

## **Transport électronique dans l'alliage liquide binaire Or–Argent**

**S. Saadeddine<sup>1\*</sup>, M. Abdellaoui<sup>2</sup>, A. Sbaibi<sup>1</sup> et J. G. Gasser<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Laboratoire de transfert de chaleur et de masse / Aérodynamique, UFR de Mécanique, Faculté des Sciences et Techniques, BP. 146 Yasmina Mohammedia 20800, Morocco.*

<sup>2</sup>*MEPS- Automatique des Systèmes Distribués, Université de Perpignan, 52 Av Paul Alduy 66100 Perpignan Cedex, France.*

<sup>3</sup>*Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces, Université de Metz, 1Bd Arago, 57070 Metz, France.*

(Reçu le 23 Octobre 2004, accepté le 23 Septembre 2005)

\* Correspondance et tirés à part, e-mail : [saidadedine@yahoo.fr](mailto:saidadedine@yahoo.fr)

### **Résumé**

La résistivité électrique de l'alliage liquide Or-Argent a été mesurée sur la totalité du diagramme de phase depuis le point de fusion jusqu'à 1150°C. Nos mesures, faites dans une cellule en quartz équipée d'électrodes en tungstène, ont été comparées à celles obtenues par Roll et Motz utilisant une technique sans électrodes. La technique que nous avons utilisée ne reproduit pas les anomalies observées par Roll et Motz dans les courbes de résistivité et de son coefficient de température en fonction de la concentration. La confrontation de nos résultats expérimentaux avec la théorie a été faite en utilisant deux types de déphasage ainsi que le pseudopotential proposé par Idress et al. et utilisé par Alam et Tomak.

**Mots-clés :** *Alliage liquide Au-Ag, Pseudopotential, Résistivité électrique. Coefficient de température*

### **Abstract**

#### **Electronic transport in liquid binary alloys Gold-Silver**

The electrical resistivity of the liquid alloy Gold-Silver was measured on the totality of the diagram of phase since the melting point until 1150°C. Our measurements, made in a quartz cell equipped with tungsten electrodes, were compared with those obtained by Roll and Motz using a technique without electrodes. The technique that we used does not

reproduce the anomalies observed by Roll and Motz in the curves of resistivity and its temperature coefficient as function of the concentration. The confrontation of our experimental results with the theory was made by using two types of dephasing as well as the pseudopotential suggested by Idress et al. and used by Alam and Tomak.

**Keywords :** *Au-Ag liquid alloy, Pseudopotential, Electrical resistivity, Temperature coefficient*

## 1. Introduction

La structure électronique des métaux nobles est fortement influencée par la résonance  $d$  située à quelques électrons-volts du niveau de Fermi, la position de cette résonance est très sensible au potentiel et de ce fait la modification de la composition par addition d'atomes devrait perturber sensiblement les propriétés électroniques de ces alliages. Cottancin et al. [1] ont étudié les effets de taille et de concentration des systèmes mixtes Au-Ag et montrent que leurs propriétés s'avèrent intermédiaires entre celles des agrégats d'Or pur et d'Argent pur. Ozolins et al. [2] apportent un autre éclairage à l'étude de ces alliages. Les expériences de Williams et al. [3] et de Norris [4] prouvent que les états  $d$  sont très localisés dans l'espace et ne devraient pas se modifier lors de la fusion.

En effet, les expériences de photo-émission réalisées par Williams et al. [3] sur l'alliage Cuivre-Argent montrent que les spectres énergétiques de photoélectrons émis de ces alliages (à l'exception  $\text{Ag}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$ ) comportent deux pics distincts. Celui se trouvant aux grandes énergies ( $\approx -3$  eV) peut être associé aux électrons  $3d$  du Cuivre et l'autre aux basses énergies est associé aux électrons  $4d$  de l'Argent. L'observation des pics  $3d$  du Cuivre et  $4d$  de l'Argent peut être caractérisée par deux phénomènes : le déplacement et le rétrécissement de la bande. La bande du Cuivre centrée sur  $-3,3$  eV de largeur à mi-hauteur (L-M-H)  $3,0$  eV se déplace vers  $-2,8$  eV avec une (L-M-H) de  $1,3$  eV dans  $\text{Ag}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$ . La bande d'Argent à  $-4,79$  eV avec pour (L-M-H)  $2$  eV se déplace à  $-5,46$  eV dans  $\text{Ag}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}$ . Lors de l'addition d'une impureté, la bande  $d$  de l'Argent se déplace vers des énergies plus basses que celles du métal pur. Williams et al. [3] expliquent ce phénomène par un transfert des électrons  $s$  du Cuivre vers les sites de l'Argent.

Afin d'expliquer les propriétés électroniques et structurales des métaux nobles, les pseudopotentiels utilisés doivent être non locaux et dépendants de l'énergie. Concernant la résistivité électrique, le potentiel local et indépendant de l'énergie proposé par Idress et al. [5] semble donner des résultats satisfaisants. Dans ce qui suit, nous ne représenterons pas les valeurs obtenues avec le potentiel d'Animalu (TMMP) qui

surestime la résistivité de l'Argent de 140 % ni celles obtenues avec le potentiel de Moriarty qui avait surestimé la résistivité de l'alliage  $\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}$  d'environ 300 %. Dans un premier temps, nous présenterons nos mesures de résistivité en fonction de la température. Nous mènerons après une discussion en comparant nos valeurs expérimentales à celles mesurées par Roll et Motz [6] utilisant une méthode sans électrodes et à celles calculées par deux types de déphasage et par le pseudopotentiel proposé par Idress et al. [5] et utilisé ultérieurement par Alam et al. [7]. Ce potentiel a la forme suivante :

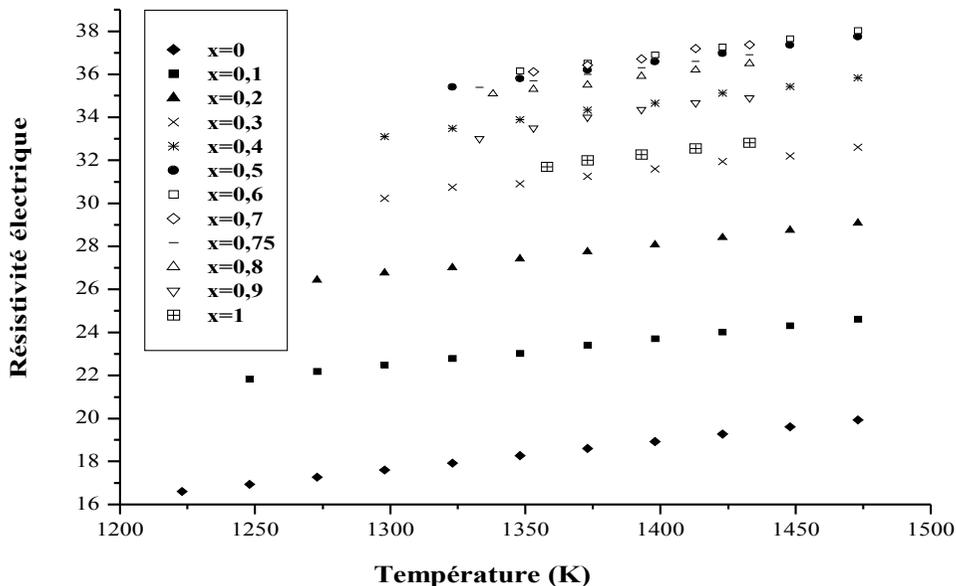
$$w(r) = \begin{cases} \frac{Ze^2(R_m^2 - R_w r)}{R_w^2(R_w - R_m)} & 0 < r < R_m \\ -\frac{2Ze^2}{R_w} & R_m < r < R_w \\ -\frac{Ze^2}{r} & R_w < r \end{cases} \quad (1)$$

Il est répulsif entre 0 et le rayon de cœur  $R_m$ , attractif et constant entre  $R_m$  et  $R_w$  et purement coulombien ailleurs. L'hybridation *s-d* a été phénoménologiquement introduite.  $R_w$  est le rayon de Winger-Seitz :

$$R_w = \left( \frac{3\Omega}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

## 2. Résultats expérimentaux

La résistivité de l'alliage  $\text{Au}_x\text{Ag}_{(1-x)}$  a été mesurée pour  $x$  variant de 0 à 1 entre le liquidus et environ 1423 K. Nos mesures en fonction de la température sont portées sur la **Figure 1**. La variation de la résistivité en fonction de la température est presque linéaire.



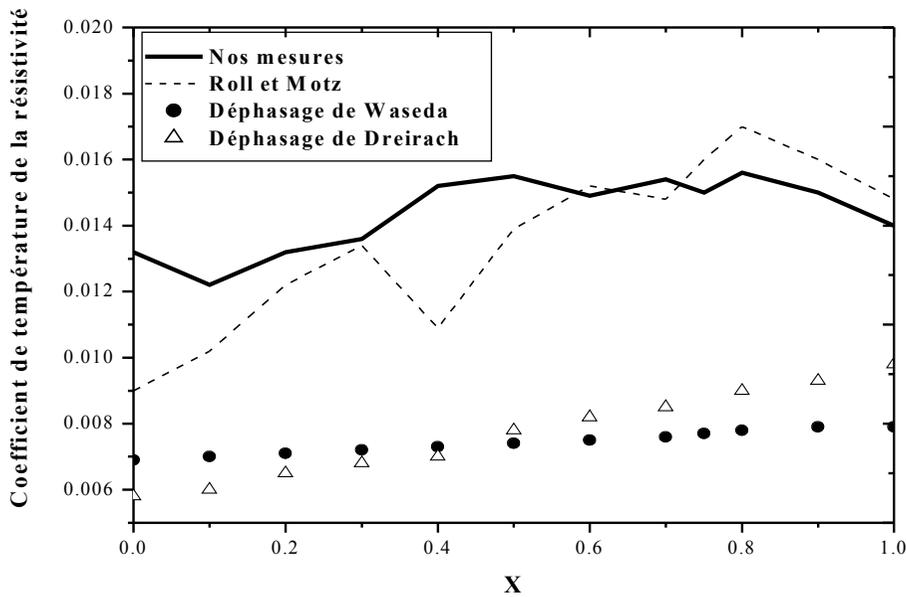
**Figure 1 :** Résistivité électrique ( $\mu\Omega.cm$ ) de l'alliage liquide  $Au_x-Ag_{(1-x)}$  en fonction de la température.

La dépendance en température de la résistivité de l'alliage  $Au_xAg_{(1-x)}$ , représentée sur la **Figure 1** est décrite par des polynômes  $\rho = a_0 + a_1T$ . Les coefficients de ces polynômes sont donnés dans le **Tableau** suivant :

**Tableau 1 :** Coefficients des polynômes décrivant la résistivité électrique des alliages liquides binaires  $Au_x-Ag_{(1-x)}$  en fonction de la température absolue  $T$ .

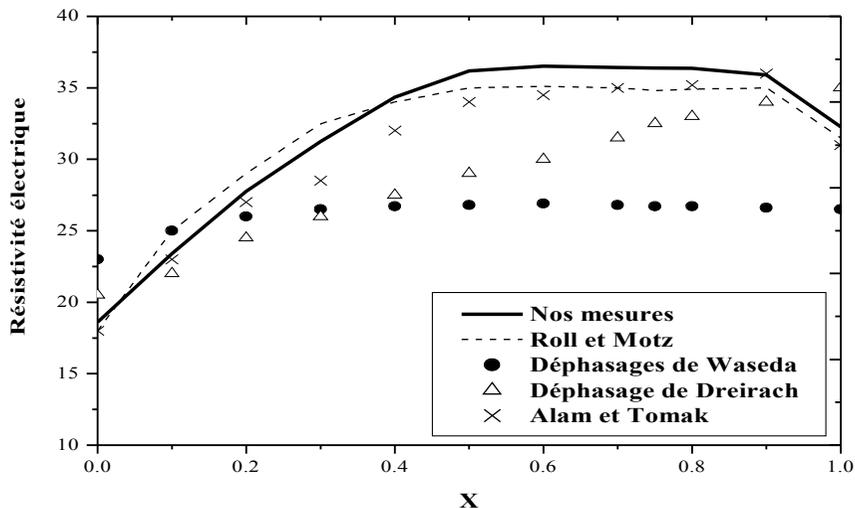
x	$a_0$ ( $\mu\Omega.cm$ )	$a_1 \times 10^3$ ( $\mu\Omega.cm/K$ )
0,00	0,288	13,34
0,10	6,71	12,16
0,20	9,58	13,23
0,30	12,46	13,69
0,40	12,89	15,58
0,50	14,76	15,61
0,60	15,95	14,99
0,70	15,66	15,12
0,75	15,37	15,09
0,80	14,93	15,07
0,90	15,26	15,15
1,00	13,16	13,72

La pente  $\alpha_1$  de la résistivité (TCR) possède un minimum d'environ  $12,16 \cdot 10^{-3} \mu\Omega.cm/K$  à 10 % d'Or puis devient pratiquement constante jusqu'à 100 % d'Or où elle chute brutalement. Nos mesures du coefficient de température de la résistivité (TCR) (**Figure 2**) sont plus continues que celles mesurées par Roll et Motz [6] qui présentent beaucoup de fluctuations. Une différence importante est apparue pour l'Argent pur et pour l'alliage  $Au_{0,4}Ag_{0,6}$ . Concernant l'Or pur, un assez bon accord est obtenu entre les valeurs mesurées par les deux méthodes. Le TCR calculé avec les déphasages de Waseda et ceux de Dreirach est toujours plus faible que celui mesuré. Enfin aucun des modèles utilisés n'explique le minimum du TCR observé à 10% d'Or.



**Figure 2 :** Coefficient de température de la résistivité électrique  $\alpha_1$  ( $\mu\Omega.cm/K$ ) de l'alliage  $Au_x-Ag_{(1-x)}$  en fonction de la concentration en or.

Les isothermes de résistivité électrique et celles de Roll et Motz [6] sont comparées aux valeurs calculées par le potentiel de Alam et Tomak et par les déphasages de Waseda et de Dreirach sur la **Figure 3**.



**Figure 3 :** Isothermes de la résistivité électrique ( $\mu\Omega.cm$ ) de l'alliage  $Au_x-Ag_{(1-x)}$  en fonction de la concentration en or à 1373 K comparée à celle calculée par différents facteurs de forme.

La comparaison à 1373 K nous a conduit à souligner les points suivants :

- Contrairement à l'alliage Cuivre-Argent, les valeurs calculées sous-estiment la résistivité au milieu du diagramme de phase.

- La valeur de la résistivité de l'Argent pur est très comparable à celle mesurée antérieurement par Kefif et. Al. [8].

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

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

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

### 3. Conclusion

Dans ce travail, nous avons pu montrer que les fluctuations du coefficient de température obtenues lorsqu'on utilise la méthode sans électrodes de Roll et Motz n'apparaissent pas avec la méthode utilisant des électrodes. Cette même constatation a été faite pour l'alliage Cuivre-Argent.

De point de vue théorique, aucun pseudopotentiel "first-principle" n'est disponible pour l'alliage et les déphasages (méthode "ab-initio") donnent des résultats partiellement satisfaisants. Des progrès importants doivent encore être faits pour interpréter correctement le coefficient de température de la résistivité.

### Références

- [1] - E. Cottancin, J. Lermé, M. Gaudry, M. Pellarin, J-L. Vialle, M. Broyer, B. Prevel, M. Treilleux et P. Mélinion; *Phy. Rev.* B62 (2000) 5179-5185
- [2] - V. Ozolins, C. Wolverton et A. Zunger; *Phys. Rev.* B57 (1998) 6427-6443
- [3] - G. P. Williams et C. Norris; *Phil. Mag. Sol.* 34 (1976) 851
- [4] - C. Norris; *Inst. Phys. Ser.* 30c (1977) 171
- [5] - M. Idress, F. A. Khwaja et M. S. K. Ramzi; *Sol. Stat. Comm.* 41 (1982) 469
- [6] - A. Roll et H. Motz; *Z. Metallk.* 48 (1957) 272
- [7] - M. A. Alam et M. Tomak; *Phys. Stat. Sol.* 129 (1984) 729
- [8] - B. Kefif et J. Gasser; *Phy Chem. Liq.* 18 (1998) 327