

Prom. Nr. 3286

Résistivité électrique et effet Hall de métaux et semiconducteurs fondus

THÈSE

*présentée à l'Ecole Polytechnique Fédérale, Zürich,
pour l'obtention du
grade de Docteur ès Sciences naturelles
par*

YVAN TIÈCHE

physicien diplômé EPF
de Reconvilier (Suisse)

Rapporteur: Prof. Dr. G. Busch

Corapporteur: Prof. Dr. J. Müller

*Springer-Verlag
Berlin · Göttingen · Heidelberg
1963*

A la mémoire de mon père

Sonderdruck
aus „Physik der kondensierten Materie“, 1. Band, 1. Heft (1963)
S. 78–104
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg

Aus dem Laboratorium für Festkörperphysik der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

**Résistivité électrique et effet Hall de métaux
et semiconducteurs fondus**

Par

Y. TÛCHE

On donne la description d'un appareillage pour la mesure de l'effet Hall et de la résistivité électrique de métaux et semiconducteurs fondus. La méthode est basée sur la multiplication d'un champ magnétique et d'un courant alternatifs. Une cellule de mesure en silice avec cinq électrodes de graphite permet d'atteindre 1000°C. Les résultats obtenus pour Na, Zn, Cd, Hg, Ga, Ge et Sb sont explicables au moyen du modèle de l'électron libre. Les mobilités électroniques calculées correspondent aux valeurs mesurées. L'addition d'impuretés (< 1% Sb) dans le Te liquide n'a aucune influence sur ses propriétés électriques.

An apparatus is described for measuring the Hall effect and the electrical resistivity of molten metals and semiconductors, based on a cross-modulation method with alternating magnetic and electric fields. A quartz sample holder with five graphite electrodes may be used at temperatures up to 1000°C. The results of experiments for Na, Zn, Cd, Hg, Ga, Ge and Sb are consistent with the values given by the free-electron model. The calculated electronic mobilities are in agreement with measured values. The addition of small quantities of impurities (< 1% Sb) into molten Te does not affect its electrical properties.

Eine empfindliche Wechselfeld-Wechselstrom-Apparatur zur Messung des Hall-Effektes und des elektrischen Widerstandes von geschmolzenen Metallen und Halbleitern wird beschrieben. Der Probenhalter aus Quarz mit fünf Graphitsonden kann bis 1000°C benutzt werden. Die Messungen für Na, Zn, Cd, Hg, Ga, Ge und Sb können erklärt werden mit dem Modell freier Elektronen. Die berechneten Werte der Elektronen-Beweglichkeiten stimmen mit den gemessenen überein. Die elektrischen Eigenschaften des flüssigen Te sind unabhängig von kleinen Verunreinigungskonzentrationen (< 1% Sb).

A. Situation du problème

Les énormes progrès réalisés dans l'étude du corps solide sont dus autant à la quantité et aux raffinements des recherches expérimentales qu'à l'élaboration de théories toujours plus évoluées. Contrastant avec ce développement très rapide, l'étude des substances fondues est restée à un stade assez peu avancé. Les propriétés physiques des métaux, semiconducteurs et électrolytes à l'état liquide sont encore mal connues et ne peuvent être expliquées que d'une façon très fragmentaire. Cette carence des connaissances de l'état liquide de la matière peut s'expliquer par les difficultés de l'application des techniques expérimentales usuelles aux matériaux fondus. Les températures élevées, les effets de corrosion, les mouvements hydrodynamiques ainsi que l'absence d'une géométrie définie font en effet surgir une quantité de problèmes nouveaux. Parallèlement, les théories reliant les propriétés physiques aux conceptions quantiques de la matière sont, jusqu'à ces derniers temps restées très limitées et pratiquement incontrôlables.

Ne pouvant développer ici tous les aspects du problème des liquides, nous nous attacherons plus particulièrement à l'étude de la structure électronique des métaux fondus en apportant une contribution d'ordre expérimentale.

Les méthodes théoriques appliquées à l'étude du milieu cristallin se basent sur la notion de périodicité qui conduit à l'utilisation de la théorie de Bloch. On peut définir un réseau réciproque et dans ce réseau une zone de Brillouin. La théorie de Bloch est à la base de la structure électronique par bandes d'énergie. Dans le cas des liquides et des solides amorphes, le réseau se distingue par l'absence de l'ordre à longue distance. L'essentiel des tentatives théoriques et expérimentales sera donc de déterminer la structure électronique des liquides et d'établir si les bandes d'énergies se conservent, si les notions d'espace réciproque, de zone de Brillouin et de bande interdite ont encore un sens.

Dans les premières hypothèses concernant la structure électronique des métaux liquides, MOTT et JONES [1] et FRÖHLICH [2] prévoyaient déjà l'applicabilité du modèle de l'électron libre. Dans un milieu microscopiquement isotrope l'énergie d'un électron $E(\mathbf{k})$ ne dépend que de la grandeur du vecteur $|\mathbf{k}|$ mais pas de sa direction, ce qui correspond à une surface de Fermi sphérique.

Par contre, des théorie, plus récentes: GUBANOV [3], KNIGHT, BERGER et HEINE [4] et IOFFÉ et REGEL [5] trouvent dans l'arrangement local des ions (ordre à courte distance) une base à la structure par bandes d'énergie beaucoup plus étendue que la périodicité du cristal.

Tout récemment HEINE [6] montre que sous certains aspects, les électrons de conduction des métaux liquides se comportent comme des électrons libres (Effet Hall), tandis que pour d'autres propriétés, la structure par bandes ressemble à celle du cristal (déplacement de Knight).

Pour prouver la validité de ces différentes théories, ou pour déterminer les cas où l'une ou l'autre de ces hypothèses est applicable il paraît indispensable de faire appel aux données expérimentales. Parmi les grandeurs mesurables, une étude de l'effet Hall nous semble judicieuse pour obtenir des informations sur le comportement des électrons de conduction. De plus, l'interprétation n'est pas gênée par des phénomènes de diffusion.

B. Méthodes d'investigation

Avant de prendre contact avec les mesures de l'effet Hall, nous allons brièvement examiner les méthodes d'investigation utilisables pour les liquides et, le cas échéant, les résultats obtenus. Nous ne nous intéressons qu'aux phénomènes susceptibles de livrer des indications concernant la structure électronique.

Rayons X: La méthode la plus efficace est probablement l'émission des rayons X de grande longueur d'onde. Les radiations émises par les électrons effectuant une transition entre la bande de conduction et les niveaux localisés K ou L donnent une information directe concernant la structure électronique des métaux. En particulier, l'intensité du rayonnement est proportionnelle à la densité des états tandis que la largeur de la bande d'émission est une bonne mesure du remplissage de la bande de conduction et permet de déterminer l'énergie de Fermi. Malgré les succès remportés dans l'étude du corps solide, cette méthode n'a, à notre connaissance, encore jamais été utilisée pour les métaux liquides.

Propriétés optiques: En l'absence de transitions interbandes et pour un temps de relaxation grand par rapport à $1/\omega$, l'indice de réfraction est donné par (1):

$$\begin{aligned} n^2 - k^2 &= 1 - \frac{4 \cdot \pi \cdot n_e \cdot e^2}{m^* \cdot \omega^2} \\ 2 \cdot n \cdot k &= \frac{4 \cdot \pi \cdot n_e \cdot e^2}{m^* \cdot \omega^3 \cdot \tau} \end{aligned} \quad (1)$$

où k est le coefficient d'extinction. Pour $\omega\tau \gg 1$ et $k \gg n$, on peut écrire:

$$k^2 = \frac{4 \cdot \pi \cdot n_e \cdot e^2}{m^* \cdot \omega^2} \quad (2)$$

La mesure de k suffira donc à déterminer le rapport n_e/m^* c'est-à-dire le rapport entre le nombre d'électrons de conduction et la masse effective.

Connaissant le nombre d'atomes par cm^3 , il est possible de calculer le nombre effectif d'électrons libres par atome:

$$n_a = \frac{n_e}{N_a} \frac{m}{m^*} \quad (3)$$

Pratiquement, une des méthodes consiste à mesurer l'ellipticité de la lumière polarisée linéairement, après réflexion sur la surface du liquide. Nous donnons dans le tableau 1 les quelques résultats connus.

Tableau 1. *Nombre d'électrons libres par atome*

Métal	Nombre d'électr. de valence	°C	n_a	Ref.
Ag	1		1,13	[9]
Cu	1		0,84	[9]
Hg	2		2,0	[7]
Cd	2	450	2,13	[10]
Ga	3		2,9	[7]
In	3	454	3,30	[10]
		813	3,18	
Sn	4	446	4,68	[8]
		858	4,59	
Pb	4	567	4,68	[8]
		786	4,57	
Ge	4	998	4,30	[8]
Bi	5	505	5,30	[10]
		695	5,52	
Sb	5	654	6,12	[10]
		824	6,06	

Même en tenant compte du fait que parfois les valeurs données par différents auteurs ne sont pas en accord, on s'aperçoit que les électrons de valence se comportent comme des électrons libres.

Conductivité électrique. La mesure de la conductivité électrique σ est relativement simple, surtout si on applique la méthode du champ magnétique tournant (ROLL, FELGER, MOTZ [11], [12]). Les résultats assez abondants sont susceptibles

de donner des indications concernant surtout les mécanismes de diffusion. Ces mécanismes sont toutefois très complexes (CUSACK et ENDERBY [13], ZIMAN [14]). D'autre part, la conductivité électrique donne une première indication quant au caractère métallique ou semiconducteur de la conduction (IOFFÉ et REGEL [5]).

Tension thermoélectrique. La tension thermoélectrique est une grandeur très sensible aux variations du libre parcours moyen de l'électron et de l'aire de la surface de Fermi :

$$Q = \frac{\pi^2 k^2 \cdot T}{3 \cdot e \cdot E_F} \xi \quad \text{avec} \quad \xi = E_F \frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E}. \quad (4)$$

Pour un système d'électrons libres, Q est négatif et théoriquement ξ peut prendre des valeurs entre 2,5 et 3 selon le genre de diffusion. Cependant le fait que certains métaux solides (Li, Ag, Cu, Au ...) dont le caractère électronique est bien connu, ont un coefficient ξ négatif, incite à la prudence dans l'interprétation des mesures.

Nous retrouverons par la suite un comportement analogue pour plusieurs métaux liquides. La grandeur de la tension thermoélectrique peut toutefois être utilisée qualitativement pour différencier les métaux liquides des semiconducteurs et des électrolytes fondus. Dans ces cas, Q peut atteindre quelques millivolt par degré. Dans le tableau 2, se trouvent réunies les quelques valeurs connues pour les liquides. (Dans ce tableau comme par la suite l'indice S correspond à l'état solide et L à l'état liquide.)

Tableau 2. Tensions thermoélectriques

	Q_s $\mu\text{V/deg.}$	Q_L $\mu\text{V/deg.}$	E_F eV	Q_F $\mu\text{V/deg.}$	ξ_L	Ref.
Li	+ 15,5	+ 21,5	4,53	- 2,45	- 8,8	[13]
Na	- 9,9	- 9,9	3,05	- 2,98	+ 3,3	[13]
K	- 17,8	- 15,5	1,95	- 4,23	+ 3,6	[13]
Rb	- 10,9	- 7,1	1,74	- 4,40	+ 1,6	[13]
Cs	+ 0,6	+ 6,4	1,51	- 4,88	- 1,3	[13]
Cu	+ 7,2	+ 16,7	7,0	- 4,75	- 3,5	[13]
Ag	+ 10,4	+ 10,4	5,5	- 5,50	- 1,9	[13]
Au	+ 3,7	+ 3,7	5,5	- 5,95	- 0,6	[13]
Bi		+ 8	10,0	- 1,34	- 6	[15]
Hg	+ 3,6	+ 7,2	6,9	- 0,83	- 8,7	[15]
Zn		+ 0,6	9,2	- 1,83	- 0,3	[15]
Zn		- 15			+ 8,2	[16]
Cd		- 13	7,1	- 2,05	+ 6,3	[16]
Ge	- 70	0	11,8	- 2,58	0	[17]
Ge		+ 17			- 6,8	[18]
InSb	- 270	- 35				[19]
GaSb	- 90	- 35				[19]
CdSb		- 15				[16]
ZnSb		- 14				[16]
Te	+ 260	+ 9	10,8	- 1,62	- 5,5	[20]
Te	+ 265	+ 45			- 28	[21]
Se	+ 1100	+ 2300	semiconducteur			[22]
Bi ₂ Te ₃	- 50	+ 4				[23]
Cu ₂ O	+ 250	+ 250	ionique			[24]

Les valeurs de l'énergie de Fermi E_F ont été calculées pour le point de fusion en supposant libres les électrons de valences. La densité du liquide est tirée du "Liquid Metals Handbook" [25].

Note: D'autres valeurs viennent d'être publiées par BRADLEY, FABER, WILSON et ZIMAN [66].

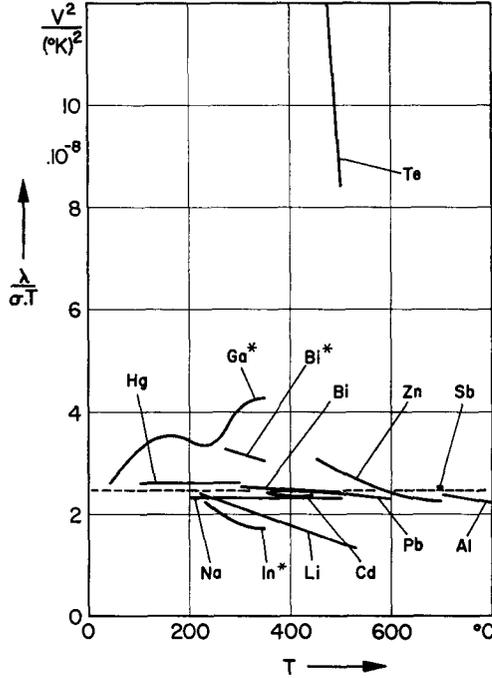


Fig. 1. Nombres des Lorenz d'éléments fondus

L_0 (Hg, Pb, Bi)	POWELL [28]	σ	ROLL [12]
λ (Cd, Zn, Sb, Al, Li)		σ (Li)	FREEDMAN [30]
λ (Ga*, Bi*, In*)	PASHAEV [29]	σ (Te, Ga)	nos mesures
λ (Te)	AMIRKHAPOV [37]		

Conductivité thermique: Sans donner d'indication sur la surface de Fermi, ce phénomène peut indiquer une tendance quant au caractère de la conduction. Pour tous les métaux, le facteur de Lorenz est une constante ($2,44 \cdot 10^{-8} \text{ v}^2/\text{deg.}^2$) valable quels que soient la symétrie et le temps de relaxation. Ceci est dû au fait que la contribution du réseau est faible. Par contre, pour les semiconducteurs, il faudra s'attendre à des valeurs pouvant être très différentes. Il s'agit cependant d'être prudent, car un semiconducteur à forte densité électronique peut très bien posséder un nombre de Lorenz semblable à celui d'un métal. Il a paru intéressant de comparer les valeurs du nombre de Lorenz des métaux liquides. Ces valeurs, portées dans la figure 1, se trouvent en bon accord avec la valeur théorique (sauf peut-être Ga*, Bi*, In*, Zn). Il est à remarquer que pour le Te, l'ordre de grandeur est complètement différent. Ce comportement est compatible avec les hypothèses maintenant admises que le Te a une contribution semiconductrice dans le liquide (EPSTEIN, FRITZSCHE et LARK-HOROVITZ [20]).

Susceptibilité magnétique: Une autre mesure de la densité des états $N(E)$ est la contribution paramagnétique du spin des électrons ou paramagnétisme de

Pauli. Bien que cette grandeur soit partiellement masquée par le diamagnétisme des électrons et le diamagnétisme des ions, il est cependant possible de déterminer le paramagnétisme des électrons au moyen du déplacement de Knight. Il est à remarquer que seule la proportion du caractère s des fonctions d'ondes au niveau de Fermi entre en considération (KNIGHT, BERGER, HEINE [4]). Le déplacement dû au terme de Larmor-Langevin est souvent négligeable. A partir des mesures de la susceptibilité magnétique des métaux liquides, on peut donner une idée du comportement des électrons. Si les électrons de la couche extérieure (électrons de valence ou de conduction) sont libres, leur contribution se composera du terme de Pauli et du terme de Landau avec $|\chi_P| = 3|\chi_L|$. En comparant l'expérience et le calcul, BUSCH et YUAN [26] montrent que pour les métaux liquides comme Ga, In, Ge, Sn, Al, ... les électrons de conduction sont des électrons libres. Mais, si dans la plupart des métaux B fondus, la contribution de Pauli-Landau est la plus importante, il existe pour d'autres matériaux (Hg, InSb, ...) des termes qui ne peuvent pas être interprétés par le modèle de l'électron libre, et qui sont en relation avec la liaison chimique.

Effet Hall: Bien que la mesure du coefficient de Hall des métaux liquides soit accompagnée de difficultés techniques sérieuses, elle est très utile car elle donne directement la densité des électrons de conduction :

$$R_H = \frac{1}{e \cdot n} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \quad (5)$$

au cas où il n'y a qu'un seul type de porteurs de charges. Cet effet, fondamental dans l'étude du corps solide, permet de connaître la mobilité de ces porteurs :

$$\mu = R_H \cdot \sigma = \frac{e \cdot \tau}{m^*}. \quad (6)$$

Mais la connaissance de μ ne permet pas de déterminer m^* et τ séparément. Dans le modèle à deux bandes, l'effet Hall est plus compliqué et la contribution des électrons est masquée par les porteurs possédant une masse effective négative. L'effet Hall a l'avantage d'être peu sensible à l'influence de la diffusion, le terme $\frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}$ ne variant que très faiblement :

$$\frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} = \frac{3}{2} \frac{\Gamma(\frac{3}{2}) \Gamma(2\alpha + \frac{5}{2})}{\Gamma^2(\alpha + \frac{5}{2})} \quad (7)$$

si $\tau(E) \sim E^\alpha$. Pour les métaux ce facteur vaut 1, tandis que pour les semiconducteurs, où seule la branche acoustique des vibrations du réseau joue un rôle, on utilise généralement la valeur de $\frac{3\pi}{8}$. Le coefficient de Hall est, comme le montre un examen plus poussé (ZIMAN [27]: 12.2.12) une fonction compliquée des états à la surface de Fermi :

$$R_H = \frac{12 \cdot \pi^3 \cdot \hbar}{e \cdot m^* \cdot S_F \cdot v_F} \quad (8)$$

où la vitesse de Fermi v_F est proportionnelle à la première dérivée de l'énergie par rapport à k , $1/m^*$ étant proportionnel à la seconde dérivée. S_F est l'aire de la surface de Fermi. Un coefficient R_H positif est simplement déterminé par une masse effective négative.

Cependant pour un métal liquide, on peut montrer que si l'énergie est une fonction de $|\mathbf{k}|$ seulement, l'effet Hall ne dépend pas de la forme de la courbe $E(\mathbf{k})$. La mesure de l'effet Hall nous semble donc être un outil approprié à l'étude des métaux et semiconducteurs liquides.

En 1901 déjà, l'étude des métaux liquides au moyen de l'effet Hall avait retenu l'attention des chercheurs. Mais les moyens utilisables à cette époque n'ont pas permis d'obtenir des résultats cohérents. Après que l'on eût même contesté théoriquement l'existence de l'effet Hall dans les métaux fondus, il fallut attendre plusieurs années avant de voir apparaître des résultats consistants. Nous nous bornerons à indiquer dans le tableau 3 le développement chronologique de ces études.

Tableau 3. Coefficients de Hall de métaux et semiconducteurs fondus

	$R_H (\cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{A} \cdot \text{s})$	Année	Références
Hg	- 5,2	1901	DES COUDRES [32]
Bi-Hg	- 12,4	1901	DES COUDRES [32]
Bi	60	1905	RAUSCH V. TRAUBENBERG [33]
Hg	0,2	1914	FENNINGER [34]
Bi	2,5	1924	NIELSEN [35]
Na-K	- 42	1930	ZAHN [36]
Hg	0,2	1931	KIKOIN, FAKIDOV [37]
Na-K	- 44	1931	KIKOIN, FAKIDOV [37]
Li(NH ₃)	-150	1935	JAFFE [38]
K	?	1935	STUDER, WILLIAMS [39]
Rb	- 42	1948	FAKIDOV [40]
Sb	+ 200	1954	BUSCH, VOGT [41]
InSb	+ 460 tech.	1954	BUSCH, VOGT [41]
InSb	- 740 spec.	1954	BUSCH, VOGT [41]
Te	+ 2000 (PF)	1957	EPSTEIN et al. [22]
Hg	- 7,46	1960	KENDALL, CUSACK [42]
Hg	- 7,3	1960	TIÈCHE [43]
Bi ₂ Te ₃	- 280	1960	ZUZE, REGEL [25]
Hg	- 7,5	1961	CUSACK, KENDALL [44]
Hg	- 8,8	1961	WILSON [45]
In	- 4,4	1961	WILSON [45]
Sn	- 4,7	1961	WILSON [45]
Ga	- 3,83	1961	KENDALL [46]

Autres méthodes: Nous avons passé en revue les principales méthodes d'étude susceptibles de donner des renseignements quant à la structure électronique des métaux liquides. Les résultats connus jusqu'à présent sont très fragmentaires et ne permettent pas encore d'analyses quantitatives et d'interprétations certaines. Il existe cependant encore bien d'autres possibilités d'investigation, comme par exemple la variation magnétique de la résistance, l'effet Nernst, l'étude du potentiel chimique, de la viscosité, etc.

Malheureusement les moyens les plus modernes d'investigation de la surface de Fermi dans les métaux et les semiconducteurs ne sont pas applicables dans le cas de substances fondues. En effet, les élégantes méthodes topologiques comme la

résonance cyclotron, l'effet de Haas-van-Alphen, l'effet pelliculaire anormal, l'effet magnétoacoustique, sont conditionnées par l'hypothèse que les électrons puissent accomplir au moins une révolution dans le champ magnétique avant de subir un choc [47]. Ces méthodes ne sont donc plus utilisables à haute température où le libre parcours moyen de l'électron est trop petit.

C. Appareillage

Choix de la méthode : La mesure de l'effet Hall pour déterminer la densité et la mobilité des porteurs étant extrêmement courante dans la physique du corps solide, il n'existe pas moins d'une quinzaine de méthodes différentes. Pour plus de détails, nous renvoyons le lecteur au travail récapitulatif de JAN [48]. Chacune de ces techniques possède des avantages et des désavantages très différents. Parmi toutes ces possibilités, nous avons porté notre choix sur la méthode utilisée par RUSSEL et WAHLIG [49] qui est d'ailleurs une adaptation de la technique employée par DES COUDRES en 1901 [32]. Elle se base sur le principe de la multiplication dans un échantillon de deux grandeurs sinusoïdales de fréquences différentes. Un appareillage fonctionnant de cette façon, construit par LÉVY [50], a permis à READ et KATZ [51] de déterminer pour la première fois l'effet Hall dans un conducteur ionique. Les conditions qui ont déterminé notre choix sont les suivantes :

- a) Elimination des tensions thermoélectriques
- b) Elimination des effets thermomagnétiques (effet Nernst, effet Ettingshausen-Nernst)
- c) Elimination des tensions induites dues aux mouvements magnétohydrodynamiques, qui sont d'après BUSCH et VOGT [41] proportionnelles à $J \cdot B^2$ où J est le courant à travers l'échantillon et B l'induction magnétique.
- d) Suppression des effets d'électrolyse ou de polarisation.
- e) Insensibilité aux déplacements du point isoélectrique.

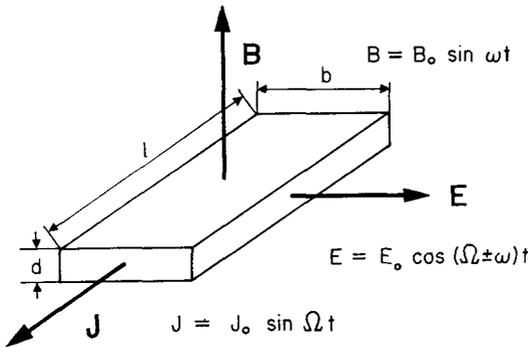


Fig. 2. Méthode de mesure de l'effet Hall

Dans les conditions de la figure 2, l'échantillon est un modulateur avec suppression de l'onde porteuse, le signal ne comportant que les deux ondes latérales.

$$V_{1,2} = \frac{R_H}{2 \cdot d} J_0 \cdot B_0 \cdot \cos [(\Omega \pm \omega) \cdot t] \quad (9)$$

Il suffit alors d'utiliser un instrument sélectif pour mesurer une des deux ondes latérales:

$$V_{\text{eff}} = \frac{R_H}{\sqrt{2} \cdot d} J_{\text{eff}} \cdot B_{\text{eff}} \quad (10)$$

Les différentes fréquences ont été choisies de la façon suivante:

Pour des raisons évidentes, la fréquence du champ magnétique est la même que celle du réseau, soit 50 Hz. La fréquence du signal de Hall (35 Hz) est assez petite pour que les couplages capacitifs soient réduits à un minimum. Mais par ailleurs, elle doit satisfaire à la relation $(\Omega - \omega)\tau \gg 1$, où τ est le temps de relaxation des effets thermiques. 85 Hz est la fréquence du courant traversant l'échantillon. La figure 3 donne le schéma de principe de l'appareillage.

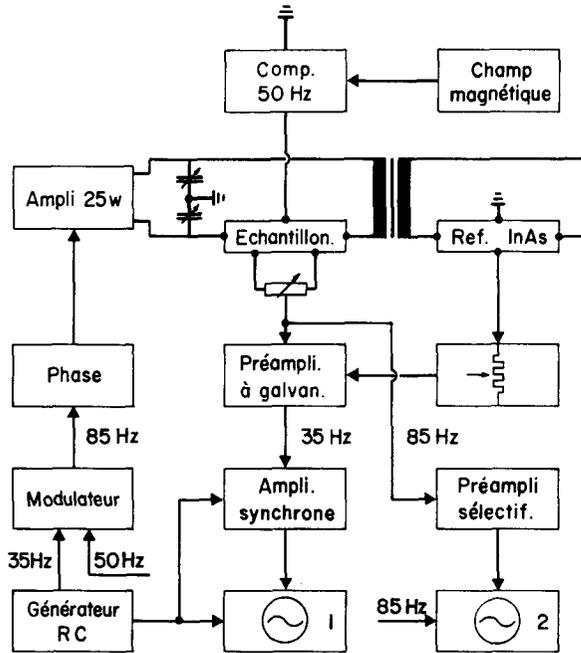


Fig. 3. Schéma de l'appareillage

Courant primaire : Une tension constante de fréquence 35 Hz est fournie par un générateur RC. Cette tension est alors modulée par la tension du réseau dans un modulateur à anneau pour produire après filtrage un signal à 85 Hz. Ce procédé apparemment compliqué, est destiné à éliminer toute influence des variations de la fréquence du réseau sur le signal de Hall. La fréquence de ce signal est donc toujours la même que celle du générateur dont la stabilité s'est montrée suffisante. Le signal sert à contrôler un amplificateur sélectif de puissance de 25 w qui alimente l'échantillon. Des filtres sélectifs réduisent la composante résiduelle de 35 Hz.

Principe de la mesure : Comme le détecteur utilisé est à basse impédance (500 ohm), une méthode de compensation s'imposait. La tension de référence nécessaire à la compensation est livrée par une plaque de Hall placée dans le même champ magnétique que l'échantillon. Par ses excellentes propriétés, une plaque de InAs de la maison Siemens, s'est révélée adéquate. La tension de Hall est proportionnelle au champ magnétique et au courant avec une précision meilleure que 1% entre 10 et 20°C. (température de l'eau de refroidissement.) Le courant nécessaire à la plaque de référence est dérivé du courant principal au moyen d'un transformateur d'intensité. Il a été nécessaire de faire un étalonnage au moyen d'un échantillon connu. (Siemens FA 22 mesuré par la méthode conventionnelle.)

Système détecteur : Nos échantillons étant tous de faible résistivité, il était plus indiqué d'utiliser un détecteur de basse impédance pour avoir une bonne adaptation. D'autre part la méthode de mesure par compensation autorise un indicateur de zéro, c'est-à-dire un instrument où l'amplification n'est pas rigoureusement constante. Un galvanomètre avec amplification photoélectrique (BUSCH [52]) est avantageusement utilisable. Nous esquissons dans la figure 4 le schéma modifié de ce préamplificateur. Dans notre montage, nous avons remplacé le photomultiplicateur par des cellules photoélectriques au Si (3) à couche d'arrêt. La sensibilité peut être augmentée si, en place de fente, on utilise un réseau de fentes parallèles (4) et sa copie photographique (5). En l'absence de tout signal, la lumière tombe sur les parties qui font écran, et n'éclaire la cellule que lorsque le galvanomètre est en vibration. Ce préamplificateur qui donne un gain d'environ 140 db à la sortie du transformateur, possède une largeur de bande de l'ordre de grandeur de 0,1 Hz. L'amplification aux fréquences nuisibles de 50 et de 85 Hz est de 70 et 40 db. Employé conjointement avec un amplificateur synchrone (6) cet instrument peut détecter un signal de 10^{-9} volt. Si, à l'époque de l'électronique, un amplificateur à galvanomètre est utilisé, c'est qu'il possède deux avantages appréciables : d'une part le bruit de fond thermique est très petit, de l'ordre de $2 \cdot 10^{-10}$ volt; d'autre part, les galvanomètres à vibration agissent comme filtres électromécaniques, alors qu'un filtre RC est plus difficile à réaliser à ces fréquences relativement basses. Le seul désavantage majeur est la sensibilité excessive aux vibrations du bâtiment, ce qui nécessite un support antivibratoire.

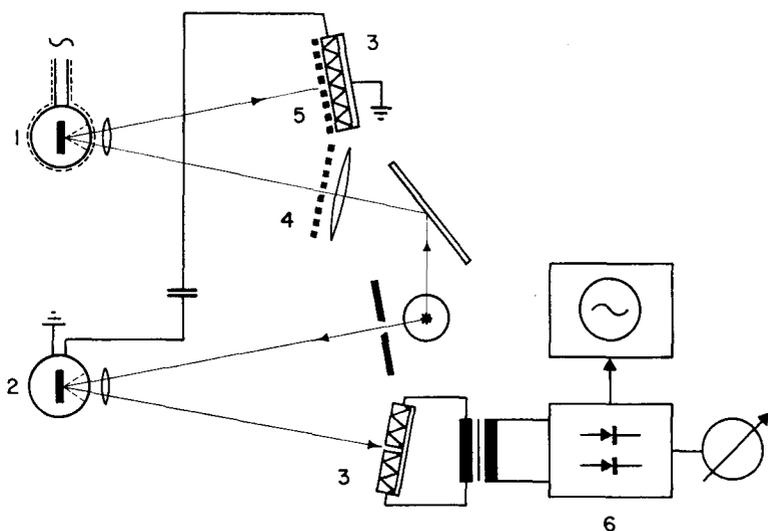


Fig. 4. Preamplificateur à galvanomètres

Compensations : Théoriquement, la présence dans le signal de composantes ayant d'autres fréquences que 35 Hz n'a pas d'influence sur la mesure. Mais pratiquement les tensions induites dans les sondes par le champ magnétique et par le courant ainsi que les déplacements du point isoélectrique doivent être compensés au-dessous d'un certain niveau. Ce niveau se situe vers une dizaine de μV et dans cette limite il n'y a pas d'influence soit directement soit comme intermodulation.

Pour compenser les tensions induites par le champ magnétique, une bobine d'induction placée dans le champ alimente un déphaseur, un atténuateur puis un transformateur. La compensation des tensions de 85 Hz se fait d'une part au moyen du réglage du point isoélectrique et d'autre part par une capacité variable placée entre la terre et une des extrémités du transformateur de sortie de l'amplificateur de puissance. Le contrôle de ces ajustages est possible grâce à un préamplificateur à transistors sélectif pour 85 et 50 Hz, suivi d'un oscillographe cathodique.

Point isoélectrique: Nous avons utilisé la configuration conventionnelle à 5 électrodes. Un potentiomètre permet la mise à zéro, c'est-à-dire de réduire le signal de 85 Hz au-dessous de quelques μV . En général, lorsqu'on mesure des liquides, l'ennui majeur provient du déplacement continu du point isoélectrique qui est dû aux mouvements de convection; le grand avantage de cette méthode de mesure utilisant deux fréquences différentes, est la possibilité de contrôler le réglage du point isoélectrique d'une façon continue, même pendant la compensation du signal de Hall. Pour cela, il suffit d'enclencher simultanément les deux chaînes d'amplification que nous avons décrites plus haut et qui travaillent à 35 et 85 Hz.

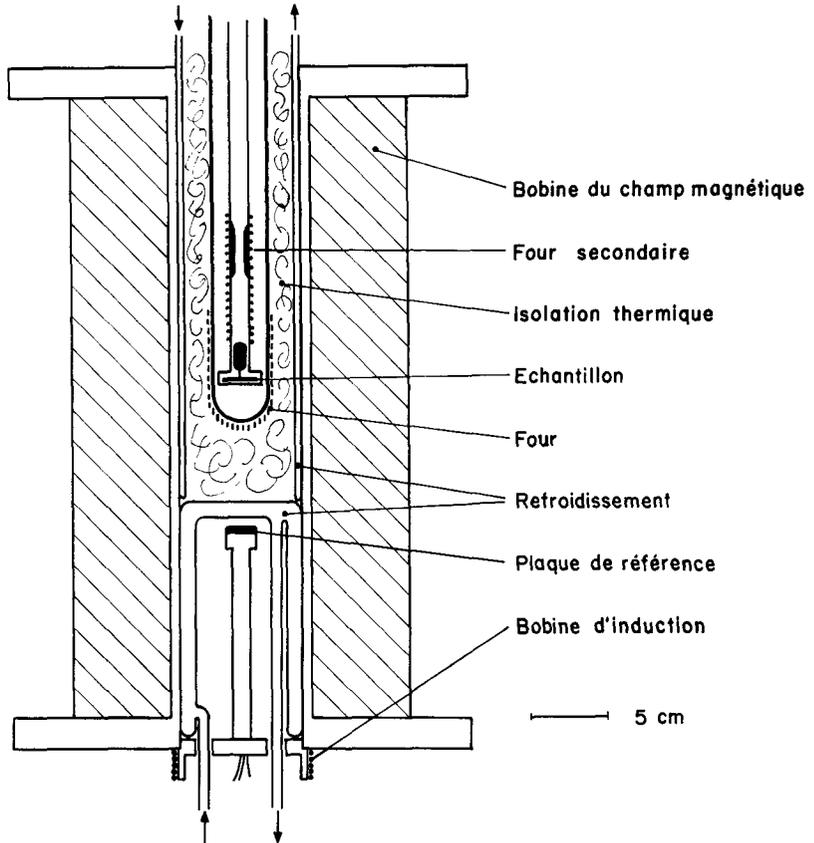


Fig. 5. Système de mesure

Champ magnétique: Une bobine d'induction sans fer est branchée avec une capacité, formant un circuit de résonance série. La composante réactive étant compensée, il suffit d'environ 2 kW sous 220 v pour obtenir un maximum de 2000 Gauss (valeur efficace), ce qui correspond à 4500 V aux extrémités de la bobine. Un refroidissement à l'air n'autorise toutefois qu'une utilisation intermittente. Le champ est suffisamment homogène pour ne pas nécessiter d'enroulement de correction ($2,5\text{‰}$ par mm le long de l'axe, à l'endroit de l'échantillon). La figure 5 donne une idée du montage du système.

Four et cellule de mesure: Le choix des matériaux pour le four et la cellule de mesure est dicté par leur résistance aux métaux fondus. Nous avons employé avec succès du verre de silice et pour les électrodes du tungstène ou du graphite. Le four est chauffé par une résistance bifilaire de Nikrothal (non-magnétique) et peut atteindre une température de 1100°C . La figure 6 illustre le principe du montage de la cellule de mesure. La plaque de silice transparente supérieure est soudée à un tube à l'intérieur duquel est fondue la substance. Dans la plaque

inférieure sont creusés à l'aide d'un outil à ultrasons une excavation de $22 \times 6 \times (0,1 - 1) \text{ mm}^3$ formant la plaque de Hall ainsi que des trous pour permettre le contact avec les électrodes. Les surfaces sont polies optiquement et joignent suffisamment bien pour que la tension superficielle maintienne la substance à l'intérieur du système, le tout étant tenu serré par des ressorts. Le rapport de la longueur à la largeur de l'échantillon est de 3,8, l'erreur due à la répartition du courant étant $< 0,5\%$, (d'après LIPPMANN et KUERT [53]).

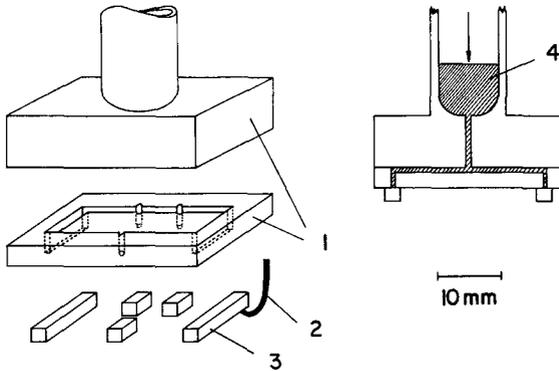


Fig. 6. Assemblage de la cellule de mesure. 1 Plaques de silice fondue, 2 Sondes et amenées de courant, 3 Electrodes de graphite, 4 Echantillon liquide

Pour remplir la cellule, il suffit d'une légère surpression à l'intérieur du creuset, surpression qui est obtenue grâce à un gaz de protection. Dans tous nos essais, de l'hydrogène purifié des restes d'oxygène au moyen d'un catalyseur BTS et séché s'est montré très satisfaisant. La figure 7 montre le système à vide qu'il a fallu établir afin de pouvoir mettre le four et le creuset sous vide ou de remplir le tout avec un gaz de protection. Une surpression de 40 à 50 mm Hg est utilisée couramment pour remplir la cellule de mesure.

Une des plus grandes difficultés que l'on ait rencontrées provient de la présence de gaz dissous dans les matériaux à fondre. Ces gaz dissous peuvent atteindre des quantités impressionnantes de l'ordre de quelques cm^3/g . Ils ont la propriété désagréable de se rassembler

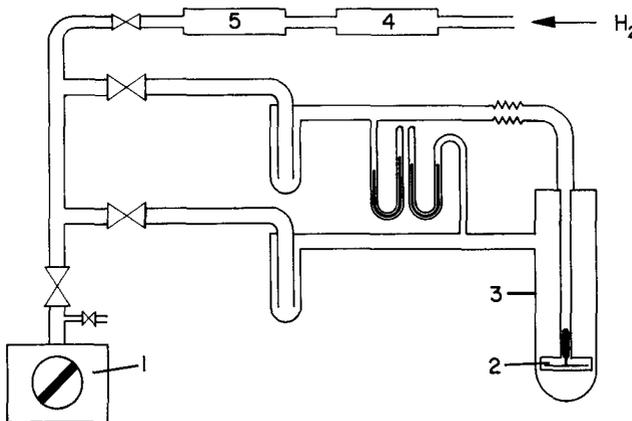


Fig. 7. Système à vide. 1 Pompe à palettes, 2 Creuset, 3 Four à résistance, 4 Catalyseur BTS, 5 Dessiccateur

sous forme de bulles à l'intérieur du liquide, perturbant complètement la géométrie de l'échantillon. Pour cette raison, il n'est pas avantageux en général, d'utiliser une fente plus petite que 0,2 mm d'épaisseur. Nous avons essayé de dégazer les substances fondues avant de remplir la cellule, mais ce dégazage est naturellement limité par leur vitesse d'évaporation. Pour éliminer ces bulles de gaz il s'est montré avantageux de vider puis de remplir à nouveau la

cellule dès que les mesures ne sont plus reproductibles. Pour les substances facilement évaporables comme le Te ou le Bi, nous avons effectué une distillation sous vide dans le creuset. La matière condensée sur les parois du creuset est refondue et coulée au moyen d'un enroulement de chauffage supplémentaire (figure 5). Pour chaque substance, il faut chercher empiriquement le traitement le plus adéquat.

Mesure de la résistivité: Pour déterminer la résistance, il suffit simplement de mesurer la tension entre les deux sondes du point isoélectrique au moyen de la seconde chaîne d'amplification. La résistance est une grandeur très sensible à la présence de gaz dissous dans le liquide.

Etendue et précision des mesures: En faisant varier l'épaisseur de la plaque entre 0,2 et 1 mm les mesures couvrent les domaines suivants:

$$R_H: \text{de } 5 \cdot 10^{-12} \text{ à } 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{A} \cdot \text{s}$$

$$\rho: \text{de } 2 \cdot 10^{-11} \text{ à } 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}.$$

Pour l'effet Hall, la limite inférieure calculée à partir du champ, du courant et de la sensibilité maximum est plus petite. Cependant l'expérience montre que le plus petit coefficient mesurable se situe vers $2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{A} \cdot \text{s}$ avec une erreur d'environ 20%.

La précision de l'étalonnage pour le coefficient de Hall et des potentiomètres se situe vers 4%. Mais toutes nos mesures dans l'état liquide sont accompagnées d'une plus grande dispersion due principalement au manque de stabilité des résistances de contact. En général, la précision de nos mesures ne dépasse pas 10 à 15% selon les cas.

Dans la détermination de la résistivité, l'erreur la plus grande provient de la détermination de la géométrie de l'échantillon (électrodes non ponctuelles, etc.) et peut être estimée à 3-4%. Toutes nos mesures concordent avec les valeurs généralement admises dans la littérature [25] si l'on tient compte de cette imprécision.

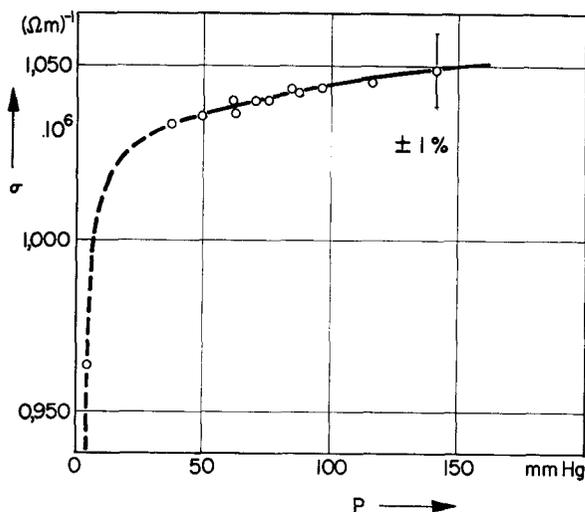


Fig. 8. Conductivité du Hg en fonction de la pression (à 18°C)

Il est à remarquer que la forme de la cellule de mesure n'est pas optimum. A cause de sa viscosité, le liquide ne remplit en effet pas complètement les angles de la fente. C'est pour cette raison que l'expérience montre une relation entre la résistance mesurée et la surpression appliquée. Cependant l'essai fait avec du mercure (figure 8) indique une erreur plus petite que 1% dans le domaine des pressions utilisées. Une correction n'est donc pas indispensable.

D. Résultats des mesures

La résistivité électrique et le coefficient de Hall des substances étudiées dans leur état liquide sont reportés en fonction de la température dans les figures 9 à 20.

Pour une partie des substances, les mesures sont étendues à l'état solide. Dans la mesure du possible nos mesures ont été effectuées avec une température croissante puis décroissante. En général, plusieurs échantillons du même matériel ont été étudiés. Dans chaque cas l'effet Hall est comparé à la valeur théorique calculée pour des électrons libres. La densité du liquide est tirée du "Liquid Metals Handbook" [25]. Ces figures, bien que suffisamment explicites par elles-mêmes, seront accompagnées d'un petit commentaire d'ordre expérimental.

Qualité des substances employées. Bien qu'une très grande pureté des matériaux mesurés ne soit pas indispensable (nous verrons plus loin l'influence négligeable des impuretés sur les propriétés d'un liquide), nous avons cependant utilisé en général des éléments de bonne qualité répondant à l'analyse spectroscopique suivante :

Na	commercial
Hg	nettoyé par distillation
Zn	99,998% (Johnson, Matthey & Co., London)
Cd	99,99 % (Johnson, Matthey & Co., London)
Te	99,999% (Johnson, Matthey & Co., London)
Pb	99,995% (Johnson, Matthey & Co., London)
Sb	99,998% (Bradley)
Bi	99,999% (Asarco)
Ga	qualité spectroscopique (AIAG)
Ge	de type n, purifié par fusion zonale:
	avant les mesures: 47 Ω cm
	après les mesures: 10–20 Ω cm.

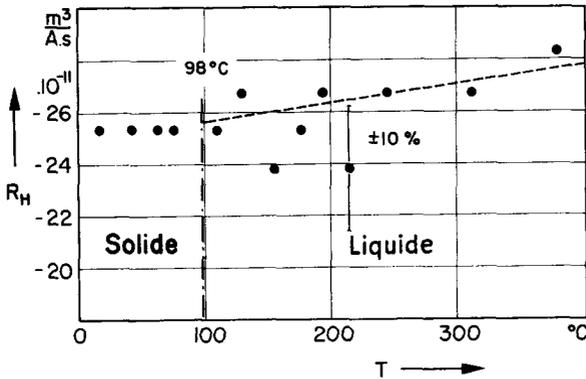


Fig. 9. Coefficient de Hall du Na. --- 1 électron libre/atome

Sodium. Ces résultats sont à considérer avec prudence car il ne s'agit que d'un essai préliminaire. Pour obtenir des valeurs moins sujettes à caution, il serait nécessaire de rester en dessous de 200 $^{\circ}C$ et de travailler sous haut vide pour éviter toute oxydation du sodium. Il se produit en effet vers 300 $^{\circ}C$ une réaction avec la silice du creuset de telle sorte qu'après les mesures, l'échantillon n'a plus présenté l'aspect métallique habituel. D'autre part la résistivité obtenue est environ 10% plus grande que celle des mesures connues. Cette tentative nous a cependant paru intéressante, car dans les limites d'erreur ordinaires le coefficient de Hall correspond effectivement à la valeur calculée pour 1 électron libre par atome et ne paraît pas changer au point de fusion.

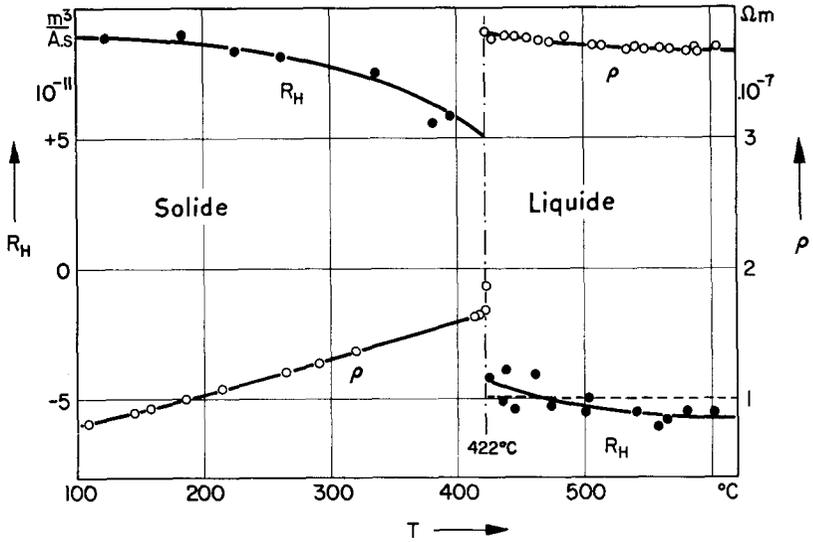


Fig. 10. Coefficient de Hall et résistivité du Zn. --- 2 électrons libres/atome

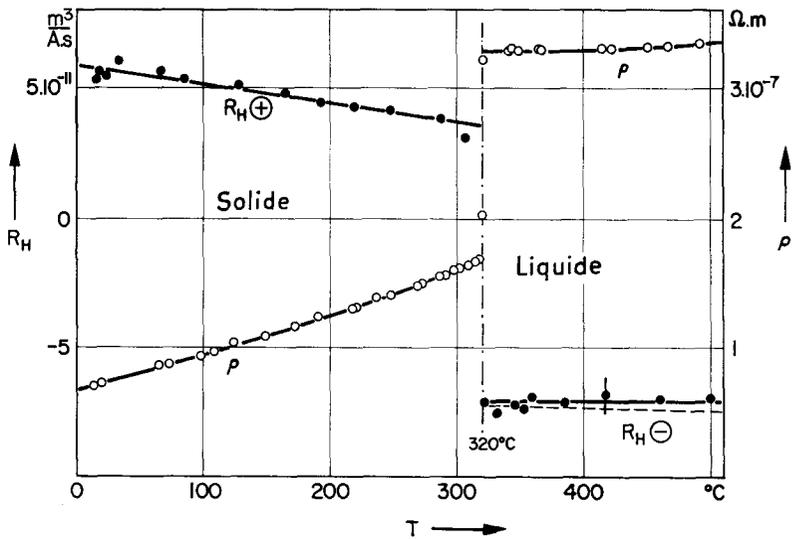


Fig. 11. Coefficient de Hall et résistivité du Cd. --- 2 électrons libres/atome

Zinc. Dans ce cas, le coefficient de Hall n'est pas constant avec la température et passe de $4,3 \cdot 10^{-11}$ $\text{m}^3/\text{A.s}$ au point de fusion à $5,7 \cdot 10^{-11}$ $\text{m}^3/\text{A.s}$ vers 600°C , valeur un peu plus élevée que celle attendue pour 2 électrons par atome. Toutefois la densité déterminée par GAMERTSFELDER [54] conduit à des valeurs 6% plus élevées. Les mesures du zinc à l'état solide ont été effectuées sur un échantillon solidifié dans la cellule de mesure. La solidification dans une fente étroite donne une certaine orientation aux cristaux. C'est pourquoi nous ne retrouvons pas les valeurs connues [55], valables pour un véritable polycristal.

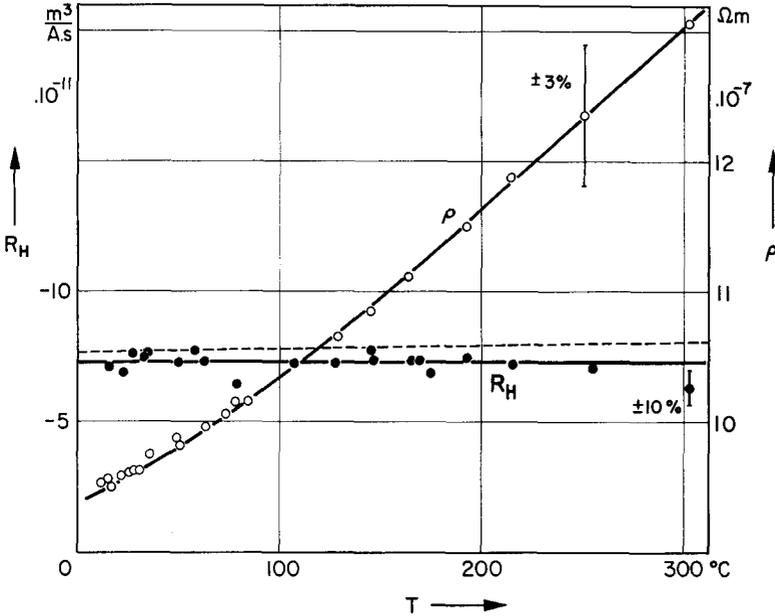


Fig. 12. Coefficient de Hall et résistivité du Hg liquide. --- 2 électrons libres/atome

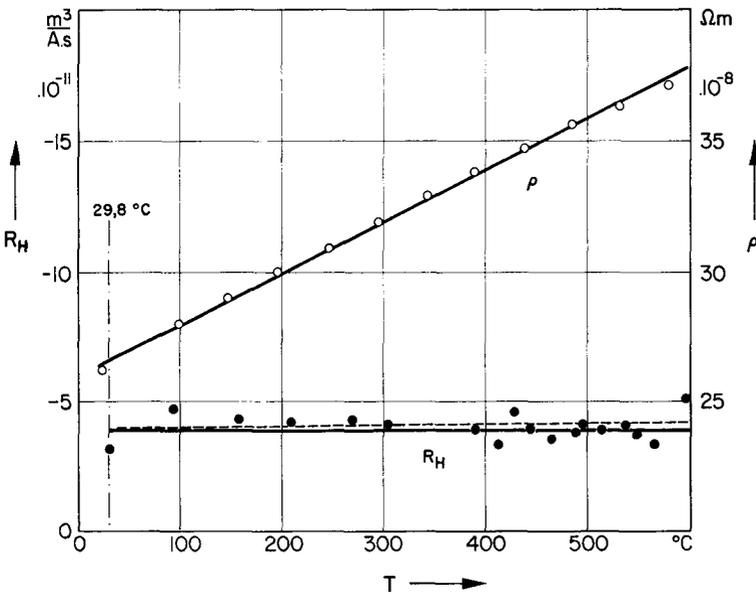


Fig. 13. Coefficient de Hall et résistivité du Ga liquide. --- 3 électrons libres/atome

Cadmium. Les valeurs du Cd à l'état solide proviennent d'une plaque taillée dans du matériel polycristallin. Elles concordent avec celles de LANDOLT-BÖRNSTEIN [55]. A l'état liquide, nous retrouvons 2 électrons libres par atome.

Mercur. Les mesures reproduites ici sont celles publiées antérieurement [43]. Elles correspondent assez bien à celles de CUSACK et KENDALL [44] ($-7,5 \cdot 10^{-11} m^3/A.s$), mais un peu moins bien à celles de WILSON [45] ($-8,8 \cdot 10^{-11} m^3/A.s$).

Gallium. La résistivité du gallium liquide ne peut se mesurer sans quelque difficulté inhérente à la présence dans le métal d'une très grande quantité de gaz occlus. Ce n'est qu'après dégazage sous vide et après plusieurs remplissages successifs de la cellule, que la résistivité a pu être déterminée de façon reproductible. Elle se présente alors comme une fonction linéaire de la température, du moins jusqu'à 600°C. Par contre le coefficient de Hall semble beaucoup moins sensible à une déformation de la géométrie due aux bulles de gaz.

Germanium. Ce semiconducteur bien connu perd ses propriétés à la fusion et devient dans l'état liquide un métal typique avec 4 électrons par atome. Ces mesures de l'effet Hall sont en bon accord avec les mesures optiques de HODGSON [8] qui obtient: $n_a = 4,3$. La "métallisation" du Ge avait déjà été établie par la conductivité électrique et la tension thermoélectrique [19] de même que par l'analyse au moyen des rayons X (HENDUS [56]). Le nombre de coordination passe en effet de 4,0 à 8,0 au point de fusion.

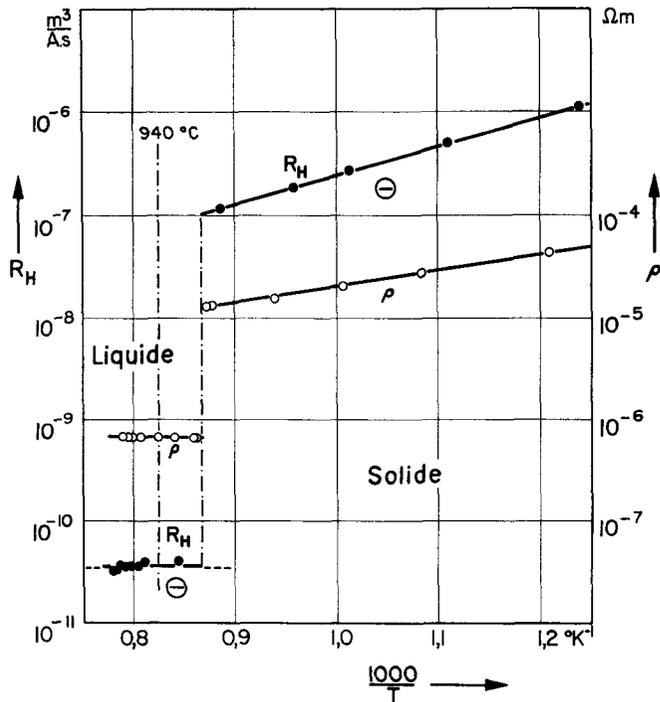


Fig. 14. Coefficient de Hall et résistivité du Ge. --- 4 électrons libres/atome

Plomb. Malgré les mesures faites plusieurs fois sur deux échantillons, la valeur du coefficient de Hall ne correspond dans ce cas pas à la valeur attendue pour 4 électrons par atome, mais plutôt à environ 10, ce qui ne correspond pas à ce que nous avons vu jusqu'à présent. L'interprétation en est très délicate car les mesures optiques [8] indiquent 4,57—4,68 électrons par atome.

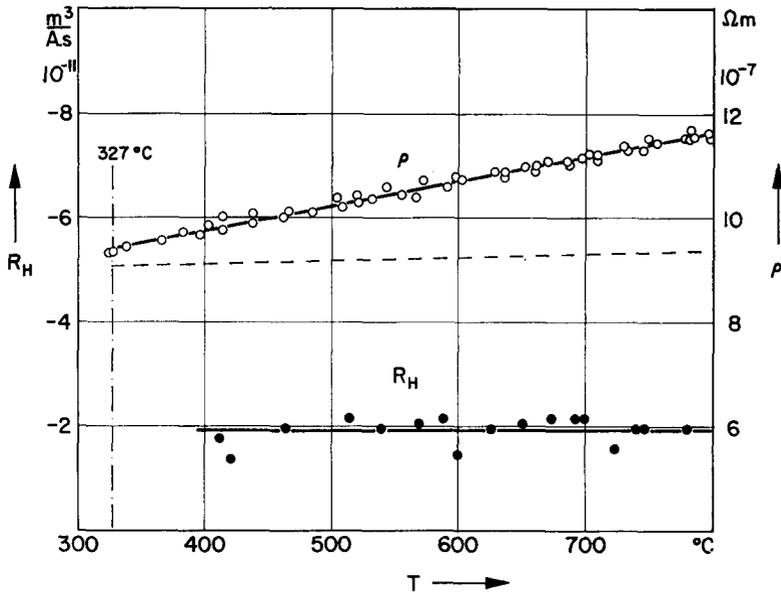


Fig. 15. Coefficient de Hall et résistivité du Pb liquide. --- 4 électrons libres/atome

Antimoine. L'antimoine a pu être relativement facilement dégazé par distillation sous vide dans le creuset. Nos mesures diffèrent quelque peu des valeurs de BUSCH et VOGT [41]. Une plaque d'antimoine rendue polycristalline par solidification brusque a servi à l'étude de l'état solide. La résistivité au point de fusion n'est pas définie avec précision.

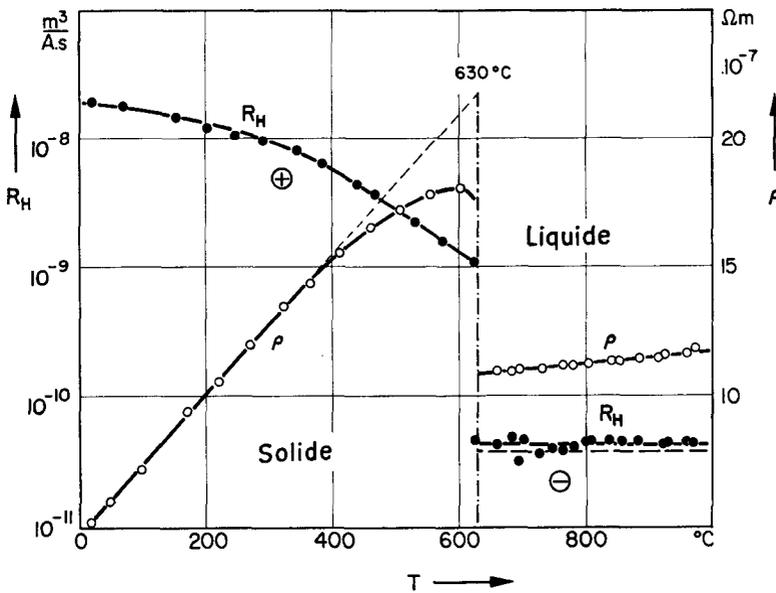


Fig. 16. Coefficient de Hall et résistivité de Sb. --- 5 électrons libres/atome

Bismuth. Le Bi peut se distiller facilement avant les mesures. A l'état liquide, le coefficient de Hall est nettement plus petit que la valeur calculée pour 5 électrons libres par atome. La cristallisation du Bi dans une fente étroite donne une orientation bien définie aux cristaux. Bien que la plaque ne soit pas monocristalline, les cristaux élémentaires ont l'axe trigonal orienté soit parallèlement soit perpendiculairement à l'axe z de la figure 1. Ces deux directions possèdent des coefficients de Hall très différents.

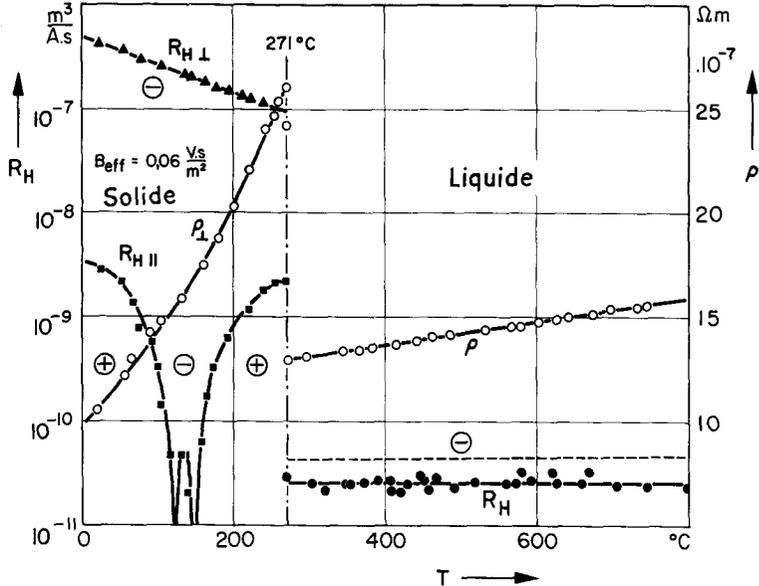


Fig. 17. Coefficient de Hall et résistivité du Bi. --- 5 électrons libres/atome

Tellure. Le Te ainsi que tous les alliages étudiés ont pu être distillés sous vide. Nos mesures concernant le Te liquide ne correspondent pas aux investigations de EPSTEIN, FRITZSCHE et LARK-HOROVITZ [20] qui indiquent un coefficient de Hall de $+2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{A.s}$ au point de fusion, avec un passage à zéro vers 575°C . Le coefficient que nous trouvons vaut $-12,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{A.s}$ et décroît si la température augmente. Il est d'autre part à remarquer que l'apparition d'un domaine où la résistivité électrique se comporte comme celle d'un métal, n'est pas une propriété intrinsèque mais est en corrélation étroite avec la pression hydrostatique dans la cellule. Peut-être se produit-il une évaporation partielle de la substance, conduisant à la formation de bulles de gaz. Sous 780 mm Hg, il n'a jamais été possible de mesurer à une température supérieure à 890°C .

Alliages Te-Sb. Ces alliages ont été étudiés dans le but d'obtenir quelque indication quant à l'influence des impuretés sur les propriétés électriques d'un semi-conducteur. Bien que n'étant pas un semi-conducteur typique, le Te a été choisi parce qu'avec le Se il est le seul élément montrant un tel comportement à l'état liquide. Les concentrations utilisées et les résultats des mesures sont donnés dans le tableau 4. Les concentrations de Sb sont calculées à partir du coefficient de Hall du domaine de conduction par impuretés. Ce coefficient est déjà pratiquement constant à la température ambiante, sauf pour le Te spectroscopique. Dans ce cas, entre la température T_u du premier changement de signe de l'effet Hall et le

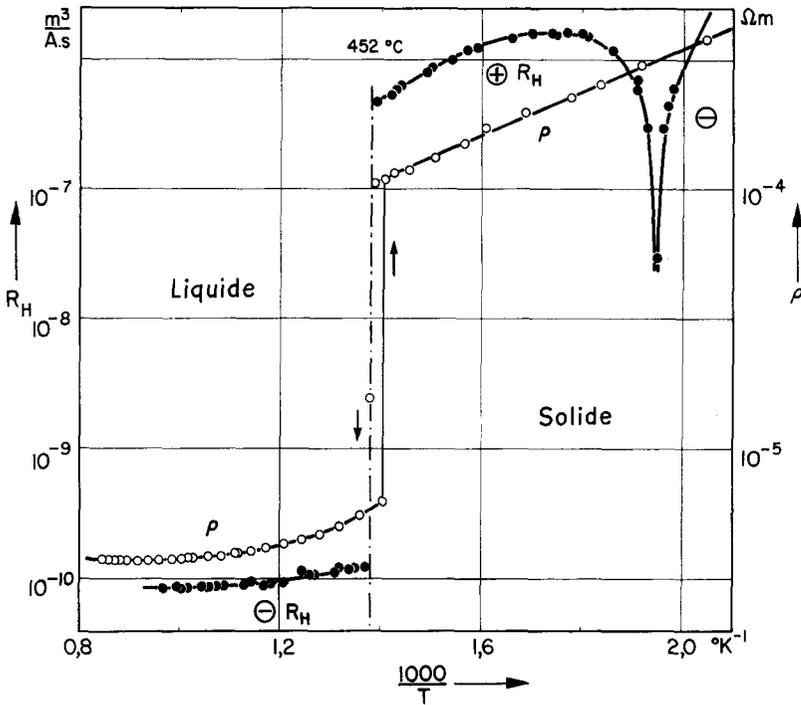


Fig. 18. Coefficient de Hall et résistivité du Te

coefficient de Hall R_v du domaine d'impuretés, existe la relation donnée par KRONMÜLLER, JAUMANN et SEILER [57]:

$$\ln R_v = \frac{\Delta E}{2 \cdot k \cdot T_u} \quad (11)$$

où ΔE est l'énergie d'activation du Te.

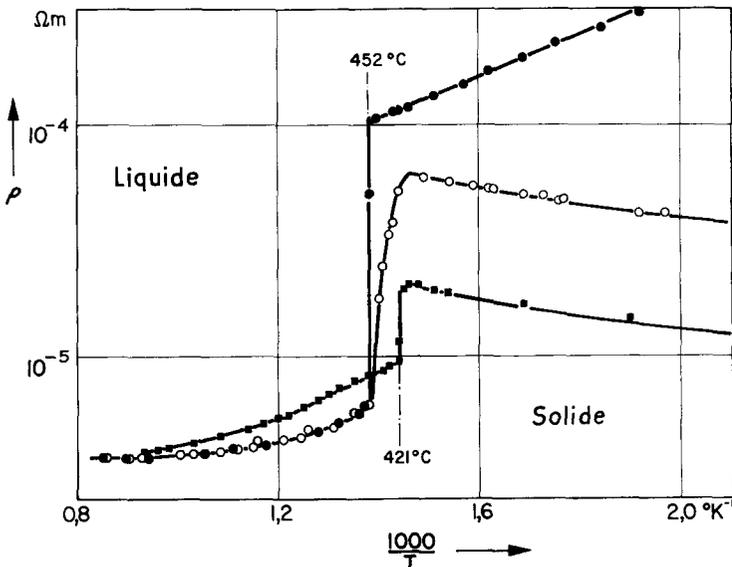


Fig. 19. Résistivité d'alliages Te-Sb. ● Te, ○ 0,9 At% Sb, ■ 8,5 At% Sb

Il est intéressant de constater qu'à l'état liquide, des concentrations inférieures à 1% Sb n'ont pratiquement aucune influence sur la résistivité et sur le coefficient de Hall. Ces résultats sont en accord avec les mesures de tension thermoélectrique de BOLTAKS, TSIAN PI-KHUAN [21]. Ces faits expérimentaux semblent prouver la théorie de FISHER [58] qui exclut toute conduction par impuretés dans les semi-conducteurs liquides. Il n'est donc pas absurde de penser que pour les métaux liquides une très grande pureté ne soit pas une condition nécessaire.

Un autre point intéressant mais non encore explicable est le comportement de l'alliage (Te + 8,5% Sb) qui montre un coefficient relativement grand et positif au point de fusion avec un passage à zéro dans la partie liquide. Ce phénomène est peut-être en relation avec la composition eutectique (environ 10% Sb), visible au microscope.

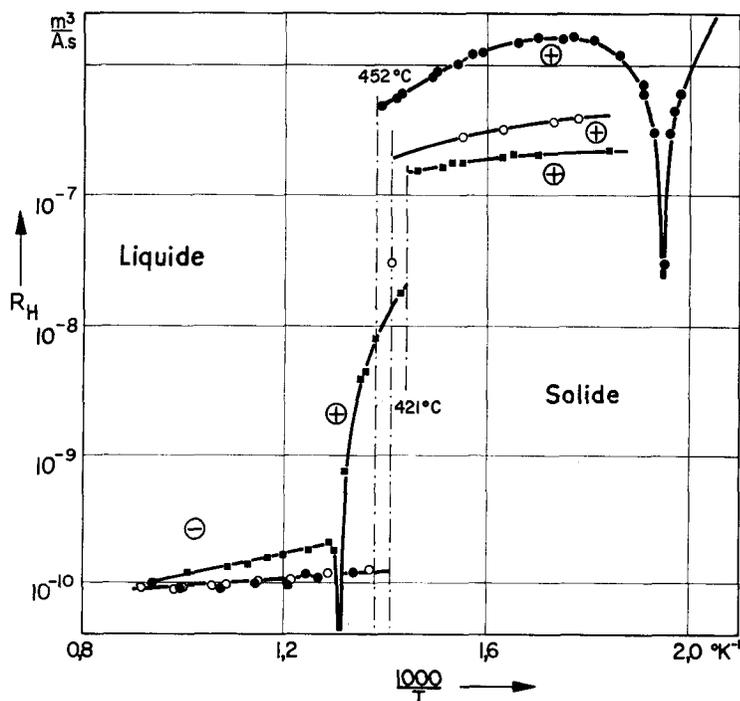


Fig. 20. Coefficient de Hall d'alliages Te-Sb. ● Te, ○ 0,9 At% Sb, ■ 8,5 At% Sb

Tableau 4. Résistivité et coefficient de Hall d'alliages Te-Sb

	Accepteurs cm ⁻³	ρ_s 10 ⁻⁶ Ωm	ρ_L 10 ⁻⁸ Ωm	$R_H(s)$ 10 ⁻⁸ m ³ /A.s	$R_H(L)$ 10 ⁻¹¹ m ³ /A.s	Temp. de fusion °C
Te	1,5 · 10 ¹⁶	105	5,8	+ 460	- 12,6	452
+ 0,11% Sb	5 · 10 ¹⁸	64	5,8	+ 240	- 12,6	450*
+ 0,9% Sb	2 · 10 ¹⁹	65	6,4	+ 200	- 12,6	436
+ 8,5% Sb	5 · 10 ¹⁹	21	9,5	+ 150	+ 2000	421
+ 40 % Sb	6 · 10 ²⁰	7,4	5	+ 2,6	- 17	612*

* Pour éviter une surcharge du dessin, ces mesures ne sont pas portées dans les figures 19 et 20

E. Interprétation

Les mesures de l'effet Hall des métaux liquides autorisent une interprétation quantitative. Nous pouvons les comparer aux valeurs calculées sur la base de la théorie de l'électron libre. Ces grandeurs sont données par la relation suivante :

$$R_{H \text{ calc.}} = \left(\frac{1}{e \cdot L} \right) \cdot \frac{A}{d \cdot n_v} \quad (12)$$

où L est le nombre d'Avagadro, A le poids atomique et n_v le nombre d'électrons de valence par atome. La densité d est tirée du "Liquid Metals Handbook" [25]. Ces valeurs sont calculées pour la température de fusion. Les coefficients mesurés peuvent être considérés comme constants, car la précision des lectures n'est pas assez bonne pour montrer une variation en fonction de la température (sauf peut-être pour Zn). La comparaison des valeurs expérimentales avec les valeurs calculées (tableau 5) donne une bonne correspondance pour :

Na, Zn, Cd, Hg, Ga, Ge, Sn, Sb

si on tient compte d'une erreur d'environ 10%. Cette étude a donc montré que les électrons de valence des métaux liquides se comportent comme des électrons libres.

A titre de comparaison, le même tableau montre d'autres grandeurs caractéristique comme :

1. Le rapport du nombre d'électrons de valence n_v au nombre effectif d'électrons libres n_a déterminé optiquement.

2. Le coefficient ξ de la tension thermoélectrique (formule 4).

3. Le rapport de la contribution de Pauli-Landau χ_{PL} à la susceptibilité magnétique à la valeur de la susceptibilité χ_{ex} déterminée pour les électrons de la couche externe.

4. Le rapport du nombre de Lorenz mesuré L_{mes} au nombre de Lorenz calculé L_{cal} .

Les nombres indiqués sont en général en accord avec le modèle de l'électron libre.

Il est à remarquer que le germanium, semiconducteur à l'état solide, perd sa structure électronique par bandes d'énergie lorsque l'ordre à longue distance disparaît. Par exemple, la mobilité électronique, calculée à partir de la relation (13) donnée par MORIN et MATTA [59]

$$\mu_n = 4,90 \cdot 10^{-7} \cdot T^{-1,66} \quad (13)$$

subit un changement radical en passant de 370 à 0,5 cm²/v.s au point de fusion.

Il existe cependant quelques cas où la correspondance avec le modèle de l'électron libre ne paraît pas satisfaite :

In, Pb, Bi, Te

Il est possible que dans ces cas une certaine corrélation entre les atomes modifie la structure électronique en favorisant la formation de trous. Mais cette hypothèse n'est pas toujours confirmée par les mesures optiques ou de susceptibilité magnétique.

Une erreur de mesure due à une oxydation du métal par réaction avec la silice du creuset ne reste toutefois pas exclue, mais nous avons vu que l'effet Hall est insensible à la présence d'impuretés.

Pour le Bi cependant, notre valeur est à rapprocher de celle mesurée pour une couche amorphe: $R_H = -2,9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{A} \cdot \text{s}$ (BUCKEL [60]).

Tableau 5. *Résumé des mesures concernant l'état liquide des métaux*

	n_v	$R_H \text{ mes}$ $10^{-11} \text{ m}^3/\text{A} \cdot \text{s}$	$R_H \text{ cal}$	$\frac{R_H \text{ mes}}{R_H \text{ cal}}$	Optique n_v/n_a	Tens. thermoel. ξ	Susc. χ_{PL}/χ_{ex}	$\frac{L \text{ mes}}{L \text{ cal}}$
Na	1	-25	-25,6	0,98		+ 3,3	0,51	0,96
Zn	2	- 4,3	- 4,90	0,88	—	+ 8,2	1,7	1,27
Cd	2	- 7,1	- 7,25	0,98	—	+ 6,3	1,37	1,00
Hg	2	- 7,3	- 7,60	0,96	—	- 8,7	3,2	1,07
Ga	3	- 3,9	- 3,95	0,99	0,98	—	0,89	1,05
In*	3	- 4,4	- 5,65	0,78	1,00	—	0,98	0,91
Ge	4	- 3,6	- 3,40	1,06	0,93	- 6,8	0,93	—
Sn*	4	- 4,7	- 4,42	1,06	0,85	—	1,09	—
Pb	4	- 1,9	- 5,05	0,38	0,85	—	1,37	1,00
Sb	5	- 4,4	- 3,87	1,14	—	—	1,15	1,03
Bi	5	- 2,6	- 4,30	0,60	0,98	- 6	1,49	1,04
Te	6	-12,6	- 3,83	3,3	—	-28	-3,3	7,0

* Ces mesures nous ont été aimablement communiquées par E. G. WILSON [45].

Mobilité électronique. Les mesures de l'effet Hall et de la résistivité électrique nous permettent maintenant de déterminer la mobilité de Hall pour les électrons de conduction. Puisque, comme il vient d'être montré, la conduction électrique des métaux fondus est essentiellement due à un phénomène électronique, il est possible d'exprimer la mobilité par la relation bien connue.

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad (14)$$

Le calcul de ces deux grandeurs peut se faire sur la base du modèle de l'électron libre. Dans ce modèle, la valeur du coefficient de Hall est donnée par la concentration des porteurs: $R_H = (e \cdot n)^{-1}$. Une estimation de la résistivité n'est pas immédiate. La diffusion des électrons dans un métal liquide est apparemment due à deux mécanismes différents: la diffusion par les phonons et la diffusion d'ordre structurale. De nombreuses suggestions ont déjà été faites concernant les contributions respectives de ces deux sortes de diffusions (cf CUSACK et ENDERBY [13]). La théorie de MOTT [1] montre que pour les métaux alcalins comme le sodium par exemple, seules les vibrations thermiques sont importantes. BORELIUS [61] donne des arguments selon lesquels l'entropie de fusion des métaux nobles est essentiellement d'ordre structurale. Ces différents mécanismes suggèrent cependant l'application de la loi de Matthiessen également dans le cas des métaux liquides. La résistivité sera donnée par la somme des résistivités partielles:

$$\rho = \rho_T + \rho_R \quad (15)$$

où ρ_T est la composante proportionnelle à la température et provient de la diffusion élastique par les vibrations des atomes. ρ_R provient de la diffusion par une imperfection (lacune).

Mais la loi de Matthiessen n'est valable que si les deux contributions sont indépendantes entre elles. L'évaluation de ces quantités est possible d'une façon relativement simple:

a) Diffusion due aux vibrations thermiques: La résistivité du réseau ϱ_T est donnée par la relation (16) (ZIMAN [27]: 9.7.7)

$$\varrho_T = \frac{\pi^3 \hbar^3 2^{-1/3} D \cdot T}{4 \cdot e^2 \cdot M \cdot k \cdot \Theta^2} n_a^{2/3} \left(\frac{S_F \text{ libre}}{S_F} \right)^2 J \quad (16)$$

où n_a est le nombre d'électrons libres par atome, k la constante de Boltzmann et M la masse d'un ion. Dans le modèle de l'électron libre, le rapport des aires des surfaces de Fermi $\left(\frac{S_F \text{ libre}}{S_F} \right)$ vaut 1. L'intégrale J est égale à l'unité pour un modèle de Bloch. Ce modèle est justifié par l'absence de symétrie de translation dans le réseau réciproque qui exclut tout processus „Umklapp“. Le rayon de Debye D est calculé à partir des distances interatomiques déterminées par les rayons X . La grandeur de la température caractéristique Θ n'est pas connue pour les liquides. En supposant la validité de la théorie de Mott pour les vibrations thermiques, la relation (17) permet de définir une température caractéristique pour les liquides.

$$\frac{\Theta_s^2}{\Theta_L^2} = \frac{\varrho_L}{\varrho_S} \quad (17)$$

Les températures caractéristiques Θ_s déterminées à partir de la résistivité électrique à basse température ont été utilisées pour les métaux alcalins (GERRITSEN [62]). Pour les autres métaux, seules sont connues les températures de Debye [63].

b) Diffusion par les lacunes: Cette contribution est beaucoup plus importante pour les métaux liquides que pour les métaux solides. Un calcul n'étant pas possible, il faut se contenter d'utiliser les valeurs expérimentales de la résistivité résiduelle. Ces valeurs qui sont indépendantes de la température se trouvent par extrapolation pour $T = 0$. Elles sont rassemblées par ENDERBY et CUSACK [13] et correspondent bien à nos propres valeurs pour Ga, Pb, Sb, et Bi. Pour le mercure, nous avons extrapolées les mesures de CLAY [64]. Pour Zn et Cd, où aucune extrapolation ne peut se faire, nous avons pris arbitrairement la moyenne des résistivités résiduelles des métaux adjacents dans le tableau périodique. Il est à remarquer qu'une correction tenant compte de la variation de volume serait nécessaire pour connaître ϱ_R . Les valeurs corrigées ne sont cependant données que pour les métaux alcalins (ZIMAN [14]). Mais pour les autres métaux, l'influence de la pression sur la résistivité n'est pas connue.

Il est maintenant possible de calculer la mobilité électronique des métaux liquides au moyen de

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_T} + \frac{1}{\mu_R} \quad (18)$$

La variation de la mobilité en fonction de la température se calcule aisément et se trouve reportée dans la figure 21. Les valeurs mesurées de la mobilité se déterminent à partir de la résistivité et du coefficient de Hall mesurés. Dans les cas où cette dernière grandeur n'est pas connue, nous avons utilisé la valeur théorique pour le modèle de l'électron libre.

Si l'on tient compte de l'extrême simplicité du modèle employé et de l'imprécision de certaines grandeurs, comme Θ par exemple, on peut s'étonner de la

bonne correspondance entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées. La dispersion ne dépasse en effet pas 50% si l'on excepte Bi et Pb pour lesquels le coefficient de Hall est en désaccord avec le modèle de l'électron libre. D'autre part la dépendance de la mobilité avec la température correspond quantitativement avec les mesures.

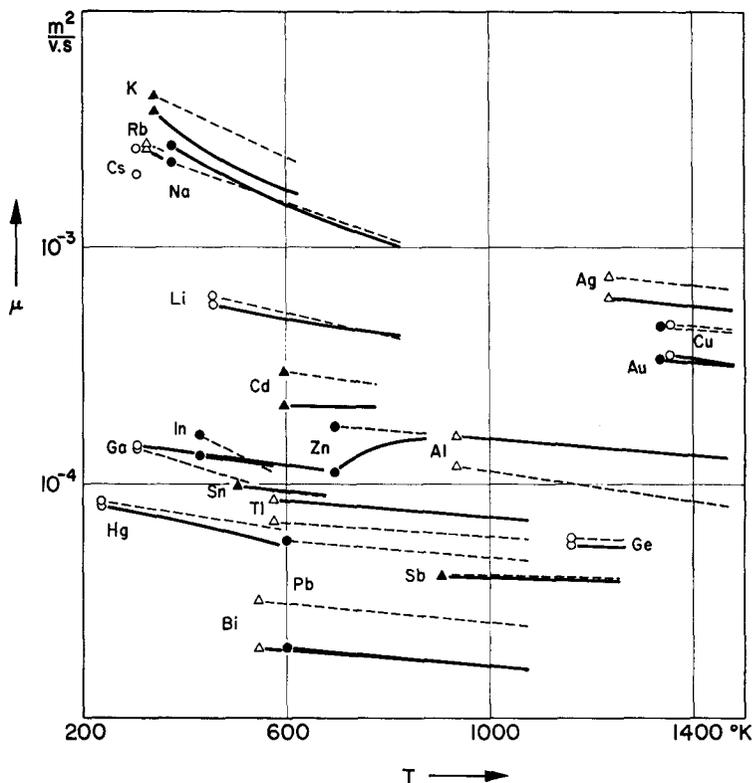


Fig. 21. Mobilité électronique de métaux liquides. - - - calculé, — mesuré.

La résistivité résiduelle n'est pas calculable quantitativement, mais il est possible d'en donner une estimation quelque peu grossière. La résistivité résiduelle est une fonction de la valence, et, sans être proportionnelle à Z^2 , montre une certaine analogie avec la règle de Linde:

$$\Delta\rho = a + b \cdot Z^2 \quad (19)$$

où $\Delta\rho$ est l'augmentation de la résistivité d'un métal lorsqu'une impureté y est dissoute. Ce comportement peut être expliqué d'une façon satisfaisante en traitant les électrons de conduction comme libres et diffusés par des perturbations dues aux lacunes. Une première approximation de la résistivité résiduelle est donnée par la théorie de MOTT ([1]: 86)

$$\rho_R = c \frac{2 \cdot \pi \cdot e^2 \cdot Z^2 \cdot m^2}{\hbar^3 \cdot k_F^3} \left[\ln \left(1 + \frac{1}{y} \right) - \frac{1}{1+y} \right] \quad (20)$$

avec $y = \frac{q^2}{4 \cdot k_F^2}$

c étant la concentration des impuretés et q l'inverse de la longueur de l'écran que MOTT détermine à l'aide d'un potentiel de Thomas-Fermi. Bien que l'approximation de Born ne soit probablement pas très adéquate, le calcul nous donne les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Cu: } & 2,1 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m par } \% \\ \text{Bi: } & 30 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m par } \% \end{aligned}$$

La comparaison avec la résistivité résiduelle indique un taux de lacunes de l'ordre de quelques %, ce qui est bien de l'ordre de grandeur qu'on peut attendre dans un liquide. Une analyse du déphasage de la diffusion (FRIEDEL [65]) conduit cependant à des résultats quelques peu différents. La grandeur de l'estimation de la résistivité semble être toutefois assez près de la réalité.

F. Conclusion

La mesure de l'effet Hall est un outil très efficace pour l'étude de la structure électronique des métaux liquides. Dans la plupart des métaux étudiés, les résultats ont pu être interprétés quantitativement en faveur du modèle de l'électron libre. L'existence d'une structure par bandes d'énergie analogues à celles rencontrées dans les cristaux n'a pas été décelée. La conclusion importante de ce travail est la suivante :

Les électrons de valence de la plupart des métaux liquides se comportent comme des électrons libres et l'énergie est une fonction isotrope de $|k|$ ce qui correspond à une surface de Fermi sphérique. Ces déductions sont compatibles avec les mesures optiques et les mesures de susceptibilité magnétique.

D'autre part l'adjonction de petites quantités d'impuretés dans le Te ($< 1\%$ Sb) n'en modifie pas les propriétés électriques.

Les connaissances encore très fragmentaires de la structure électronique des métaux et des semiconducteurs liquides laissent un champ immense aux futures investigations. Il serait extrêmement utile de procéder à des études systématiques en particulier dans le domaine de l'analyse optique et éventuellement des phénomènes de contact entre phase liquide et solide.

En terminant ce travail, je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur G. BUSCH de l'intérêt constant qu'il a manifesté au cours de ces recherches et de l'aide efficace qu'il a toujours apportée. Ma gratitude va également à Monsieur K. BACHMANN qui a, dans le cadre de son travail de diplôme, effectué une partie des mesures. Qu'il me soit encore permis de remercier le „Verein zur Förderung der Festkörperphysik an der ETH“ de son aide financière qui m'a donné la possibilité d'élaborer ce travail.

Bibliographie

- [1] MOTT, N. F., and E. H. JONES: The theory of the properties of metals and alloys (1936).
- [2] FRÖHLICH, H.: Elektronentheorie der Metalle (1936).
- [3] GUBANOV, A. I.: Sov. Phys.-JETP 1, 364 (1955).
- [4] KNIGHT, W. D., A. G. BERGER and V. HEINE: Ann. Phys. 8, 173 (1959).
- [5] IOFFÉ, A. F., and A. R. REGEL: Progr. in Semicond. 4, 237 (1960).
- [6] HEINE, V.: Communication privée (1961).
- [7] SCHULZ, L. G.: Advances in Physics 6, 102 (1957).
- [8] HODGSON, J. N.: Phil. Mag. 6, 509 (1961).
- [9] — Phil. Mag. 5, 272 (1960).
- [10] HODGSON, J. N.: Phil. Mag. 7, 229 (1962).
- [11] ROLL, A., H. FELGER u. H. MOTZ: Z. Metallkde. 47, 707 (1956).

- [12] ROLL, A., und H. MOTZ: *Z. Metallkde.* **48**, 272 (1957).
- [13] CUSACK, N., and J. E. ENDERBY: *Proc. Phys. Soc. (London)* **75**, 395 (1960).
- [14] ZIMAN, J. M.: *Phil. Mag.* **6**, 1013 (1961).
- [15] NYSTRÖM: *Landolt-Börnstein* **6**, II/6 929 (1959).
- [16] WAGNER, C.: *Communication privée* (1956).
- [17] DOMENICALI, C. A.: *J. Appl. Phys.* **28**, 749 (1957).
- [18] ABLOVA, M. S., u. A. R. REGEL: *Sov. Phys.-Tech. Phys.* **2**, 2012 (1957).
- [19] BLUM, A. I., u. G. P. RYABTSOVA: *Sov. Phys.-Solid. State* **1**, 692 (1960).
- [20] EPSTEIN, A. S., H. FRITZSCHE u. K. LARK-HOROVITZ: *Phys. Rev.* **107**, 412 (1957).
- [21] BOLTAKS, B. I., et TSZIAN PI-KHUAN: *Sov. Phys.-Tech. Phys.* **3**, 197 (1958).
- [22] HENKELS, H. W., and J. MACZUK: *J. Appl. Phys.* **24**, 1056 (1953).
- [23] ZUZE, A. P., and A. R. REGEL: *Proc. Int. Conf. Semiconductor Physics. Prague: (1960)*, 929.
- [24] ZUEV, K. P.: *Sov. Phys.-Solid State* **1**, 1007 (1960).
- [25] LYON, R. N.: *Liquid Metals Handbook* (1952).
- [26] BUSCH, G., und SI YUAN: *Phys. kondens. Materie* **1**, 37 (1963).
- [27] ZIMAN, J. M.: *Electrons and Phonons* (1960).
- [28] POWELL, R. W., and R. P. TYE: *Thermodynamics and transport properties of fluids* (1958).
- [29] PASHAEV, B. P.: *Sov. Phys.-Solid State* **3**, 303 (1961).
- [30] FREEDMAN, J. F., and W. D. ROBERTSON: *J. Chem. Phys.* **34**, 769 (1961).
- [31] AMIRKHAPOV, K. I., G. B. BAGDUEV et M. A. KAZHLAEV: *Sov. Phys.-Doklady* **2**, 556 (1957).
- [32] DES COUDRES, T.: *Physik. Z.* **2**, 586 (1901).
- [33] RAUSCH VON TRAUBENBERG, H. F.: *Ann. Phys.* **17**, 78 (1905).
- [34] FENNINGER, W. N.: *Phil. Mag.* **27**, 109 (1914).
- [35] NIELSON, W. N.: *Phys. Rev.* **23**, 302 (1924).
- [36] ZAHN, H.: *Naturwiss.* **18**, 848 (1930).
- [37] KIKOIN, J., et I. FAKIDOW: *Z. Physik* **71**, 393 (1931).
- [38] JAFFE, H.: *Z. Physik* **93**, 741 (1935).
- [39] STUDER, F. J., et W. D. WILLAMS: *Phys. Rev.* **47**, 291 (1935).
- [40] FAKIDOV, I. G.: *Doklady Akad. Nauk SSSR.* **63**, 123 (1948).
- [41] BUSCH, G., u. O. VOGT: *Helv. Phys. Acta* **27**, 241 (1954).
- [42] KENDALL, P. W., et CUSACK, N. E.: *Phil. Mag.* **5**, 100 (1960).
- [43] TIÈCHE, Y.: *Helv. Phys. Acta* **33**, 963 (1960).
- [44] CUSACK, N., and P. KENDALL: *Phil. Mag.* **6**, 419 (1961).
- [45] WILSON, E. G.: *Communication privée* (1961).
- [46] KENDALL, P. W.: *Communication privée* (1961).
- [47] *The Fermi Surface*, edited by W. A. HARRISON and M. B. WEBB. New-York: John Wiley & Sons 1960.
- [48] JAN, J. P.: *Solid State Physics* **5**, 1 (1957).
- [49] RUSSEL, B. R., and C. WAHLIG: *Rev. Sci. Instr.* **21**, 1028 (1950).
- [50] LÉVY, J. L.: *Phys. Rev.* **92**, 215 (1953).
- [51] READ, P. L., and E. KATZ: *Phys. Rev. Letters* **5**, 466 (1960).
- [52] BUSCH, G.: *Helv. Phys. Acta* **27**, 204 (1954).
- [53] LIPPMAN, H. J., et F. KUERT: *Z. Naturforsch.* **13 a**, 474 (1958).
- [54] GAMERTSFELDER, C.: *J. Chem. Phys.* **9**, 450 (1941).
- [55] JAGGI: *Landolt-Börnstein* **6**, II/6 161 (1959).
- [56] HENDUS, H.: *Z. Naturforschg.* **2 a**, 505 (1947).
- [57] KRONMÜLLER, H., J. JAUMANN u. K. SEILER: *Z. Naturforschg.* **11 a**, 243 (1956).
- [58] FISHER, I. Z.: *Sov. Phys.-Solid State* **1**, 171 (1959).
- [59] MORIN, F. J., et J. P. MAITA: *Phys. Rev.* **94**, 1525 (1954).
- [60] BUCKEL, W.: *Z. Physik* **154**, 474 (1959).
- [61] BORELIUS, G.: *Solid State Phys.* **6**, 65 (1958).
- [62] GUERRITSEN, A. N.: *Handb. d. Phys.* **19**, 137 (1956).
- [63] *American Institute of Physics Handbook* **4**, 48 (1957).
- [64] CLAY, J.: *Physica* **7**, 838 (1940).
- [65] FRIEDEL, J.: *Can. J. Phys.* **34**, 1190 (1956).
- [66] BRADLEY, C. C., T. E. FABER, E. G. WILSON and J. M. ZIMAN: *Phil. Mag.* **7**, 865 (1962).

CURRICULUM VITAE

Né le 6 septembre 1931, bourgeois de Reconvilier, j'ai suivi dans cette localité les écoles primaires et secondaires. Après trois ans passés à l'Ecole Cantonale de Porrentruy, j'obtins en 1950 le diplôme de maturité, type C. Poursuivant mes études à l'Ecole Polytechnique Fédérale (section de mathématiques et physique), je reçus en 1955 le diplôme de physicien. Engagé alors comme collaborateur scientifique, j'ai, à côté de travaux d'assistance dans les laboratoires d'étudiants, effectué ces recherches sous la direction de Monsieur le professeur G. BUSCH.