

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Physics and Chemistry of Liquids

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713646857>

### Determination Experimentale Des Proprietes Electroniques Et Magnetiques D'Alliages Liquides Dilues Aluminium-3d

J. Aucht<sup>a</sup>; P. Terzieff<sup>ab</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physique des Liquides et Interfaces, Université de Metz, Metz Cedex, France <sup>b</sup> Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien, Wien, Austria

**To cite this Article** Aucht, J. and Terzieff, P.(1996) 'Determination Experimentale Des Proprietes Electroniques Et Magnetiques D'Alliages Liquides Dilues Aluminium-3d', *Physics and Chemistry of Liquids*, 31: 3, 135 – 149

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00319109608029567

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00319109608029567>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## DETERMINATION EXPERIMENTALE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES D'ALLIAGES LIQUIDES DILUES ALUMINIUM-3d

J. AUCHET and P. TERZIEFF\*

*Laboratoire de Physique des Liquides et Interfaces, Université de Metz,  
IPEM, 1 Bd. Arago, F- 57078 Metz Cedex, France*

*\*Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien, Währingerstrasse 42,  
A-1090 Wien, Austria*

*(Received 15 August 1995)*

Les mesures de la résistivité, du pouvoir thermoélectrique et de la susceptibilité magnétique pour les alliages binaires à base d'aluminium et de métaux de transition 3d (Fe, Co et Ni) ont été effectuées au dessus du point de fusion, pour la concentration de 1 at. % d' impureté. La forte réactivité chimique de l' aluminium, nous a conduit à utiliser une technologie en alumine et à introduire une méthode expérimentale pour la mesure du pouvoir thermoélectrique absolu que nous décrivons en détail.

L' interprétation est effectuée en termes d'états liés virtuels, à partir de la limite non magnétique du modèle de Friedel-Anderson. Les calculs conduisent à attribuer aux alliages d'aluminium avec du fer, du cobalt et du nickel, un caractère non magnétique. Cependant, en comparant avec notre précédente interprétation des mesures du système AlMn, nous pouvons voir que AlMn et AlFe ont expérimentalement le même comportement quasi-magnétique et nous montrons que les propriétés de transport électronique de l'alliage AlFe peuvent être interprétées, comme pour AlMn, en termes de "fluctuations localisées de spin".

**MOTS CLÉS:** Alliages liquides, résistivité, pouvoir thermoelectrique, susceptibilité magnétique.

Measurements of the resistivity, the thermopower and the magnetic susceptibility of aluminium based 3d transition metal alloys with impurity concentrations of 1 at% Fe, Co and Ni have been carried out above the melting point. Because of the high chemical reactivity of the liquid aluminium an alumina technology had to be used for the measurements; the experimental procedure applied for the determination of the thermopower is described in many details.

The interpretation is based of the Friedel-Anderson model in terms of virtual bound states in the nonmagnetic regime. The calculations indicate a nonmagnetic character for the alloys of iron, cobalt and nickel with aluminium. However, taking our precedent interpretation of the measurements in the AlMn system into consideration, AlMn and AlFe alloys have the same experimental quasi-magnetic behaviour; there is evidence that the electronic transport properties of the AlFe, as that of AlMn, may be interpreted in terms of the "localized spin fluctuation" model.

**KEY WORDS:** Liquid alloys, resistivity, thermoelectric power, magnetic susceptibility.

### INTRODUCTION

Dans un métal simple, les électrons peuvent être classés sans ambiguïté en électrons de coeur, fortement liés au noyau, et en électrons de conduction qui participent aux

propriétés de transport électronique. Lorsqu'on effectue des alliages avec des métaux de transition, cette classification n'est plus aussi précise du fait de la proximité des états  $s$  et  $d$ , ce qui confère à ces systèmes des propriétés particulières, comme une forte résistivité par exemple. De nombreux travaux, tant expérimentaux que théoriques, ont été effectués ces dernières années pour mieux comprendre l'action des impuretés de transition sur des matrices de métaux nobles ou sur des polyvalents. En introduisant le concept des états liés virtuels, Friedel<sup>1</sup> a interprété la large résistivité résiduelle comme résultant de la diffusion résonante des électrons de conduction avec les impuretés de transition. Dans l'approximation de Hartree-Fock du modèle non magnétique d'Anderson<sup>2</sup>, la large résonance due à l'interaction des niveaux  $d$  avec les électrons de conduction, a la forme d'une simple Lorentzienne. En application du principe de Pauli, deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper l'état lié, alors que deux électrons de spin antiparallèles peuvent l'occuper et interagir entre eux. Il est bien connu qu'un état magnétique apparaît d'autant plus facilement que l'énergie d'interaction et la densité d'états au niveau de Fermi sont plus grandes, la condition d'instabilité de l'état paramagnétique étant fournie par la position par rapport à l'unité du produit de ces deux grandeurs. Cependant, le passage entre l'état magnétique et l'état nonmagnétique ne s'effectue pas brusquement, mais de nombreux états intermédiaires existent, bien décrits en termes d'effets Kondo ou de fluctuations localisées de spin.

Le but de ce travail est d'étudier l'effet d'impuretés  $3d$  sur les propriétés de transport électronique de l'aluminium. Dans le premier paragraphe, nous rappelons brièvement les dispositifs expérimentaux utilisés pour mesurer la résistivité et la susceptibilité magnétique, puis nous exposons en détail la méthode de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu. Les résultats des mesures effectuées, à partir de la température de fusion, sur l'aluminium et ses alliages dilués à un pourcent atomique de fer, de cobalt et de nickel sont reportés dans le paragraphe 2 et l'interprétation, dans la dernière section, est effectuée dans la limite non magnétique du modèle de Friedel-Anderson. Il n'est pas possible de reproduire à la fois la résistivité, le pouvoir thermoélectrique et la susceptibilité magnétique du système  $AlFe$  avec ce modèle. Cependant, en effectuant une comparaison avec nos précédentes mesures sur  $AlMn$ <sup>3</sup>, nous vérifions que  $AlFe$  et  $AlMn$  ont le même comportement expérimental. Par conséquent, nous pouvons supposer que le fer, comme le manganèse, a un caractère quasi-magnétique dans l'aluminium liquide, et que le concept de fluctuations localisées de spin pourrait être appliqué pour décrire les propriétés de transport électronique de l'alliage  $Al(1 \text{ at.} \% \text{ Fe})$ .

## DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

Il est bien connu que l'aluminium liquide présente une forte réactivité chimique vis à vis de nombreux corps, c'est pourquoi, il est indispensable d'effectuer une étude critique sur la compatibilité des différents éléments constitutifs du dispositif de mesure. Le matériau qui nous a semblé le mieux adapté pour constituer les cellules est l'alumine car le couple formé par un métal et son oxyde stable est chimiquement

inerte. Cependant, du fait que l'alumine ne se soude pas et que tous les ciments sont à base de silico-aluminates, nous avons développé pour la mesure de la résistivité, une technologie de cellule qualifiée "d'ouverte et de non étanche", décrite dans un précédent papier<sup>4</sup>. La cellule, réalisée par simple assemblage mécanique, est étalonnée avec de l'aluminium pur par la méthode à quatre fils. Par contre la cellule de mesure de la susceptibilité magnétique est constituée d'un creuset en alumine contenu dans une ampoule en quartz scellée sous vide et la mesure est effectuée suivant la méthode classique de la balance de Faraday, calibrée avec des sels de Mohr. Compte tenu de la pureté des matériaux utilisés, du soin apporté au montage et de l'excellente qualité des instruments de mesure, l'incertitude totale sur la résistivité est estimée à 0.5% alors que l'incertitude absolue sur la susceptibilité magnétique est de l'ordre de quelques pourcents du fait des différents calibrages.

La mesure du pouvoir thermoélectrique  $S_{MA}$  d'un couple AM nécessite la détermination de la dérivée par rapport à la température de la force électromotrice  $E_{AM}$  fournie par ce couple. Mais le pouvoir thermoélectrique s'exprime aussi en fonction du pouvoir thermoélectrique absolu (PTA)  $S_A$  et  $S_M$  de chaque corps pur  $A$  et  $M$  par la relation

$$S_{MA}(T) = dE_{AM}(T)/dT = S_A(T) - S_M(T) \quad (1)$$

La mesure du pouvoir thermoélectrique d'un couple permet de calculer le PTA d'un des conducteurs si le PTA de l'autre est connu. Le platine ou le tungstène sont généralement employés comme corps de référence, mais pour des raisons pratiques telles que la stabilité structurale et en raison de l'atmosphère réductrice (Ar - 5% H<sub>2</sub>) régnant dans le tube laboratoire, nous avons choisi le cuivre comme élément de référence. L'expression de son PTA entre l'ambiante et 1200 K, fournie par Cusack<sup>5</sup>, résulte d'une compilation de mesures du coefficient de Thomson.

La mesure du pouvoir thermoélectrique absolu est donc effectuée à partir du montage classique du thermocouple, l'une des branches est constituée par le métal liquide dont on veut déterminer le PTA, et l'autre par le fil de référence. Le gradient thermique  $\Delta T$  peut être obtenu par la méthode dite "des grandes différences de température", couramment employée pour étalonner les couples thermoélectriques. Cependant, pour mesurer le PTA des alliages métalliques liquides, il est préférable d'utiliser la méthode "des petites différences de température" décrite par Bath et Kleim<sup>6</sup>, car un gradient thermique trop important risque de provoquer une diffusion sélective des atomes de nature différente et de modifier localement la composition de l'alliage.

Notre montage expérimental utilise la même cellule que pour la mesure de la résistivité<sup>4</sup> et le faible gradient thermique (< 5K) est fixé par le positionnement des soudures des thermocouples par rapport au profil thermique du four. Chaque extrémité du métal liquide est en contact électrique avec un thermocouple cuivre-alumel par l'intermédiaire d'une coupelle de protection en graphite. Pour une position donnée de la nacelle, nous mesurons, lorsque la température est stabilisée, les tensions  $V_{13}$  et  $V_{24}$ , (fig. 1) délivrées respectivement par les couples cuivre/métal/cuivre et alumel/métal/alumel, puis nous effectuons les mêmes mesures après avoir inversé le gradient thermique autour du maximum du profil thermique du four par déplacement de la nacelle. Si l'on admet que, dans ce faible intervalle de

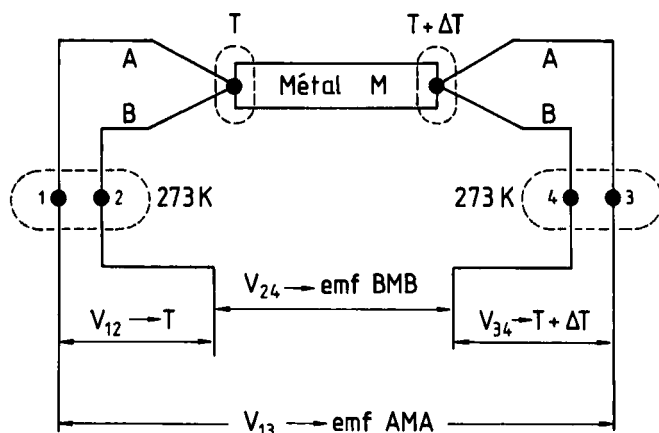


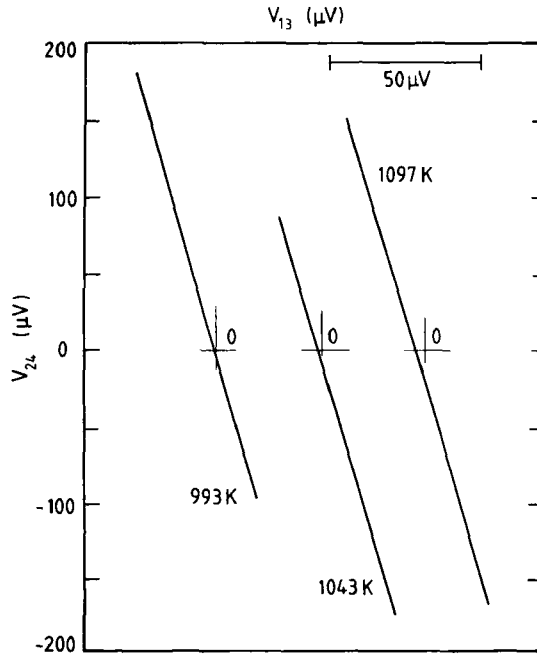
Figure 1 Schéma de la "méthode des petits  $\Delta T$ " pour la mesure du pouvoir thermoélectrique absolu.

température, les PTA des matériaux en présence sont des fonctions linéaires de la température, le tracé de  $V_{24}$  en fonction de  $V_{13}$  est une droite de pente  $p$ . La mesure de  $p = \Delta V_{24} / \Delta V_{13}$  permet de calculer le PTA du métal liquide par la relation

$$S_M(T) = [1/(p-1)] S_{MA}(T) + S_A(T) \quad (2)$$

Cependant, bien que relativement simples, les techniques de mesure par thermocouple nécessitent une étude systématique des facteurs qui risquent de perturber la chaîne de mesure. Les difficultés proviennent du fait que le signal est extrêmement faible ( $< 200 \mu\text{V}$ ) et que les mesures sont effectuées à haute température. Au montage, il faut veiller à ce que les coupelles soient symétriques et correctement positionnées dans une hauteur suffisante de métal. Les fils de thermocouple recourbés à leur extrémité en forme de crochet, sont introduits en force dans les coupelles pour assurer un bon contact électrique. La qualité du signal est préservée en effectuant une isolation électrique soignée. Elle permet de minimiser les effets dus aux couplages inductifs et capacitifs avec les lignes de transport électrique ainsi que la tension de mode commun qui peut atteindre une centaine de volts à  $1000^\circ\text{C}$ . Cette dernière chute considérablement en plaçant un écran de Kanthal relié à la terre entre le tube chauffant et le tube laboratoire et devient négligeable en utilisant des voltmètres à fort taux de réjection ( $> 180 \text{ dB}$ ).

Un autre facteur pouvant modifier la qualité de la mesure est le diamètre des fils de thermocouple. Les fils doivent avoir un diamètre suffisant pour que leur résistance soit négligeable devant celle des appareils de mesure mais un compromis doit être trouvé car le diamètre des fils conditionne aussi la vitesse de réponse de la chaîne de mesure. Selon Dordor<sup>7</sup>, un défaut d'appariement des voies de mesure se traduit par une relation non linéaire entre  $V_{24}$  et  $V_{13}$ . C'est pourquoi, les sorties analogiques des voltmètres sont envoyées sur les entrées Y et X d'une table traçante. La courbe représentant une bonne mesure doit être une droite qui passe par



**Figure 2** Diagrammes des courbes de  $V_{24}$  en fonction de  $V_{13}$  pour déterminer le pouvoir thermoélectrique absolu de AlFe à différentes températures.

l'origine. Mais, comme le montre la figure 2, cette dernière condition n'est jamais tout à fait réalisée et de plus, ce décalage varie en fonction de la température. Nous avons établi de manière empirique que toute mesure représentée par une droite dont le décalage par rapport à l'origine est supérieur à 20  $\mu\text{V}$  devait être rejetée. En effet, on constate souvent au démontage que, dans ces conditions, les coupelles sont mal positionnées dans le métal ou que les contacts électriques sont mauvais. Compte tenu des critères de qualité que nous venons d'énoncer et du soin apporté à la mesure des faibles tensions thermoélectriques délivrées par les couples, l'incertitude absolue sur chaque point de mesure du PTA est inférieure à 0.5  $\mu\text{V/K}$ .

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

La résistivité et le pouvoir thermoélectrique de l'aluminium pur et de ses alliages binaires dilués à un pourcent atomique en impuretés de fer, de cobalt et de nickel ont été mesurés du liquidus jusqu'à 1273 K, ainsi que la susceptibilité magnétique de l'ambiante jusqu'à 1020 K. Tous les résultats présentés dans ce papier sont exprimés sous forme de régressions linéaires en fonction de la température dans l'intervalle 920–1020 K. Pour comparaison, nous rappelons aussi nos résultats<sup>3</sup>

obtenus précédemment pour le système AlMn. La variation de résistivité avec la température est donnée par les régressions

$$\rho_{\text{Al}}(\mu\Omega \cdot \text{cm}) = 12.05 + 12.50 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$\rho_{\text{AlFe}}(\mu\Omega \cdot \text{cm}) = 18.32 + 10.88 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$\rho_{\text{AlCo}}(\mu\Omega \cdot \text{cm}) = 14.83 + 12.29 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$\rho_{\text{AlNi}}(\mu\Omega \cdot \text{cm}) = 12.86 + 12.83 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$\rho_{\text{AlMn}}(\mu\Omega \cdot \text{cm}) = 16.99 + 10.78 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

On peut constater que le coefficient constant de la résistivité de AlNi est très proche de celui de l'aluminium pur et que ce coefficient augmente fortement lorsqu'on passe du nickel au fer. La dépendance en température des alliages AlNi et AlCo est comparable à celle de l'aluminium pur, mais elle est plus faible pour AlFe, alors que pour ce système, Kedves<sup>8</sup> a trouvé une résistivité pratiquement indépendante de la température dans l'intervalle 78–930 K. Nos mesures conduisent à un coefficient de dépendance en température de la résistivité résiduelle, négatif pour AlFe ( $-1.63 \text{ n}\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}$ ), comme pour AlMn ( $-1.72 \text{ n}\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}$ ) alors qu'il est pratiquement nul pour AlCo et AlNi. Sur la Figure 3a, nous avons représenté la résistivité résiduelle à 1000 K en fonction de la place de l'impureté 3d dans la classification périodique. La comparaison avec d'autres travaux (Babic<sup>9</sup>, Liebertz<sup>10</sup>) montre que, comme dans l'état solide, la résistivité résiduelle décroît fortement lorsqu'on passe du fer au nickel, avec cependant une amplitude toujours plus faible dans l'état liquide. On peut constater que pour des températures supérieures à 500 K, la résistivité résiduelle de AlMn liquide est plus petite que celle de AlFe, alors qu'elle est plus grande pour les basses températures. En général, la résistivité résiduelle dans l'état solide diminue lorsque la température augmente, à l'exception de AlFe où elle augmente à partir de 4.2 K pour passer par un maximum entre 300 et 500 K (selon Babic<sup>9</sup>), puis elle diminue lorsque la température augmente, ce qui conduit dans la série à un pic de résistivité résiduelle centré sur le fer, d'autant plus marqué que la température augmente.

Le pouvoir thermoélectrique absolu résiduel est négatif et l'isotherme à 1000 K (fig. 3b) a la même forme que celle de la résistivité résiduelle. La dépendance en température du pouvoir thermoélectrique absolu est donnée par les régressions:

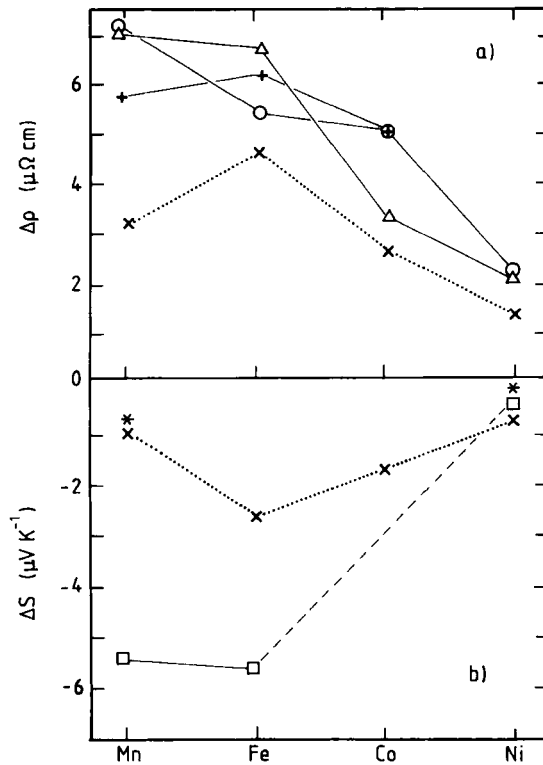
$$S_{\text{Al}}(\mu\text{V/K}) = 1.61 - 3.40 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$S_{\text{AlFe}}(\mu\text{V/K}) = -0.51 - 3.91 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$S_{\text{AlCo}}(\mu\text{V/K}) = 1.24 - 4.78 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$S_{\text{AlNi}}(\mu\text{V/K}) = 1.54 - 4.12 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$S_{\text{AlMn}}(\mu\text{V/K}) = -1.53 - 1.19 \cdot 10^{-3} \cdot T$$



**Figure 3** Résistivité résiduelle (a) et pouvoir thermoélectrique absolu résiduel (b) par pourcentage atomique d'impuretés de Mn, Fe, Co, Ni dans Al: X...ce travail à 1000 K,  $\circ$ ...Babic *et al.*,<sup>9</sup> à 500 K, +... Babic *et al.*,<sup>9</sup> à 4.2 K,  $\Delta$ ...Liebertz<sup>10</sup> à 300 K, ...Crussard and Aubertin<sup>11</sup> à 300 K, \*...Enderby and Howe<sup>12</sup> à 1120 K.

Les quelques valeurs expérimentales dont nous disposons dans la littérature, confirment à la fois le signe négatif du pouvoir thermoélectrique absolu que nous trouvons et la forte diminution de son amplitude quand on passe du fer au nickel. Crussard et Aubertin<sup>11</sup> ont trouvé une valeur du pouvoir thermoélectrique absolu résiduel du système AlFe à température ambiante de  $-5.6\ \mu\text{V/K}$  qui est plus du double de la nôtre ( $-2.63\ \mu\text{V/K}$  à 1000 K). Enderby et Howe<sup>12</sup> mentionnent que le PTA de l'aluminium à 1120 K n'est pas modifié par l'introduction d'impuretés de nickel. En fait, leur table indique  $-0.06\ \mu\text{V/K}$  pour une addition de 2 at.% de nickel, en accord avec Crussard et Aubertin ( $-0.042\ \mu\text{V/K}$ ) et comparable, compte tenu des erreurs expérimentales et de la différence de température, avec nos résultats ( $-0.079\ \mu\text{V/K}$ ). Néanmoins, ces auteurs ont montré que les impuretés, même à l'état de traces, ont une influence considérable sur le pouvoir thermoélectrique absolu, ce qui pourrait expliquer l'écart entre les valeurs. De plus, il est bien connu (Boato *et al.*,<sup>13</sup>) que les métaux 3d ont une très faible dissolution dans l'aluminium et que le pouvoir thermoélectrique absolu de ces alliages à l'état liquide dépend des traitements antérieurs qu'ils ont subi, comme une trempe par exemple ou du temps de recuit.



Pour AlMn, nos résultats sont en bon accord avec ceux de Enderby et Howe<sup>12</sup>, mais le plus surprenant est de constater le grand écart qu'il y a entre la valeur du PTA résiduel, faible dans le liquide et grande dans le solide, qui est comparable à celle de AlFe selon Crussard et Aubertin<sup>11</sup>. Dans la série, cela se traduit par un pic de PTA résiduel centré sur le fer, bien marqué dans le liquide. La susceptibilité magnétique dans l'intervalle 920–1020 K est exprimée par

$$\chi_{\text{Al}}(10^{-6}\text{cm}^3\text{g}^{-1}) = 0.617 - 3.63 \cdot 10^{-5} \cdot T$$

$$\chi_{\text{AlFe}}(10^{-6}\text{cm}^3\text{g}^{-1}) = 0.513 + 9.07 \cdot 10^{-5} \cdot T$$

$$\chi_{\text{AlCo}}(10^{-6}\text{cm}^3\text{g}^{-1}) = 0.567 - 1.67 \cdot 10^{-5} \cdot T$$

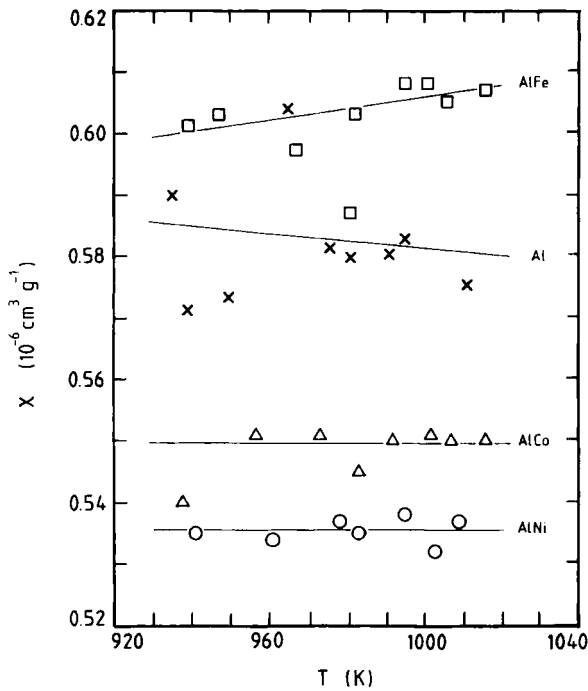
$$\chi_{\text{AlNi}}(10^{-6}\text{cm}^3\text{g}^{-1}) = 0.523 + 1.29 \cdot 10^{-5} \cdot T$$

$$\chi_{\text{AlMn}}(10^{-6}\text{cm}^3\text{g}^{-1}) = 0.561 + 27.83 \cdot 10^{-5} \cdot T$$

Sur le tableau 1, nos résultats à 1000 K sont comparés à ceux de Flynn *et al.*,<sup>14</sup>. Bien que l'ordre de grandeur soit respecté et que nous obtenions un assez bon accord avec les valeurs de Flynn *et al.*,<sup>14</sup> les mesures que nous avons effectuées dans le liquide se situent à la limite de notre dispositif expérimental et les fluctuations que nous obtenons sur nos résultats (fig. 4), montrent bien que nos valeurs ne peuvent donner qu'une tendance. Ces fluctuations entraînent un écart des valeurs absolues dû à la résolution, mais les valeurs de susceptibilité magnétique résiduelle sont en bon accord, sauf pour AlFe. Par contre, nos mesures indiquent que la dépendance en température de la susceptibilité magnétique est pratiquement nulle, compte tenu des fluctuations expérimentales, pour AlCo et AlNi alors que le système AlFe présente une dépendance en température positive, moins marquée toutefois que celle de AlMn. Une telle augmentation avait déjà été indiquée par Grüber et Gardner<sup>32</sup> pour la susceptibilité d'impuretés de fer et de manganèse dissoutes dans des alliages liquides CuAl riches en aluminium. Par conséquent la dépendance en température positive de la susceptibilité magnétique de AlFe peut être considérée comme significative, et en extrapolant nos résultats à 1363 K, nous obtenons une valeur de susceptibilité résiduelle de  $0.7 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3\text{g}^{-1}$ , comparable à celle de  $0.64 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3\text{g}^{-1}$  fournie par Flynn *et al.*<sup>14</sup>.

**Tableau 1** Comparaison entre nos résultats expérimentaux de susceptibilité magnétique à 1000 K et les valeurs fournies par Flynn *et al.*,<sup>14</sup> à 1363 K.

$\chi(10^{-6}\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	Al	AlMn	AlFe	AlCo	AlNi
Ce travail (1000 K)	0.58	0.84	0.60	0.55	0.54
Flynn <i>et al.</i> (1363 K)	0.54	0.88	0.64	0.54	0.52



**Figure 4** Susceptibilité magnétique de Al, AlFe, AlCo et AlNi liquide en fonction de la température: X...aluminium pur, ...1at.% Fe, Δ...1at% Co, ○...1at% Ni.

## INTERPRÉTATION

Du point de vue théorique, les phénomènes expérimentaux observés dans le solide semblent bien être expliqués par le concept des états liés virtuels proposé par Friedel<sup>1</sup> et par la théorie d'Anderson<sup>2</sup> qui tient compte du mélange s-d entre les états localisés de l'impureté et la bande de conduction du métal hôte. Les paramètres d'un tel modèle sont la largeur de l'état lié virtuel à mi-hauteur  $2\Delta$ , sa position relative ( $E_d - E_F$ ) par rapport à l'énergie de Fermi  $E_F$  et l'énergie effective d'interaction ( $U + 4J$ ) qui inclue à la fois l'interaction d'échange  $J$  entre les niveaux  $d$  et l'énergie intra-atomique de Coulomb  $U$ . Cependant, les valeurs expérimentales dont nous disposons, ne permettent pas, en général, de déterminer tous les paramètres du modèle et de nombreuses approximations doivent être faites. En particulier, nos calculs n'ont été effectués qu'avec le déphasage résonant d'ordre deux  $\eta_2$  puisque les états de l'impureté sont localisés au voisinage du niveau de Fermi.

Dans la limite non magnétique du modèle de Friedel-Anderson, la résistivité résiduelle  $\Delta\rho$  peut être approximée par l'expression

$$\Delta\rho \approx 10h c \sin^2 \eta_2 / Z e^2 k_F \quad (3)$$

où  $c$  représente la concentration de l'impureté en pourcentage atomique,  $Z$  la valence du solvant et  $k_F$  le vecteur d'onde au niveau de Fermi. Le pouvoir thermoélectrique absolu résiduel  $\Delta S$  est déduit de la résistivité à partir de l'expression de Mott qui prend en compte la dépendance en énergie des déphasages au niveau de Fermi

$$\Delta S = S_{\text{all}} - S_{\text{Al}} = (\pi^2 k_B^2 T \Delta \rho / 3e \rho_{\text{all}}) [(1/\Delta \rho)(\partial \Delta \rho / \partial E)_{E_F}] - S_{\text{Al}} \Delta \rho / \rho_{\text{all}}. \quad (4)$$

$$\text{avec } [(1/\Delta \rho)(\partial \Delta \rho / \partial E)_{E_F}] = [(2/\tan \eta_2)(\partial \eta_2 / \partial E)_{E_F}] - (1/2E_F) \quad (5)$$

Dans cette expression, les indices *all* et *Al* qualifient respectivement les grandeurs mesurées dans l'alliage et dans l'aluminium pur. Les paramètres du modèle d'Anderson dans la limite non magnétique sont déduits des valeurs du déphasage résonant  $\eta_2$  et de sa dépendance en énergie au niveau de Fermi  $(\partial \eta_2 / \partial E)_{E_F}$  par les relations

$$\eta_2 = \tan^{-1} [\Delta / (E_d - E_F)] \quad (6)$$

$$(\partial \eta_2 / \partial E)_{E_F} = [\Delta / ((E_d - E_F)^2 + \Delta^2)] \quad (7)$$

La description du modèle est complétée par la densité des états  $d$  au niveau de Fermi

$$N_d(E_F) = (10/\pi) [\partial \eta_2 / \partial E]_{E_F} \quad (8)$$

et par le nombre d'électrons  $d$  participant à la conduction

$$Z_d = 10 \eta_2 / \pi \quad (9)$$

Les calculs effectués à partir de nos résultats expérimentaux à 1000 K pour une concentration en impureté de un pour cent atomique, sont rassemblés dans le tableau 2. Les valeurs caractéristiques de l'état lié virtuel  $2\Delta$  et  $(E_d - E_F)$  sont comparées avec des données expérimentales<sup>14,15</sup> ou calculées [<sup>16</sup> à <sup>20</sup>] et les résultats de AlMn, discutés dans un précédent travail<sup>3</sup>, sont rappelés dans ce tableau pour comparaison. Nous obtenons un assez bon accord avec les valeurs fournies par ces auteurs pour les systèmes AlCo et AlNi et le caractère non magnétique des impuretés de cobalt et de nickel dissoutes dans l'aluminium liquide semble bien confirmé, mais nos résultats sur AlFe, bien que du même ordre de grandeur que ceux de Singh<sup>20</sup>, sont, en général, systématiquement deux à trois fois plus petits. Nous trouvons un déphasage du fer anormalement petit, alors que Lautenschläger *et al.*<sup>18</sup> ont montré en étudiant les oscillations de charge autour des impuretés 3d non magnétiques dans l'aluminium, que le déphasage résonant augmente lorsqu'on passe du manganèse au nickel. Par conséquent, il n'est pas surprenant d'obtenir un nombre total d'électrons  $d$  sur le site du fer  $Z_d = 5.97$  qui n'est pas consistant avec la valeur de la charge électronique totale localisée dans la sphère de muffin-tin ( $Z_d = 8.61$ ) donnée par Lautenschläger *et al.*<sup>18</sup>, ou avec la charge de valence locale fournie par Deutz *et al.*<sup>17</sup> ( $Z_d = 8.31$ ) et par Steiner *et al.*<sup>15</sup> ( $Z_d = 7.8$ ). Mais c'est la

**Tableau 2** Paramètres caractéristiques à 1000 K dans la limite non magnétique du modèle de Friedel-Anderson: le déphasage résonant  $\eta_2$  et sa dérivée par rapport à l'énergie  $(\partial\eta_2/\partial E)_{E_F}$ , la largeur  $2\Delta$  de l'état lié virtuel, la position relative par rapport à l'énergie de Fermi ( $E_d - E_F$ ), la densité des états  $N_d(E_F)$  et le nombre d'électrons  $Z_d$ . La dernière colonne du tableau indique les références et les conditions d'obtention des valeurs.

	$\eta_2$	$(\partial\eta_2/\partial E)_{E_F}$ ( $eV^{-1}$ )	$2\Delta$ ( $eV$ )	$E_d - E_F$ ( $eV$ )	$N_d(E_F)$ ( $eV^{-1}$ )	$Z_d$	Ref.
AlMn	2.228	0.229	2.736	-2.111	0.729	7.09	
			1.4	-0.7	2.3	6.5	exp, liq <sup>14</sup>
			1.8	-0.6		7.5	exp, sol <sup>15</sup>
	2.043		2.3	-0.6		7.27	calc, sol <sup>16</sup>
			2.05	-0.6		7.49	calc, sol <sup>17</sup>
			1.48	-0.18			calc, sol <sup>18</sup>
AlFe	1.875	0.924	1.97	-3.097	2.94	5.97	
			1.5	-0.9	2.1	8.0	exp, liq <sup>14</sup>
			1.5	-0.82		7.8	exp, sol <sup>15</sup>
	2.344		2.0	-0.8		8.31	calc, sol <sup>16</sup>
			1.63	-1.03		8.61	calc, sol <sup>17</sup>
			1.19	-0.404			calc, sol <sup>18</sup>
AlCo	2.357	0.390	2.56	-1.284	1.241	7.5	
			1.6	-1.5	1.3	8.7	exp, liq <sup>14</sup>
			1.2	-1.2		8.4	exp, sol <sup>15</sup>
	2.660		1.5	-1.1		9.33	calc, sol <sup>16</sup>
			1.25	-1.84		9.73	calc, sol <sup>17</sup>
			1.15	-0.686			calc, sol <sup>18</sup>
AlNi	2.651	0.200	2.222	-2.080	0.637	8.44	
			1.2	-2.4	0.9	9.2	exp, liq <sup>14</sup>
			0.92	-1.82		9.2	exp, sol <sup>15</sup>
	2.840		0.6	-1.8		10.32	calc, sol <sup>16</sup>
			0.8	-3.43		10.78	calc, sol <sup>17</sup>
			0.89	1.379			calc, sol <sup>18</sup>
2.874						calc, sol <sup>19</sup>	
						calc, sol <sup>20</sup>	

exp ... expérimental, calc ... théorique, liq ... liquide, sol ... solide

comparaison entre la densité d'état calculée et nos mesures de susceptibilité magnétique qui est la plus surprenante. En effet, on sait que la susceptibilité molaire de l'impureté est directement proportionnelle à la densité d'états, ce qui devrait conduire, compte tenu de nos résultats, à une augmentation de la susceptibilité magnétique de l'aluminium mais pas à une diminution, comme c'est le cas pour AlNi, ou à une susceptibilité résiduelle quasiment nulle du cobalt dans l'aluminium (fig. 4). Cela indique à la fois que les impuretés 3d ont une grande influence sur  $\chi_{Al}$  et que les susceptibilités ne sont pas additives, à l'exception du fer peut-être, dont la susceptibilité résiduelle positive peut être comparée à celle du manganèse, métal dont nous avons déterminé récemment le caractère quasi-magnétique dans l'aluminium liquide.

Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent, nos mesures font ressortir de nombreuses similitudes dans le comportement de AlFe et de AlMn car ces deux alliages ont une dépendance en température de la résistivité résiduelle grande et négative, un pouvoir thermoélectrique absolu grand et négatif, une susceptibilité résiduelle positive avec une dépendance en température également positive. Compte tenu de ces indications expérimentales qui tendent à conférer un caractère magnétique au fer et pour expliquer les différences entre nos valeurs et celles de la littérature qui, certes, se réfèrent le plus souvent à l'état solide et à très basse température, on peut raisonnablement se poser la question de savoir si le fer, comme le manganèse, peut être classé comme magnétique ou non magnétique dans l'aluminium liquide. Les nombreux travaux qui ont déjà été effectués sur ce sujet ne permettent pas de conclure. En effet, pour Friedel<sup>1</sup>, le paramagnétisme de Pauli, pratiquement indépendant de la température, observé dans les alliages solides Al-3d, indique qu'il n'y a pas de découplage des deux directions de spin et Steiner<sup>15</sup> confirme ce résultat par des mesures de XPS. Morinaga *et al.*<sup>28</sup> ont montré que le fer, avec un moment magnétique de  $0.6 \mu_B$  ne peut pas être magnétique dans l'aluminium. Au contraire, les calculs de Deutz *et al.*<sup>17</sup> basés sur la théorie de la densité fonctionnelle, indiquent que le fer, avec un moment de  $1.75 \mu_B$ , a un caractère magnétique dans l'aluminium, en accord avec Collings *et al.*<sup>31</sup> qui fournissent  $(1.2 \pm 0.4) \mu_B$ . La possibilité de dédoublement de l'état lié virtuel avait déjà été évoquée par Grüner<sup>23</sup> qui en étudiant les deux types de résonance, large et rétrécie, apparaissant dans les Al-3d, a montré que la densité d'état du fer présente deux pics, caractéristique d'une structure faiblement perturbée par les corrélations. De même Boato<sup>22</sup> considère que le dédoublement possible des états *d* est dû à la faible largeur du pic de résonance.

Dans le modèle de Friedel-Anderson, le critère d'apparition du magnétisme est donné par la position de la quantité  $(U + 4J)/\pi\Delta$  par rapport à l'unité et le caractère magnétique de l'impureté est confirmé si ce rapport est supérieur à l'unité. Les paramètres magnétiques du modèle sont déduits des caractéristiques de l'état virtuel précédemment établies et du facteur de rehaussement  $\varepsilon$  de la susceptibilité par les relations

$$\chi_m = N_A \mu_B^2 N_d(E_F) \varepsilon \quad (10)$$

$$\varepsilon = [1 - (U + 4J)N_d(E_F)/10]^{-1} \quad (11)$$

où  $\chi_m$  est la susceptibilité molaire de l'impureté,  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr. Nos résultats, présentés dans le tableau 3, sont, comparativement à AlMn, anormalement petits pour AlFe. Nous trouvons un facteur de rehaussement de la susceptibilité de AlFe cinq fois plus petit que la valeur fournie par Flynn *et al.*<sup>14</sup> calculée avec une énergie d'échange de 0.4 eV, et une énergie d'interaction  $U + 4J$  de 0.39 eV, du même ordre de grandeur que Aoki<sup>30</sup> (0.5 eV), alors que que Steiner<sup>15</sup> et Wilson<sup>24</sup> adoptent respectivement 5 et 3 eV comme meilleures valeurs. Avec notre énergie d'interaction, nous trouvons un rapport caractéristique  $(U + 4J)/\pi\Delta$  de 0.13, comparable à la valeur de 0.24 déduite des données de Bretonnet<sup>37</sup>. Ces résultats, bien plus petits que l'unité, indiquent clairement

**Tableau 3** Paramètres magnétiques à 1000 K dans la limite non magnétique du modèle de Friedel Anderson des liquides AlMn et AlFe, le nombre total d'électrons  $d$   $Z_d$ , la susceptibilité molaire de l'impureté  $\chi_m^{exp}$  le facteur de rehaussement d'échange  $\varepsilon$  et l'énergie intra-atomique d'interaction  $U + 4J$ .

	$\chi_m^{exp}$ ( $10^{-4} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )	$\varepsilon$ (eV)	$U + 4J$ (eV)	Ref.
AlMn	7.494	31.79 14.8	13.28	exp, liq. <sup>14</sup>
AlFe	1.071	1.13 5.7	0.39 0.5	exp, liq. <sup>14</sup> exp, sol <sup>30</sup>

le caractère non magnétique du fer dans l'aluminium, mais cette conclusion est infirmée par le comportement expérimental de ce système, semblable à celui de AlMn, qui tend à classer le fer comme magnétique dans l'aluminium. Cependant, la transition entre l'état magnétique et l'état non magnétique n'est pas brutale et il existe des états intermédiaires entre ces deux régimes, bien décrits en termes d'effet Kondo ou de fluctuations localisées de spin (LSF) qui pourraient expliquer cette contradiction apparente. En effet, Zuckermann<sup>25</sup> et Rivier et Zlatic<sup>26</sup> ont montré que pour des systèmes ayant un état lié virtuel proche de l'énergie de Fermi, ce qui est le cas pour le système AlFe, la dépendance en température de la résistivité résiduelle est négative et que cette diminution ne dépend que d'un seul paramètre, le temps de vie de la fluctuation de spin  $\tau_{SF}$ , ou ce qui lui est équivalent, la température de fluctuation de spin  $T_{SF}$ , puisque ces deux grandeurs sont reliées par  $k_B T_{SF} = h/2\pi\tau_{SF}$ . De plus, Zlatic et Rivier<sup>21</sup> ont indiqué que les différences entre les valeurs théoriques et expérimentales de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique absolu de AlFe à basse température, ainsi que la forte valeur du pouvoir thermoélectrique absolu observée pouvaient être attribuées à une contribution des fluctuations localisées de spin caractérisée par  $1/\Delta\tau_{SF} = 0.45$ , valeur notifiée précédemment par Grüner et Zawadowski<sup>23</sup>. Cette relation conduit à une température de fluctuation de spin de l'ordre de 4000 K, ce qui tendrait à placer AlFe comme un alliage à haute température de fluctuation de spin, comparable à  $T_{SF} \approx 3100$  K pour AlMn (Babic *et al.*<sup>36</sup>, ou à 2000 K, température caractéristique de la résistivité de AlFe<sup>23</sup>, d'autant plus que ces valeurs sont souvent données à  $\pm 1000$  K.

## CONCLUSION

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés de transport électronique des alliages liquides d'aluminium dilués en métaux de transition de la série 3d. Il met en évidence la similitude des comportements expérimentaux, au regard des mesures de résistivité, de pouvoir thermoélectrique absolu et de susceptibilité magnétique, des systèmes AlCo et AlNi d'une part puis de AlFe et AlMn d'autre part. Pour les deux premiers alliages, le modèle des états liés virtuels dans la limite non magnétique du

modèle d'Anderson fournit des paramètres comparables aux valeurs de la littérature et la largeur de l'état lié virtuel confirme bien le caractère non magnétique des impuretés de cobalt et de nickel dans l'aluminium liquide. La description de AlFe avec ce modèle fournit des paramètres, en général plus petits que ceux de la littérature, qui ne vérifient pas le critère d'apparition du magnétisme. Mais, au niveau expérimental, la remarquable similitude des comportements de la résistivité, du pouvoir thermoélectrique absolu et de la susceptibilité magnétique des systèmes AlFe et AlMn, permet de penser que le fer a un caractère magnétique dans l'aluminium liquide. Cependant, la description de AlFe en termes de fluctuations localisées de spin pourrait fournir une explication à cette inconsistance. Dans ces conditions, AlFe apparaît comme un système à haute température de fluctuation de spin, de l'ordre de 4000 K, comparable aux températures caractéristiques fournies par la littérature. Par ailleurs, afin de mieux appréhender la question du magnétisme dans les Al3d, nous envisageons de poursuivre et de compléter ce travail en mesurant la résistivité des alliages AlV et AlCr. En effet, Friedel<sup>1</sup> a montré que le tracé de la courbe de la résistivité résiduelle d'alliages dilués en 3d par rapport à la valence, présente un double pic si les impuretés du milieu de la série ont un caractère plus ou moins magnétique. Un tel comportement a été observé expérimentalement lors de la dissolution des 3d: dans des matrices de métaux nobles par Heeger<sup>34</sup>, dans le cuivre par Vassel<sup>35</sup>, dans l'étain liquide par Tamaki<sup>25</sup> ou dans l'aluminium à 500 K par Babic *et al.*<sup>9</sup>.

### Références

1. J. Friedel, *Can. J. Phys.*, **34**, 1190 (1956); J. Friedel, *Nuovo Cimento Suppl.*, **7**, 287 (1958).
2. P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **124**, 41 (1961).
3. P. Terzoeff, J. Auchet and J. L. Bretonnet, *J. Phys. Condens. Matter*, **5**, 1777 (1993).
4. J. Auchet and J. L. Bretonnet, *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.*, **26**, 181 (1990).
5. N. E. Cusack, *Rep. Prog. Phys.*, **26**, 361 (1963).
6. A. Bath and R. Kleim, *Rev. Phys. Appl.*, **14**, 595 (1979).
7. P. Dordor, E. Marquestaut et J. Villeneuve, *Rev. Phys. Appl.*, **15**, 1607 (1980).
8. F. J. Kedves, L. Gergely, M. Hordos and E. Kovacs-Csetenyi, *Phys. Stat. Sol.*, **13**, 685 (1972).
9. E. Babic, R. Kršnik, B. Leontic, M. Ocko, Z. Vucic and I. Zoric, *Sol. State Comm.*, **10**, 691 (1972).
10. J. Liebertz, Diplom Arbeit quoted by C. R. Vassel 1958 (ref. 35).
11. C. Crussard and F. Aubertin, *Rev. Mét.*, **46**, 661 (1949).
12. J. E. Enderby and R. A. Howe, *Prop. Liquid Metals*, **2**, 283 (1973).
13. G. Boato, M. Bugo and C. Rizzuto, *Nuovo Cimento*, **458**, 226 (1966).
14. C. P. Flynn, D. A. Rigney and J. A. Gardner, *Phil. Mag.*, **15**, 1255 (1967).
15. P. Steiner, H. Höchst and S. Hüfner, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **4** (1977). P. Steiner, H. Höchst, W. Steffen and S. Hüfner *Z. Phys.*, **38**, 191 (1980).
16. R. M. Nieminen and M. Puska, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **10**, L 123 (1980).
17. J. Deutz, P. H. Dederichs and R. Zeller, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **11**, 1787 (1981).
18. G. Lautenschläger and E. Mrosan, *Phys. Stat. Sol.*, (b) **91**, 109 G. Lautenschläger and E. Mrosan *Phys. Stat. Sol.* (b) **96**, 183 (1979).
19. E. Mrosan and G. Lehmann, *Phys. Stat. Sol.* (b) **87**, K21 (1978).
20. P. P. Singh, *J. Phys., Cond. Matter*, **3**, 3285 (1991).
21. V. Zlatic and N. Rivier, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **4**, 732 (1974).
22. G. Boato, M. Bugo and C. Rizzuto, *Il Nuovo Cimento*, **2**, 6862 (1966).
23. G. Grüner and A. Zawadowski, *Sol. Stat. Comm.*, **11**, 663 (1972).
24. J. A. Wilson, *Adv. Phys.*, **21**, 143 (1972).
25. M. J. Zuckermann, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **2**, L 25 (1972).
26. N. Rivier and V. Zlatic, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **2**, L 87 (1972).

27. C. Rizzuto, E. Babic and A. M. Stewart, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **3**, 825 (1973).
28. M. Morinaga, S. Nasu, H. Adachi J. Saito and N. Yukowa, *J. Phys. Cond. Matter*, **3**, 6817 (1991).
29. S. Tamaki, *J. Phys. Soc. Jap.*, **25**, 1596 (1968).
30. R. Aoki and T. Ohtsuka, *J. Sol. Soc., Japan*, **26**, 651 (1968).
31. E. W. Collings and F. T. Hedgcock, *Phys. Rev.*, **5**, 1654 (1962).
32. O. F. Grüber and J. A. Gardner, *Phys. Rev., B*, **11**, 3994 (1971).
33. V. Zlatic, G. Grüner and N. Rivier, *Sol. Stat. Comm.*, **14**, 639 (1974).
34. A. J. Heeger, *Solid State Physics*, Vol. 23 1970 (Academic Press-NY).
35. C. R. Vassel, *J. Phys. Chem Solids*, **7**, 90 (1958).
36. E. Babic, R. Krsnik, B. Leontic, Z. Vucic and I. Zoric, *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 805 (1971).
37. J. L. Bretonnet and J. Auchtet, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 7957 (1991).