

# Approche quantique au transport dans les matériaux liquides et amorphes

Raymond Frésard<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire CRISMAT, UMR 6508 CNRS-ENSICAEN,  
6 Bld. du Maréchal Juin, F-14050 Caen, France  
courriel : Raymond.Fresard@ensicaen.fr

(Dated: 27 novembre 2008)

## I. INTRODUCTION

Un pouvoir thermoélectrique élevé se manifeste fréquemment dans des systèmes corrélés, en particulier à des températures supérieures à la température de cohérence d'un éventuel liquide de Fermi présent à basses températures. En revanche, dans un système désordonné, les effets de temps de vie sont génériquement d'une importance moindre, car la self-énergie dépend faiblement du vecteur d'onde et de l'énergie. En effet, en termes très qualitatifs, si l'électron est représenté par une onde plane, à un instant donné seule une petite partie de cette onde est sensible à de fortes variations aléatoires du potentiel représentant les atomes, et ceci relativement indépendamment de l'énergie et du vecteur d'onde. Si, au contraire, les variations du potentiel sont périodiques, de période  $\lambda_p$ , la fonction d'onde d'un électron se trouvant sur la surface de Fermi sera très perturbée si  $\pi/k_F \sim \lambda_p$ , auquel cas un gap s'ouvre dans le spectre des excitations à proximité de l'énergie de Fermi (diffusion de Bragg).

Les métaux liquides et amorphes se situent entre ces deux limites : ils sont caractérisés par un ordre à courte portée (chaque atome possédant typiquement environ dix ou onze plus proches voisins), qui se reflète par un pic relativement étroit et important du facteur de structure. Ainsi le potentiel représentant les atomes possède une certaine pseudo-périodicité qui va elle aussi profondément modifier la fonction d'onde de certains électrons (diffusion de quasi-Bragg).

C'est à ce type de systèmes qu'est dévouée cette contribution. Dans une première partie je vais procéder à une dérivation d'expressions formelles de la résistivité et de la conductivité. En deuxième partie certaines propriétés importantes des verres métalliques seront succinctement résumées. Je vais en troisième partie discuter l'influence du potentiel désordonné avec ordre à courte portée sur les propriétés à un électron. Enfin, en quatrième et cinquième parties la conductivité et le pouvoir thermoélectrique seront discutés. Toutes les quantités intervenant dans les troisième, quatrième et cinquième parties sont déterminées sur un pied d'égalité, dans l'approximation du milieu effectif. C'est une vaste classe d'approximations, incluant la DMFT.

## II. COEFFICIENTS DE TRANSPORT

La dérivation formelle des coefficients de transport dans le cadre de la réponse linéaire a constitué un long

thème de discussion dans les années 70. S'inspirant de l'article original de Kubo [1], divers auteurs ont dérivé des expressions formelles des coefficients de transport (pour une discussion détaillée voir [2]). Une des critiques originales de la formule de Kubo pour la conductivité est la suivante : comme la conductivité d'un système idéal est infinie, les corrections dues à un écart à la périodicité doivent l'être également, et il semble difficile de proposer un schéma approximatif résultant en un résultat contrôlé. Ceci a motivé Hubermann et Chester [3] à dériver une expression pour la résistivité. Par une certaine ironie, le résultat qu'ils ont obtenu semble différer notablement du résultat de Kubo, les deux étant cependant exacts ! Toutefois, quelques étapes de calculs supplémentaires permettent de démontrer que les deux formulations sont équivalentes [3]. Dans le même cadre général de la réponse linéaire, Luttinger a donné une expression formelle du pouvoir thermoélectrique [4]. Ce sont ces résultats généraux que je vais présenter ci-dessous.

### A. Coefficients de transport : une dérivation formelle

Pour un ensemble d'électrons sans interaction se déplaçant dans le potentiel des ions  $\phi(\vec{r})$ , éventuellement désordonné, et soumis à un champ électrique extérieur  $\vec{E}$ , l'hamiltonien est donné par :

$$H_T = \frac{p^2}{2m} + \phi(\vec{r}) - q\vec{E} \cdot \vec{r} \equiv H - q\vec{E} \cdot \vec{r} \quad (1)$$

on écrit l'équation de Liouville :

$$N \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{i}{\hbar} \text{Tr} \hat{\rho} [H_T, \vec{v}] = \frac{1}{m} \left( \text{Tr} \hat{\rho} \vec{F} + Nq\vec{E} \right) \quad (2)$$

Où  $\vec{F}$  est la force due au potentiel  $\phi(\vec{r})$ ,  $\vec{v}$  la vitesse moyenne,  $N$  le nombre d'électrons et  $\rho$  l'opérateur densité. A ce stade nous avons deux possibilités pour poursuivre le calcul :

- Poser la loi d'Ohm sous la forme  $\vec{J} = \sigma \vec{E}$  et calculer le courant au premier ordre par rapport au champ électrique. La matrice des coefficients reliant ces deux grandeurs sera donc, par définition, le tenseur de conductivité. Par ce biais on trouve la formule de Kubo.
- Poser la loi d'Ohm sous l'autre forme  $\vec{E} = \rho \vec{J}$  et calculer le tenseur de résistivité.

Je vais suivre cette deuxième voie.

Il faut donc tout d'abord développer l'opérateur selon les puissances nécessaires du champ électrique :

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_e + \hat{\rho}_1 + \dots \quad (3)$$

où :

$$\hat{\rho}_e = \frac{1}{1 + e^{\beta(H-\mu)}} \quad (4)$$

et  $\hat{\rho}_1$  est linéaire en  $E$ . On peut également développer l'opérateur densité selon :

$$\hat{\rho} = g + f_1 + \dots \quad (5)$$

où :

$$g = \hat{\rho}_e \left( \vec{v} - \frac{1}{N} \text{Tr} \hat{\rho} \vec{v} \right) \simeq \hat{\rho}_e - \frac{1}{N} (\text{Tr} \hat{\rho} \vec{v}) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{v}} \hat{\rho} \quad (6)$$

qui est l'opérateur densité à l'équilibre où on a remplacé la vitesse par elle-même moins sa moyenne. On le développe à son tour :

$$g = \hat{\rho}_e + g_1 + \dots \quad (7)$$

de sorte que :

$$\hat{\rho}_1 = f_1 + g_1 \quad (8)$$

et donc :

$$g_1 = -\frac{1}{N} \text{Tr} (\hat{\rho}_1 \vec{v}) \cdot \frac{m}{i\hbar} [\vec{r}, \hat{\rho}_e] \quad (9)$$

L'idée d'une telle décomposition est que, à cet ordre-ci, la force moyenne sur un électron s'annule si on ne considère que  $g_1$ . De plus  $f_1$  est inconnu mais linéaire par rapport au champ électrique. En appliquant l'identité de Kubo généralisée :

$$[\vec{r}, \hat{\rho}_e] = \frac{\hbar}{i} \int_0^\beta d\lambda (1 - \hat{\rho}_e) \vec{v}(i\hbar\lambda) \hat{\rho}_e \quad (10)$$

où la température intervient comme un temps imaginaire dans la représentation de Heisenberg, on obtient donc :

$$g_1 = \frac{m}{N} \text{Tr} (\hat{\rho}_1 \vec{v}) \cdot \int_0^\beta d\lambda (1 - \hat{\rho}_e) \vec{v}(i\hbar\lambda) \hat{\rho}_e \quad (11)$$

On peut désormais introduire le courant :

$$\vec{J} = nq \frac{1}{N} \text{Tr} (\hat{\rho}_1 \vec{v}) \quad (12)$$

développer l'équation de Liouville au premier ordre par rapport au champ électrique et prendre une transformée de Laplace du résultat, définie par :

$$y(\epsilon) = \epsilon \int_0^\infty dt y(t) e^{-\epsilon t} \quad (13)$$

Relevons que, dans la définition habituelle de la transformée de Laplace, le préfacteur  $\epsilon$  n'apparaît pas dans le membre de droite. Comme on veut étudier les propriétés du système longtemps après que le champ ait été enclenché pour ne pas considérer les phénomènes transitoires, il faudra déterminer la limite des petits  $\epsilon$  car, si la limite des grands temps existe, on a l'égalité :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} y(t) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} y(\epsilon) \quad (14)$$

ce qui donne :

$$\epsilon N \vec{J}(\epsilon) \frac{1}{nq} = \frac{1}{m} \left( \text{Tr} \left( f_1(\epsilon) \vec{F}(\vec{r}) \right) + Nq \vec{E} \right) \quad (15)$$

et il faut donner une expression de  $\hat{\rho}_1$ . La transformée de Laplace de son équation de Liouville s'écrira :

$$\epsilon \hat{\rho}_1(\epsilon) - \frac{1}{i\hbar} [H, \hat{\rho}_1](\epsilon) = -\frac{q}{i\hbar} \vec{E} \cdot [\vec{r}, \hat{\rho}_e] \quad (16)$$

Si on définit  $G(\epsilon)$  comme étant l'inverse de l'opérateur agissant sur  $\hat{\rho}_1$  dans le membre de gauche, on obtient :

$$\hat{\rho}_1 = q \int_0^\beta d\lambda (1 - \hat{\rho}_e) G(\epsilon) \vec{E} \cdot \vec{v}(i\hbar\lambda) \hat{\rho}_e \quad (17)$$

En utilisant la définition de  $G(\epsilon)$  on obtient :

$$m \vec{v}(i\hbar\lambda) = G(\epsilon) \vec{F}(\vec{r}, i\hbar\lambda) \quad (18)$$

à un terme en  $\epsilon$  près. Donc :

$$g_1(\epsilon) = \frac{1}{nq} \vec{J} \cdot \int_0^\beta d\lambda (1 - \hat{\rho}_e) G(\epsilon) \vec{F}(\vec{r}, i\hbar\lambda) \hat{\rho}_e + \mathcal{O}(\epsilon) \quad (19)$$

En remplaçant cette expression dans l'équation (15) et en utilisant le développement (5) on obtient :

$$\begin{aligned} \vec{E} + \int_0^\beta d\lambda \frac{1}{N} \text{Tr} \left( (1 - \hat{\rho}_e) G(\epsilon) \vec{E} \cdot \vec{v}(i\hbar\lambda) \hat{\rho}_e \vec{F}(\vec{r}) \right) \\ = \frac{1}{nq^2} \int_0^\beta d\lambda \frac{1}{N} \text{Tr} \left( (1 - \hat{\rho}_e) G(\epsilon) \vec{J} \cdot \vec{F}(\vec{r}, i\hbar\lambda) \hat{\rho}_e \vec{F}(\vec{r}) \right) \end{aligned} \quad (20)$$

et on trouve pour expression de la résistivité :

$$\rho = \frac{1}{nq^2} \quad (21)$$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{\frac{1}{3} \int_0^\beta d\lambda \left\langle \frac{1}{N} \text{Tr} \left( \hat{\rho}_e \vec{F}(\vec{r}) (1 - \hat{\rho}_e) G(\epsilon) \vec{F}(\vec{r}, i\hbar\lambda) \right) \right\rangle}{1 + \frac{1}{3} \int_0^\beta d\lambda \left\langle \frac{1}{N} \text{Tr} \left( \hat{\rho}_e \vec{F}(\vec{r}) (1 - \hat{\rho}_e) G(\epsilon) \vec{v}(i\hbar\lambda) \right) \right\rangle}$$

où on a pris la moyenne configurationnelle qui rend le système isotrope. Cette formule a été l'objet d'une longue discussion dans la littérature, (par exemple [3] et d'autres références dans cet article, et [5]) qui tend à mettre en doute son utilité. Toutefois l'équation (21) est équivalente à la formule de Kubo :

$$\sigma = nq^2 \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{3} \int_0^\beta d\lambda \left\langle \frac{1}{N} \text{Tr} \left( \hat{\rho}_e \vec{v} (1 - \hat{\rho}_e) G(\epsilon) \vec{v}(i\hbar\lambda) \right) \right\rangle \quad (22)$$

mais requiert l'évaluation de deux fonctions de corrélation. De plus quand on prend la limite des petits  $\epsilon$ , l'expression (21) se réduit à un quotient 0/0 particulièrement désagréable [3]. Elle jouit néanmoins de propriétés remarquables. Tout d'abord, si on se place dans des conditions de diffusion, le corrélateur force-force peut se réécrire [4] :

$$\rho_{FF} = \frac{3\hbar}{27\pi\Omega q^2 k_F^4} \int d\Omega_{\vec{k}} d\Omega_{\vec{k}'} (\vec{k} - \vec{k}')^2 |T(\vec{k}, \vec{k}', E_F)|^2 \quad (23)$$

où  $\Omega$  est le volume du système, les valeurs de  $k$  sont limitées à  $k_F$  et  $T$  est la matrice de diffusion du système. Si on se limite dans l'expression (21) à la diffusion simple, par exemple en considérant un potentiel faible, le corrélateur force-vitesse devient petit devant 1 et le corrélateur force-force se réduit à la formule de Ziman. En d'autres termes on peut obtenir la formule de Ziman en négligeant purement et simplement le corrélateur force-vitesse et en ne retenant que la diffusion simple dans le corrélateur force-force. La formule de Ziman prend alors la forme :

$$\rho_{Ziman} = \frac{3\pi n}{4\hbar e^2 v_F^2 k_F^4} \int_0^{2k_F} dq q^3 S(q) |t(E_F)|^2 \quad (24)$$

qui fait intervenir le facteur de structure  $S(q)$  et la matrice  $T$  d'un ion  $t$ . On s'aperçoit notamment que  $\rho_{Ziman}$  présentera un maximum pour  $2k_F \simeq k_p$  si le facteur de structure présente un pic à  $k_p$ , un tel pic étant réminiscent du "delta de Peierls" caractérisant un réseau de Bravais.

### III. QUELQUES PROPRIÉTÉS DES MÉTAUX AMORPHES ET LIQUIDES

Parmi les propriétés intrigantes de ces métaux citons la corrélation de Mooij [6] : si on considère la dérivée logarithmique de la résistivité (également appelée coefficient de température de la résistivité)

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} \quad (25)$$

on remarque que, dans de très nombreux cas de métaux amorphes non-magnétiques,  $\alpha$  est positif si la résistivité est faible, et négatif sinon, alors que le comportement opposé est, au mieux, rarement observé. Comme indiqué dans la figure 1, la valeur typique qui sépare ces deux régimes est  $\rho \simeq 150 \mu\Omega \cdot cm$  [7]. Pour tenter d'en comprendre l'origine, il est bon de se souvenir du mécanisme de la diffusion de Bragg, qui conduit à l'ouverture d'un gap à l'énergie de Fermi précisément pour  $2k_F = k_p$ . En raison de l'absence d'un ordre à longue portée, on ne s'attend pas à l'ouverture d'un tel gap. Cependant le spectre des excitations pourrait bien révéler l'existence d'un pseudo-gap pour  $2k_F \simeq k_p$ . Celui-ci a en effet été mis en évidence par P. Häussler et collaborateurs, notamment pour des verres métalliques basés sur des alliages Au-Sn [8–11], et d'autres alliages de métaux nobles–métaux polyvalents.

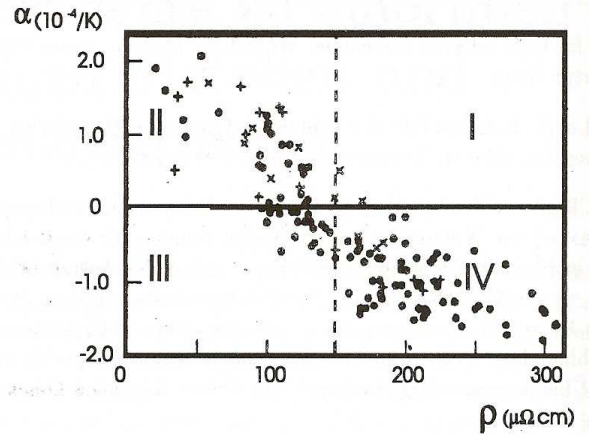


FIG. 1: Corrélation de Mooij à température ambiante pour des alliages massifs (+), des alliages en films minces (•) et des alliages amorphes (x).

En ce qui concerne le pouvoir thermoélectrique pour des séries similaires d'alliages de métaux nobles–métaux polyvalents il montre aussi un comportement intrigant dans le régime "pseudo-gap" [12,13] : le signe du pouvoir thermoélectrique à basse température varie avec la composition, et peut présenter un maximum dans sa dépendance en température.

### IV. EVALUATION DE LA FONCTION DE GREEN POUR UN SYSTÈME AVEC ORDRE À COURTE PORTÉE

En vue de rendre compte de ces comportements rencontrés tant pour des quantités à un électron qu'à deux électrons, il est donc nécessaire de toutes les déterminer sur un pied d'égalité, dans un formalisme qui incorpore l'ordre à courte portée.

On considère ici un modèle de ces métaux amorphes et liquides où des électrons sont diffusés par un potentiel de type muffin-tin (constitué de puits carrés sphériques de profondeur  $V$  et de rayon  $a$ ) désordonné, mais caractérisé par un ordre à courte portée. Il s'agit donc de déterminer la fonction de Green moyennée sur les diverses configurations, tenant compte de la fonction de corrélation  $g(r)$ , ou, en d'autres termes, du facteur de structure  $S(q)$ . Pour ce dernier nous avons choisi ici le modèle des sphères dures, avec un facteur de remplissage  $\eta$  modéré [14–16]. Le facteur de structure présente un (premier) pic principal pour  $k_p a \simeq 2.8$ , où  $a$  symbolise le rayon des puits de potentiel représentant les atomes.

Bien que l'approximation du milieu effectif puisse être appliquée à des potentiels muffin-tin arbitraires, nous nous sommes limités ici à la diffusion de l'onde  $s$  seule, par commodité. En effet une approche plus réaliste, incluant non-seulement des ondes partielles supérieures mais également des facteurs de structure partiels pour tenir compte de la composition de ces verres métalliques, demanderait beaucoup plus d'efforts, et n'a jamais été

mise en œuvre à ma connaissance. Afin de déterminer la dépendance en température de la résistivité, nous avons également introduit une dépendance en température de  $\eta$ , pour plus de détails voir la table I et la référence [17], de sorte que la dépendance en température de la hauteur du premier pic du facteur de structure (qui diminue quand la température augmente) soit respectée.

La fonction de Green moyennée sur les diverses configurations s'obtient à l'aide de la matrice  $T$  moyennée comme :

$$\langle G \rangle = G_0 + G_0 \langle T \rangle G_0 \quad (26)$$

La matrice  $T$  peut s'écrire :

$$T = \sum_{i,j} T_{i,j} \quad (27)$$

Si  $t_i$  représente la matrice  $T$  de l'ion  $i$ , alors :

$$T_{i,j} = t_i \delta_{i,j} + t_i G_0 \sum_{l \neq i} T_{l,j} \quad (28)$$

ou, en itérant :

$$T_{i,j} = t_i (1 - G_0 T_{mn}^{(i)} G_0 t_i)^{-1} (\delta_{i,j} + G_0 \sum_l T_{l,j}^{(i)}) \quad (29)$$

avec :

$$T_{i,i} = t_i (1 - G_0 T_{mn}^{(i)} G_0 t_i)^{-1} . \quad (30)$$

Ici  $T_{mn}^{(i)}$  est la matrice  $T$  du système où l'atome  $i$  est absent. On peut alors définir un opérateur de chemin  $Q(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$  comme étant la matrice  $T$  moyennée sur les positions atomiques :

$$Q(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \langle \sum_{i,j} \rho_i(\mathbf{R}) T_{i,j} \rho_j(\mathbf{R}') \rangle . \quad (31)$$

On obtient ainsi :

$$\langle T \rangle = \int Q(\mathbf{R}, \mathbf{R}') d\mathbf{R} d\mathbf{R}' \quad (32)$$

ainsi que la fonction de Green et la self-énergie. Une fois la fonction de Green  $G_E(k)$  déterminée, on obtiendra la densité d'états

$$N(E) = \frac{-2}{n\pi} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \text{Im}(G_E(k)) . \quad (33)$$

TAB. I: Dépendance en température du facteur de remplissage.

$S(k_p)$	2.208	2.129	2.049	1.970	1.901
$\eta$	.42	.41	.40	.39	.38
$T[K]$	430	463	499	537	573

A potentiel chimique  $\mu$  et densité d'ions  $n$  donnés, la densité d'électrons  $n_e$  s'obtiendra comme :

$$n_e = \int dE N(E) f_F(E - \mu) \quad (34)$$

et on utilisera par la suite  $\kappa \equiv \sqrt{2mE}/\hbar$ .

L'approximation du milieu effectif (EMA) fournit un cadre approprié à un tel calcul. Introduite par L. Roth [18] dans les années 70, elle a été étendue par plusieurs auteurs [19,20]. C'est sous cette forme que nous l'utiliserons ici. En résolvant ces équations nous obtenons la self-énergie pour diverses valeurs de l'énergie de Fermi.

A la lecture de la Fig.2 un aspect frappant des courbes de self-énergie obtenues est leur forte dépendance en  $k$ . Celle-ci est amplifiée quand le potentiel (répulsif) augmente. Même si une interprétation détaillée du comportement de  $\text{Im}\Sigma_E(k)$  est difficile en raison de l'autocohérence de l'EMA, il demeure que  $\text{Im}\Sigma_E(k)$  est dominée par  $a_0(k, \kappa)$ , où :

$$a_0(k, \kappa) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 d(\cos(\theta)) h(\sqrt{k^2 + \kappa^2 - 2k\kappa \cos(\theta)}) \quad (35)$$

(où  $h(q) \equiv S(q) - 1$ ), c'est à dire quand un des états intervenant dans les processus de diffusion est sur couche. Ainsi, pour  $k$  et  $\kappa$  proches de  $k_p/2$ , on s'attend à ce que les effets de diffusion multiple soient maxima. C'est bien ce qui se produit, mais de manière un peu inattendue : il s'avère que dans le régime  $\kappa \approx k_p/2$  les équations EMA possèdent deux solutions, et qu'on assiste en fait à une transition de phases du premier ordre. Celle-ci est tout à fait manifeste sur les courbes de self-énergie, qui se regroupent en deux familles, pour  $\kappa \lesssim k_p/2$  et pour  $\kappa \gtrsim k_p/2$  [21]. Cette transition de phases ne surprendra toutefois pas les experts d'une autre approximation de milieu effectif : la DMFT [22]. Ici la transition de phases

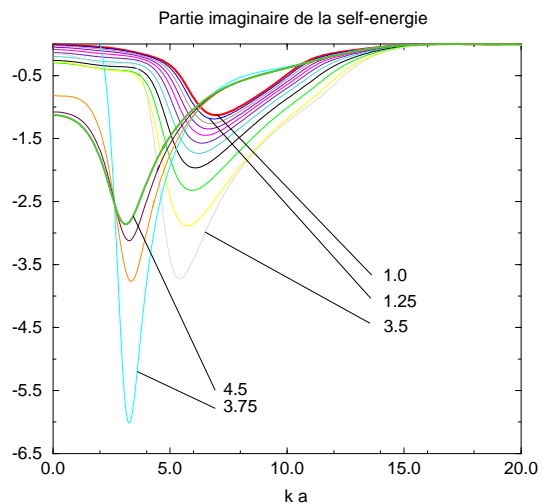


FIG. 2: Partie imaginaire de la self-énergie en EMA pour des puits de potentiel de paramètre  $Va^2 = 1.9\hbar^2/(2m)$  et diverses valeurs de  $\kappa a$ .

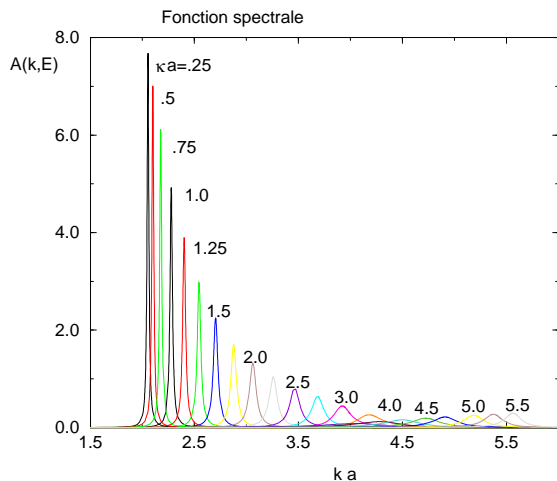


FIG. 3: Fonction spectrale en EMA pour des puits de potentiel de paramètre  $Va^2 = 1.9\hbar^2/(2m)$  et diverses valeurs de  $\kappa a$ .

correspond au passage d'une première à une deuxième zone de Brillouin effective. Aucun gap ne s'ouvre, mais la relation de dispersion est discontinue.

Ce comportement est également manifeste quand on considère la fonction spectrale représentée sur la figure 3.

Pour de petites énergies de Fermi le temps de vie est long, et la conséquence dominante de la diffusion par les atomes est une forte renormalisation de la relation de dispersion. En effet, même si pour les paramètres utilisés (la profondeur et le rayon des puits de potentiel satisfaisant à  $Va^2 = 1.9\hbar^2/(2m)$ ) un seul centre de diffusion ne possède pas d'état lié, une assemblée de tels centres de diffusion en possède, et il y aura donc des états d'énergies négatives.

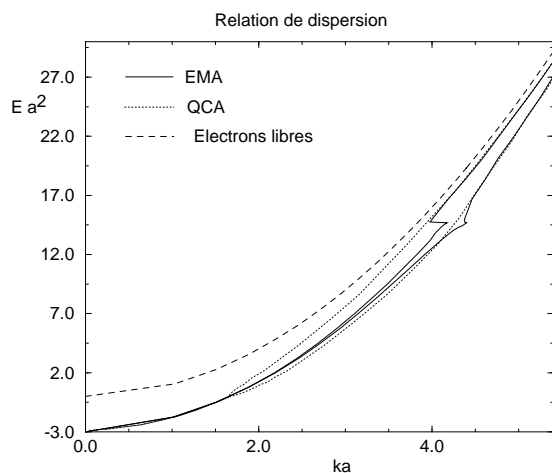


FIG. 4: Relations de dispersion pour des puits de potentiel de paramètre  $Va^2 = 1.4\hbar^2/(2m)$ .

Ensuite, quand l'énergie augmente, le temps de vie diminue et la fonction spectrale s'élargit fortement, jusqu'à

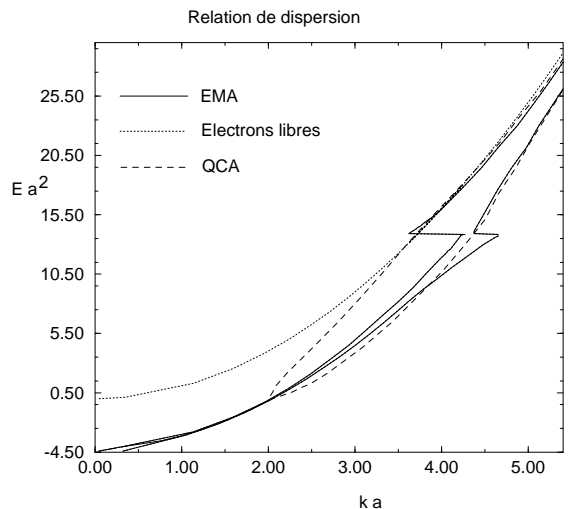


FIG. 5: Relations de dispersion pour des puits de potentiel de paramètre  $Va^2 = 1.9\hbar^2/(2m)$ .

$\kappa a \simeq 3.5$ . Quand l'énergie augmente encore se produit la transition de phase, le temps de vie diminue davantage, avant d'augmenter quand on s'éloigne du point critique.

Afin d'avoir une meilleure vision de ce mécanisme, considérons les relations de dispersion représentées sur les figures 4 et 5. Pour de petites énergies ces relations de dispersion sont très étroites (pour chaque valeur de l'énergie sont représentées ici les deux valeurs de  $k$  correspondant à la valeur à mi-hauteur de la fonction spectrale, et le terme relation de dispersion est à prendre au sens large). On peut constater un fort décalage par rapport aux électrons libres. Celui-ci est également obtenu dans le cadre de l'approximation quasi-cristalline (QCA) plus simple [23–25]. A mesure qu'on s'approche du point critique, ces relations de dispersion s'élargissent, avant de sauter au point critique et de se rétrécir graduellement. Manifestement l'amplitude de l'effet augmente avec le potentiel.

Ces effets ont également une forte incidence sur la densité d'états, représentée sur les figures 6 et 7. L'ouverture d'un pseudo-gap y est évidente. Celui-ci se creuse tant quand le potentiel que quand le facteur de remplissage augmentent. Simultanément une augmentation sensible de la densité d'états est observée pour des énergies légèrement inférieures à l'énergie du minimum de  $N(E)$   $E_m$ . Une telle augmentation conduit à une diminution de l'énergie libre du système, qui a donc tendance à se stabiliser, au même titre que les oscillations de Friedel [26]. A ce sujet il est bon de rappeler que la vaste majorité des verres métalliques est métastable, avec une forte propension à recristalliser à température ambiante. Font exception les verres avec  $2k_F \simeq k_p$ , comme c'est le cas ici, et il est difficile de croire à une pure coïncidence.

La relation entre le taux de porteurs et le potentiel chimique est représentée sur la figure 8 pour  $Va^2 = 1.4$ . Il ressort que  $E_m$  correspond à  $n_m = 1.78$ . Cette valeur n'est pas universelle, et dépend autant de  $Va^2$  (clairement) que

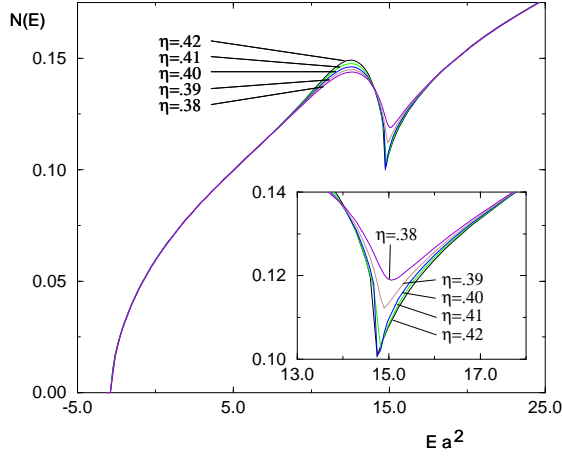


FIG. 6: Densité d'états pour des puits de potentiel de paramètre  $V a^2 = 1.4 \hbar^2 / (2m)$  et divers facteurs de remplissage  $\eta$ . Encart : vue détaillée dans le pseudo-gap.

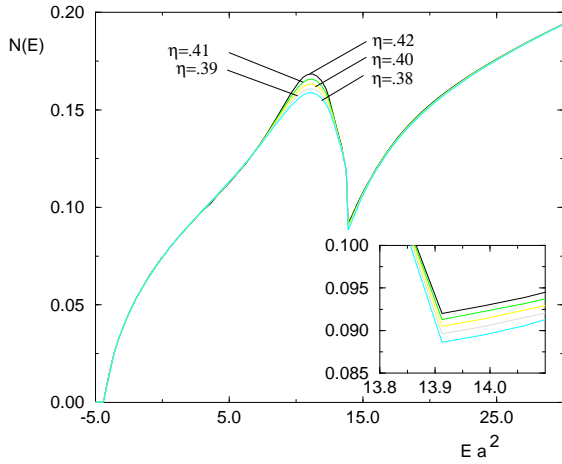


FIG. 7: Densité d'états pour des puits de potentiel de paramètre  $V a^2 = 1.9 \hbar^2 / (2m)$  et divers facteurs de remplissage  $\eta$ . Encart : vue détaillée dans le pseudo-gap.

de  $\eta$  (faiblement). Typiquement elle sera poussée vers des densités plus faibles en réduisant le potentiel, ou en augmentant  $\eta$ . Par ailleurs le bas de la bande est déplacé en-dessous de 0 en raison du potentiel attractif moyen.

## V. EVALUATION DE LA CONDUCTIVITÉ POUR UN SYSTÈME AVEC ORDRE À COURTE PORTÉE

En utilisant la formule de Kubo dérivée plus haut on obtiendra finalement la conductivité à température  $T$  comme :

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{-\partial f}{\partial E} \sigma(E) \quad (36)$$

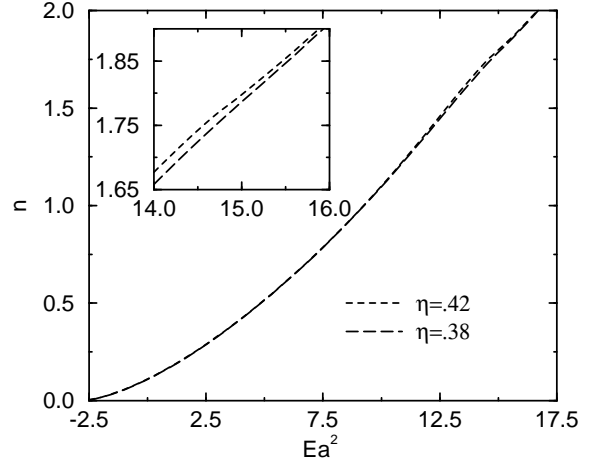


FIG. 8: La densité d'électrons pour des puits de potentiel de paramètre  $V a^2 = 1.4 \hbar^2 / (2m)$  et divers facteurs de remplissage  $\eta$ . Encart : vue détaillée dans le régime pseudo-gap.

où  $f$  est la fonction de Fermi, et  $\sigma(E)$  s'obtient comme :

$$\sigma(E) = \frac{2\hbar}{3\pi} \text{Tr}(\vec{j} \text{Im}(G(E^+)) \vec{j} \text{Im}(G(E^+))) \quad (37)$$

où il faut à nouveau procéder à la moyenne configurationnelle. Sans s'étendre ici sur les diverses étapes du calcul qui sont décrites dans les références [17,27,28], signalons simplement que l'approximation du milieu effectif permet de calculer les quantités de transport (conductivité et pouvoir thermoélectrique) et la fonction de Green sur un pied d'égalité. Ainsi, en plus de la renormalisation du vertex, les effets de temps de vie sont pleinement pris en compte dans le calcul des quantités de transport.

L'ouverture du pseudo-gap a également une forte influence sur la résistivité, comme l'illustrent les figures 9 et 10. Par rapport au résultat de Ziman (théorie de per-

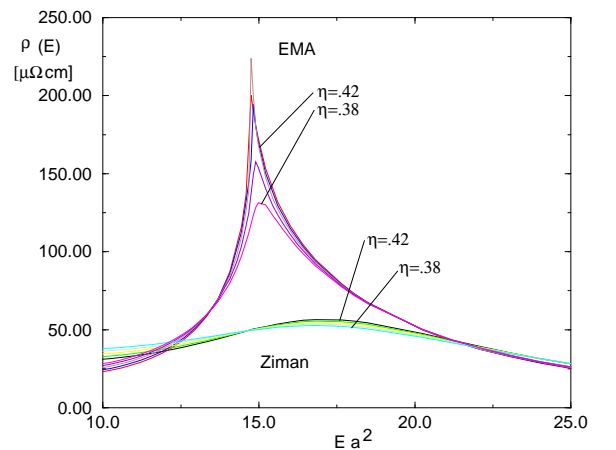


FIG. 9: Résistivité pour des puits de potentiel de paramètre  $V a^2 = 1.4 \hbar^2 / (2m)$  et divers facteurs de remplissage  $\eta$ .

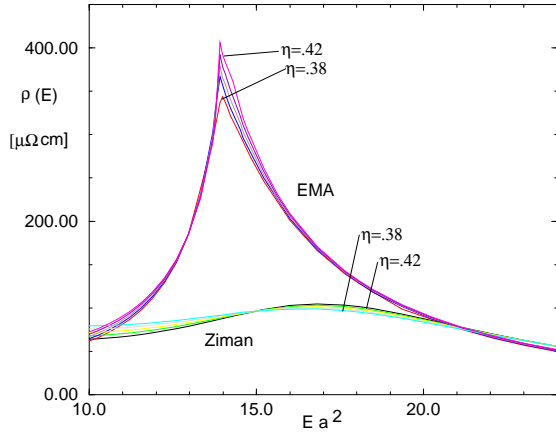


FIG. 10: Résistivité pour des puits de potentiel de paramètre  $Va^2 = 1.9\hbar^2/(2m)$  et divers facteurs de remplissage  $\eta$ .

turbation au deuxième ordre), la résistivité en EMA peut être renforcée de manière très significative, en particulier dans le régime pseudo-gap (qui est totalement négligé au niveau de Ziman). Sans surprise, la résistivité s'accroît avec le facteur de remplissage. Elle augmente également avec le potentiel, dans la mesure où la section efficace d'un seul diffuseur augmente également.

Quand on évalue la conductivité dans ce formalisme, on constate qu'elle résulte de plusieurs contributions. Celles-

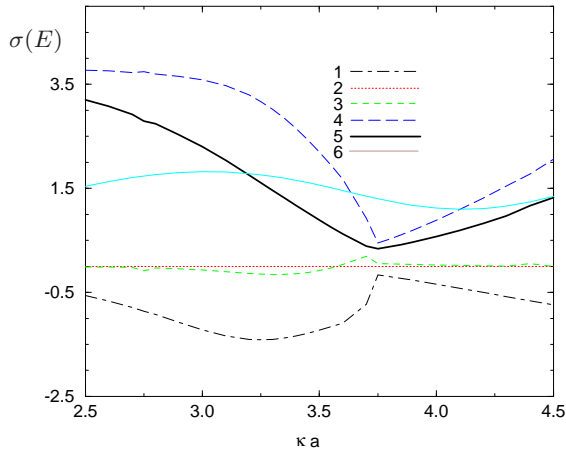


FIG. 11: Contributions à la conductivité pour des puits de potentiel de paramètre  $Va^2 = 1.9\hbar^2/(2m)$  et  $\eta = .42$ . 1 : contribution vertex de  $X_1$ , 2 : contribution vertex de  $X_4$ , 3 : contributions vertex ++ et --, 4 : contribution de la fonction spectrale, 5 : conductivité totale et 6 : résultat de Ziman.

ci proviennent en particulier de la contribution de la fonction spectrale, (qui ne prend en compte que les effets de temps de vie), et de diverses contributions où le vertex est renormalisé. Il s'avère que les autres contributions sont beaucoup plus petites, et je ne les évoquerai pas davantage. Comme le montre la figure 11, la diminution du

temps de vie résulte dans une diminution de la conductivité. Toutefois, comme la contribution vertex est systématiquement négative, la conductivité (et donc le temps de transport) sera encore plus faible que ce que l'on peut attendre en ne considérant que les effets de temps de vie. Ainsi il n'y a pas de relation immédiate entre ces deux temps, comme l'atteste également la figure 12.

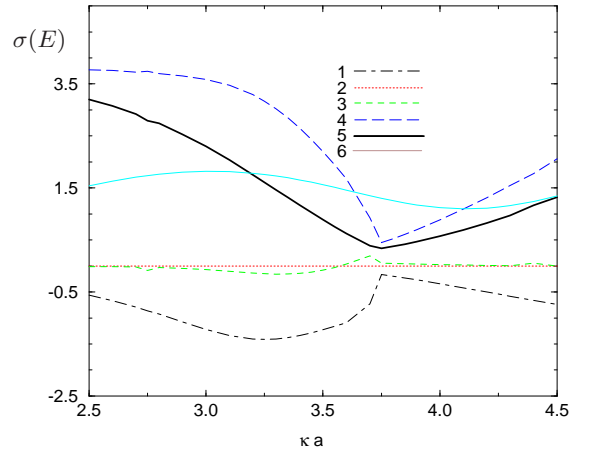
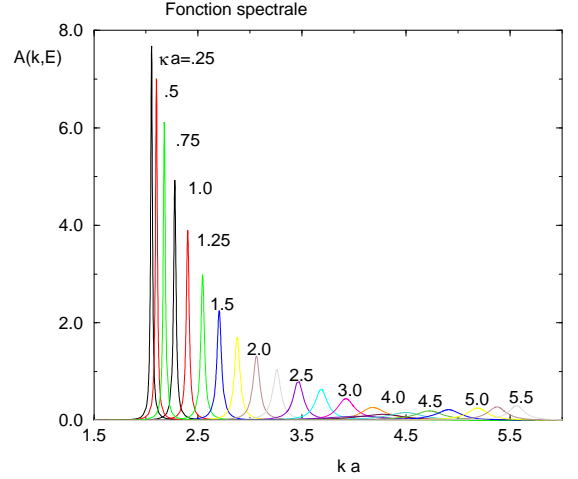


FIG. 12: Pour des puits de potentiel de paramètre  $Va^2 = 1.9\hbar^2/(2m)$ , en haut : fonction spectrale. En bas : Contributions à  $\sigma$ . 1 : contribution vertex de  $X_1$ , 4 : contribution de la fonction spectrale et 5 : conductivité totale.

Passons maintenant à la dépendance en température de la résistivité. Trois facteurs y contribuent : tout d'abord par l'intermédiaire de la dépendance en température du potentiel chimique. La deuxième contribution intervient au travers de la fonction de Fermi dans l'équation (36), et la troisième de la dépendance en température du facteur de remplissage indiquée dans la table I. C'est en prenant en compte ces trois contributions qu'on obtient la corrélation de Mooij représentée sur la figure 13. Manifestement le comportement observé par Mooij est bien représenté par ces calculs : le coefficient de température de la résistivité  $\alpha$  est effectivement positif (négatif)

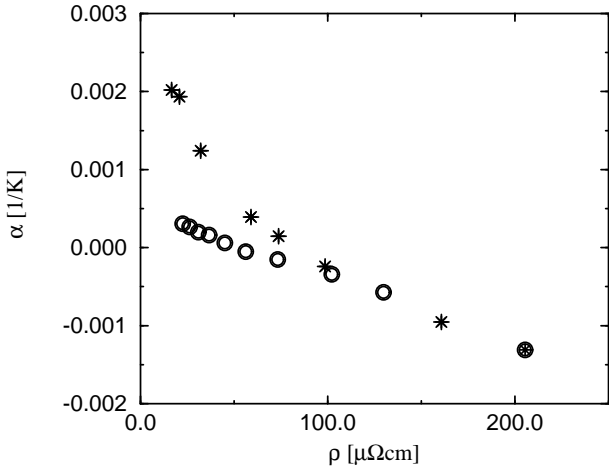


FIG. 13: Corrélation de Mooij à 300 K pour des puits de potentiel de paramètre  $Va^2 = 1.4\hbar^2/(2m)$ . Les étoiles (cercles) correspondent à  $2k_F > (<)k_p$ .

si  $\rho \lesssim (\gtrsim) 100 \mu\Omega \cdot cm$ , cette valeur “critique” dépendant toutefois du potentiel. De plus, l’ordre de grandeur de  $\alpha$  est également obtenu.

En ce qui concerne l’origine du comportement de  $\alpha$ , la contribution dominante provient de la dépendance en température du facteur de remplissage. L’augmentation de température se traduisant par une diminution de  $\eta$ , la résistivité diminuera dans le régime où elle est grande. Le deuxième facteur provient de la fonction de Fermi dans l’équation (36). Comme on peut l’imaginer à partir d’un développement de Sommerfeld, celui-ci va renforcer l’effet produit par la dépendance en température du facteur de remplissage. Cependant, la dépendance en température du potentiel chimique joue dans le sens opposé, mais ne parvient pas à surcompenser les deux effets susmentionnés.

## VI. POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE

En termes de fonctions de corrélations le pouvoir thermoélectrique prend une forme plus complexe que la conductivité, car il requiert a priori l’évaluation de deux fonctions de corrélations [2,4]. Il se met sous la forme

$$S = \frac{1}{eT} \frac{L^{12}}{L^{11}} \quad (38)$$

où  $L^{11}$  est la fonction d’autocorrelation courant de particules–courant de particules, et  $L^{12}$  la fonction de corrélation courant de particules–courant de chaleur.

Elles sont données par :

$$\begin{aligned} L^{11}(i\omega_n) &= \frac{i}{i\omega_n\beta} \int_0^\beta d\tau \exp(i\omega_n\tau) \langle T_\tau j(\tau) j(0) \rangle \\ L^{12}(i\omega_n) &= \frac{i}{i\omega_n\beta} \int_0^\beta d\tau \exp(i\omega_n\tau) \langle T_\tau j_Q(\tau) j(0) \rangle \end{aligned} \quad (39)$$

Une détermination simple du pouvoir thermoélectrique consiste à exprimer le courant de chaleur comme :

$$j_Q = j_E - \mu j \quad (40)$$

et à négliger la contribution du courant d’énergie  $j_E$  dans (38). Ceci peut se justifier à haute température, quand la cohérence des quasiparticules est perdue, mais pas à basses températures car le pouvoir thermoélectrique ne s’annulera pas pour  $T \rightarrow 0$ . Ce faisant on obtient que le pouvoir thermoélectrique reflète la dépendance en température du potentiel chimique. Ceci suggère donc de la mesurer !

Ici je vais néanmoins suivre une autre voie : pour effectuer la moyenne configurationnelle de la fonction de corrélation courant de particules–courant de chaleur il faudra procéder à la même renormalisation du vertex que ce qui avait été réalisé pour la conductivité. Ainsi la détermination du pouvoir thermoélectrique se simplifie considérablement et on obtient :

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 q E_F} \frac{\partial \ln(\sigma(E))}{\partial E} \quad (41)$$

qui peut être évalué tant avec la conductivité donnée en EMA que dans l’approximation de Ziman.

En fonction du taux de porteurs il est manifeste que le pouvoir thermoélectrique peut prendre les deux signes, comme représenté dans la figure 14. Il est typiquement positif pour  $n < n_c$ , et négatif pour  $n > n_c$ . En valeur absolue il est maximum pour  $n \simeq n_c$ , et diminue quand on s’éloigne du point critique.

Quand on compare avec le résultat obtenu avec la formule de Ziman nous obtenons des valeurs plus grandes, soit positives si  $E_F < E_m$  soit négatives si  $E_F > E_m$ . De nouveau la position de l’énergie de Fermi par rapport à  $E_m$  joue un rôle décisif sur le signe du pouvoir thermoélectrique. Il change de signe quand la résistivité atteint sa valeur maximale.

Passons maintenant à la dépendance en température du pouvoir thermoélectrique, représentée sur la fig. 15 [29]. Typiquement il augmente avec la température quand l’énergie de Fermi est plus petite que  $E_m$ , alors qu’il décroît quand  $E_F > E_m$ . Si  $|E_F - E_m| < k_B T$  il y a un régime de crossover où  $\partial S/\partial T$  peut prendre les deux signes. En effet, si  $E_F < E_m$ , on obtient  $\partial S/\partial T > 0$  si  $k_B T < E_F - E_m$  et  $\partial S/\partial T < 0$  si  $k_B T > E_F - E_m$ . Mais si  $E_F > E_m$ , on a  $\partial S/\partial T < 0$  si  $k_B T < E_F - E_m$  et  $\partial S/\partial T > 0$  si  $k_B T > E_F - E_m$ . Ce comportement a été observé dans les alliages métaux nobles–métaux polyvalents comme (Au, Ag, Cu)–Sn. En effet, une augmentation de la concentration de Sn (c’est à dire de la densité



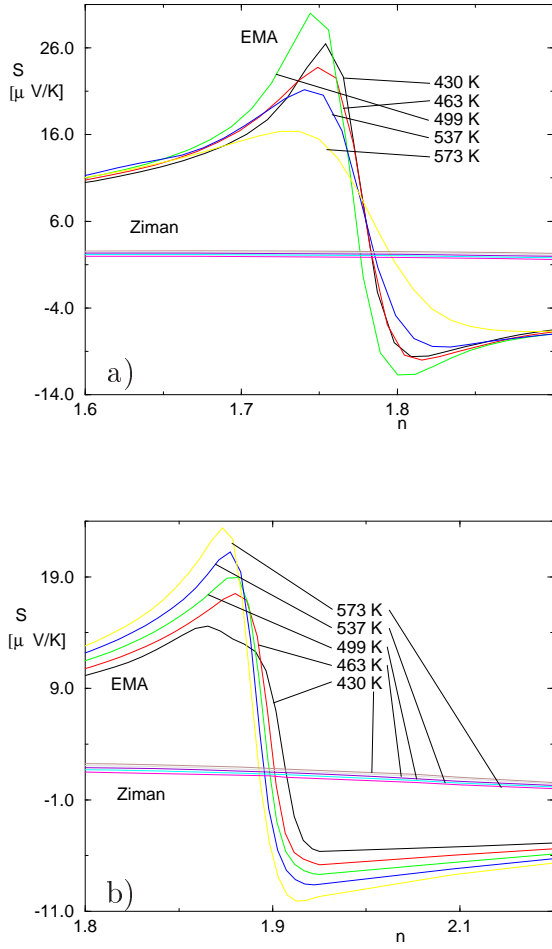


FIG. 14: Dépendance dans le taux de porteurs du pouvoir thermoélectrique pour a)  $Va^2 = 1.4\hbar^2/(2m)$ , et b)  $Va^2 = 1.9\hbar^2/(2m)$ .

des porteurs de charges) se traduit par un changement du signe du pouvoir thermoélectrique à basses températures de positif à négatif alors que la résistivité diminue [9].

## VII. RÉSUMÉ

En résumé nous avons présenté ici une description unifiée de diverses anomalies rencontrées dans les propriétés de transport des verres métalliques. Celles-ci semblent trouver leur origine dans la diffusion quasi-Bragg provoquée par l'ordre à courte portée. Par opposition à des fluctuations magnétiques critiques, cette diffusion est présente sur une large gamme de températures, sur laquelle des pouvoirs thermoélectriques importants peuvent, au moins en principe, être réalisés. Nous avons montré ici que la diffusion quasi-Bragg conduit à l'ouverture d'un

pseudo-gap, concomitant à une forte réduction du temps de vie et du temps de transport, mais que ces derniers ne

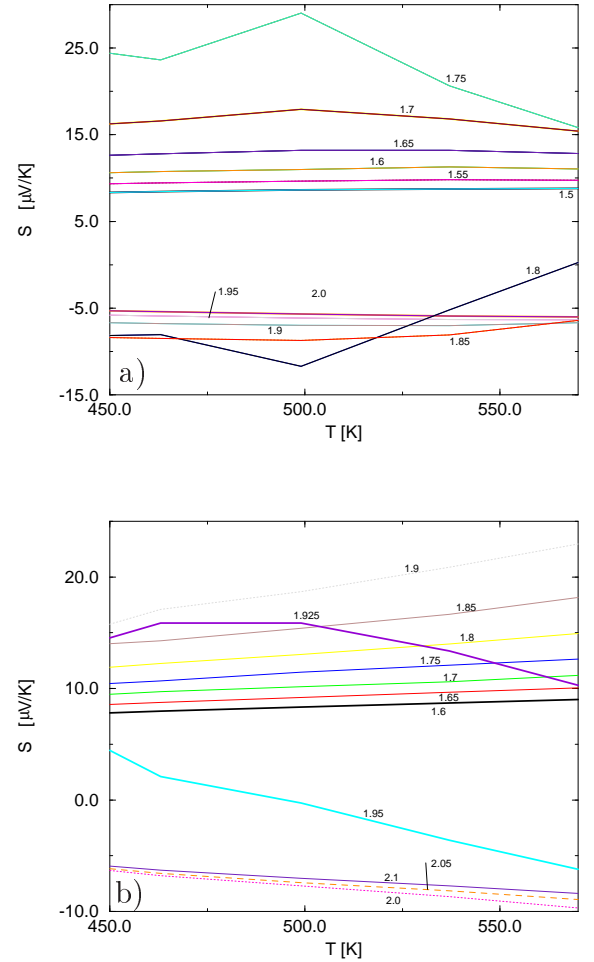


FIG. 15: Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique pour a)  $Va^2 = 1.4\hbar^2/(2m)$ , et b)  $Va^2 = 1.9\hbar^2/(2m)$ .

sont pas reliés.

C'est également ce pseudo-gap qui est à l'origine de la corrélation de Mooij, alors que c'est l'épaule dans la densité d'états qui se situe juste au-dessous de  $E_m$  qui donne un bon argument pour expliquer l'élévation de la température de recristallisation de certains verres.

## Remerciements

Je tiens à remercier très chaleureusement Bernard Coqblin et Patrick Bogdanski pour des discussions très intéressantes. Je remercie aussi le GDR- Thermoélectricité du CNRS de son soutien financier.

- 
- <sup>1</sup> R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan **12**, 570 (1957).
- <sup>2</sup> G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*, Kluwer Academic/Plenum Publishers (2000).
- <sup>3</sup> M. Hubermann et K. Chester, Adv. in Phys. **24**, 489 (1975).
- <sup>4</sup> J. M. Luttinger, Phys. Rev. **135**, A1505 (1964).
- <sup>5</sup> R. S. Fishman, Phys. Rev. B **39**, 2994 (1989).
- <sup>6</sup> J. H. Mooij, *Electrical Conduction in Concentrated Disordered Transition Metal Alloys*, Phys. Stat. Sol. **A17**, 521 (1973).
- <sup>7</sup> Même si la corrélation de Mooij repose sur la compilation de nombreuses données expérimentales, il serait inapproprié de l'étendre aux systèmes fortement corrélés, dont la physique est différente.
- <sup>8</sup> P. Häussler, F. Baumann, J. Krieg, G. Indlekofer, P. Oelhafen, H.-J. Güntherodt, Phys. Rev. Lett. **51**, 714 (1983).
- <sup>9</sup> P. Häussler, Phys. Reports **222**, 65 (1992).
- <sup>10</sup> P. Häussler, *Interrelation between electronic and ionic structure in metallic glasses*, Glassy Metals III, ed. H. Beck, H.-J. Güntherodt, Springer (1994).
- <sup>11</sup> P. Häussler, F. Baumann et al, Phys. Rev. Lett. **51**, 714 (1983) ; Journal of Non-Cryst. Solids 61 & 62, 1249 (1984).
- <sup>12</sup> C. Lauinger, F. Baumann, J. Phys. : Condens. Matter **7**, 1305 (1995).
- <sup>13</sup> M. Burkhardt, T. Moser, E. Compans, C. Lauinger, M. Loisl et F. Baumann, Sol. State Comm. **3**, 655 (1992).
- <sup>14</sup> M. S. Wertheim, Phys. Rev. Lett. **10**, 321 (1963).
- <sup>15</sup> M. S. Wertheim, J. Math. Phys. **5**, 643 (1964).
- <sup>16</sup> J. C. Percus, G. J. Yevick, Phys. Rev. **110**, 1 (1958).
- <sup>17</sup> U. Werner et R. Frésard, Z. Phys. B **104**, 379 (1997).
- <sup>18</sup> L. Roth, Phys. Rev. B **9**, 2476 (1974).
- <sup>19</sup> L. Huisman, D. Nicholson, L. M. Schwartz, A. Bansil, Phys. Rev. B **24**, 1824 (1981).
- <sup>20</sup> M. Itoh, R. Frésard, H. Beck, J. Phys. : Condens. Matter **1**, 6381 (1989).
- <sup>21</sup> Ce choix de frontière de phases est un peu arbitraire, et ne paie pas tout son tribut à la coexistence des phases trouvées à proximité du point critique.
- <sup>22</sup> A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth et M. Rozenberg, Rev. Mod. Phys. **68**, 13 (1996).
- <sup>23</sup> M. Lax, Rev. Mod. Phys. **23**, 287 (1957).
- <sup>24</sup> M. Lax, Phys. Rev. **85**, 621 (1952).
- <sup>25</sup> J. Ziman, Proc. Phys. Soc. Lond. **88**, 387 (1966).
- <sup>26</sup> J. Kroha, A. Huck et T. Kopp, Phys. Rev. Lett. **75**, 4278 (1995).
- <sup>27</sup> M. Itoh, R. Frésard et H. Beck, J. Phys. : Condens. Matter **2**, 2687 (1990).
- <sup>28</sup> R. Frésard, H. Beck et M. Itoh, J. Phys. : Condens. Matter **2**, 8827 (1990).
- <sup>29</sup> Dans ce contexte les valeurs de température indiquées résultent de la dépendance en température du facteur de remplissage, et non d'une échelle absolue de température.