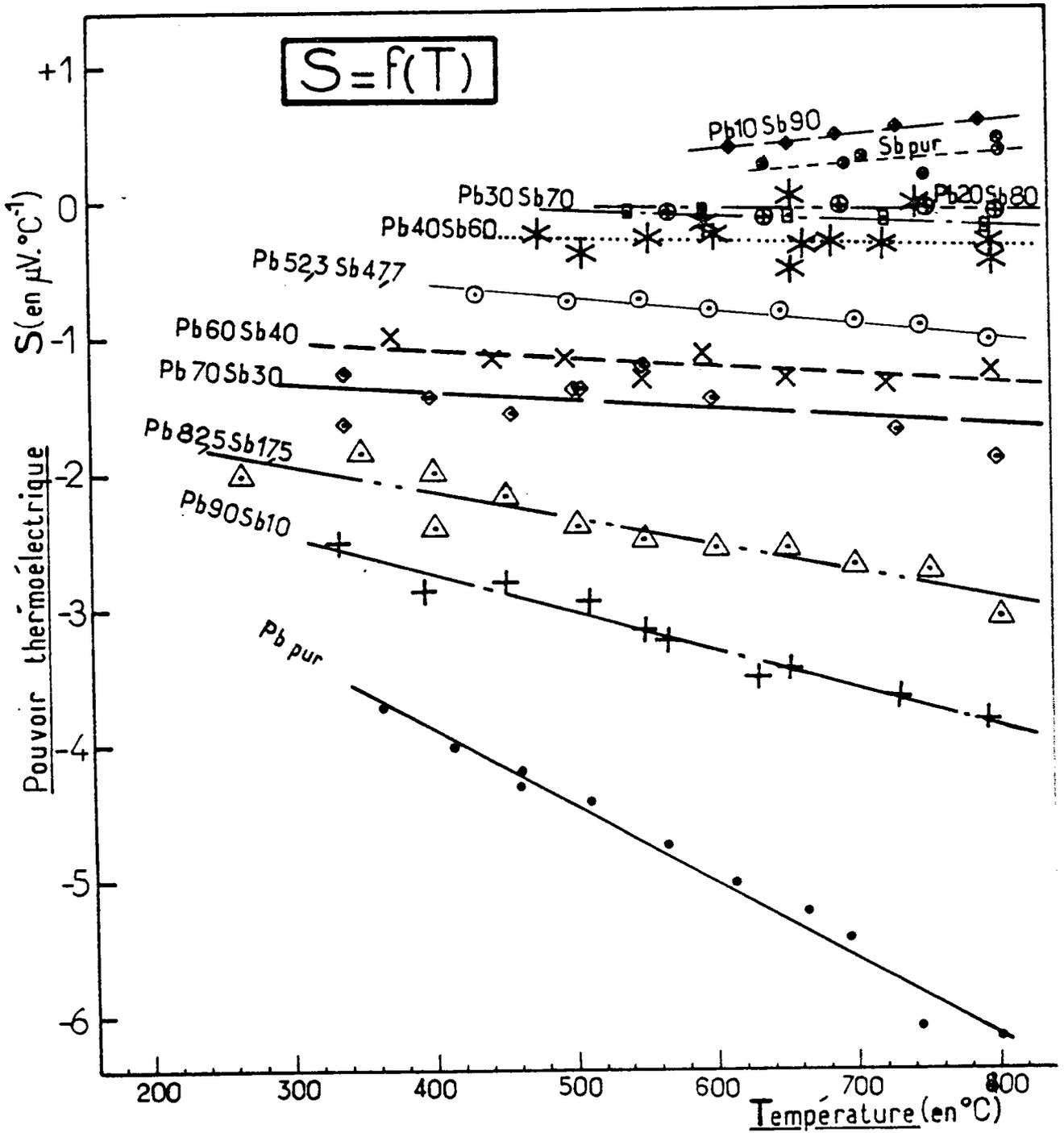


Figure 7.22. : Pouvoir thermoélectrique absolu d'alliages Pb-Sb.

En ce qui concerne le germanium pur, on constate comme précédemment des P.T.A. positifs avec les déphasages et négatifs avec les modèles de potentiels, la valeur expérimentale étant légèrement négative. La fonction d'interférence expérimentale est ici très éloignée de celle de sphères dures en  $2k_F$  et peut conduire pour les déphasages à des différences de l'ordre de  $3 \mu V.K.^{-1}$  et de  $0,6 \mu V.K.^{-1}$  pour les modèles de potentiel. Le fait d'utiliser la valeur expérimentale de la résistivité dans le dénominateur modifie également le résultat de manière sensible. Dans les deux cas, utiliser la valeur calculée dans le dénominateur, conduit au résultat le plus proche du P.T.A. expérimental pour les déphasages. Avec le modèle de potentiel S.M.P. le meilleur résultat est obtenu avec la fonction d'interférence expérimentale, et le dénominateur du terme  $2q$  calculé. Avec le potentiel de HALLERS on obtient  $- 1,71 \mu V.K.^{-1}$  avec la fonction d'interférence expérimentale. Si l'on admet que la correction  $-\frac{E_F}{2}$  est la même pour la fonction d'interférence expérimentale et de sphères dures on obtient  $- 2,64$  et  $- 0,89 \mu V.K.^{-1}$  avec respectivement les sphères dures ou la fonction d'interférence mesurée.

Le dernier résultat est en excellent accord avec le P.T.A. expérimental ( $- 0,35 \mu V.K.^{-1}$ ).

On constate en conclusion, que l'on arrive à une valeur calculée très proche de la mesure pour le germanium, mais pour l'antimoine aucun résultat théorique ne permet d'obtenir une valeur raisonnable. On a constaté par ailleurs que dans le cas de l'alliage tous les calculs ont mis en évidence une dépendance quasi linéaire de la concentration, il est donc indispensable, pour interpréter le P.T.A. de l'alliage Ge - Sb de disposer d'abord d'un modèle réaliste permettant d'obtenir un P.T.A. précis pour l'antimoine pur.

Il reste également à vérifier que la prise en compte de l'énergie de FERMI calculée dans le cadre de la procédure d'ANIMALU n'améliore pas sensiblement le résultat.

### 7.3.2. Le pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Pb - Sb

#### 7.3.2.1. Résultats expérimentaux

Le pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage  $Pb_{(1-x)} - Sb_x$  a été mesuré tous les 10 % jusqu'à  $800^\circ C$ . Le plomb pur a un pouvoir thermoélectrique absolu négatif relativement élevé en valeur absolue. Au point de fusion il est de  $- 3,48 \mu V.K.^{-1}$  et à  $800^\circ$  de  $- 6,13 \mu V.K.^{-1}$ , il présente donc une assez grande

Pb	T (°C)	363	414	462	463	512	566	615	665	696	746	802		
	S (μV/°C)	- 3,74	- 4,02	- 4,31	- 4,20	- 4,42	- 4,74	- 5,01	- 5,23	- 5,44	- 6,10	- 6,16		
Pb <sub>90</sub> Sb <sub>10</sub>	T (°C)	335	397	452	506	552	567	629	655	730	793			
	S (μV/°C)	- 2,52	- 2,87	- 2,82	- 2,96	- 3,15	- 3,25	- 3,51	- 3,46	- 3,66	3,84			
Pb <sub>82,5</sub> Sb <sub>17,5</sub>	T (°C)	267	352	403	403	454	504	551	602	653	701	754		
	S (μV/°C)	- 2,00	- 1,85	- 2,41	- 1,99	- 2,17	- 2,39	- 2,50	- 2,56	- 2,55	- 2,68	- 2,73		
Pb <sub>70</sub> Sb <sub>30</sub>	T (°C)	340	340	400	458	503	506	552	600	653	731	801		
	S (μV/°C)	- 1,27	- 1,65	- 1,44	- 1,57	- 1,39	- 1,38	- 1,23	- 1,45	- 1,29	- 1,70	- 1,9		
Pb <sub>60</sub> Sb <sub>40</sub>	T (°C)	373	446	498	552	596	652	723	800					
	S (μV/°C)	- 0,99	- 1,17	- 1,16	- 1,31	- 1,12	- 1,32	- 1,35	- 1,25					
Pb <sub>52,3</sub> Sb <sub>47,7</sub>	T (°C)	436	500	550	600	649	703	751	799					
	S (μV/°C)	- 0,67	- 0,74	- 0,73	- 0,81	- 0,81	- 0,90	- 0,93	- 1,06					
Pb <sub>40</sub> Sb <sub>60</sub>	T (°C)	478	508	551	597	604	655	659	666	707	724	747	799	800
	S (μV/°C)	- 0,27	- 0,39	- 0,30	- 0,15	- 0,26	- 0,16	- 0,50	- 0,35	- 0,32	- 0,32	- 0,24	- 0,34	- 0,4
Pb <sub>30</sub> Sb <sub>70</sub>	T (°C)	543	597	654	725	794								
	S (μV/°C)	- 0,09	- 0,10	- 0,15	- 0,19	- 0,25								
Pb <sub>20</sub> Sb <sub>80</sub>	T (°C)	572	639	694	754	803								
	S (μV/°C)	- 0,08	- 0,09	- 0,06	- 0,07	- 0,10								
Pb <sub>10</sub> Pb <sub>90</sub>	T (°C)	614	655	691	737	792								
	S (μV/°C)	+ 0,39	+ 0,41	+ 0,49	+ 0,53	+ 0,56								

Table 7.5 : Pouvoir thermoélectrique mesuré :  
Alliage Pb - Sb

variation en fonction de la température. De ce fait le P.T.A. varie avec la composition de manière sensiblement plus importante que dans le cas de l'alliage Ge - Sb. Les valeurs expérimentales sont représentées sur la figure 7.22 et reportées sur la table 7.5.

Les coefficients des droites des moindres carrés de l'équation 7.3.1 sont reportés sur la table 7.6.

Il n'existe pas à notre connaissance d'autres mesures du P.T.A. de l'alliage Pb - Sb. En ce qui concerne le plomb, son P.T.A. est en bon accord avec celui de MARWAHA et CUSACK (1966) et YATSENKO et GOLOVIN (1972) ; pour l'antimoine nous nous situons  $0,25 \mu V.K^{-1}$  au dessus de précédentes mesures (BATH et KLEIM 1979) et environ  $0,2 \mu V.K^{-1}$  en dessous de NEWPORT et al (1980) qui indiquent une barre d'incertitude de  $0,6 \mu V.K^{-1}$ .

### 3.2.2.2. Interprétation

Nous avons comme pour l'alliage Ge - Sb calculé le P.T.A. à partir du potentiel d'ASHCROFT dépendant de l'énergie. Les paramètres utilisés sont reportés sur la table 7.3 et ont été choisis de manière à obtenir la résistivité et le P.T.A. des métaux purs. Une légère différence apparaît selon le choix de la fonction diélectrique (de l'ordre de  $0,1 \mu V.K^{-1}$  au milieu du diagramme de phase.

A  $660^{\circ}C$  nous avons représenté sur la figure 7.23 le P.T.A. en fonction de la concentration. Un écart maximum de l'ordre de  $1,5 \mu V.K^{-1}$  est observé pour 30 % d'antimoine. Comme on peut le constater sur la table 7.3, le paramètre  $\Gamma$  du plomb est important ce qui indique une forte contribution du terme  $r/2$  pour les alliages riches en plomb. Nous avons également tracé la courbe correspondant aux  $\Gamma_i = 0$ . Un écart de l'ordre de  $5 \mu V.K^{-1}$  est observé pour le plomb pur.

Nous avons reporté sur la figure 7.23 les P.T.A. calculés à partir du S.M.P. d'ANIMALU, de la matrice  $t$  en utilisant les déphasages de WASEDA et BALLENTINE pour l'antimoine et le plomb. Pour ces différentes courbes nous avons calculé uniquement la partie locale du pouvoir thermoélectrique. Avec le modèle de potentiel de HALLERS nous avons représenté à la fois la contribution locale et le calcul total.

Comme nous l'avons déjà fait observer pour Ge - Sb, avec les déphasages on obtient des P.T.A. positifs compris entre  $+ 2$  et  $+ 4,7 \mu V.K^{-1}$ . Avec le modèle S.M.P. on obtient une courbe inférieure à la valeur expérimentale de  $1 \mu V.K^{-1}$  environ pour le plomb à  $4 \mu V.K^{-1}$  pour l'antimoine pur. Le P.T.A. calculé avec le potentiel de HALLERS est très inférieur à la valeur expérimentale (de  $7 \mu V.K^{-1}$ )

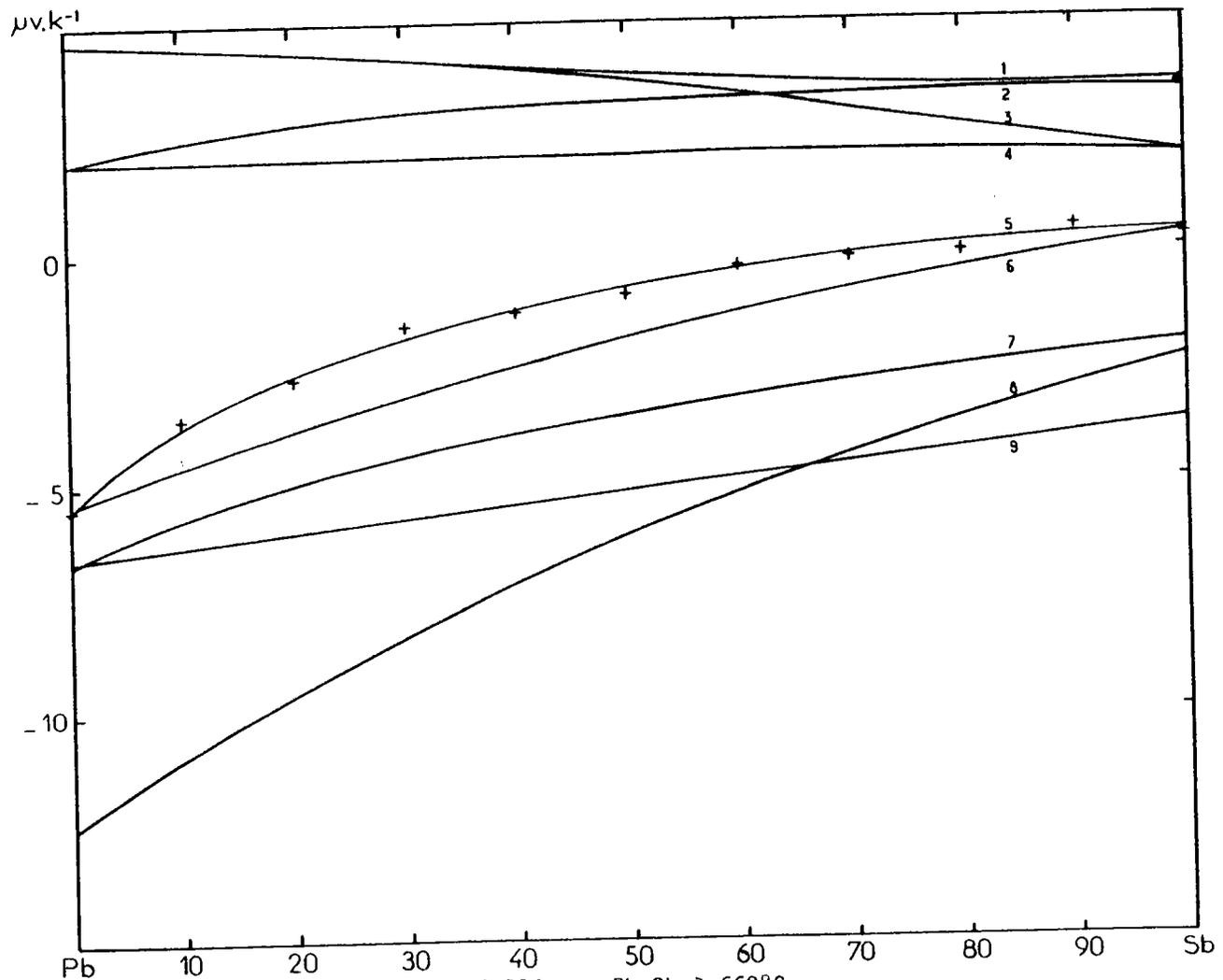


Figure 7.23. : Pouvoir thermoélectrique absolu d'alliages Pb-Sb à 660°C  
-----  
- courbe expérimentale (5)  
- courbes calculées à partir des déphasages de Waseda pour Pb et Ballentine pour Sb (1), de Ballentine pour Pb et Sb (2), de Waseda pour Pb et Sb (3), de Ballentine pour Pb et de Waseda pour Sb (4); à partir des modèles de potentiel E.C.P. dépendant en énergie (6), S.M.P. (9), Shaw-Hallers (8) Shaw-Hallers sans le terme  $r/2$  (7).

pour le plomb. On constate comme FEITSMA et al (1978) que le P.T.A. calculé avec le terme local uniquement du potentiel de HALLERS est sensiblement plus proche de la valeur expérimentale, en particulier du côté riche en plomb.

Reportons nous à la table 7.4 où nous avons noté les P.T.A. du plomb pur à différentes températures et calculés dans différentes conditions (y compris avec des fonctions d'interférence expérimentales).

Alors que le P.T.A. mesuré du plomb est négatif et possède une pente négative, on constate que les P.T.A. calculés à partir des déphasages sont positifs et ont une pente positive, tandis que ceux déduits des modèles de potentiels sont négatifs et ont une pente négative.

A 350°C par exemple on obtient un bon accord avec le S.M.P. d'ANIMALU et ceci quelque soit le mode de calcul (résistivité expérimentale dans le dénominateur de  $2q$  ou utilisation de la fonction d'interférence de RUPPERSBERG) ; avec les déphasages de BALLENTINE on obtient un P.T.A. faiblement positif tandis qu'avec ceux de WASEDA le P.T.A. est sensiblement plus élevé.

Dans ce dernier cas, l'injection de la résistivité expérimentale dans le dénominateur de  $2q$  modifie sensiblement le P.T.A. car elle est relativement différente de celle qui a été calculée. Cependant le déplacement s'effectue dans le mauvais sens. L'utilisation de la fonction d'interférence expérimentale au lieu de celle de sphères dures ne modifie pratiquement pas le résultat.

A 890°C avec le modèle de potentiel S.M.P., l'écart entre valeurs expérimentales et théoriques s'est accru. Le choix de la fonction d'interférence ou de la résistivité expérimentale est pratiquement indifférent car la contribution du terme  $2q$  est faible devant 3 dans l'expression du paramètre thermoélectrique ( $2q$  est compris entre 0,3 et 0,48) suivant le cas.

En ce qui concerne les déphasages, avec ceux de BALLENTINE le terme  $2q$  est sensiblement plus élevé puisque sa valeur est comprise entre 3,24 et 4,03. Par rapport à la valeur entièrement calculée on observe une différence de  $1,56 \mu V.K^{-1}$  (si l'on choisit la fonction d'interférence expérimentale), et de  $2,62 \mu V.K^{-1}$  si l'on utilise simultanément la fonction d'interférence et la résistivité expérimentale. Dans ce cas, on est plus proche du P.T.A. mesuré, bien que l'écart soit encore important.

Avec les déphasages de WASEDA l'utilisation de la fonction d'interférence expérimentale améliore les résultats tandis que l'inverse se produit si l'on introduit la résistivité expérimentale dans le dénominateur de  $2q$ . (Rappelons que pour une résistivité expérimentale de  $121,80 \mu\Omega.cm$  on obtenait  $110,8 \mu\Omega.cm$  avec les déphasages de BALLENTINE et  $146,95 \mu\Omega.cm$  avec ceux de WASEDA).

x	a.10 <sup>6</sup>	b	S à 660°C
1	321,6	0,0195	0,32
0,9	1009	- 0,5037	0,44
0,8	14,4	- 0,0732	- 0,06
0,7	- 377,7	+ 0,2319	- 0,12
0,6	- 234,0	- 0,0933	- 0,31
0,52	- 960	- 0,0273	- 0,92
0,4	- 618	- 6825	- 1,26
0,3	- 628	- 9732	- 1,56
0,2	- 1938	- 8406	- 2,65
0,1	- 2835	- 8383	- 3,48
0	- 5632	- 0820	- 5,34

Table 7.6 : Coefficients des droites des moindres carrés  
des P.T.A. des alliages  $Pb_{(1-x)}Sb_x : s + a T_R + b$

A 660°C nous avons calculé le P.T.A. avec le modèle de potentiel non local de SHAW. La contribution non locale l'amène à  $- 12,45 \mu \text{V.K.}^{-1}$  tandis que si l'on ne conserve que le terme  $3 - 2q$  on obtient  $- 5,6 \mu \text{V.K.}^{-1}$  à comparer la valeur expérimentale  $- 5,34 \mu \text{V.K.}^{-1}$ . La prise en compte de la structure expérimentale ne modifie que peu les résultats et n'est pas susceptible d'expliquer l'écart important observé.

BALLENTINE et HUBERMAN (1977) ont calculé le paramètre thermoélectrique en incluant la dépendance en énergie des paramètres  $\eta q$ . Le pouvoir thermoélectrique du plomb à 350°C, déduit de leur valeur du paramètre thermoélectrique est de  $- 3,2 \mu \text{V.K.}^{-1}$  à comparer à la valeur expérimentale de  $- 3,6 \mu \text{V.K.}^{-1}$ . L'accord est excellent.

Avec le paramètre thermoélectrique calculé par WASEDA (0,71) on obtient un P.T.A. de  $- 1,20 \mu \text{V.K.}^{-1}$  à 340°C. Ce résultat est moins satisfaisant que celui de BALLENTINE.

Par ailleurs EVANS (1971) a calculé le paramètre thermoélectrique du plomb par un calcul complet à partir du modèle de potentiel de SHAW. Il obtient à 660°C  $X \approx 2,6$  ce qui nous donne un pouvoir thermoélectrique de l'ordre de  $- 5,95 \mu \text{V.K.}^{-1}$  à comparer à la valeur expérimentale de  $- 5,35 \mu \text{V.K.}^{-1}$ . L'accord est donc également très satisfaisant.

Il n'est pas exclu que comme pour la résistivité, le P.T.A. obtenu à partir du potentiel de HALLERS puisse être amélioré s'il était possible de calculer le facteur de forme avec une valeur de l'énergie plus proche de celle obtenue par la méthode d'ANIMALU comme le résultat d'EVANS peut nous le laisser penser. Un calcul plus complet avec la méthode de TAUT et PAASCH nécessiterait cependant la détermination de l'énergie en incluant des termes d'ordre supérieur à 1 et compliquerait sensiblement le problème.

Pour l'antimoine pur, aucun modèle de potentiel ou ensemble de déphasages ne permet d'obtenir une valeur proche de l'expérience.

En ce qui concerne le plomb, la prise en compte de la dépendance en énergie éloigne le résultat de la mesure avec le potentiel de HALLERS. Avec les déphasages de BALLENTINE par contre on obtient une valeur très proche de l'expérience.

La dépendance en concentration du P.T.A. étant linéaire, on peut espérer qu'un facteur de forme adapté à l'antimoine permettrait de reproduire de façon satisfaisante le P.T.A. des alliages Pb - Sb et Ge - Sb.

CHAPITRE VII

- ADAMS P. D. et LEACH J. S. Ll. ; Phys. Rev. 156 (1967) 178.
- ASHCROFT N. W. et LANGRETH D. C. ; Phys. Rev. 156 (1967) 685.
- BATH A. et KLEIM R. ; Rev. Phys. App. 14 (1979) 595.
- BATH A., GASSER J. G., BRETONNET J. L., BIANCHIN R. et KLEIM R. ; J. Phys. Collo-  
que 41 (1980) 519.
- BALLENTINE L. E. et HUBERMAN M. ; J. Phys. C 10 (1977) 4991.
- CRAWLEY A. F. ; Int. Met. Rev. 19 (1974) 32.
- DAVIES H. A., LEACH J. S. Ll. ; Phil. Mag. (1969) 1271.
- DEVLIN J. F. et VAN DER LUGT W. ; Phys. Rev. B 6 (1972) 4462.
- EVANS R. ; Phys. and Chem. of liquids 2 (1971) 249.
- FABER T. E. ; Theory of liquid metals (1972) Cambridge, University Press.
- FEITSMA P. D., HALLERS J. J., VAN DER LUGT W. et LEE T. ; Physica 93B (1978) 47.
- GASSER J. G. et MULLER J. D. ; Ecole d'été de l'OTAN. Zwiesel, (1979) édité par  
LÜSCHER et COUFAL, Sijthoff § Noordhoff (1980) 631.
- HAISTY R. W. et KREBS H. ; J. Non-Cryst. Solids 1 (1969) 399.
- HANSEN M. ; Constitution of binary alloys. Mc Graw Hill book company New-York  
(1958).
- MATUYAMA Y. ; Sci. Rep. Tohoku Univ. 16 (1927) 447.
- MERA Y., KITA Y. et ADACHI A. ; Tech. Rep. Osaka Univ. 22 (1972) 445.
- MARWAHA A. S. et CUSACK N. E. ; Phys. Lett. 22 (1966) 556.
- NEWPORT R. J., GURMAN S. J. et HOWE R. A. ; Phil. Mag. B42 (1980) 587.
- ROLL A. et UHL E. ; Z. Metallk 50 (1959) 159.
- ROLL A. et FEE\$ G. ; Z. Metallk 51 (1960) 540.
- ROLL A. et BASU P. ; Z. Metallk 54 (1963) 511.
- ROLL A. et BISWAS T. K. ; Z. Metallk 55 (1964) 794.
- TAUT M. et PAASCH G. ; Phys. Stat. Sol. b51 (1972) 295.

TSCHIRNER H. U. et WOBST M. ; Z. Metallk. 62 (1971) 552.

VERHOEVEN J. D. et LIEU F. Y. ; Acta Metallurgica 13 (1965) 927.

WASEDA Y. ; 3ème conf. int. sur les métaux liquides Bristol (1976) édité par  
EVANS R. et GREENWOOD D. A. Conf. série 30 The Institute of Physics,  
Bristol and London (1977) 230.

WASEDA Y. ; The structure of non crystalline materials (1980) Editeur Mc GRAW-HILL  
int. book company.

YATSENKO S. P. et GOLOVIN O. P. ; High. Temp. 10 (1972) 268.

ZIMMERMAN A. ; J. Physique Colloque 35 (1974) C4-343.

- C H A P I T R E   V I I I -

---

RESISTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE  
D'ALLIAGES MANGANESE-POLYVALENTS

8.1. Résistivité électrique.

8.1.1. Introduction.

Les alliages entre métaux de transition et métaux polyvalents ont été relativement peu étudiés. La quasi totalité des travaux existant dans ce domaine ont été réalisés dans le laboratoire du Professeur Busch et du Professeur Güntherodt : alliages Ge - MT (MT = Fe ; Mn ; Co ; Ni) Sn - MT (MT = Co ; Ni) et In - MT (MT = Mn)

Par ailleurs, le laboratoire du Professeur Tamaki s'est intéressé aux métaux polyvalents additionnés de quelques pour cents de métaux de transition tels Sn - MT (MT = Fe ; Ni ; Mn) et Sb - MT (MT = Ni ; Cr ; Mn ;  $\sigma$ ) Les difficultés expérimentales liées essentiellement aux températures élevées sont probablement la cause de cette absence de résultats expérimentaux. En ce qui nous concerne, nous avons déterminé la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique absolu d'alliages à base de manganèse et de métaux polyvalents de valence 2 ; 3 ; 4 et 5 afin d'examiner de manière continue la variation des propriétés électroniques et de leur dépendance en température en fonction de la valeur de  $kF$ , en particulier par rapport aux positions des pics des fonctions d'interférences partielles. Nous avons également voulu étudier plus précisément l'alliage Mn - Sb de manière à voir si, comme pour Cd - Sb (thèse de 3ème cycle) on pouvait mettre en évidence un comportement de "composé" défini avec une variation

en température négative sensiblement plus importante que celle qui peut être prédite dans le cadre de la théorie de Faber-Ziman.

#### 8.1.2. Alliages Mn-In ; Mn-Sn et Mn-Sb.

Nos mesures de la résistivité de Mn-Sb, Mn-Sn et Mn-In ont été présentées à la 3ème conférence internationale sur les métaux liquides à Bristol (1976). Nous incluons cette publication dans les pages suivantes. Les diagrammes de phase de ces 4 alliages sont représentés sur la figure 8.1.

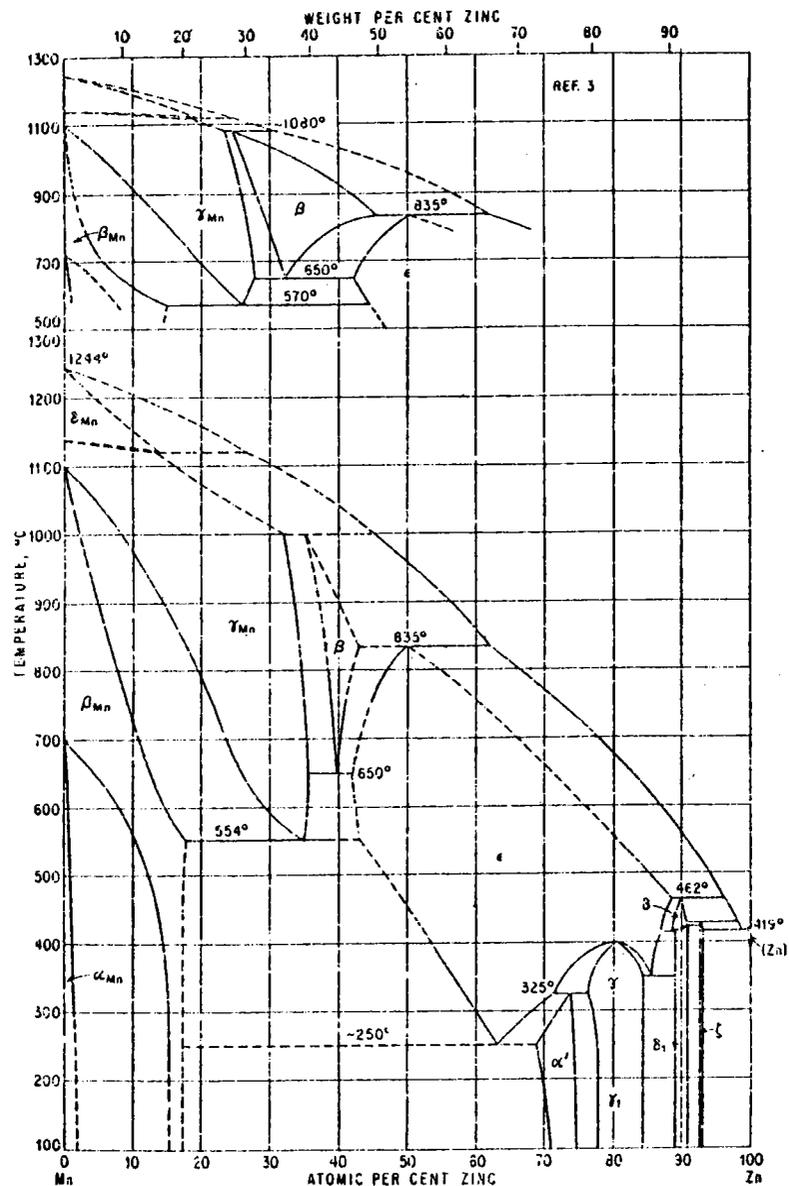


Fig. 533. Mn-Zn. (See also Fig. 534.)

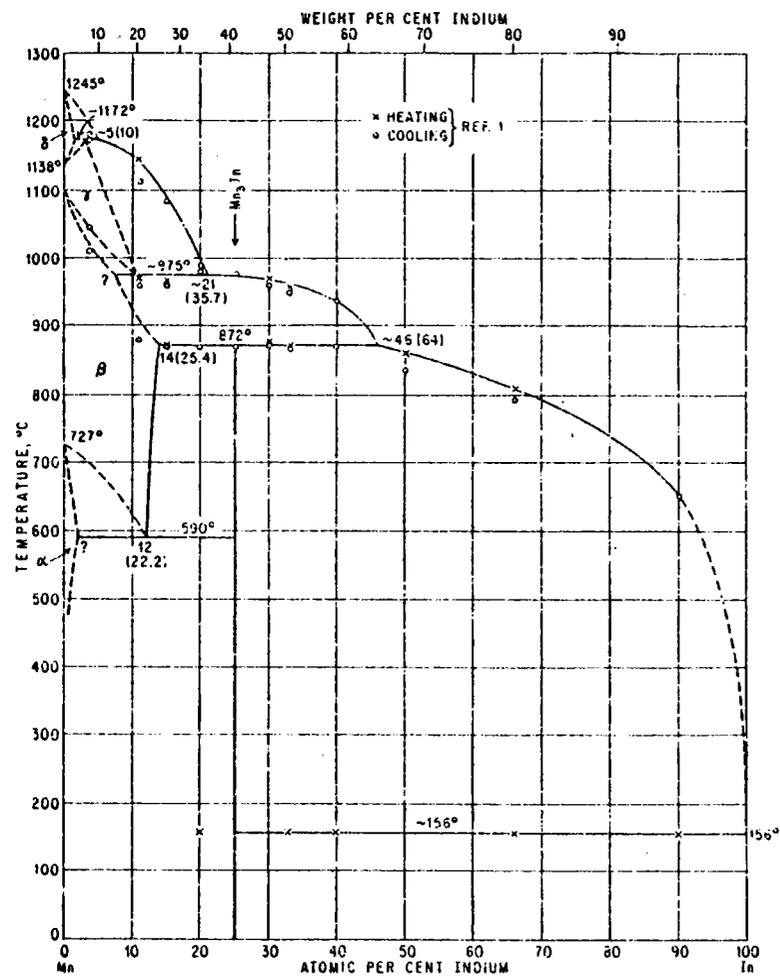


Fig. 466. In-Mn

Figure 8.1. : a) Diagramme de phase de Mn-Zn et Mn-In d'après Hansen.

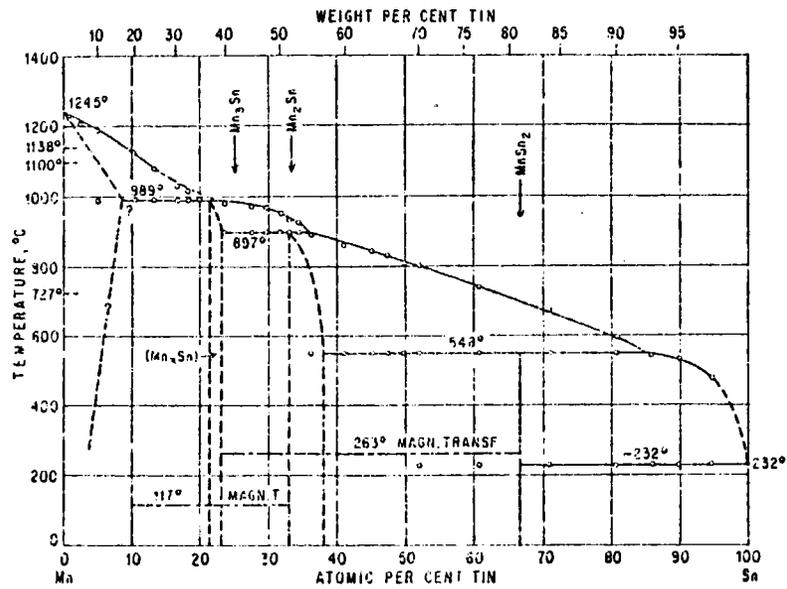


Fig. 520. Mn-Sn

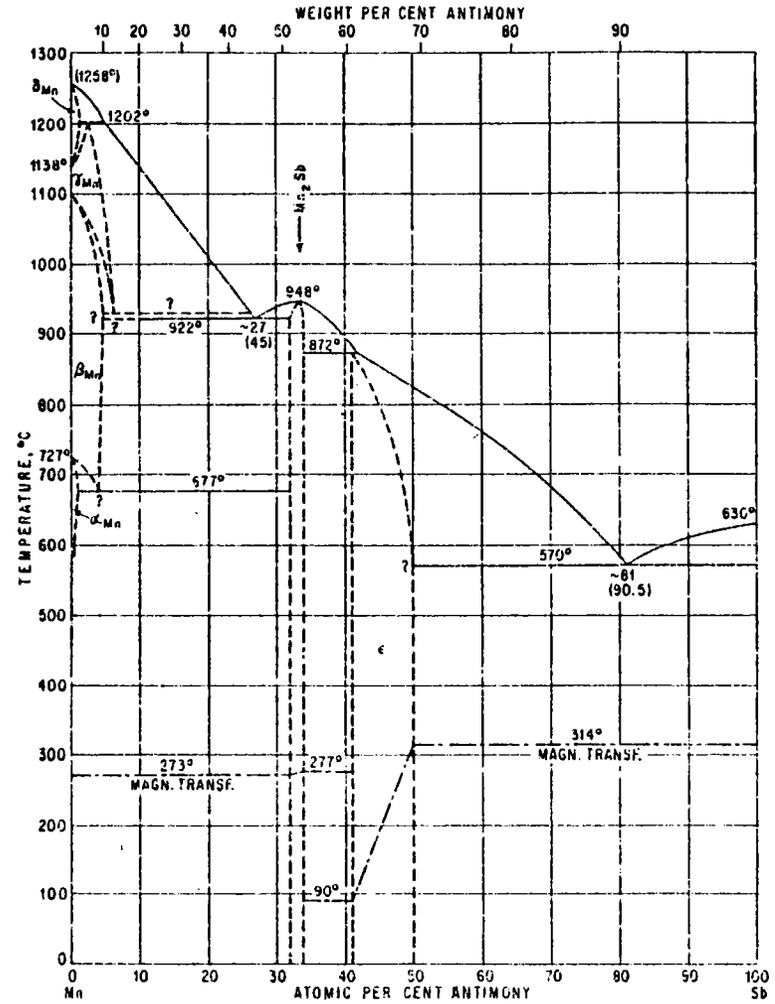


Fig. 527. Mn-Sb

Figure 8.1. : b) Diagramme de phase de Mn-Sn et Mn-Sb d'après Hansen.

## Electrical resistivity of liquid alloys of manganese with antimony, tin and indium as a function of temperature and composition

J G Gasser and R Kleim

Laboratoire de Physique des Milieux Condensés, Faculté des Sciences, Ile du Saulcy, 57000 Metz, France

**Abstract.** The electrical resistivity of liquid binary alloys of manganese with antimony, tin and indium has been measured as a function of temperature and composition between the liquidus temperature and 1200 °C. Measurements were performed by a four-probe direct current method, using a quartz cell fitted with tungsten electrodes. We observed a negative temperature coefficient for atomic compositions greater than 55 at.% Mn for Mn-Sb, 45 at.% Mn for Mn-Sn and 36 at.% Mn for Mn-In and positive values elsewhere in the studied concentration range. For Mn-Sb no particular behaviour is observed near the eutectic composition. The resistivity as a function of temperature and composition is discussed in terms of the Faber-Ziman theory.

### 1. Introduction

The theory of Evans *et al* (1971, 1972) based on a *t*-matrix formulation of Ziman's nearly-free-electron model (Ziman 1961, Bradley *et al* 1962, Faber and Ziman 1965) has stimulated much experimental and theoretical work (for a review see Busch and Güntherodt 1974). Nevertheless, very little is known about the transport properties and more specifically the resistivity, for manganese with other normal or noble metals, except for Mn-Ge, Mn-In, Mn-Cu (Güntherodt and Künzi 1973) and Mn-Sb (Ohno *et al* 1973), the latter only for small Mn concentrations. We have measured the electrical resistivity of binary alloys of Mn with three polyvalent metals with increasing valency (In, Sn and Sb), as a function of temperature and concentration for Mn concentrations up to about 80 at.%. Some experimental details are given in §2, and in §3 and §4 we present and discuss our results over the full studied concentration range, with special attention for small Mn concentrations.

### 2. Experimental

The alloys were prepared using Sb and Mn with 99.99% purity supplied by Roc Ric and Johnson Matthey respectively. For Sn and In the purity, from the latter manufacturer, is 99.999%.

Resistivity measurements were performed by the four-probe method, using a quartz cell fitted with tungsten electrodes. A pressure of argon up to 7 bar could be applied over the liquid. The precision of the electrical measurements was better than 0.3% and the uncertainty in composition estimated to be less than 1%. Temperatures were measured by four chromel-alumel thermocouples giving an overall precision of 0.7%. Full experimental details will be given in a later paper.

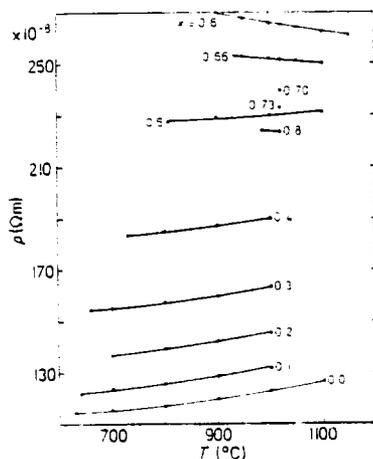


Figure 1. Temperature dependence of the electrical resistivity of liquid  $Mn_xSb_{1-x}$  alloys.

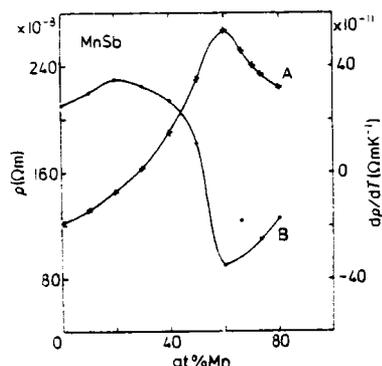


Figure 2. Electrical resistivity of liquid Mn-Sb alloys (A) and their temperature coefficient (B), as a function of concentration at 1000 °C.

### 3. Results

#### 3.1. Mn-Sb alloys

The resistivity as a function of temperature is shown in figure 1, and as a function of concentration at 1000 °C in figure 2. The temperature coefficient at 1000 °C is also shown in figure 2. The resistivity of liquid Sb increases on alloying with Mn, and shows a maximum near 60 at.% Mn. No reliable measurements could be made after 80 at.% Mn, but the curve may be extrapolated to pure Mn giving a value of about 200  $\mu\Omega$  cm, consistent with the values extrapolated for Mn-In and Mn-Sn systems and with the value of 175  $\mu\Omega$  cm obtained in the same manner by Güntherodt and Künzi (1973). However, this extrapolation is not very significant because the temperature is below the melting point of pure Mn (1243 °C), but it may give a useful approximation for the resistivity of liquid Mn, for which large discrepancies exist (Grube and Speidel 1940, Mokrovsky and Regel 1953, Vostryakov *et al* 1964, Baym *et al* 1969). The temperature coefficient, after passing through a maximum at about 20 at.% Mn, becomes negative for Mn concentrations greater than 54 at.%. The minimum, located at 60 at.% Mn, is low ( $-35 \text{ n}\Omega \text{ cm K}^{-1}$ ) and comparable to that of Mn-Ge. The maximum of  $\rho$  and the minimum of  $d\rho/dT$  lie at approximately the same concentration. This behaviour of the Mn-Sb system shows a great similarity with that of Ni-Ge, Co-Ge, Fe-Ge and Mn-Ge alloys studied by Güntherodt and Künzi (1973). The maximum in  $d\rho/dT$  seems to be a peculiarity of this system that has not been observed elsewhere.

#### 3.2. Mn-Sn alloys

For these alloys, the resistivity versus temperature and concentration are plotted in figures 3 and 4 respectively. There is no evidence of a resistivity maximum in the 0-80 at.% Mn concentration range, although it may be possible that a small hump exists

354 J G Gasser and R Kleim

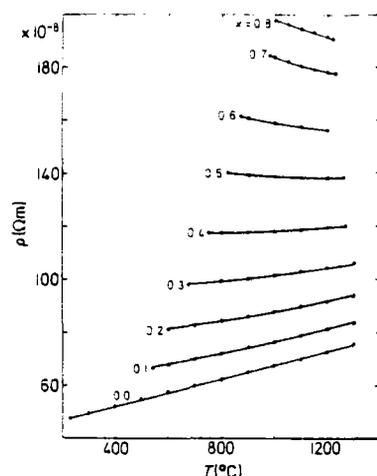


Figure 3. Temperature dependence of the electrical resistivity of liquid  $Mn_x Sn_{1-x}$  alloys.

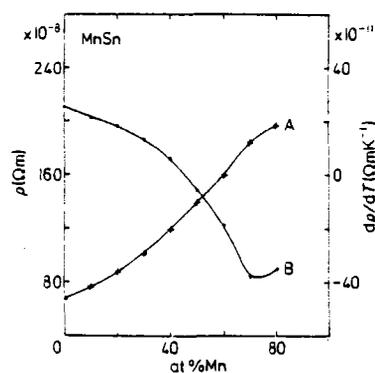


Figure 4. Electrical resistivity of liquid Mn-Sn alloys (A) and their temperature coefficient (B), as a function of concentration at 1000 °C.

for high Mn concentrations. To confirm this, it would be necessary to determine a resistivity isotherm at a higher temperature or, at least, to have a reliable measurement for pure Mn in the liquid state. In this respect, the Mn-Sn system differs from Mn-Sb and from the systems studied previously (Busch *et al* 1970, Güntherodt and Künzi 1973). Nevertheless, concerning the temperature coefficient, negative values are obtained for Mn concentrations greater than 45 at.%. The minimum value of about  $-38 \text{ n}\Omega \text{ cm K}^{-1}$  at 74 at.% Mn, is comparable to the values for Mn-Sb alloys.

### 3.3. Mn-In alloys

Figures 5 and 6 show the variation of resistivity with temperature and concentration, the latter together with the temperature coefficient. These figures look similar to those of Mn-Sn. No maximum in resistivity is observed over the whole concentration range and our results are in agreement with these of Güntherodt and Künzi (1973). Negative temperature coefficients occur after 36 at.% Mn. This system, as well, probably, as the

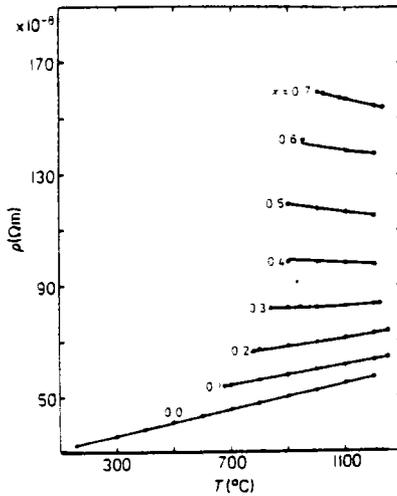


Figure 5. Temperature dependence of the electrical resistivity of  $Mn_x In_{1-x}$  alloys.

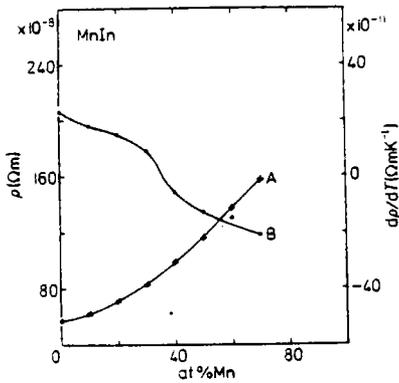


Figure 6. Electrical resistivity of liquid Mn-In alloys (A) and their temperature coefficient (B), as a function of concentration at 1100°C.

Mn-Sn system, does not enter into any previously proposed classification (Busch and Güntherodt 1974).

#### 4. Discussion

The temperature coefficient and the variation of the resistivity with concentration may be understood by an extension of the Faber-Ziman formula to transition alloys, given by Evans *et al* (1972) and Dreirach *et al* (1972). The general lines of a qualitative discussion, in terms of the relative positions of the Fermi diameter  $2k_F$  of the alloy and those of the main peaks  $K_p$  in the partial interference functions, is well known (see, for example, Faber 1972, Busch and Güntherodt 1974). In table 1 we give the position  $K_p$  of the first peak of the interference function for the pure metals taken from experimental data on x-ray or neutron diffraction given by Waseda and Suzuki (1971), by Knoll and Steeb (1973) for Sb, by Waseda and Suzuki (1972) for In and Sn, and by

Table 1.

	Mn	Sb	Sn	In
$K_p(\text{\AA}^{-1})$	2.83	2.15	2.21	2.30
$2k_F(\text{\AA}^{-1})$	2.46	3.18	3.08	2.91

Waseda and Tamaki (1975) for Mn. To calculate  $k_F$  we used the measurements of the densities made by Crawley and Kiff (1972) for Sb, by Crawley (1968) for In, by Lucas (1972) for Sn and by Vatolin and Esin (1963) for Mn. For the latter element we assume an effective number of conduction electrons such that the valency could be taken equal to one (Dreirach *et al* 1972).

The true partial interference functions  $a_{ij}$  are not known for Mn alloys but, to a first approximation,  $a_{11}$  (index 1 for Mn) and  $a_{22}$  (index 2 for Sb, Sn or In) may be assumed to be identical with those of the pure metals, and  $a_{12}$  has its main peak located between those of  $a_{11}$  and  $a_{22}$ . On alloying Mn with a polyvalent metal, the small  $2k_F$  value for pure Mn increases, but not necessarily as in a free electron picture because of the filling up of the 3d states of the transition metal (Dreirach *et al* 1972). The value of  $2k_F$  may then become equal to the value of  $K_p$  for  $a_{11}$  and  $a_{12}$ , the latter obviously satisfying the necessary condition  $2k_F(\text{Mn}) < K_p(a_{12}) < 2k_F(\text{Sb})$ . The integrand in Ziman's formula becomes maximum if  $2k_F(\text{alloy}) \approx K_p(\text{alloy})$ , and a maximum may occur in the resistivity with respect to concentration. For Mn-Sb alloys this maximum is observed for 60 at.% Mn, and a linear interpolation gives the crude value  $2k_F(\text{alloy}) = 3.03 \text{\AA}^{-1}$  for this concentration which, when compared with  $K_p = 2.83 \text{\AA}^{-1}$  of pure Mn, suggests that  $a_{11}$  may play the dominant role. The different terms in Ziman's formula are weighted by the concentrations, but this does not have a great influence near 60 at.% Mn. In other respects, it is by no means obvious that the above conditions, even when they are satisfied, necessarily involve such a maximum, because of the contribution from the other terms in Ziman's formula. The systems Mn-In and Mn-Sn may be representative examples for this latter case.

The occurrence of a relatively large concentration range where the temperature coefficient is negative, seems to be a more general property of transition or noble metals alloyed with polyvalent metals. The mechanism is basically the same as that in pure zinc. As the temperature increases, the main peaks in  $a_{ij}$  flatten, and if  $2k_F$  of the alloy is located near such a peak, then the resistivity decreases. So we may say that a maximum in resistivity, with respect to concentration, involves a negative temperature coefficient in nearly the same concentration range about the maximum, but that the converse is not necessarily true. Negative temperature coefficients have also been observed for Mn-Cu (Güntherodt and Künzi 1973), and this alloy may perhaps be considered as a limiting case.

It may be worthwhile to discuss here the case of dilute alloys. As has been done for other systems (Ohno *et al* 1973) the increment of resistivity  $\Delta\rho$  for dilute solutions of transition metals in polyvalent metals may be calculated by an extension to liquid metals of a formula strictly valid only in the solid state (Freidel 1956):

$$\Delta\rho = \frac{10\pi\hbar c}{ne^2k_F} (\sin^2 \eta_2 \uparrow + \sin^2 \eta^2 \downarrow)$$

Table 2.

	In	Sn	Sb
$\Delta\rho_{\text{cal}}$ ( $\mu\Omega$ cm)	1.03	0.70	0.53
$\Delta\rho_{\text{exp}}$ ( $\mu\Omega$ cm)	0.85	1.03	0.86

where  $c$  is the concentration of Mn,  $n$  the number of conduction electrons per atom in the solvent and  $k_F$  the Fermi radius of the solvent.

For Mn, the effective number of localized electrons with up and down spins are taken to be 5 and 1 respectively; this is consistent with the assumption of one effective valence electron per atom. The formula for  $\Delta\rho$  has also been used by Güntherodt and Zimmermann (1973) for evaluating the number of 5d electrons in liquid rare earth metals, and is related to phase shift by means of Friedel's sum rule.

The calculated results,  $\Delta\rho_{\text{cal}}$ , for a dilute solution of 1 at.% Mn in solvent In, Sn and Sb are shown in table 2, together with the experimental values  $\Delta\rho_{\text{exp}}$  at 700 °C. There is a reasonable agreement between the calculated and experimental values, but we think that this calculation is a relatively crude approximation and the discrepancies may not be meaningful. In particular, the results are very sensitive to the number of electrons with up and down spins, and this is still an open question for Mn. None the less, there is an overall agreement in favour of a nearly-free-electron picture in spite of the small ratio of mean free path to interatomic spacing (1.1 for Sb, 2.2 for Sn and 3.2 for In).

## 5. Conclusion

We have mainly discussed our results in the spirit of Ziman's model, but some alternative hypotheses may be interesting in explaining the behaviour of these systems. Mott (1972) suggests that it is likely that  $\rho$  decreases because the strong scattering by the transition atoms decreases with rising temperature, due to the broadening of the Fermi level. No numerical calculations are available, and, at least for normal metals, Faber (1972) thinks that this is a small effect.

On the other hand, the mean free path is small for pure Sb and, consequently, probably also for Mn-Sb alloys. This material may retain some covalent character: 'bonds' are broken and the resistivity decreases. This may perhaps be related to the subsidiary maximum in the interference function for pure Sb (Orton 1976). In other respects, in alloys of antimony with normal metals such as Sb-Cd, there is a strong evidence for clustering effects (Gasser and Kleim 1975). The band character of the d states which is not incorporated in the single-site model of Evans, has been taken into account by ten Bosch and Bennemann (1975), and their model leads to interesting qualitative conclusions for pure transition metals and alloys. Band structure effects and the role played by the density of states in determining the resistivity is also discussed by Evans *et al* (1973).

Concerning the variation of resistivity with concentration, we see that it is almost linear for Mn-Cu (Güntherodt and Künzi 1973), and has a strong maximum for

358 *J G Gasser and R Kleim*

Mn-Sb; Mn-In and Mn-Sn are intermediate. These facts may be related to the increasing valency of the normal metal, but more experimental work is needed to draw a general inference.

### References

- Baym B A, Akhentsev Y N and Gel'd P V 1969 *Zh. Prikl. Khim* 42 588  
 ten Bosch A and Bennemann K H 1975 *J. Phys. F: Metal Phys.* 5 1333  
 Bradley C C, Faber T E, Wilson E G and Ziman J M 1962 *Phil. Mag.* 7 865  
 Busch G and Güntherodt H-J 1974 *Solid St. Phys.* 29 235 (New York: Academic Press)  
 Busch G, Güntherodt H-J, Künzi H U, Meier H A and Schlapbach L 1970 *Mater. Res. Bull.* 5 567  
 Crawley A F 1968 *Trans. AIME* 242 2237  
 Crawley A F and Kiff M R 1972 *Metall. Trans.* 3 157  
 Dreirach O, Evans R, Güntherodt H-J and Künzi H U 1972 *J. Phys. F: Metal Phys.* 2 709  
 Evans R, Greenwood D A and Lloyd P 1971 *Phys. Lett.* 35A 57  
 Evans R, Güntherodt H-J, Künzi H U and Zimmermann A 1972 *Phys. Lett.* 38A 151  
 Evans R, Gyroffly B L, Szabo N and Ziman J M 1973 *The Properties of Liquid Metals* ed S Takeuchi (London: Taylor and Francis) p319  
 Faber T E 1972 *An Introduction to the Theory of Liquid Metals* (London: Cambridge University Press)  
 Faber T E and Ziman J M 1965 *Phil. Mag.* 11 153  
 Friedel J 1956 *Can. J. Phys.* 34 1190  
 Gasser J G and Kleim R 1975 *J. Physique Lett.* 36 L93  
 Grube G and Speidel H 1940 *Z. Elektrochem.* 46 233  
 Güntherodt H-J and Künzi H U 1973 *Phys. Kondens. Mater.* 16 117  
 Güntherodt H-J and Zimmermann A 1973 *Phys. Kondens. Mater.* 16 327  
 Knoll W and Steeb S 1973 *Phys. Chem. Liquids* 4 39  
 Lucas L D 1972 *Mém. Sci. Rev. Metall.* 129 395  
 Mokrovsky H P and Regel A R 1953 *Zh. Tekh. Fiz.* 23 2121  
 Mott N F 1972 *Phil. Mag.* 26 1249  
 Ohno S, Okazaki H and Tamaki S 1973 *J. Phys. Soc. Japan* 35 1060  
 Orton B R 1976 *Z. Naturf.* 31A 397  
 Vatolin N A and Esin D A 1963 *Fiz. Met. Metall.* 16 936  
 Vostryakov A A, Vatolin N A and Esin O A 1964 *Russ. J. Inorg. Chem.* 9 1034  
 Waseda Y and Suzuki K 1971 *Phys. Stat. Solidi* B47 581  
 — 1972 *Phys. Stat. Solidi* B49 339  
 Waseda Y and Tamaki S 1975 *Phil. Mag.* 32 273  
 Ziman J M 1961 *Phil. Mag.* 6 1013

### 8.1.3. Calcul de la résistivité des alliages Mn-In ; Mn-Sn et Mn-Sb.

Nous avons déterminé pour ces trois alliages, les résistivités obtenues grâce à la "formule de Ziman étendue" en utilisant les déphasages disponibles à l'état liquide (table 6.1.) Les résultats sont reportés sur les figures 8.2 ; 8.3. et 8.4. Si l'accord est relativement satisfaisant dans la région des concentrations riches en polyvalent ainsi que pour le manganèse pur (nos courbes expérimentales extrapolées donnent une valeur de l'ordre de  $205 \mu \Omega \text{ cm}$ , celle de Güntherodt (1973) de  $175 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ ) la valeur calculée présente un maximum très important à une concentration de l'ordre de 20 % In, 16 % Sn et 12 % Sb qui se déplace vers le manganèse pur lorsque la valence du métal polyvalent augmente. Cet effet non observé expérimentalement pourrait être interprété par analogie avec les résistivités d'alliage de type Ag-Sn (voir Faber p. 459). Lorsque l'on rajoute un métal polyvalent à un métal de valence 1, la limite  $2 k_F$  passe de la gauche à la droite du premier pic de la fonction d'interférence au fur et à mesure que l'on rajoute le métal polyvalent. Dreirach (1972) pour Fe-Ge note un phénomène analogue. Celui-ci n'étant pas observé expérimentalement, il est probable qu'un effet inverse le compense. Il convient d'abord de tenir compte de la dépendance en énergie des paramètres  $\eta_1 (E_F)$  lorsqu'on effectue l'alliage. En effet, comme on peut l'observer sur la figure 8.5. de Waseda (1980 p. 205), le paramètre  $\eta_2$  du manganèse varie très fortement dans la région où se situe  $E_F$ . Or l'énergie de Fermi augmente lorsque l'on rajoute des électrons ( $k_F$  augmente) et les déphasages sont de ce fait sensiblement modifiés.

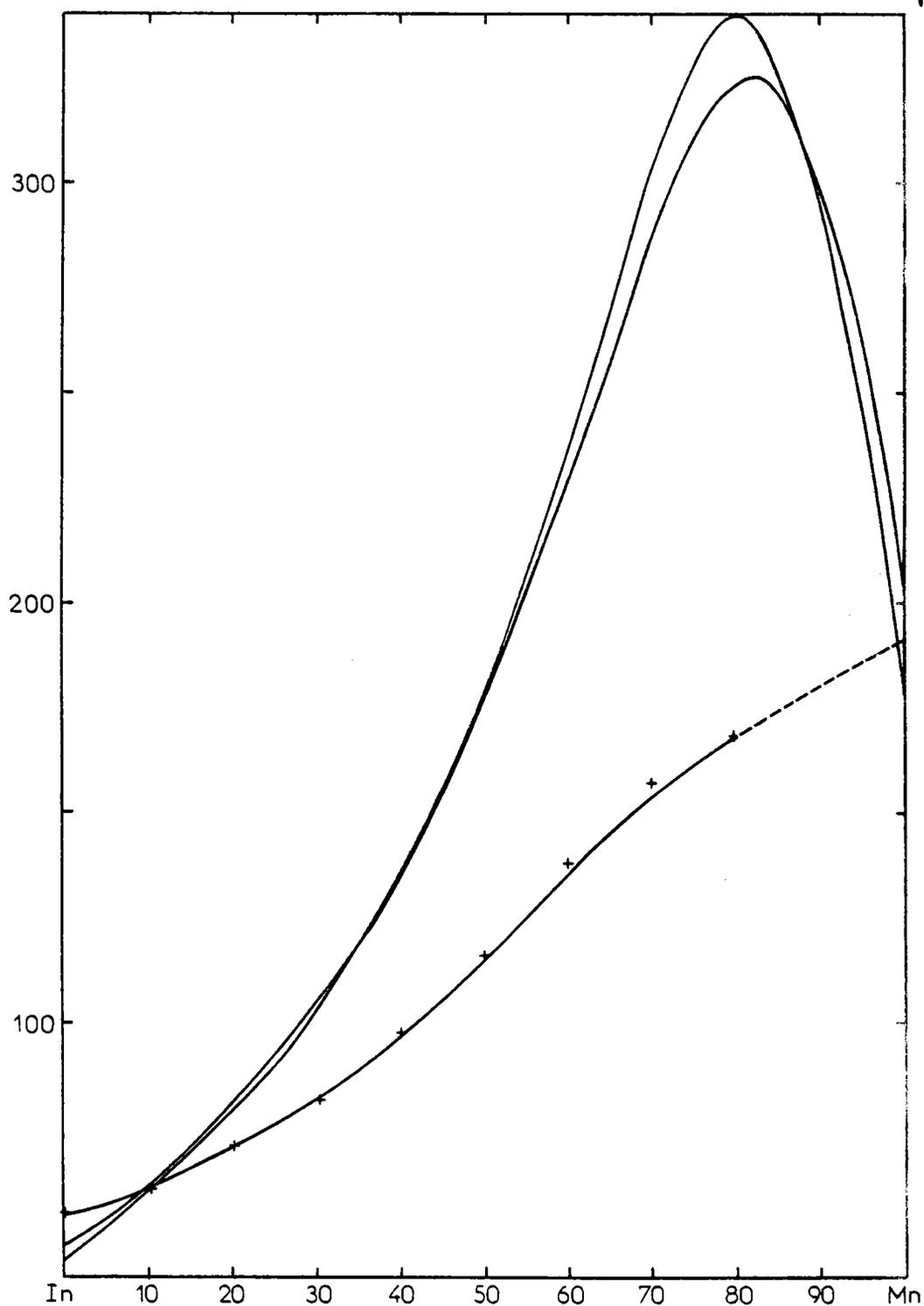


Figure 8.2. : Résistivité de l'alliage Mn-In. La courbe passant par les (+) est la courbe expérimentale. Les deux courbes présentant un fort maximum sont les courbes calculées avec les déphasages de Waseda à 900 et 1100°C. Entre 45 et 85 % de Mn, le calcul théorique indique une décroissance de la résistivité.

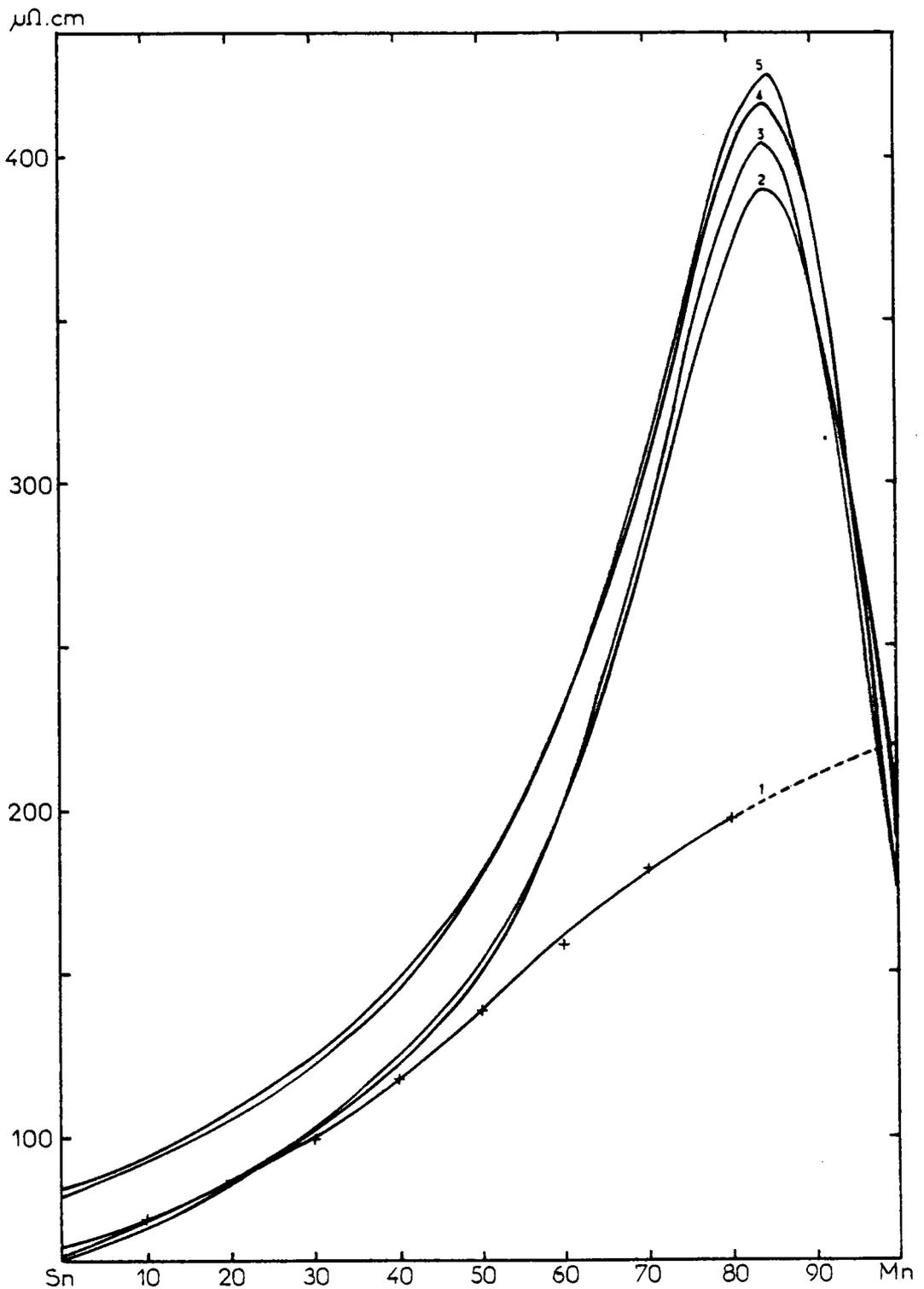


Figure 8.3. : Résistivité de l'alliage Mn-Sn. La courbe expérimentale passe par les "plus" (courbe 1)  
Les courbes 2 et 3 sont obtenues à partir des déphasages de Waseda à 1000 et 900°C respectivement ; les courbes 4 et 5 à partir des déphasages de Dreirach à 1000 et 900°C respectivement pour l'étain.

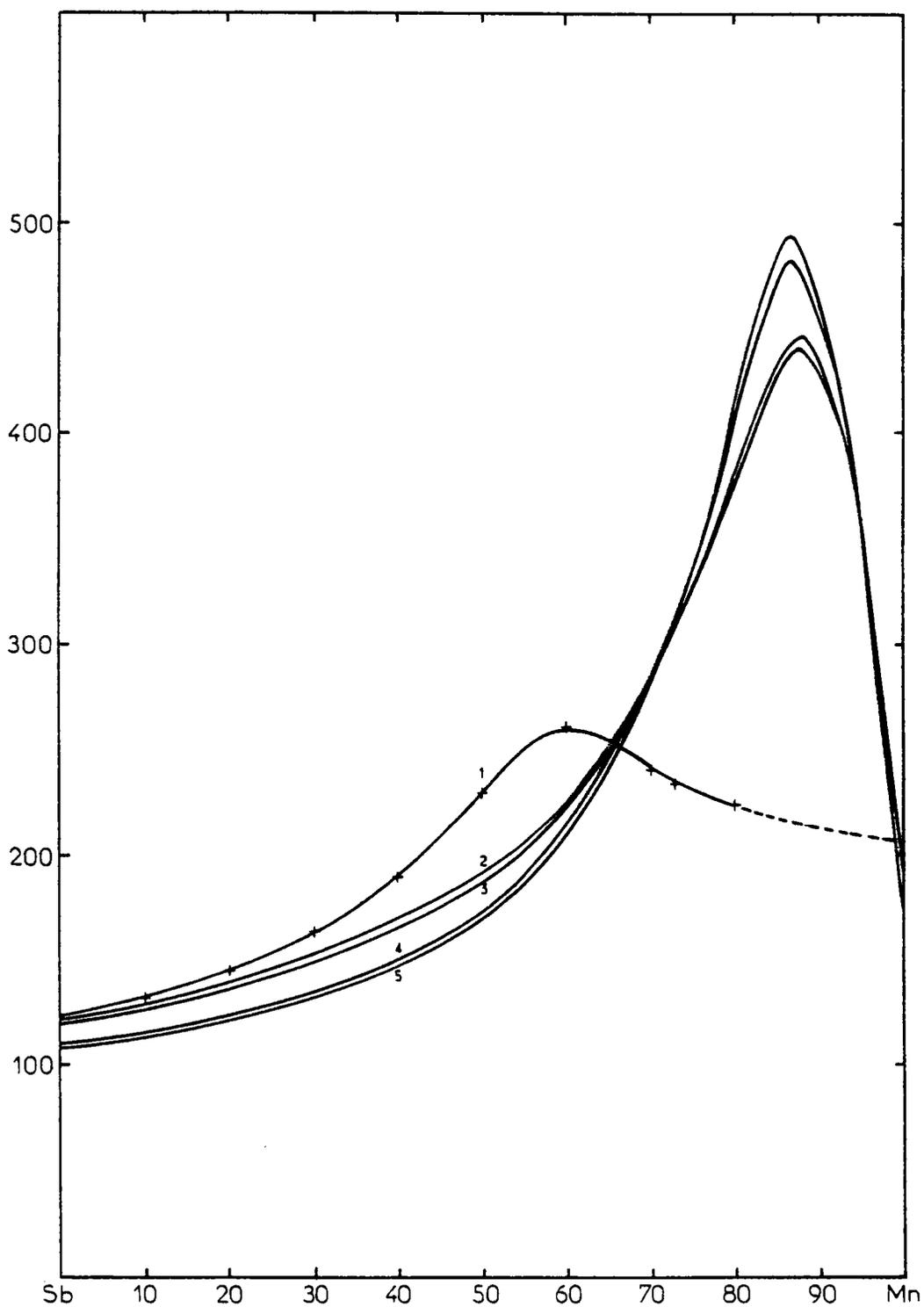
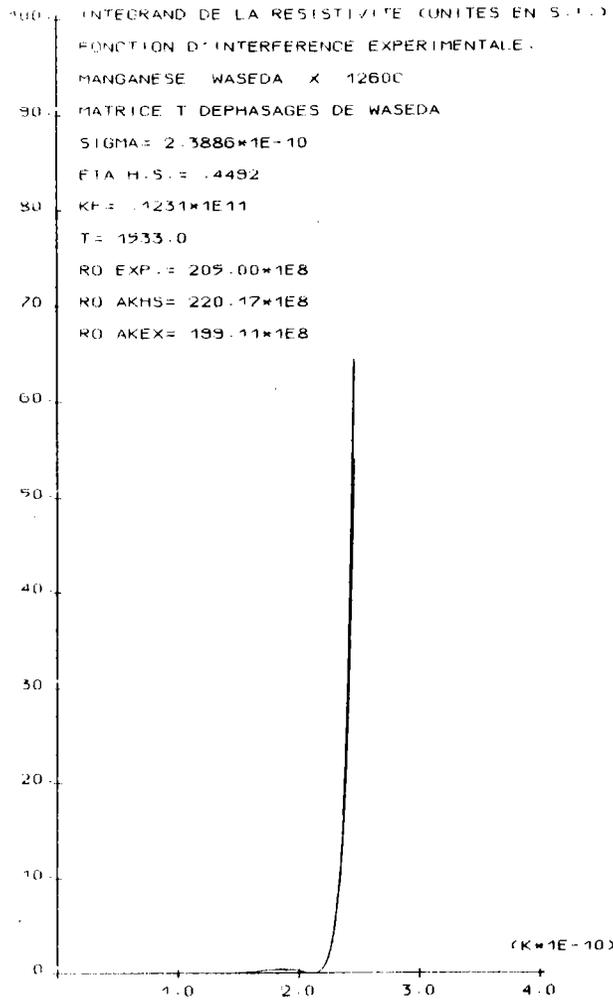


Figure 8.4. : Résistivité de l'alliage Mn-Sb. La courbe 1 passe par les points expérimentaux ("plus"), les courbes 2 et 3 sont obtenues à partir des déphasages de Ballentine pour l'antimoine à 1000 et 900°C respectivement, les courbes 4 et 5 à partir des déphasages de Waseda pour l'antimoine à 1000 et 900°C respectivement. Dans tous les cas on a utilisé les déphasages de Waseda pour le manganèse.

INT\* 02E18)



(W2\*1.E36)

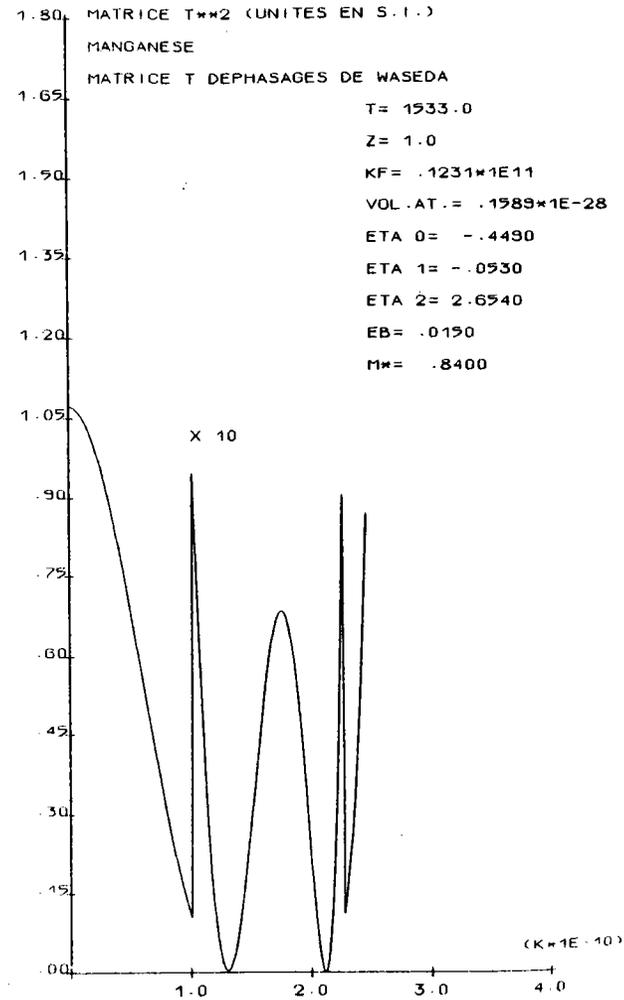


Figure 8.5. : Manganèse.

----- Carré du facteur de forme et intégrand correspondant obtenus à partir des déphasages de Waseda.

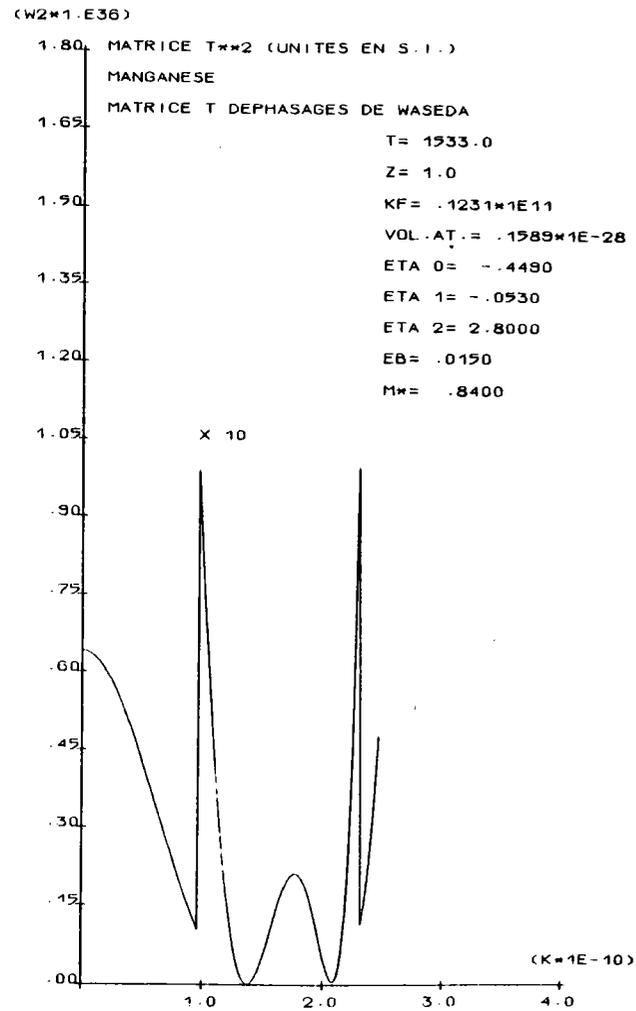
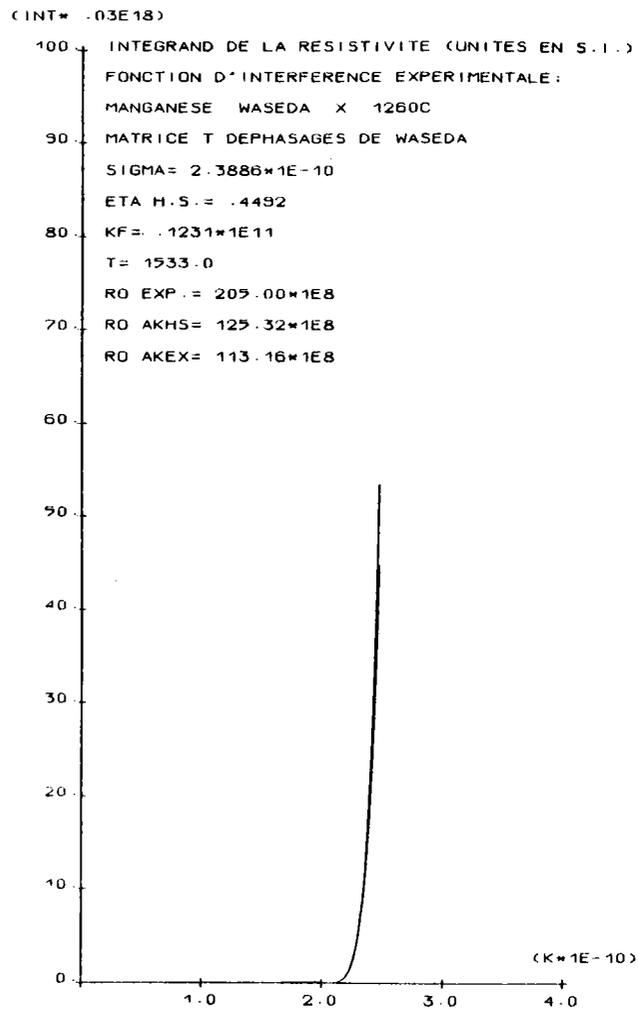
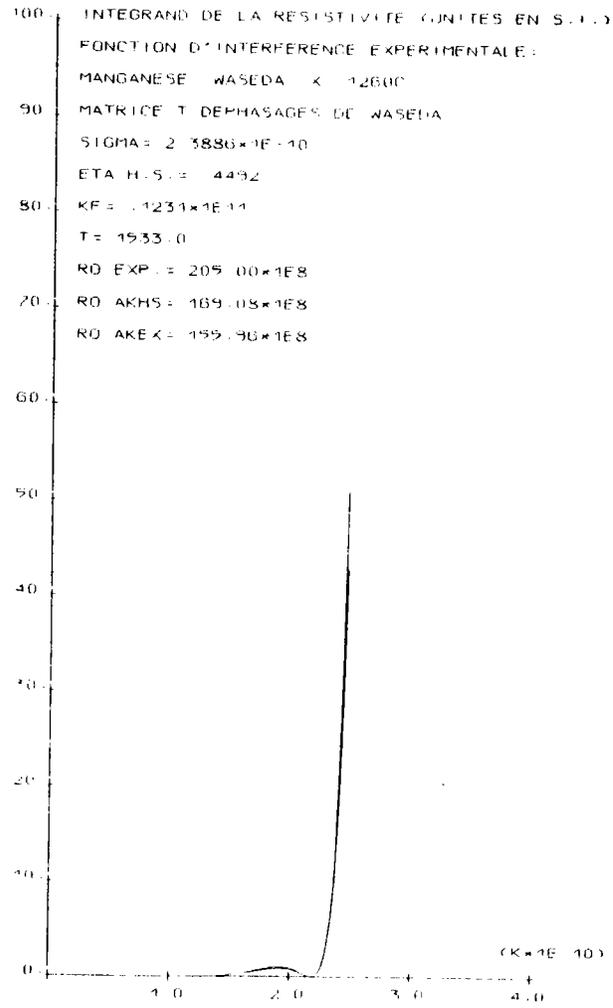


Figure 8.5. : c) et d) Manganèse. Test la sensibilité de la résistivité à une variation de l'énergie évolution du carré du facteur de forme du manganèse lorsqu'on fait passer  $\eta_2$  de 2,654 à 2,800 et intégrand correspondant.

(INT\* .02E18)



(W2\*1.E30)

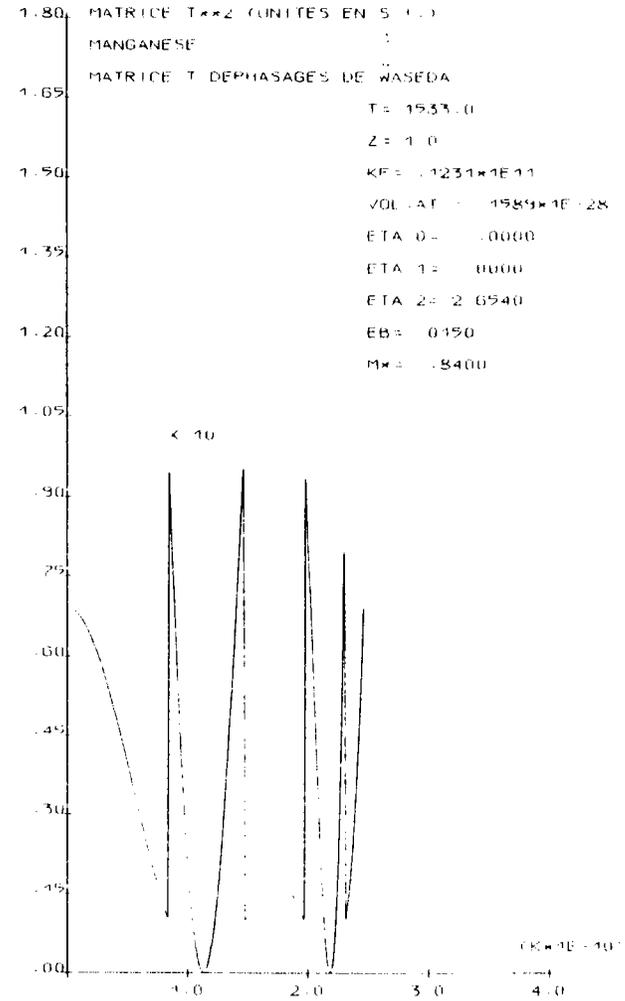


Figure 8.6. a) et 8.6. b) : Carré du facteur de forme et intégrand correspondant lorsqu'on néglige  $\eta_0$  et  $\eta_1$  ( $\eta_0 = \eta_1 = 0$ ).

Nous avons représenté sur la figure 8.5.a ;  $|t(q)|^2$  obtenu à partir des déphasages de Waseda. L'allure générale de cette courbe, qui présente deux minima est analogue à celle représentée par Khanna et al. (1975) dans le cas du mercure. Sur la figure 8.5.b, nous avons tracé l'intégrand correspondant. On constate, comme cela a d'ailleurs été dit auparavant (Evans et al 1971) que la contribution de la région près de  $2k_F$  est prépondérante. Sur la figure 8.5.c, nous avons tracé  $|t(q)|^2$  en postulant une variation raisonnable de  $E_F$  (correspondant grosso modo au maximum trouvé pour l'alliage). On constate sur la figure 8.5.d que la contribution à la résistivité du manganèse est à peu près divisée par deux (193 et 113  $\mu \Omega \cdot \text{cm}$ ). La prise en compte de cet effet dans l'alliage est sans aucun doute de nature à réduire considérablement le maximum obtenu à partir du calcul comme l'ont d'ailleurs fait observer Dreirach et al (1972) pour Ni-Sn.

Dans le cas des métaux de transition, Evans et al (1971) ont supposé que l'influence sur la résistivité des déphasages  $\eta_0$  et  $\eta_1$  était négligeable et que celle-ci était dominée par la "rétrodiffusion" due au déphasage  $\eta_2$ . Nous avons voulu tester cette hypothèse en posant :  $\eta_0 = \eta_1 = 0$ . Nous avons représenté  $|t(q)|^2$  sur la figure 8.6.a et l'intégrand correspondant sur la figure 8.6.b. On y constate qu'une faible contribution près de  $q = 1,9 \text{ \AA}^{-1}$  s'ajoute à la région correspondant à la diffusion en arrière. La résistivité est passée de 199 à 156  $\mu \Omega \text{cm}$ , l'erreur commise en négligeant  $\eta_0$  et  $\eta_1$  est donc de l'ordre de 22 %.

Evans et al (1971) ont proposé une simplification supplémentaire. Ils ont supposé que toute la diffusion provenait de  $2k_F$  et ont remplacé  $a(q)$  par  $a(2k_F)$  dans l'intégrale. La résistivité s'exprime alors analytiquement :

$$\rho = \frac{30 \pi^3 \hbar^3}{m e^2 \Omega_0 k_F^2 E_F} \sin^2 \eta_2 (E_F) \cdot a(2k_F)$$

Dans ces conditions, nous obtenons une résistivité de 264  $\mu \Omega \cdot \text{cm}$  en prenant la valeur de la fonction d'interférence expérimentale en  $2k_F$  soit 70 % de plus que si l'on calcule l'intégrale numériquement avec la fonction d'interférence expérimentale.

Par ailleurs, Dreirach et al (1972) postulent que le métal polyvalent fournit des électrons pour remplir les places vacantes de la bande d du fer. Waseda (1980, p. 208) fait de même pour Mn-Ge et Co-Sn.

Nous avons essayé de tester cette hypothèse en examinant le cas limite où tous les électrons libres amenés par le polyvalent seraient fixés sur les niveaux d du manganèse et ne participeraient plus à la conduction. Dans le cas d'alliages très riches en manganèse, la résistivité est effectivement diminuée (de 333 à 266  $\mu \Omega \text{ cm}$  pour  $\text{Mn}_{80} \text{In}_{20}$ , de 373 à 323  $\mu \Omega \cdot \text{cm}$  pour  $\text{Mn}_{80} \text{Sn}_{20}$ , de 463 à 437  $\mu \Omega \text{ cm}$  pour  $\text{Mn}_{90} \text{Sb}_{10}$ ). Par contre, lorsque l'alliage s'enrichit davantage en polyvalent, l'effet inverse apparaît et provient de l'augmentation de  $|t(q)|^2$  du polyvalent à cause du terme  $E_F$  au dénominateur de son expression. (180  $\rightarrow$  331  $\mu \Omega \cdot \text{cm}$  pour  $\text{Mn}_{50} \text{In}_{50}$ ; 204  $\rightarrow$  422  $\mu \Omega \text{ cm}$  pour  $\text{Mn}_{60} \text{Sn}_{40}$  et 281 à 1 298  $\mu \Omega \cdot \text{cm}$  pour  $\text{Mn}_{70} \text{Sb}_{30}$ ).

Cette hypothèse est un cas limite et tous les électrons du métal polyvalent ne sont pas nécessairement piégés sur les niveaux d; en effet, pour Fe-Ge, la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss jusqu'à 69 % de germanium, alors qu'elle aurait dû disparaître au-dessus de 33 % comme le fait remarquer Dreirach et al (1972).

Enfin, dans le cas de l'alliage, il conviendrait de redéterminer les déphasages pour l'alliage en suivant par exemple la procédure autocohérent d'Esposito et al. <sup>(14/26)</sup> Des calculs de ce type n'ont jamais été faits à notre connaissance.

Notons enfin que la zone dans laquelle le coefficient de température expérimental est négatif est assez bien reproduit par le calcul. L'ordre de grandeur du rapport des coefficients calculés aux expérimentaux est à peu près identique au rapport des résistivités, ce qui peut être considéré comme satisfaisant.

Si la théorie de Faber Ziman étendue aux alliages de métaux de transition peut être considérée comme étant acceptable d'un point de vue qualitatif, des efforts restent encore à faire pour la rendre quantitative.

### 8.2.2. Alliage Mn Zn.

Malgré de très grandes difficultés expérimentales (le zinc pur a un point d'ébullition de 900° C tandis que le point de fusion du manganèse est de 1 250° C), nous avons voulu poursuivre notre étude en fonction de la valence avec un métal divalent. De plus, il est bien connu que le zinc pur présente un coefficient de température de la résistivité négatif.

Nous avons reporté sur la figure 8.7. la résistivité de différents alliages  $Mn_x Zn_{(1-x)}$  avec :  $x = 0$  (zinc pur) ;  $x = 1,4$  % (eutectique)  $x = 10$  % ;  $x = 14$  % et  $x = 20$  %.

Compte tenu des difficultés expérimentales rencontrées, nous adoptons pour les trois dernières valeurs une incertitude sur la concentration de l'ordre de 2 %.

On constate qu'à température relativement élevée (700° C environ), la pente de la résistivité est de plus en plus négative lorsque la concentration en manganèse augmente et son ordre de grandeur est comparable avec celui observé pour des alliages entre un monovalent et un polyvalent. Cependant, pour les trois dernières compositions, on observe un phénomène particulier, lorsqu'on atteint une température voisine du liquidus. La pente de la résistivité se modifie doucement et devient plus accentuée (elle passe de - 30 à - 110 n  $\Omega \cdot cm / C$ ) (voir table 8.1.)

Une explication possible est qu'en atteignant le liquidus, il y a séparation entre l'alliage liquide et le composant en excès (le manganèse) comme pour l'alliage Ge-Sb. Cependant, l'enrichissement du liquide en zinc devrait conduire à une résistivité plus faible. Par ailleurs, pour l'alliage  $Mn_{86} Zn_{14}$  nous avons atteint une température de 399° C soit 17° C en-dessous de l'eutectique. La cellule a cassé à cette température et nous avons pu constater que du métal a coulé, ce qui indique qu'une partie au moins du contenu de la cellule était restée liquide. Nous avons aussi envisagé un phénomène de surfusion qui se serait produit sur 180° C environ ! Il n'est pas exclu cependant qu'un autre mécanisme ne puisse pas être envisagé.

On constate que la résistivité de l'alliage croît rapidement lorsqu'on ajoute du manganèse. Expérimentalement, on obtient pour une augmentation de 1 % at. de Mn, une variation de résistivité de 2,15  $\mu \Omega \cdot cm$

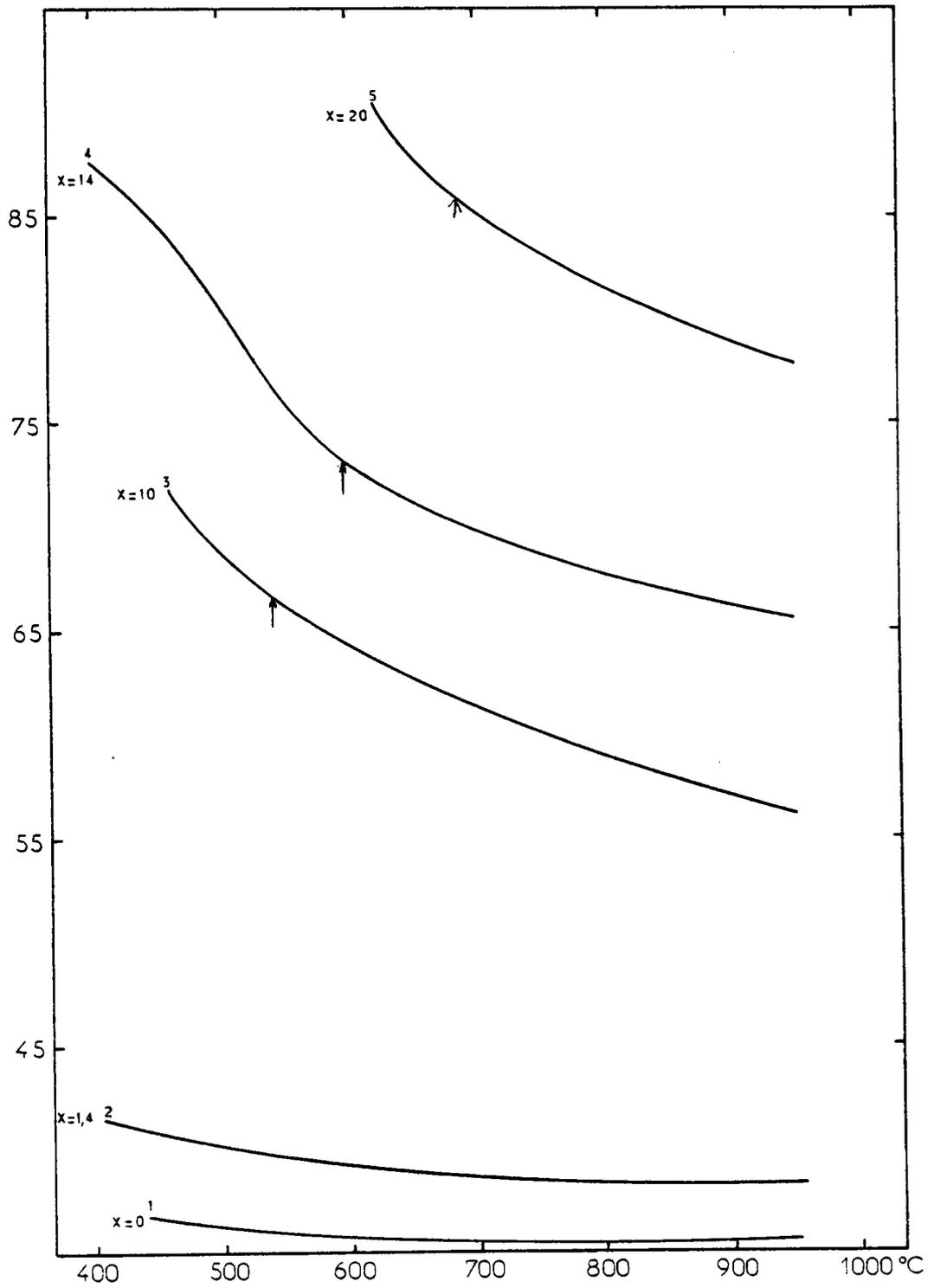


Figure 8.7. : Résistivité de l'alliage Mn-Zn à 0 ; 1,4 ; 10 ; 14 et 20 % de manganèse en  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ . Les flèches indiquent la température du liquidus.

Avec l'expression d'Ohno et al (1973) et en postulant comme à Bristol la présence de 5 électrons d de spin  $\uparrow$  et 1 électron d de spin  $\downarrow$ , on obtient  $1,48 \mu \Omega \text{ cm}$  en tenant compte uniquement de la contribution à la résistivité des électrons d. Pour obtenir la valeur expérimentale, il faudrait en avoir respectivement 4,78 et 1,22, toujours en négligeant la contribution à la résistivité des électrons s et p.

Cependant, Ohno et al et Brunhuber et al (1979) avaient choisi la structure  $3d^5 4s^2$  qui ne permet pas d'expliquer la décroissance de la résistivité des alliages manganèse-polyvalents dans l'intervalle de concentration où elle est observée.

Nous n'avons pas pu calculer la résistivité de l'alliage au moyen de la formule de Faber-Ziman car les modèles de potentiels sont inadaptés au manganèse et nous ne disposons pas des déphasages du zinc à l'état liquide.

Aucune autre donnée expérimentale ou théorique n'est actuellement disponible à notre connaissance.

### 8.3. Pouvoir thermoélectrique des alliages Mn-In ; Mn-Sn et Mn-Sb.

Il n'existe que très peu de données expérimentales sur le pouvoir thermoélectrique absolu d'alliages entre métaux de transition et polyvalents. Les seuls résultats à notre connaissance concernent d'une part les alliages dilués et ont été déterminés par Tamaki et Cusack (1972) pour Sn-Fe ; Sn-Ni ; Sn-Co jusqu'à 6 % atomique du métal de transition ; par Enderby et Howe (1973) pour Al-Ni (jusqu'à 4 % at-Ni) ; Al-Mn (jusqu'à 4 % at.Mn) ; Sn-Mn (jusqu'à 4 % at.Mn) ; Sn-Ni (jusqu'à 4 % at.Sn).

D'autre part, des alliages concentrés à base d'étain étudiés par Zimmermann (1973), à savoir Sn-Fe (jusqu'à 45 at.Fe) ; Sn-Ni (jusqu'à 50 % at. Ni) ; Sn-Co (jusqu'à 35 % at. Co).

Nous avons déterminé le pouvoir thermoélectrique absolu de l'alliage Mn-In jusqu'à des concentrations de 40 % atomique de manganèse et des températures de  $1\ 000^\circ \text{C}$  (fig. 8.8.) de Mn-Sn jusqu'à 40 % at. d'étain et  $1\ 000^\circ \text{C}$  (fig. 8.9.) de Mn-Sb jusqu'à 10 % at. d'antimoine, depuis le liquidus jusqu'à  $950^\circ \text{C}$  (fig. 8.10).

Une très forte variation du pouvoir thermoélectrique est observée lorsqu'on ajoute du manganèse à de l'indium. Le P.T.A. qui était négatif

	400	425	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
Zn pur	-10,6	-9,3	-8,3	-6,4	-4,0	-3,0	-1,6	-0,5	+1,5	+2,4	+2,5	+2,6	
1,4 % Mn	-14,7	-14,1	-12,3	-9,5	-7,9	-5,5	-4,1	-3,6	-2,6	-1,5	+0,5	+1,5	
10 % Mn	-	- 72	- 70	- 32	- 33	- 33	- 30	- 26	- 23	- 20	- 18	- 15	
14 % Mn	-	- 65	-109	- 76	- 35	- 30	- 27	- 22	- 19	- 17	- 15	- 13	
20 % Mn	-	-	-	- 630° (-86)	- 69	- 36	- 34	- 30	- 28	- 26	- 20		

- TABLE 8.1. -

Coefficient de température de la résistivité de l'alliage Mn-Zn en  $n\Omega.cm/C$

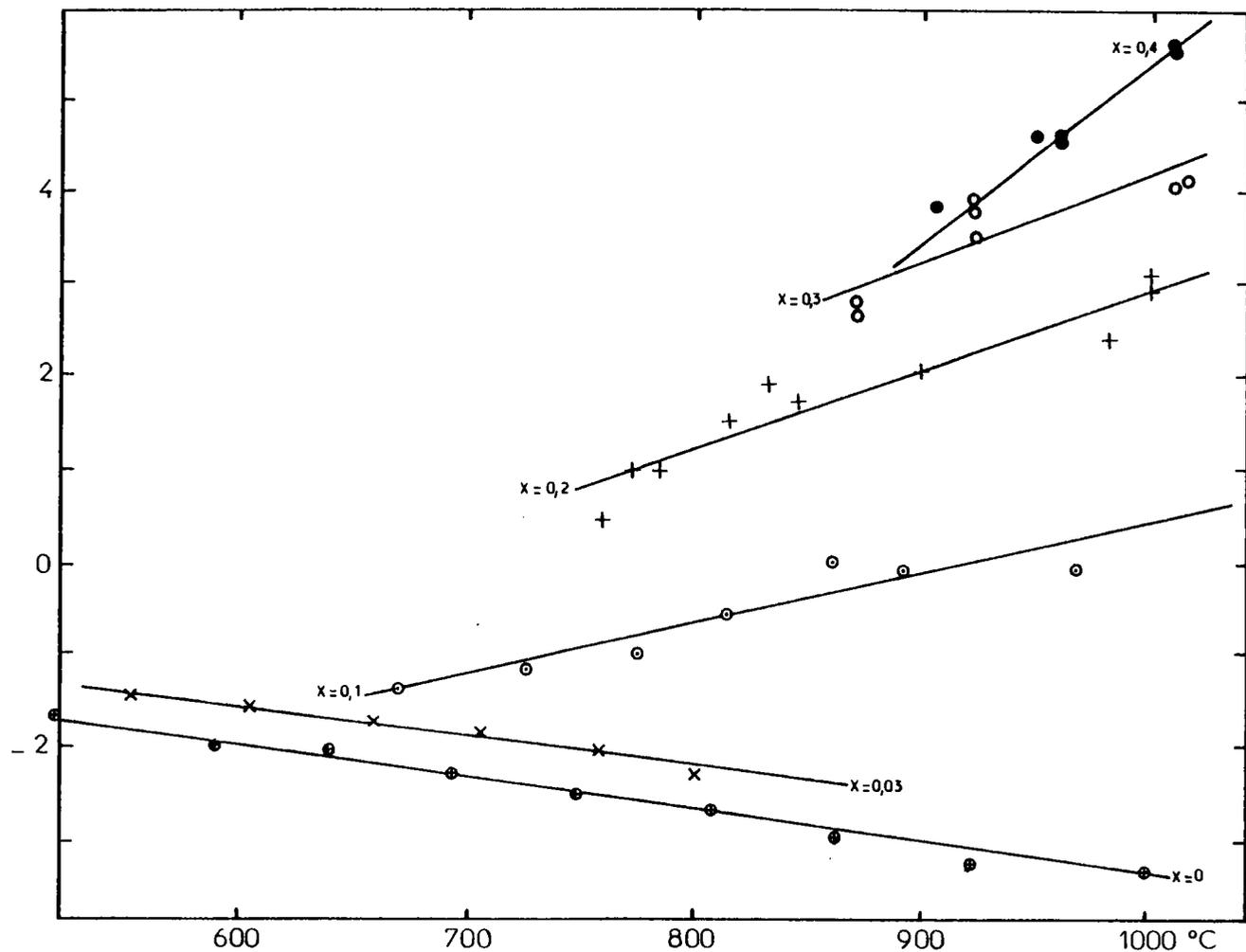


Figure 8.8. : Pouvoir thermoélectrique absolu d'alliages Mn-In à 0 ; 3 ; 10 ; 20 ; 30 et 40 % de manganèse  
 ----- (en  $\mu\text{V K}^{-1}$ )

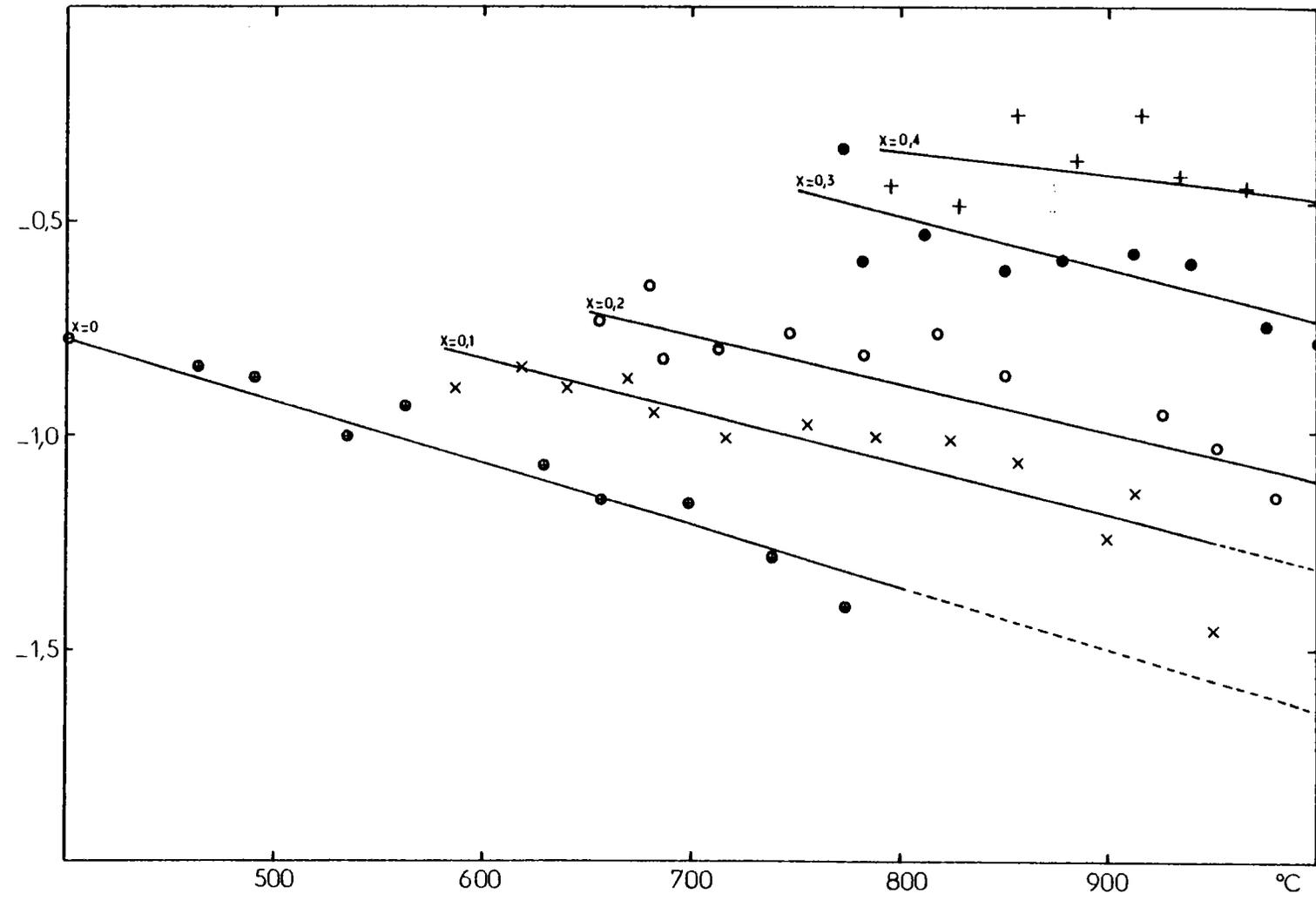


Figure 8.9. : Pouvoir thermoélectrique absolu d'alliages Mn-Sn à 0 ; 10 ; 20 ; 30 et 40 % de manganèse  
-----  
(en  $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ )

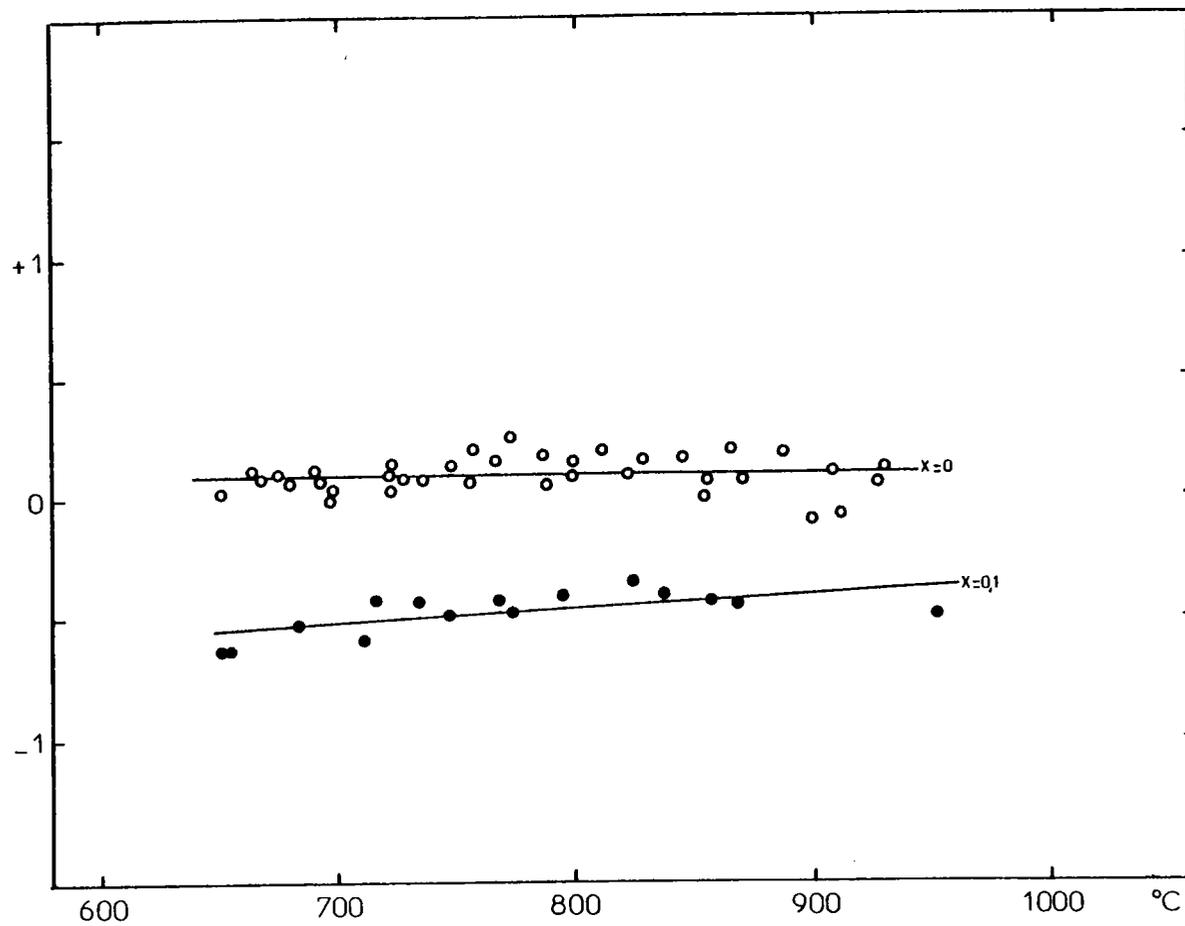


Figure 8.10. : Pouvoir thermoélectrique absolu d'alliages Mn-Sb à 0 et 10 % de manganèse (en  $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ )

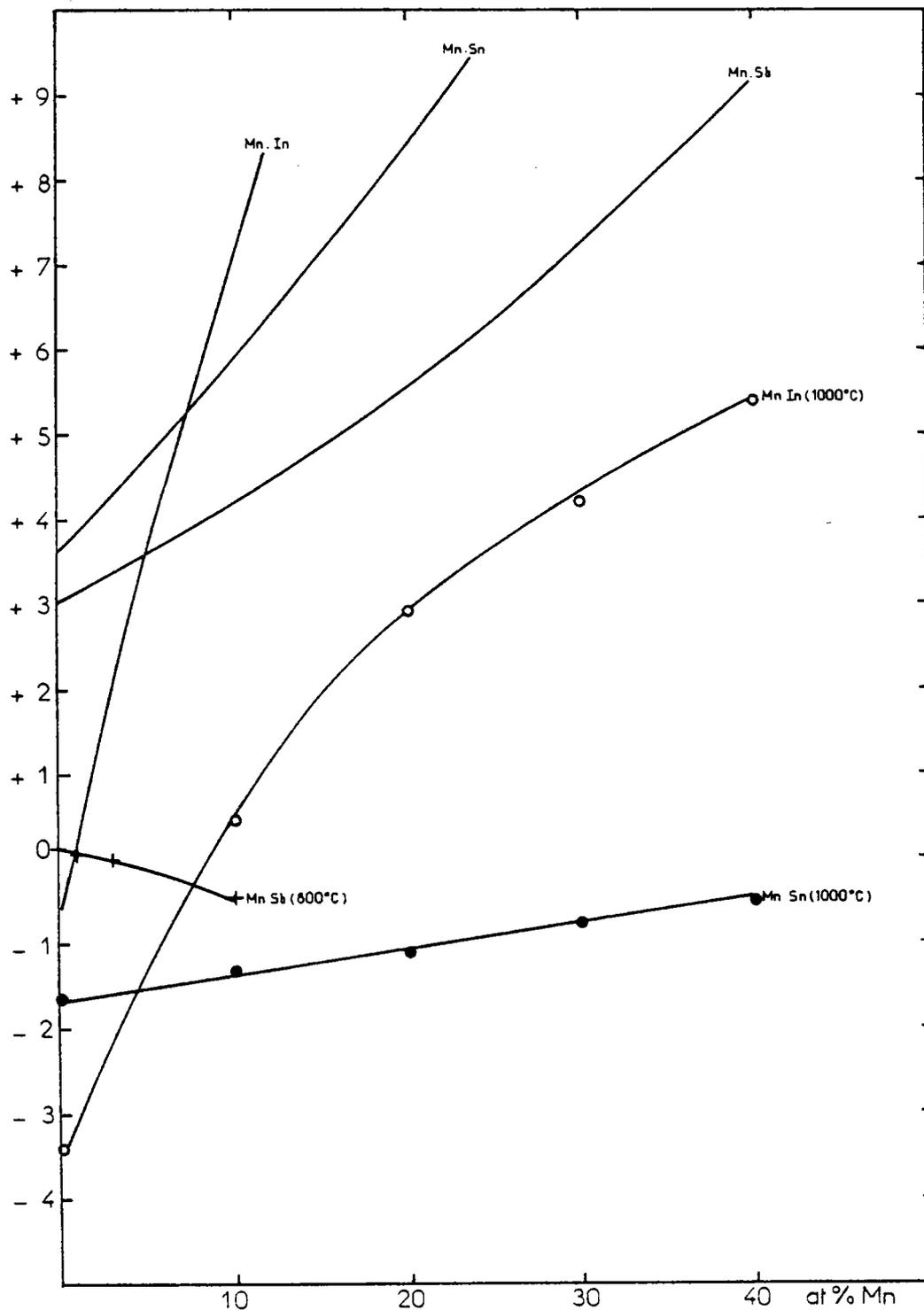


Figure 8.11. : Pouvoir thermoélectrique absolu des alliages Mn-In, Mn-Sn et Mn-Sb en fonction de la concentration. La courbe expérimentale passant par les "ronds creux" correspond à Mn-In, celle passant par les "ronds pleins" à Mn-Sn, celle par les plus à Mn-Sb. Nous avons également représenté les courbes calculées à partir des déphasages, dans l'approximation locale ( $r = 0$ )

avec une pente négative devient progressivement positif avec une pente positive de plus en plus importante.

Une évolution analogue est observée pour Mn-Sn ; cependant dans le domaine de concentration étudié, le P.T.A. reste toujours négatif. En ce qui concerne Mn-Sb, le P.T.A. passe d'une valeur faiblement positive pour l'antimoine pur à une valeur négative pour l'alliage à 10 % de manganèse.

Nous avons représenté sur la figure 8.11 des isothermes de ces trois alliages. Nous avons tenté d'interpréter ces résultats dans le cadre de l'extension au P.T.A. de la "formule de Ziman étendue". Cependant, le P.T.A. ainsi obtenu surestime fortement les résultats. En effet, dans notre calcul, nous avons ignoré le terme  $r/2$  qui, pour des métaux de transition, est extrêmement important compte tenu de la grande dépendance en énergie du déphasage  $\eta_2$ . De ce fait, les calculs surestiment largement la variation en fonction de la concentration du pouvoir thermoélectrique. On peut raisonnablement espérer que la prise en compte de la dépendance en énergie des déphasages permette d'obtenir de meilleurs résultats dans la mesure où pour certains métaux de transition purs, l'accord entre calculs et mesures est déjà satisfaisant (Waseda ch. 8, table 8.7.).

CHAPITRE VIII

- BRUNNHUBER J., HOLZHEY C., COUFAL H. J. et SOTIER S. ; Z. Phys. B 33 (1979) 125.
- DREIRACH O., EVANS R., GÜNTHERODT H. J. et KUNZI H. U. ; J. Phys. F 2 (1972) 709.
- ENDERBY J. E. et HOWE R. A. ; 2ème conf. int. sur les propriétés des métaux liquides, Tokio, (1972) édité par S. TAKEUCHI, TAYLOR & FRANCIS Ltd (1973) 283.
- ESPOSITO E., EHRENREICH H. et GELATT C. D. ; Phys. Rev. B 18 (1978) 3913.
- EVANS R., GREENWOOD D. A. et LLOYD P. ; Phys. Lett. 35A (1971) 57.
- FABER T. E. ; Theory of liquid metals (1972) Cambridge University press.
- GASSER J. G. ; Thèse 3ème cycle (1973) Université de Metz.
- GASSER J. G. et KLEIM R. ; 3ème conf. int. sur les métaux liquides Bristol (1976) édité par EVANS R. et GREENWOOD D. A., The Institute of Physics n30 (1977) 352.
- GÜNTHERODT H. J. et KUNZI H. U. ; Phys. Kondens. Mat. 16 (1973) 117.
- OHNO S., OKAZAKI H. et TAMAKI S. ; J. Phys. Soc. Jap. 35 (1973) 1060.
- TAMAKI S. et CUSACK N. E. ; Phys. Lett. 41A (1972) 41.
- WASEDA Y. ; The structure of non crystalline materials (1980) éditeur Mc GRAW Hill. int. book company.
- ZIMMERMAN A. ; J. Phys. Colloque 35 (1974) C4-343.

## CONCLUSION GENERALE

Nous nous sommes proposés dans ce travail d'apporter une contribution à l'étude des propriétés électroniques des métaux et alliages liquides en nous intéressant plus particulièrement aux alliages entre métaux polyvalents de valence élevée et aux alliages entre un métal de transition - le manganèse - et des polyvalents de valence comprise entre 2 et 5.

Nous allons tenter de faire un bilan des résultats obtenus, à la fois d'un point de vue expérimental et théorique, et essayer de proposer quelques perspectives.

Dans une première étape nous avons mis au point un dispositif de mesure de la résistivité dans des cellules en pyrex puis en quartz à électrodes latérales en déterminant la résistivité de l'alliage Cd - Sb (thèse 3ème cycle, 1973 et 1975, BATH et al 1982).

A partir de cette première expérience dans le domaine des liquides métalliques nous avons élaboré deux types de cellules en quartz présentées au chapitre 4, qui nous ont permis d'effectuer des mesures jusqu'à 1300°C en résolvant plusieurs problèmes importants :

- Le contrôle de la présence de bulles dans le métal liquide et leur élimination,
- la modification des compositions en cours de manipulation,
- des mesures sur des alliages dont les constituants ont, à la température considérée, une pression de vapeur élevée (même supérieure à 1 bar).

Nous avons testé ce dispositif sur un grand nombre de corps purs. L'accord entre nos mesures et celles d'autres auteurs ayant utilisé une méthode à quatre électrodes (en général à basse température) est bon. L'écart est plus important avec les mesures effectuées sans électrodes, qui sont moins précises que les nôtres.

Ce type de cellules peut à priori être utilisé jusqu'à 1250°C pour tous les métaux qui ne réagissent ni avec le quartz ni avec le tungstène. En particulier nous envisageons d'étendre nos mesures avec les cellules actuelles à des alliages tel Ge - Zn qui, compte tenu de la tension de vapeur élevée du zinc, n'a pas été étudié jusqu'à présent.

La résistivité de l'alliage Ge - Sb a été déterminée sur tout le diagramme de phase (GASSER et al, 1979). Compte tenu de la grande résolution et précision des mesures de résistivité, nous avons pu constater un coefficient de température négatif au voisinage de la composition eutectique. Un tel effet n'a jamais été observé à notre connaissance pour cette classe d'alliages. Nous n'avons pas pu mettre en évidence une anomalie du comportement du pouvoir thermoélectrique absolu dans ce domaine.

La résistivité de l'alliage Pb - Sb a été mesurée sur tout le diagramme de phase. Un écart sensible est remarqué par rapport aux mesures sans électrodes de ROLL et BISWAS. Nous ne retrouvons pas les "anomalies de ROLL" comme d'autres auteurs ayant effectué des mesures avec électrodes sur d'autres alliages. De plus le coefficient de température de la résistivité est très différent de celui de R. et B.

Le P.T.A. de ce système n'a jamais été mesuré auparavant à notre connaissance. Il varie de manière monotone entre les P.T.A. des corps purs et présente une légère convexité (BATH et al, Grenoble 1980).

La résistivité des alliages Mn - Sb, Mn - Sn, Mn - In et Mn - Zn et le P.T.A. des trois premiers, a été déterminé sur la partie riche en polyvalent du diagramme de phase.

A part Mn - In, dont la résistivité a aussi été mesurée par GÜNTHERODT et al (1973) (leurs résultats sont en bon accord avec les nôtres) aucune mesure n'a été effectuée sur ces alliages. Un maximum de la résistivité en fonction de la concentration est constaté pour Mn - Sb tandis que pour tous ces alliages, on observe une large zone de concentration où le coefficient de température de la résistivité est négatif. De manière qualitative et quantitative, ceci est expliqué par la théorie de FABER - ZIMAN à condition d'admettre que le manganèse fournit 1 électron de valence.

A notre connaissance il n'existe pas de donnée expérimentale sur le P.T.A. des alliages de manganèse. Nous n'avons trouvé dans la bibliographie aucune étude sur une série analogue contenant un métal de transition. Aucune correspondance n'a pu être établie du côté riche en polyvalent avec les rares données existantes, en particulier avec le comportement comparatif des alliages Ag - Sb ; Ag - Sn et Ag - In étudiés par MATSUURA et al (1976).

Les propriétés électroniques des métaux liquides sont relativement simples à calculer si l'on utilise des modèles de potentiel locaux. Nous avons testé plusieurs potentiels locaux proposés par différents auteurs ainsi qu'un certain nombre de fonctions diélectriques statiques. Nous avons montré que, même si l'on admet le même noeud pour le facteur de forme, en fonction du modèle et de la fonction diélectrique choisis, la résistivité calculée peut varier d'un coefficient 4.

Il est donc indispensable d'utiliser une "bonne fonction diélectrique" et un "bon potentiel nu".

Si l'on admet que celle de VASHISHTA - SINGWI l'est, on constate que la plupart des résultats calculés avant 1972 sont sous-estimés de 25 à 40 % (avec le même modèle de potentiel nu).

De plus en nous basant sur le potentiel non local d'ANIMALU - HEINE, nous avons indiqué quel était le modèle de potentiel nu le plus adapté à un calcul simple de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique pour chaque corps. Il nous semble adéquat d'utiliser le même potentiel dans le cas des alliages de ces corps.

Nous avons également chiffré l'incidence du choix de la fonction d'interférence sur les propriétés électroniques. Nous avons montré qu'avec différentes fonctions d'interférence expérimentales, les résistivités calculées étaient parfois différentes de 35 % (cas de l'étain). La comparaison en utilisant les mesures récentes de structure est toutefois beaucoup moins défavorable. Avec un choix adéquat du taux d'empilement, le modèle de sphères dures induit rarement une erreur sur la résistivité supérieure à 10 % même pour des métaux pour lesquels la fonction d'interférence présente un épaulement.

Nous avons aussi analysé la dépendance en température de la résistivité de 9 corps purs dont nous avons déterminé la résistivité expérimentalement. Dans le cadre du modèle de sphères dures la dépendance en température de la fonction d'interférence est reliée à la variation du volume atomique et du diamètre de sphères dures. Nous avons montré, dans le cas particulier de l'étain, que la dépendance en température de la résistivité pouvait être reproduite de manière correcte, si l'on déduit la variation du diamètre  $\sigma$  de mesures d'autodiffusion, d'entropie ou de compressibilité isotherme.

Le potentiel S.M.P. permet d'obtenir des résultats dans l'ensemble assez satisfaisants mais presque toujours inférieurs aux valeurs expérimentales. Le potentiel de SHAW - HALLERS, bien que le plus sophistiqué, donne des valeurs plus faibles. Ceci pourrait être attribué à la méthode de détermination de l'énergie de FERMI. Enfin, avec les matrices  $t$ , nous sommes très voisins de l'expérience.

Nous avons montré que les facteurs de forme adaptés aux métaux purs conviennent également aux alliages. Nous suggérons d'utiliser systématiquement la "formule de ZIMAN étendue", initialement introduite pour les métaux nobles et de transition, aux alliages de métaux normaux.

Nous avons analysé les propriétés électroniques d'alliages manganèse polyvalents. La résistivité calculée présente un maximum qui n'apparaît pas expérimentalement. Nous montrons que la dépendance en énergie des déphasages, lorsqu'on modifie la composition, est susceptible de réduire très sensiblement l'écart entre courbes expérimentales et théoriques.

Si au cours de ce travail, nous avons pu répondre à un certain nombre de questions, d'autres sont restées en suspens.

Nous n'avons pas réussi, pas plus que GÜNTHERODT et KÜNZI (1973) à déterminer la résistivité du manganèse pur. Or dans la littérature on trouve des valeurs extrêmement différentes :  $40 \mu\Omega.cm$  (GRUBE et SPEIDEL, 1940),  $120 \mu\Omega.cm$  (REGEL et al, 1977 et VOSTRYAKOV et al, 1964),  $205 \mu\Omega.cm$  (BAUM et al, 1969). Le P.T.A. est également inconnu.

Par ailleurs, comme le rappelle HORNOGEN et SCHMIDT (1979), l'aptitude à former un amorphe est fonction de l'aptitude du liquide à atteindre des températures faibles sans cristalliser (eutectique).

Dans un certain nombre d'alliages, GÜNTHERODT (1977), GÜNTHERODT (1978) ont montré que la température de recristallisation est maxima pour un nombre d'électrons de conduction par atome un peu inférieur à 2 ( $\approx 1,7$ ) et qui correspond à :  $2k_F \approx K_p$ .

Le type d'alliages que nous avons étudié vérifie bien ce critère en particulier l'alliage Mn - Zn sur un assez large domaine de concentration. Or très peu d'études ont été effectuées sur les alliages entre métaux de transition ou terres rares et métaux polyvalents, en particulier divalents tels le zinc, le cadmium, le magnésium, ou trivalents tels l'aluminium, le gallium et l'indium.

Cependant pour progresser dans ce domaine il est nécessaire de modifier notre technique de mesure. Des températures plus élevées doivent être atteintes, un récipient ne réagissant pas avec ces métaux doit être utilisé.

De plus il convient de conserver les aspects de notre cellule qui nous ont permis d'effectuer des mesures malgré les tensions de vapeur élevées.

L'alumine répond à ces critères, mais ne se soude pas. Depuis un certain temps, nous travaillons à résoudre ces problèmes technologiques. En particulier nous avons pu mettre au point une technique de liaison de pièces en alumine étanche au vide, par ciment composite. Nous cherchons aussi à sceller ces pièces par projection de microgouttelettes d'alumine par torche plasma.

D'un point de vue plus théorique nous avons montré que le procédé de détermination de l'énergie de FERMI qu'utilise HALLERS ne convenait probablement pas pour les polyvalents. Nous envisageons d'adapter le programme de HALLERS (pour les corps purs du moins) de manière à calculer l'énergie de FERMI par la méthode d'ANIMALU.

En ce qui concerne les déphasages, il sera nécessaire à terme de les obtenir nous-mêmes en particulier pour disposer de la dépendance en énergie de ces paramètres afin de déterminer le pouvoir thermoélectrique et les propriétés des

alliages. D'autres aspects tels les problèmes de transfert de charge et de correction de libre parcours moyen devront aussi être approfondis.

Enfin dans le cas des alliages il serait utile de disposer des fonctions d'interférences partielles obtenues par diffraction de rayon X ou de neutrons. A défaut on peut faire appel à des modèles géométriques permettant de tenir compte d'effets d'ordre (BATH et al b) 1982) ou, pour obtenir la variation du diamètre de sphères dures dans l'alliage, utiliser des techniques telles la minimisation de l'énergie libre (BRETONNET, thèse 1982).

- BATH A., GASSER J. G., BRETONNET J. L., BIANCHIN R. et KLEIM R. ; J. Physique colloque 41 (1980) C8-519.
- a) BATH A., GASSER J. G. et KLEIM R. ; Physics Letters 91A (1982) 355.
- b) BATH A. et KLEIM R. ; J. Phys. F soumis et accepté pour publication (1982).
- BAUM B. A., AKSHENTSEV Yu. N. et GEL'D P. V. ; Zh. Prik. Khim. 42 (1969) 588.
- BRETONNET J. L. ; Thèse d'Etat (1982).
- GASSER J. G. ; thèse 3ème cycle, (1973) Université de Metz.
- GASSER J. G. et KLEIM R. ; J. Physique Lettres 36 (1975) L93.
- GASSER J. G. et MULLER J. D. ; Zwiesel (1979) 631. Ecole d'été de L'O.T.A.N. Edité par LÜSCHER et COUFAL, Sijthoff § Noordhoff (1980).
- GRUBE G. et SPEIDEL H. ; Z. Elektrochem. 46 (1940) 233.
- GÜNTHERODT H. J. et KÜNZI H. U. ; Phys. Kond. Mat. 16 (1973) 117.
- GÜNTHERODT H. J. ; Adv. in Sol. St. Phys. XVII Vieweg (1977).
- GÜNTHERODT H. J. ; Verhandl. DPG 13 (1978) 225.
- HORNBOGEN E. et SCHMIDT I. ; Ecole d'été de l'O.T.A.N. Zwiesel (1979) 353. Edité par LÜSCHER et COUFAL. Sijthoff § noordhoff (1980).
- MATSUURA M. et TAKEUCHI S. ; Trans. J. I. M. 17 (1976) 707.
- REGEL et al ;
- VOSTRYAKOV A. A., VATOLIN N. A. et ESIN O. A. ; Russiam J. of inorg. chem. 9 (1964) 1034.