

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR 3^e CYCLE

par

Anas GUESSOUS

SUJET

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT
D'ALLIAGES AMORPHES DE CÉRIUM - ALUMINIUM
ENTRE 1,2 ET 350 K

Soutenu le 10 Décembre 1982 devant la commission d'Examen

Madame C. SCHLENKER, Présidente

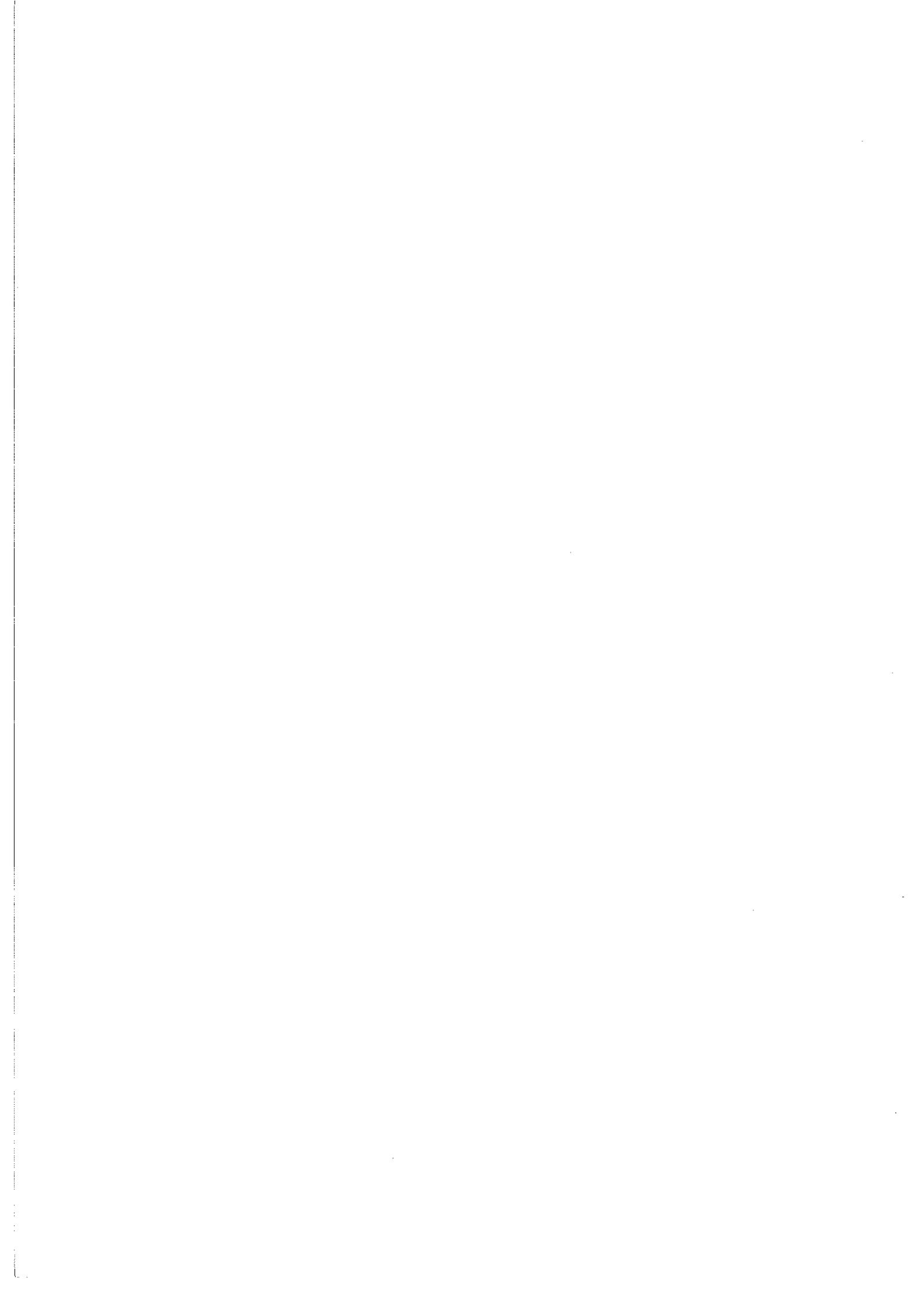
Messieurs J. CHAUSSY

Ph. MANGIN

K. MATHO

J. MAZUER

Examineurs



Président : Daniel BUOCH

Vice-Présidents : René CARRÉ
Hervé CHERADAME
Marcel IVANFIS

Année universitaire 1981-1982

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

ANCEAU François	E.N.S.I.M.A.G
BARRAUD Alain	E.N.S.I.F.G
BESSON Jean	E.N.S.E.E.G
BLIMAN Samuel	E.N.S.E.R.G
BLOCH Daniel	E.N.S.I.F.G
BOIS Philippe	E.N.S.H.G
BONNETAIN Lucien	E.N.S.F.E.G
BONNIER Etienne	E.N.S.E.E.G
BOUVARD Maurice	E.N.S.H.G
BRISONNEAU Pierre	E.N.S.I.F.G
BUYLE-BODIN Maurice	E.N.S.E.R.G
CAVAIGNAC Jean-François	E.N.S.I.F.G
CHARTIER Germain	E.N.S.E.R.G
CHENEVIER Pierre	M.C.P.P
CHERADAME Hervé	E.N.S.I.F.G
CHERY Arlette	M.C.P.P
CHIAVERINA Jean	E.N.S.E.R.G
COHEN Joseph	E.N.S.E.R.G
COUMES André	E.N.S.E.F.G
DURAND Francis	E.N.S.E.F.G
DURAND Jean-Louis	E.N.S.I.C.G
FELICI Noël	E.N.S.I.F.G
FOULARD Claude	E.N.S.I.E.G
GENTIL Pierre	E.N.S.E.R.G
GUERIN Bernard	E.N.S.E.R.G
GUYOT Pierre	E.N.S.E.E.G
IVANFIS Marcel	E.N.S.I.F.G
JAUSSAUD Pierre	E.N.S.I.E.G
JOUBERT Jean-Claude	E.N.S.I.E.G
JOURDAIN Geneviève	E.N.S.I.F.G
LACOMME Jean-Louis	E.N.S.I.M.A.G
LATOMBE Jean-Claude	E.N.S.H.G
LEROUY Philippe	E.N.S.H.G
LESTIEUR Marcel	E.N.S.H.G
LESPINARD Georges	E.N.S.I.F.G
LONGOQUEUE Jean-Pierre	E.N.S.I.M.A.G
MAZARE Guy	E.N.S.H.G
MOREAU René	E.N.S.I.F.G
MORET Roger	E.N.S.I.F.G
MOSSIÈRE Jacques	E.N.S.I.F.G
PARTAUD Jean-Charles	E.N.S.I.F.G
PAUTHENET René	E.N.S.I.F.G
PERRET René	E.N.S.I.F.G
PERRET Robert	E.N.S.I.F.G

PJAU Jean-Michel	E.N.S.H.G
POLOUJADOFF Michel	E.N.S.I.F.G
POUPOU Christian	E.N.S.E.R.G
RAPEAU Jean-Jacques	E.N.S.I.F.G
RENAUD Maurice	M.C.P.P
ROBERT André	M.C.P.P
RUBERT François	E.N.S.I.M.A.G
SABONNADIÈRE Jean-Claude	E.N.S.I.F.G
SANICIFR Gabrielle	E.N.S.I.M.A.G
SCHLENKER Claire	E.N.S.I.F.G
SCHLENKER Michel	E.N.S.I.F.G
SERMET Pierre	E.N.S.E.R.G
SOUQUET Jean-Louis	E.N.S.I.F.G
SILVY Jacques	M.C.P.P
SOHM Jean-Claude	E.N.S.I.F.G
VEILLON Gérard	E.N.S.I.M.A.G
ZADWORNY François	E.N.S.E.R.G

PROFESSEURS ASSOCIES

GANDINI Alessandro	M.C.P.P
MAXWORTHY Thony	E.N.S.H.G
MHOVEC Stanislas	E.N.S.E.F.G
PARRIAUX Olivier	E.N.S.I.F.G
PEISNER Janos	E.N.S.F.R.G

PROFESSEURS E.N.S MINES SAINT ETIENNE

RIEU Jean
SOUSTELLE Michel

FRUCHIART Robert
ALLIBERT Michel
ANSARA Ibrahim
CARRÉ René
DAVID René
DRITOLE Jean
KAMARINOS Georges
KLEITZ Michel
LANDAU Ioan-Doré
MEURIET Jean
HUNIER Jacques
VERDILLON André

Directeur de recherche

Maître de recherche
Maître de recherche
Maître de recherche
Maître de recherche
Maître de recherche
Maître de recherche
Maître de recherche

CHERCHEURS DU C.N.R.S (Pratiquants et Maîtres de recherche)

LESBATS Pierre
 BISSONDI Michel
 KOBYLANSKI André
 LE COZE Jean
 THEVENOT François
 TRAN MINH Canh
 LALAIZE René
 LANCELOT Francis

PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE

(Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G

BERNARD Claude
 BONNET Roland
 CAILLET Marcel
 CHATILLON Catherine
 COULON Michel
 EUSTATHOPOULOS Nicolas
 HAMOU Abdelkader
 JOUD Jean-Charles
 MALMEJAC Yves (CENJ)
 RAVAINNE Denis
 SAINFORT (CENJ)
 SARRAZIN Pierre
 TOUZAIN Philippe
 URBAIN Georges (Laboratoire des Ultraréfractaires, ODFILLO)

E.N.S.M Saint Etienne

GUILHOT Bernard
 THOMAS Gérard
 DRIVER Julian

E.N.S.E.R.G

BOREL Joseph
 CHELIKIAN Alain

E.N.S.I.E.G

BORNARD Guy
 DESCHIZEAUX Pierre
 GLANGEAUD François
 LEJEUNE Gérard
 PERARD Jacques

E.N.S.H.G

DELHAYE Jean-Marc

E.N.S.I.M.A.G

COURTIN Jacques

Directeur de recherche
 Maître de recherche

Monsieur Gabriel CAU : Président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

- Mlle AGNIUS-DELOD Claudine
 ALARY Josette

- MM. AMBLARD Pierre
 ABERROISE-THOMAS Pierre
 ARNAUD Paul
 ARVIEU Robert
 AUBERT Guy
 AYANT Yves

- Mme BARBIER Marie-Jeanne

- MM. BARBIER Jean-Claude
 BARBIER Reynold
 BARJON Robert
 BARNAUD Fernand
 BARRIE Jean-René
 BEAUDOING André
 BELORIZKY Elie
 BENZAKEN Claude

- Mme BERNEL Hélène

- M. BERNARD Alain

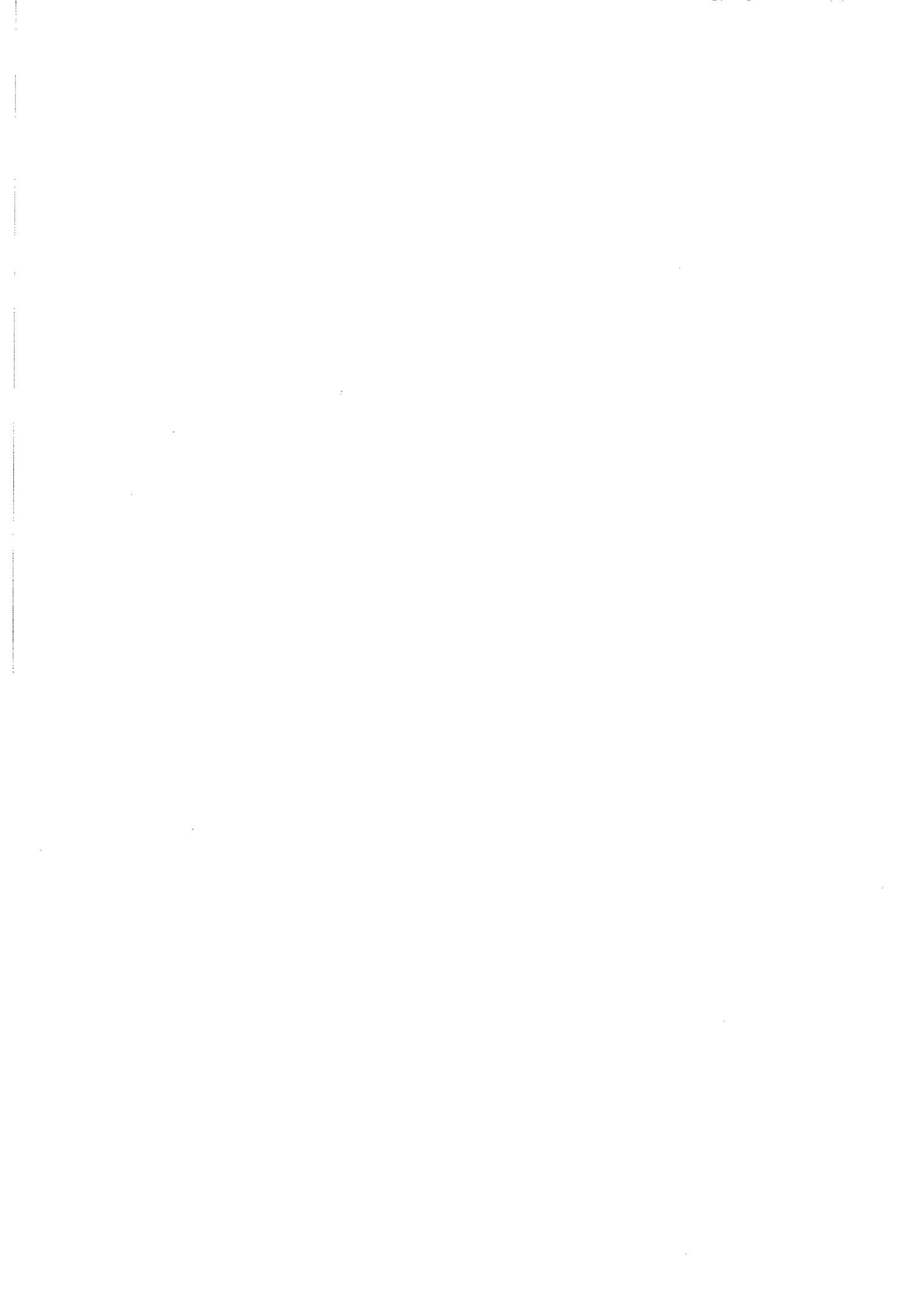
- Mme BERTANDIAS Françoise

- MM. BERTANDIAS Jean-Paul
 BEZES Henri
 DILLET Jean
 BLAMBERT Maurice
 BONNET Jean-Louis
 BONNET-ETIARD Joseph

- Mme BONNIER Jeanne-Marie

- MM. DOUCHERLE André
 BOUCHET Robert
 BOUCHET Yves
 BOUTET DE MONVEL Louis
 BRAYARD Yves
 BUTEL Jean
 CAMMEL Guy
 CARLIER Georges
 CAU Gabriel
 CAUQUIS Georges
 CHARACKOCH Robert
 CHATEAU Robert
 CHIBCH Pierre
 COEUR André
 COUDERC Pierre
 CRABBE Pierre

Physique pharmaceutique
 Chimie analytique
 Clinique de dermatologie
 Parasitologie
 Chimie
 I.S.N.
 Physique
 Physique approfondie
 Electrochimie
 Physique Expérimentale
 Géologie appliquée
 Physique nucléaire
 Biosynthèse de la cellulose
 Statistiques
 Clinique chirurgicale A
 Clinique de Pédiatrie et Puériculture
 Physique
 Mathématiques appliquées
 Pharmacodynamie
 Mathématiques Pures
 Mathématiques Pures
 Mathématiques Pures
 Clinique chirurgicale et Traumatologie
 Géographie
 Mathématiques Pures
 Clinique ophtalmologique
 Clinique Hépatito-Gastro-entérologique
 Chimie Générale
 Chimie et Toxicologie
 Physique nucléaire
 Anatomie
 Mathématiques pures
 Géographie
 Orthopédie
 Clinique rhumatologie et Hydrologique
 Biologie végétale
 Médecine légale et toxicologie
 Chimie organique
 Clinique oto-rhino-laryngologique
 Clinique de neurologie
 Biologie animale
 Chimie analytique et dermatologie
 Anatomie pathologique
 C.E.R.M.O.



- DEDELMAS Jacques
- DEGRANGE Charles
- DELORMAS Pierre
- DENIS Bernard
- DEPORTES Charles
- DESKE Pierre
- DODU Jacques
- DOLIQUE Jean-Michel
- DREYFUS Bernard
- DUCKOS Pierre
- FONTAINE Jean-Marc
- GAGNAIRE Bédier
- GALVANI Octave
- GASTINEL Noël
- GAVENI Michel
- GEINRE Michel
- GERBER Robert
- GERMAIN Jean-Pierre
- GIRAUD Pierre
- JANIN Bernard
- JEANNIN Charles
- JOLY Jean-René
- KABANE André
- KLEIN Joseph
- KOSZUL Jean-Louis
- KRAVCHENKO Julien
- LACAZE Albert
- LACHARNE Jean

- Géologie générale
- Zoologie
- Pneumophysiologie
- Clinique cardiologique
- Chimie Minérale
- Métallurgie
- Mécanique appliquées (IUT I)
- Physique des plasmas
- Thermodynamique
- Cristallographie
- Maths Pures
- Chimie physique
- Mathématiques pures
- Analyse numérique
- Pharmacologie
- Electroradiologie
- Mathématiques pures
- Mécanique
- Géologie
- Géographie
- Pharmacie galénique
- Mathématiques pures
- Physique générale
- Mathématiques Pures
- Mathématiques pures
- Mécanique
- Thermodynamique
- Biologie cellulaire

- Mme LAJZEROWICZ Janine

- MM. LAJZEROWICZ Joseph

LATREILLE René

LATURAZE Jean

LAURENT Pierre-Jean

LE NOC Pierre

LE ROY Philippe

LLIBOUTRY Louis

LOISEAUX Jean-Marie

LONGEQUEUR Jean-Pierre

LOUP Jean

LUU-LUC Cuong

- Melle LUTZ Elisabeth

- MM. MALINAS Yves

MAYNARD Roger

MAZARE Yves

MICHEL Robert

MICOU Max

MOUKIQUAN Claude

MOUSSA André

NEGRE Robert

NOZIERES Philippe

OZENEA Paul

PAYAN Jean-Jacques

PÉRAY-PEYROUA Jean-Claude

PERRET Jean

RACHAIL Michel

RASSAT André

RENAUD Michel

Physique

Physique

Chirurgie thoracique

Biochimie pharmacologique

Mathématiques appliquées

Bactériologie-Virologie

Mécanique (IUT I)

Géophysique

Sciences nucléaires

Physique nucléaire -I.S.N.

Géographie

Chimie organique

Mathématiques pures

Clinique obstétricale

Physique du solide

Clinique médicale A

Minéralogie et pétrographie

Clinique maladies infectieuses

Histologie

Chimie nucléaire

Mécanique

Spectrométrie physique

Botanique

Mathématiques pures

Physique

Sémiologie médicale (neurologie)

Clinique médicale B

Chimie systématique

Thermodynamique

- Mme RENAUBET Jacqueline

- M. REVOL Michel

- Mme RINAUDO Marguerite

- MM. LE ROUGE-MONT Jacques

SARGAZIN Roger

- Mme SEIGLE-MUKAWI Françoise

- MM. SENDEL Philippe

SIBILLE Robert

SOUTIF Michel

TANCHE Maurice

VALLENT François

VALENTIN Jacques

VAN CUTSEM Bernard

VAUQUOIS Bernard

- Mme VERAIN Alice

- MM. VERAIN André

VEYRET Paul

VIGNAIS Pierre

PROFESSEURS ASSOCIÉS

- MM. GREENE Richard

KOTH Walter

SZYMANSKI Zdzislaw

PROFESSEURS SANS CHAIRE

- MM. ARMAND Gilbert

BENZAKEN Claude

BLAREZ Jean-Pierre

BILLET Jean

BOST Michel

BRUGEL Lucien

BUISSON Roger

CHANSBAZ Edmond

CHAMPETIER Jean

CHARLON Michel

CHEN-ALOUA Jean-Pierre

CULOME Maurice

CUNTE René

DELOBEL Claude

- Mme LEPASSEL Roger

- Mme ETERIAPOSSI Jacqueline

- MM. GAUTRON René

GILSON Paul

GLENAT René

GRÉGOIRE Joseph

LAGUÈRES Gérard

RELLANÉ Jean-Louis

HUGNOT Robert

I. ELMAN Simon

JALBERT Pierre

JULLIEN Pierre

Bactériologie virologie

Urologie

Chimie macromoléculaire

Neuro-chirurgie

Clinique chirurgicale B

Botanique

Zoologie

Construction mécanique (IUT I)

Physique générale

Physiologie

Zoologie

Physique nucléaire

Mathématiques appliquées

Mathématiques appliquées

Pharmacie galénique

Biophysique

Géographie

Biochimie médicale

Basses Températures

Cristallographie

Institut des Sciences Nucléaires

Géographie

Mathématiques appliquées

Mécanique

Géographie

Rédiairie

Energétique (IUT I)

Physique (IUT I)

Biochimie

Anatomie

Géographie

Spectrométrie physique

Biochimie médicale

Physique (IUT I)

N.I.A.G.

Mécanique des fluides

Physiologie

Chimie

Géologie et Minéralogie

Chimie organique

Biochimie médicale

Calcul numérique

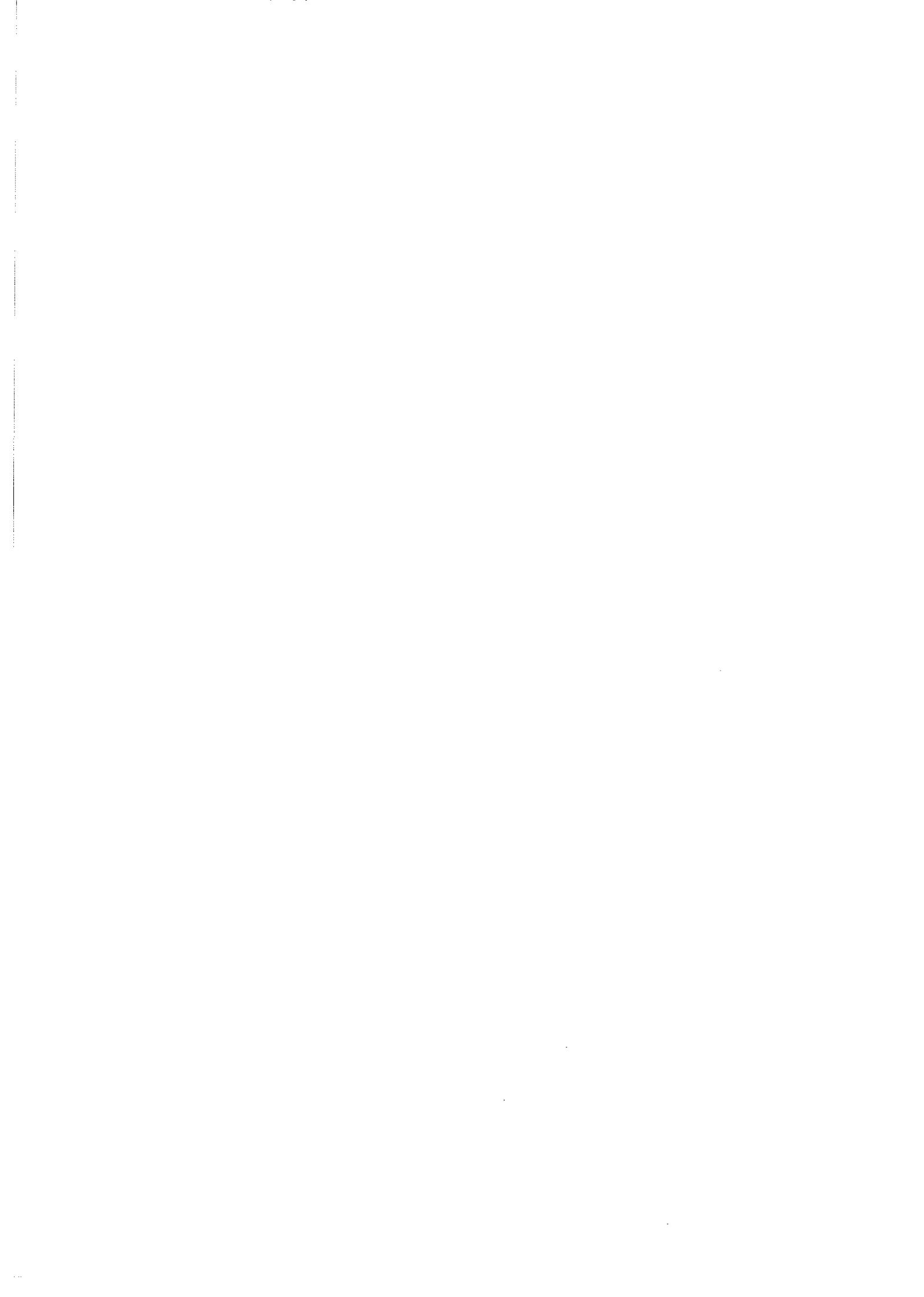
Hématologie

Médecine interne

Physiologie animale

Histologie

Mathématiques appliquées





A ma mère, "La Fattouma"

A Zineb et Zouhair



REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur Les Très Basses Températures de Grenoble. J'adresse mes vifs remerciements à Messieurs R. TOURNIER and D. THOULOZE pour m'avoir accueilli dans le laboratoire.

Je suis très reconnaissant à Madame le Professeur C. SCHLENKER d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur Ph. MANGIN d'avoir bien voulu participer à mon jury.

Monsieur J. MAZUER a assuré la direction de cette thèse. Je lui suis très reconnaissant tant par l'aide efficace que pour l'amitié et la stimulation qu'il m'a apportées.

Monsieur K. MATHO a beaucoup apporté à ce travail dans son aspect plus théorique ; sa grande compétence et ses multiples suggestions et remarques ont été déterminantes pour ce travail. Je l'en remercie chaleureusement.

Monsieur J. CHAUSSY m'a fait profiter de sa grande compétence et ses nombreuses suggestions m'ont beaucoup facilité les mesures. Je le remercie pour son aide bienveillante.

J'exprime toute ma reconnaissance aux techniciens et chercheurs du laboratoire dont la collaboration et l'amitié m'ont été si précieuses.

Je remercie enfin Madame A. MAZET et Mademoiselle V. BUTKOVIC qui ont assuré avec bienveillance une frappe rapide et attentive de ce mémoire.

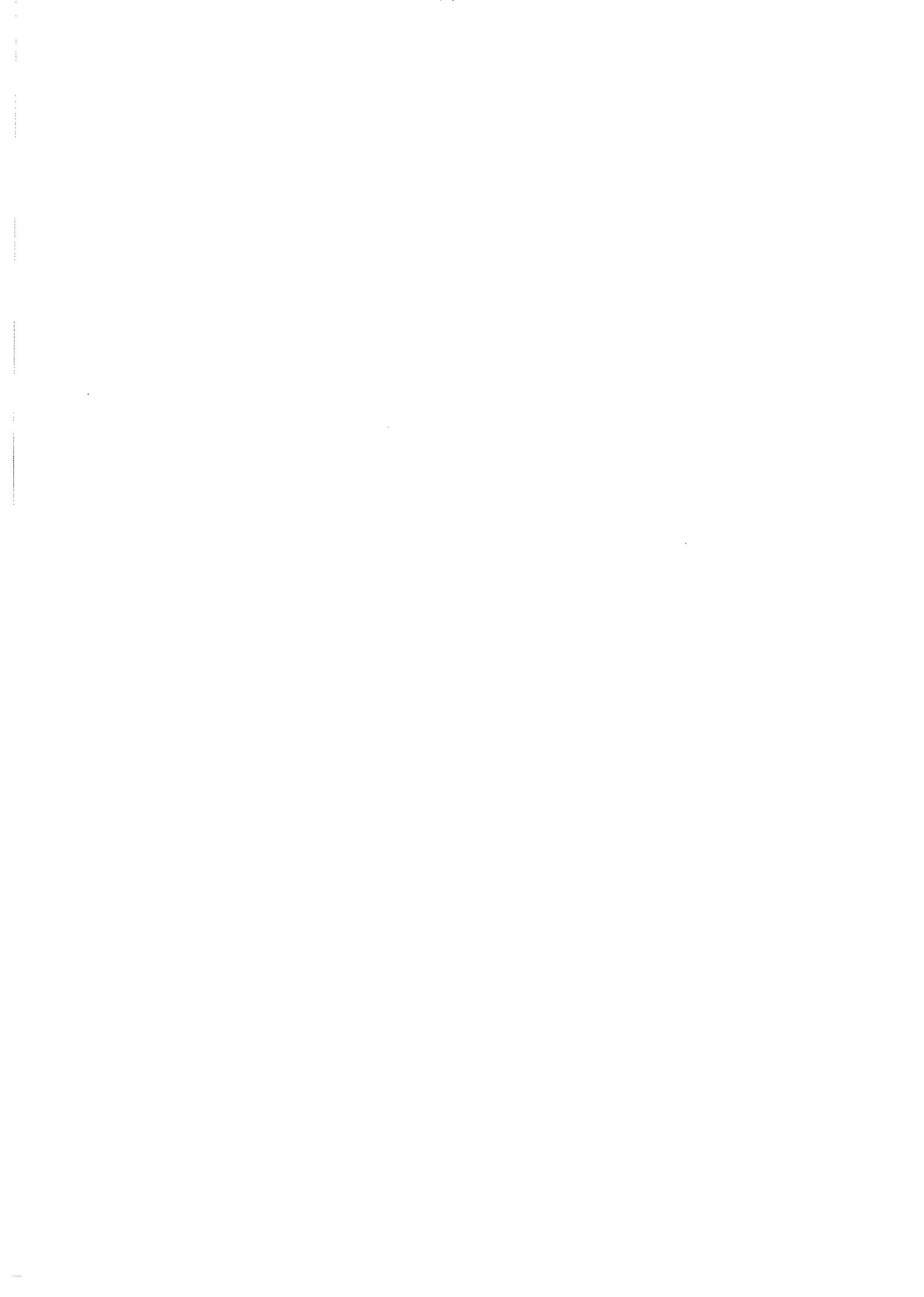


TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
 <u>CHAPITRE I : PREPARATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS</u>	
I. Préparation	3
II. Homogénéité	4
III. Pureté	4
IV. Diagramme de rayons X	5
V. Densité	6
VI. Stabilité	8
 <u>CHAPITRE II : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX</u>	
I. Principe de mesure	11
II. Régulation et mesure de température	13
III. Cryogénie	15
IV. Refroidissement sous vide	17
 <u>CHAPITRE III : RESISTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE</u>	
I. <u>Aspects théoriques</u>	27
Introduction	27
I.1. Modèle de diffraction	28
I.1.a. Liquides	29
I.1.b. Extension aux amorphes	36
I.1.c. Pouvoir thermoélectrique	40
I.1.d. Limites du modèle	43

I.2. Composés cristallins et alliages amorphes de Ce Al	46
I.2.a. Le cérium	46
I.2.b. Composés cristallins.....	48
I.2.c. Alliages amorphes	49
II. <u>Résultats expérimentaux</u>	52
II.1. Résistivité électrique	52
II.2. Pouvoir thermoélectrique	58
III. <u>Discussion</u>	58
III.1. Comportement magnétique	58
III.2. Résistivité électrique	63
III.2.a. Variation avec la température	63
III.2.b. Variation avec la concentration	66
III.3. Pouvoir thermoélectrique.....	73
IV. <u>Conclusion</u>	76
 <u>CHAPITRE IV : CONDUCTIVITE THERMIQUE</u>	
I. Situation actuelle	79
II. Résultats et discussion	83
CONCLUSION	95
BIBLIOGRAPHIE	97

INTRODUCTION

Les phénomènes thermoélectriques sont largement utilisés pour la mesure de températures (thermocouples), mais l'application à la conversion d'énergie est pénalisée par des rendements de conversion trop faibles (Linder, 1970). La "performance" d'un matériau donné, tant du point de vue de la génération d'électricité que du point de vue de la réfrigération par effet Peltier, peut être mesurée par le facteur de mérite Z du matériau (Ioffe, 1957) :

$$Z = \frac{S^2}{\rho k} ,$$

où S est le pouvoir thermoélectrique, ρ la résistivité électrique et k la conductivité thermique.

Les composés de cérium montrent en général un pouvoir thermoélectrique géant autour de 100 K (Cornut, 1976 ; Jaccard, 1981), et leur facteur de mérite peut être élevé dans cette gamme de température. CePd_3 et CeIn_3 , par exemple, ont un facteur de mérite à $T < 100$ K supérieur à celui de Bi_2Te_3 (Gambino et al, 1973), qui figure parmi les thermoéléments les plus intéressants pour des températures voisines de la température ambiante. A plus basses températures, les composés de cérium sont parmi les meilleurs candidats pour la conversion thermoélectrique.

La conductivité d'un amorphe ne peut que baisser par rapport au composé cristallin correspondant, vu l'introduction du désordre structural. Il serait donc possible d'augmenter encore le facteur de mérite, toutes choses égales par ailleurs. Il est vrai que la résistivité électrique est déjà élevée dans un composé tel le CeAl_3 , environ $100 \mu\Omega\text{cm}$ entre 50 et 300 K, ce qui est l'ordre de grandeur dans plusieurs systèmes amorphes. On s'attend donc à ce que le facteur ρk puisse être influencé favorablement en passant à l'état amorphe.

C'est le comportement du pouvoir thermoélectrique qui est le moins prévisible, la règle de Nordheim-Gorter n'étant peut-être pas applicable.

Ainsi est née l'idée d'étudier entre environ 1 et 300 K les trois propriétés de transport citées dans un système amorphe contenant du cérium. Nous avons choisi d'étudier les alliages avec aluminium (notés $a\text{-Ce}_x\text{Al}_{100-x}$), car les composés cristallins correspondants ont été étudiés dans le laboratoire (Cornut, 1976; Peyrard, 1980). Nous savons qu'un effet Kondo bien marqué est présent dans ces composés où les ions de cérium sont régulièrement disposés. Cette étude nous donne aussi l'opportunité de voir ce que devient l'effet Kondo dans un système concentré où la régularité des sites est brisée. Les résultats du premier alliage étudié ($a\text{-Ce}_{25}\text{Al}_{75}$) ont été décevants en ce qui concerne le facteur de mérite, mais ils nous ont incité à continuer l'étude de cette famille d'alliages afin d'essayer de comprendre les phénomènes de transport dans ce système complexe et les mécanismes qui permettent d'optimiser le facteur de mérite.

La préparation des échantillons et leur caractérisation font l'objet du premier chapitre. L'appareillage utilisé pour la mesure des propriétés de transport est présenté dans le chapitre II. Dans le chapitre III, consacré à la résistivité électrique et au pouvoir thermoélectrique, nous exposons le modèle de diffraction qui est communément appliqué dans les systèmes amorphes, avant de souligner ses limites et ses perspectives. Nous rappelons ensuite quelques propriétés du cérium et des composés de CeAl, propriétés liées à l'électron 4f de la terre rare. Nos résultats sont alors exposés et discutés en termes du modèle de diffraction et en liaison avec les résultats des composés. Enfin, dans le chapitre IV, après avoir rappelé les connaissances actuelles concernant la conductivité thermique dans les systèmes amorphes, nous présentons nos résultats et discutons l'absence du "plateau" vers 10 K dans la conductivité du système $a\text{-Ce}_x\text{Al}_{100-x}$, plateau habituellement observé dans les systèmes amorphes.

Chapitre IPREPARATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

La préparation et la caractérisation des alliages ont été effectuées par le service de chimie du laboratoire. Je tiens à remercier particulièrement Melle Amiot et M. Palteau pour leur amicale collaboration.

I - PREPARATION

Les alliages de métaux amorphes (encore appelés verres métalliques) sont fabriqués principalement par deux méthodes (pour des généralités sur les verres métalliques, voir Cahn, 1981) : dans la première, le liquide correspondant est très rapidement refroidi (melt-quenching), tandis que dans la seconde, l'alliage est déposé sur un substrat froid, soit à partir de la phase vapeur (vapeur-quenching), soit en pulvérisant l'alliage cristallin correspondant (sputtering). Dans tous les cas, le point important est que les atomes ne doivent pas avoir le temps de se ré-arranger en un réseau régulier. Le terme "verre" est parfois réservé aux amorphes préparés par la première méthode. Celle-ci, rapide et peu coûteuse, est largement utilisée sous diverses formes (splat cooling, melt spinning) ; cependant, elle ne permet la fabrication que d'un nombre limité d'alliages et dans des gammes de concentration restreintes. La deuxième méthode permet par contre la fabrication d'un nombre plus grand d'alliages et dans des gammes de concentration plus larges.

Les alliages étudiés ici ont été produits par pulvérisation. Un alliage à l'état cristallin est bombardé par des ions d'un gaz inerte, ici de l'argon. Les atomes de cérium et d'aluminium sont alors éjectés et viennent se condenser sur un substrat dont la température est maintenue à 77 K, ce qui empêche le réarrangement des atomes.

Différents alliages de CeAl ont été ainsi préparés. Les échantillons se présentent sous la forme de plaquettes de 23 X 46 mm ; l'épaisseur n'est pas constante, elle varie pour une plaquette donnée entre 60 μ et 100 μ .

Les différentes concentrations nominales en aluminium sont : 14, 50, 75 et 88 %. Ici et dans toute la suite, il s'agit de concentrations atomiques.

II - HOMOGENEITE

Des expériences de spectroscopie d'absorption atomique ont permis de déterminer la concentration en aluminium de ces alliages amorphes. Des écarts notables par rapport aux concentrations nominales sont notés ; ainsi, un échantillon de concentration nominale en aluminium égale à 75 % contenait en fait 70 % d'aluminium. Ces écarts sont attribués en partie (l'inhomogénéité est une autre cause, voir plus bas) au fait que la cible elle-même a une concentration différente de la concentration nominale.

Mais surtout, il s'est avéré que différents échantillons prélevés sur la même plaquette (donc de même concentration nominale) avaient des concentrations différentes ; les écarts atteignent $\Delta x \sim 5\%$. Cette inhomogénéité est attribuée principalement à la diffusion des atomes éjectés de la cible et se dirigeant vers le substrat par des atomes d'argon de l'enceinte : les atomes d'aluminium, moins lourds que ceux du cérium, sont plus déviés que ces derniers et une inhomogénéité dans l'alliage amorphe s'en suit. Ceci n'a été découvert qu'après l'étude du premier alliage dont le dosage n'a pas été effectué directement sur l'échantillon, mais sur un morceau provenant de la même plaquette de pulvérisation. Par contre, les concentrations des autres alliages étudiés sont déterminées beaucoup plus précisément. En effet, les échantillons utilisés pour les études des phénomènes de transport sont récupérés et des dosages sont effectués sur ces mêmes échantillons. Les concentrations en aluminium des alliages étudiés sont ainsi (en pourcentage et à mieux que 1 % près) : 86, 77, 76, 75 \pm 5, 43 et 12.

III - PURETE

L'analyse des spectroscopies de masse des alliages indique la présence d'impuretés, essentiellement de l'hydrogène et de l'argon. Ce dernier a dû être piégé lors de la préparation de l'alliage, tandis que l'hydrogène était probablement présent dans la cible elle-même. D'autres impuretés sont repérées, en plus petite quantité. Le tableau I .1 suivant donne les résultats pour un alliage de concentration nominale en aluminium égale à 12 %.

	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
H ₂	8	23,5	40,9	53,3	40,3	20,7	24,7
CH ₄	8	15,7	21,5	24,6	16,0	8,9	7,7
N ₂ + CO	8	7,8	6,5	4,8	2,2	1,1	1,0
ARGON					34,4	65,7	63,7
CO ₂	76	51,0	29,0	15,6	6,4	3,3	2,6
Hydro - carbures C ₂ - C ₃		2,0	2,1	1,7	0,7	0,4	0,3
Volume de gaz (mm ³)	23	46	92	171	472	1 040	1 187
Volume d'argon (mm ³)					162	683	756

Résultats rimés en volume %.

Observations : poids de l'échantillon : 106,5 mg.

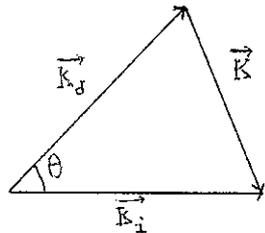
Tableau I-1. Présence d'impuretés dans l'alliage CeAl de concentration nominale 12 % en aluminium. Les volumes sont donnés à température et pression normales.

L'ensemble de ces impuretés représente, en pourcentage atomique, 2 à 3 %. Dans la suite, ceci sera négligé et on écrira les alliages étudiés sous la forme Ce_xAl_{100-x} , avec $x = 14, 23, 24, Y, 57$ et 88 ; $Y = 25 \pm 5$ et l'alliage correspondant sera noté dorénavant Ce_YAl_{100-Y} .

IV - FIGURES DE DIFFRACTION

Le caractère amorphe des alliages préparés peut être vérifié par des expériences de diffraction des rayons X. Celles-ci permettent en outre, d'avoir des informations sur l'ordre à courte distance, car si auparavant, on considérait la structure d'un matériau amorphe comme étant totalement désordonnée, on sait aujourd'hui que ce n'est pas le cas.

Dans une expérience de diffraction des rayons X, l'échantillon étudié reçoit un faisceau parallèle d'une lumière monochromatique (ici, la raie K_{α} du cuivre est utilisée, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) et l'intensité diffractée dans une direction d'angle θ est mesurée avec un détecteur. Pour une diffusion élastique, l'angle θ est relié au vecteur de diffusion K par la relation (fig. I-1) :



$$K = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (\text{I-1})$$

Fig. I-1. Diffusion élastique (i : incident, d : diffusé,

$$k_i = k_d = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Les résultats obtenus sont typiques d'un amorphe. Les pics de Bragg ne sont pas visibles ; on n'observe plus qu'un premier pic principal situé à $K = K_p$ (fig. I-2), et un deuxième pic beaucoup moins intense et plus large, non représenté sur la figure.

Les valeurs de K_p sont réunies dans le tableau I-2.

x	25	50	88
$k_p (\text{\AA}^{-1})$	2,42	2,27	2,19

Tableau I-2. Position du premier pic K_p de diffraction, pour $\text{Ce}_x\text{Al}_{100-x}$ ($K_p = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_p/2)$).

V - DENSITE

Une mesure de densité a été effectuée, par pesée dans du toluène. Un seul alliage a été ainsi caractérisé, celui dont la concentration nominale en aluminium est 75 %. On trouve une densité égale à 4,02, à 20°C.

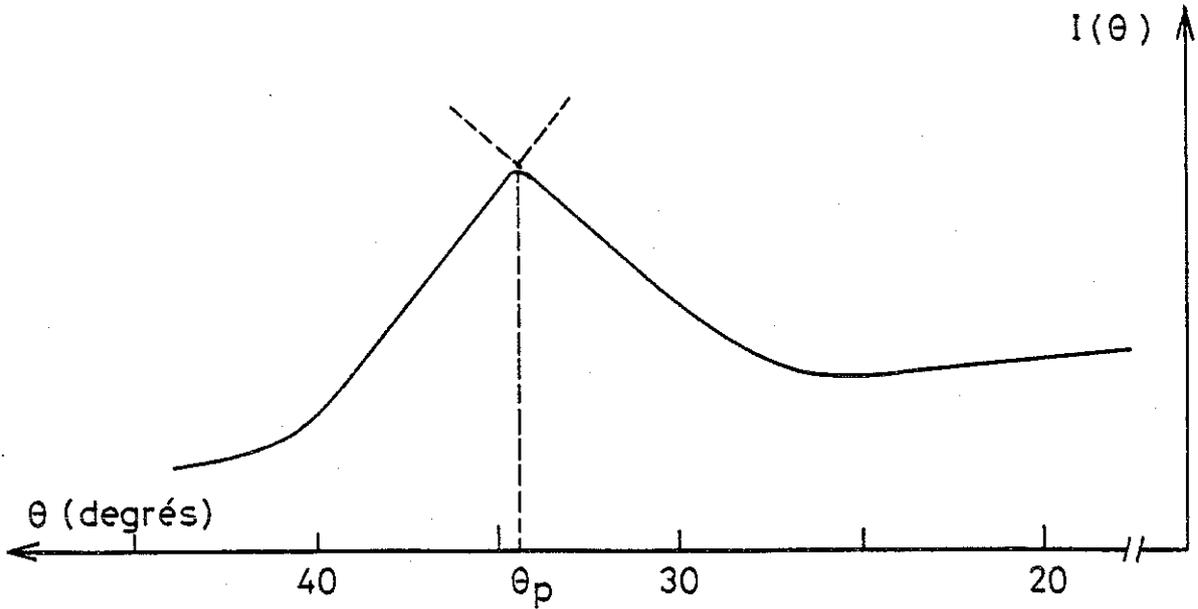


Fig.I-2 : Allure typique de l'intensité des rayons-X diffractés (en unités arbitraires), en fonction de l'angle de diffusion θ (le second pic n'est pas représenté).

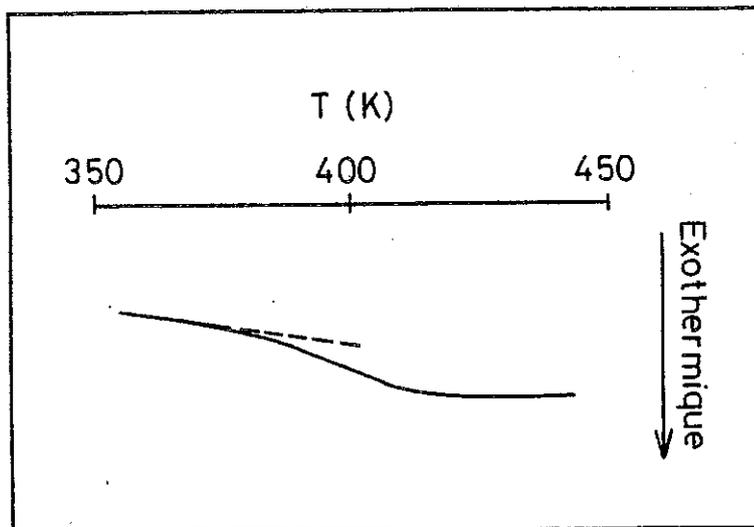


Figure I-3 : courbe d'analyse thermique différentielle pour $\text{Ce}_{25}\text{Al}_{75}$, montrant la réaction exothermique vers 350 K. (Taux de chauffage : 40 K/mn)

VI - STABILITE

Si on porte un alliage amorphe jusqu'à une température suffisante, le système acquiert suffisamment d'énergie pour que les atomes se ré-organisent en une structure cristalline ; l'énergie du système est alors plus basse et il y a libération de chaleur.

La stabilité d'un matériau amorphe caractérise sa résistance à la cristallisation. Toutes choses étant égales, la stabilité est très sensible à l'histoire thermique.

Des expériences d'analyse thermique différentielle (A.T.D.) ont été effectuées sur les alliages de CeAl. Le principe est de chauffer l'un à côté de l'autre échantillon étudié et un échantillon de référence ; on mesure alors, en fonction de la température et pour un taux de chauffage donné, la chaleur qu'il faut fournir à l'échantillon étudié (par rapport à celle demandée par la référence) pour garder les deux corps à la même température. Cette technique permet de déceler, au niveau de l'alliage étudié, toute transformation structurale s'accompagnant d'une absorption ou d'une libération d'énergie.

Bien avant la cristallisation, et pour tous les alliages étudiés les résultats ont montré l'existence d'un phénomène irréversible vers 350 K, décelé par une réaction exothermique. La figure I-3 montre l'allure de la courbe d'A.T.D. pour un alliage de concentration nominale égale à 25 %. Ce phénomène est sensible à la cinétique, à l'histoire thermique. Notre propos n'est pas de faire ici une étude détaillée ou comparative mais seulement de rapprocher ces phénomènes irréversibles de ceux constatés vers cette même température sur les courbes de résistivité électrique (chap. III).

La cristallisation a lieu à des température plus élevées, entre 500 et 600 K. La cristallisation se manifeste sur la courbe d'A.T.D. par un pic exothermique (fig. I-4), mais parfois on observe deux ou même trois pics (fig. I-5). Ceci est un phénomène assez général, correspondant à des cristallisations partielles (voir Van Swijgenhoven et al, 1982 et références citées).

Pour les températures de cristallisation, là encore, il est difficile d'être précis. Pour pouvoir faire une étude comparative, il faudrait que les échantillons subissent le même "chemin thermique". Or, ici, les taux de chauffage étaient différents et certains échantillons ont subi des paliers à certaines températures. Nous donnons toutefois les résultats suivants, pour les températures de début de cristallisation, prises au pied des premiers pics des courbes d'A.T.D. (x est la concentration nominale en cérium, T le taux

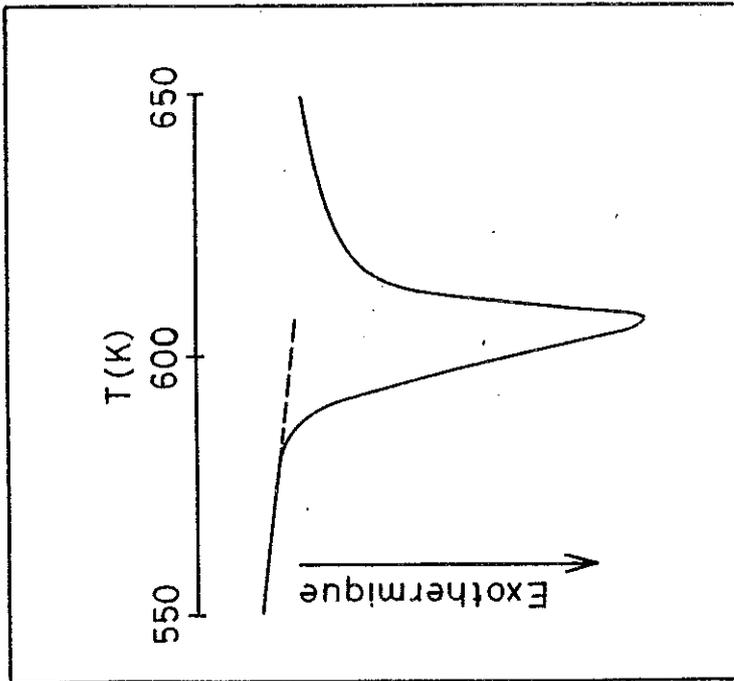


Fig. I-4 : courbe d'analyse thermique différentielle pour $\text{Ce}_{50}\text{Al}_{50}$, montrant un pic de cristallisation (Taux de chauffage : 20 K/mn).

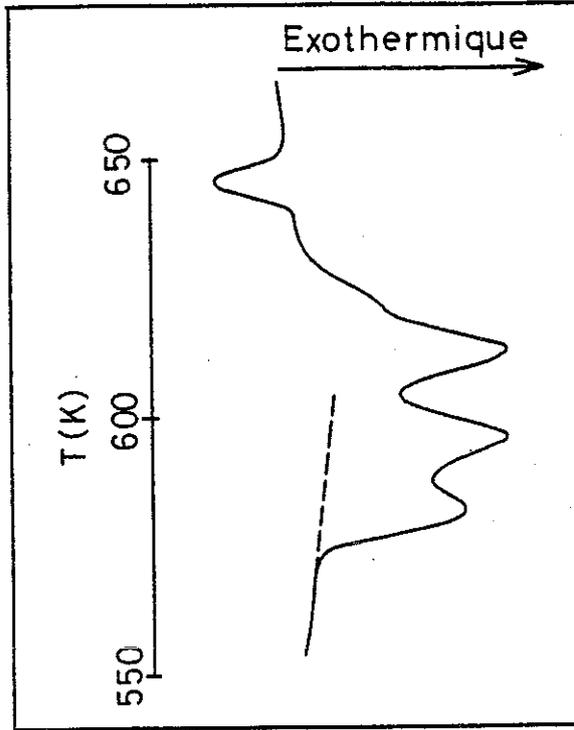


Fig. II-5 : courbe d'analyse thermique différentielle pour $\text{Ce}_{14}\text{Al}_{86}$, montrant plusieurs pics de cristallisation (taux de chauffage : 40°K/mn).

de chauffage):

Pour $x = 14 \%$ et $T = 40^\circ/\text{mn}$, les températures de cristallisation T_{cr} pour trois échantillons sont comprises entre 570 et 575 K. Pour $x = 25 \%$ et $T = 40^\circ/\text{mn}$, T_{cr} est compris entre 500 et 540 K, pour 4 échantillons. Pour $x = 50\%$ et $T = 20^\circ/\text{mn}$, $T_{\text{cr}} = 580$ K (un échantillon). Enfin, pour $x = 88$ et $T = 10^\circ/\text{mn}$, T_{cr} est compris entre 495 et 500 K (2 échantillons). Le tableau I-3 résume ces valeurs.

x	14	25	50	88
Taux de chauffage (K.mn ⁻¹)	40	40	20	10
T_{cr} (K)	570	500	580	500

Tableau I-3. Températures de début de cristallisation du système $\text{Ce}_x\text{Al}_{100-x}$

Il est difficile de comparer ces températures. Cependant, si l'on tient compte du fait que diminuer le taux de chauffage doit diminuer la température de cristallisation, on peut avancer que le maximum de stabilité est obtenu avec l'alliage à 50 % de cérium.

Chapitre I I

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Il s'agit de mesurer simultanément, entre 1 et 350 K, les propriétés de transport suivantes : le pouvoir thermoélectrique (P.T.E.) S , la résistivité électrique ρ et la conductivité thermique k . Pour cela, il faut disposer :

- a) d'un système produisant des températures basses,
- b) d'un système de régulation et de mesures de température,
- c) d'un système de mesures des propriétés étudiées.

Nous avons décrit l'appareillage utilisé dans une publication, reproduite à la fin de cette section. On y trouvera des détails sur les problèmes expérimentaux et sur le matériel utilisé, ainsi que les résultats des manipulations préliminaires. Il convient ici d'exposer les idées essentielles du montage.

I - PRINCIPE DES MESURES

Par souci de clarté, on va s'intéresser pour le moment aux mesures à une température T_0 donnée, sans se soucier de cette dernière. On considèrera simplement que l'échantillon est en contact thermique avec une source appelée source froide, l'ensemble étant à la température T_0 (fig. II-1a).

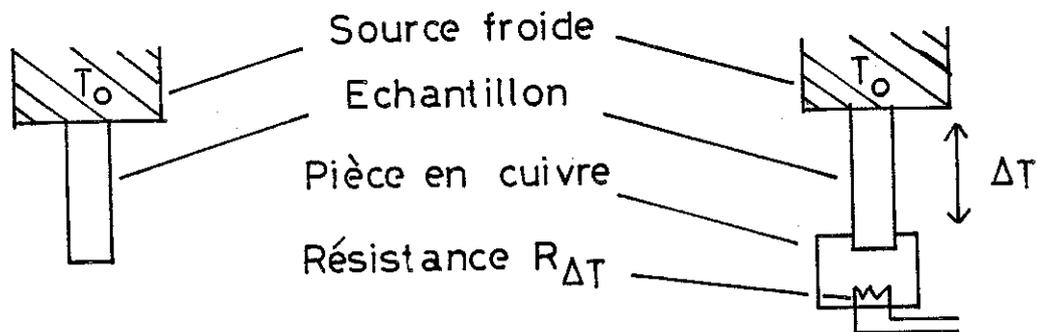


Fig. II-1a. Echantillon
à la température T_0

Fig. II-1b. Application d'un
gradient de température.

Pouvoir thermoélectrique

Il s'agit de mesurer la différence de potentiel ΔV qui apparaît aux bornes de l'échantillon, quand celui-ci est soumis à un gradient de température ΔT ; le P.T.E. (ou coefficient de Seebeck) S est donné par $S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$.

Une petite pièce en cuivre, porteuse d'une résistance $R_{\Delta T}$ alimentée par une source de courant, est fixée au bas de l'échantillon (fig.II -1b). Cette résistance permet l'application d'un gradient de température le long de l'échantillon. On mesure la f.e.m. qui en découle en reliant l'échantillon à un nanovoltmètre par des fils d'un matériau A (fig.II -2a). Ces fils étant eux-mêmes soumis au gradient de température, toute mesure ne permettra de déterminer que le P.T.E. relatif $S_{XA} = S_X - S_A$, la tension mesurée étant :

$$\Delta V_A = (S_X - S_A) \Delta T \quad (\text{II -1})$$

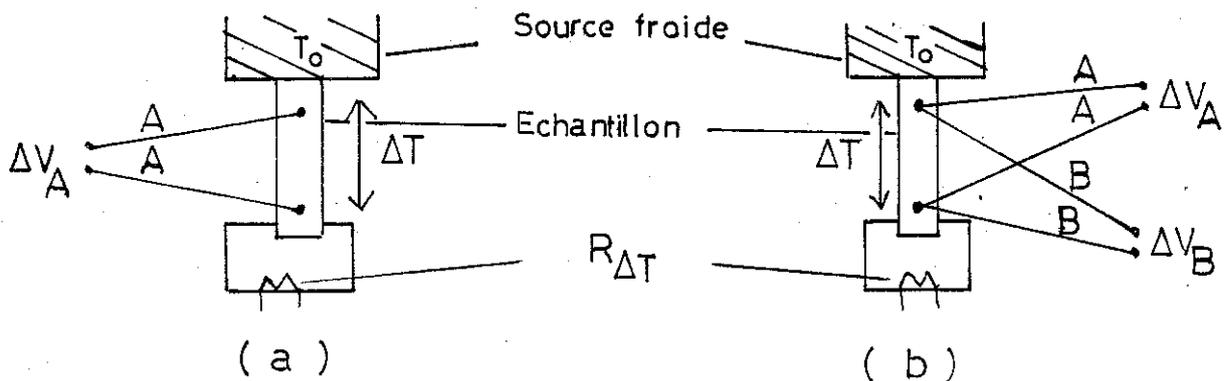


Fig.II-2 : mesure du pouvoir thermoélectrique. a) un voltmètre V_A est utilisé, b) 2 voltmètres V_A et V_B sont utilisés

Utilisons maintenant un deuxième matériau B (figII -2b) et un deuxième nanovoltmètre. On va de même mesurer une tension ΔV_B :

$$\Delta V_B = (S_X - S_B) \Delta T \quad (\text{II -2})$$

D'où :

$$S_X = \begin{cases} S_A + (S_B - S_A) \frac{\Delta V_A}{\Delta V_A - \Delta V_B} \\ S_B + (S_B - S_A) \frac{\Delta V_B}{\Delta V_A - \Delta V_B} \end{cases} \quad (\text{II-3})$$

Ainsi, la mesure des deux tensions V_A et V_B permet la détermination du P.T.E. absolu de l'échantillon à une température moyenne $T + \Delta T/2$ et cela sans avoir à mesurer directement la différence de température ΔT ; il suffit d'utiliser deux matériaux A et B de P.T.E. absolus connus. Le couple Au + 0,07 at%Fe/chromel a été choisi, en raison de la grande sensibilité du premier à basses températures et celle du second à hautes températures.

Conductivité thermique

Avec le montage précédent, la mesure de la conductivité thermique est immédiate ; il suffit de mesurer la puissance $P_{\Delta T}$ envoyée pour créer le gradient de température, la conductance K du matériau étant $K = \frac{P_{\Delta T}}{\Delta T}$ (fig.II -3), où T se détermine par $T = \frac{\Delta V_A - \Delta V_B}{S_B - S_A}$. On suppose pour l'instant que toute l'énergie dégagée dans la résistance $R_{\Delta T}$ s'écoule le long de l'échantillon, ce qui n'est vrai qu'à basses températures ($T \lesssim 100$ K). La conductivité thermique est $k = K s/l$, le rapport s/l est appelé facteur géométrique de l'échantillon de section s et de longueur l .

Résistivité électrique

Si on relie l'échantillon à une source de courant (fig.II -3), la résistivité du matériau est immédiatement déterminée par la lecture de ΔV_A ou ΔV_B , le courant et le facteur géométrique étant connus.

Il est ainsi possible de mesurer, pour un même échantillon, les trois coefficients étudiés. Nous nous intéressons maintenant aux moyens de faire varier, et de mesurer, la température de l'échantillon, la source froide étant toujours à la température T_0 .

II - REGULATION ET MESURE DE TEMPERATURE

L'échantillon étant initialement à la température T_0 de la source froide, il s'agit de le porter à une température supérieure T_1 constante, d'effectuer les mesures, puis de réguler à une deuxième température T_2 , etc...

Pour réguler, il faut disposer d'un système qui commande l'apport de

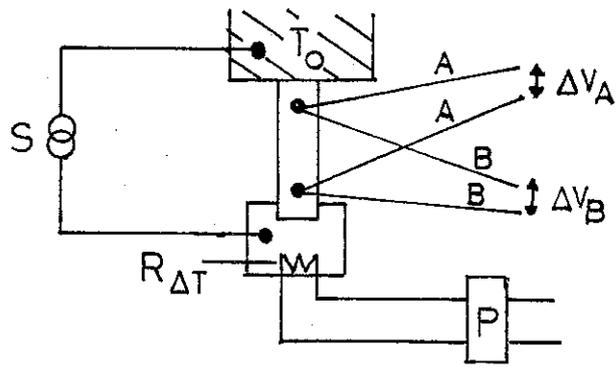


Fig.II-3 : addition d'un appareil P de mesure de la puissance $P_{\Delta T}$ pour la conductivité thermique et d'une source de courant S' pour la résistivité électrique.

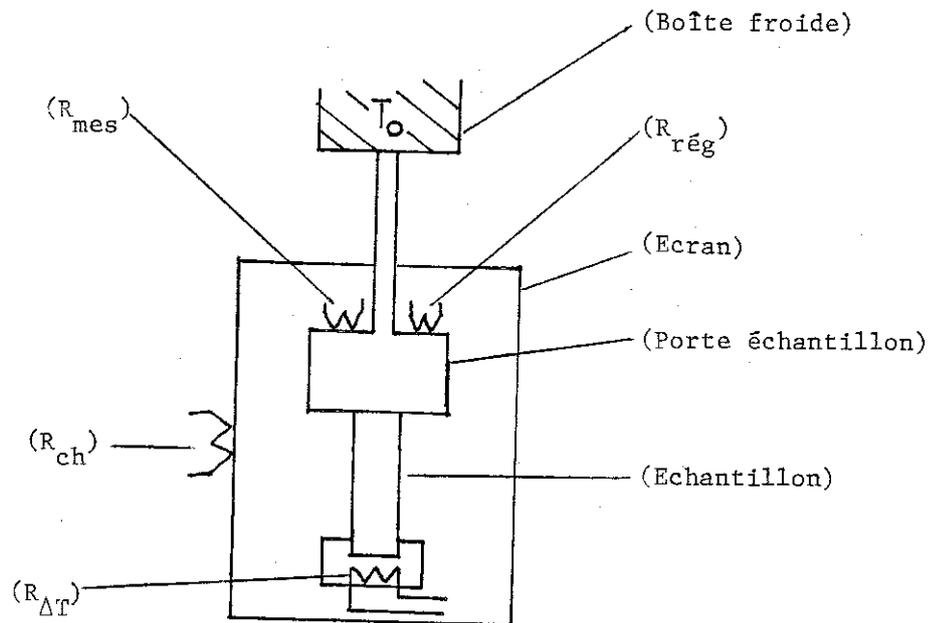


Fig.II-4 : différentes résistances utilisées

de frigories ou de calories à l'échantillon, donc d'une source froide et d'une source chaude. La première est naturellement la source froide à T_0 considérée plus haut ; elle est reliée à l'échantillon par des tiges en laiton qui constitueront des fuites thermiques. La deuxième est constituée d'une résistance de chauffage R_{ch} portée par un écran entourant l'échantillon (fig.II -4). Quant au système régulateur, il utilise des résistances étalonnées. Pour la régulation, on utilise une résistance de carbone entre 1 et 30 K, puis au-delà, une résistance de platine. La valeur de la résistance correspondant à la température désirée est affichée par l'opérateur et un pont de mesure permet de comparer constamment cette valeur à celle d'une résistance R_{reg} située au niveau de l'échantillon. Suivant le signal de déséquilibre du pont, l'échantillon reçoit des calories via la résistance de chauffage ou des frigories via les fuites thermiques et la boîte froide.

La température de l'échantillon est déterminée avec précision par d'autres résistances étalonnées (pour la mesure, on utilise entre 1 et 30 K une résistance de germanium, plus reproductible que celle de carbone, et au-delà de 30 K, une résistance de platine), R_{mes} , dont la mesure se fait avec un deuxième pont.

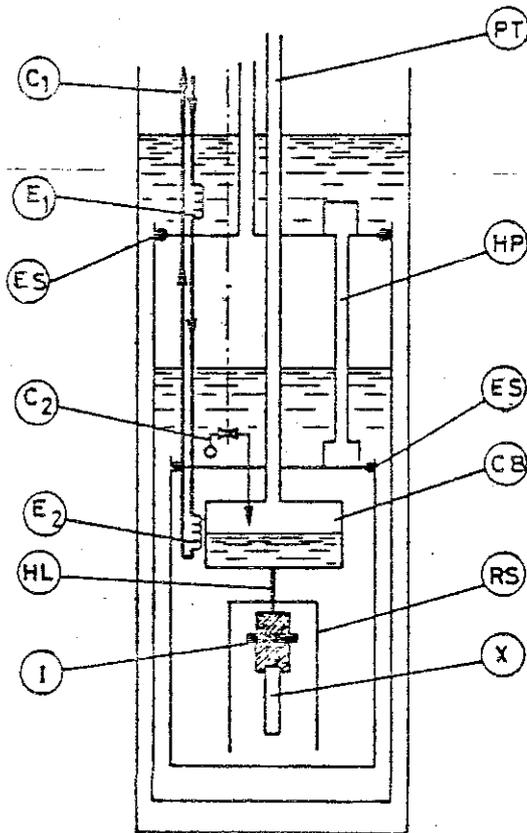
III- CRYOGENIE

La nature de la source froide n'a pas encore été explicitée. Nous allons voir maintenant comment l'utilisation de l'hélium et de l'azote liquides permet de fixer successivement sa température T_0 à 1,2 K, 4 K, puis 80 K, ce qui permet de réguler entre 1,5 et 350 K.

L'hélium liquide est contenu dans un vase V_1 muni d'un vide d'isolement, plongé entièrement dans un vase d'azote V_2 , également muni d'un vide d'isolement (fig.II -5). Un calorimètre C contenant l'échantillon est plongé dans l'hélium. Ce calorimètre, dans lequel on a fait le vide (cf.§II-4) contient en outre une enceinte appelée boîte froide BF qui constitue la source froide.

L'hélium liquide du vase peut communiquer avec la boîte froide par l'intermédiaire d'un circuit cryogénique C_2 dont l'ouverture est commandée par une vanne (fig.II -5). En ouvrant celle-ci et en pompant légèrement, la boîte froide se remplit d'hélium. Sa température est alors de 4,2 K. Si

maintenant, on ferme la vanne, on peut diminuer la température de la boîte froide en pompant sur celle-ci jusqu'à atteindre dans notre montage la température $T_0 = 1,2$ K. Il est alors possible de réguler entre 1,5 et 5 K. A partir de la température de l'hélium liquide, il n'est plus nécessaire de pomper. La vanne est réouverte et une légère circulation d'hélium du vase vers la boîte froide permet de maintenir celle-ci à la température $T_0 \approx 4$ K. On régule alors jusqu'à 80 K. Au-delà, la boîte froide sera maintenue à la température de l'azote liquide. Pour cela, on utilise un circuit cryogénique C_1 dans lequel circule de l'hélium gazeux (fig.II -5). Celui-ci échange au départ avec l'azote (serpentin E_1) pour aller ensuite échanger avec la boîte froide (serpentin E_2). La température de la boîte froide reste alors à $T \approx 80$ K, ce qui permet de réguler jusqu'à 350 K.



- C_1 et C_2 : Circuits cryogéniques
- C.B. : Boîte froide
- E_1 et E_2 : serpentins
- E.S. : Joint "silastène"
- H.L. : Fuites thermiques
- H.P. : Thermosiphon
- I. : Isolant électrique
- P.T. : Tube de pompage
- R.S. : Ecran
- X. : Echantillon

Fig.II-5 : cryostat

Tels sont les principes du montage utilisé. Un point important, celui du refroidissement à partir de l'ambiante, n'a pas encore été abordé. Le refroidi-

dissement doit se faire sous vide, en partie à cause de contraintes liées à la mesure de la conductivité thermique, et c'est ce que nous allons discuter maintenant.

IV- REFROIDISSEMENT A PARTIR DE L'AMBIANTE

Lorsque le principe de la mesure de la conductivité thermique a été exposé, il a été supposé que toute l'énergie dégagée dans la résistance $R_{\Delta T}$ était évacuée le long de l'échantillon (fig.II -1b). Or, une partie de cette énergie peut être évacuée par convection et rayonnement. Les pertes par convection sont rendues négligeables en faisant le vide dans le calorimètre et en remplissant le vase V_1 d'hélium liquide même aux températures supérieures à 80 K, ce qui permet la condensation des gaz résiduels sur les parois du calorimètre. Par contre, les pertes par rayonnement subsistent. A basses températures ($T < 100$ K), elles sont négligeables et la conductivité mesurée est bien celle de l'échantillon. Il n'en est plus de même à hautes températures et il faut alors impérativement tenir compte des pertes ; or l'évaluation de celles-ci est bien plus facilitée si le rayonnement intervient seul.

Il est donc nécessaire de faire le vide dans le calorimètre. Une autre contrainte est imposée par le joint utilisé pour fermer le calorimètre. Ce joint ("silastène") est facile à manipuler, mais il n'est pas étanche au gaz d'hélium à température ambiante, ce qui oblige à faire le vide dans le vase d'hélium pendant le refroidissement de l'ambiante à 77 K. La situation est donc la suivante : le calorimètre (contenant l'échantillon) est sous vide et se trouve à l'intérieur du vase d'hélium qui est sous vide aussi, et l'ensemble est plongé dans le vase d'azote (fig.II -5, mais où le vase d'hélium est encore sous vide). Le problème est alors de refroidir l'échantillon à partir de l'ambiante, malgré le vide.

- Pour refroidir les parois du calorimètre, on utilise un thermosiphon. Celui-ci est un tube contenant un gaz sous pression, ici de l'azote sous 15 bars ; l'extrémité supérieure est en contact avec l'azote liquide du vase, l'extrémité inférieure avec la paroi du calorimètre (fig.II -5). Le gaz du thermosiphon permet, par condensation-évaporation, le transport de frigories du point chaud vers le point froid. Ce processus ne peut pas se faire dans l'autre sens, d'où le nom de "diode thermique".

- Dans le même temps, un autre système est utilisé pour refroidir l'intérieur du calorimètre. Nous avons vu au § II -3 comment une circulation d'hélium gazeux

dans le circuit C_1 permet de maintenir la boîte froide à 77 K. Ce même système permet évidemment de refroidir l'intérieur du calorimètre de l'ambiante jusqu'à 77 K.

Pour descendre plus bas en température, on remplit le vase d'hélium et on utilise les circuits vus au §II -3 : circulation d'hélium gazeux dans le circuit C_2 pour descendre à 4,2 K, puis pompage sur le bain d'hélium de la boîte froide pour atteindre 1,2 K. Le temps nécessaire en partant de l'ambiante est de l'ordre de 6 heures.

Des informations supplémentaires sur le montage ainsi que les étalonnages des thermocouples utilisés figurent dans la publication ci-jointe. Il faut noter ici que la concentration du premier alliage CeAl étudié s'est avérée imprécise (pourcentage atomique d'aluminium : 75 + 5 (chap.I)) et qu'une étude plus précise des pertes par rayonnement nous a amené à modifier les conclusions sur la conductivité thermique de cet alliage (chap.IV).

Simultaneous measurements of thermopower, thermal conductivity, and electrical resistivity between 1.2 and 350 K

J. Chaussy, A. Guessous, and J. Mazuer¹⁾

C.R.T.B.T. (associated U.S.M.G.)-C.N.R.S. B.P. 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France

(Received 5 May 1981; accepted for publication 19 July 1981)

We described a fast-cooling cryostat with a novel cooling system using a nitrogen heat pipe. The principal feature of the cryogenic assembly is an evacuated calorimeter containing a heat sink which can be maintained successively at 1, 4.2, and 77 K during the experiment. This allows sample regulation from 1.5 to 350 K. An electronic circuit including noise filters and nanovoltmeters is used to measure the electrical resistivity, thermal conductivity, and thermoelectric power of conducting or semiconducting materials. We used a commercially available Au-Fe-chromel couple as the working thermocouple. First, we calibrated it against germanium and platinum resistance thermometers, and compared the thermoelectric scale so obtained with previous calibrations. We report a preliminary test on pure lead which enabled us to obtain the absolute thermoelectric powers of AuFe and chromel and also to estimate the parasitic radiative heat transfer during thermal conductivity measurements. We also report the three transport properties of the title for an amorphous $\text{Ce}_{0.3}\text{Al}_{0.7}$ alloy prepared by sputtering a crystalline CeAl_3 compound. The thermal conductivity and electrical resistivity were essentially those associated with amorphous materials. The thermoelectric power exhibited structure at low temperatures which suggests that a weak magnetism appeared in this glassy structure formed from the typical Kondo compound CeAl_3 .

PACS numbers: 07.20. - n, 07.50. + f

INTRODUCTION

The thermoelectric power (TEP) of metals, semiconductors, and alloys is a physical property which is very sensitive to the states of electrons in these solids. More particularly, TEP measurements are a very convenient way of getting information on the various scattering mechanisms of electrons by other electrons, phonons, and impurities. The temperature variation of this property often reveals the dominant scattering process in a given material.¹ Most often, however, it is also required to know some of the other thermal and transport properties such as specific heat, thermal conductivity, and electrical resistivity. The last two properties are very easy to measure simultaneously with TEP, with a little careful attention to experimental arrangements. Such results concerning pure tungsten between 1.2 and 7 K were published recently.² Following this idea we have built an apparatus to measure the above transport properties in the temperature range 1.2–350 K. The cryogenic and electrical environment of the sample is primarily conceived in view of TEP measurements. Two TEP-measurement techniques are commonly used²: the integral method and the differential method. We chose the second which is the only one suitable for short samples⁴ where transitions or ordering may occur while varying the temperature T . The material then has to be in a good isothermal environment, with a small temperature gradient ΔT applied such that $\Delta T/T$ is several percent, giving rise to a small emf

$V = S \cdot \Delta T$. This technique provided a direct measurement of S , the TEP at a mean temperature around $T + \Delta T/2$. In practice, due to its physical nature the TEP determination always needs a thermocouple arrangement so that the TEP, S_X , of a sample X is measured with reference to another material A , the experimental value being $S_{X,A} = S_X - S_A$. During the past few years several refinements were given to the differential method, derived from early works on static techniques^{5,6} and on dynamic techniques.⁷ Further improvements have dealt with automatic measurements and control of the static experiments^{8,9} and the dynamic ones as well.^{10,11} More recently¹² the dynamic method was adapted for TEP measurements on high resistivity samples between 4 and 300 K. As described below, we chose the static method proposed by Conan⁸ because it makes possible the measurement of the resistivity of the sample as a function of temperature under isothermal conditions, before the temperature gradient is applied.

I. EXPERIMENTAL ARRANGEMENTS

The sample is placed in a calorimeter under vacuum to avoid parasitic thermal conduction. Such a constraint has imposed some peculiarities in the cryogenic environments that we will briefly describe before discussing the electric and thermal circuits for TEP, electrical resistivity, and thermal conductivity measurements.

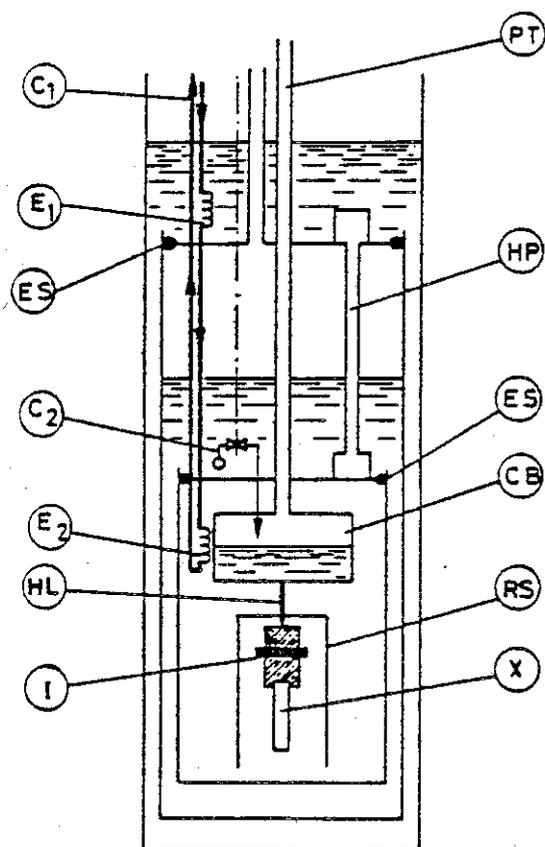


FIG. 1. The cryogenic assembly. C_1 and C_2 : cryogenic circuits, E_1 and E_2 : heat exchangers, E.S. elastomer seals, PT: pumping tube, HP: heat pipe, CB: cold box, HL: heat leak, I: electrical insulator, RS: radiative screen, X: sample.

A. Cryogenics

The cryogenic assembly (Fig. 1) is built to satisfy two objectives: first, to allow for a fast cooling from ambient to 1 K in spite of the vacuum in the calorimeter; second, to provide a heat sink in the calorimeter with an adjustable temperature, such that it will be possible to regulate the temperature of the sample to any value from 1 to 350 K.

The calorimeter is closed with an elastomer seal which has been previously tested in our laboratory¹³ and which is very reliable and easily demountable compared with the more usual metallic seals. The elastomer (Silastene, from Rhône-Poulenc, Paris) is not, however, impervious to helium gas at room temperature, so that the helium cryostat has to be kept under vacuum during the cooling from ambient to 77 K. In order to cool the calorimeter we used a heat pipe filled with nitrogen gas at a pressure of 15 bars at room temperature, and we completely immersed the helium cryostat in liquid nitrogen. The inner part of the calorimeter, with the so called cold box, sample holder, radiative screens, and heat sink is cooled with the cryogenic circuit C_1 in which helium gas is forced. The helium gas first exchanges with liquid nitrogen (heat exchanger E_1), then cools the cold box through the heat exchanger E_2 . The same circuit and procedure are used

to obtain a cold source around 77 K during experiments from 77 to 350 K, but the helium cryostat is at that time filled with liquid helium at 4.2 K. The calorimeter is cooled to 4.2 K by filling the cold box with liquid helium through the circuit C_2 , which also holds the cold box at 4.2 K. Finally, the lowest temperature of 1.2 K is obtained by lowering the pressure on the helium bath in the box through the pumping tube.

With these arrangements we reached 80 K from room temperature by less than two hours and two hours more are necessary to get a stabilized temperature of 4.2 K. These durations are limited only by the low value of the brass heat leak HL (Fig. 1). This low value is necessary when temperature has to be regulated at fixed values up to 350 K with a cold source at 77 K and a radiative screen at 4.2 K.

B. Electrical measurements

The electrical circuit for TEP measurements is shown in Fig. 2. The sample must be electrically and thermally connected at one end to the sample holder and at the other to the heater. Indium solder or conducting glue may be used depending on the nature of the material. The method was previously described in detail^{6,9} and we only emphasize here its most peculiar features. The use of two thermocouples AB leads to the determination of the TEP of the sample relative to that of A or B ; that is $S_x - S_A$ or $S_x - S_B$ without it being necessary to know the temperature gradient. Measurements of the emfs ΔV_A and ΔV_B between the two identical arms of the thermocouples are alone needed and we obtain alternatively

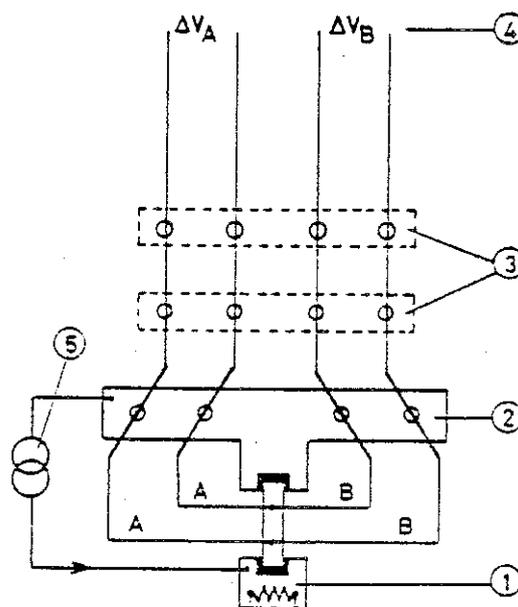


FIG. 2. The electrical circuit. 1: sample heater, 2: isothermal sample support (copper) with four sapphire disks for thermalization of the working thermocouple AB at reference temperature T , 3: thermalization of the copper connexions at intermediate temperature, 4: room temperature measurements of the thermoelectric voltages, 5: current source for resistivity measurements.

$$S_X - S_A = \Delta V_A (\Delta V_A - \Delta V_B)^{-1} (S_A - S_B)$$

or

$$S_X - S_B = \Delta V_B (\Delta V_A - \Delta V_B)^{-1} (S_A - S_B)$$

ΔV_A and ΔV_B are measured by two nanovoltmeters Tekelec type TE 925 (France) in which we made some internal modifications in the electronic circuit to reduce the noise. The power supply must also be provided through isolating transformers. Furthermore, the unwanted current due to the internal oscillator at 30 kHz is reduced by LC type filters with toroidal ferrite magnets placed along the input cables. To avoid any electrical coupling with the ground, the sample is electrically insulated from the structures of the cryostat. But a good thermal conductivity must be maintained between the sample and the cold source. For this purpose we built an electrical insulator with a sapphire disc 2.5 cm in diameter and 1 mm thick, to each side of which we attached a copper piece by indium soldering with an ultrasonic iron.

II. PRELIMINARY EXPERIMENTS

For our experiments between 1.2 and 350 K we used the couple Au-Fe 0.07% and chromel *P*, both materials provided by Leico Industries, Inc. (New York) in the form of wire of 76.2 μm in diameter insulated with teflon. To have a precise determination of the TEP of this couple, i.e., $S_X - S_{\text{AuFe}}$ over the entire range of temperature and also to test our experimental setup, we measured the voltage delivered by the couple, when a gradient $\Delta T/T \sim 3$ to $5 \cdot 10^{-2}$ was applied at each T . ΔT is measured with secondary thermometers, a germanium resistor between 1 and 30 K, and a platinum resistor from ~ 30 up to 350 K. Both resistors were previously calibrated in our laboratory against primary thermometers. As far as the germanium sensor is concerned, calibration could be done down to 1.4 K only. For the range 1 to 1.4 K, we preferred to use a simple experimental method (see Appendix) to measure the $R(T)$ law, instead of an extrapolation of the computing fit of $R(T)$ at higher temperatures. Our results on TEP are shown in Fig. 3 and are in good agreement with previous calibrations.¹⁴ Little deviation is observed in the low temperature region, say between 1 and 3 K, but it is to be noticed that Sparks and Powell¹⁴ made no measurements at $T < 5$ K, and their data in this range are extrapolated from their mathematical fit with the constraint $S = 0$ at $T = 0$. Our measurements agree in this range with the previous results of Rosenbaum.¹⁵ For higher temperature the deviation from the reference scale of Sparks and Powell is less than 1.5% and this maximum value occurs in the range $5 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$, where the effect of work hardening on the thermoelectric voltage of the couple Au-Fe-Chromel *P* is more sensitive.¹⁵

This experimental calibration, necessary to obtain the thermal conductivity is not sufficient for the determination of absolute TEP S_X , for which absolute TEP of each arm (or one at least) of the working thermocouple is

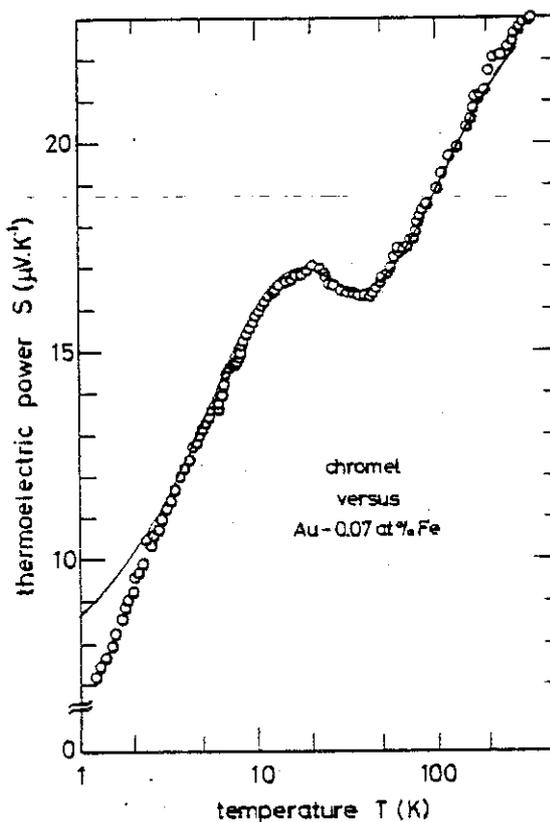


FIG. 3. Experimental values of the thermoelectric power of chromel versus Au-Fe_{0.07 at %}. The solid line is an illustration of Sparks and Powell's table.¹⁴

needed. We proceed in this calibration by using a pure lead sample, a material which was recently tested as a reference for TEP measurements.¹⁶ We used a more than 99.999% purity lead from American Smelting and Refining Company (U.S.A.) delivered in the form of an extruded bar. A small piece of this bar was laminated and cut in the form of a thin rectangular foil $20 \times 4 \text{ mm}^2$ and thickness 110 μm . The sample is bonded with a conducting silver paste to the support and heater, and the two working couples are also glued on the lead using the same paste. Results are shown on Fig. 4: they do not exhibit significant deviation from the published results concerning absolute TEP of chromel *P* and Au-Fe in the high temperature range.¹⁰ In the case of Au-Fe the previous results¹⁴ are relative to copper and silver, so that comparison with our results cannot be made directly as for chromel. The apparent discrepancy which emerges in Fig. 4 between our results and those of Zrudsky¹⁰ is entirely fictitious and due to the use by Zrudsky of an older reference for the TEP of lead¹⁷ since corrected by Roberts.¹⁸

An extra piece of information is obtained from this preliminary experiment which concerns thermal conductivity measurements. It is well known¹⁸ that accurate measurements of this parameter are difficult because of possible parasitic heat transfer from the hot source to the cold one through a convective or radiative mechanism. We have avoided convective losses, the calorimeter being under vacuum during the whole

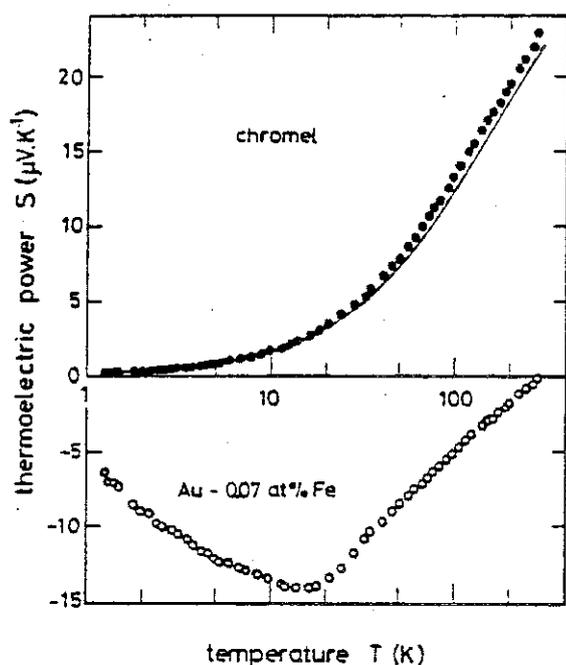


FIG. 4. Absolute thermoelectric power of chromel (●) and $\text{AuFe}_{0.07 \text{ at } \%}$ (○) from experimental measurements versus pure lead. The solid line shows the results of Zrudsky.¹⁰

experiment. Furthermore, the external surface of the calorimeter is directly in the helium bath at 4.2 K, so that any residual gas is condensed on the cold wall. The possible heat sink through the working thermocouple and other electrical connections is minimized and estimated to be around three orders of magnitude less than the heating power. The main problem arises from radiative losses. We report in Fig. 5 the experimental value of the thermal conductivity of lead, as directly deduced from the measured heat flux and temperature gradient along the sample. The results are in good agreement with the published thermal conductivity of lead,¹⁹ except in the low temperature region, and above 100 K. The low temperature region is partly governed by impurities and we will not discuss it here. It is clear that for such temperatures above 100 K, radiation between the sample and the surrounding isothermal screen becomes of the same order as conduction through the sample. The difference between the measured value and the thermal conductivity of lead as given by Childs *et al.*¹⁹ is well fitted indeed by a T^2 law. An estimate of the radiative part of the heat transfer may be calculated at each T for the lead sample. We will use such a value in further experiments to obtain an estimate of the radiation when samples with a similar geometry are used, in particular amorphous metals.

III. TRANSPORT PROPERTIES OF AN AMORPHOUS $\text{Ce}_{0.3}\text{Al}_{0.7}$ ALLOY

We applied the device we have just described to the measurements of electrical resistivity, thermal conductivity, and TEP of an amorphous CeAl alloy. This material was prepared at our laboratory using a reactive

sputtering technique. A sintered CeAl_3 target in the crystalline state is sputtered by accelerated argon ions, and the amorphous state is obtained by deposition on a substrate (silicon grease) at around 77 K. The substrate is then removed and we cut a rectangular sample ($16 \times 4.8 \times 0.06$ mm). Atomic absorption spectroscopy of the sample after the experiment gave a concentration of 69 at % Al. Further mass spectroscopy analysis on a piece of the same origin as the sample revealed the presence of around 1 at % argon and 1 at % hydrogen. Hydrogen was probably present in the target itself, unlike the argon which is incorporated into the sample during the reactive sputtering. Such an occurrence has been recognized for a long time and studied, for example, in the case of sputtered films of tungsten.^{20,21} We think that amorphous materials prepared by sputtering in a low residual argon pressure always trap argon, even when this impurity is not found by x-ray spectroscopy, as recently indicated for an amorphous Cu_2Ti alloy.²²

Our results are shown in Figs. 6–8. The temperature coefficient of resistivity is negative and small, with around 5% change between 1.3 and 300 K. Following Matey and Anderson,²³ we calculated the electronic contribution k_e to the thermal conductivity by applying the Wiedemann–Franz law. Then we deduced the conductivity contributed by the phonons $k_{\text{ph}} = k_t - k_e$, k_t being the measured value corrected by the radiative term when necessary. Below 100 K we expect the error of k_t to be limited to around 10% by the geometrical factor of the sample, but above 100 K, we estimate the percentage error to increase with temperature up to $\pm 25\%$ at 350 K. Our measurements did not extend below 1.3 K and so do not give us the opportunity of discussing the quadratic temperature variation generally observed below -1 K, and recently even below $T \sim 6$ K on a $\text{La}_{70}\text{Cu}_{30}$ amorphous alloy.²⁴ The typical values of $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ at 1.5 K, and the shape of the variations

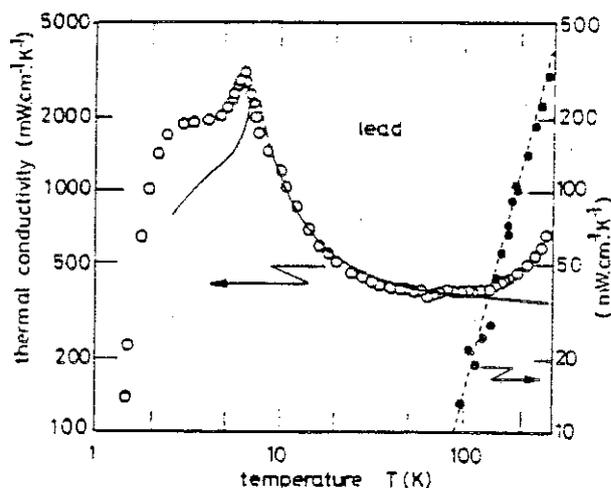


FIG. 5. The thermal conductivity of lead. The solid line illustrates the results published by Childs *et al.*¹⁹ The open circles show our experimental results. The black circles refer to the expanded scale on the right ordinate and show the difference between Childs' results and ours. The dashed line is a T^2 fit of this difference.

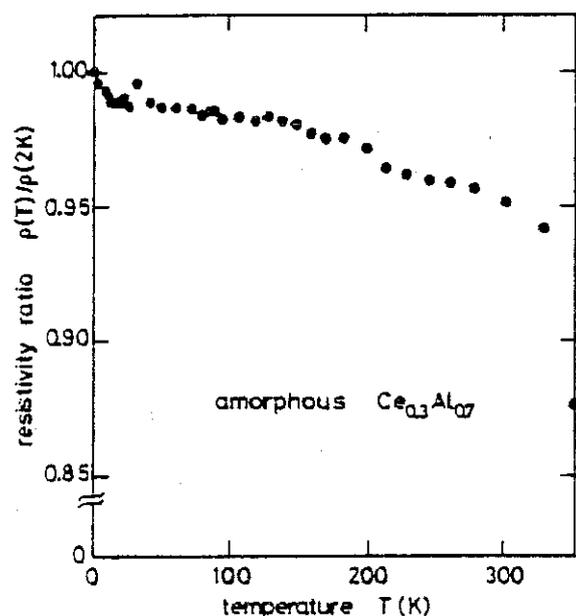


FIG. 6. Resistivity ratio of amorphous $\text{Ce}_{0.3}\text{Al}_{0.7}$ as a function of temperature, normalized to the value $\rho(2\text{ K}) = 180 \mu\Omega\text{cm} \pm 10\%$ at $T = 2\text{ K}$.

$k_{\text{ph}}(T)$, are in good agreement with the few other published values for other amorphous alloys. We recognize the characteristic "plateau," but here it seems to appear at a higher temperature than 10 K as generally observed in nonconducting glassy materials and also in amorphous PdSi. Other thinner samples²³ were also investigated such as TiBe, FeNi, and FeP for which the plateau was not observed, but only a slight inflection. We suggest the plateau perhaps exist, also at higher temperatures, but is partially masked by a possible parasitic radiative heat transfer during the experiments, transfer which would be more important for these thinner samples. As a conclusion from these experiments it might be emphasized that the problem of accurate thermal conductivity measurements is a very difficult one, especially for amorphous materials which at present can only be prepared in the form of thin foils, so that the emissive external surface will always be much greater than the cross section of the sample. More precisely the ratio of the radiative heat transfer to the heat conduction is proportional to $(k_r d)^{-1}$, where d is the thickness of the specimen. For amorphous metals at room temperature k_r is around two orders less than for crystalline metals. The value of d is typically $\sim 0.1\text{ mm}$. $(k_r d)^{-1}$ may then be 10^3 times larger than its value for a wire of crystalline metal 1 mm in diameter. This remark probably explains the scarcity of published experimental results for the thermal conductivity of amorphous materials in the range 100–350 K.

As far as TEP is concerned, it has been recognized^{25,26} that amorphous materials exhibit two types of temperature variation according to the presence or absence of magnetic elements. For nonmagnetic materials a linear variation with T over a wide temperature range is observed and well described by the extended Ziman

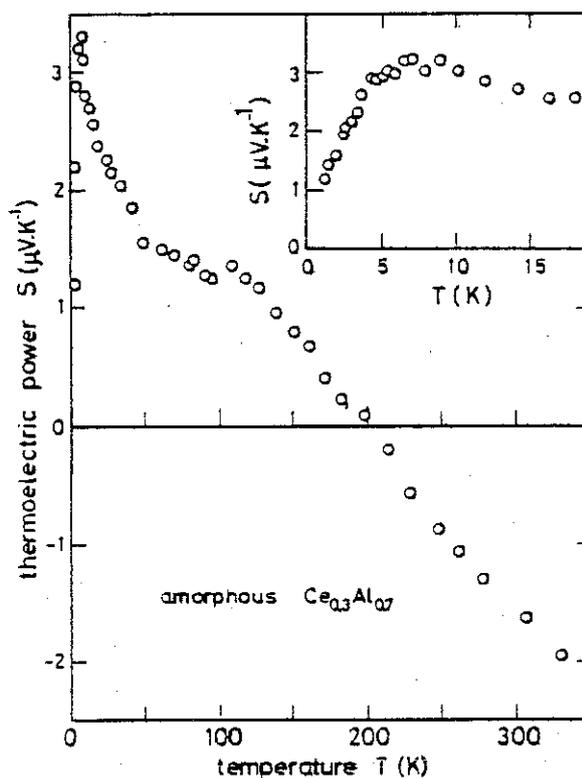


FIG. 7. Absolute thermoelectric power of amorphous $\text{Ce}_{0.3}\text{Al}_{0.7}$ versus temperature.

theory.²⁷ The situation is not so simple for amorphous ferromagnetic alloys, in which case structure emerges in the $S(T)$ curve, which can be explained either by a modified Kondo mechanism²⁸ or an electron

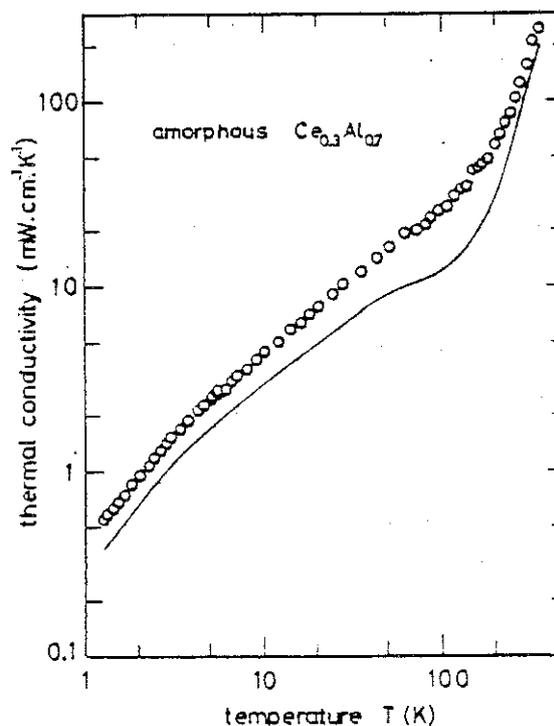


FIG. 8. Thermal conductivity of amorphous $\text{Ce}_{0.3}\text{Al}_{0.7}$ as a function of temperature. The open circles show the experimental results for total conductivity. The solid line is the phonon conductivity.

phonon interaction.²⁹ For our amorphous CeAl, an intermediate situation is indicated: $S(T)$ is linear above 100 K and has a more complicated variation below with a maximum at ~ 8 K. We remember that our sample was obtained by sputtering a CeAl₃ target. CeAl₃ is a typical Kondo compound³⁰ and most probably magnetism appeared when disorder was introduced into the alloy, giving rise to the observed structure in the low temperature region. One might imagine that $S(T)$ results from the sum of that low temperature magnetic contribution added to the diffusion thermopower $S_D(T)$. S_D is expressed as a function of the thermoelectric parameter:

$$\xi = \left\{ d \ln[\sigma(E)] / d \ln E \right\}_{E=E_F}$$

at the Fermi level E_F , by the now classical formula

$$S_D = -(\pi^2 k_B^2 T / 3) |e| E_F \xi.$$

$\sigma(E)$ is the electrical conductivity as a function of the electron energy E , $|e|$ is the absolute electronic charge, and k_B Boltzmann's constant. S_D may be positive or negative depending on ξ which is a function of the static structure factor. For our amorphous CeAl, $S_D(T)$ would be negative; however, the Ziman theory generally predicts a positive TEP when the temperature coefficient of the resistivity is negative, but it was recently noticed²⁵ that the predictions can fail near the region $\rho^{-1}(d\rho/dT) \sim 0$. Further experiments are needed to conclude. We think that CeAl, a binary alloy, is a much simpler system than other amorphous magnetic alloys, such as the commercially available Metglass³¹ which contains three or more elements, so it would be easier to evaluate the magnetic contribution. We are now studying other CeAl alloys in the amorphous state, starting from crystalline alloys or compounds with various compositions. The three transport properties will be studied in connection with specific heat and magnetic susceptibility.

ACKNOWLEDGMENT

We thank M. Brosse-Maron for building the experimental setup.

APPENDIX: CALIBRATION OF THE GERMANIUM RESISTOR BETWEEN 1 AND 1.4 K BY USING THE THERMAL CONDUCTIVITY OF BRASS

We consider a brass wire connected at one end to a cold source, the temperature of which is regulated at a fixed value T_0 . At the other end, we place a heater and the germanium resistor as shown in Fig. 9. When applying a small electric power P_1 to the heater, a temperature gradient is established along the wire, the hot end being heated to T_1 , so that

$$P_1 = \int_{T_0}^{T_1} K dT. \quad (A1)$$

K is the conductance of the brass wire. In the temperature range of interest, it is well known that the thermal

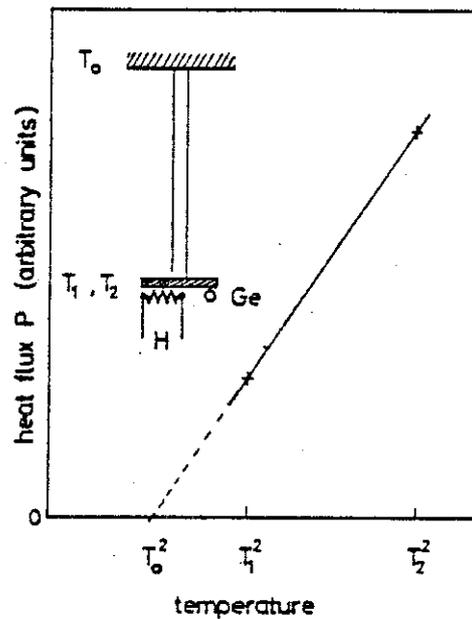


FIG. 9. The heat flux through a brass wire varies as the square of the temperature. The insert shows the brass wire with its low temperature end at T_0 . The heater H raises the hot end to T_1 or T_2 . The temperatures are measured with the germanium resistor Ge.

conductivity of brass exhibits a linear dependence on T , so that one can write

$$P_1 = g(T_1^2 - T_0^2). \quad (A2)$$

g includes the linear coefficient of the conductivity and the geometrical factor of the conductance of the wire.

Another value of the heating power $P_2 > P_1$ leads to a temperature $T_2 > T_1$ and following Eq. (A2) a linear extrapolation of the graph $P(T^2)$ to $P = 0$ gives the value of T_0 when T_1 and T_2 are known (see Fig. 9).

Evidently, the preceding discussion supposes that the heating power P is completely transmitted to the cold source by thermal conduction through the wire. We have verified this by using three or four values of P for some calibrated points at $T_0 > 1.430$ K. We then extended the method for calibrating the germanium resistor down to 1.070 K. All the straight lines $P(T^2)$ exhibited the same slope, which is a supplementary justification of the method. The estimated error in T_0 is less than ± 3 mK between 1.070 and 1.430 K, the values of the power P lay typically between 1 and $5 \mu\text{W}$.

²⁹ J. M. is also with the Laboratoire d'Electrotechnique de l'E.N.S.I.E.G. ERA 534 du C.N.R.S.

³⁰ F. J. Blatt, P. A. Schroeder, C. L. Foiles, and D. Greig, *Thermoelectric Power of Metals* (Plenum, New York, 1976).

³¹ J. C. Garland and D. J. Vanharlingen, *Phys. Rev. B* **10**, 4825 (1974).

³² G. K. White, *Experimental Techniques in Low Temperature Physics*, 3rd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1979).

³³ R. D. Barnard, *Thermoelectricity in Metals and Alloys* (Taylor & Francis Ltd, London, 1972).

³⁴ G. R. Caskey, D. J. Selimyer, and L. G. Rubin, *Rev. Sci. Instrum.* **40**, 1280 (1969).

³⁵ A. Conan, G. Goureaux, and M. Zoater, *Rev. Phys. Appl.* **6**, 383 (1971).

- ⁷ L. R. Testardi and G. K. McConnell, *Rev. Sci. Instrum.* **32**, 1067 (1961).
- ⁸ V. Shubba and T. G. Ramesh, *J. Phys. E* **9**, 435 (1976).
- ⁹ P. C. Ektund and A. K. Mabatah, *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 775 (1977).
- ¹⁰ D. R. Zrudsky and A. B. Showalter, *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 497 (1973).
- ¹¹ P. M. Chaikin and J. F. Kwak, *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 218 (1975).
- ¹² P. Dordor, E. Marquestaut, and G. Villeneuve, *Rev. Phys. Appl.* **15**, 1607 (1980).
- ¹³ J. Chaussy, G. Escalon, P. Gianese, and J. P. Roux, *Cryogenics* **18**, 501 (1978).
- ¹⁴ L. L. Sparks and R. L. Powell, *J. Res. NBS* **76A**, 263 (1972).
- ¹⁵ R. L. Rosenbaum, *Rev. Sci. Instrum.* **39**, 890 (1968); **40**, 577 (1969).
- ¹⁶ R. B. Roberts, *Philos. Mag.* **36**, 91 (1977).
- ¹⁷ J. W. Christian, J. P. Jan, W. B. Pearson, and I. M. Templeton, *Proc. R. Soc. A* **245**, 213 (1958).
- ¹⁸ D. C. Ginnings, in *Thermoelectric Materials and Devices*, edited by I. B. Cadoff and E. Miller, (Reinhold, New York, 1960), p. 113.
- ¹⁹ G. E. Childs, L. J. Ericks, and R. L. Powell, *Thermal Conductivity of Solids at Room Temperature and Below*, NBS monograph, (1973), p. 168.
- ²⁰ W. W. Lee and D. Oblas, *J. Vac. Sci. Technol.* **7**, 129 (1970).
- ²¹ I. W. Mitchell and R. C. Maddison, *Vacuum* **21**, 591 (1971).
- ²² D. Raoux, J. F. Sadoc, P. Lagarde, A. Sadoc, and A. Fontaine, 4th Int. Conf. on Liq. and Amorph. Metals, Grenoble, 1980; *J. Phys. (Paris) Colloq.* **C8 41**, 207 (1980).
- ²³ J. R. Matey, A. C. Anderson, *J. Non-Cryst. Solids* **23**, 129 (1977); *Phys. Rev. B* **16**, 3406 (1977).
- ²⁴ B. Daudin, *Solid State Commun.* **37**, 149 (1981).
- ²⁵ J. P. Carini, S. Basak, and S. R. Nagel, 4th Int. Conf. on Liq. and Amorph. Metals, Grenoble, 1980; *J. Phys. Colloq.* **C8 41**, 463 (1980).
- ²⁶ K. Pekala and R. Trykozko, *Solid State Commun.* **37**, 101 (1981).
- ²⁷ S. R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 990 (1978).
- ²⁸ G. S. Crest and S. R. Nagel, *Phys. Rev. B* **19**, 3571 (1979).
- ²⁹ J. Jäckle, *J. Phys. F* **10**, L43 (1980).
- ³⁰ B. Cornut, thesis, Université de Grenoble, 1976.
- ³¹ M. N. Bairich, W. B. Muir, G. Belanger, J. Destry, H. S. Elzinga, and P. A. Schroeder, *Phys. Lett.* **73A**, 328 (1979).

Chapitre III

RESISTIVITE ELECTRIQUE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE

I - ASPECTS THEORIQUES

Introduction

Dans un matériau métallique amorphe, le désordre structural conduit à une forte diffusion des électrons de conduction, et c'est principalement ce mécanisme qui cause la résistivité électrique $\rho(T)$. Cela est révélé par les deux points suivants, qui sont caractéristiques de tout matériau amorphe : i) une résistivité résiduelle vers $T = 0$ K beaucoup plus élevée que pour un métal cristallin ; ii) une dépendance en température très faible (toujours relativement au cas cristallin), avec une pente positive ou négative. La dépendance en température est caractérisée par le coefficient de température de la résistivité (CTR), défini par $\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$.

Parfois, on observe un minimum de résistivité ou une brusque variation $\alpha(T)$ du CTR, ce qui ne peut être attribué simplement au potentiel statique de désordre. Quand un autre mécanisme de diffusion électronique s'ajoute, il se manifestera surtout par un effet sur le CTR. Ce mécanisme peut être par exemple fourni par le couplage des électrons de conduction au désordre de spins dans un alliage magnétique ou par le couplage aux instabilités structurales (systèmes à deux niveaux).

Des informations plus détaillées sur les différents mécanismes de diffusion peuvent être fournis par la mesure du pouvoir thermoélectrique (PTE) ; cependant, le PTE associé à un mécanisme de diffusion donné sera toujours pondéré par la contribution relative de ce mécanisme à la résistivité totale. Expérimentalement, on peut classer les amorphes, du point de vue du PTE, en deux groupes : celui des alliages non-magnétiques, dont

le PTE est linéaire sur une large gamme de température, et celui des alliages magnétiques, dont le PTE montre des structures variées.

Un modèle théorique pour les phénomènes de transport dans un matériau amorphe doit décrire non seulement le PTE et la résistivité électrique, mais aussi la conductivité thermique due aux électrons.* Pour cette dernière, il est facile de prévoir son comportement. En effet, dans un amorphe, on peut s'attendre à une très bonne validité de la loi de Wiedemann-Franz, vu la forte résiduelle et le faible coefficient α qui témoignent de la prédominance des diffusions élastiques ; la conductivité thermique des électrons sera alors simplement proportionnelle à $T/\rho(T)$.

Le modèle de Ziman, ou modèle de diffraction, a pu décrire correctement un grand nombre de résultats expérimentaux concernant les propriétés de transport des matériaux amorphes. Nous exposerons ce modèle dans un premier temps, avant de souligner ses limites et ses perspectives. Nous mettrons ensuite l'accent sur le caractère résonnant de la couche 4f du cérium avec la bande de conduction, caractère qui ne manquera pas d'apparaître dans les phénomènes de transport du système a-CeAl

I.1. MODELE DE DIFFRACTION

Un matériau amorphe peut être considéré comme un liquide "gelé". Des expériences de diffusion des rayons X, neutrons ou électrons, ont mis en évidence la similitude entre les structures des métaux amorphes et liquides (Cargill, 1975). De même, les propriétés électriques sont similaires. Les métaux amorphes montrent une résistivité à hautes températures ($T \gtrsim \theta$, température de Debye) comparable à celles des liquides, en grandeur et en variation. Dans les deux cas, on observe souvent un coefficient α négatif. Une illustration de cette ressemblance est donnée par exemple par Güntherrodt, Kunzi, Liard (1976). Nous ne reproduisons ici que l'exemple de $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ dont les résultats à l'état cristallin, amorphe et liquide sont reproduits fig. III.1. On observe la chute brutale de la résistivité à la température de cristallisation. La résistivité dans l'état liquide

* La conductivité thermique due aux phonons sera discutée au chap. IV.

($T > T_F$, température de fusion) est pratiquement une extrapolation de celle dans l'état amorphe.

Le comportement de la résistivité électrique et du pouvoir thermo-électrique des liquides métalliques s'explique à partir de la théorie de Ziman et ses extensions. A l'origine, Ziman (1961) a proposé un modèle d'électrons presque libres pour les liquides simples monovalents. Ce modèle s'est ensuite étendu aux cas des liquides plus complexes, puis au cas des systèmes amorphes solides. Des vues d'ensemble sont données par Güntherodt et Künzi (1976) ou Viera (1981). Fondamentalement, le modèle de Ziman, ou

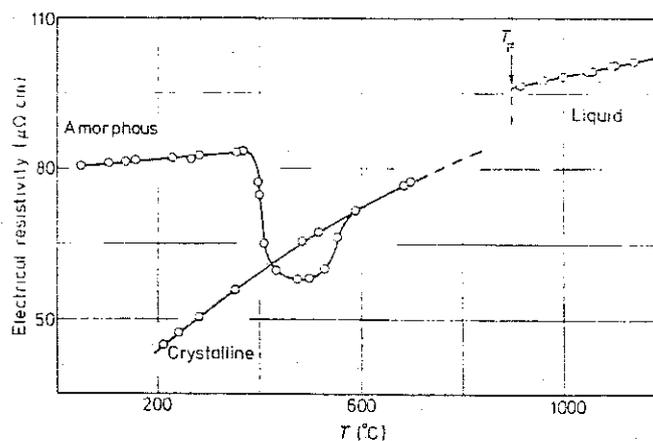


Fig. III-1 : Résistivité électrique de $Pd_{81}Si_{19}$ amorphe, liquide et cristallin

modèle de diffraction, est un modèle non magnétique, qui tient compte uniquement du désordre structural ; il décrit très bien les systèmes non magnétiques où l'amplitude de diffusion par atome est faible. On se propose maintenant de voir ce modèle dans le cas des liquides métalliques avant d'exposer sa généralisation au cas des systèmes amorphes.

I.1.a. Liquides métalliques

• métaux simples

On représente le liquide métallique comme un ensemble d'ions distribués au hasard et d'électrons de conduction. Ces derniers sont représentés par des ondes planes diffusées par les ions. La différence ici avec un cristal parfait est bien sûr l'absence de régularité dans la position des ions. Le potentiel local électron-ion est remplacé par un pseudo-

potentiel faible. Le potentiel total dépend de la distribution des ions.

a) Considérons pour l'instant un ion unique, créant un potentiel $V(\vec{r})$ qui diffuse un électron de \vec{k} en \vec{k}' . La probabilité par unité de temps que l'électron soit dévié d'un angle θ dans un angle solide $d\omega$, dans le cas des électrons libres, est donnée par (Mott et Jones, 1936, chap. VII-5) :

$$PdS = \frac{v}{\Omega} \cdot \left| \frac{2\pi m^*}{\hbar^2} \cdot \int e^{i(k-k') \cdot \vec{r}} \cdot V(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \right|^2 d\omega \quad (\text{III.1})$$

Cette formule considère un électron dans un volume Ω , de masse effective m^* et de vitesse v . C'est l'habituelle formule de Born.

Par ailleurs, quand on applique un champ électrique extérieur \vec{E} , l'électron est constamment accéléré mais les collisions dues aux impuretés, aux phonons, etc, s'opposent à cette accélération permanente. Un état d'équilibre est alors atteint où l'effet de champ est contrebalancé par l'effet de collision.

Le temps de relaxation τ , relié à la durée de vie moyenne de l'électron, est donné par le résultat de l'équation de Boltzman (Mott et Jones, 1936, chap. VII.6) :

$$\frac{1}{\tau} = \int (1 - \cos\theta) P(\theta) dS \quad (\text{III.2})$$

La résistivité électrique ρ s'écrit dans ce modèle d'électrons presque libres :

$$\rho = \frac{m^*}{n \cdot e^2 \cdot \tau} \quad (\text{III.3})$$

où m^* : masse effective d'un électron

n : nombre d'électrons par unité de volume.

En utilisant (1), (2) et (3), ρ s'écrit :

$$\rho = \frac{3m^2 \Omega}{4e^2 h^3 k_F^2} \cdot \int |v_{kk'}|^2 \cdot (1 - \cos \theta) d\omega \quad (\text{III.4})$$

où $v_{kk'}$ représente les éléments de matrice de V entre l'état \vec{k} et l'état \vec{k}' .

b) on va maintenant appliquer ces résultats au cas d'un liquide. Les ions situés en R_i sont distribués sans ordre à longue distance et le potentiel diffuseur sera le potentiel total créé par tous les ions :

$$V(\vec{r}) = \sum_{R_i} v_\ell(\vec{r} - \vec{R}_i),$$

où v_ℓ est le potentiel créé par un ion. Les éléments de matrice entre l'état électronique initial $\Omega^{-1/2} \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ et l'état final $\Omega^{-1/2} \cdot e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}}$ sont

$$v_{kk'} = \Omega^{-1} \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \sum_{R_i} v_\ell(\vec{r} - \vec{R}_i) e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (\text{III.5})$$

$$\text{En posant } v_{kk'} = v(\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}') = N \Omega^{-1} \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.6})$$

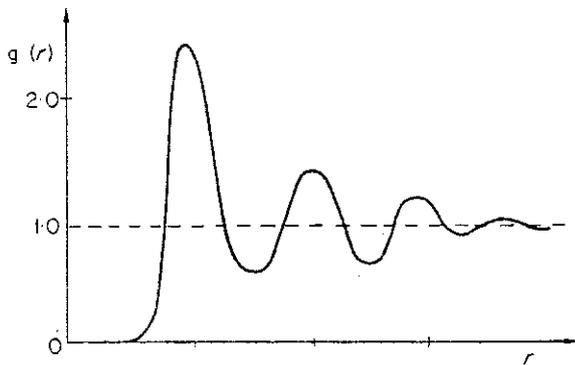
il vient :

$$|v_{kk'}|^2 = \frac{1}{N} |\tilde{V}(\vec{K})|^2 \cdot \frac{1}{N} \left| \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \right|^2 \quad (\text{III.7})$$

Dans cette formule apparaît l'expression du facteur de structure $S(\vec{K})$:

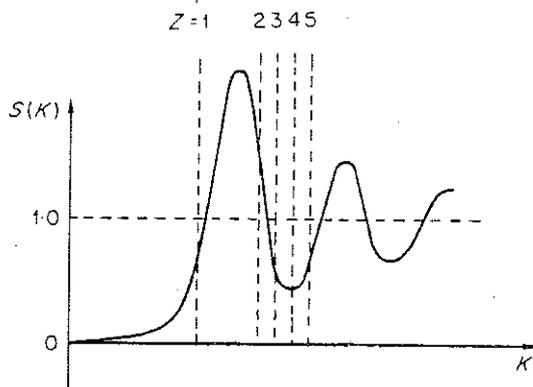
$$S(\vec{K}) = \frac{1}{N} \cdot \left| \sum_i e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_i} \right|^2 \quad (\text{III.8})$$

qui est lié à la disposition géométrique des ions.



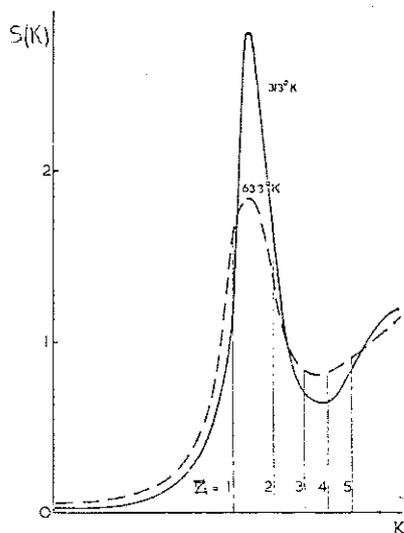
(a)

Fig.III-2a : allure typique de la fonction de distribution radiale (d'après Croxton, 1975)



(b)

Fig.III-2b et c : allure typique du facteur de structure (b ; d'après Croxton, 1975), de sa variation avec la température (c ; d'après Bradley et al. 1962). Les positions de $2k_F$ pour différentes valences Z sont indiquées par les pointillés.



(c)

Si maintenant on remplace $|V_{kk'}|$ de la formule de base (4) par l'expression (7), et si on effectue un changement de variable, on obtient finalement la formule de Ziman pour la résistivité électrique d'un liquide métallique simple:

$$\rho = \frac{3\pi\Omega_0}{4e^2 v_F^2} \int_0^{2k_F} S(\vec{K}) \cdot |\tilde{V}(\vec{K})|^2 \cdot 4 \left(\frac{K}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{K}{2k_F}\right) \quad (\text{III.9})$$

où v_F est la vitesse de Fermi, Ω_0 le volume atomique.

Dans la formule de Ziman (9) apparaît l'expression du facteur de structure $S(\vec{K})$ du liquide (8) qui, par transformation de Fourier, donne accès à la fonction de distribution radiale $g(r)$ dont l'allure typique est représentée fig. III.2a. La fluctuation autour de l'unité représente la probabilité, par rapport au cas d'une distribution aléatoire pour laquelle $g(r) = 1$, de trouver une deuxième particule à une distance r de la première, celle-ci étant située à l'origine. $S(K)$, qui est la grandeur accessible par l'expérience, contient donc des informations sur la structure du liquide. L'allure typique de $S(K)$, pareille pour la plupart des liquides, présente un pic accentué situé à K_p (fig. III.2b).

La position de ce pic, par rapport à $2k_F$ (borne supérieure de l'intégrale en (9)), varie beaucoup avec la valence du métal (fig. III-2b). En effet, pour des électrons libres :

$$k_F = \frac{3\pi^2}{\Omega_0}^{1/3} = AZ^{1/3} \quad (\text{III.10})$$

La valeur de l'intégrale en (9) variera donc avec la valence du métal, ce qui explique que la résistivité aura différentes valeurs, suivant

que le liquide sera mono ou polyvalent.

Par ailleurs, lorsque la température augmente, le premier pic de $S(K)$ devient plus petit et plus large (fig. III.2c), la corrélation spatiale devenant moins forte et le facteur de structure tendant alors vers la valeur $S(K) = 1$ qui caractérise une structure complètement aléatoire. Il suffit que $2k_F \sim k_p$ (cas des divalents, en gros, par ex. Zn) pour avoir un coefficient de température négatif. Pour les métaux monovalents et trivalents, on s'attend à une augmentation de la résistivité avec la température.

Ainsi, le modèle de Ziman permet, d'une manière simple, de rendre compte de la variation de la résistivité avec le nombre de valence, et d'expliquer le signe du coefficient de température. Des calculs de $S(K)$ ont été effectués, utilisant le modèle des sphères dures. Un bon accord est obtenu avec les résultats expérimentaux (Ashcroft et Lekner, 1966). Pour un alliage A-B, il faut tenir compte des deux pseudo-potentiels V_A et V_B et des trois facteurs de structures partiels S_{AA} , S_{BB} et S_{AB} (Faber et Ziman, 1965).

• Les métaux de transition

Les métaux de transition sont caractérisés par le remplissage partiel de la bande d. Dans ces systèmes, la résistivité est très élevée et le libre parcours moyen électronique est de l'ordre de la distance interatomique. De plus, dans les métaux de transition, une contribution à la résistivité due au désordre de spins est possible. Dans ces conditions, la validité du modèle des électrons presque libres est mise en doute mais Evans, Greenwood et Llyod (1971) ont proposé une extension de ce modèle qui a donné de bons résultats. Ces auteurs suggèrent que, vu la présence des états d, on ne peut plus appliquer la théorie du pseudo-potentiel. On choisit un potentiel du type "muffin tin" : symétrie sphérique à l'intérieur de sphères centrées à chaque site atomique et constant en dehors de ces sphères. Le rayon de ces dernières est arbitraire, tant qu'elles ne se recouvrent pas. Avec ce modèle, les électrons de conduction subissent des diffusions résonnantes dont l'intensité dépend de la différence entre le niveau de Fermi E_F et l'énergie de résonance E_0 de l'état d.

La résistivité électrique prend la forme suivante :

$$\rho = \frac{3\pi \Omega_0}{e^2 \hbar V_F} \int_0^1 d\left(\frac{K}{2k_F}\right) 4 \left(\frac{K}{2k_F}\right)^3 S(K) |\tau(k, k')|^2, \quad (\text{III.11})$$

qui est différente de la formule de Ziman (9) en ce que l'on a remplacé le pseudo-potentiel $\tilde{V}(K)$ par la matrice $t(K)$. Cette matrice de transition locale tient compte des diffusions multiples sur un même centre, mais néglige les diffusions multiples sur des centres différents. Son expression s'obtient, en mécanique quantique, par la méthode des déphasages (par ex. Messiah, 1959) :

$$t(k, k') = \frac{-2\hbar^3}{m\sqrt{2mE}} \cdot \frac{1}{\Omega_0} \cdot \sum_{\ell} (2\ell+1) \sin \eta_{\ell}(E) \ell^{i\eta_{\ell}(E)} P_{\ell}(\cos \theta) \quad (\text{III.12})$$

où η_{ℓ} est le déphasage, P_{ℓ} le polynôme de Legendre.

Dans les métaux de transition, la contribution $d(\eta_2)$ à $t(k, k')$ l'emporte largement sur les contributions s, p (Evans et al., 1971). Comme par ailleurs, la résistivité est dominée par les rétro-diffusions (présence du terme $(K/2k_F)^3$ dans l'intégrale), il vient :

$$\rho \approx \frac{30\pi^3 \hbar^3}{me^2 \Omega_0 k_F^2 E_F} \sin^2 \eta_2(E_F) S(2k_F) \quad (\text{III.13 a})$$

$$\approx 5 \frac{4\pi\hbar}{e^2 k_F Z} \sin \eta_2(E_F) S(2k_F) \quad (\text{III.13 b})$$

$$\approx 2600 \frac{1}{k_F Z} \sin^2 \eta_2(E_F) S(2k_F) \mu\Omega \text{ cm} \quad (\text{III.13 c})$$

avec k_F en \AA^{-1} .

On fait apparaître la largeur Γ et la position E_0 de la résonance en écrivant, pour $E \approx E_0$:

$$\text{tg } \eta_2(E) = \frac{\Gamma}{E_0 - E}, \quad (\text{III.14})$$

d'où

$$\rho \approx 5 \frac{4\pi\hbar}{e^2 k_F Z} S(2k_F) \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (E_0 - E_F)^2} \quad (\text{III-15})$$

Dans les métaux de transition, bien qu'on ne sache pas exactement combien chaque atome fournit d'électrons de conduction, il semble que ce nombre soit inférieur à un et donc $S(K) \lesssim 1$. Par contre, $E_O - E_F$ varie beaucoup quand on balaie la série. En particulier, E_F s'éloigne progressivement de E_O quand on passe de Mn à Cu, par suite de l'augmentation du nombre d'électrons 3d. Cela se traduit par une baisse de la résistivité, en accord avec les résultats expérimentaux (Güntherodt et Künzi, 1976). La généralisation aux cas des alliages de métaux de transition fait intervenir les différentes matrices t et facteurs de structure partiels (Dreirach et al, 1972).

1.1 b. Extension aux systèmes amorphes

Vu la similitude discutée plus haut entre liquides et amorphes, il est naturel d'appliquer la théorie de Faber-Ziman aux systèmes métalliques amorphes. Sinha (1970) a ainsi été parmi les premiers à interpréter en termes de ce modèle ses résultats de l'alliage amorphe $(Ni_xPt_{1-x})_{0,75}P_{0,25}$.

Néanmoins, la situation est plus complexe dans le cas des amorphes. Avant de voir comment s'effectue la généralisation du modèle aux amorphes, il convient de reporter ici une caractéristique commune à beaucoup de systèmes amorphes, et connue sous le nom de corrélation de Mooij.

• Corrélation de Mooij

Mooij (1973) a rassemblé un grand nombre de résultats expérimentaux sur la résistivité des alliages de métaux de transition désordonnés, cristallins ou amorphes. Il a alors découvert une corrélation entre la résistivité et le coefficient de température α (fig. III.3) : α est toujours négatif pour ρ élevé ($\rho \gtrsim 150 \mu\Omega\text{cm}$) et toujours positif pour ρ plus faible ($\rho \lesssim 150 \mu\Omega\text{cm}$). A noter que les valeurs de α considérées par Mooij se situent en général vers la température ambiante.

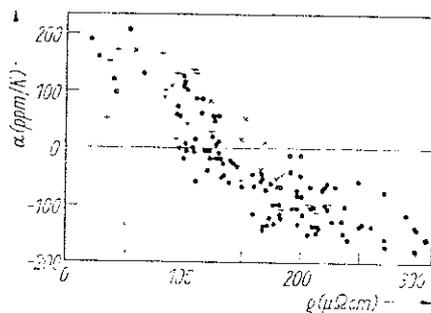


Fig. 8

Coefficient de température α en fonction de la résistivité pour différents alliages désordonnés (d'après Mooij, 1973)

On pense maintenant que cette corrélation n'est pas uniquement le fait des métaux de transition mais qu'il s'agit là d'une relation universelle (Cote et Meisel, 1981). Il existe cependant quelques exceptions ; par exemple, les résistivités des amorphes CuSn (Korn et al, 1972) et AuSn (Blasberg et al, 1979) ont un α négatif alors que les résistivités ne sont que de 50 $\mu\Omega\text{cm}$, ou à l'inverse, α est positif pour le système RhBSi alors que la résistivité vaut $\approx 200 \mu\Omega\text{cm}$ (Williams et al, 1982).

• Extension du modèle

On va maintenant généraliser le modèle de Ziman aux amorphes, ce qui nous permettra de voir que ce modèle est en accord avec la corrélation de Mooij. Pour établir la formule de base de Ziman, on considère que les électrons sont diffusés par les ions d'une manière élastique. C'est effectivement le cas si l'énergie de vibration des ions ($k_B\theta$; θ est la température de Debye) peut être négligée devant l'énergie thermique des électrons ($k_B T$), c'est-à-dire si les ions sont considérés comme immobiles. Dans les liquides, cette image statique est satisfaisante et la diffusion peut être décrite par le facteur de structure statique. Par contre, dans les amorphes solides où les températures sont plus basses, l'énergie de vibration des ions peut être comparable à l'énergie thermique des électrons. Il faut alors tenir compte du mouvement des ions, la diffusion n'est plus élastique et doit être décrite par le facteur de structure dynamique $S(K, \omega)$, introduit par Van Hoove (1954).

Baym (1964) a calculé en fonction de ce facteur, pour un métal quelconque, l'expression des coefficients de transport électrique. Sa formule pour la résistivité est la même que celle de Ziman, à cette différence que le facteur de structure statique $S(K)$ est remplacé par un facteur $S'(K)$, défini à partir du facteur de structure dynamique $S(K, \omega)$

$$S'(K) = \int_{-}^{+} \frac{d\omega}{2\pi} \cdot x \cdot n(x) \cdot S(K, \omega) \quad (\text{III.16})$$

$$\text{où } x = \frac{\hbar \omega}{k_B T} \quad \text{et } n(x) = (e^x - 1)^{-1}$$

Remarquons qu'à hautes températures ($T \gg \theta$), $x.n(x) \rightarrow 1$ et donc $S'(K) \rightarrow S(K)$. On peut donc considérer la formule de Ziman comme une limite à hautes températures de la formule plus générale. Négligeant la différence entre $S(K)$ et $S'(K)$, Nagel (1977) trouve l'expression suivante pour $S(K)$:

$$S(K) = 1 + (S_0(K) - 1) e^{-2W(T)} \quad (\text{III.17})$$

avec $S_0(K) = S(K, T=0)$ le facteur de structure rigide :

$$S_0(K) = \frac{1}{N} \sum_{\ell, m} e^{i\vec{K}(\vec{R}_\ell - \vec{R}_m)} \quad (\text{III.18})$$

où les \vec{R}_i sont les positions d'équilibre,

et $e^{-2W(T)}$ le facteur de Debye-Waller, qui donne donc la variation en température de $S(K)$.

En écrivant que $\rho(T) \propto S(2k_F)$, on trouve que le CTR est donné par

$$\alpha \approx 2 \cdot \frac{1 - S(2k_F)}{S(2k_F)} \frac{\partial W(T)}{\partial T} \quad (\text{III.19})$$

Comme $\partial W(T) / \partial T > 0$, α sera négatif si $S(2k_F) > 1$, c'est-à-dire si $2k_F \sim K_p$. De plus, en utilisant les formes asymptotiques ($T \ll \theta$ et $T > \theta$) de $W(T)$, on obtient pour les termes dépendant en température :

$$\begin{aligned} \rho &= a \pi^2 / 6 T^2 / \theta^3, & T << \theta \\ &= a T / \theta^2, & T > \theta \end{aligned} \quad (\text{III.20})$$

Ces prévisions sont en accord avec les résultats expérimentaux. Hasegawa (1971) avait déjà noté que la dépendance normale de la résistivité

avec la température est quadratique à basses températures et linéaire à hautes températures. De plus, les équations (III.20) permettent de déterminer la température de Debye θ à partir des graphes $\rho(T)$ (Mogro-Campero, 1980, Banerjee et al, 1981) :

$$\theta = \frac{\pi}{6} \frac{s_2}{s_1} \quad (\text{III.21})$$

où $s_2 = \partial\rho/\partial T$ pour $T > \theta$ et $s_1 = \frac{\partial\rho}{\partial(T^2)}$ pour $T \ll \theta$.

Rappelons que le traitement précédent néglige la différence entre $S(k)$ et $S'(K)$ et l'erreur peut devenir importante à basses températures. Fröbose et Jäckle (1977, 1978) et Cote et Meisel (1977, 1981) ont étendu cette analyse en utilisant le facteur de structure dynamique. Ils trouvent une variation linéaire à hautes températures et une variation quadratique à basses températures, mais Cote et Meisel soulignent que cette dernière ne peut être que positive pour les systèmes peu résistifs ($< 150 \mu\Omega\text{cm}$).

Expérimentalement, on constate que les systèmes résistifs montrent une variation quadratique négative à basses températures. Ce modèle permet d'expliquer aussi cette variation négative si on tient compte du postulat de Pippard-Ziman sur l'interaction électron-phonon (Ziman, 1960). Ce postulat peut s'énoncer ainsi : "Les phonons dont la longueur d'onde est supérieure au libre parcours moyen des électrons ne diffusent pas ces derniers". Cette condition diminue la contribution inélastique des phonons. Cote et Meisel (1978, 1981) montrent que la résistivité dans le cas des systèmes très résistifs, doit obéir à :

$$- \rho \propto - T^2 \text{ à basses températures } (T \ll \theta)$$

- α est négatif, quelle que soit la position de $2 k_F$ par rapport à K_p .

Ceci est donc en accord avec la corrélation de Mooij.

En résumé, le modèle de Ziman initialement prévu pour les liquides s'est étendu au cas des amorphes, où il faut prendre en considération les vibrations du réseau, c'est-à-dire la diffusion inélastique. L'effet de celle-ci se manifestera à basses températures où une variation quadratique est attendue, qui ne peut évidemment pas être observée dans les liquides ; à plus hautes températures, la résistivité devrait varier d'une manière plus ou moins linéaire. Pour les systèmes très résistifs, vu la réduction du libre parcours moyen électronique, on s'attend à un CTR négatif sur toute la gamme de température, en accord avec la corrélation de Mooij. Pour un alliage, la variation avec la concentration des positions relatives à $2k_F$ et K_p donnera la variation de la résistivité avec la concentration.

I.1 c. Pouvoir thermoélectrique

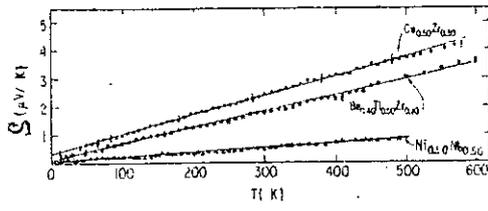
• Généralités

Avant d'obtenir une expression pour le PTE en termes du modèle de diffraction, il convient de rappeler quelques généralités sur le PTE.

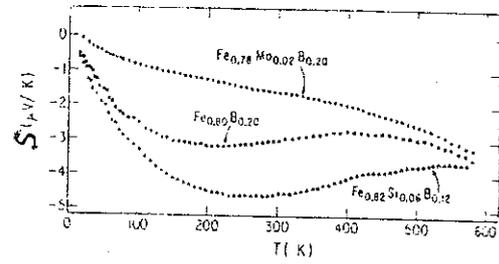
Aux extrémités d'un conducteur soumis à un gradient de température ΔT apparaît une différence de potentiel ΔV ; c'est un des aspects de la thermoélectricité. Le pouvoir thermoélectrique absolu du conducteur, ou son coefficient de Seebeck, est $S = - \frac{\Delta V}{\Delta T}$.

Dans son mouvement, un électron subit toutes sortes de diffusions, causées par les impuretés, les phonons, etc... Ces diffusions qui sont à l'origine de la résistivité électrique, jouent un grand rôle sur le PTE. Si les électrons interagissent uniquement avec des défauts statiques, telles les impuretés, ces interactions auront toujours tendance à ramener le système d'électrons à un état d'équilibre. Le PTE est appelé dans ce cas PTE de diffusion ; son expression, calculée à partir de l'équation de Boltzmann, est (Mott et Jones, 1936, chap. VII.15, Barnard, 1972, chap. III) :

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3 |e|} \left[\frac{\partial}{\partial E} \log \rho(E) \right]_{E = E_F} \quad (\text{III.22})$$



(a)



(b)

Fig. III-4 : pouvoir thermoélectrique d'alliages amorphes :

a) non-magnétiques : $\text{Be}_{40}\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{10}$, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ et $\text{Nb}_{50}\text{Ni}_{50}$

b) magnétiques : $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{78}\text{Mo}_2\text{B}_{20}$ et $\text{Fe}_{82}\text{Bi}_6\text{B}_{12}$

(D'après Carini et al., 1980)

où $\rho(E)$ est la résistivité électrique avec des électrons d'énergie E , k la constante de Boltzmann. Cette formule est valable quelque soit la surface de Fermi, mais elle est calculée au premier ordre en kT/E_F , et pour des diffusions élastiques. En particulier, elle suppose que le flux de phonons sous l'influence du même gradient de température ΔT n'agit pas sur le flux des électrons.

Si maintenant les interactions électron-phonon deviennent importantes, la formule précédente n'est plus valable ; il y a transfert d'énergie entre les systèmes d'électrons et de phonons, ce qui donne lieu au phénomène de phonon-drag (voir par ex. McDonald, 1962 ; Barnard, 1972). Il est important de souligner que dans un système amorphe, la contribution du phonon-drag devrait être négligeable, car la diffusion des phonons par les électrons sera beaucoup plus faible que celle causée par le désordre structural (Jäckle, 1980 ; Gallagher et Greig, 1982).

Expérimentalement, on constate que les systèmes amorphes peuvent être classés en deux groupes (fig. III.4). Le premier, celui des alliages non-magnétiques, est caractérisé par un PTE linéaire, positif ou négatif, sur une large gamme de température (certaines mesures ont atteint la température de cristallisation) (Sinha, 1970 ; Nagel, 1978 ; Cote et Meisel, 1979 ; Carini et al, 1980, 1981 ; Cochrane et al., 1981). Ce comportement est compatible avec le modèle de Ziman à pseudo-potentiel faible, présenté page 33. Toutefois, le terme linéaire ne passe pas en général par l'origine, et cette déviation a été attribuée à des interactions électron-phonon (Jäckle, 1980, Gallagher, 1981).

Le deuxième groupe est celui des alliages magnétiques, caractérisé par un PTE présentant de larges bosses (Baibich et al., 1979 ; Carini et al., 1980, Pivac et Babic, 1981 ; Prasad et Bhatnagar, 1982). Dans ces cas, le modèle de diffraction peut éventuellement toujours servir si on tient compte des variations avec l'énergie du pseudo-potentiel (ou de la matrice t locale présentée page 35).

• Modèle de diffraction

L'expression générale de la résistivité électrique, dans le cadre

de ce modèle, a été donnée plus haut (Eq. III.11). Par substitution dans l'équation (III.22), il vient :

$$S = - \frac{\pi^2 k_F^2 T}{3 |e| E_F} \xi \quad (\text{III.23})$$

où le coefficient du PTE, ξ est donné par :

$$\xi = 3 - 2q - 1/2 r \quad (\text{III.24})$$

avec

$$q = \frac{S(2k_F) |t(2k_F)|^2}{\langle S(K) |t(K)|^2 \rangle} \quad (\text{III.25})$$

et

$$r = \frac{\langle k_F \frac{\partial |t(K)|^2}{\partial k_F} S(K) \rangle}{\langle S(K) |t(K)|^2 \rangle} \quad (\text{III.26})$$

où on a défini $\langle f(K) \rangle$ par $\langle f(K) \rangle = \int_0^1 4 \left(\frac{K}{2k_F}\right)^3 f(K) d\left(\frac{K}{2k_F}\right)$

$$(\text{III.27})$$

Le terme r , qui représente la dépendance en énergie de la matrice t peut être le terme dominant lorsque l'énergie de Fermi E_F est proche d'une énergie de résonance (Callagher et Greig, 1982).

Dans le cas où r est négligeable, le signe du PTE est alors déterminé par $2q - 3$. Pour avoir un signe positif, donc $2q > 3$, il est nécessaire que $2k_F \sim K_p$. C'est la même condition que nous avons rencontré pour obtenir un CTR négatif. Toutefois, le modèle ne prédit pas que la gamme $|2k_F - k_p|$ où $S > 0$ coïncide exactement avec elle où $\alpha < 0$.

I.1 d. Limites et perspectives du modèle

La résistivité électrique des systèmes métalliques amorphes est en général élevée, et le libre parcours moyen électronique est de l'ordre de grandeur de la distance inter-atomique. Dans ces conditions, les calculs

dans l'approximation de Born, (c'est le cas du modèle de diffraction à pseudo-potentiel faible) risquent de ne pas être très corrects et cela constitue une limite importante du modèle. Il s'avère cependant que celui-ci continue à donner de bons résultats, qualitatifs du moins, même dans le cas des systèmes très résistifs. En ce qui concerne les calculs détaillés, Esposito et al. (1979) ont souligné la grande sensibilité du modèle vis à vis des différents paramètres, spécialement k_F . De bons résultats sont obtenus avec les systèmes peu résistifs, mais l'accord n'est que qualitatif pour les autres.

Par ailleurs, le modèle de diffraction a vu son champ d'application considérablement élargi par l'introduction des déphasages (matrice t locale) à la place du pseudo-potentiel. Métaux de transition (déphasage $l = 2$) et terres rares ($l = 3$) ont été interprétés ainsi (Evans et al, 1971 ; Waseda et al, 1978). De plus, ce formalisme permet en principe de décrire à côté du désordre structural, des effets tels que l'effet Kondo ou l'effet de valence intermédiaire, étant donné que l'outil théorique utilisé pour les traiter est aussi la matrice t locale.

Il ne faut pas oublier cependant que la procédure du modèle de diffraction manque de justification rigoureuse. Le résultat simple de l'expression de la résistivité, donné par le produit de $\sin^2 \eta_l$ par un facteur de structure $S(K)$ devrait se déduire de considérations plus générales (par exemple, formule de Kubo-Greenwood, 1958), sans passer par l'équation semi-quantique de Boltzmann et l'approximation d'un temps de relaxation unique. Des efforts dans ce sens ont été faits par Chen et al. (1972) dans le cas du fort désordre diagonal dans un alliage binaire. Les résultats de $\rho(T)$ décrits dans ce papier donnent une bonne explication théorique de la corrélation de Mooij, avant même que celle-ci ait été établie.

En général, l'observation d'un PTE non linéaire est considérée comme un indice que le modèle de diffraction ne s'applique pas. Soulignons tout de même que la formule tant utilisée

$$S \propto \frac{T}{E_F} \left(\frac{d \log \sigma(E)}{d \log E} \right)_{E=E_F}$$

implique une approximation d'un développement au premier ordre en T/E_F , approximation qui d'une part ne concerne pas le modèle de diffraction et qui, d'autre part, peut être non justifiée : si r est grand dans la formule (III.24), le PTE sera une fonction $S = f(T/\Gamma)$ avec une largeur de résonance $\Gamma \ll E_F$ et $f(T/\Gamma) \approx T/\Gamma$ un terme linéaire uniquement pour $T \ll \Gamma$.

Donc, mis à part les réserves de fond formulées plus haut, le modèle de diffraction nous offre un cadre phénoménologique suffisant pour décrire le transport dans des systèmes amorphes complexes.

Nous mentionnons tout de même quelques mécanismes qui sont difficiles à incorporer dans ce cadre, demandant une interférence plus subtile entre la matrice T totale (non locale) et le désordre structural. Ces mécanismes ont pour dénominateur commun l'intervention d'un effet d'ensemble :

- les effets de diffusion sur les instabilités structurales (Cochrane et al, 1975) traitées en tant que systèmes à deux niveaux à faible "splitting" d'énergie (voir Vieira, 1980, pour une revue).
- les effets d'ordre magnétique sur la résistivité et le PTE (Matho, 1972).
- les effets de cohérence d'un réseau Kondo (Lavagna et al, 1982).

Par contre, le modèle de diffraction permettra de tenir compte de la superposition incohérente d'un grand nombre d'effets locaux, tels ceux associés aux "impuretés Kondo" dans un alliage concentré. La distinction entre "réseau Kondo" et "ensemble d'impuretés Kondo" se manifestera probablement lors du passage des composés $Al_m Ce_n$ aux amorphes correspondants. A ce sujet, les calculs "d'impuretés Kondo" de Cornut-Coqblin et Bhattacharjee-Coqblin dont nous allons parler maintenant ont plus de signification dans nos amorphes (compte tenu du désordre structural en plus) que dans les composés.

1.2. COMPOSES CRISTALLINS ET ALLIAGES AMORPHES DE Ce Al

1.2 a. Le cérium

Le cérium fait partie des terres rares anormales, pouvant montrer une valence intermédiaire (VI) (Pour une revue des propriétés du cérium dans l'état cristallin, voir Koskenmaki et Gschneidner, 1978). La série des terres rares ($Z = 57$ à 71) est caractérisée par le remplissage progressif de la couche $4f$. Les terres rares "normales" sont celles dont le nombre n d'électrons $4f$ est un entier indépendant de la pression et de la température ; la valence est égale à 3 (électrons $5d6s$). Les électrons $4f$ ne forment pas une bande lorsque les atomes s'assemblent pour former un solide, leur énergie est loin de l'énergie de Fermi E_F , et le moment magnétique associé à chaque couche est très localisé.

Quand l'énergie du niveau $4f$ est proche de E_F , les transitions électroniques entre les états localisés et les états de la bande de conduction deviennent importantes. Il y a alors compétition pour la stabilité énergétique entre les configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$; la valence n'est plus égale à 3 et le nombre d'électrons localisés $4f$ et un chiffre non entier pouvant varier avec la pression et la température. Cette situation caractérise les terres rares "anormales" dont le cérium qui représente le cas $n = 1$.

Le cérium existe sous 5 formes allotropiques, chaque phase existant dans un domaine de température et de pression données (fig. III.5). La valence, proche de 3 dans γ -Ce et β -Ce, passe à 3,67 dans α -Ce et augmente avec la pression pour atteindre la valeur 4 dans la phase α' . Les différentes structures électroniques associées à ces changements font encore l'objet de controverses sérieuses. Deux écoles s'opposent, l'une proposant la "promotion" de l'électron $4f$ dans la bande de conduction s - q - d par hybridation ; l'autre la formation d'une bande de conduction étroite $4f$ par recouvrement direct des fonctions d'onde $4f$. Nous utiliserons principalement le formalisme du modèle promotionnel (Cogblin et Blandin, 1968 ; Cornut, 1976 ; Hirst, 1974), mais l'école du modèle de bande a reçu un essor considérable après les récents calculs de bandes de Pickett et al. (1981).

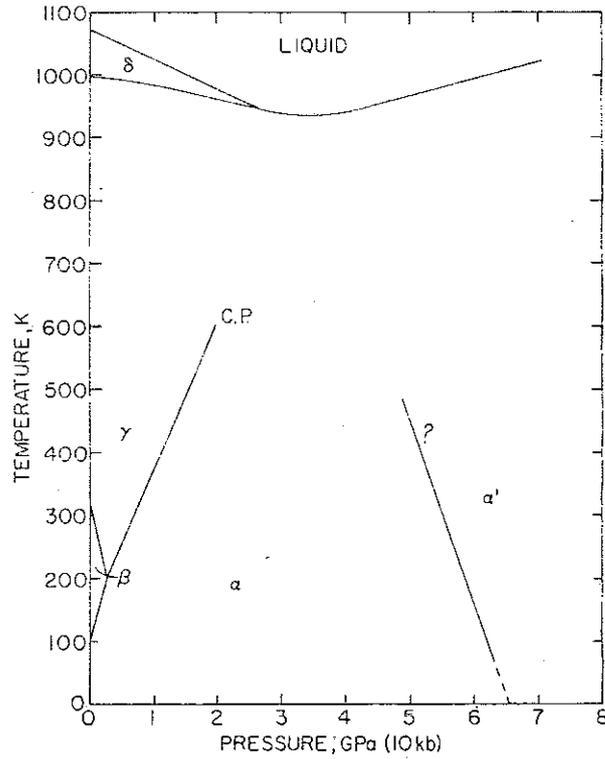


Fig.III-5 : diagramme de phase du cérium métallique (C.P. : point critique et ? : doute sur la pente, d'après Koskenmaki et Gschneidner, 1978).

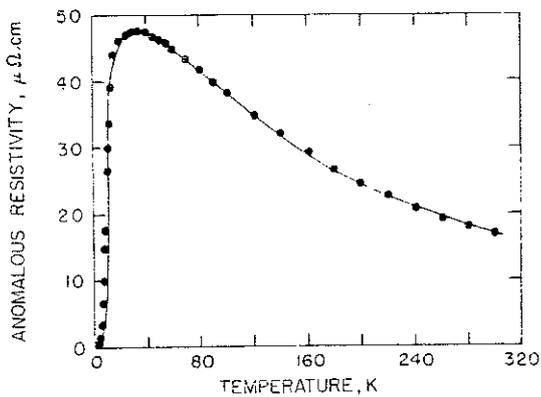


Fig.III-6 : résistivité anormale du β -Ce, obtenue en otant la résistivité du α -La qui a la même structure (d'après Gschneidner, 1976).

Les échantillons de cérium contiennent en général plusieurs phases ; cependant, le β -Ce a pu être préparé seul (Burgardt et al, 1976) et sa susceptibilité magnétique montre l'état magnétique ($J = 5/2$, $g = 6/7$) du fondamental de couplage spin-orbite LSJ à $T > 50$ K. Il en est de même pour γ -Ce (instable à basses températures) à $T > 300$ K. L'influence du champ cristallin cubique ou hexagonal est de lever la dégénérescence du multiplet $J = 5/2$ avec des "splittings" de l'ordre de 50 - 200 K.

Signalons encore que la résistivité électrique du β -Ce montre un comportement de type Kondo à hautes températures ($T > 50$ K) et une brusque chute de résistivité à plus basses températures (fig. III.6 ; Gschneidner et al, 1976). Ces auteurs ont attribué la chute à un effet d'ordre magnétique qui empêche la diffusion Kondo. Une autre possibilité est que cette chute corresponde à un terme cohérent dû au réseau Kondo (voir Lavagna et al, 1982, pour le réseau Kondo). Le γ -Ce montre aussi un terme Kondo incohérent à hautes températures (Ramesh et Shubha, 1980), mais l'effet de cohérence à basses températures ne peut être vérifié, le γ -Ce n'étant pas stable.

I.2 b. Composés de Ce et Al

L'état de valence $3^+(4f^1)$ semble être stabilisé par la présence de l'aluminium dans les composés tels que $CeAl_2$, $CeAl_3$, Ce_3Al_{11} (Niculescu et al, 1973 ; Chouteau et Palleau, 1980).

D'après Jaccard (1981), le signe initial du PTE à très basses températures permet l'estimation de l'état de valence d'un composé à VI. Il utilise le modèle de configuration ionique de Hirst (1977) dans lequel une densité étroite d'excitations (largeur $\Delta E = kT_0$) de type "fermions" apparaît au niveau de Fermi, résultat de la fluctuation entre configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$. En particulier, pour $CeAl_2$ et $CeAl_3$, un PTE initialement négatif indique une valence $3 < v < 3,14$. Toutefois, cette relation suppose que le multiplet $J = 5/2$ participe entièrement aux fluctuations

entre configurations, donc que $kT_0 > \Delta$, le "splitting" du champ cristallin. Quand on augmente la température, les PTE du $CeAl_2$ et $CeAl_3$ montrent une contribution positive géante (fig. III.7), qui a été attribuée à l'influence conjointe du champ cristallin et de l'effet Kondo (Bhattacharjee et Coqblin, 1976). Le même modèle avait déjà servi à l'interprétation des résistivités (fig. III.8) par Cornut et Coqblin (1972). Il paraît toutefois difficile d'expliquer quantitativement ces effets géants dans les composés par un modèle à impuretés de cérium, sans faire appel aux effets de cohérence du réseau Kondo (Lavagna et al, 1982). Il est intéressant pour nous de souligner que d'après les calculs de Bhattacharjee et Coqblin, le PTE est très sensible au potentiel normal : suivant l'amplitude et le signe de ce dernier, le PTE pourra être aussi bien positif que négatif et même changer de signe avec la température.

I.2 c. Alliages amorphes

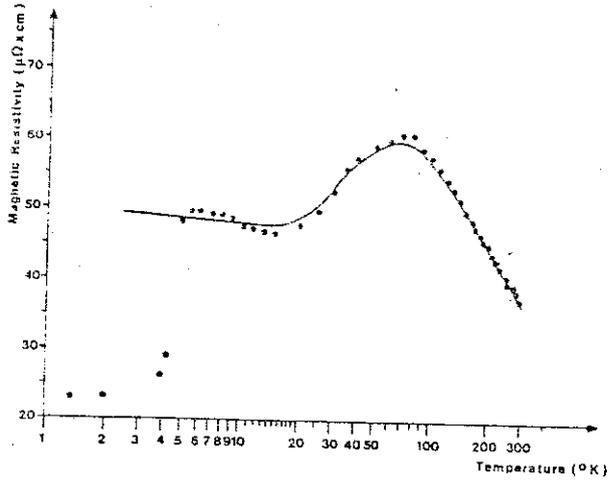
Nous voulons dégager, ici, à la lumière de ce qui vient d'être dit, quelques idées générales pouvant s'appliquer aux alliages amorphes de CeAl et aux systèmes analogues.

Dans les composés de CeAl existe une densité étroite d'excitations au niveau de Fermi. Le passage à l'amorphe détruit l'ordre à longue distance mais probablement pas cette résonance. On peut incorporer celle-ci au modèle de diffraction en utilisant les résultats de Evans, Greenwood et Llyod pour les métaux de transition (§III.1.1a). La résonance des électrons 3d sera remplacée ici par celle des excitations 4f. La résistivité sera alors (équation III.15) :

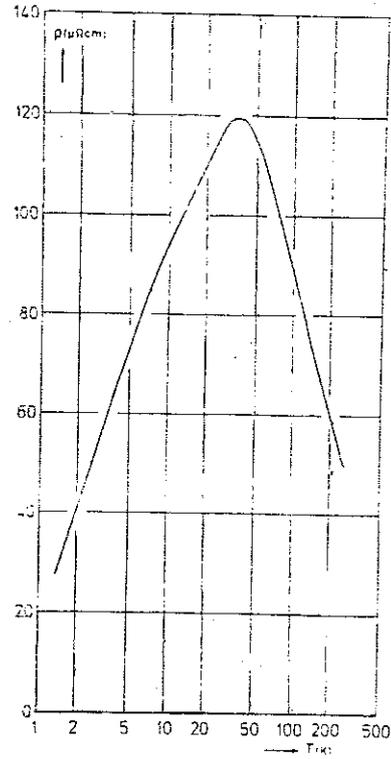
$$\rho \propto S(2k_F) \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (E_0 - E_F)^2} \quad (\text{III-28})$$

S est le facteur de structure, Γ la largeur de la résonance et E_0 sa position.

L'effet Kondo, présent dans γ -Ce et β -Ce ainsi que dans les composés $CeAl_2$ et $CeAl_3$ peut apparaître dans les alliages amorphes



(a)



(b)

Fig.III-8 : résistivité magnétique de $CeAl_2$ (a ; d'après Nicolas-Francillon et al., 1972) et de $CeAl_3$ (b ; d'après Van Aken et al., 1974), obtenues en otant la résistivité des composés $LaAl$ correspondants.

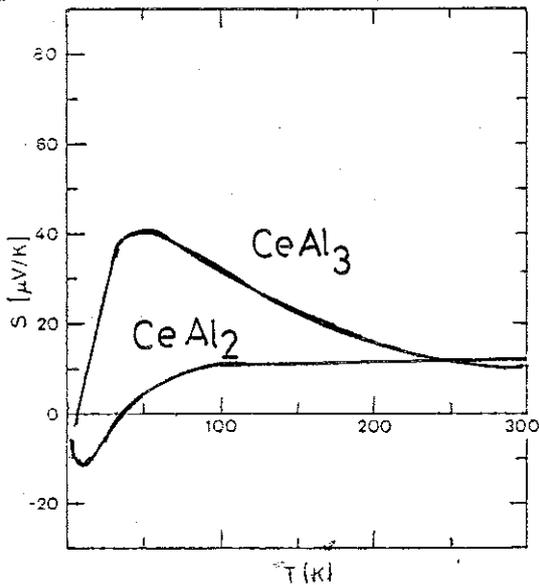


Fig.III-7 : pouvoir thermoélectrique de $CeAl_2$ et $CeAl_3$ (d'après Jaccard, 1982)

mais le terme cohérent du réseau Kondo risque d'être détruit. Vu le désordre structural, le champ cristallin variera d'un site à un autre. Par exemple, Harris et al (1972) ont proposé un modèle de champ cristallin uniaxial dont la direction varie aléatoirement d'un site à un autre. Cela aura pour effet de créer une distribution dans l'amplitude des "splittings" du multiplet $J = 5/2$.

Le PTE s'écrit selon l'équation (III.23) :

$$S \propto -T (3 - 2q - 1/2 r) \quad (\text{III.29})$$

r représente la variation en énergie de la matrice t , et c'est un terme important ici vu la résonance. Cette formule est valable à basses températures ($kT \ll \Gamma$) et donne la pente initiale du PTE. A hautes températures, les électrons de conduction sont peu sensibles à la résonance, le terme r devient négligeable et le PTE redevient linéaire avec une autre pente. Ce terme linéaire correspond au PTE observé dans les liquides ou les alliages amorphes non magnétiques ; son signe pourra être relié au coefficient de température α . Ce terme linéaire ne pourra apparaître que lorsque kT sera grand devant la largeur Γ de la résonance. Entre ces deux limites, le PTE présentera des structures qui reflèteront celles de la densité d'état au niveau de Fermi.

Nous terminons ce paragraphe par l'exposé de la règle de Nordheim-Gorter qui permet d'évaluer le PTE de diffusion total lorsque différents mécanismes de diffusion sont présents. Quand la résistivité totale ρ_T est la somme des résistivités ρ_i associées aux mécanismes de diffusion i (règle de Matthiessen) et quand la loi de Wiedemann-Franz est obéie, le PTE total S s'écrit en fonction des PTE S_i associés aux mécanismes i de la façon suivante (Barnard, 1972, p. 151) :

$$S = \sum_i \frac{\rho_i}{\rho_T} S_i \quad (\text{III.29})$$

En particulier, pour un alliage amorphe, on pourra écrire :

$$S = \frac{\rho_d}{\rho_T} S_d + \frac{\rho_o}{\rho_T} S_o \quad (\text{III.30})$$

où l'indice d est relatif à la diffusion par le désordre, et l'indice o relatif à une diffusion supplémentaire. Même si cette règle n'est pas obéie exactement, elle permet de voir que S_o doit être très grand pour que son effet soit visible sur S , car la résistivité d'un amorphe est principalement causée par le désordre.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1. RESISTIVITE ELECTRIQUE

Les variations en fonction de la température de la résistivité électrique ρ des alliages $\text{Ce Al}_{\frac{x}{100-x}}$ étudiés sont représentées figure III-9. Les valeurs sont élevées, entre 100 et 300 $\mu\Omega\text{cm}$, les pentes sont faibles, comme il est typique d'un matériau amorphe. Les valeurs données de la résistivité ne sont en fait qu'un ordre de grandeur, vu la difficulté à déterminer précisément les facteurs géométriques s/l des échantillons. De ce fait, les résistivités sont connues à 15 % près. Par contre, la résistance R d'un échantillon donné est mesurée à mieux que 0,3 % près. Il est alors intéressant de porter $\rho(T)/\rho(T_o) = R(T)/R(T_o)$, (où T_o est une température de référence prise autour de 1,5 K). Ceci permet de comparer avec précision les différentes variations avec la température.

La figure III-10 représente les résultats sur toute la gamme de température étudiée. Le $\text{Ce}_{14}\text{Al}_{56}$ est le seul à avoir un coefficient α positif ; le $\text{Ce}_{88}\text{Al}_{12}$ a une pente nulle : les 4 autres ont un CTR négatif. Pour ces derniers alliages, on constate une variation rapide à basses températures. La figure III-11 donne l'allure entre 1 et 20 K pour l'ensemble des alliages. On remarque que pour le $\text{Ce}_{14}\text{Al}_{86}$, dont le coefficient est positif, la résistivité reste constante sur toute cette gamme de température et ne commence à varier qu'à partir de 20 K.

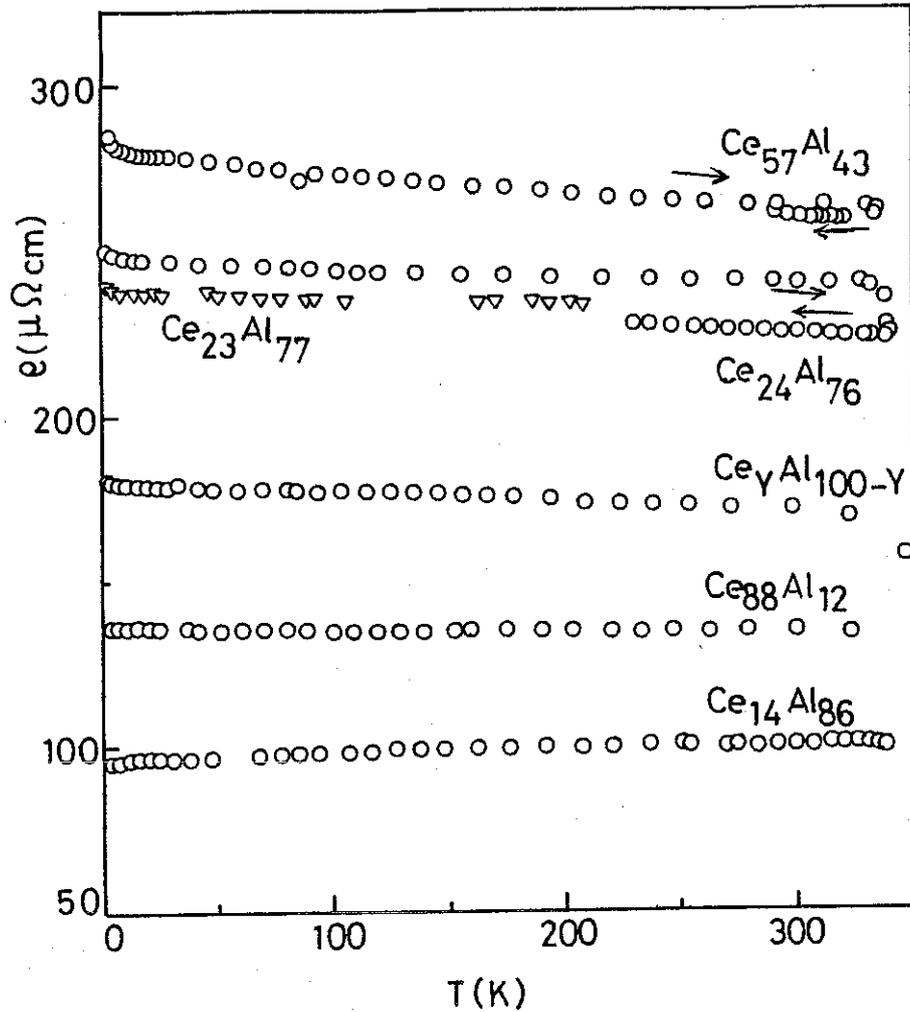


Fig. III-9 : résistivité électrique de $\text{Ce}_x\text{Al}_{100-x}$

Le premier alliage étudié présentait une chute de résistivité vers 350 K. Cela nous a incité à continuer les mesures en laissant redécroître la température ; on constate que cette chute est irréversible (fig. III-10). Les effets de cyclages thermiques ont alors été étudiés sur deux alliages. La figure III-12 présente la résistivité initiale du $\text{Ce}_{57}\text{Al}_{43}$, ainsi que celles consécutives à deux "recuits" successifs. On appellera ici recuit

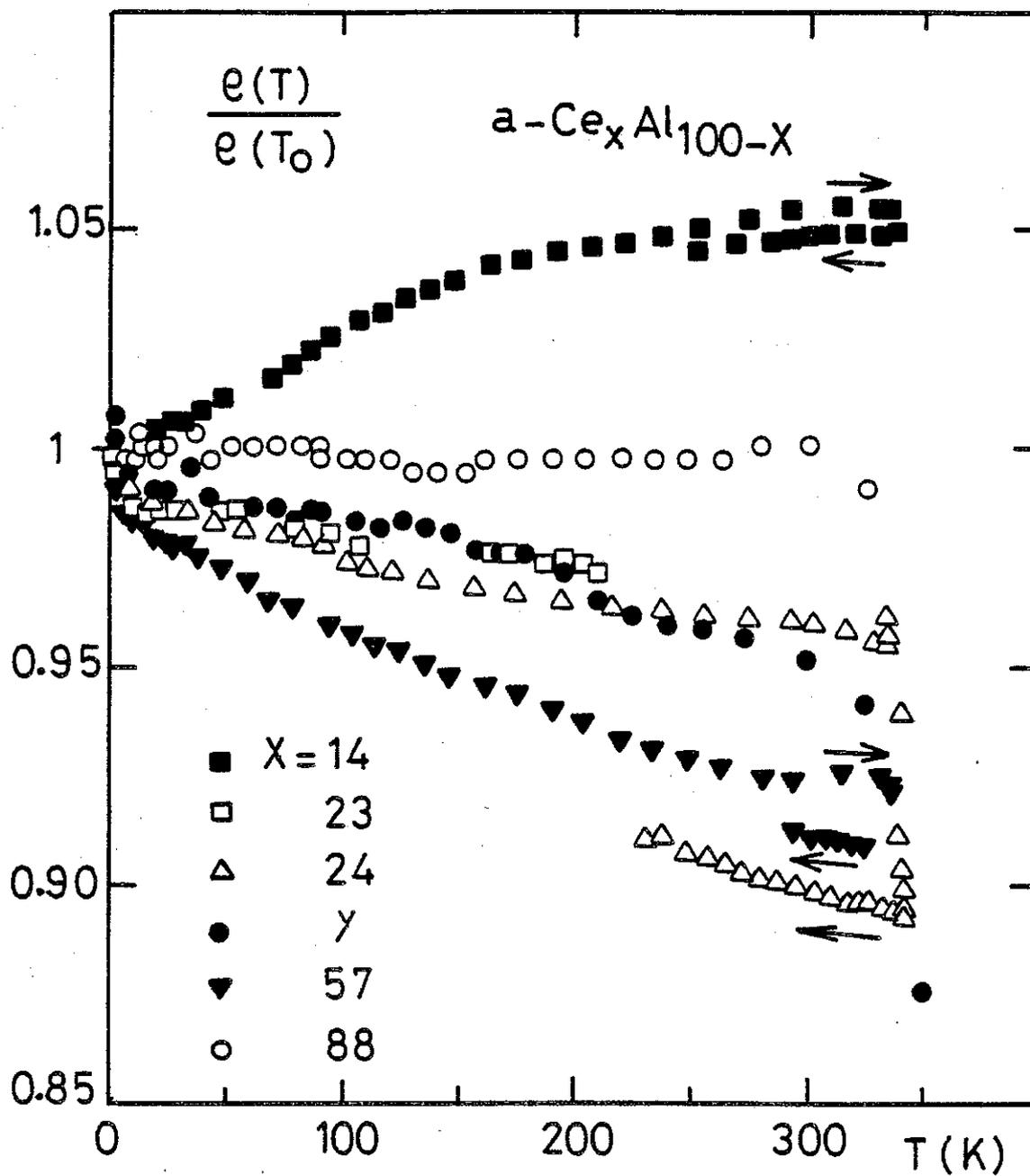


Fig.III-10 : résistivité électrique normalisée ($T_0 \sim 1,5$ K ; $\gamma = 25 \pm 5$). Les flèches indiquent le sens de variation de la température.

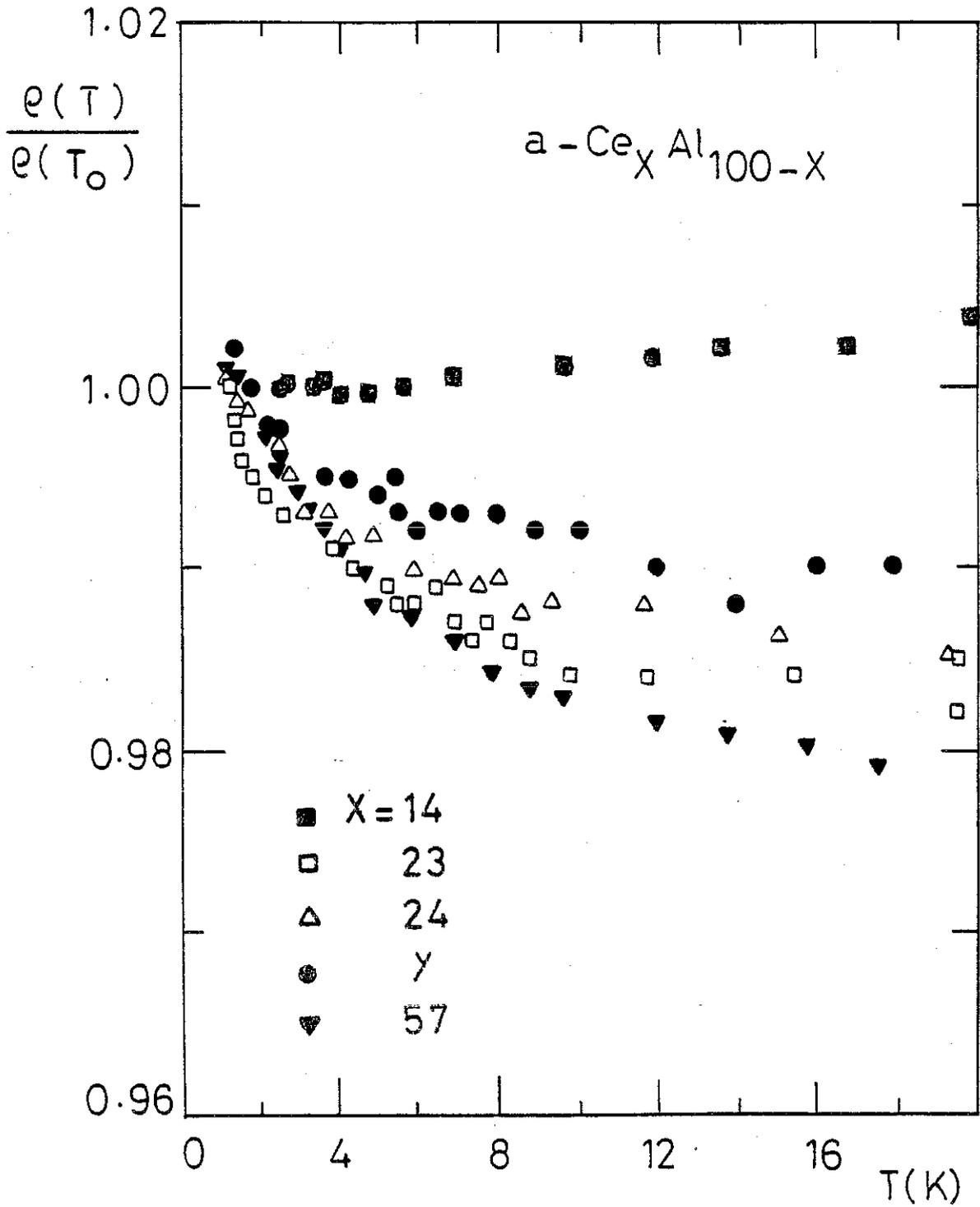


Fig.III-11 : résistivité électrique normalisée, entre 1,2 et 20 K ($T_0 \sim 1,5$ K ; $\gamma = 25 \pm 5$)

un échantillon qui a été porté à une température suffisamment élevée pour que ces phénomènes irréversibles se manifestent. La résistivité de l'échantillon de départ décroît brutalement à basses températures, puis la pente devient de plus en plus faible au fur et à mesure que la température est élevée. A $T = 336$ K, la résistivité chute brusquement de 1 % ; le montage utilisé ne permet pas d'atteindre des températures plus élevées pour suivre cette chute. Si maintenant on laisse redécroître la température, on constate que la résistivité après ce recuit $\rho'(T)/\rho(T_0)$ (normalisée à la même valeur que celle de l'échantillon de départ) présente une allure similaire à $\rho(T)/\rho(T_0)$, mais décalée de 1 %. A $T = 300$ K, les mesures sont arrêtées et l'échantillon est refroidi à 1 K. L'échantillon est alors recuit à nouveau, c'est-à-dire que sa température est élevée jusqu'à ce que la chute de la résistivité se manifeste, puis elle est à nouveau baissée. De ces recuits consécutifs, on constate que (fig.III-12) :

- a) $\rho'(T)$ est réversible, puisqu'on retrouve les valeurs vers 300 K mesurées lors de la descente en température;
- b) la courbe $\rho'(T)/\rho(T_0)$ est exactement pareille à celle de $\rho(T)/\rho(T_0)$, mais décalée;
- c) les courbes $\rho'(T)/\rho'(T_0)$ et $\rho(T)/\rho(T_0)$ se confondent ;
- d) ces conclusions s'appliquent à la résistivité ρ'' après un deuxième recuit, en particulier les comportements de ρ' par rapport à ρ et celui de ρ'' par rapport à ρ' sont les mêmes.

Une conséquence de ceci est que si, par accident, un échantillon est préalablement porté à une température suffisante pour que des phénomènes irréversibles s'y produisent, l'examen de la courbe de résistivité ne permettra pas de voir qu'il s'agit en fait d'un recuit.

Le $\text{Ce}_{14}\text{Al}_{86}$ a été étudié de la même façon (fig.III-13). Les phénomènes y sont moins prononcés, mais les conclusions sont analogues. Le $\text{Ce}_{24}\text{Al}_{76}$ montre une chute de résistivité importante, environ 8 %. L'amplitude de la chute dépend de l'augmentation de température mais, de plus, la cinétique joue probablement un rôle important. Ces chutes irréversibles sont à rapprocher des phénomènes exothermiques irréversibles notés en A.T.D. dans la même région de température (chap. I). Ils sont probablement associés à des changements dans la structure, allant dans le sens d'un désordre moins grand, l'alliage restant toutefois dans un état amorphe.

Fig.III-13 : effet du recuit sur la résistivité du $Ce_{14}Al_{86}$ (avec notations de la figure III-12).

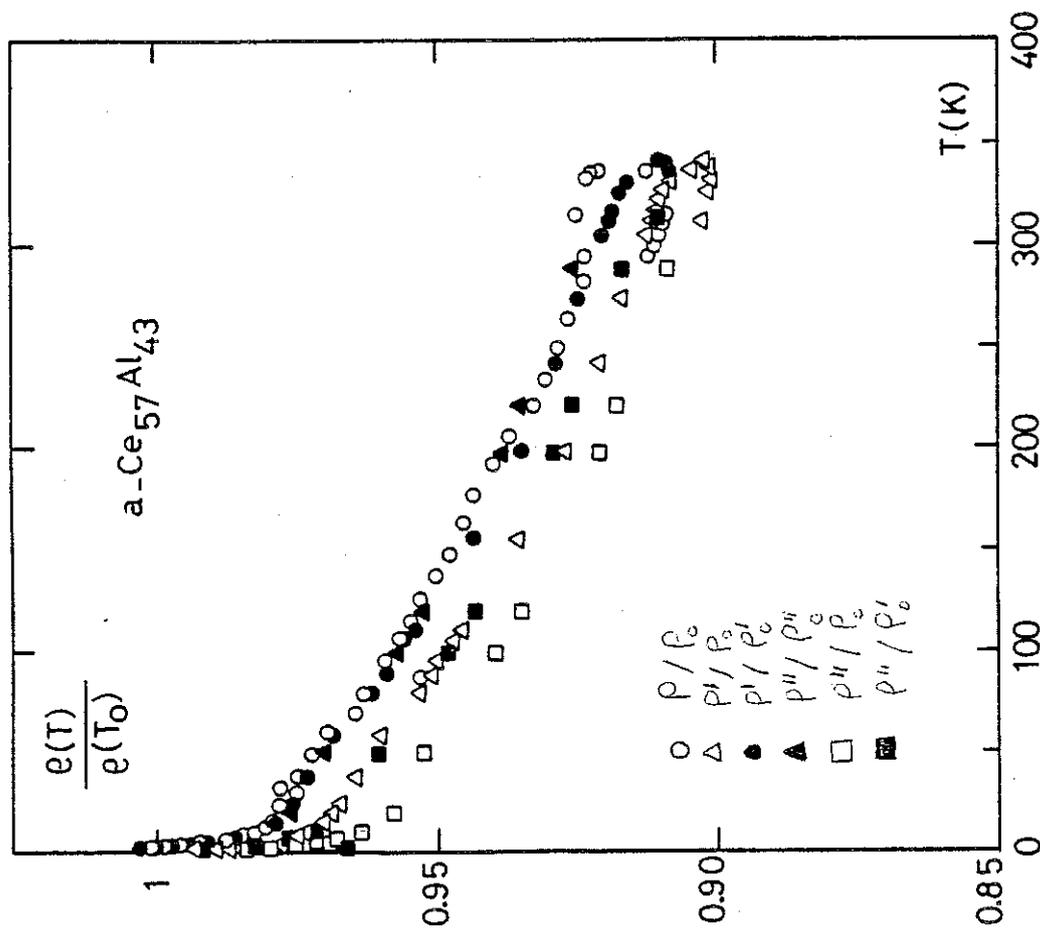
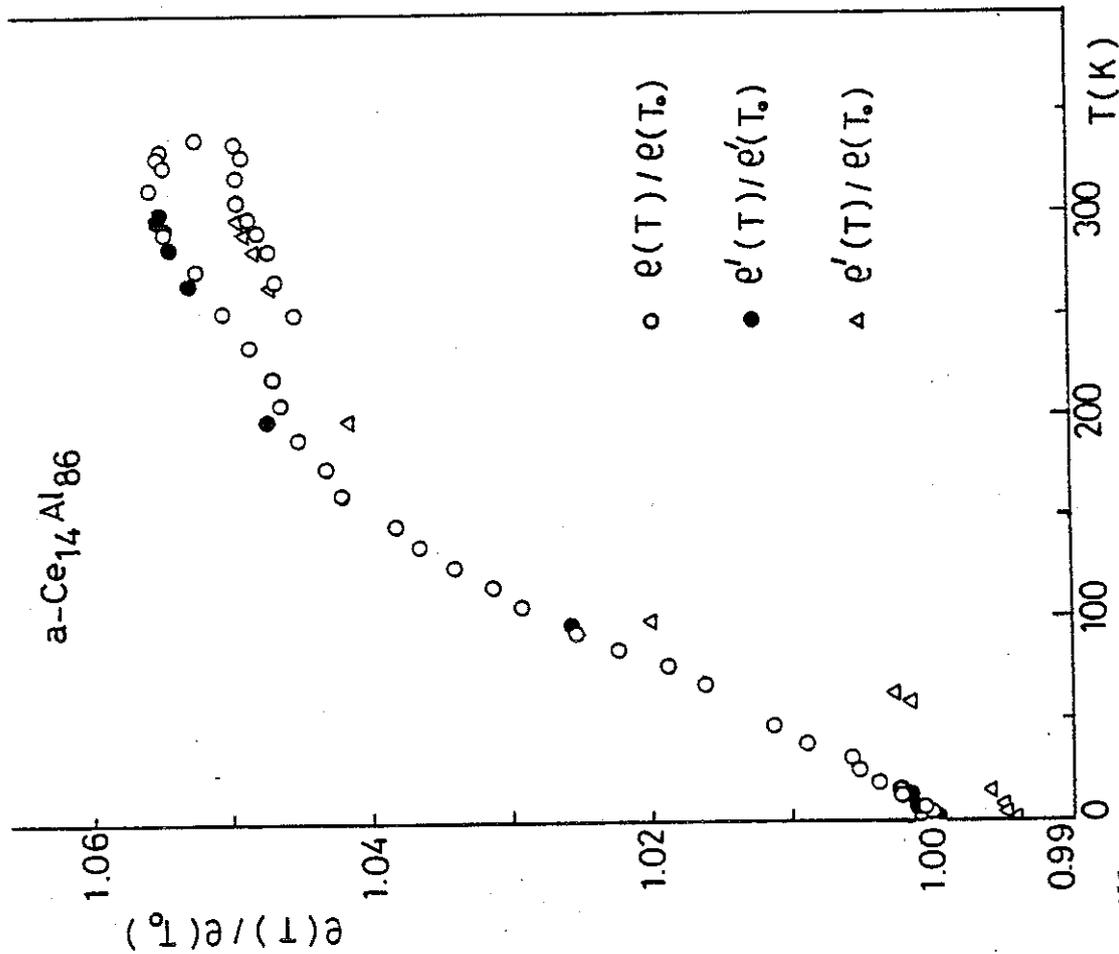


Fig.III-12 : effet du recuit sur la résistivité du $Ce_{57}Al_{43}$: échantillon de départ, ρ ; premier recuit, ρ' et deuxième recuit, ρ''

II.2. POUVOIR THERMOELECTRIQUE

Les résultats du système $\text{Ce}_x\text{Al}_{100-x}$ sont représentés figure III-14. Le P.T.E. de l'alliage $x = 14$ (le seul à avoir un CTR α positif est le plus élevé, avec une large bosse vers 100 K. A l'autre bout de l'échelle, on trouve le P.T.E. de l'alliage $x = 57$ (négatif), dont les valeurs sont négatives sur toute la gamme de température. Le comportement à basses températures est représenté figure III-15. Les alliages $x = 23, 24, 25 \pm 5$ et 88 présentent tous une bosse à 8 K.

Les effets de cyclage thermique sur le P.T.E. ont été étudiés sur deux alliages. Entre 4 et 350 K, aucune différence n'est notée entre les valeurs initiales et celles après recuit ; par contre, des changements sont observés à basses températures (fig.III-16 et 17). Les P.T.E. sont déterminés à partir de la mesure des tensions aux bornes des échantillons, tout comme les conductivités thermiques ; aucun accident n'est observé sur celles-ci (chap. IV).

III - DISCUSSION

Les courbes du P.T.E. du système a-CeAl ne sont pas linéaires, ce qui montre que la diffusion des électrons de conduction n'est pas due uniquement au désordre structural. Par exemple, le pic observé à basses températures, ($4 \mu\text{V/K}$ à 8 K pour a-Ce₂₅Al₇₅) est probablement d'origine magnétique. Avant de commencer la discussion, il serait intéressant d'exposer les renseignements que nous avons sur la susceptibilité magnétique du système a-CeAl.

III.1. COMPORTEMENT MAGNETIQUE

Des mesures de susceptibilité magnétique χ ont été effectuées par Palleau dans le laboratoire. L'alliage avec 25 % de cérium a été mesuré jusqu'à l'ambiante. La susceptibilité à hautes températures ($T > 50$ K) suit une loi de Curie-Weiss avec un moment magnétique effectif presque identique à celui de l'ion libre Ce^{3+} ($\mu = 2,54 \mu_B$, où μ_B est le magnéton de Bohr). Des mesures de χ sur a-Ce₈₉Al₁₁ par Felsch et al. (1980) indiquent le même comportement, ce qui suggère que le cérium est dans un état trivalent sur une large gamme de concentration. Notons que χ montre le même comportement pour a-Ce₈₀Au₂₀ (Ernst et al, 1980) et a-Ce₇₂Cu₂₈ (von Löhneysen

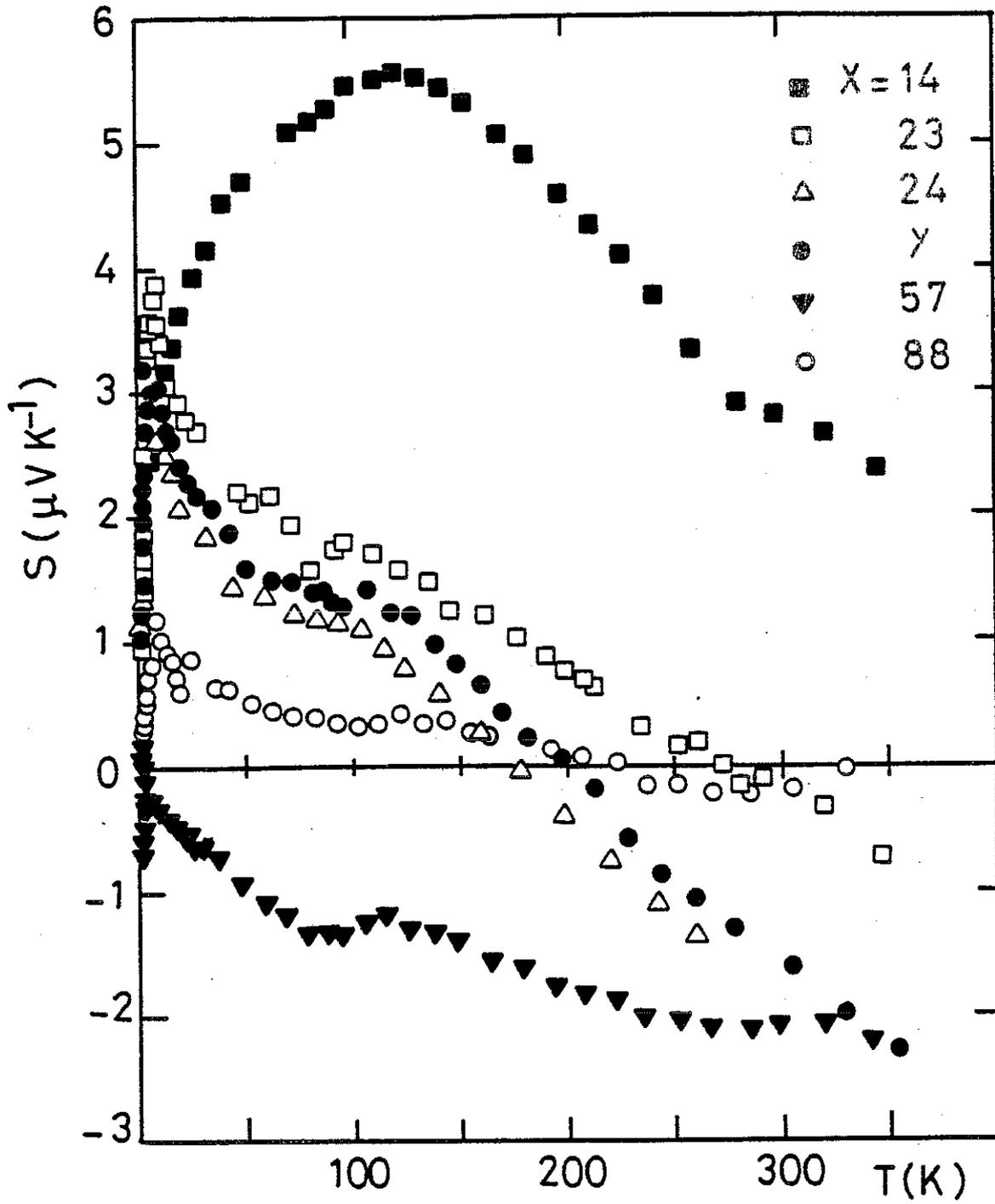


Fig.III.14 : pouvoir thermoélectrique du système $\text{Ce}_x\text{Al}_{100-x}$

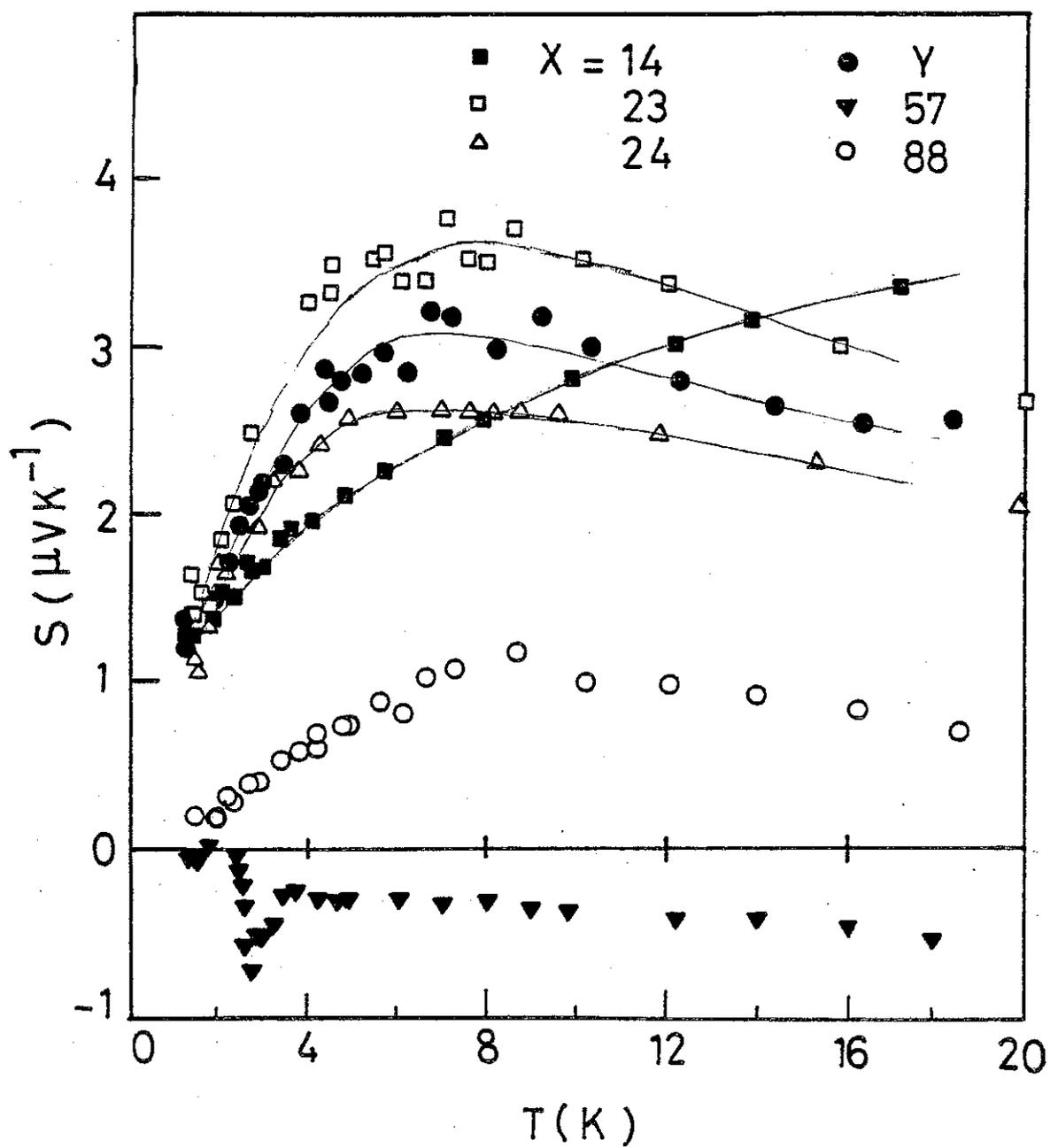


Fig.III-15 : pouvoir thermoélectrique du système amorphe $\text{CeAl}_x\text{Al}_{100-x}$

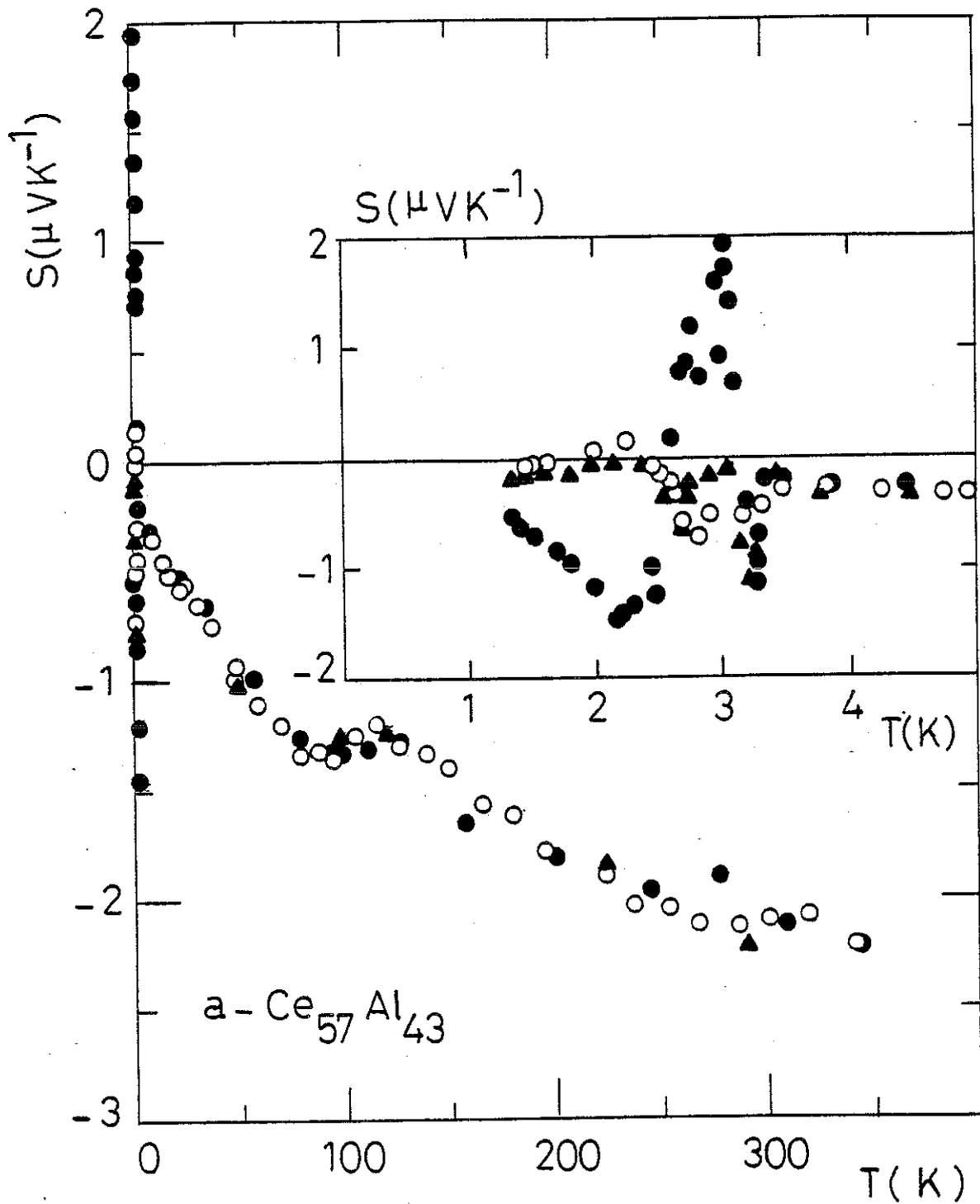


Fig.III-16 : pouvoir thermo-électrique de $\alpha\text{-Ce}_{57}\text{Al}_{43}$.

○ : échantillon de départ ; ● premier recuit ; ▲ deuxième recuit.

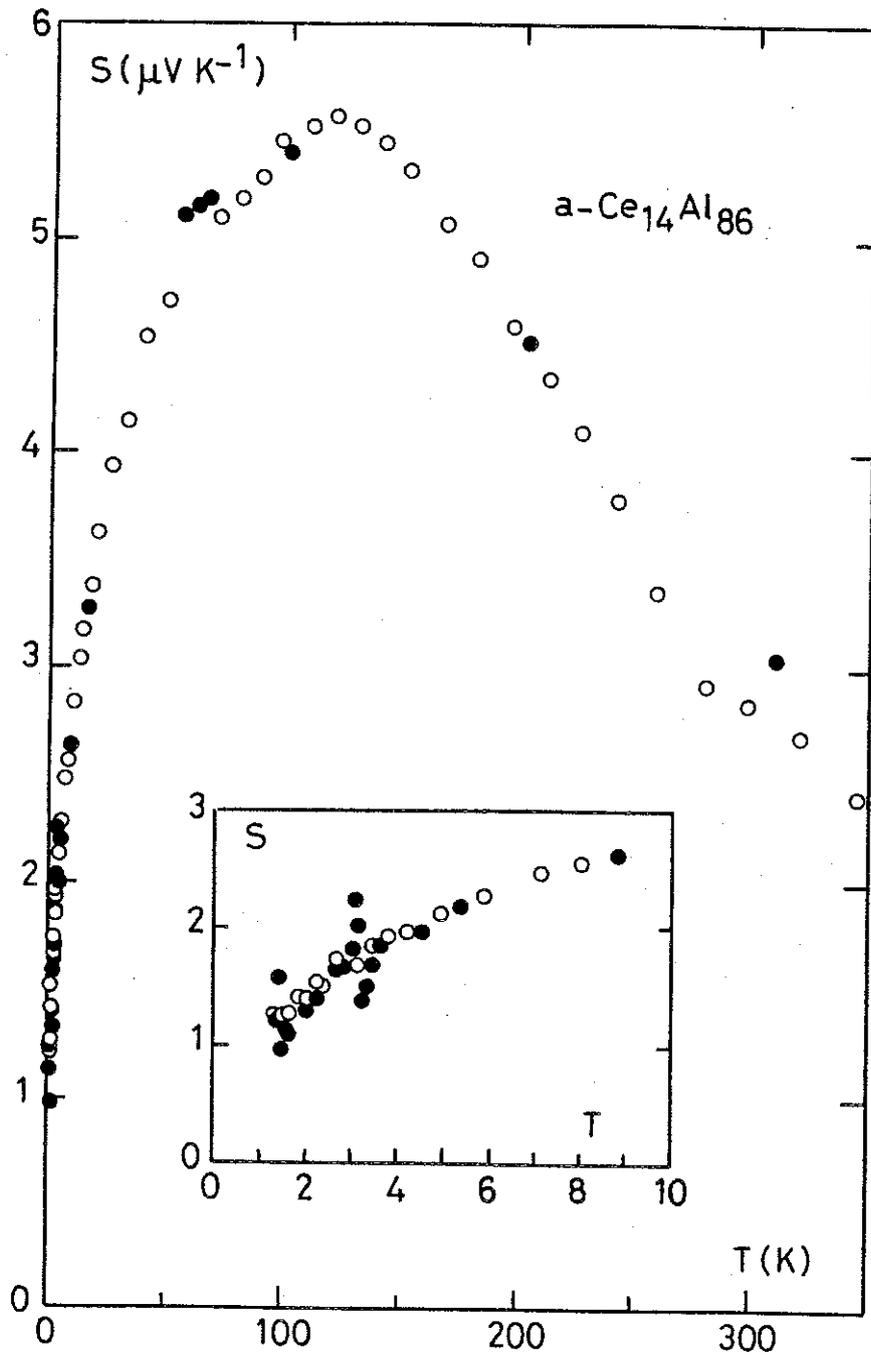


Fig. III-17: pouvoir thermo-électrique de $\alpha\text{-Ce}_{14}\text{Al}_{86}$;
échantillon de départ, \circ ; premier recuit, \bullet .

et al, 1981), mais récemment, une dépendance $\chi(T)$ beaucoup plus faible dans $a\text{-Ce}_{75,5}\text{Co}_{24,5}$ (Felsch et al., 1982) a été attribuée à un état de valence intermédiaire des ions de cérium pour ce système.

Les mesures à basses températures ont porté sur les alliages à 88, 50, 25 et 14 % de cérium. La susceptibilité passe par un maximum pour les trois premiers à une température respectivement égale à 1,6 K, 2 K et 0,8 K, ce qui suggère une transition vers l'état verre de spins. Felsch et al. (1980) ont trouvé aussi une température d'ordre de 1,7 K pour $\text{Ce}_{89}\text{Al}_{11}$. Pour le $\text{Ce}_{14}\text{Al}_{86}$, le moment effectif à basses températures est très faible par rapport à ceux des autres alliages, et il y a absence d'ordre magnétique. Ceci suggère que dans la limite du Ce plus dilué, il y a compensation des moments magnétiques en-dessous d'une température de fluctuations de spins qui croît lorsque la concentration en Ce diminue. En effet, l'état du cérium dilué dans l'aluminium (cristallin) est non-magnétique, comme le montrent les mesures de chaleur spécifique de Bansal et al. (1979).

III.2. RESISTIVITE ELECTRIQUE

III.2a Variation avec la température. Corrélacion de Mocij

Le modèle de diffraction indique que la résistivité devrait varier en T^2 à basses températures ($T \ll \theta$). Cette loi en T^2 a été observée par exemple entre 20 et 100 K sur le système $a\text{-FeB}$ (Mogro-Campero, 1980) et entre 25 et 80 K sur $a\text{-NbNi}$ (Nägel et al., 1978). En ce qui concerne les alliages de CeAl, toutes les courbes peuvent être décrites par une loi en T^2 entre 20 et 100 K, dans la limite des barres d'incertitude (fig. III-18a). En réalité, on peut aussi les décrire avec une loi linéaire, et dans une gamme de température plus grande (fig. III-18b). Par conséquent, la loi en T^2 n'est pas observée ici.

A basses températures, la résistivité de certains alliages montre une brusque croissance avec la température quand on diminue celle-ci (fig. III-11). Ce comportement n'est pas prévu par le modèle de diffraction. Les maximums de χ observés à basses températures suggèrent que cette anomalie est d'origine magnétique. Cela expliquerait l'absence d'anomalie sur le $\text{Ce}_{14}\text{Al}_{86}$ qui possède un faible moment effectif. Il reste à comprendre pourquoi la remontée de résistivité est absente dans le $\text{Ce}_{88}\text{Al}_{12}$. Cet al-

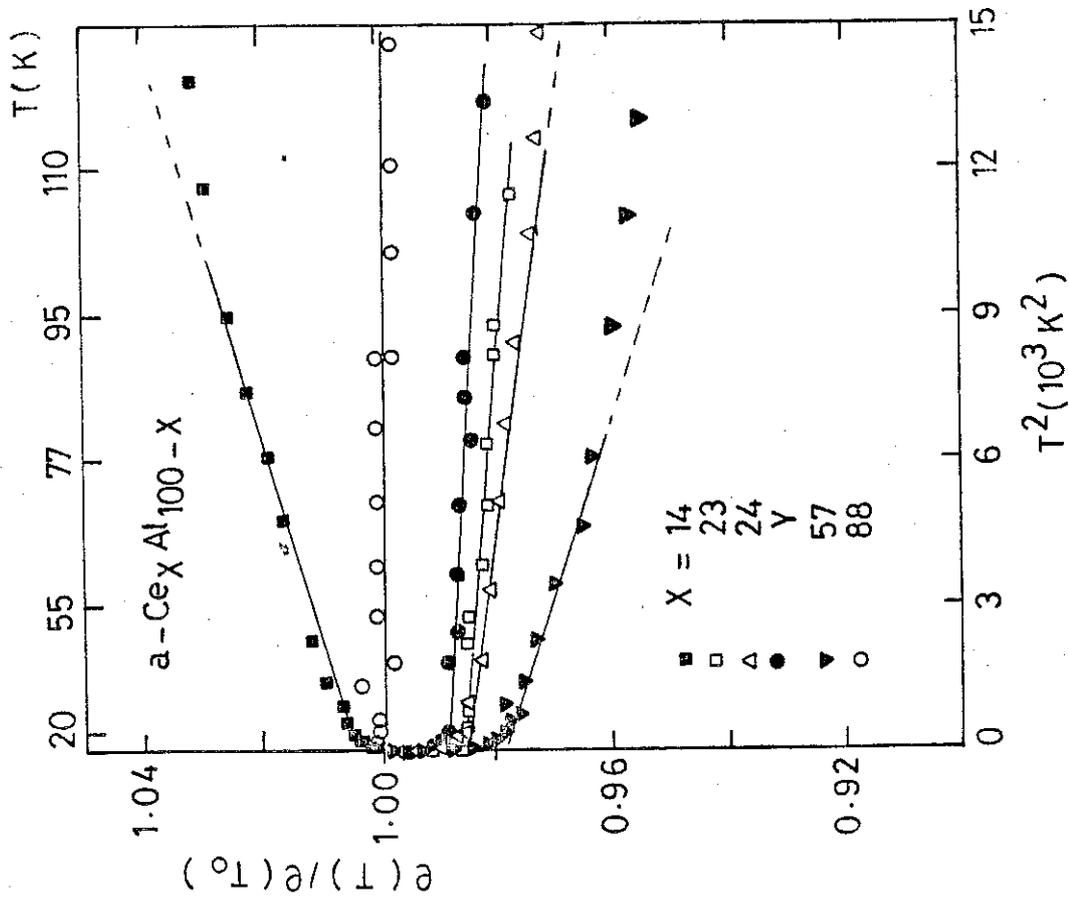


Fig. III-18a : résistivité normalisée en fonction de T^2 , montrant l'approximation quadratique entre 20 et 100 K.

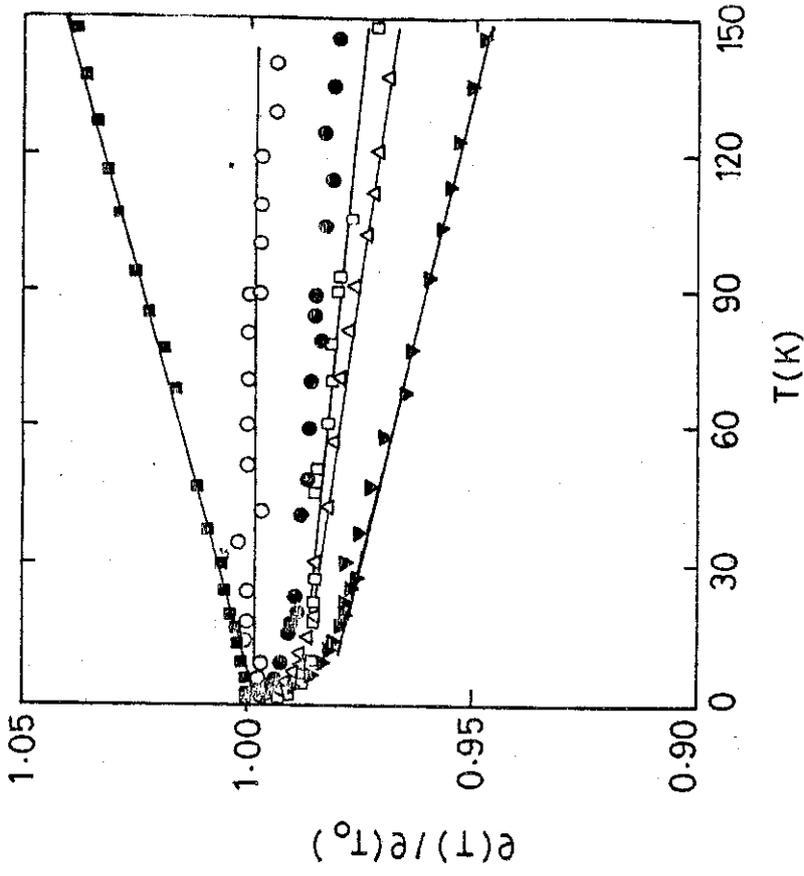


Fig. III-18b : résistivité normalisée en fonction de la température montrant l'approximation linéaire.

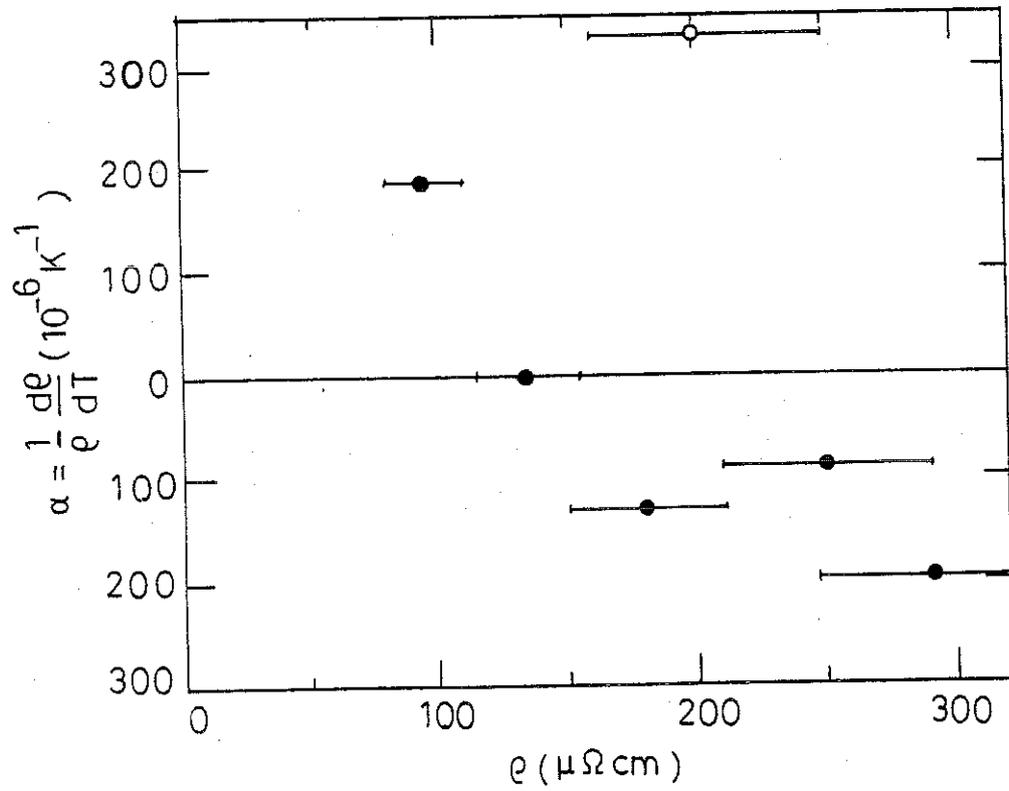


Fig.III-19 : coefficient de température α déterminé entre 50 et 250 K en fonction de la résistivité. Le point 0 est d'après Felsch et al., 1980

liage ne présente donc pas de minimum de résistivité, alors que Felsch et al. (1980) en observent un entre 2 et 3 K sur $Ce_{89}Al_{11}$.

A plus hautes températures, la résistivité varie moins vite avec la température. Il est intéressant de montrer que le CRT α est relié à la résistivité selon la corrélation de Mooij (tableau III-1 et figure III-19). Nos résultats du système a-CeAl semblent donc confirmer "l'universalité" de celle-ci. La paire de valeurs (ρ , α) de Felsch et al. (fig. III-19) est cependant incompatible avec cette corrélation.

III.2b Variation avec la concentration

Dans un alliage Ce_xAl_{100-x} , la variation avec la concentration du nombre moyen Z_{eff} d'électrons de conduction par atome s'écrit, avec des notations évidentes :

$$Z_{eff} = x Z_{Ce} + (1 - x) Z_{Al} \quad (III-3)$$

$Z_{Al} = 3$; par contre, la détermination de Z_{Ce} pose un problème, car il n'est pas évident de connaître le nombre moyen d'électrons de conduction fourni par un atome de cérium. Divers auteurs estiment qu'une valeur de Z_{Ce} légèrement inférieure ou égale à un n'est pas déraisonnable (Guntherodt, Hauser, 1976 ; Duthie et al. 1977 ; Delley et al. 1978). On prendra par conséquent ;

$$Z_{eff} = 3 - 2x \quad (III-32)$$

En parcourant la gamme de concentration, Z_{eff} va varier entre environ 1 et 3, ce qui entraîne (voir fig. III-2b) que $S(2k_F)$ va beaucoup varier avec la concentration. Nous voulons dans ce cas adopter une vue très simplifiée et considérer que la variation avec la concentration de la résistivité est essentiellement déterminée par celle du facteur de structure en $2k_F$. Cela revient à dire que la résistivité est surtout sensible au désordre structural ; le P.T.E. par contre peut être profondément affecté par l'effet de résonance due à la densité d'excitations $4f$.

Dans cette vue simplifiée, les variations avec la concentration de la résistivité et du coefficient α sont commandées par les positions relatives de K_p et $2k_F$, que nous allons maintenant déterminer.

x	14	23	24	25 ± 5	57	70 ^(a)	88	89 ^(b)
T ₀ (K)	1,3	1,3	1,2	1,3	2	300	1,5	4,2
ρ(T ₀) (μΩcm)	95	240	250	180	290	260	135	200
α (10 ⁻⁶ K)	+ 140		- 100	- 130	- 210		0	+ 330

Tableau III-1 : résistivité électrique du système Ce Al_x100-x. Les résultats (a) et (b) sont respectivement ceux de Borisova et al. (1981) et Felsch et al. (1980). α est déterminé entre 50 et 250 K.

x	K _p (Å ⁻¹)	$\bar{d} = \frac{7,73}{K_p}$ (Å)	$\Omega_0^{-1} = \frac{\sqrt{2}}{\bar{d}^3}$ (Å ⁻³)	Z _{eff}	2k _F (Å ⁻¹)
25	2,42	3,19	0,044	2,5	2,96
50	2,27	3,40	0,036	2,0	2,57
88	2,19	3,53	0,032	1,2	2,09

Tableau III-2 : variation avec la concentration des différents paramètres cités dans le texte. Z_{eff} et 2k_F sont calculés avec Z_{Ce} = 1

. Détermination de K_p

Les résultats dont on dispose sont les figures de diffraction des rayons-X concernant trois échantillons (fig.I-2). Pour chaque échantillon, une seule expérience de diffraction a été effectuée, il n'est donc pas possible d'avoir accès aux facteurs de structure partiels, mais seulement au facteur de structure global. Ce dernier peut en principe être déduit de la figure de diffraction, après normalisation et élimination des contributions inélastiques (par, Guinier, 1956 ; Cargill, 1975). Ici, on s'intéresse uniquement à la position du premier maximum, position que la figure de diffraction permet de déterminer à 1 % près. (Tableau III-2).

Pour un alliage donné, la valeur de K_p est reliée à la distance moyenne \bar{d} entre 2 atomes voisins. La relation d'Ehrenfest (voir par ex. Guinier, 1956) constitue une bonne approximation, dans le cas d'une structure compacte :

$$\bar{d} = \frac{1,23\lambda}{2\sin(\theta_p/2)} = 1,23 \frac{2\pi}{K_p} = \frac{7,73}{K_p} \quad (\text{III-33})$$

Le tableau III-2 résume les valeurs obtenues. La distance \bar{d} croît avec la concentration x en cérium, celui-ci étant plus volumineux que l'aluminium.

A partir de ces valeurs de \bar{d} , il serait intéressant de calculer les volumes atomiques. On fera l'approximation suivante : comme les atomes dans les alliages amorphes sont dans un environnement compact, le volume atomique Ω_0 sera voisin de celui d'un réseau f - c - c, c'est-à-dire :

$$\Omega_0 = (\bar{d}\sqrt{2})^3 \cdot \frac{1}{4} = \frac{\bar{d}^3}{\sqrt{2}} \quad (\text{III-34})$$

Les valeurs de Ω_0 obtenues figurent au tableau III-2.

Un bon test pour la validité de la formule d'Ehrenfest (III-33) et de l'expression (III-34), dans le cas du système a-CeAl, consiste à déterminer Ω_0 à partir de la densité mesurée (chap.I). Avec des masses atomiques de 140g pour le cérium et 27 g pour l'aluminium, on trouve $\frac{1}{\Omega_0} = 0,044 \text{ atomes/\AA}^3$ pour $x = 25$, ce qui est en bon accord avec la valeur calculée.

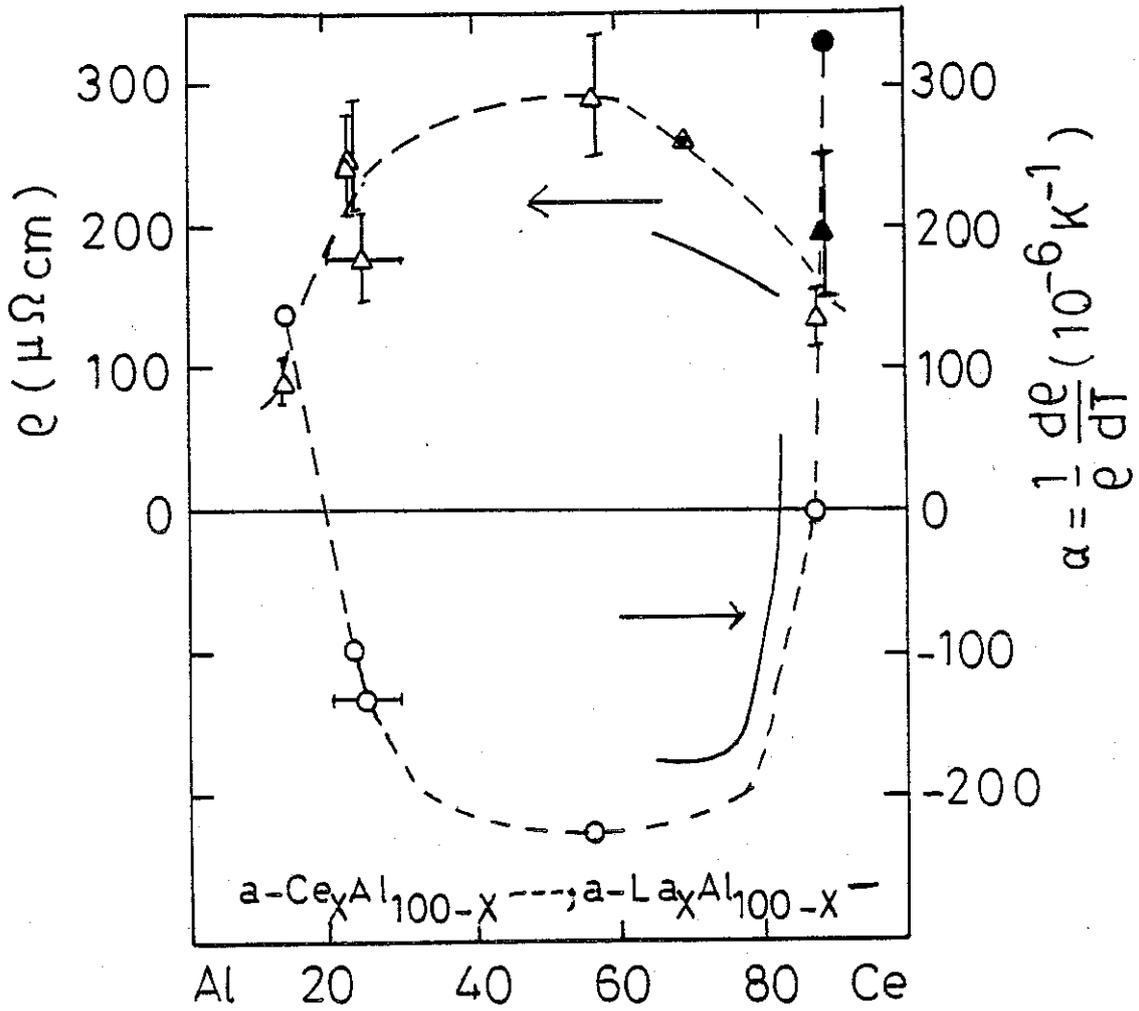


Fig. III-20 : résistivité et coefficient α de $\text{Ce}_x\text{Al}_{100-x}$ et LaAl_{100-x} en fonction de la concentration. Le point \triangle est d'après Borisova et al. (1981), les points \blacktriangle et \bullet d'après Felsch et al. (1980) et les résultats du $\text{La}_x\text{Al}_{100-x}$ d'après Mueller et al. (1980)

. Détermination de $2k_F$

Le rayon k_F de la surface de Fermi est donné par

$$\frac{4}{3} \pi k_F^3 \frac{\Omega}{8\pi^3} = Z_{\text{eff}} N$$

ou
$$k_F^3 = \frac{3\pi^2}{\Omega_0} Z_{\text{eff}} \quad (\text{III-35})$$

Ω est le volume total, N le nombre total d'atomes, $\Omega_0 = \Omega/N$ le volume atomique et Z_{eff} le nombre moyen d'électrons de conduction par atome, donné par la formule (III-32) :

$$Z_{\text{eff}} = 3 - 2x \quad (\text{III-32})$$

En combinant les équations (III-32, 34 et 35), on déduit les valeurs de $2k_F$ en fonction de la concentration x en Ce et de la distance moyenne \bar{d} entre deux voisins :

$$k_F^3 = 3 \sqrt{2} \pi^2 (3 - 2x) \frac{1}{\bar{d}^3}; \quad (\text{III-36})$$

Le tableau III-2 résume les valeurs obtenues ; les valeurs de K_p correspondant aux mêmes concentrations y sont aussi reportées pour comparaison.

Aux faibles concentrations en Ce, $2k_F$ est plus grand que K_p . Au fur et à mesure que x augmente, $2k_F$ se rapproche de K_p , jusqu'à passer de l'autre côté ($2k_F < K_p$) aux fortes concentrations en Ce. En termes du modèle de diffraction, on aura un maximum de résistivité pour une concentration intermédiaire x_0 ($2k_F = K_p$), et des résistivités plus faibles de part et d'autre de x_0 . C'est essentiellement ce qu'on observe expérimentalement (fig. III-20, tableau III-1). Par ailleurs, on sait que pour une certaine gamme de concentration centrée en x_0 (là où $2k_F \sim K_p$), on s'attend à un CTR négatif ; par contre, si $2k_F$ est suffisamment loin de K_p , α sera positif. Là aussi, on note un accord qualitatif correct avec les résultats expérimentaux (fig. III-20, tableau III-1).

Ainsi, le modèle de Ziman, appliqué dans sa forme la plus grossière, permet de rendre compte des résultats en fonction de la concentration. A noter que lorsque le coefficient α est négatif (cas des fortes résistivités) $2k_F$ est alors proche de K_p . Les effets de saturation discutés dans la partie I -1-1b ne sont pas visibles ici, du moins dans cette vision qualitative.

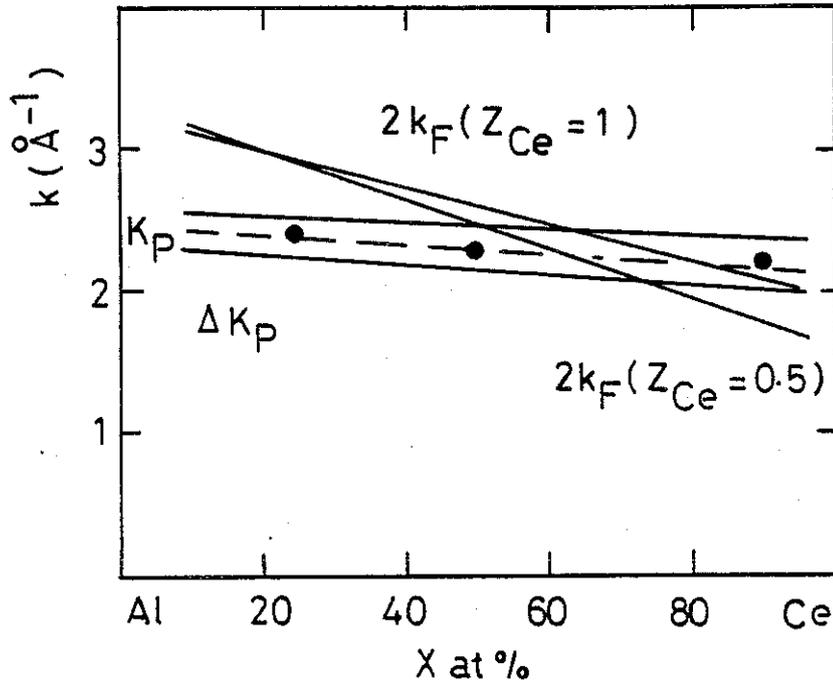


Fig.III-21 : variations avec la concentration de ΔK_p , K_p , $2k_F$.

Si maintenant, on trace en fonction de la concentration x les valeurs de K_p et $2k_F$, le coefficient α sera négatif pour $2k_F \sim K_p$, disons $2k_F = K_p \pm \Delta K_p$, où K_p est la largeur à mi-hauteur du premier pic. On constate (fig.III-21) que pour $Z_{Ce} = 1$, α est négatif pour $0,6 < x < 1$, alors qu'expérimentalement, α est négatif (pour $0,2 < x < 0,88$). L'accord n'est pas satisfaisant, mais il dépend beaucoup du choix de Z_{Ce} comme le montre la deuxième droite tracée avec $Z_{Ce} = 0,5$ qui conduit à $0,45 < x < 0,75$ pour $\alpha < 0$

Pour dégager ce qui est caractéristique du système a-CeAl, il faut plutôt comparer ces variations avec la concentration avec celles du système a-LaAl, qu'on peut considérer comme identique au système a-CeAl, mais avec le caractère 4f en moins. Mueller et al.(1980) ont étudié a-La_xAl_{1-x} avec $0,66 < x < 0,82$ et trouvé un CTR nul pour $x = 0,82$ et négatif sinon (fig.III-20). Felsch et al. (1980) reportent un $\alpha \approx 300$ ppm/K pour $x = 0,80$, en contradiction avec les résultats de Mueller et al. Il apparaît dans tous les cas, quand on compare les deux systèmes (fig.III-20) que le caractère 4f donne une contribution négative à α qui s'ajoute à celle du facteur de structure, du moins aux fortes concentrations en cérium.

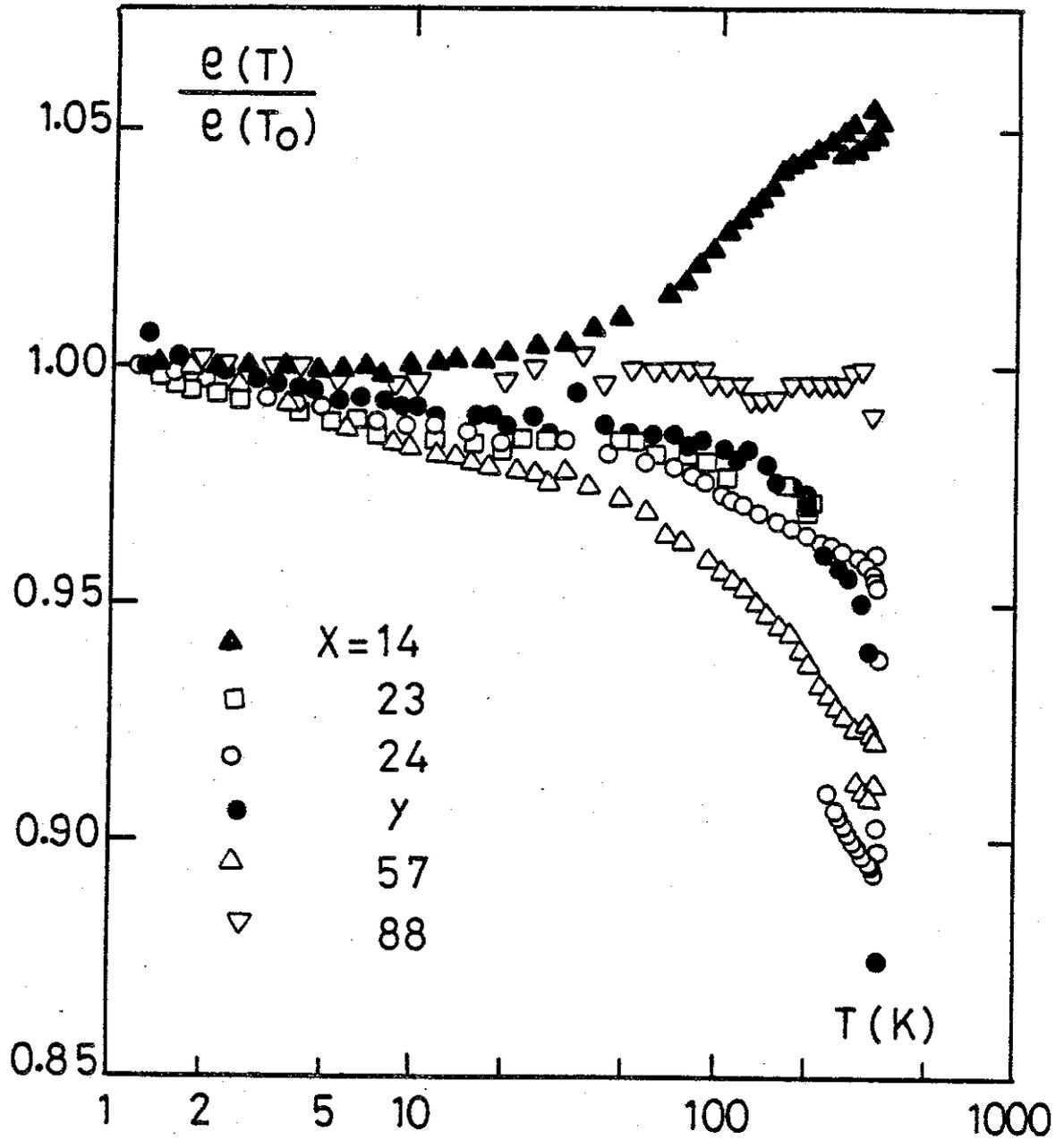


Fig.III-22 : résistivité électrique normalisée du système Ce_xAl_{100-x} en fonction de $\text{Log } T$ ($T_0 \sim 1,5 \text{ K}$).

Le cérium cristallin, dans la phase β et α et dans les composés CeAl_2 , CeAl_3 , présente un effet Kondo avec une chute de résistivité aux basses températures et cet effet semble s'être maintenu dans les alliages amorphes, avec toutefois une absence de chute de résistivité aux basses températures et un coefficient devant le terme en $\log T$ fortement atténué. La figure III-22 montre l'allure de la résistivité en échelle $\log T$. Pour évaluer la contribution de l'effet Kondo à la pente négative, nous supposons que l'effet du désordre structural est le même dans a-CeAl et a-LaAl et en utilisant la figure III-20, cela donne une pente pour le terme en $\log T$ de l'ordre de $-2 \mu\Omega\text{cm}$, à comparer avec les $-40 \mu\Omega\text{cm}$ du CeAl_3 ou $-20 \mu\Omega\text{cm}$ pour CeAl_2 ou β -Ce.

Ces différences peuvent être attribuées à l'influence du champ cristallin qui introduit des "splittings" dont l'amplitude, dans a-CeAl, varie aléatoirement d'un site à un autre. L'addition des effets à chaque site aura pour résultat de "tasser" la courbe, par rapport au cas cristallin. Ces différences peuvent être aussi attribuées au fait que les cristaux représentent un "réseau Kondo cohérent", ce qui a pour effet de renforcer la pente du terme logarithmique, renforcement pouvant aller théoriquement jusqu'à un état isolant, ou alors passant par un maximum pour donner la faible résistivité résiduelle d'un métal à $T = 0 \text{ K}$ (Lavagna et al. 1982) ; par contre, les amorphes représentent un effet Kondo incohérent, semblable au cas des impuretés.

Les résultats de susceptibilité magnétique montrent qu'à basses températures, l'effet d'ordre magnétique (ici verre de spins) l'emporte sur l'effet Kondo, du moins quand la concentration en cérium est suffisante. Pour le $\text{Ce}_{14}\text{Al}_{86}$ au contraire, c'est l'effet Kondo qui l'emporte et les électrons de conduction compensent les moments des ions de cérium.

III.3. POUVOIR THERMOELECTRIQUE

L'expression du P.T.E., obtenue dans le cadre du modèle de diffraction est :

$$S\alpha - T \left(3 - 2q - \frac{1}{2}r \right)$$

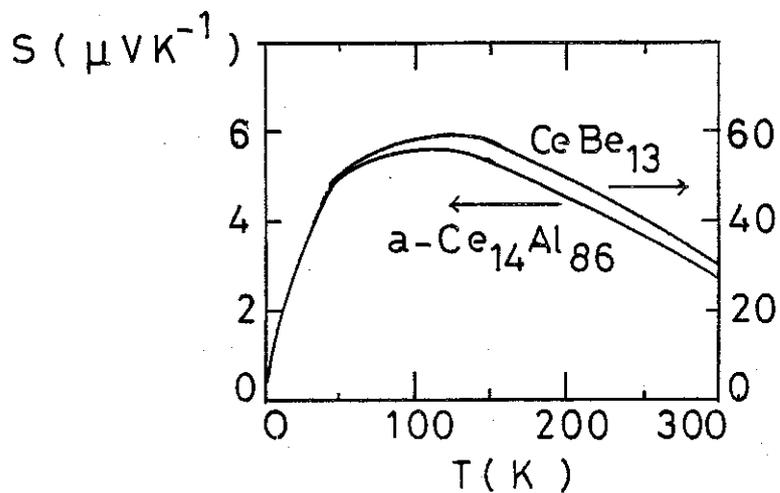


Fig. III-23 : comparaison des pouvoirs thermoélectriques de CeBe_{13} et $a\text{-Ce}_{14}\text{Al}_{86}$

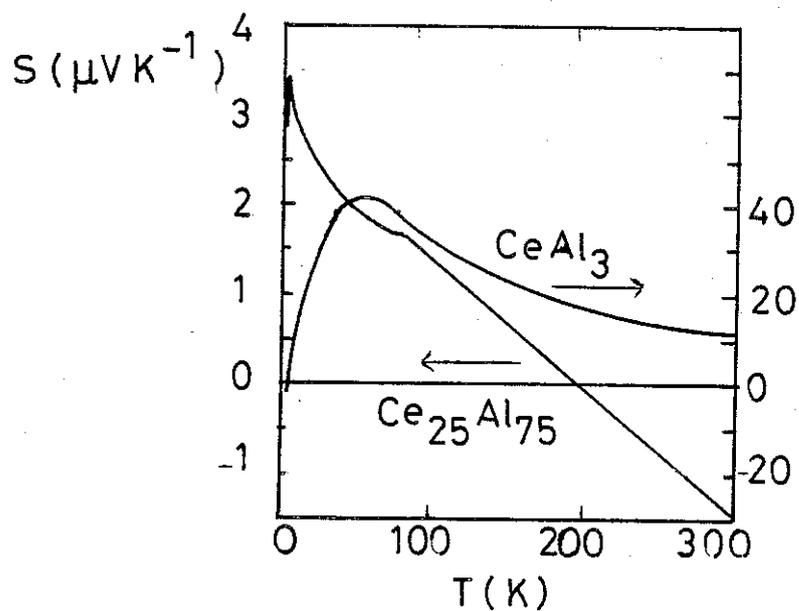


Fig. III-24 : comparaison des pouvoirs thermoélectriques de CeAl_3 et $a\text{-Ce}_{25}\text{Al}_{75}$

Les courbes mesurées, non linéaires, soulignent l'importance du terme r et suggèrent l'existence d'une densité d'excitations $4f$ au niveau de Fermi. La formule précédente n'est dans ce cas valide que pour $kT \ll \Gamma$ et nous avons vu (III-1-1c) qu'en augmentant la température, le P.T.E. présentera des structures qui reflèteront celles de la densité d'états au niveau de Fermi, avant de tendre vers la limite linéaire où r est négligeable.

Il est instructif d'effectuer la comparaison avec les résultats des composés cristallins et nous commencerons avec le $Ce_{14}Al_{86}$. Un point de repère nous est donné par les résultats du $CeBe_{13}$ (Cooper et al., 1971), dont le P.T.E. est reproduit fig.III-23. Il est probable que changer le Be en Al ne changera pas beaucoup le P.T.E. On constate que la courbe de l'alliage $a-Ce_{14}Al_{86}$ (fig.III-23) a la même allure que celle du $CeBe_{13}$, l'échelle étant toutefois réduite d'un facteur 10, ce qui suggère, par application de la loi de Nordheim-Gorter, que la contribution à la résistivité totale du processus de diffusion associé au P.T.E. géant du $Ce_{14}Al_{86}$ est d'environ 10 %. La résistivité électrique est donc dominée par le désordre structural. Il faut noter que la différence de concentration en cérium (7 % pour le $CeBe_{13}$ et environ 12 % pour $a-Ce_{14}Al_{86}$ (chap.I)) a été négligée. Par ailleurs, on constate sur la figure (III-23) que le P.T.E. n'est pas redevenu linéaire à hautes températures, ce qui suggère que la région de températures où le terme r est négligeable n'est pas encore atteinte, c'est-à-dire que la largeur de résonance Γ n'est pas petite devant kT à 300 K.

Le P.T.E. du $CeAl_3$ est reproduit figure III-7. A priori, on peut supposer que la même courbe doit se retrouver dans l'amorphe correspondant ($a-Ce_{25}Al_{75}$) mais réduite d'un facteur de résistivité selon la règle de Nordheim-Gorter. L'inspection de la courbe du $Ce_{25}Al_{75}$ suggère que le "plateau" observé entre 50 et 100 K a la même origine que la bosse du composé cristallin, ce qui donne un facteur de pondération de l'ordre de 20. Par rapport au cas précédent du $Ce_{14}Al_{86}$, la résistivité est passée de 100 à 200 $\mu\Omega\text{cm}$, ce qui indique aussi un facteur de pondération de l'ordre de 20 pour le $Ce_{25}Al_{75}$, si on suppose que la contribution de la diffusion "anormale" à la résistivité totale n'a pas beaucoup varié, auquel cas elle ne serait plus que de 5 % pour le $Ce_{25}Al_{75}$.

La comparaison entre les 2 courbes (fig.III-24) fait ressortir deux points nouveaux dans l'état amorphe. D'abord, le pic à basses températures (8 K), qui doit être relié à l'anomalie observée sur le coefficient α . L'origine magnétique de cette contribution est à nouveau confirmée par l'absence de ce pic dans le $Ce_{14}Al_{86}$. Le deuxième point est le changement de signe observé à hautes températures. La possibilité que cette différence par rapport au cas cristallin provienne du facteur de structure (terme 3-2q) est à écarter, étant donné que cette contribution est probablement positive dans cet alliage où α est négatif. Par ailleurs, nous avons cité plus haut que Bhattacharjee et Coqblin (1976) ont attribué l'anomalie de P.T.E. du $CeAl_3$ à l'influence conjointe du champ cristallin et de l'effet Kondo et qu'ils ont montré que le P.T.E. est très sensible au potentiel de diffusion normal. Il est possible que le passage à l'amorphe, c'est-à-dire le fait de créer une distribution de potentiels locaux, ait pour résultat de changer le signe du P.T.E. à hautes températures.

Cette idée pourrait expliquer le signe du P.T.E. du $Ce_{57}Al_{43}$ (négatif sur toute la gamme de température). La bosse à basses températures n'est pas visible et cette absence n'est pas claire pour l'instant, la bosse à 8 K apparaissant bien sur $Ce_{88}Al_{12}$ (fig.III-15). Ce dernier alliage, proche d'un hypothétique cérium pur amorphe, montre un P.T.E. qui a tendance à devenir positif à l'ambiante, comme c'est le cas dans le cérium cristallin (Ramani et al., 1979 ; Khvostantsev. et al., 1979).

IV - CONCLUSION

La résistivité électrique et le coefficient α du système a-CeAl sont typiques d'un amorphe. Leur variation qualitative avec la concentration est correctement donnée par le modèle de diffraction. Cependant, celui-ci est insuffisant pour rendre compte de la variation détaillée avec la température. En particulier, la région basses températures avec ces remontées brusques reste inexpiquée. A plus hautes températures, la comparaison avec le système a-LaAl suggère une contribution négative au CTR α due au "caractère 4f". C'est un comportement d'effet Kondo, mais beaucoup atténué par rapport aux composés cristallins. Vu d'un autre angle, les amorphes montrent un effet Kondo "d'impuretés" ordinaire, tandis que les composés montrent

l'effet cohérent du réseau Kondo.

La densité d'excitations $4f$ au niveau de Fermi provoque aussi des anomalies dans le P.T.E. Celui-ci présente à basses températures une bosse corrélée avec l'apparition d'un état verre de spins dans les mesures magnétiques ; à plus hautes températures, le P.T.E. a des valeurs élevées qui apparaissent comme des réminiscences de celles observées sur les composés cristallins correspondants, réduites d'un facteur de résistivité selon la règle de Nordheim-Gorter. Cependant, un changement de signe apparaît parfois à hautes températures. Cette différence avec les composés est-elle simplement due à la différence entre les deux états du potentiel de diffusion normal ? Ou est-elle aussi imputable au passage du réseau Kondo à un système d'impuretés incohérentes ?



Chapitre IVCONDUCTIVITE THERMIQUEINTRODUCTION

La conductivité thermique est une donnée essentielle pour obtenir le facteur de mérite d'un matériau. Nous avons mesuré celle d'alliages amorphes de CeAl entre 1,5 et 350 K. La détermination de la conductivité à hautes températures n'est pas aisée, nous exposerons la méthode utilisée. Par ailleurs, la conductivité thermique des amorphes métalliques à basses températures ($T \leq 10$ K) est actuellement très discutée, en liaison avec l'existence d'excitations de basses énergies ; le plateau de la conductivité de réseau, observé sur les amorphes diélectriques et sur certains amorphes métalliques, est-il inhérent à la structure désordonnée ? Notre propos ici n'est pas de discuter l'origine microscopique du plateau, mais nos résultats constituent une contribution expérimentale quant à son apparition ou non dans la conductivité des amorphes métalliques. Dans le cas des alliages a-CeAl, aucun plateau n'apparaît, et nous montrerons que la diffusion des phonons par les électrons ne permet pas d'expliquer cette absence.

Dans une première partie, nous résumons la situation actuelle concernant les propriétés à basses températures de la conductivité thermique des systèmes amorphes. La deuxième partie, centrée autour d'un article que nous venons de publier, sera consacrée à l'exposé de nos résultats et à une discussion de ceux-ci.

1 - SITUATION ACTUELLE

La conductivité thermique des systèmes amorphes a d'abord été mesurée sur les isolants. Zeller et Pohl (1971) ont été les premiers à constater qu'elle présentait des caractéristiques universelles :

a) elle varie en T^2 à basses températures ($T < 1$ K), alors que dans les composés cristallins, elle suit une loi en T^3 ;

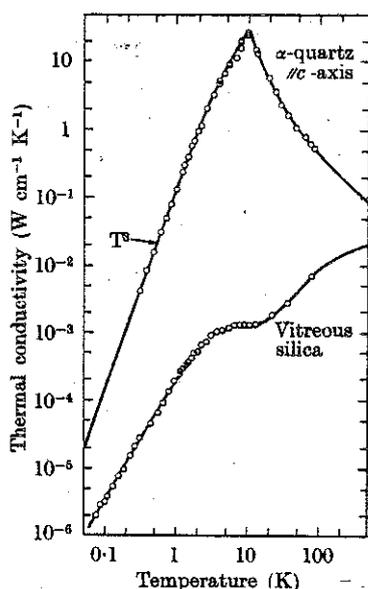


Fig. IV-1 : conductivité thermique de SiO₂ cristallin (quartz) et amorphe (silice). (D'après Zeller et Pohl, 1971)

b) elle devient pratiquement indépendante de la température vers 10 K (région du "plateau"), puis croît à nouveau avec la température, contrairement au cas cristallin. L'allure typique est montrée figure IV-1. Des "anomalies" sont aussi observées sur la chaleur spécifique, qui s'avère linéaire à basses températures, alors qu'elle varie en T^3 dans les composés cristallins. Des articles de revue récents concernant ces propriétés sont donnés par Von Löhnysen (1981), Anderson (1981).

Ces caractéristiques s'expliquent par le couplage entre les phonons et des excitations de basses énergies. La nature microscopique de celles-ci reste encore obscure.

Actuellement, le modèle le plus accepté pour les décrire est celui, phénoménologique, d'un ensemble de systèmes à deux niveaux (Phillips, 1972 ; Anderson, Halperin, Varma, 1972). Dans ce modèle, on imagine qu'un atome (ou un groupe d'atomes) dispose de deux niveaux d'équilibre énergétiquement presque équivalents, mais séparés par une barrière de potentiel ; l'atome (ou groupe d'atomes) peut passer d'un niveau d'énergie à un autre par effet tunnel. On concrétise donc ainsi les excitations par ce mouvement tunnel.

L'existence de ces excitations conduit, si on suppose que la densité d'états des systèmes à deux niveaux est constante, d'une part à une contribution à la chaleur spécifique linéaire avec la température et d'autre part à une conductivité thermique en T^2 à basses températures ($T < 1$ K). Le modèle des systèmes à deux niveaux permet aussi, parmi d'autres modèles, d'expliquer l'exis-

tence du plateau, si toutefois on ajoute un terme quadratique dans la dépendance en énergie de la densité d'états des systèmes à deux niveaux (Zaitlin et Anderson, 1975).

Pour avoir plus de renseignements sur ces excitations, les recherches se sont tournées vers les amorphes métalliques. Afin d'éviter l'effet des électrons de conduction, beaucoup de mesures ont été effectuées au début sur des amorphes supraconducteurs, mais depuis, de nombreux résultats de chaleur spécifique et de conductivité thermique d'amorphes métalliques dans l'état normal ont été publiés. Pour pouvoir discuter des excitations, il faut d'abord éliminer la contribution des électrons de conduction.

Dans un métal, le transport de chaleur est assuré par les électrons de conduction et les phonons : $k = k_e + k_{ph}$. La contribution électronique k_e est déterminée à partir de la résistivité électrique par application de la loi de Wiedemann-Franz. En principe, cette loi n'est pas valable quand des diffusions inélastiques ont lieu (Ashcroft et Mermin, 1976, P 322), mais dans les amorphes, on s'attend à une très bonne validité de cette loi, du fait de la faible variation de $\rho(T)$ et de l'importante résiduelle $\rho_0 = \rho(T = 0)$, ce qui témoigne de la prédominance des diffusions élastiques (désordre structural). L'effet des interactions électron-phonon sur la résistivité électrique n'est important que pour le coefficient de température de la résistivité (chap. III).

Sur tous les alliages étudiés, on constate que la conductivité $k - k_e$, due aux phonons, varie en T^2 à $T < 1$ K. La conductivité due aux phonons sera limitée d'une part par les interactions phonon-excitations structurales (k_{ph-i}) et phonon-électron d'autre part (k_{ph-e}). Si ces processus sont indépendants, la loi de Matthiessen est valable pour les phonons :

$$(k_{ph})^{-1} = (k_{ph-e})^{-1} + (k_{ph-i})^{-1} \quad (IV-1)$$

Pour $T < 1$ K, $(k_{ph-i})^{-1} \propto T^{-2}$ et $(k_{ph-e})^{-1} \propto T^{-1}$ (Von Löhneysen, 1981) et la résistivité thermique causée par les électrons est donc négligeable dans cette gamme de température. Il reste $k_{ph} \sim k_{ph-i}$, et la loi en T^2 observée sur k_{ph} est attribuée à l'interaction phonon-excitation, comme dans le cas des amorphes isolants.

Par contre, aux températures plus élevées, le k_{ph} des amorphes métalliques présente divers comportements, présentés dans la figure IV-2. Anticipant sur la suite, nous avons aussi reporté nos résultats des alliages CeAl pour

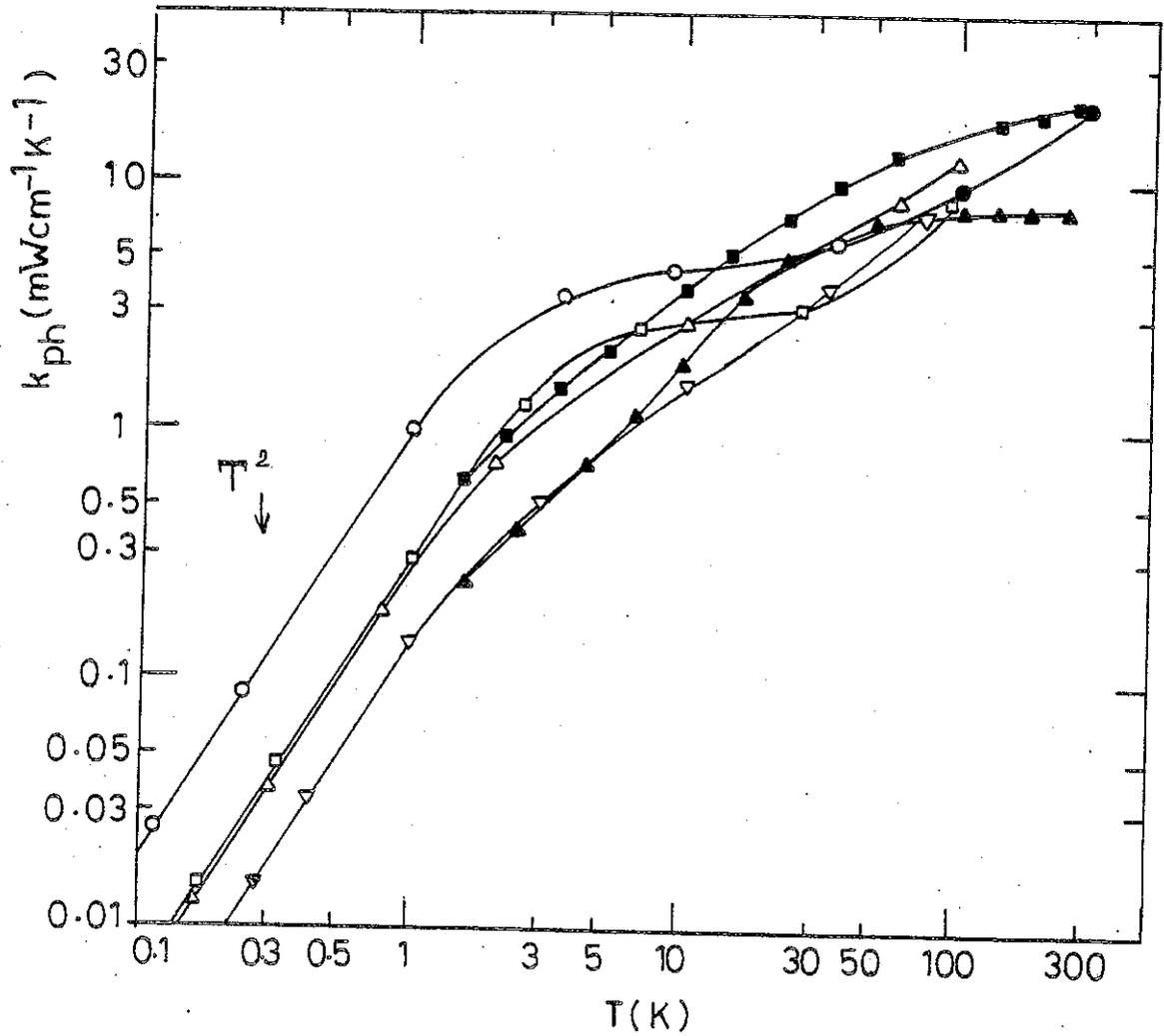


Fig.IV-2 : différents comportements de la conductivité de phonons :

- oet • : PdSi (d'après Matey et Anderson (1977a) et Berry et Pritchett (1973) ; Barmatz et Chen (1974).
- : NiP
- △ : TiBe (d'après Matey et Anderson (1977b))
- ▽ : FeP
- : $\text{Ce}_{14}\text{Al}_{86}$ (nos mesures)
- ▲ : $\text{Ce}_{88}\text{Al}_{12}$

comparaison. Un plateau bien marqué est observé sur PdSiCu, alors que pour d'autres alliages, le plateau est inexistant. Ces différences ont été attribuées (Von Löhnneysen et al., 1981) à l'importance relative du terme k_{ph-e} dans k_{ph} (IV-1) : même si le plateau existe dans k_{ph-i} , il peut être masqué par l'importance croissante du terme k_{ph-e} dans (IV-1). Qualitativement, cette hypothèse est renforcée par le fait que k_{ph}^{-1} est généralement plus grand pour les systèmes sans plateau.

En conclusion, l'idée actuellement admise est que des excitations de basses énergies sont présentes dans tous les corps amorphes, diélectriques ou métalliques, et que ces excitations sont bien décrites par un modèle de systèmes à deux niveaux. En ce qui concerne un éventuel plateau de la conductivité thermique de réseau, sa mise en évidence peut être gênée par les interactions phonon-électron. De nouveaux résultats expérimentaux sont nécessaires pour confirmer ou infirmer l'universalité du plateau, et de même, l'effort du côté théorique doit se poursuivre dans le calcul de k_{ph-i}^{-1} et k_{ph-e}^{-1} .

II- RESULTATS ET DISCUSSION

Dans notre gamme de température, $T \geq 1,5$ K, nous n'observons pas de loi en T^2 dans k_{ph} (T). Il est vrai que cette loi n'apparaît généralement qu'en dessous de $T \approx 1$ K. D'autre part, nous verrons qu'aucun plateau n'apparaît vers 10 K dans la conductivité de phonons. Nous présenterons des arguments qualitatifs que $k_{ph-e}^{-1} \ll k_{ph-i}^{-1}$ dans nos alliages de a-CeAl. Il semble donc que la partie structurale k_{ph-i} elle-même ne possède pas de plateau (voir l'article ci-après).

Auparavant, nous présentons les courbes k_{mes} (T) des données expérimentales brutes que nous avons appelées conductivité thermique apparente. Celle-ci est différente de la conductivité des alliages a-CeAl. En effet, nous avons vu (chap. I) que la puissance électrique nécessaire pour créer le gradient de température le long de l'échantillon était différente de la puissance mesurée, à cause des pertes par rayonnement. Si celles-ci sont négligeables à $T < 100$ K, il faut par contre impérativement en tenir compte aux plus hautes températures.

La conductivité apparente est présentée figure IV-3. Le comportement est similaire pour tous les alliages, la forte croissance à hautes températures est attribuée aux effets du rayonnement parasite. Les effets de cyclage ther-

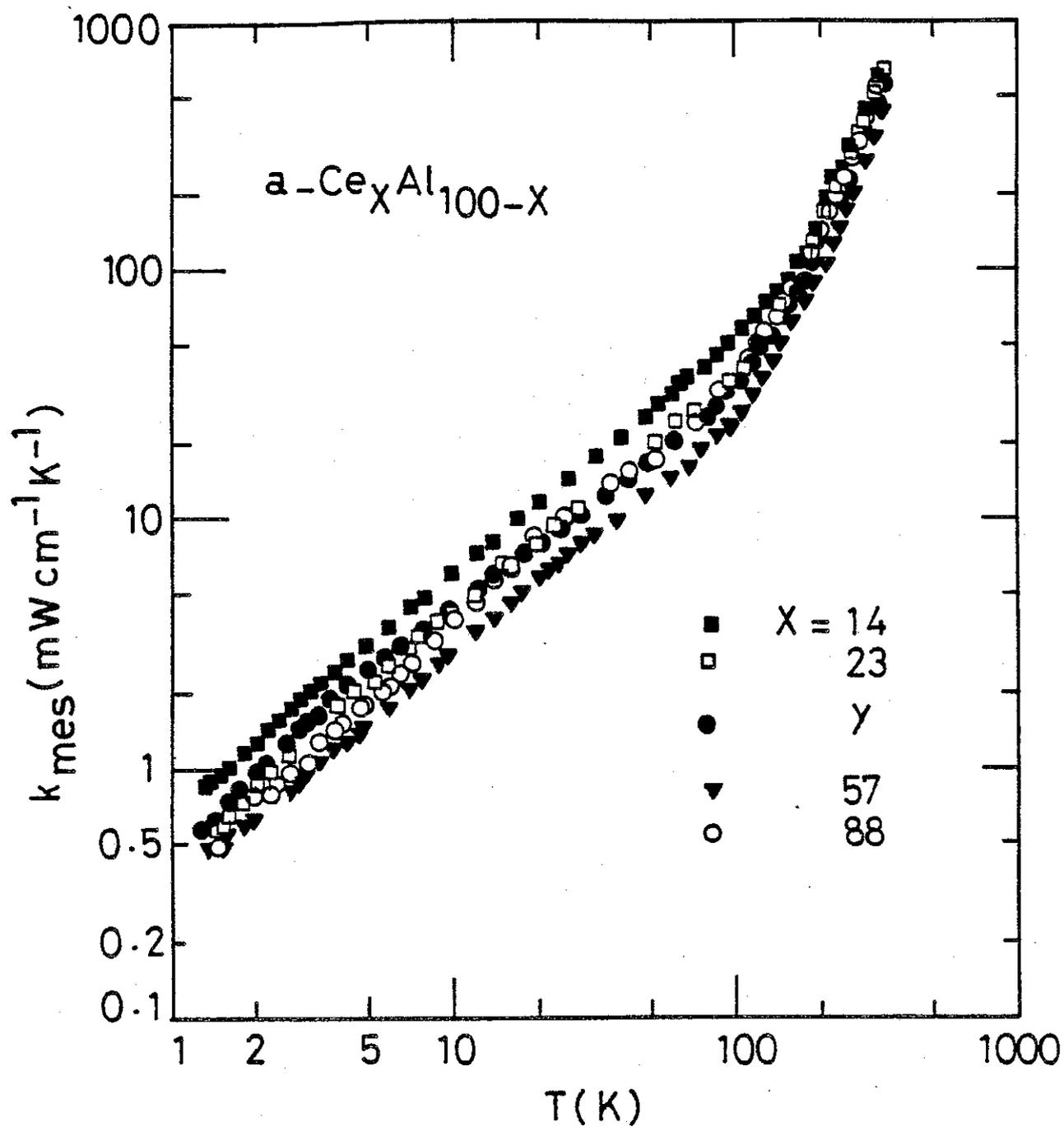


Fig. IV-3 : conductivité thermique apparente, comprenant la contribution du rayonnement.

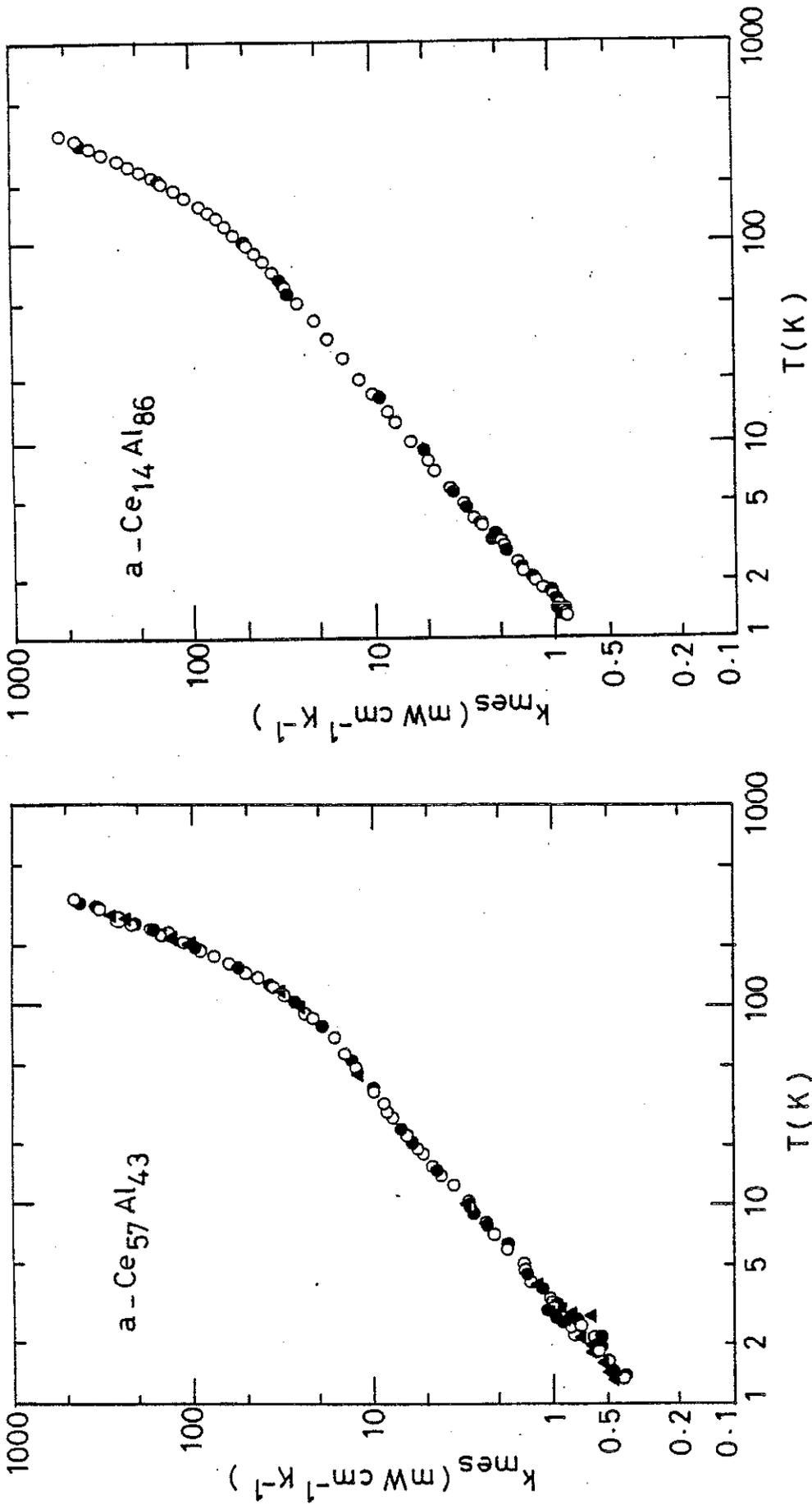


Fig. IV-4 : effet du recuit sur la conductivité thermique apparente. Echantillon de départ : O ; premier recuit : ● ; deuxième recuit : ▲.

Fig. IV-5 : effet du recuit sur la conductivité thermique apparente. Echantillon de départ : O ; premier recuit : ●.

mique (chap.III) ont été étudiés sur deux alliages. A hautes températures, aucun changement ne pourra être décelé sur k_{mes} , le rayonnement parasite étant important ; à plus basses températures, on constate que les valeurs initiales et après recuit sont identiques (figIV-4 et 5).

L'article reproduit ci-après expose la méthode suivie pour déterminer la conductivité thermique intrinsèque des alliages étudiés. Les résultats sont présentés et discutés.

Classification
 Physics Abstracts
 66.90 — 72.15C

The thermal conductivity of amorphous $Ce_{1-x}Al_x$ alloys between 1.5 and 350 K

A. Guessous and J. Mazuer (*)

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures (**),
 C.N.R.S., B.P. 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 26 juillet 1982, révisé le 10 septembre, accepté le 1^{er} octobre 1982)

Résumé. — Nous avons mesuré la variation avec la température de la conductivité thermique d'alliages amorphes de CeAl. Pour 5 alliages dont la teneur en aluminium varie de 12 at. % à 86 at. %, nous n'avons pas observé vers 5-10 K le plateau qui apparaît généralement dans la conductivité de réseau des systèmes amorphes. Nous montrons que la diffusion des phonons par les électrons ne permet pas d'expliquer cette absence de plateau.

Abstract. — We have measured the thermal conductivity of amorphous CeAl alloys as a function of temperature. For five alloys with an aluminium concentration increasing from 12 at. % to 86 at. %, we did not observe the plateau which generally appears around 5-10 K in the lattice conductivity of amorphous materials. We show that phonon scattering from electrons cannot explain the absence of the plateau.

1. **Introduction.** — Thermal conductivity measurements on metallic glasses are generally performed in the low temperature region, between 0.1 K and 10 K [1-4]. When the electronic contribution is subtracted, the remaining phonon conductivity exhibits a T^m variation ($m \sim 2$) below 1 K, a feature which is also observed in amorphous dielectrics and is well accounted for by the tunnelling state model [5, 6], although the actual nature of the low energy excitations involved in this model is not yet clarified. At higher temperatures, some discrepancies appeared between the phonon conductivities $k_{ph}(T)$ of dielectric and metallic glasses, though the first published results on an amorphous PdSi alloy [7] exhibited the same temperature behaviour in the explored temperature range (< 100 K) as observed for amorphous dielectrics, i.e. an almost constant phonon conductivity around 10 K. But further experiments [8] on other glassy metals showed that this so-called « plateau » region does not always occur.

Due to some experimental difficulties that we will discuss later few results are available up to 100 K [8] and still less up to room temperature where, to our knowledge, only two measurements at 300 K have been published [9, 10]. To try to get further information on phonons in glassy metals, and more particularly to look for the occurrence of the plateau, we studied a whole binary alloy family with variable composition rather than alloys of various materials. We chose the $Ce_{1-x}Al_x$ system which could be prepared in our laboratory and for which we also measured

(*) J. M. is also with Laboratoire d'Electrotechnique ERA 534, C.N.R.S.

(**) Associated to Université Scientifique et Médicale de Grenoble.

the electrical resistivity and thermopower [11]. The plateau was never observed although x was varied from 12 at. % to 86 at. %. Using a reactive sputtering technique, the samples were deposited on a low temperature substrate and then removed. Their typical thickness was $\sim 80 \mu\text{m}$ and they were cut in rectangular form $\sim 20 \times 5 \text{ mm}^2$. X-ray analysis provided proof of the amorphous structure. Aluminium concentration was determined by atomic absorption spectroscopy. The samples were not expected to be without impurities and the presence of around 1 at. % Ar and 1 at. % H_2 was revealed by mass spectroscopy analysis performed on one of our samples so that the actual Ce concentration was about 2 % less than $(1 - x)$.

2. Experiments. — The experimental set up has been described elsewhere [12]. We used a fast cooling cryostat the principal feature of which is an evacuated calorimeter containing a cold source. The temperature of this source can be maintained successively at 1, 4.2 and 77 K. After cooling, the sample is progressively heated from 1.5 to 350 K. A small heater applies a temperature gradient ΔT along the specimen. ΔT is measured through an arrangement of two calibrated AuFe-chromel thermocouples. The thermal conductance K of the sample is calculated from Fourier's law $P = K \cdot \Delta T$ where P is the electric power supplied to the heater. When calculating the measured thermal conductivity k_{meas} we need to apply to K a geometrical factor which introduces a systematic experimental error below 100 K. In this low temperature range, the error on the absolute value of the thermal conductivity is not expected to be less than 15 %, but the variations of k_{meas} with T are known with a much greater accuracy which we estimate to be $\sim 1 \%$. When the temperature increases a parasitic conduction takes place due to radiation. This is a well-known problem in thermal conductivity measurements : the emitted power from external surfaces must be minimized. This is generally obtained by using samples in the form of disks rather than wires or foils. For amorphous materials, which up to now can only be prepared in the form of thin foils such a solution cannot be used, so that the radiated power from the two surfaces of the sample may be much greater than the power transmitted by conduction along the sample. Furthermore this situation is accentuated by the generally low values of the thermal conductivity observed in disordered materials.

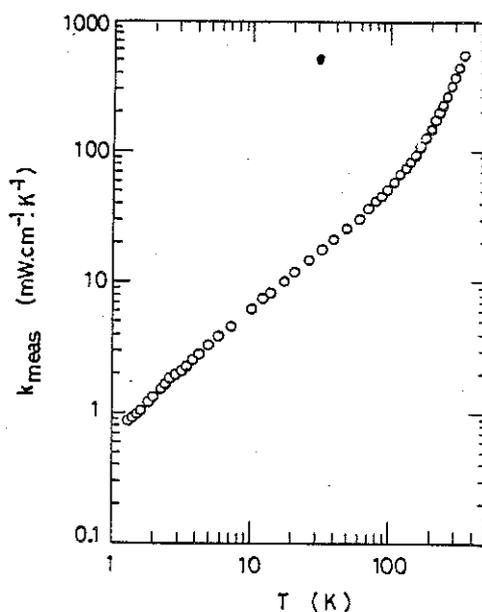


Fig. 1. — The apparent thermal conductivity as deduced directly from the experiment on a $\text{Ce}_{14}\text{Al}_{86}$ sample.

It might be possible to reduce this radiated power with screens facing the sample and exhibiting the same temperature gradient. We considered this procedure to be too sophisticated experimentally. So we used a very simple graphical method which unfortunately leads to only very rough values of the thermal conductivity between 100 and 350 K. The variations with T of the conductivity calculated directly from experiments are shown on figure 1. All the samples exhibit the same behaviour, more particularly a dramatic increase of k_{meas} in the high temperature range. We attributed this increase to the parasitic radiative transfer resulting from the small temperature difference between the sample and its environment. As a result of the differential form of Stephan's law this transfer is a cubic function of temperature. An extra T^3 term negligible at low temperature has then to be added to the thermal conductivity k of the sample, so that, at high temperatures

$$k_{\text{meas}} = k_e + k_{\text{ph}} + AT^3$$

k_e and k_{ph} are the contributions of electrons and phonons respectively. A is a coefficient which takes account of the temperature gradient, area and emissivities of the surfaces. An experimental proof of this cubic contribution was obtained previously when measuring a pure lead sample [12]. The problem is to estimate A for each experiment; our evaluation is supported by two hypotheses which we discuss below.

1) The electron contribution to the thermal conductivity may be calculated by the Wiedemann-Franz law for metals. In alloys at intermediate temperatures deviations from this law are essentially encountered when the scattering process is mainly due to phonons [13]. Such a scattering may be more efficient in producing a thermal resistivity than an electrical one, i.e. the mean free path of electrons is not the same for electricity and heat transfers. In our samples, the residual resistivities are high, between 100 and 300 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$, and their variations with T are very smooth,

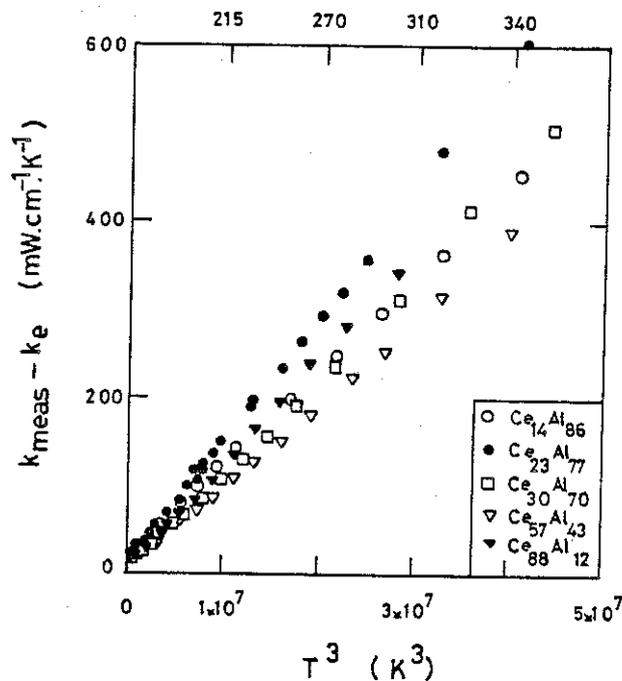


Fig. 2. — The difference between the apparent conductivity k_{meas} and electronic conductivity k_e plotted as a function T^3 . The upper scale shows the corresponding values of T as a guide.

less than 10 % between 1.5 and 350 K, two properties which are characteristic of intrinsic scattering by disordered ions and not phonon scattering. So we do not expect the Lorenz number L to differ by more than several percent from its ideal value $L_0 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$. A qualitative test of the validity of the Wiedemann-Franz law was given [8] for an amorphous TiBe alloy by comparing the phonon thermal conductivity in the normal and superconducting states. Under this first hypothesis we therefore can calculate $k_e = \rho^{-1}(T) L_0 T$.

2) The phonon conductivity has been recognized to be generally very low $\sim 10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ near room temperature, with a weak positive slope in this range [14], which we assume to be the case for our CeAl alloys.

On figure 2, we have plotted $k_{\text{meas}} - k_e$ as a function of T^3 , for $100 \text{ K} < T < 350 \text{ K}$. The curves are almost linear for all samples, which is a qualitative illustration of our hypothesis. Their slope A allows us to calculate the parasitic radiative transfer. Deviations from linearity in some cases in the high temperature region may be due to a possible variation of the emissivities with temperature. The extrapolated ordinate at $T = 0$, of order $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ represents k_{ph} at $T \sim 300 \text{ K}$, but obviously is given with very low accuracy if we recall that the equivalent conductivity of radiative transfer at 300 K is around $500 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. This low value of k_{ph} at room temperature can be considered more correct than that deduced from a preliminary experiment on a $\text{Ce}_{0.3}\text{Al}_{0.7}$ alloy [12] for which the radiative term was estimated by comparison with experiments on a piece of pure lead having the same geometry.

3. **Results and discussion.** — With the above values of A , corrected if necessary to take account of the variation of the emissivities, we have drawn on figure 3 the variations of the thermal conductivity of our five samples. Using the Wiedemann-Franz law, we subtracted the electronic contribution to get the phonon contribution (Fig. 4). Except for the two samples which are very rich or very poor in Al, the electron contribution is always less than 50 % of that of the phonons in the low temperature range, and the electrons begin to dominate at $T \gtrsim 100 \text{ K}$. For the two extreme specimens, k_e and k_{ph} are of same order up to 30-40 K. For all samples at room temperature heat

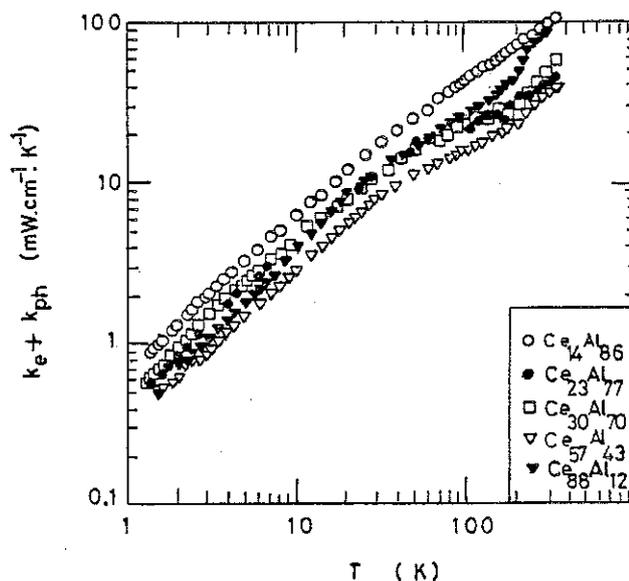


Fig. 3. — The variations with the temperature of the total thermal conductivity of the five amorphous CeAl alloys.

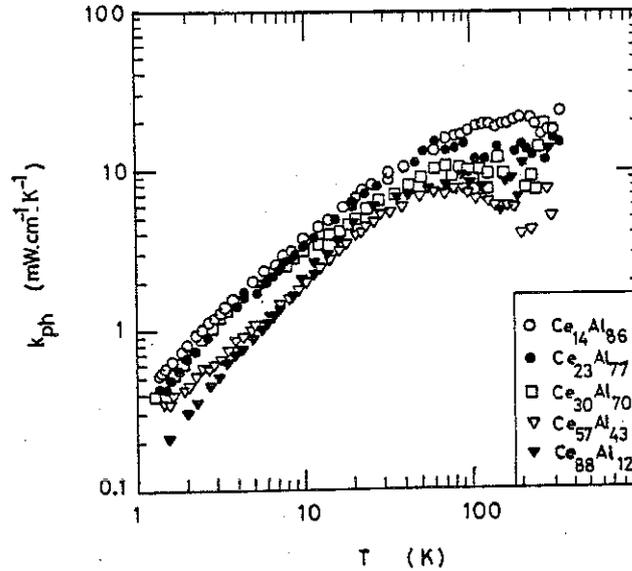


Fig. 4. — The variations with temperature of the phonon conductivity deduced from figure 3 by subtracting the electronic thermal conductivity.

is essentially transported by electrons. In the whole temperature range, the amplitude of k_{ph} is comparable with that of other amorphous materials [8, 14]. Below 50 K, the geometrical factor gives an absolute accuracy of $\sim 15\%$ in k_{ph} . But from 100 K to 350 K, the accuracy is decreasing and the values are only rough indications as evidenced by the dispersion of experimental points on figure 4.

The most characteristic feature lies in the absence of the plateau previously observed in three glassy metals FeP, FeNi and TiBe [8]. For two other glassy metals PdSi and NiP, the plateau was present [8]. We do not wish to discuss here the microscopic origin of this plateau, a problem which is not yet clarified [15], but rather to see if this plateau is a universal property of dielectric and metallic glasses [16, 17].

If so, this would mean that when not experimentally observed in amorphous metals, the plateau would be masked by some other mechanism. As the essential difference between dielectric and metallic glasses is the density of free electrons, it has been argued that electrons might act as scattering centres for the phonons [4]. The phonon thermal conductivity would then be contributed by two terms obeying the Matthiessen rule for phonons :

$$k_{ph}^{-1} = k_{ph-i}^{-1} + k_{ph-e}^{-1}.$$

The first term is associated with intrinsic structural scattering, k_{ph-e} would be the phonon conductivity due to electronic scattering only. Evidence for such scattering was recently given for superconducting amorphous Zr based alloys [4, 18] for which the experimental values of k_{ph-e} were shown to vary almost linearly with T . For $Zr_{60}Be_{40}$ alloys [4] the results are in good agreement with a simple free electron model. On the contrary, for a $Zr_{70}Cu_{30}$ alloy, although $k_{ph-e}(T)$ was linear in T the results do not quantitatively agree with the values calculated from the free electron model [18] which gives at low temperatures :

$$k_{ph-e} = 1.82 \times \rho_0 \theta_D A n_0^{-2/3} T$$

where

- $k_{\text{ph-e}}$ is in $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
 ρ_0 is the residual resistivity in $\Omega \cdot \text{cm}$,
 A the average mass number,
 θ_D the Debye temperature,
 n_0 the average number of free electrons.

To determine qualitatively the variation of $k_{\text{ph-e}}$ with the aluminium concentration x in our samples, we also applied the free electron model, with $n_0 \sim (1 - x + 3x)$. θ_D is estimated for each alloy by comparison with the values for crystalline compounds deduced from heat capacity measurements [19] and listed with ρ_0 in the inset of figure 5. The variations of the phonon conductivity k_{ph} at $T = 10$ K are drawn as a function of the corresponding values of $k_{\text{ph-e}}$. These last values are very high, about one order of magnitude greater than k_{ph} , a result which was previously obtained on $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ [18] for which the experimental and theoretical values differed by a factor 7. Therefore the actual values of $k_{\text{ph-e}}$ for CeAl are probably lower. Nevertheless when considering the evolution of k_{ph} with $k_{\text{ph-e}}$ (Fig. 5) we see that the total phonon conductivity k_{ph} decreases as $k_{\text{ph-e}}$ increases, showing that the scattering from electrons is probably not a dominant process [20]. It seems then unlikely that in these CeAl alloys scattering of phonons by electrons could hide a possible plateau in $k_{\text{ph-i}}$. Further support for this argument can be found in an analysis of the experimental variations of k_{ph} with T (Fig. 4) which are well fitted by a power law $\sim T^m$ with $0.9 \leq m \leq 1.15$ in the temperature range of interest. We have seen that $k_{\text{ph-e}}$ is also fitted by a power law with $m \sim 1$ [4]. A combination of these two laws through Matthiessen's rule to produce a plateau necessarily leads to unrealistic values of $k_{\text{ph-i}}$. These values are an order of magnitude greater than those generally observed in disordered alloys, and attributed to a dramatic fall of the phonon mean free path [21] for frequencies $\omega > \omega_0 \sim 10$ K (in thermal units).

Another way of discussing the absence of the plateau is to consider ω_0 as a cut-off frequency which divides the phonon spectrum into two independent contributions [22]. Such a model was first proposed to explain the variations with the temperature of the thermal conductivity of

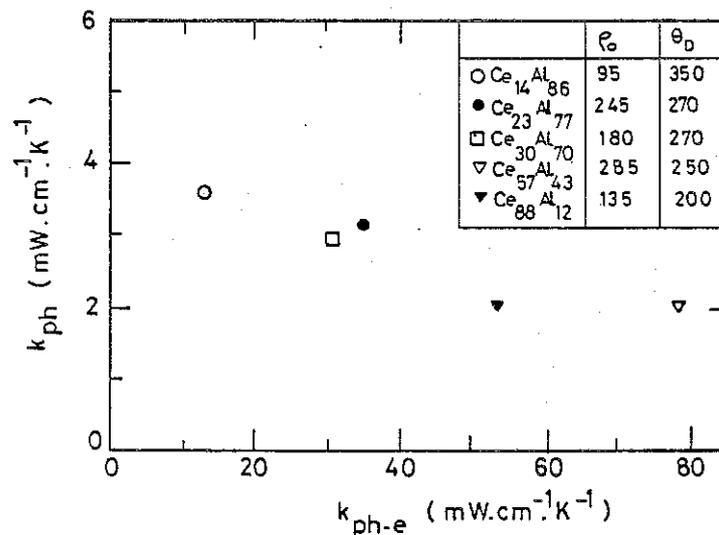


Fig. 5. — The variation of the experimental phonon conductivity as a function of the theoretical phonon conductivity due to phonon-electron scattering for the five CeAl alloys at 10 K. The inset gives the values of the residual resistivities (in $\mu\Omega \cdot \text{cm}$) and Debye temperatures (in K) for the five samples.

quartz glass [23]. In this model, the low frequency phonons only contribute to the low temperature conductivity L and the high frequency phonons only to the high temperature conductivity H . The higher the ratio L/H the wider would be the plateau [8]. Such considerations could explain why a slight bend appears in $k_{ph}(T)$ at around 5 K for those three samples which exhibit the high phonon conductivity at ~ 1.5 K (Fig. 4).

To conclude, it has been shown that for amorphous CeAl alloys, the low temperature thermal conductivity of the phonons is of the same order as that observed in other disordered alloys, but contrary to most measurements on glasses a plateau does not appear near 10 K. Scattering of phonons from electrons does not seem to explain this behaviour. We cannot give a theoretical interpretation of our results, although a phenomenological explanation might be found in the frame work of a model with two kinds of phonons which contribute differently to the thermal conductivity, thus given rise to a plateau or not. Here one must emphasize that the plateau seems to be a systematic property of amorphous dielectrics or semiconductors, and most probably is destroyed when the concentration of electrons is too high. Any fundamental theoretical model of this temperature-independent thermal conductivity around 10 K would probably have to include this feature.

Acknowledgments. — We wish to thank Prof. R. Maynard and Dr. J. C. Lasjaunias for helpful discussions of our results and critical reading of the manuscript.

References

- [1] LÖHNEISEN, H. V. and STEGLICH, F., *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 1205.
- [2] LÖHNEISEN, H. V., PLATTE, W., SANDER, W., SCHINK, H. J., MINNIGERODE, G. V. and SAMWER, K., *J. Physique Colloq.* **41** (1980) C8-745.
- [3] GRAEBNER, J. E., GOLDING, B., SCHUTZ, R. J., HSU, F. S. L. and CHEN, H. S., *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 1480.
- [4] RAYCHAUDHURI, A. K. and HASEGAWA, R., *Phys. Rev. B* **21** (1980) 479.
- [5] PHILLIPS, W. A., *J. Low Temp. Phys.* **7** (1972) 351.
- [6] ANDERSON, P. W., HALPERIN, B. J. and VARMA, C. M., *Philos. Mag.* **25** (1972) 1.
- [7] MATEY, J. R. and ANDERSON, A. C., *Thermal conductivity* **14**, Ed. P. G. Klemens and T. K. Chu (Plenum Press, New York) 1976, p. 31, *J. Non-Cryst. Solids* **23** (1977) 129.
- [8] MATEY, J. R. and ANDERSON, A. C., *Phys. Rev. B* **16** (1977) 3406.
- [9] BERRY, B. S. and PRITCHET, W. C., *J. Appl. Phys.* **44** (1973) 3127.
- [10] BARMATZ, M., CHEN, H. S., *Phys. Rev. B* **9** (1974) 4073.
- [11] GUESSOUS, A., MATHO, K., MAZUER, J., to be published.
- [12] CHAUSSY, J., GUESSOUS, A., MAZUER, J., *Rev. Sci. Instrum.* **52** (1981) 1721.
- [13] BARNARD, R. D., *Thermoelectricity in Metals and Alloys* (Taylor & Francis Ltd., London) 1972.
- [14] BLANC, J., BROCHIER, D., LASJAUNIAS, J. C., MAYNARD, R. and RIBEYRON, A., *Proceedings of 12th International Conference on Low Temperature Physics*, Kyoto (1970).
- [15] For a recent review of the problem, see LÖHNEISEN, H. V., *Phys. Rep.* **79** (1981) 161.
- [16] ANDERSON, A. C., *Thermal conductivity in amorphous solids, low temperature properties*, Edited by W. A. Phillips (Springer Verlag, Berlin) 1981.
- [17] PHILLIPS, W. A., *J. Non-Cryst. Solids* **31** (1978) 267.
- [18] LÖHNEISEN, H. V., HERLACH, D. M., WASSERMANN, E. F., SAMWER, K., *Solid State Commun.* **39** (1981) 591.
- [19] PEYRARD, J., Thèse Doctorat ès Sciences Physiques, Université de Grenoble (1980), unpublished.
- [20] Below 10 K the decrease of k_{ph} with increasing Ce concentration might suggest strong phonon scattering by the f electrons of Ce. But such a variation can also be attributed to k_{ph} itself when considering the very large range of composition of the alloys.
- [21] KITTEL, *Phys. Rev.* **75** (1949) 972.
- [22] ZAITLIN, M. P. and ANDERSON, A. C., *Phys. Rev. B* **12** (1975) 4475.
- [23] DREYFUS, B., FERNANDES, N. C. and MAYNARD, R., *Phys. Lett.* **26A** (1968) 647.

Il paraît intéressant maintenant d'illustrer par une figure les différentes contributions relatives à la conductivité totale. La figure IV-6 représente les conductivités dues aux phonons (k_{ph}) et celles dues aux électrons (k_e) dans deux cas extrêmes. A basses températures, k_e est de 10 % pour $Ce_{23}Al_{77}$ et atteint 50 % pour $Ce_{88}Al_{12}$. Au fur et à mesure que la température croît, la contribution relative des électrons augmente et finit par dominer à hautes températures.

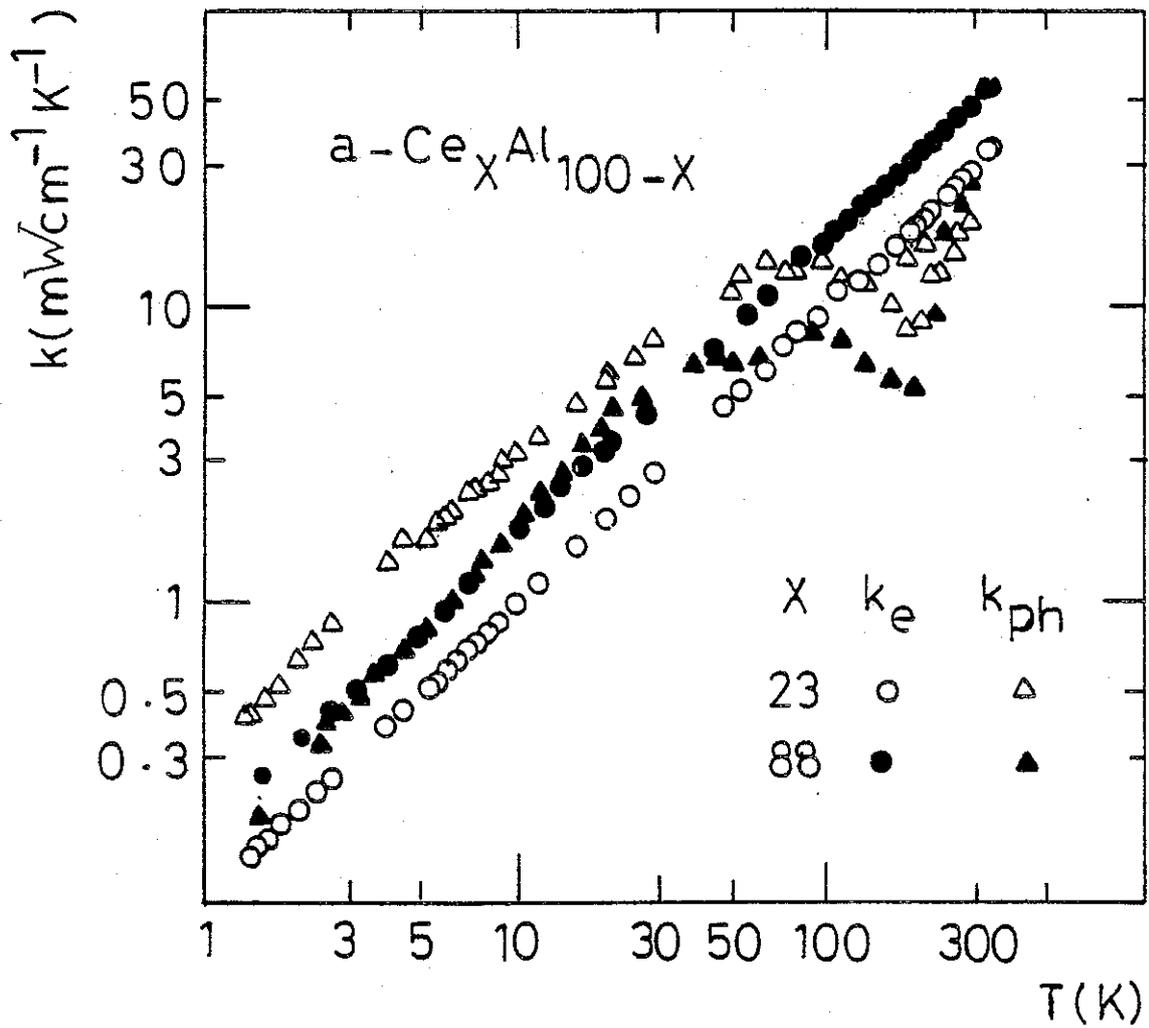


Fig.IV-6 : contribution à la conductivité thermique des électrons (k_e) et des phonons (k_{ph}) dans deux cas extrêmes.

CONCLUSION

Des alliages amorphes de CeAl ont été fabriqués dans une large gamme de concentration. Leur conductivité thermique, résistivité électrique et pouvoir thermoélectrique ont été mesurés entre 1,2 et 350 K.

L'accès à la conductivité thermique à $T > 100$ K est difficile, vu les dimensions des échantillons et leur faible conductivité ; cependant, un ordre de grandeur a pu être déterminé. A plus basses températures, la conductivité thermique ne montre pas de plateau vers 10 K, et cette absence ne peut pas s'expliquer par les interactions phonon-électron.

La résistivité électrique, en valeur absolue, est essentiellement déterminée par le désordre structural, et le modèle de diffraction, qui décrit bien cette situation, permet de comprendre qualitativement sa variation avec la concentration. Ce modèle rend compte aussi de la variation avec la concentration du coefficient de température de la résistivité. Pour ce coefficient, la comparaison avec le système amorphe LaAl suggère une contribution négative due à un effet Kondo. Celui-ci apparaît très atténué par rapport aux composés cristallins correspondants, et cela peut être la conséquence du passage d'un système de "réseau Kondo" à un système "d'impuretés Kondo". Le pouvoir thermoélectrique montre un comportement qui peut être relié à celui des composés, avec toutefois un changement de signe à hautes températures dans certains cas. Cette différence pourrait résider aussi dans la suppression du "réseau Kondo" lors du passage à l'amorphe.

En résumé, le caractère amorphe a eu pour conséquence d'amortir les effets observés sur les composés correspondants. La mesure des propriétés de transport des systèmes a-LaAl et a-PrAl (sur une large gamme de concentration) serait intéressante à effectuer, car elle permettrait de mettre en relief les anomalies associées au caractère instable de l'électron 4f

du cérium. Du point de vue théorique, un modèle "d'impuretés Kondo" pourra bien s'appliquer au système a-CeAl, où la concentration en cérium est élevée, mais où la cohérence des diffusions est détruite, vu le désordre structural. Un autre point intéressant à étudier de plus près est la région des très basses températures, dans laquelle le système (pour une concentration en cérium suffisante) semble montrer une phase verre de spins.

BIBLIOGRAPHIE

- . ANDERSON, P.W.
1981. Thermal conductivity in "Amorphous Solids, low temperatures properties,
p. 65 (Edited by Phillips , W.A., Springer Verlag, Berlin).
- . ANDERSON, P.W., HALPERIN, B.J., VARMA, C.M.
1972. Phil. Mag., 25, 1.
- . ASHCROFT, N.W., LEKNER, J.
1966. Phys. Rev. 145, 83.
- . ASHCROFT, N.W., MERMIN, N.D.
1976. "Solid State Physics" (HOLT, RINEHART and WILSON).
- . BAIBICH, M.N., MUIR, W.B., BELANGER, G., DESTRY, J., ELZINGA, H.S.,
SCHROEDER, P.A.
1979. Phys. Lett. 73 A, 328.
- . BANERJEE, N., RATNAMALA, R., MAJUMDAR, A.K., HASEGAWA, R.,
1981. Phys. Rev. B24, 6801.
- . BANSAL, O.P., MORISSON, J.A., RICHARDS, E.L.
1979. Z. Physik B32, 379.
- . BARMATS, M., CHEN, H.S.
1974. Phys. Rev. B9, 4073
- . BARNARD, R.D.,
1972. "Thermoelectricity in metals and alloys" (Taylor and Francis, London)
- . BATTACHARJEE, A.K., COOBLIN, B.
1976. Phys. Rev. B13, 3441.
- . BAYM, G.
1964. Phys. Rev. 135 A, 1691.
- . BERRY, B.S., PRITCHET, W.C.
1973. J. Appl. Phys. 44, 3122
- . BLASBERG, E., KORN, D., PFEIFLE, H.
1979. J. Phys. F9, 1821

- . BORISOVA, G.V., VARICH, N.I., YAKUNIN, A.A.
1981. Sov. Phys. Solid state 23, 5/7.
- . BRADLEY, C.C., FABER, G.E., WILSON, E.G., ZIMAN, J.M.
1962. Phil. Mag. 7, 865.
- . BURGARDT, P. GSCHNEIDNER Jr., K.A., KOSKENMAKI, D.C., FINNEMORE, D.K.
MOORMAN, J.O., LEGVOLD, S., STASSIS, C., VYROSTEK, T.A.
1976. Phys. Rev. B14, 2995.
- . CARGILL III, G.S.
1975. Solid State Physics, Vol. 30, p. 227 (Ed. H. Ehrenreich, F. Steiz
et D. Turnbull, Academic Press, New York).
- . CARINI, J.P., BASAK, S., NAGEL, S.R.
1980. J. de Phys. Colloque C8, 41, C8-463.
- . CARINI, J.P., BASAK, S., NAGEL, S.R., GIESSEN, B.C., TSAI, C.L.
1981. Phys. Lett. 81 A, 525.
- . CHEN, A.B., WEISZ, G., SHER, A.
1972. Phys. Rev. B5, 2897.
- . CHOUTEAU, G., PALLEAU, G.
1980. J. of Magn. and Magn. Mat. 15-18, 311.
- . COCHRANE, R.W., HARRIS, R., STROM-OLSON, J.O., ZUCKERMANN, M.J.
1975. Phys. Rev. Lett. 35, 676.
- . COCHRANE, R.W., DESTRY, J., BREBNER, J.L.
1981. Physica 107 B, 131.
- . COQBLIN, B., BLANDIN, A.
1968. Advan. Phys. 17, 281.
- . COOPER, J.R., RIZZUTO, C., OLCESE, G.
1971. J. de Phys. 32, C1-1136.
- . CORNUT, B.
1976. Thèse d'Etat, Université de Grenoble.
- . CORNUT, B., COQBLIN, B.
1972. Phys. Rev. B5, 4541.

- . COTE, P.J., MESEL, L.V.
1977. Phys. Rev. Lett. 39, 102.
1978. Phys. Rev. Lett. 40, 1586.
1979. Phys. Rev. B20, 3030.
1981. Dans "Glassy metals I", Topics in Applied Physics, Vol. 46,
(Spinger Verlag, Berlin).

- . CROXTON, A.C.
1975. "Introduction to liquid state physics" (John Wiley and Sons).

- . DELLEY, B., BECK, H., KUNZI, H.U., GÜNTHERODT, H-J.
1978. Phys. Rev. Lett. 40, 193.

- . DREIRACH, O., EVANS, R., GÜNTHERODT, H-J., KUNZI, H.U.
1972. J. Phys. F2, 709.

- . DUTHIE, J.C., PETTIFOR, D.G.
1977, Phys. Rev. Lett. 38, 564.

- . ERNST, U., FELSCH, W., SAMWER, K.
1980. J. of Magn and Magn. Mat. 15-18, 1375.

- . ESPOSITO, E., EHRENREICH, H., GELATT, C.D.
1978. Phys. Rev. B18, 3913.

- . EVANS, R., GREENWOOD, D.A., LLOYD, F.
1971. Phys. Lett. 35A, 57.

- . FABER, T.E., ZIMAN, J.M.
1965. Phil. Mag. 11, 153.

- . FELSCH, W., KUSHNIR, S.G., SAMWER, K.
1980. J. de Phys. 41, C8-630.

- . FELSCH, W., KUSHNIR, S.G., SAMWER, K., SCHRODER, H., Van der BERG, R.,
Von LÖHNEISEN, H.
1982. Z. Phys. B48, 123

- . FROBOSE, K., JÄCKLE, J.
1977. J. Phys. F7, 2331.
1979. J. Phys. F9, 967.

- . GALLAGHER, B.L.
1981. J. Phys. F11, L207.
- . GALLAGHER, B.L., GREIG, D.
1982. J. Phys. F12, 1721.
- . GAMBINO, R.J., GROBMAN, W.D., TOXEN., A.M.
1973. Appl. Phys. Lett. 22, 506.
- . GREENWOOD, D.A.
1958. Proc. Phys. Soc. 71, 585.
- . GSCHNEIDNER Jr, K.A., BURGARDT, P., LEGVOLD, S., MOORMAN, J.O.,
VYROSTEK, T.A., STASSIS, C.
1976. J. Phys. F6, L49.
- . GUINIER, A.
1964. "Théorie et technique de la radiocristallographie" (DUNOD, Paris).
- . GÜNTHERODT, H-J., HAUSER, J. KÜNZI, H.U.
1976. "Liquids metals 1976" Proc. of the third int. conf. on liquid
metals (Ed. R. Evans, D.A. Greenwood).
- . GÜNTHERODT, H-J., KÜNZI, H.U.
1976. Proc. of a seminar on metallic glasses (Ed. H.J. Leamy, J.J. Gilman).
Publié en 1978 sous le titre "Metallic glasses" par "the American Society
for metals" (Metals Park, Ohio).
- . GÜNTHERODT, H-J, KÜNZI, H.U., LIARD, M., MÜLLER, R., OBERLE, R.,
RUDIN, H.
1976. Même ref. que (GÜNTHERODT, HAUSER, 1976).
- . HARRIS, R., PLISCHKE, M., ZUCKERMANN, M.
1972. Phys. Rev. Lett. 31, 160.
- . HASEGAWA, R.
1971. Phys. Lett. 36A, 425.
- . HIRST, L.L.
1974. J. Phys. Chem. Solids, 35, 1285.
1977. Phys. Rev. B15, 1.

- . IOFFE, A.F.
1957. "Semiconductor thermoelements and thermoelectricity cooling"
(Info search, London).

- . JACCARD, D.
1981. Thèse, Université de Genève.

- . JACCARD, D., SIERRO, J.
1982. Proc. of Int. Conf. on Valence Instabilities, Zurich, 13-16 avril.

- . JACKLE, J.
1980. J. Phys. F10, L43.

- . KHVOSTANTSEV, L.G., NIKOLAEV, N.A.
1979. Phys. Stat. Sol. (a), 51, K 57.

- . KORN, D., MURER, W., ZIBOLD, G.
1972. Phys. Lett. 47 A, 117.

- . KOSKENMAKI, D.C., GSCHNEIDNER, Jr, K.A.
1978. "Handbook and the physics and chemistry of rare earths"
(Ed. Gschneidner et Eyring ; North-Holland Publishing Company).

- . LAVAGNA, M., LACROIX, C., CYROT, M.
1982. Phys. Lett. 89 A, 154 ; J. de Phys. F12, 745.

- . LINDER, A.
1970. "La thermoélectricité" (Que Sais-je ? n° 1381, P.U.F.).

- . MACDONALD, D.K.C.
1962. "Thermoélectricité : an introduction to the principles" (John
Wiley and sons, New York and London).

- . MATEY, J.R., ANDERSON, A.C.
1977a. J. Non-Cryst. Solids, 23, 129
1977b. Phys. Rev. B16, 3406

- . MATHO, K.
1972. Thèse d'Etat, Université de Grenoble.

- . MESSIAH, A.
1959. "Mécanique Quantique", Tome 2, chap. XIX (Dunod, Paris).

- . MOGRO-CAMPERO, A.
1980. Phys. Lett. 76 A, 315

- . MOOIJ, J.H.
1973. Phys. Stat. Sol. (a) 17, 521.
- . MOTT, N.F., JONES, H.
1936. "Theory of the properties of metals and alloys" (Clarendon Press, Oxford).
- . MUELLER, R., AGYEMAN, K., TSUEI, C.C.
1980. Phys. Rev. B22, 2665.
- . NAGEL, S.R.
1977. Phys. Rev. B16, 1694.
1978. Phys. Rev. Lett. 41, 990.
- . NAGEL, S.R., VASSILIOU, J., HORN, P.M., GIESSEN, B.C.
1978. Phys. Rev. B17, 462.
- . NICOLAS-FRANCILLON, M., PERCHERON, A., ACHARD, J.C.
1972. Solid State Commun., 11, 845.
- . NICULESCU, V., POP, I., ROSENBERG, M.
1973. Phys. Stat. Sol. (b) 53, 701.
- . PEYRARD, J.
1980. Thèse d'Etat, Université de Grenoble.
- . PHILLIPS, W.A.
1972. J. Low Temp. Phys. 7, 351.
- . PICKET, W.E., FREEMAN, A.J., KOELLING, D.D.
1981. Phys. Rev. B23, 1266.
- . PIVAC, B., BABIC, E.
1981. Recent developments in condensed matter physics, Vol. 2 (Ed. J.T. Devreese et al, Plenum Press, New York and London).
- . PRASAD, B.B., BHATNAGAR, A.K.
1982. Solid. State Comm., 41, 381.
- . RAMANI, G., SINGH, A.K.
1979. Solid State Commun. 29, 583.

- . RAMESCH, T.G., SHUBHA, V.
1980. J. Phys. F10, 1821.

- . SINHA, A.K.
1970. Phys. Rev. B1, 4541.

- . Van AKEN, P.B., Van DAAL, H.J., BUSCHOW, K.H.J.
1974. Phys. Lett. 49 A, 201.

- . Van HOOVE, L.
1954. Phys. Rev. 95, 249

- . Van LOHNEYSSEN, H.
1981, Phys. Rep. 79, 161.

- . Van LOHNEYSSEN, H., HERLACH, D.M., WASSERMANN, E.F., (cité dans chap. IV).
1981. Solid State Commun. 39, 591.

- . Van LOHNEYSSEN, H., SCHINK, H.J., FELSCH, W., SAMWER, K., SCHRODER, H.
(cité dans chap. III).
1981. Physica, 107 B, 631

- . VIEIRA, V.R.
1981. Congrès de la Société Française de Physique, p. 133.

- . WILLIAMS, A., MEHRA, M., JOHNSON, W.L.
1982. J. Phys. F12, 1861.

- . ZAITLIN, M.P., ANDERSON, A.C.
1975. Phys. Stat. Sol. (b) 71, 323.

- . ZELLER, R.C., POHL, R.O.
1971. Phys. Rev. B14, 2029.

- . ZIMAN, J.M.
1960. "Electrons and phonons" (Clarendon Press, Oxford).
1961. Phil. Mag. 6.

A U T O R I S A T I O N D E S O U T E N A N C E

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 avril 1974,

VU le rapport de présentation de

Monsieur J. MAZUER, Maître-Assistant

Monsieur GUESSOUS Anas

est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du titre de
DOCTEUR de TROISIEME CYCLE, spécialité "Energétique Physique".

Fait à Grenoble, le 23 novembre 1982

Le Président de l'I.N.P.-G.

D. BLOCH
Président
de l'Institut National Polytechnique
de Grenoble

P.O. le Vice-Président,



RESUME

La résistivité électrique, le pouvoir thermoélectrique (PTE) et la conductivité thermique ont été mesurées simultanément entre 1,2 et 350 K, sans rien démontrer. Le cérium introduit une densité d'excitations 4f au niveau de Fermi qui affecte les propriétés de transport. Le PTE présente des anomalies qui apparaissent comme des réminiscences de celles des composés cristallins correspondant, amorties d'un facteur de résistivité selon la règle de Nordheim-Gorter. La résistivité électrique reste cependant dominée par le désordre structural et sa variation avec la concentration peut être qualitativement décrite par l'extension du modèle de ZIMAN des liquides métalliques. La conductivité thermique de réseau ne montre pas de plateau vers 10 K, et cette absence ne peut pas s'expliquer par les interactions phonon-électron.

Mots-clés : résistivité électrique, pouvoir thermo-électrique, conductivité thermique, alliages amorphes, cérium.

