UNCLASSIFIED

AD 408 698

DEFENSE DOCUMENTATION CENTER

FOR

SCIENTIFIC AND TECHNICAL INFORMATION

CAMERON STATION, ALEXANDRIA, VIRGINIA

UNCLASSIFIED

NOTICE: When government or other drawings, specifications or other data are used for any purpose other than in connection with a definitely related government procurement operation, the U. S. Government thereby incurs no responsibility, nor any obligation whatsoever; and the fact that the Government may have formulated, furnished, or in any way supplied the said drawings, specifications, or other data is not to be regarded by implication or otherwise as in any manner licensing the holder or any other person or corporation, or conveying any rights or permission to manufacture, use or sell any patented invention that may in any way be related thereto.

5 944 500

AD No. 408698

DDC FILE COPY

408 698

SEMI-ANNUAL TECHNICAL REPORT

6

TRANSPORT STUDIES OF DEFECT STRUCTURE INORGANIC COMPOUNDS

Oct. 1, 1962 through March 31, 1963

Westinghouse Research Laboratories
Pittsburgh 35, Pennsylvania

DDC
JUL 16 1963
TISIA A

NO OTS

(4) NA (5) 944 500 9 + 8 NA

(6) (See Cont.)

TRANSPORT STUDIES OF DEFECT STRUCTURE OXIDES

(21)

(15)

Reference: Contract Nonr-3800(00)
Req. No. NR359-444
(16) ARPA ~~Order~~ No. 300-62
Project Code 9800
(17) Task [redacted] NR359-444
(9) Semi-Annual Technical ~~Report~~ Rept.,
1 Oct. 1962 [redacted] 31 Mar[redacted]963.
Period of Performance: 1 April 1962 through 31 March 1963
Amount: $199,645
Project Scientist: R. R. Heikes
Telephone: 412-242-1500, Ext. 682-683

(10) NA (11) 31 MAR 63, (12) IV. (13) NA (14) NA (18) + (19) NA (20) U (21) (See above)

CONTENTS

Table of Contents

I. System ThO_2-Y_2O_3
~~by E. C. Subbarao and P. H. Sutter~~

II. Fluorite Phase in the System ZrO_2-CaO: X-Ray and Electrical Conductivity Study, ~~by T. Y. Tien and E. C. Subbarao~~

III. Order-Disorder and Ionic Conductivity in Cubic ZrO_2-CaO
~~by E. C. Subbarao and P. H. Sutter~~

IV. Conduction Properties of $Cd_2Nb_2O_7$ and $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$
~~by R. Mazelsky and W. E. Kramer~~

V. Une Etude des Propriétés de Transport des Semiconducteurs de Valence Melángée, by R. R. Heikes, A. A. Maradudin and R. C. Miller

File

AD-300362

NOTE: The work performed under this contract was made possible by the support of the Advanced Research Projects Agency through the Office of Naval Research.

SYSTEM ThO_2-Y_2O_3*

E. C. Subbarao and P. H. Sutter

ABSTRACT

Compositions in the ThO_2-$YO_{1.5}$ system were co-precipitated as the oxalates. Disks, pressed from decomposed oxalates, were sintered in oxygen at 1400-2200°C. Densities of the sintered disks were 96-98% of the theoretical. Solid solutions with the fluorite-type structure are formed up to 20-25 mole % $YO_{1.5}$ at 1400°C and up to 45-50 mole % $YO_{1.5}$ at 2200°C. Density data ~~have shown~~ show that these solid solutions correspond to $Th_{1-x}Y_xO_{2-0.5x}$, having a complete cation sublattice filled by the Th^{4+}* and Y^{3+}** ions, and vacancies in the anion sublattice. The observed increase in electrical conductivity with increase in $YO_{1.5}$ content is consistent with the notion that oxygen ions are the predominant charge carriers through a vacancy mechanism.

~~* Supported by ARPA through the U.S. Office of Naval Research.~~

* Th(4+)

** Y(3+)

INTRODUCTION

Thorium dioxide, ThO_2, has the cubic, CaF_2-type structure up to its melting point, ~3300°C. Yttrium sesquioxide, Y_2O_3 (or $YO_{1.5}$), crystallizes with the C-type rare earth oxide structure (or Tl_2O_3 type). This structure is closely related to that of CaF_2, from which it may be derived by an ordered omission of one-quarter of the anions and then a slight rearrangement of the atoms. Based on the similarity of the structure, extensive solid solution may be expected in the binary system ThO_2-$YO_{1.5}$. Hund and Mezger[1] found that 22 to 30 mole % $YO_{1.5}$ is soluble in ThO_2 at 1200°C.

The purpose of the present investigation is to determine the phase relations and solid solubility in the binary system ThO_2-$YO_{1.5}$ at temperatures up to 2200°C, to examine the defect structure of the resulting solid solutions and to present a preliminary account of the correlation between the defect structure and ionic conductivity measured on dense ceramic disks. Further details of the ionic conductivity of ThO_2 solid solutions will be discussed elsewhere.

II. SPECIMEN PREPARATION

Thorium nitrate and yttrium nitrate, obtained from Lindsay Division of the American Potash and Chemical Corporation, are the

starting materials. Spectrographic analyses of these materials are given in Table I. The nitrates were dissolved in distilled water and the oxide contents were determined by ignition at 1300-1400°C. The nitrate solutions were mixed in the required proportions to prepare the desired solid solution compositions. Thorium and yttrium salts can be precipitated either as (A) the hydroxide or (B) the oxalate.

(A) Hydroxide: In this method, described in detail by Hund and Mezger,[1] the heated nitrate solution was added to boiling ammonium hydroxide solution with vigorous stirring. The precipitate was filtered, washed and dehydrated at 105°C. After grinding, it was decomposed to the oxides at 1200°C. The oxide mixture was ground, pressed into disks and the disks were sintered at temperatures between 1400° and 2000°C. The densities of disks that were prepared from the hydroxide and from the oxalate are compared in Table II. The densities were determined from the mass and the dimensions. Inasmuch as the oxalate method led to higher densities, the hydroxide method was discarded.

(B) Oxalate: Since the particle size distribution of the starting oxide powder has a remarkable influence on the sintering behavior of the oxide, it is advantageous to obtain fine-grained oxides. In a sintering study of thoria obtained from the hydroxide, carbonate, nitrate, and oxalate, Kantan et al[2] concluded that the oxalate method yielded the maximum density.

In this method, the nitrate solutions were placed in an ice bath. Saturated oxalic acid was added drop by drop while the chilled nitrate solution was vigorously stirred. Beyond this step, two courses were available: (1) dehydration of the entire solution, or (2) filtration and dehydration of the precipitate.

(1) The entire solution was dehydrated at about 120°C, leaving a cake at the bottom of the beaker. The top surface of the cake was more granular than the bottom. This difference in grain size became more pronounced on heating at about 900°C. X-ray diffraction studies of the different portions of the cake indicated the granular material at the top of the cake to be mostly $YO_{1.5}$ and the fine material at the bottom to be essentially ThO_2. The reasons for segregation and grain growth of $YO_{1.5}$ are not clear at present. Disks, pressed from this powder without much grinding, had an inhomogeneous appearance after firing to 2000°C for 4 hrs. White specks (of Y_2O_3) were randomly distributed throughout the volume of the disk. Careful grinding was necessary to obtain homogeneous solid solutions from material prepared by this method.

(2) The precipitate was filtered, taking care to avoid segregation in the beaker, washed until the precipitate was free of acids, and then dehydrated at about 120°C. The resulting fine-grained oxalates were calcined to the oxides at 900°C[3,4] for 8-12 hrs. The

oxide powder was homogeneous and fine-grained. This method gave satisfactory results and was therefore followed in the rest of the investigation.

The powder was ground and pressed into disks, 3-12.5 mm in diam. and 1-10 mm in thickness at a pressure of about 20,000 psi. After precalcination at 1400°C for 4 hrs. in a globar furnace, the specimens were sintered in an oxygen atmosphere in the temperature range 1600 to 2200°C for 3 to 7 hrs. using a propane-oxygen pot furnace. During sintering, the specimens were enclosed in covered thoria crucibles to avoid contact with undesirable vapor species that may be present in the furnace chamber. To prevent the disks from sticking to each other during sintering, they were separated using powders sintered at 2250°C as spacer material.

The ThO_2 solid solution compositions sintered in oxygen range in color from ivory white to brown, the intensity of the brown color increasing with $YO_{1.5}$ for a given sintering temperature and increasing with temperature for a given $YO_{1.5}$ content.

Typical microstructures of polished and etched surfaces of the sintered specimens are shown in Fig. 1. The pure thoria was etched by hot phosphoric acid and the others by hot sulfuric acid. The grain size of all of the specimens is of the order of 20 microns, and increases slightly with increasing $YO_{1.5}$ content. The pore size also appears to increase with $YO_{1.5}$ content. The porosity has been roughly estimated

at 2-4 percent in the specimens with 0 to 15 mole percent $YO_{1.5}$, the higher porosity applying to the higher $YO_{1.5}$ content.

III. PHASE RELATIONS

Specimens that had been sintered between 1400° and 2200°C for 3 to 6 hrs. in an oxygen atmosphere were cooled in the furnace after turning off the gas flame. X-ray examination of the sintered specimens, using Cu Kα radiation, was used to determine the phases present.

The system may conveniently be divided into three regions: ThO_2-type solid solutions, Y_2O_3-type solid solutions and a two phase region separating these two solid solutions. Solid solutions with fluorite-type structure were found up to 45-50 mole % $YO_{1.5}$ at 2200°C, decreasing to 20-25 mole % $YO_{1.5}$ at 1400°C. The latter value is consistent with Hund and Mezger's results.(1) The lattice parameters of specimens sintered at 2200°C are given in Table III and plotted in Fig. 2. These values were obtained from diffraction lines with $2\theta > 100°$ and extrapolated according to the method of Nelson and Riley.(5) The decrease of lattice constant with $YO_{1.5}$ content is due to the smaller size of the Y^{3+} ion (0.92 A) compared to the Th^{4+} ion (0.99A).

IV. DEFECT STRUCTURE AND IONIC CONDUCTIVITY OF THE FLUORITE PHASE

When the Th^{4+} ions are replaced by Y^{3+} ions, charge neutrality can be restored by one of two structural schemes: (1) The cation sublattice is completely filled by Th^{4+} and Y^{3+} ions and the appropriate number of anion vacancies are created. (2) The anion sublattice is complete and the excess cations occupy interstitial sites. In order to distinguish between these two models, densities corresponding to them are computed using the lattice parameters listed in Table III. These density values are compared in Fig. 3 with those measured pycnometrically on powders, sintered at 2200°C, using butyl phthalate as the liquid. On the basis of these data, it was concluded the ThO_2 solid solutions have fluorite type structure with a filled cation sublattice and anion vacancies. These solid solutions may therefore be represented by $Th_{1-\underline{x}}Y_{\underline{x}}O_{2-0.5\underline{x}}$.

The densities of sintered disks used for conductivity measurements were measured by a displacement method using butyl phthalate. These values are also included in Fig. 3 and show that these specimens have a porosity of 1-5%, in agreement with the photomicrographic study.

Electrical conductivity was measured on the sintered disks with platinum paste electrodes at a frequency of 1000 cps

using a modified General Radio capacitance bridge in conjunction with decade resistance and capacitance boxes. The data for ThO_2 (obtained by the decomposition of the nitrate as well as the oxalate) and for ThO_2 with 1, 2 and 5% $YO_{1.5}$ for the temperature range 500° to 1400°C are shown in Fig. 4, where log σT is plotted versus reciprocal absolute temperature. The conductivity increases with increasing $YO_{1.5}$ content. This behavior is consistent with the notion that the current carrying species in these solid solutions are the anion vacancies and that the conductivity increases with anion vacancy concentration.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are thankful to J. Hrizo for technical assistance.

REFERENCES

1. F. Hund and R. Mezgar, Z. Physik. Chem. 201, 268 (1952).

2. S. K. Kantan, R. V. Raghavan, and G. S. Tendolkar, Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd Geneva, 1958, 6, 132.

3. R.W.M. D'Eye and P. G. Sellman, J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 143 (1955).

4. Y. Harada, Y. Baskin, and J. H. Handwerk, J. Am. Ceram. Soc. 45, 253 (1962).

5. J. B. Nelson and D. P. Riley, Proc. Phys. Soc. (London) 57, 160, (1945).

Table I -- Spectrographic Analyses of Starting Materials

$Th(No_3)_4$		$Y(No_3)_3$	
Element	ppm	Element	ppm
Bi	< 1	Mg	20
Ca	2.5	Si	200
Cu	2	Fe	200
In	< 1	Mn	50
Mg	3	Ca	< 100
Nb	< 2	Al	50
Pb	< 1	Cu	< 100
Si	15	Ti	50
Sn	< 1	Co	< 100
Ti	< 2	Ni	< 100
U	< 100		
W	< 30		
Zn	< 10		
Zn	3		
Y	< 2		
Ce	< 200		
Au	< 10		
Ba	< 3		
K	< 6		
Na	3		
P	< 50		
Sb	< 1		
Sn	< 1		

I

Table II -- Densities of Sintered Thoria Specimens

Sintering Conditions	Hydroxide (Calcined at 600°C - 8 hrs.)	Oxalate (Calcined at 900°C - 12 hrs.)
1200°C - 2 hrs.	7.4 g cm^{-3}	7.3 g cm^{-3}
1400°C - 2 hrs.	7.5	7.8
1600°C - 2 hrs.	7.3	8.9
1800°C - 2 hrs.	7.9	9.7

Table III -- Lattice Parameters

Mole % $YO_{1.5}$*	Lattice Constant, a, Å
0	5.596 ± 0.001
5	5.588 ± 0.001
10	5.582 ± 0.001
15	5.572 ± 0.001
20	5.568 ± 0.001
25.7	5.549 ± 0.001
30	5.540 ± 0.001
35	5.527 ± 0.001
40	5.512 ± 0.001
50	5.490 ± 0.001
55	5.483 ± 0.002
60	5.500 ± 0.002

*Specimens were sintered in oxygen at 2200°C for 3 hrs.

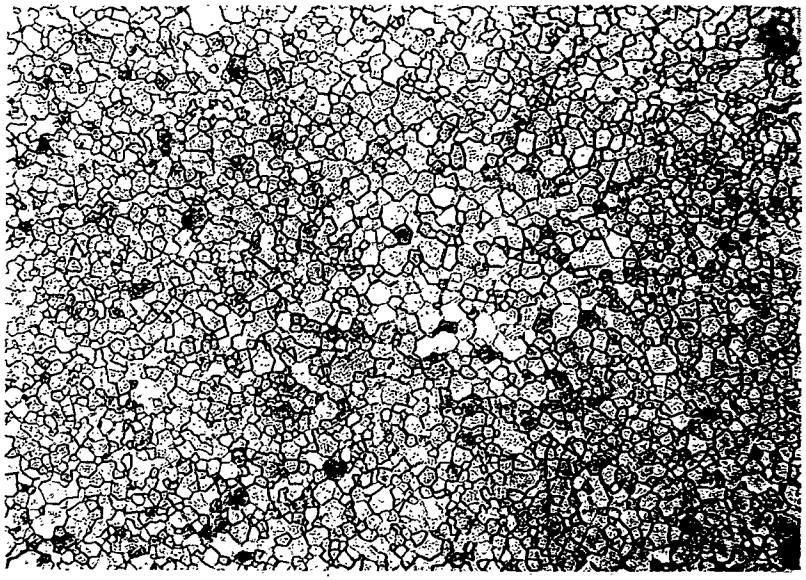
LIST OF FIGURES

1. Typical Microstructure

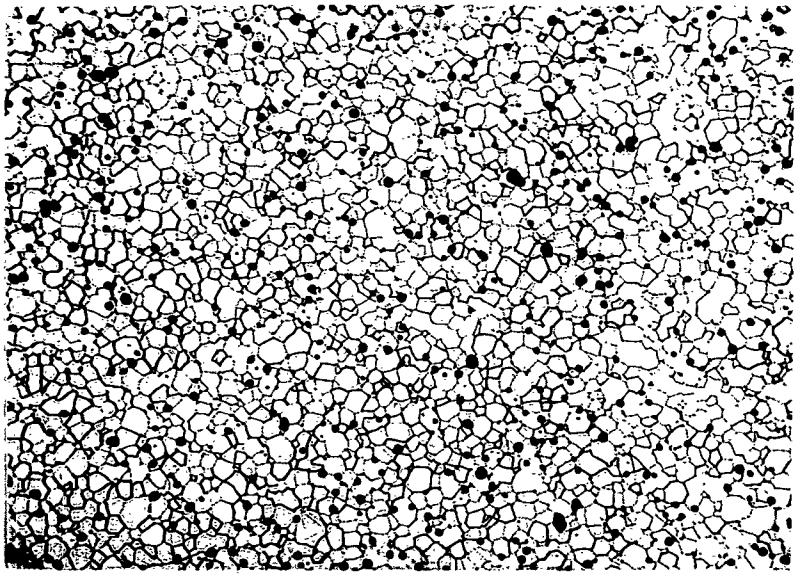
2. Lattice Parameters

3. Densities of ThO_2-$YO_{1.5}$ Solid Solutions

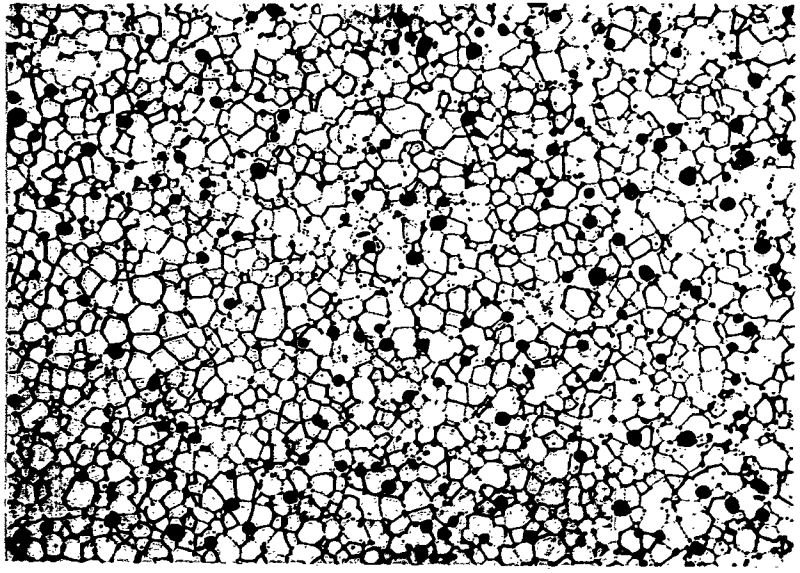
4. Electrical Conductivity vs 1/T



A



B



C

Fig. 1—Typical microstructures of ThO_2 - $YO_{1.5}$ solid solutions ceramics (2200 °C - 3 hrs)

A ThO_2

B 5% $YO_{1.5}$

C 15% $YO_{1.5}$

200 μ

CLM 26512

CURVE 566476

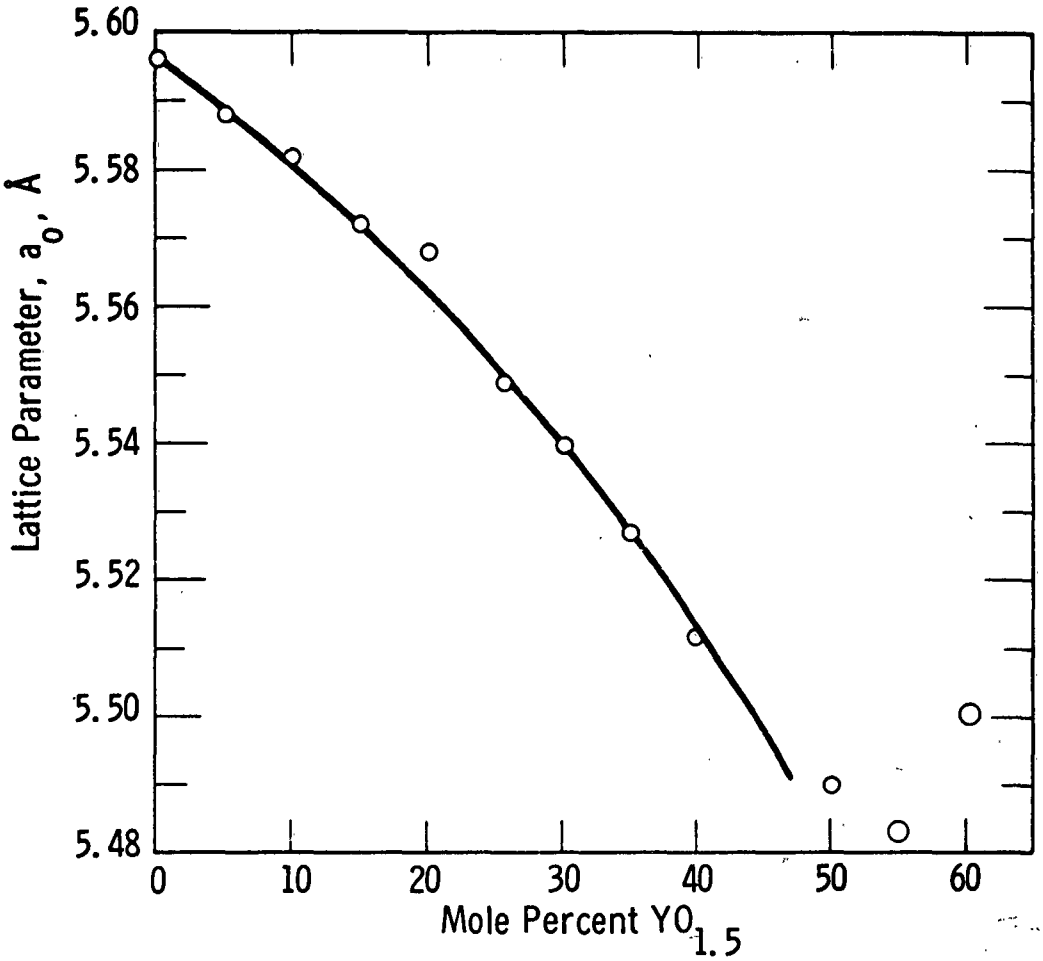


Fig. 2 —Lattice parameters in the system ThO_2 - $YO_{1.5}$

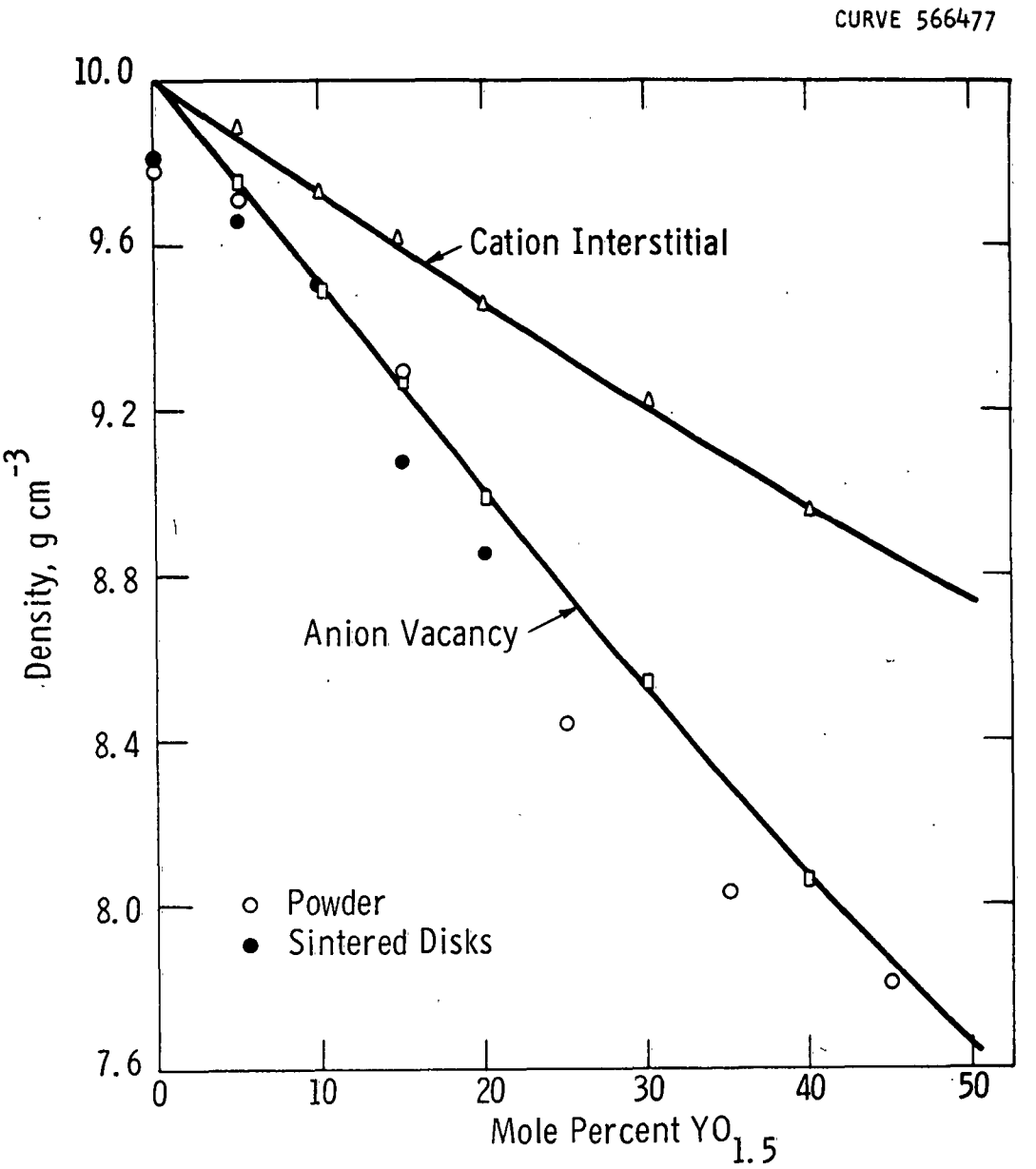
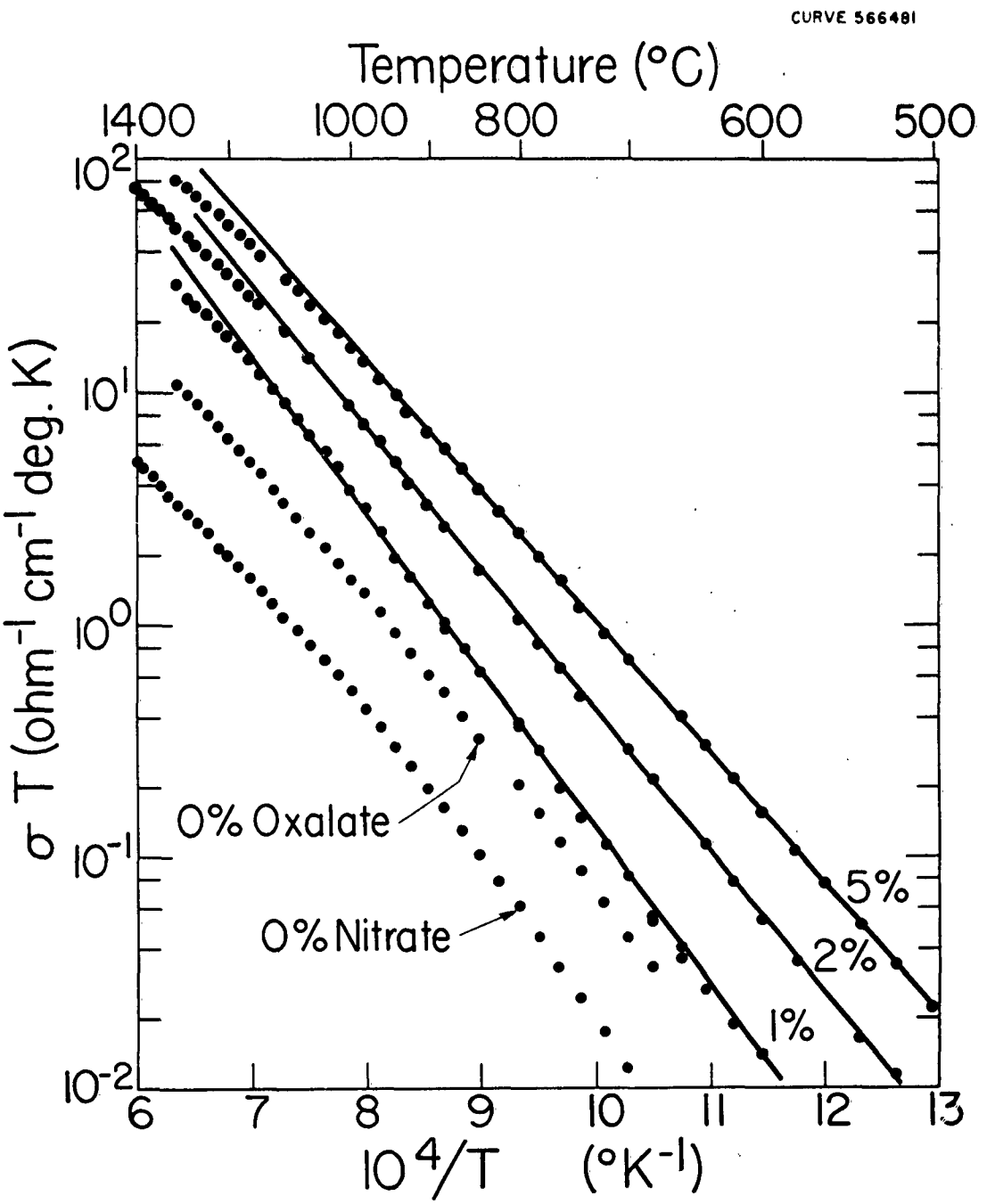


Fig. 3 —Densities of ThO_2 - $YO_{1.5}$ solid solutions



Conductivity vs. temperature

Figure 4

FLUORITE PHASE IN THE SYSTEM ZrO_2-CaO: X-RAY AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY STUDY*

by

T. Y. Tien and E. C. Subbarao

ABSTRACT

In the ZrO_2-CaO system cubic solid solutions of the fluorite-type structure are formed between 12 and 22 mole per cent CaO for specimens fired at 2000°C and subsequently quenched from 1400°C. The lattice parameter increased linearly from 5.125 A to 5.144 A with increasing CaO content. Results of X-ray diffraction intensity studies favored the oxygen ion vacancy model over the cation interstitial model for these solid solutions. As the CaO content was increased from 13 to 20 mole per cent, the electrical conductivity at 1000°C decreased from 5×10^{-2} to 6×10^{-3} ohm^{-1} cm^{-1} and the activation energy increased from 1.11 to 1.35 e.v. Specimens heated at 1000°C for one week showed extra X-ray diffraction lines. These data coupled with accompanying changes in electrical conductivity are discussed in terms of an order-disorder transition.

* Supported by ARPA through Office of Naval Research.

I. INTRODUCTION

Over the years, zirconia, ZrO_2, and zirconia combined with oxides of di- and tri-valent metals have been the subject of numerous investigations, first as a refractory and more recently as a solid electrolyte in galvanic[1] and fuel cells.[2] Summaries of the voluminous literature on zirconia are presented by Ryshkewitch,[3] Roth,[4] Stocker,[5] and Collongues et al.[6] among others.

Zirconia has monoclinic symmetry at room temperature and transforms to a tetragonal form at about 1100°C, accompanied by a large, disruptive volume change. Duwez et al.[7] showed that zirconia compositions containing 16 to 30 mole per cent CaO have cubic symmetry when quenched from 2000°C. On the otherhand, Hund[8] found the cubic phase to exist from 10 to 20 mole per cent CaO in specimens prepared at 1460°C. Dietzel and Tober[9] reported that cubic solid solutions extend from 7 to 24 mole per cent CaO at 1800°C and from 14 to 20 mole per cent CaO at 1400°C. A recent Russian investigation[10] places the cubic phase field between 10 and 40 mole per cent CaO in specimens prepared at 1500°C. Thus, considerable disagreement exists about the cubic phase region in the ZrO_2-CaO system.

The cubic solid solutions in this system have the fluorite-type structure. Hund[8] compared measured densities with values computed for two structure models: one in which anion vacancies are created and the other in which excess cations occupy interstitial sites. His results support the anion vacancy model, i.e. the Zr^{4+} and Ca^{2+} ions completely fill the cation sites and electrical neutrality is preserved by the creation of anion vacancies, the number of vacancies created being equal to the number of molecules of CaO added.

Electrical conductivity measurements by Hund,[8] Trombe and Foex,[11] Kingery et al.[12] and others revealed rather high electrical conductivities for these cubic solid solutions at elevated temperatures. Kingery et al.[12] have demonstrated by means of oxygen diffusion and conductivity measurements that the transference number for oxygen ions in $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ is

near unity. Recently, Rhodes and Carter[13] measured the cation mobility in these solid solutions and found that the diffusion rates of both Zr^{4+} and Ca^{2+} ions were several orders of magnitude lower than that measured for the oxygen ion. Weissbart and Ruka's[14] results indicate that the electronic conductivity makes rather a small (perhaps less than 2 per cent) contribution to the total conductivity. Thus, the electrical conductivity is essentially due to the movement of oxygen ions through anion vacancies. This relationship between conductivity and anion vacancies in these solid solutions might be expected to lead to an increase in conductivity with an increase in the concentration of anion vacancies (and CaO content). However, the limited available data such as that reported by Trombe and Foex[11] indicate decreasing conductivity with increasing CaO content in the cubic phase field.

The present investigation was undertaken: (1) to delineate the cubic phase boundaries when high purity materials are used, (2) to obtain support for the anion vacancy structure model for the fluorite-type phase by means of X-ray diffraction intensity studies, (3) to measure electrical conductivity of several cubic solid solution compositions over a wide range of temperature, and (4) to attempt an explanation for the relationship between conductivity and anion vacancy concentration.

II. SPECIMEN PREPARATION

Chemically pure calcium carbonate and hafnium-free ZrO_2 were used to prepare the CaO-ZrO_2 compositions. The spectrographic analysis of the ZrO_2 appears in Table I. The weighed mixtures were wet blended using acetone as the vehicle, dried, and then reacted at 1350°C for 24 hours in platinum containers. The reacted mixtures were comminuted, compacted into right circular cylindrical specimens and then sintered in an oxygen atmosphere in a muffled propane-oxygen pot furnace at 2000°C for 2 hours. The sintered specimens were subsequently annealed at 1400°C for one week. The apparent densities of all compositions were in the range 90 to 95 per cent of theoretical. The theoretical densities were computed from lattice parameter data and were based on the oxygen vacancy model. The representative microstructures are presented in Figure 1.

III. RESULTS AND DISCUSSION

1. Solid Solubility

X-ray diffraction photographs were obtained with a 11.4 cm Debye -Scherrer camera on a Norelco diffraction unit using Cu K_α radiation. Single phase cubic fluorite-type solid solutions were observed for compositions containing approximately 12 to 22 mole per cent CaO. These specimens were heated at 2000°C for 2 hours, annealed at 1400°C for one week and then air quenched from 1400°C. The lattice parameters versus composition are plotted in Figure 2. The values were obtained by measuring diffraction lines with $2\theta > 100°$ and extrapolating by the method of Nelson and Riley.[15] The back reflection lines of compositions containing less than 12 mole per cent CaO were always so diffuse that accurate lattice parameter measurements could not be made. Compositions containing 11 mole per cent CaO or less showed monoclinic ZrO_2. $CaZrO_3$ was detected in samples with 24 mole per cent CaO or more. Thus the X-ray study places the limits of the cubic phase at approximately 12 and 22 mole per cent CaO.

Crushed fragments of the specimens were examined with a petrographic microscope using crossed nicols. Birefringent phases (monoclinic ZrO_2 and $CaZrO_3$) were detected in 12 and 22 mole per cent CaO compositions. Polished and etched surfaces of the sintered specimens were viewed under a metallographic microscope. Traces of second phase inclusions were observed in 12 and 22 mole per cent CaO samples, as shown in Figures 1 a and 1 c.

According to the present results, the cubic phase extends from between 12 and 13 mole per cent to between 20 and 21 mole per cent CaO under the conditions of preparation employed. These limits are in fair agreement with Hund's data.

2. X-Ray Intensity Study

The ZrO_2-CaO solid solutions crystallize with the cubic fluorite-type structure of space group Fm3m. Hund[8] proved by density measurements that the cation lattice sites were completely filled with Zr^{4+} and Ca^{2+} ions and that anion vacancies were created to preserve electrical neutrality. The present experiment was performed to find direct X-ray evidence for the proposed model.

The intensity of X-ray diffraction lines was measured on a Norelco diffractometer using Cu K_α radiation. The composition studied contained 14 mole per cent CaO and was heated at 1400°C for a week, after sintering at 2000°C for 2 hours. The structure factors, F_{obs}, were then calculated by the relationship:

$$\left| F_{obs.(hkl)} \right| = K\sqrt{I_{obs.(hkl)} \cdot P \cdot M} \qquad (1)$$

where I_{obs} is the observed intensity, p is the Lorentz-polarization factor, M is the multiplicity factor and K is a scale factor. The observed structure factors were then compared with the calculated values. These calculations were based on two models: (1) all cations randomly located on the cation lattice sites with compensating anion vacancies, and (2) completely filled anion sites with the excess cations located in 1/2, 1/2, 1/2 interstitial positions, which were considered to be the most probable sites. The calculated structure factors were obtained by:

$$F_{calc.(hkl)} = \sum_{i}^{N} f_n \, e^{2\pi i (h u_n + k v_n + l w_n)} \qquad (2)$$

and

$$f_n = f_{obs.} \, e^{-B(\sin^2\theta/\lambda^2)} \qquad (3)$$

where f_{obs} is the tabulated ionic structure factor; B is a temperature factor and u, v and w the coordinates of the ions. The temperature factor used here was 2.3×10^{-16} cm^2.

The results obtained are listed in Table II. In general, the anion vacancy model fits the observed values better. The disagreement factor, R, was computed according to:

$$R = \frac{\sum | F_{obs.} - F_{calc.} |}{\sum | F_{obs.} |} \qquad (4)$$

and the values obtained were:

1. R = 6.2% for the anion vacancy model.
2. R = 11.2% for the cation interstitial model.

These results favored the anion vacancy model over the cation interstitial model. However, the existence of a mixture of both models could not be completely excluded on the basis of these results.

3. Electrical Conductivity

Electrical conductivity was measured at 1000 cps on all specimens which were heated at 1400°C for one week after sintering at 2000°C for 2 hours. Measurements were made on a General Radio impedance bridge Model 650A with an external null detector. Platinum electrodes were applied in the form of paste to the cylindrical specimens which were then heat treated at 1400°C. The specimen was spring loaded between two platinum blocks to which platinum lead wires were attached. The whole assembly was heated in a platinum wound tube furnace at a heating rate of 10°C per minute and measurements were made at 20°C intervals from 500 to 1400°C. The results are presented in Figure 3 where log conductivity is plotted versus reciprocal absolute temperature. Between 500°C and about 1100°C the conductivity, σ (ohm^{-1}-cm^{-1}) can be represented by:

$$\sigma = A\exp \frac{-Q}{kT} \qquad (5)$$

where Q is the activation energy, k is the Boltzmann constant, T is the absolute temperature and A is a pre-exponential term. The conductivity -temperature data for the various cubic solid solutions are given by the following:

$1.26 \times 10^3 \exp \frac{-1.11}{kT}$ ohm^{-1}-cm^{-1} for 13 mole % CaO

$1.52 \times 10^3 \exp \frac{-1.17}{kT}$ ohm^{-1}-cm^{-1} for 15 mole % CaO

$2.17 \times 10^3 \exp \frac{-1.06}{kT}$ ohm^{-1}-cm^{-1} for 16 mole % CaO

$1.71 \times 10^3 \exp \frac{-1.30}{kT}$ ohm^{-1}-cm^{-1} for 18 mole % CaO

$1.37 \times 10^3 \exp \frac{-1.35}{kT}$ ohm^{-1}-cm^{-1} for 20 mole % CaO

The results for the 15 mole per cent CaO composition may be compared with those of Hund[8] and of Kingery et al.[12] For this composition, Hund obtained an activation energy of 1.21 e. v. and Kingery's data can be expressed by $\sigma = 1.50 \times 10^3 \exp(-1.26/kT)$. Thus, the activation energy for conduction obtained by different investigators is in fair agreement. However, the conductivity values differ widely. Hund's specimens, which were prepared at 1500°C and therefore were perhaps more porous than Kingery's and our specimens, have the lower conductivity. Though Kingery's specimens, like ours, were prepared at 2000°C, his conductivity values are lower than those reported here. This may possibly be due to contact resistance effects as a result of employing spring loaded platinum blocks, whereas painted platinum electrodes were used in the present study. The conductivities obtained by different investigators at 1000°C for $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ are compared below:

Conductivity, $ohm^{-1}cm^{-1}$	Investigator
4×10^{-3}	Trombe and Foex[11]
2.7×10^{-3}	Volchenkova and Pal'guev[10]
2.2×10^{-3}	Hund[8]
2.3×10^{-2}	Kingery et al.[12]
2.6×10^{-2}	Rhodes and Carter[13]
3.3×10^{-2}	Present Work

The improved conductivity of the present material may be attributed to several factors; higher purity materials, higher density and possibly better electrodes.

The present results show that with increasing CaO content, the activation energy increases and the conductivity decreases for any given temperature. However, the conductivity maximum reported by Trombe and Foex[11] and by Volchenkova and Pal'guev[10] at 15 mole per cent CaO was not observed in the present work. The variation in the pre-experimental term with CaO content observed in the present study is not considered significant.

The electrical conductivity, σ, of an ionic solid can be written[17] as:

$$\sigma = \sum n_i q_i \mu_i \qquad (6)$$

where n_i is the density of carriers of type i with effective charge of q and mobility μ. In the introduction, evidence has been cited showing that the cation and electronic contributions to the total conductivity of the fluorite phase in the ZrO_2-CaO system are very small. Therefore, anion vacancies dominate the conduction mechanism. Hence, equation (6) may be rewritten as:

$$\sigma = n q \mu \qquad (7)$$

where all the symbols are now referred to oxygen ions. The concentration of anion vacancies is fixed by composition,[8] i.e. each molecule of CaO added introduces one anion vacancy. It may, therefore, be expected, as in the case of impure alkali and silver halides, that the conductivity increases essentially linearly with defect concentration. However, the present data (Figure 3) show that the conductivity actually decreases as the CaO content is increased from 13 to 20 mole per cent. This is shown more clearly in Figure 4, where the logarithm of conductivity was found to decrease with CaO content at an approximately linear rate, the rate of this decrease decreasing with increasing temperature. This behavior can arise from either or both of the following: (1) a decrease in charge carrier concentration and (2) a decrease in carrier mobility, with increasing CaO content.

In the solid solutions under discussion, the defect concentration (Ca^{2+} ions and anion vacancies) is quite high. Under these conditions, the charges tend to balance themselves locally so that the probability for the formation of Ca^{2+} ion - anion vacancy complexes, or probably larger clusters, is quite high. Lidiard[17] has shown that at low concentrations ($c < \sim 1\%$) the degree of association increases with increasing defect concentration. However, the number of free carriers continues to increase with increasing defect concentration but undoubtedly at lower than a linear rate. Thus the simple association theory does not account for decreasing conductivity through reduced carrier concentration.

The following model is proposed to account for the observed dependence of conductivity on CaO content. The oxygen ion, which is the charge carrier, has to pass between two metal ions to reach an adjacent anion site.

These metal ions may be two Zr^{4+} ions, one Zr^{4+} and one Ca^{2+} ion, or two Ca^{2+} ions. In as much as the Ca^{2+} ion (0.99 A) is approximately 25% larger than the Zr^{4+} ion (0.78 A), it is expected that the energy required for an oxygen ion to pass between two Ca^{2+} ions will be largest while that for the case of two Zr^{4+} ions is the smallest. Each oxygen ion is surrounded by four metal ions in the fluorite lattice. As the CaO content increases from 13 to 20 mole per cent, the probability of having one Ca^{2+} ion as a nearest neighbor to an oxygen ion increases from 34% to 41% and the probability of having two Ca^{2+} ions as nearest neighbors to an oxygen ion increases from 7.7% to 17%. Therefore the activation energy for conduction increases and consequently the conductivity at a given temperature decreases with increasing CaO content. The above calculation is based on a random distribution of Ca^{2+} ions. If an ordering of the Ca^{2+} ions and anion vacancies takes place, as discussed in the next section, the probability of an oxygen ion passing a Ca^{2+} ion in reaching an anion vacancy increases and therefore the conductivity is lowered.

Kingery[12] obtained good agreement between the diffusion coefficient calculated from his conductivity data using the Nernst-Einstein relation and the measured diffusion coefficient for oxygen ions in $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$. This fact was the basis for attributing the electrical conductivity to oxygen ion mobility. Anion diffusion coefficients calculated using conductivities of the present study and the Nernst-Einstein relation are higher (by about 50%) than values observed by Kingery. Two possible factors, if applicable, would tend to bring the calculated and observed diffusion coefficients closer: (1) correlation factor[17] which for fluorite structure has a value of 0.65* and (2) defect ordering which may take place at lower temperatures during the diffusion experiments which may make the use of lower conductivities of the ordered state more appropriate.

In the temperature range 1000 to 1200°C, the log σ vs 1/T curves show a change in slope, the magnitude of which increases with increasing CaO content (Figure 3). This is believed to be a true behavior of the

---

* The correlation factor, f, is defined by: $\frac{D_i}{\sigma_i} = f\,(kT/Nq_i^2)$ where D_i, σ_i, and q_i are the diffusion coefficient, electrical conductivity and charge of i ions, respectively. N is the concentration of lattice sites of a given kind. The other symbols have their usual significance.

material and not related to equipment or measurement techniques. The change in slope arises from an order-disorder transition as discussed in the next section.

4. Order-Disorder Transition

Specimens, sintered at 2000°C for 2 hours and annealed at 1400°C for one week, showed only the cubic fluorite phase by X-ray diffraction. However, on further annealing the same specimens at 1000°C for one week, extra diffraction lines appeared which were not present in the 1400°C annealed samples. The extra lines could not be accounted for by monoclinic or tetragonal ZrO_2, or $CaZrO_3$. Thus a decomposition of the cubic phase at 1000°C can be ruled out. No second phase was observed with the petrographic microscope.

The indexed X-ray patterns of the 20 mole per cent CaO sample heated at 1400°C and at 1000°C are given in Table III. The pattern for the 1000°C sample was indexed by taking a cell edge four times the basic cubic cell edge. The superstructure lines disappeared when the specimens were reheated to 1400°C indicating a reversible order-disorder transition.

Electrical conductivity versus temperature data for a 20 mole per cent CaO specimen annealed at 1000°C for a week are shown in Figure 5. At temperatures below 1100°C, those specimens heated at 1000°C exhibited a lower conductivity than those heated at 1400°C. Beyond 1100°C, the 1000°C heat treated specimens exhibit a change in slope of the log σ versus 1/T curve and become more conductive. On reheating the same specimen, the log σ versus 1/T plot gives a straight line with a displacement of the curve to a higher conductivity at lower temperatures and joining the first curve at higher temperatures. This fact, coupled with the X-ray diffraction data were the evidence of an order-disorder transition in these solid solutions. The ordered phase was less conductive and was transformed into the disordered phase at about 1100°C. The disordered phase was preserved metastably and exhibits a higher conductivity on reheating. At 1000°C, the conductivity of the disordered phase is approximately 50% larger than that of the ordered phase of $Zr_{0.80}Ca_{0.20}O_{1.80}$ for this particular heat treatment.

The same effect was observed for all compositions; however, it was more pronounced at higher CaO concentrations which indicates that a higher percentage of the ordered phase is formed at higher CaO concentrations.

The available powder X-ray diffraction data do not permit an understanding of the nature of the ordering taking place in these solid solutions. However, the fact that the ordered state exhibits lower conductivity than the disordered state must imply that anion vacancies assume ordered sites instead of being randomly distributed. The following is therefore proposed as a plausible ordering mechanism. The Ca^{2+} ions assume ordered cation sites. This is facilitated by their large concentration (13 to 20 mole per cent) and the low cation diffusion rates[13] ($D_{Ca^{2+}} \sim 10^{-19}$ cm^2 sec^{-1} and $D_{Zr^{4+}} \sim 10^{-17}$ cm^2 sec^{-1} in $Zr_{0.84}Ca_{0.16}O_{1.84}$ at 1000°C*). The ordered Ca^{2+} ions attract anion vacancies to the nearest neighbor positions due to coulombic forces. Thus, the anion vacancies become ordered leading to decreased ionic conductivity. Confirmation of this model may be sought via neutron diffraction studies of ordered solid solutions. The order-disorder transformation observed here is somewhat analogous to the transition from a disordered fluorite to an ordered pyrochlore structure reported in the ZrO_2- rare earth oxide systems.[6]

IV. SUMMARY

1. In specimens prepared from high purity ZrO_2 and $CaCO_3$ at 2000°C, fluorite-type solid solutions exist from between 12 and 13 mole per cent to between 20 and 21 mole per cent CaO.

2. X-ray intensity data are consistent with the structural model with Zr^{4+} and Ca^{2+} ions completely filling the cation lattice sites, and oxygen ion sites, equal in number to the mole per cent CaO added, being left vacant.

3. In the temperature range 500 to 1000°C, the electrical conductivity can be represented by an Arrhenius-type expression $\sigma = \exp(-Q/kT)$ where the activation energy, Q, increases with increasing CaO content.

---

* Obtained by extrapolating Rhodes and Carter's data.[13]

4. The logarithm of conductivity decreases with increasing CaO content essentially at a linear rate, the rate of decrease decreasing with increasing temperature.

5. The X-ray diffraction patterns of samples annealed at 1000°C exhibit super-structure lines which disappear upon heating the specimens to 1400°C. At temperatures below about 1100°C, the conductivity of these specimens heated at 1000°C is approximately 50% lower than those heated at 1400°C. Above 1100°C, both conductivity curves coincide. This behavior has been interpreted in terms of an order-disorder transition, involving the Ca^{2+} ions and the associated anion vacancies.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to R. R. Heikes, P. H. Sutter, W. G. Carlson, R. Ruka and J. Bauerle for helpful discussions.

sr

REFERENCES

1. K. Kiukkola and C. Wagner, J. Electrochem. Soc. 104, 379 (1957).
2. J. Weissbart and R. J. Ruka, J. Electrochem. Soc. 109, 723 (1962).
3. E. Ryshkewitch, Oxide Ceramics, Academic Press, New York, 1960, Chapt. II. 5.
4. R. S. Roth, J. Am. Ceram. Soc. 39, 196 (1956).
5. J. Stocker, Bull. Soc. Chem. France, Jan. 1961, p. 78.
6. R. Collongues, M. P. Jorba and J. Lefevre, Bull. Soc. Chem., France, Jan 1961, p. 70.
7. P. Duwez, F. Odell, F. H. Brown, Jr., J. Am. Ceram. Soc. 35, 107 (1952).
8. F. Hund, Z. Physik. Chem. 199, 142 (1952).
9. A. Dietzel and H. Tober, Ber. deut Keram. Ges. 30, 47, 71 (1953).
10. Z. S. Volchenkova and S. F. Palguev, Trans. Inst. Electrochem. No. 1 Consultants Bureau, New York, 1961, p. 97.
11. F. Trombe and M. Foex, Compt. rend, 236, 1783 (1953).
12. W. D. Kingery, J. Pappis, M. E. Doty and D. C. Hill, J. Am. Ceram. Soc. 42, 393 (1959).
13. W. H. Rhodes and R. E. Carter, Presented at the Am. Ceram. Soc. meeting April, 1962, Abstract in Bull. Am. Ceram. Soc. April (1962).
14. J. Weissbart and R. J. Ruka, Electrochemical Soc. Extended Abstracts No. 44, Oct. 1961.
15. J. B. Nelson and D. P. Riley, Proc. Phys. Soc. (London) 57, 160 (1945).
16. See, for instance, H. Lipson and W. Cochran, The Determination of Crystal Structure, G. Bell & Sons Ltd. (London) 1953.
17. A. B. Lidiard, in Handbuch der Physik (S. Flugge, ed.) Vol. XX, Springer-Verlag, Berlin, 1956.

TABLE I

SPECTROCHEMICAL ANALYSIS OF ZrO_2

ELEMENTS DETECTED	ESTIMATED CONCENTRATION
Fe	0.009 - 0.09%
Mg	0.0003 - 0.003%
Cu	0.0002 - 0.002%
Si	0.0006 - 0.006%

TABLE II

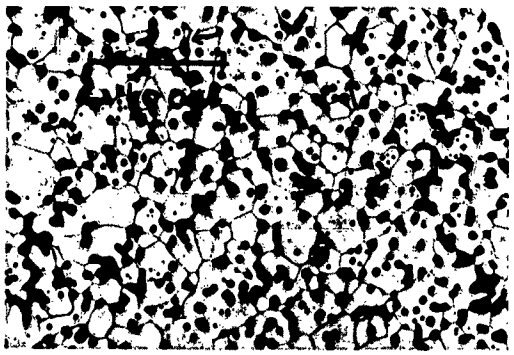
X-RAY DIFFRACTION INTENSITY DATA FOR POWDERED $Zr_{0.86}Ca_{0.14}O_{1.86}$ SPECIMENS

h k l	F_{obs}	F_{calc} ANION VACANCY MODEL	F_{calc} CATION INTERSTITIAL MODEL
111	137.74	138.95	126.64
200	78.49	84.76	89.83
220	127.96	138.89	147.20
311	94.71	93.45	85.17
222	76.73	66.28	70.25
400	82.41	93.09	98.65
331	71.45	67.47	61.49
420	53.17	50.38	53.40
422	69.42	68.02	72.09
511 (333)	53.01	50.42	45.96
440	50.36	51.32	54.39
531	40.89	39.58	36.07
442 (600)	38.06	29.95	31.73
620	37.55	39.80	42.18
533	30.57	30.16	27.48

TABLE III

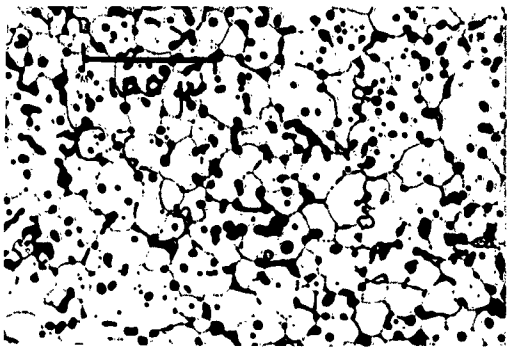
X-RAY DIFFRACTION PATTERNS FOR $Zr_{0.80}Ca_{0.20}O_{1.80}$

OBSERVED d VALUES Annealing Temperature		CALCULATED d VALUES			
1400°C d, A	1000°C d, A	a = 5.142 A h k l	d, A	a = 20.568 A h k l	d, A
	3.64			440	3.636
	3.28			620	3.250
2.96	2.97	111	2.963	444	2.968
2.57	2.57	200	2.571	800	2.571
	2.01			10,2,0 (862)	2.017
1.816	1.815	220	1.8182	880	1.8182
	1.715			12,0,0 (884)	1.7143
1.549	1.549	311	1.5503	12,4,4	1.5503
1.483	1.483	222	1.4845	888	1.4845
1.284	1.315	400	1.2855	16,0,0	1.2855
1.179	1.179	331	1.1796	12,12,4	1.1796
1.150	1.150	420	1.1498	16,8,0	1.1498
1.050	1.049	422	1.4095	16,8,8	1.4095
0.9968	0.9883	511 (333)	0.9898	20,4,4 (12,12,12)	0.9898
0.9074	0.9084	440	0.9091	16,16,0	0.9091
0.8684	0.8694	531	0.8690	20,12,4	0.8690
0.8561	0.8567	600 (442)	0.8572	24,0,0 (16,16,8)	0.8872
0.8125	0.8129	620	0.8130	24,8,0	0.8130
0.7839	0.7841	533	0.7842	20,12,12	0.7842



(a) 12 mole % CaO, (monoclinic ZrO_2 grains are shown by arrows)

(b) 16 mole % CaO



(c) 22 mole % CaO

Fig. 1—Microstructure of ZrO_2 - CaO ceramics (2000 °C - 2 hours, 1400 °C - one week)

CLM 25716

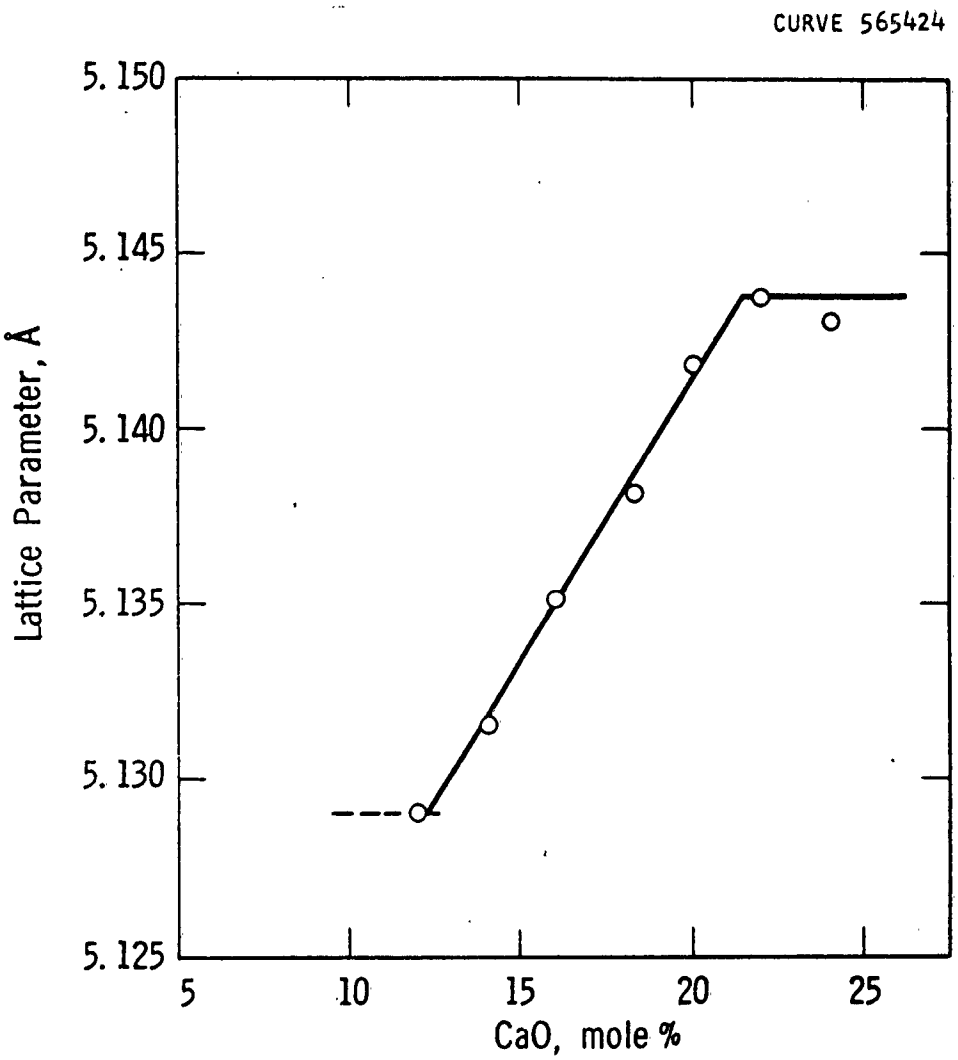


Fig. 2—Lattice parameters of ZrO_2-CaO cubic solid solutions

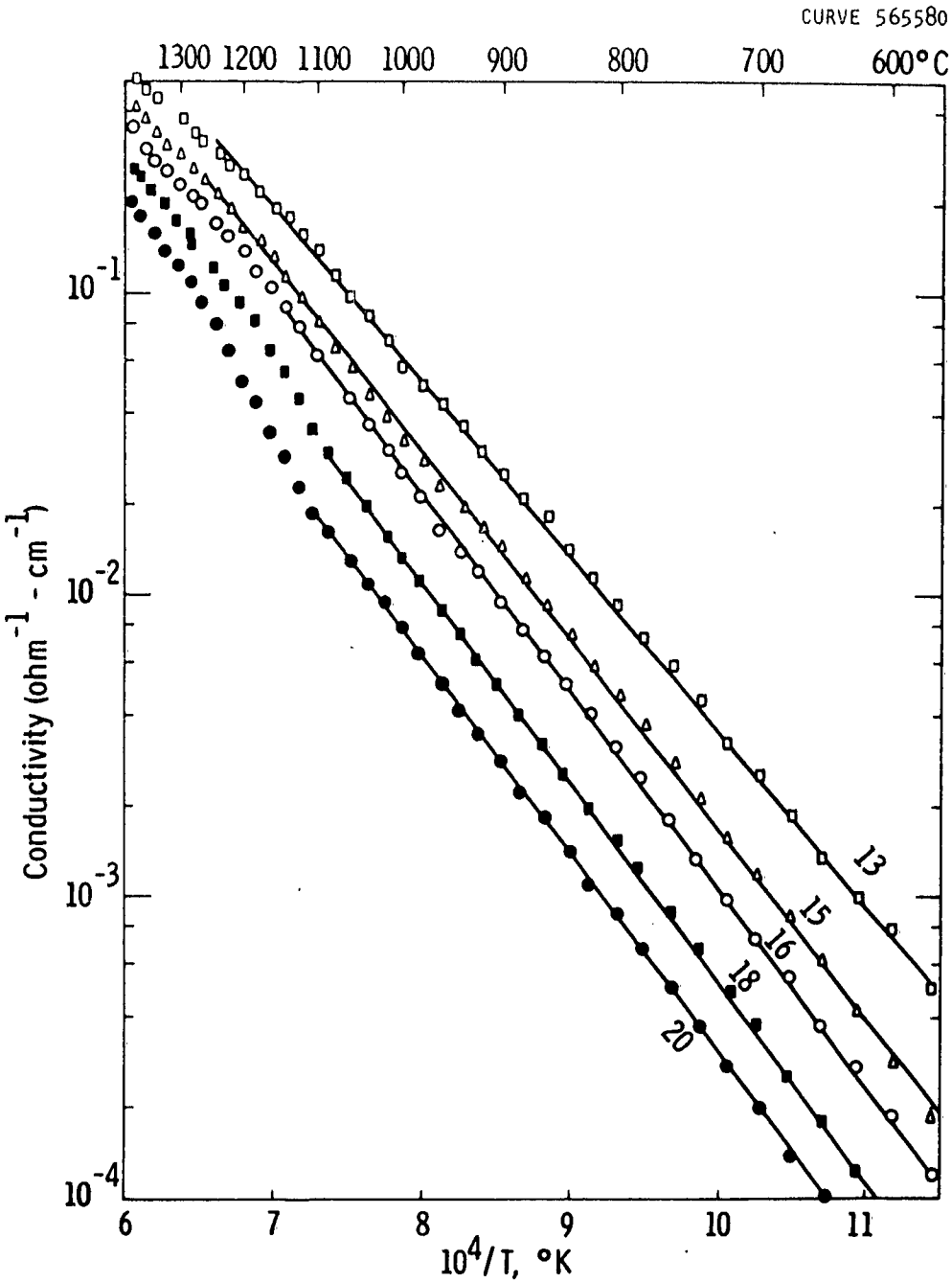


Fig. 3—Temperature dependence of conductivity of ZrO_2-CaO solid solutions (2000°C - 2 hrs., 1400°C - one week) (The number on curve refer to the CaO content in mole percent)

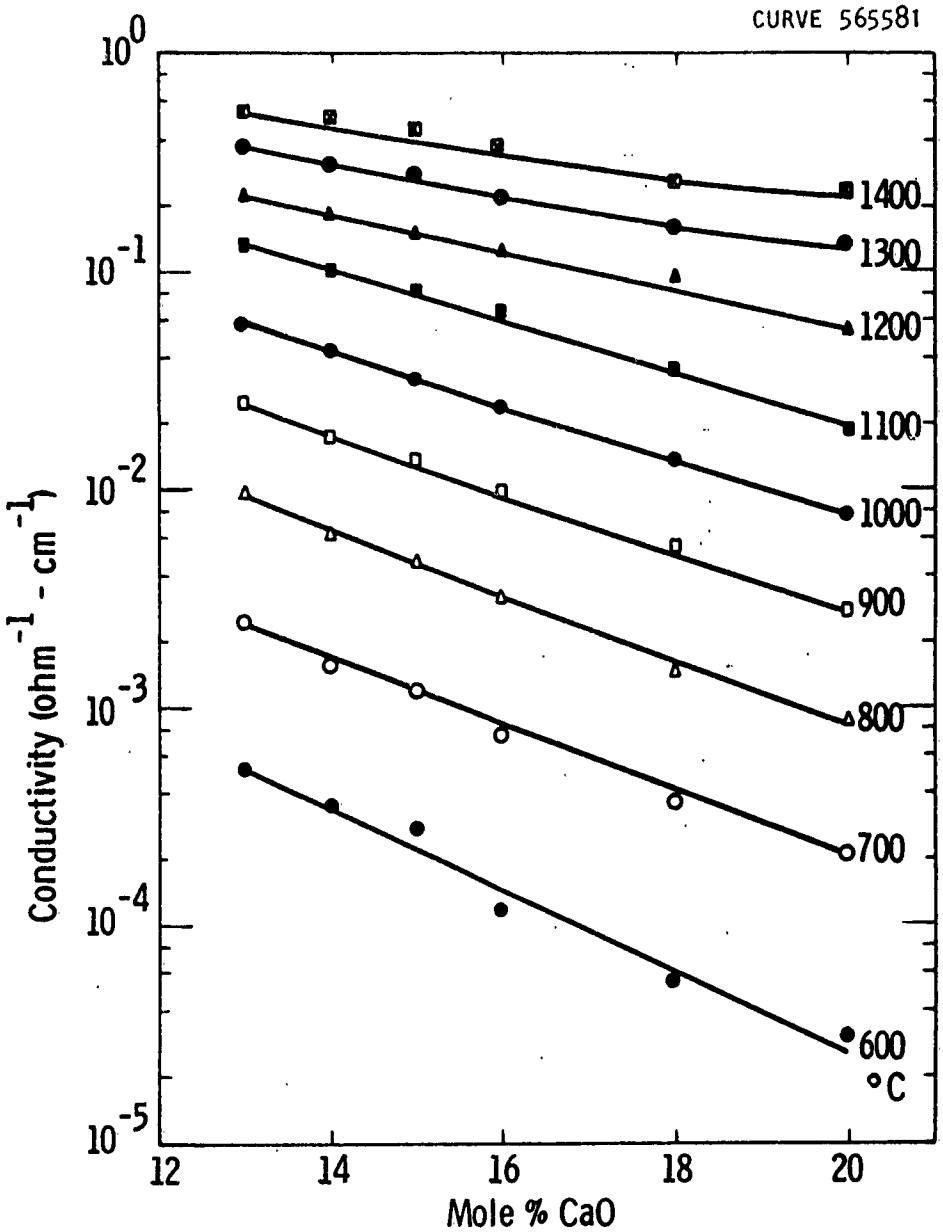


Fig. 4—Composition dependence of conductivity of ZrO_2 - CaO solid solutions at indicated temperatures

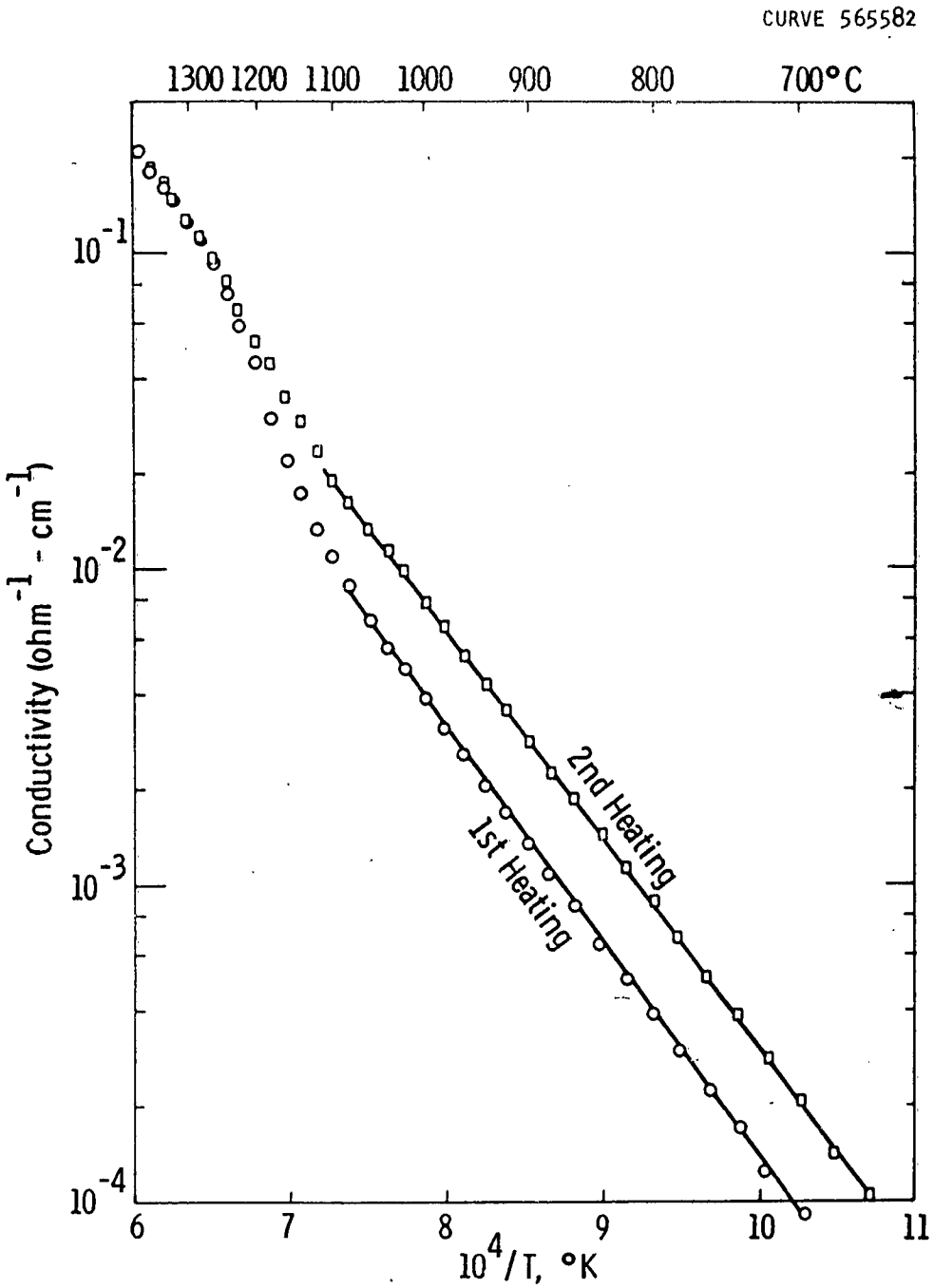


Fig. 5—Temperature dependence of conductivity of $Ca_{0.20}Zr_{0.80}O_{1.80}$ (2000°C - 2 hrs., 1400°C - one week, 1000°C - one week) Showing order - disorder transition

ORDER-DISORDER AND IONIC CONDUCTIVITY IN CUBIC ZrO_2-CaO*

E. C. Subbarao and P. H. Sutter

In the fluorite-type cubic $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}$ solid solutions ($0.12 < x < 0.22$), the Zr^{4+} and Ca^{2+} ions completely fill the cation sublattice while a fraction, x, of anion sublattice sites are vacant. The work of Wagner[1] and others[2-4] has established that the electrical conductivity of these solid solutions is due entirely to the migration of the oxygen ion vacancies. This system has attracted considerable research effort recently.[4-6]

Tien and Subbarao[6] have recently found an electrical conductivity change that depends on the heat treatment of the specimen and have interpreted this behavior as the result of an order-disorder transition. They also found superlattice lines in the x-ray diffraction pattern associated with the ordered state. Additional evidence concerning the order-disorder phenomenon and the associated ionic conductivity changes are presented here.

A cylindrical specimen of $Zr_{0.82}Ca_{0.18}O_{1.82}$, which had been sintered at 2000°C and painted with platinum paste electrodes, was used

*Supported by ARPA through the U.S. Office of Naval Research

for the electrical conductivity measurements at 1000 cps. The upper line in the log σ vs 1/T plot (Fig. 1) represents the conductivity in the disordered state as measured during rapid heating ($2^{\circ}C$ per minute) of the sample which had been quenched subsequent to a long anneal at $1400^{\circ}C$. The lower line was measured during cooling at $2/3^{\circ}C$ per minute after a 64 hour anneal at $1000^{\circ}C$ that had resulted in the establishment of the ordered state with its lower conductivity. Cycling between the ordered and disordered states is possible merely by repeating the appropriate heat treatment so that the effect is clearly due to recoverable structural changes.

The conductivity changes with time during the disorder-order transition were also studied. The specimen was obtained in the disordered state by annealing at $1400^{\circ}C$ in the conductivity measuring apparatus which was then rapidly cooled to about $500^{\circ}C$ by withdrawing it from the hot zone of the furnace. The furnace was then stabilized at the desired annealing temperature and the sample holder was reinserted fully into the hot zone. This resulted in a rapid rise to the isothermal annealing temperature, at which the conductivity was measured as a function of time. The results at $885^{\circ}C$ are shown in Fig. 2. About half of the conductivity change occurs in 100 minutes, but the rate of change becomes slower as the transition continues. Hence, not surprisingly, the decay is not an exponential process with a single relaxation time.

The diffusion coefficient for the cations in this system is many orders of magnitude less than that for the oxygen.[3] The measured transition rate seems to be too slow for the process to be oxygen diffusion controlled since the diffusion length would be about 0.1 mm for a time of 100 minutes. However, it is consistent with a cation diffusion controlled reaction over distances of a few lattice spacings. This indicates that the conductivity change is associated with cation migration over distances so small that appreciable composition inhomogeneities cannot be established. The importance of cation ordering is also shown by the fact that the observed x-ray superlattice lines are primarily determined by the cation arrangement due to their much higher scattering power.

According to the present results and those of Tien and Subbarao, the conductivity change is interpreted as an order-disorder phenomenon rather than the precipitation of a second phase. Order-disorder requires only a rearrangement of the atoms by means of a few atom jumps without any composition change. Precipitation implies the growth of regions of a second phase which have a composition different from the high temperature material, while regions which remain in the fluorite phase would decrease in calcium content. Conductivity changes with increasing Ca content in the ZrO_2-CaO system have recently been attributed to a decomposition of the cubic phase,[5] which is apparently supported by

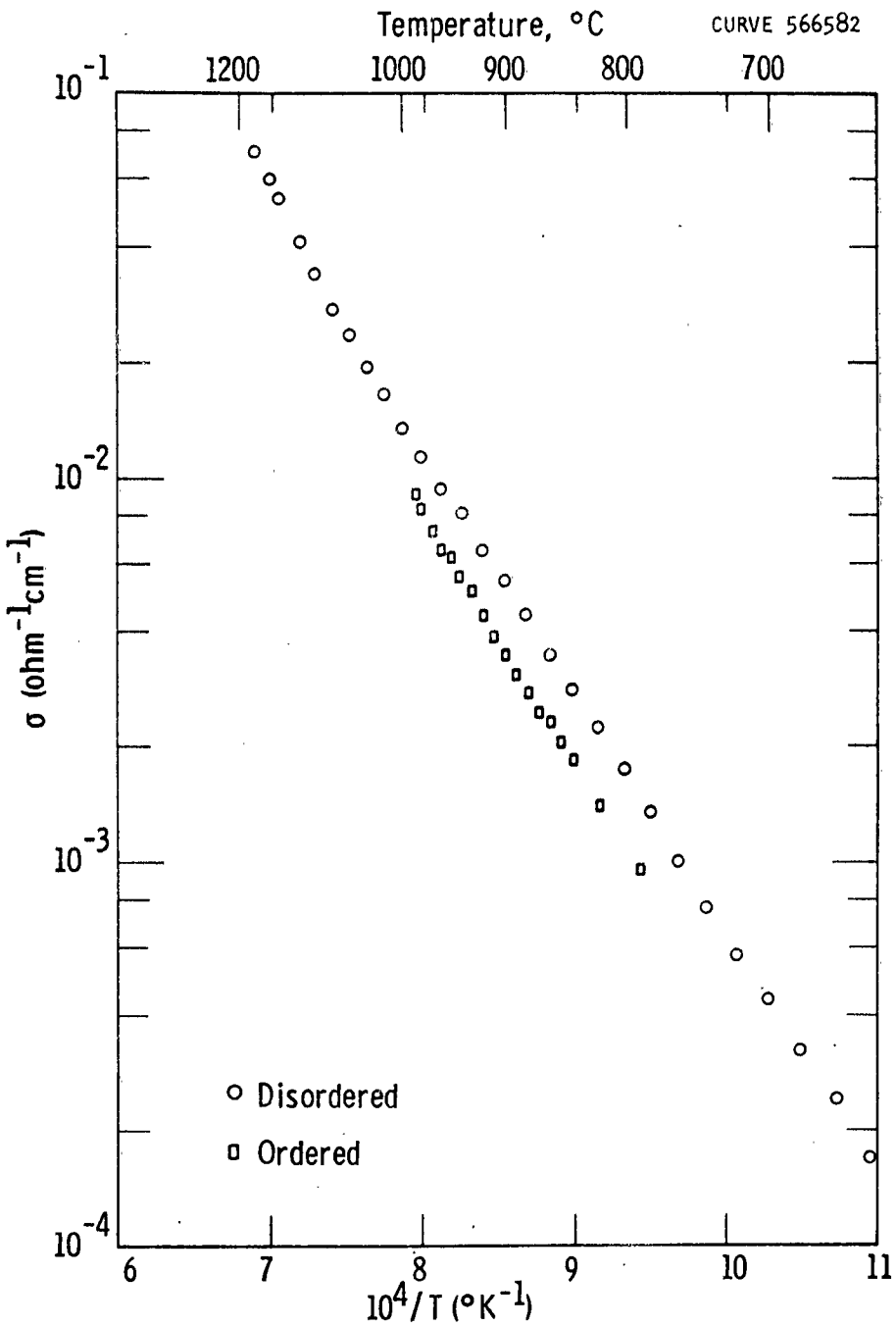
earlier x-ray studies.[7,8] Similar arguments may be advanced to account for the conductivity changes with time that are discussed here. It is, however, concluded that these changes arise from an order-disorder effect since: 1) According to the phase diagram,[9] the likely second phases are monoclinic (tetragonal) ZrO_2 and $CaZrO_3$. There is no trace at all of these phases in the x-ray patterns. On the contrary, the patterns show superlattice lines that are expected for an ordered arrangement of the lattice into a larger unit cell. The intensity of these superlattice lines increases with increasing Ca content as does the magnitude of the conductivity change. 2) The kinetics of the transformation are consistent with a cation migration of only a few atom jumps and are too fast to allow time for segregation into phases of different composition. 3) The lattice parameter of the fluorite lattice does not show any change of composition with ordering although precipitation of a second phase would imply the depletion of the Ca content in the remaining fluorite phase. 4) No phase separation was observed in polished sections under the microscope, even in samples which exhibited superlattice diffraction lines.

Acknowledgment

The authors are grateful to L. J. Dykstra for helpful discussions.

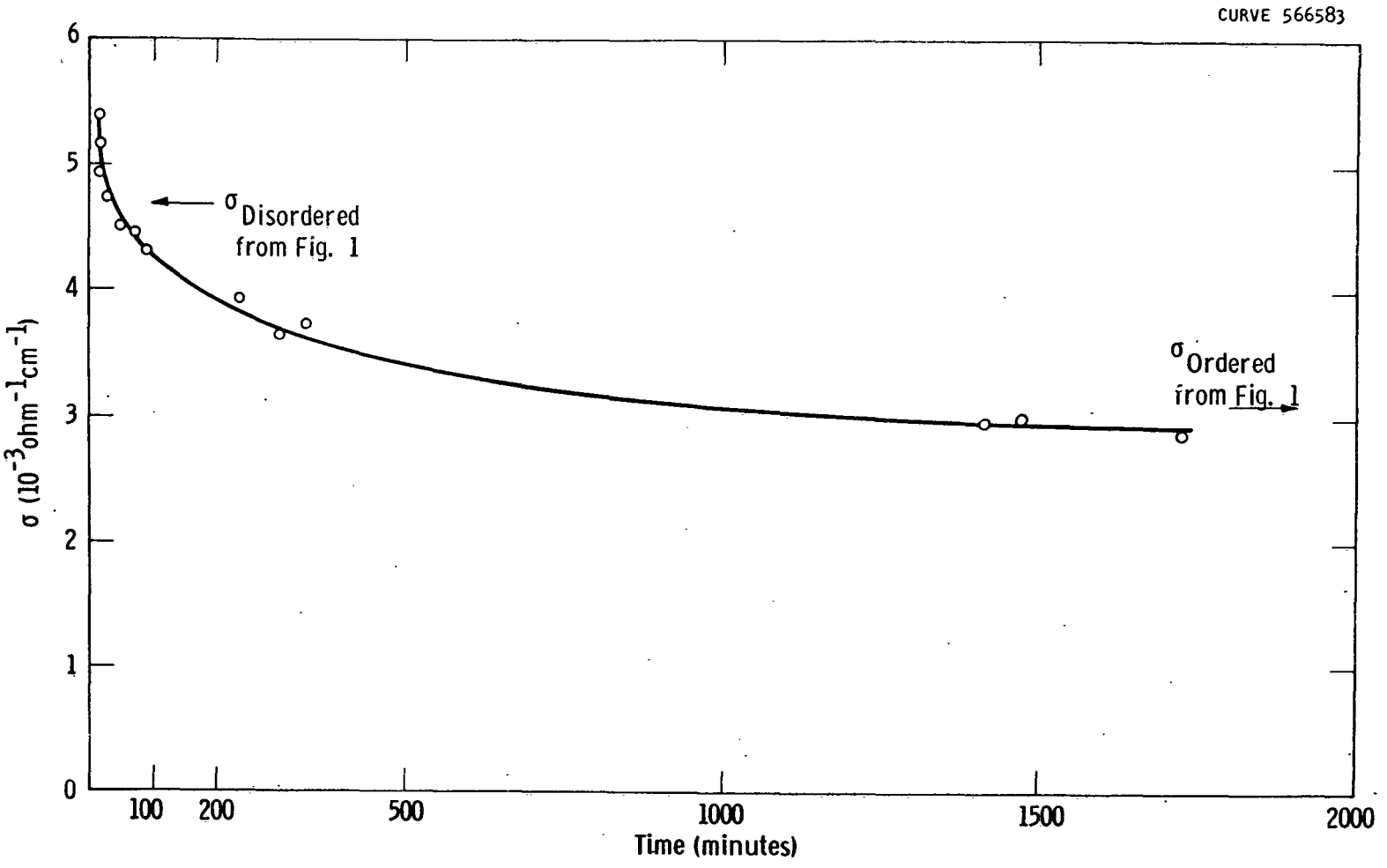
References

1. K. Kiukkola and C. Wagner, J. Electrochem. Soc. 104, 379 (1957).
2. W. D. Kingery, J. Pappis, M. E. Doty, and D. C. Hill, J. Am. Ceram. Soc. 42, 393 (1959).
3. W. H. Rhodes and R. E. Carter, Presented at the Am. Ceram. Soc. meeting, April, 1962; Abstract in Bull. Am. Ceram. Soc., April, 1962.
4. J. Weissbart and R. J. Ruka, J. Electrochem. Soc. 109, 723 (1962).
5. J. M. Dixon, L. D. LaGrange, V. Merten, C. F. Miller, and J. T. Porter II, J. Electrochem. Soc. 110, 276 (1963).
6. T. Y. Tien and E. C. Subbarao (to be published).
7. A. Dietzel and H. Tober, Ber. deut. Keram. Ges. 30, 47, 71 (1953).
8. B. Ya. Sukharevskii, I. I. Vishnevskii, and A. M. Gavrish, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 140, 884 (1961).
9. P. Duwez, F. Odell, and F. H. Brown, Jr., J. Am. Ceram. Soc. 35, 107 (1952).



Conductivity vs. temperature of $Zr_{0.82}Ca_{0.18}O_{1.82}$

Figure 1



Isothermal change in conductivity at 885° C

Figure 2

CONDUCTION PROPERTIES OF $Cd_2Nb_2O_7$ AND $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$

R. Mazelsky and W. E. Kramer

Introduction

Pyrochlore is a mineral of the approximate composition $NaCaNb_2O_6F$. Materials of this structural type became of interest when ferroelectric properties were observed in $Cd_2Nb_2O_7$.[1,2] Cook and Jaffe further reported a defect pyrochlore of the composition $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$. Jona, Shirane and Pepinsky[3] clarified the structure of $Cd_2Nb_2O_7$. They reported a network of NbO_6 corner sharing octahedra with the seventh set of oxygens and the cadmium ions occupying open spaces in the lattice. These relatively "unattached" ions lead to the possibility of ionic conductivity. The same situation exists for $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ except that some of the lead and oxygen sites are vacant. On the other hand electronic conduction is possible as a result of the variable valency exhibited by both lead and cadmium oxides. (CdO via Cd(m) interstitials and PbO with its positive two or four valence). An attempt will be made to elucidate the conduction type in these materials.

Preparation

The materials were made from Nb_2O_5 (99.7% minimum purity) CdO and PbO (Fisher Certified). For the purpose of comparison cadmium and lead oxides were prepared from 99.999+% metal by means of solution, precipitation and careful oxidation to the monoxide.

The oxides were weighed to yield a product of the appropriate composition. The reactants were mixed thoroughly, compacted into a cylinder, and prefired at 800° for 24 hours. Weight losses of less than 1 part per thousand were observed. The pellet was placed in a platinum cylinder and put into a quartz tube which was previously sealed at one end. A small excess of CdO, equivalent to the weight loss observed, was added. The quartz tube was evacuated and back filled with oxygen to about 1/4 atmosphere. The quartz tube was then sealed. The tube was heated near the melting point of $Cd_2Nb_2O_7$ - approximately 1400° - for 3 hours. A similar procedure was used for the preparation of $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$. A final firing temperature of approximately 1290° was used.

The resulting products were rounded on the edges - indicative of incipient melting. They were quite crystalline and orange in color. Small pieces were chipped off for x-ray identification photographs and symmetrical cylinders were cut out for measurements. All samples used for measurement had a density 95±4% of theoretical.

Experimental

Using the procedure described above a solid solution series of the type $(1-x)\ Cd_2Nb_2O_7 - x\ Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ was prepared. Chemical analyses were made on samples where x = 0.15 and x = 0.85 and the

compositions as reported agree with the analysis within experimental error. The results are shown on Table 1.

Table 1

	$.85\ Cd_2Nb_2O_7 - .15\ Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$		$.15\ Cd_2Nb_2O_7 - Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$	
	Theor.	Exp.	Theor.	Exp.
Pb	8.72	8.39	44.86	43.4
Cd	35.76	35.6	5.73	6.36
Nb	34.78	35.5	31.55	32.0

A complete range of solutions appears to exist, the lattice parameter varying nonlinearly with composition as shown on Fig. 1. The powder diffraction photographs were taken with a Phillips unit having 114.6 mm diameter.

Resistance measurements as a function of temperature were made using an impedance bridge. The pellets used were cylindrical specimens, the ends of which were plated with platinum to decrease contact resistance. Spring loaded platinum electrodes were used. The sample and holder were heated in a resistance furnace in air. The results are shown on Fig. 2. The activation energies calculated from the ln ρ vs 1000/T are shown on Fig. 3. A minimum in the activation energy is observed at about "x" = 0.15.

If one plots isothermal resistivity vs composition, at all the temperatures between 800°C and 1150°C, a resistance minimum is observed at "x" ≈ 0.10 with a broad maximum over the center range of composition (x = 0.3 - 0.8), the resistivity dropping back to approximately that of $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ at x = 0.9.

Cylindrical pellets were used to measure EMF with a $P_2/P_1 = 5$ where P_2 and P_1 were pressures of oxygen on opposite sides of the pellet. Fig. 4 is a schematic of the holder used. The thermocouples are used for temperature measurement on both sides of the specimen. The platinum legs on both sides are further used as lead wires to measure EMF. The holder proper is made of lavite, the steel rods being of a length such as to keep the springs outside the furnace. The specimen faces are platinum coated to ensure contact between the thermocouple and the sample. The reaction that occurs is assumed to be $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^=$ and the percent oxygen ion conductivity was based on the calculated value. Due to the high resistance of the sample, the sensitivity of the EMF measurements was low below 850°C. Measurements were taken at 850°C and 900°C. The results are summarized on Table 2.

Table 2

Material	% Ionic Conduct. 850°C	900°C	Porosity (%)
$CaO_{1.5}$ - $ZrO_{2.85}$	94		~ 7
$Cd_2Nb_2O_7$	57	12	~ 6
.95 $Cd_2Nb_2O_7$ - .05 $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$	14	7	~ 8
.9 $Cd_2Nb_2O_7$ - .1 $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$	10	5	~ 5
.5 $Cd_2Nb_2O_7$ - .5 $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$	0	0	~ 5
$Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$	0	0	~ 1

Resistivity measurements as a function of oxygen pressure were made on $Cd_2Nb_2O_7$ and $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$. Oxygen pressures of 1.5 mm to 760 mm were used and the log pressure was plotted versus log resistivity. $Cd_2Nb_2O_7$ showed little if any dependence on oxygen pressure below 900°C. At 1030°C a variation in resistance was observed with pressure, but the results were not conclusive. Measurements of $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ at 800°C, 900°C, and 1000°C are shown on Fig. 5. The resistivity is observed to vary with the pressure of oxygen to the 1/4 power.

Discussion

At present writing final conclusions have not yet been made. However, certain observations can be made.

1. Below 1000°C $Cd_2Nb_2O_7$ seems to be predominately an ionic conductor. This is verified by both EMF measurements and the independence of resistivity with oxygen pressure.

2. $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ is an electronic conductor. The mechanism by which the electronic carriers are provided has not yet been clarified. However, some insight can be gained by the dependence of resistivity on oxygen pressure.

3. The variation of resistivity with composition is not clear. The minimum observed at about .9 $Cd_2Nb_2O_7$ - .1 $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ can be explained by the presence of electronic conduction, but the broad maximum observed over the center range is not clear — particularly since EMF measurements show these compositions are electronic conductors. The dependence of resistance on oxygen pressure has not yet been determined for these compositions, but this work will be done.

References

1. W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe, Phys. Rev. 88, 1426 (1952).

2. W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe, Phys. Rev. 89, 1297 (1953).

3. F. Jona, G. Shirane, and R. Pepinsky, Phys. Rev. 98, 903 (1955).

Figure Captions

Fig. 1 - Lattice Parameter vs "x" (mole fraction $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$)

Fig. 2 - P/P_o vs 1000/T

Identification No.	P_o	"x" (mole fraction $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$)
1	4.4×10^{-6}	0.00
2	1.2×10^{-4}	0.05
3	1.8×10^{-4}	0.15
4	3.9×10^{-5}	0.50
5	5.5×10^{-5}	0.70
6	3.1×10^{-5}	0.85
7	3.4×10^{-5}	1.00

Fig. 3 - Activation Energy vs "x" (mole fraction $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$)

Fig. 4 - EMF Measurement Holder

A. Sample

B. Gold O rings

C. Pt - Pt 10% RL Thermocouple

D. Quartz delivery tube

E. Ceramic Rod

F. Steel Rod

G. Spring

Fig. 5 - Log resistivity vs log of the oxygen pressure at the temperatures.

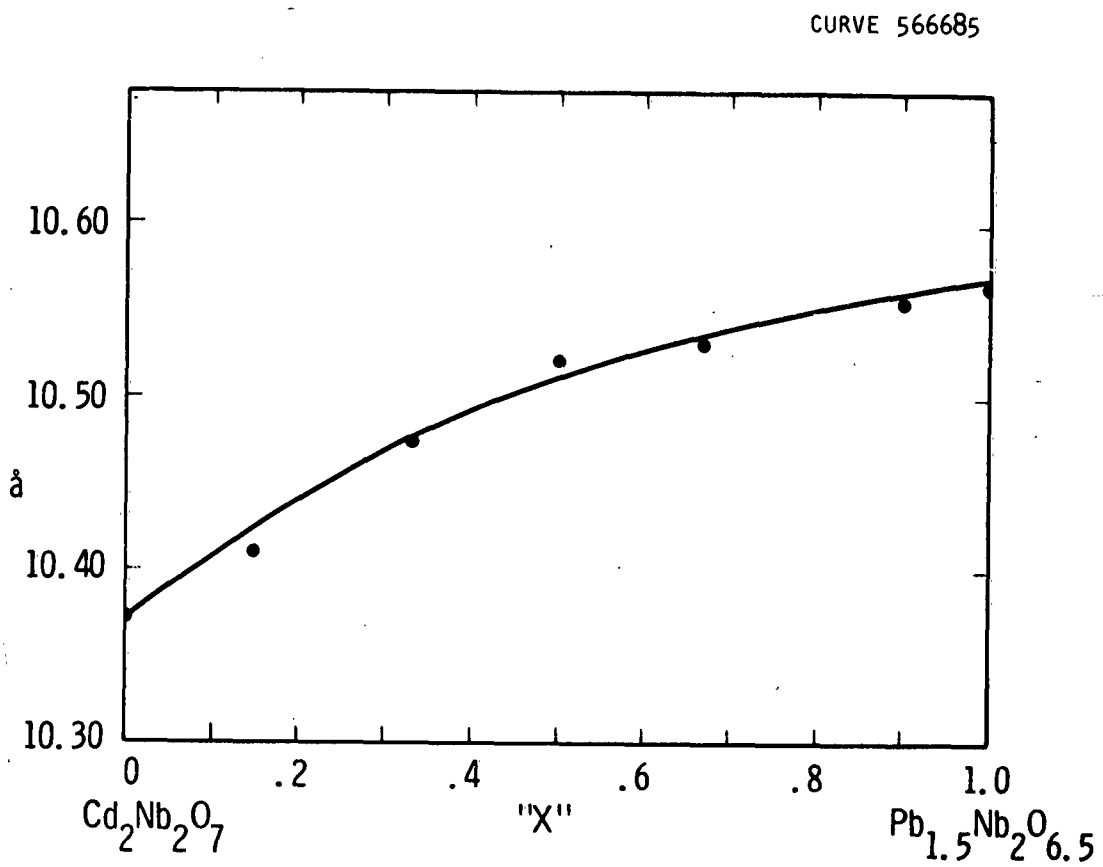

CURVE 566685
10.60
10.50
å
10.40
10.30
0
.2
.4
.6
.8
1.0
$Cd_2Nb_2O_7$
"X"
$Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$

Fig. 1

CURVE 566684

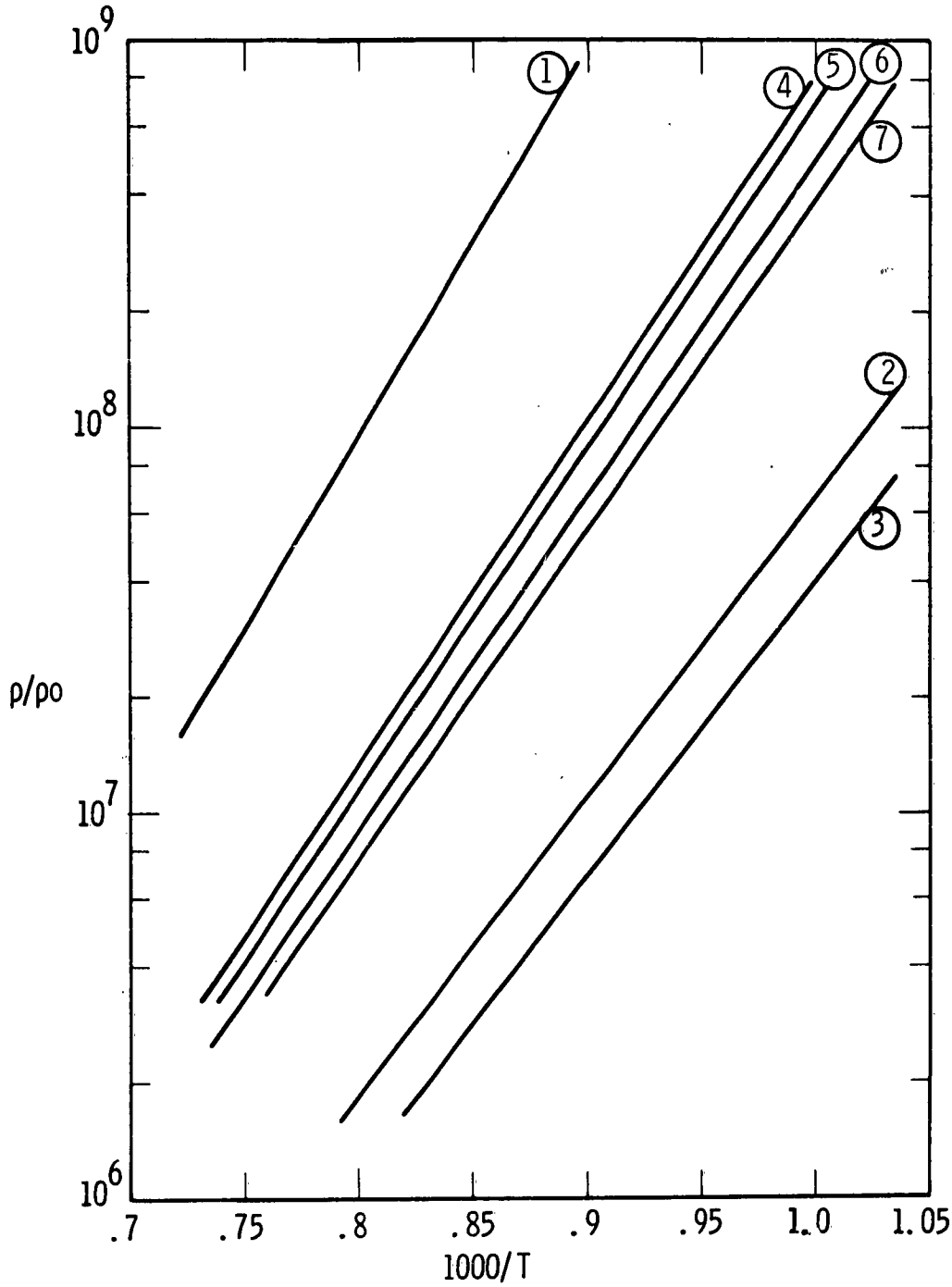


Fig. 2

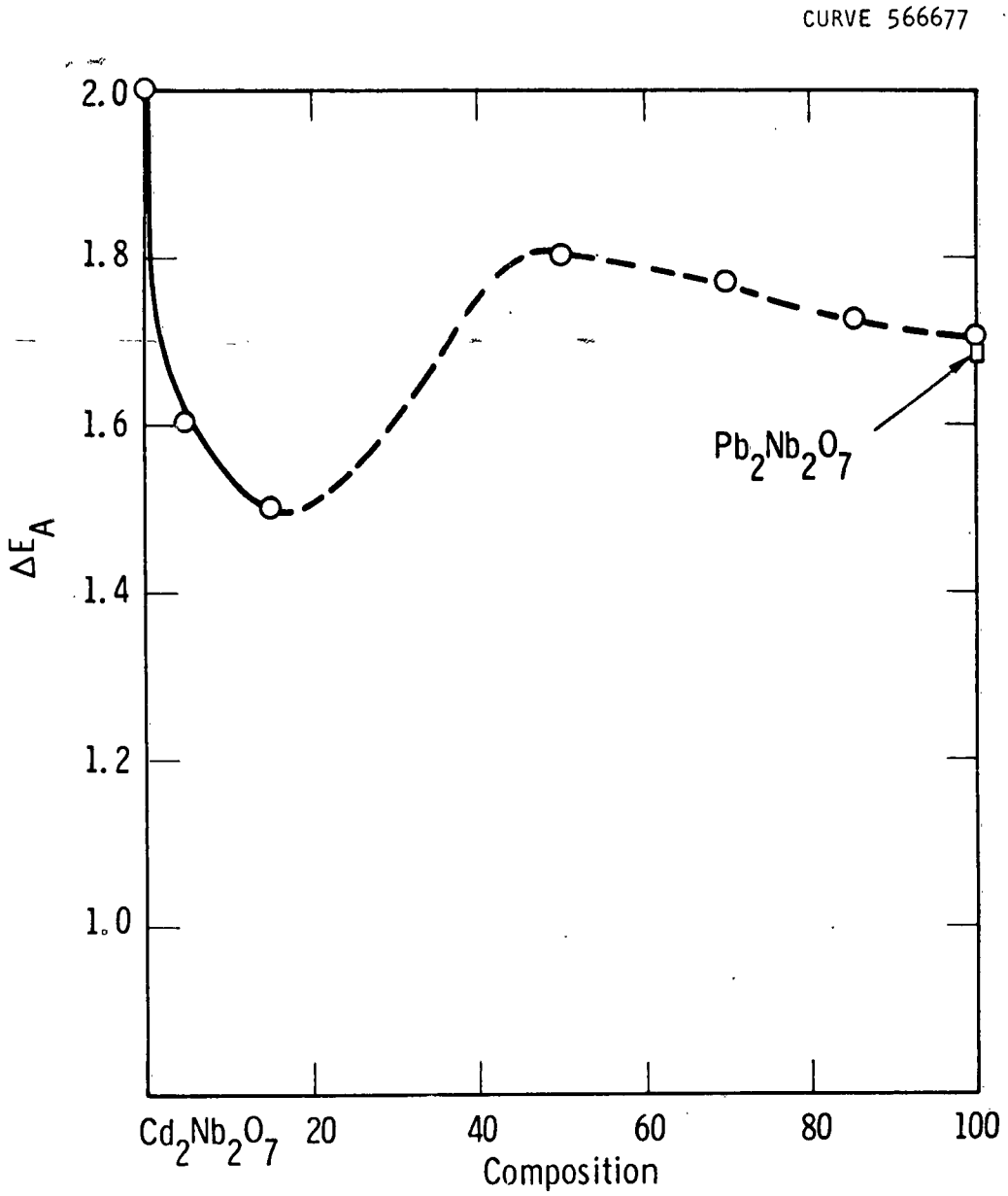


Fig. 3—ΔE_A vs. composition

DWG. 626A256

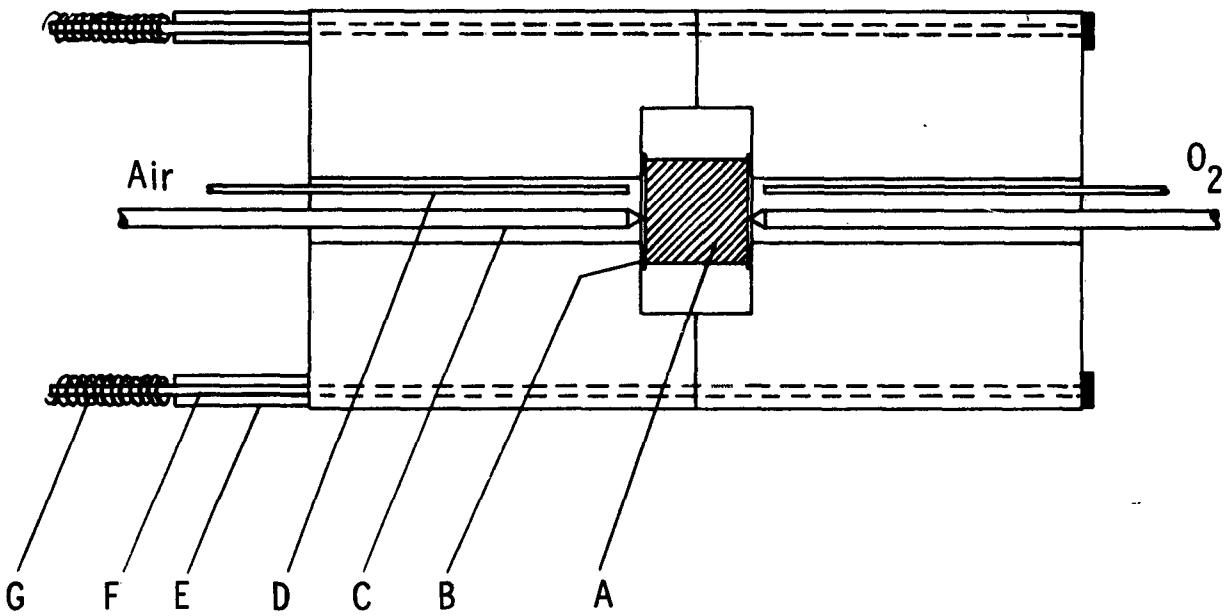


Fig. 4

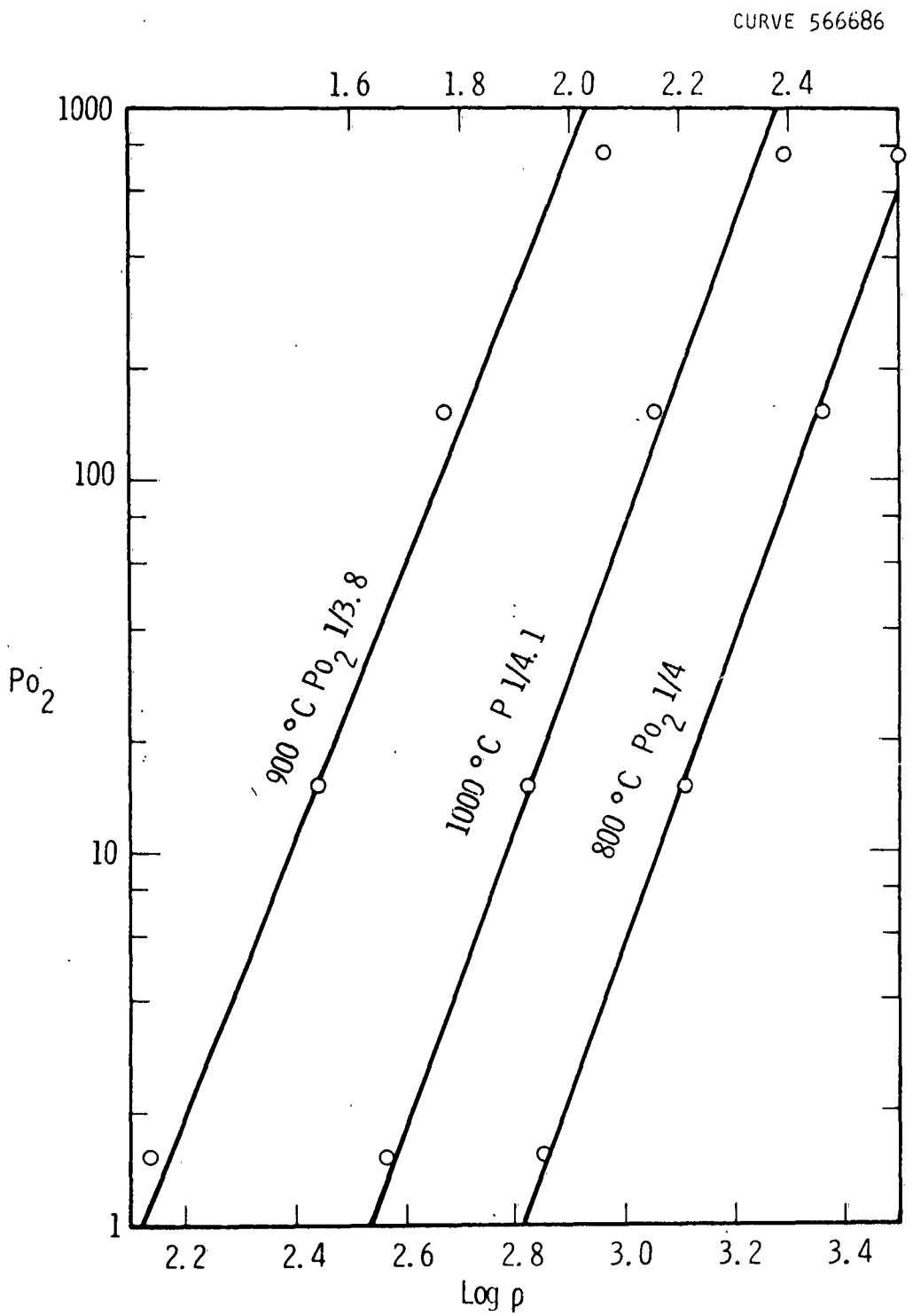

CURVE 566686
1.6
1.8
2.0
2.2
2.4
1000
100
10
1
Po2
900 °C Po2 1/3.8
1000 °C P 1/4.1
800 °C Po2 1/4
2.2
2.4
2.6
2.8
3.0
3.2
3.4
Log ρ

Fig. 5

Une Etude des Propriétés de Transport des Semiconducteurs de Valence Mélangée

R. R. Heikes, A. A. Maradudin and R. C. Miller

Abstract: The transport properties of mixed valence semiconductors are studied. In addition their dependence on the magnetic properties is considered. It is assumed that the conduction process is a thermally activated one in which the charge carriers jump from site to site. The activation energy, ΔH_c, required for a jump is calculated assuming that a jump can only take place when the atomic configuration surrounding a charge carrier and that surrounding a neighboring site are energetically equivalent. This activation energy is related to the force constants and in turn to the differences in size of the cation in the two valence states. This trapping mechanism is shown to be more plausible than the long range polarization effects previously proposed. A calculation of the Seebeck coefficient, α, on this model shows that the contribution due to the activated process is normally small and of the order of $\frac{1}{20}\frac{\Delta H_c}{eT}$. Magnetic effects give rise to a small contribution to α and slightly modify the temperature dependence of the electrical conductivity. No discontinuities in the transport properties are expected at the Curie temperature. In order to understand the properties at high carrier concentrations it is found necessary to modify the concept of free carriers, and in addition consideration must be given to determine the number of sites accessible to the carrier.

Résumé: On a étudié les propriétés de transport des semiconducteurs de valence mélangée. De plus leur dépendance des propriétés magnétique est considérée. On suppose que la conduction prend place par une diffusion thermique activée par laquelle le porteur saute d'un atome à l'autre. L'énergie d'activation pour un saut, ΔH_c, est calculée en supposant qu'un saut ne peut prendre place que si la configuration atomique entourant le porteur et celle d'un site voisin sont énergiquement équivalantes. Cette énergie d'activation est liée aux coefficients locaux d'élasticité et à son tour à la différence du taille du cation dans les deux états de valence. On montre que ce mécanisme de piègement est plus plausible que celui de la polarization à grande distance proposé antérieurement. Un calcul du pouvoir thermoélectrique, α, basé sur ce modèle montre que la contribution à α due au processus activé est normalement petite et de l'ordre de $\frac{1}{20}\frac{\Delta H_c}{eT}$. Les effets magnétiques occasionnent une petite contribution à α et modifient legèrement la dépendance de la température de la conductivité électrique. Aucune discontinuité des propriétés de transport ne s'attend à la température de Curie. Afin de comprendre les effets à de hautes concentrations de porteurs il faut modifier la conception de porteurs libres et en outre déterminer soigneusement le nombre de sites actuellement accessibles aux porteurs.

Scientific Paper 62-529-P1 March 11, 1963

Une Etude des Propriétés de Transport des Semiconducteurs de Valence Mélangée (*)

R. R. Heikes*
A. A. Maradudin
and
R. C. Miller

INTRODUCTION

Dans les semiconducteurs non-ferromagnétiques de valence mélangée le mécanisme du transport de la charge paraît être une diffusion thermique activée par laquelle les porteurs sautent d'un atome à l'autre.[1] Un cas typique est NiO. Dans ce cas on peut introduire des porteurs en remplaçant une petite quantité de Ni par Li. On suppose alors que les conditions de la neutralité de charge occasionnent la formation de Ni^{+3}. La charge supplémentaire sur les Ni^{+3}, le trou, est donc le porteur. Sous certaines conditions il est possible que les porteurs soient piégés par la distortion créée par eux-même. Or le trou ne peut se mouvoir que si l'on a un enlèvement approprié de cette distortion. On a supposé que la fréquence des sauts peut s'écrire dans un tel cas[1]:

---

[1] R. R. Heikes and W. D. Johnston, J. Chem. Phys. 26, 582-7 (1957).

*Cette oeuvre a été effectuée pendant que cet auteur a sejourné quelques mois au Centre National de la Recherche Scientifique à Bellevue.

(*) Ce travail a ete subventionné en partie par Office of Naval Research, Department of the Navy.

$$\nu = \nu_0 z e^{-\Delta G_c / kT} \qquad (1)$$

où ΔG_c est l'énergie libre qui est necessaire pour enlever, de la manière précisée ci-dessous, la distortion entourant le trou en question. Normalement on trouve que la fréquence ν_0 a une grandeur très proche des modes optiques. z est le nombre d'atomes voisins auquel le trou peut sauter.

Auparavant[2] on a calculé les propriétés de transport en utilisant (1). On a montré que la conductivité électrique dépend essentiellement de ν/T, tandis que le pouvoir thermoélectrique, α, comprend trois termes,

$$\alpha = \frac{k}{e}\left\{ A + \frac{\Delta S}{k} + \ln \frac{C_0 - C}{C} \right\} \qquad (2)$$

où c est la concentration des porteurs libres et c_0 la concentration des sites accessibles aux porteurs. (On verra ci-dessous qu'il faut modifier la signification normale de "porteurs libres" a des concentrations $\gtrsim 2\%$.) Le premier terme dépend fortement de la dynamique du mouvement du porteur. Le deuxième terme est simplement le changement d'entropie quand un porteur supplémentaire est ajouté et piégé. Le troisième terme, l'entropie de mélange, ne dépend que des concentrations c et c_0.

---

[2] R. R. Heikes and R. W. Ure, Jr., Editors, Thermoelectricity: Science and Engineering, Interscience Publishers, New York, 1961.

Dans cet article, nous voulons développer l'étude antérieure dans deux directions. D'abord, on étudiera l'effet des propriétés magnétiques du composé sur les propriétés de transport. En particulier on examinera ce qui se passe au voisinage de la température de Curie, T_c. Deuxièmement on étudiera le mécanisme du mouvement d'un porteur afin de mieux comprendre les quantités ΔG_c , A , et ΔS qui se trouvent dans (1) et (2).

Enfin on se servira de ces calculs pour construire un modèle assez complet des propriétés de transport des semiconducteurs de valence mélangée.

II. La Conductivité Electrique

En utilisant (1) on néglige le fait que la probabilité d'un saut pourrait dépendre de l'orientation relative des spins des deux atomes en question. En fait Anderson et Hasegawa[3] ont montré que la probabilité en dépend assez fortement. Dans la limite classique de très grand spin, ils montrent que la probabilité d'une transition est proportionnelle à $\cos\frac{\theta}{2}$ où θ est l'angle entre les deux spins en question. Ici même si la distorsion est enlevée, il se peut que la transition ne prenne pas place. On doit donc remplacer (1) par

---

[3] P. W. Anderson and A. Hasegawa, Phys. Rev. 100, 675 (1955).

$$\nu = \nu_0 \, z f(T) \, e^{-\Delta G_c / kT} \tag{3}$$

où

$$f(T) = \sum_{\theta} n_\theta P_\theta / W . \tag{4}$$

n_θ est le nombre de paires d'atomes voisins dont les spins font un angle θ ; P_θ est la probabilité d'une transition dans ce cas et W est le nombre global de paires d'atomes. Pour simplifier le problème nous supposons qu'un atome donné ne peut avoir que deux états de spin, soit parallèle, soit antiparallèle à une direction donnée. Alors nous prenons $P_0 = 1$, $P_{180} = 0$. (Quoique cette hypothèse puisse changer la forme exacte du résultat, elle ne changera pas les conclusions.)

Etudions maintenant la conductivité électrique dans un composé antiferromagnétique qui a un réseau cubique simple. Prenons la disposition des spins où le réseau cubique est décomposé dans deux réseaux face centrés, chacun ferromagnétique mais se trouvant antiparallèle l'un à l'autre. Nous nous servons de l'équation d'Einstein.

$$\sigma = \frac{N c e^2 D}{kT} \tag{5}$$

où c est la concentration de porteurs libres, N le nombre d'atomes par unité de volume, et D la constante de diffusion des porteurs. D s'écrit

$$D = \beta a^2 \nu \tag{6}$$

où β est un coefficient géométrique (égal à 1/6 dans ce cas), a est la longueur d'un saut et ν est donné par (4). Nous supposons que le porteur ne peut sauter qu'aux premiers voisins. Il ne reste plus qu'à déterminer la forme de la fonction f(T). Dans notre réseau cubique simple, la disposition des spins est telle que chaque paire de premiers voisins se trouvent antiparallèle à $T = 0$. (Nous n'allons pas considérer le cas ferromagnétique car il paraît que les porteurs ne se piègent pas dans ce cas-là.) Si l'on considère le transport de la charge entre deux plans (100) dans une direction [100], il est évident que chaque saut change le sous-réseau du porteur. Ainsi, la forme de la fonction f peut s'écrire

$$f = \alpha_1 \alpha_2 + \beta_1 \beta_2 . \tag{7}$$

α_1 et β_1 représentent la probabilité qu'on trouve un atome sur le sous-réseau 1 avec le spin parallèle ou antiparallèle respectivement à une direction donnée. L'indice 2 réfère au deuxième sous-réseau. Puisque le sous-réseau 2 est antiparallèle au sous-réseau 1, nous voyons que $\alpha_2 = \beta_1$ et $\beta_2 = \alpha_1$. Donc, nous pouvons réfère tout au sous-réseau 1 et récrire (7) comme

$$f = 2\alpha_1 \beta_1 = 2\alpha(1-\alpha) \tag{8}$$

où nous avons supprimé l'indice 1. Si nous exprimons f en fonction de M/M_0, où M_0 est l'aimantation d'un sous-réseau à $T=0$ et M est l'aimantation à une température T, il est clair que

$$\frac{M}{M_0} = 2\alpha - 1 .$$

Donc

$$f = \frac{1}{2}\left[1 - \left(\frac{M}{M_0}\right)^2\right] . \tag{9}$$

De l'équation (5) nous pouvons écrire la conductivité comme

$$\sigma = \text{constante} \left[1 - \left(\frac{M}{M_0}\right)^2\right] \frac{e^{-\Delta G_c/kT}}{T} . \tag{10}$$

Nous pourrions procéder en utilisant une fonction de Brillouin pour M ; pourtant, la simplicite de notre modèle ne le justifie pas. Supposons plutôt que

$$\left(\frac{M}{M_0}\right)^2 = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \tag{11}$$

où T_c est la température de Curie. Ceci est une approximation raisonnable d'une fonction de Brillouin. Nous avons donc

$$\begin{aligned} \sigma &\sim T e^{-\Delta G_c/kT} && \text{au-dessous } T_c \\ \sigma &\sim \frac{1}{T} e^{-\Delta G_c/kT} && \text{au-dessus } T_c . \end{aligned} \tag{12}$$

Il est évident que cette dépendance de la température sera cachée si ΔG_c est suffisament grand.

III. Le Pouvoir Thermoélectrique

Il nous faut maintenant examiner le mécanisme du transport de la charge. Ajoutons un porteur supplementaire a un atome du reseau tout en tenant fixé tous les autres atomes. (Dans la suite nous apellerons souvent un atome avec une charge supplémentaire, un hôte chargé, et les autres atomes, les hôtes.) Puis si nous libérons les atomes hôtes, ils se déforment à cause de cette charge supplémentaire. Par conséquent, l'énergie libre du systeme décroîtra. Nous dénommons par ΔG_R le changement de l'énergie libre quand une charge supplemèntaire est ajoutée et piégée à un atome donné. Afin que la charge puisse se mouvoir, nous supposons que les configurations atomiques entourant la position de la charge supplémentaire (position initiale) et la position à laquelle elle saute (position finale) doivent être identiques. Or, les positions pourraient devenir identiques en enlevant complètement la distortion à la position initiale. D'une mainière semblable on pourrait créer une distortion à la position finale égale à celle de la position initiale. Ou plus généralement, on pourrait enlever partiellement la distortion à la position initiale et créer une distortion semblable à la position finale.

Or, si le travail, dépensé à la position initiale pour mouvoir une charge, est designé par W, suivant la référence 1, nous écrivons

$$\alpha = \frac{k}{e}\left\{\frac{\Delta S_R + \Delta S_{MAG}}{k} - T\,\frac{d\left(\frac{W}{kT}\right)}{dT} + \ln\frac{C_0 - C}{C}\right\}, \qquad (13)$$

où $\Delta S_R = -(\partial \Delta G_R / \partial T).\Delta S_{MAG}$ est le changement de la contribution magnétique à l'entropie due à l'addition d'une charge supplémentaire. Dans notre modèle simplifié ce terme est identiquement zéro, car nous n'avons permis que deux états de spin, ne dépendant pas de la présence ou de l'absence d'une charge supplémentaire. Toutefois, dans un cas réel, l'addition d'une charge supplémentaire accroît le nombre d'états de cet atome, donc, l'entropie. Mais à $T = 0$, où nous avons un état antiferromagnétique parfait, $\Delta S_{MAG} = 0$, puisque l'addition d'une charge supplémentaire n'accroît pas le nombre de configurations. Cependant, au-dessus de T_c, où tous les états de spin sont également probable, il est aisé de montrer que

$$\Delta S_{MAG} = \ln \frac{2s_2 + 1}{2s_1 + 1}$$

où s représente le spin, l'indice 1 se réfère aux hôtes chargés et 2 aux hôtes.

Pour un composé tel que $Li_xNi_{1-x}O$, $s_2 = 3/2$, $s_1 = 1$, $\Delta S_{MAG} = 0.28k$. Cette contribution au pouvoir thermoélectrique au-dessus de T_c sera donc de l'ordre de $25 \mu v/°C$. On s'attend à ce que cette contribution soit zéro à $T = 0$ et croisse jusqu'à $\sim 25 \mu v/°C$ à T_c, restant constante au-dessus de T_c. Ainsi, cette contribution n'est pas importante dans

la plupart des cas. Il faut remarquer qu'on ne prévoit pas une discontinuité à T_c.

Il nous faut maintenant étudier la contribution provenant du piègement et du mécanisme du mouvement. De (13) nous voyons qu'il faut déterminer ΔS_R et W. Supposons que les voisins, entourant la charge supplémentaire se déplacent une distance V dans l'état piégé. Nous introduisons un paramètre λ qui peut varier de zéro à 1. Or, afin de laisser le porteur se mouvoir il faut que la position initiale et la position finale soient identiques. Nous faisons cela en enlevant partiellement la distortion à la position initiale (c'est à dire nous laissons les voisins se déplacer une distance λV au lieu de V) et en créant la même distortion à la position finale (nous déplaçons les voisins entourant la position finale une distance λV). Ainsi le travail fait pour laisser mouvoir le porteur est

$$\Delta G = (F_i^{\lambda} - F_i^{1}) + (F_h^{\lambda} - F_h^{\circ}) . \qquad (14)$$

F_i^{λ} est l'énergie libre quand les atomes entourant l'hôte chargé ont un déplacement λV. F_h^{λ} est l'énergie libre quand les atomes entourant un hôte ont un déplacement λV. La première parenthèse représente le changement de l'énergie libre à la position initiale, tandis que la deuxième représente le changement de l'énergie libre à la position finale.

$$F_h^{\lambda} = \text{constante} + \frac{\lambda^2}{2}\left\{2.8\,\frac{(\rho')^2}{\phi''}\left(1-\frac{1}{4}\frac{\rho''}{\phi''}\right) - \frac{3}{4}\rho''\left(\frac{\rho'}{\phi''}\right)^2\left(1-\frac{1}{4}\frac{\rho''}{\phi''}\right)^2\right\}. \tag{16}$$

Maintenant récrivons (15) et (16)

$$F_i^{\lambda} = \text{constante} + \left(\frac{\lambda^2}{2}-\lambda\right)A + TD \tag{17}$$

(Remarquons que $\Delta G_R = F_i' =$ constante $- \frac{1}{2}A + TD$)

$$F_h^{\lambda} = \text{constante} + \frac{\lambda^2}{2}C\,. \tag{18}$$

A, C, et D se définissent en comparant (17) et (18) avec (15) et (16). Donc on peut évaluer ΔG en substituant (17) et (18) dans (14).

$$\Delta G = \left(\frac{\lambda^2}{2}-\lambda\right)A + \frac{A}{2} + \frac{\lambda^2 C}{2}\,. \tag{19}$$

Nous supposons que le mécanisme actuel de transport soit celui qui requière la valeur minimale de ΔG. Il est aisé de voir que cette condition s'obtient quand

$$\lambda = \frac{A}{A+C}\,. \tag{20}$$

Puis

$$\Delta G_c = \frac{A}{2}\left\{\frac{C/A}{1+C/A}\right\}\,. \tag{21}$$

Nous allons identifier cette quantité avec l'énergie libre d'activation pour un saut. Puisque ΔG_c ne dépend pas de la température dans notre modèle simplifié, l'énergie d'activation pour un saut, ΔH_c, est égale à ΔG_c.

Afin de calculer W, il faut avoir le changement de l'énergie libre à la position initiale seulement. Evidemment nous avons

$$W = (F_i^\lambda - F_i^1) - (F_h^\lambda - F_h^0) \tag{22}$$

car on dépense du travail en déplaçant les atomes de V à λV tandis qu'on récupère du travail quand les atomes se déplacent de λV à zéro en l'absence d'un porteur. Or, en utilisant (22) et les équations précédentes, nous pouvons évaluer (13)

$$e\alpha = -D + \frac{A}{2T}\,\frac{\frac{c}{A}\left(\frac{c}{A}-1\right)}{\left(\frac{c}{A}+1\right)^2} + k\ln\frac{c_0 - c}{c}\,. \tag{23}$$

Il nous reste donc à trouver une approximation raisonnable pour (23) et (21). Pour faire cela nous nous servons des grandeurs suivantes pour les paramètres:

(a) On montre dans l'appendix qu'on peut écrire

$$\Phi'' = M\omega_0^2/4\,,$$

où ω_0 est une fréquence moyene efficace du réseau.

(b) La séparation d'équilibre r_0 dans le cristal pur est la separation à laquelle $\phi' = 0$. Ainsi $\phi'(r_0) = 0$.

(c) Nous pouvons développer $\chi(r)$ en série autour de r_1, la séparation à laquelle $\chi'(r) = 0$. Ainsi $\chi'(r) = \chi'(r_1) + (r - r_1)\chi''(r_1)$. D'où

$$\rho'(r_0) = (r_0 - r_1)\chi''(r_1) = -\Delta r\, \chi''(r_1). \tag{24}$$

(d) Puisque nous négligeons les contributions anharmoniques,

$$\chi''(r_0) = \chi''(r_1) = \omega_1^2$$

et

$$\rho'' = \frac{M}{4}(\omega_1^2 - \omega_0^2).$$

Avec ces données nous trouvons pour les coefficients

$$\begin{aligned} A &= \frac{7}{8} M \omega_0^2 r_0^2 \varepsilon^2 R^2 \left(1 - \frac{R}{5}\right) \\ C &= A\left\{1 - \frac{1}{3}(R-1)\left(1 - \frac{R}{5}\right)\right\} \\ D &= 3k\{R - 1 - 2\varepsilon R\} \end{aligned} \tag{25}$$

où $\varepsilon = \Delta r / r_0$ et $R = \frac{\chi''}{\phi''} = \frac{\omega_1^2}{\omega_0^2}$. On voit que le paramètre ε est une mesure du changement du rayon d'un hôte chargé.

IV. Discussion

Nous pouvons maintenant présenter un modèle assez complet qui nous permet de comprendre les propriétés de transport des semiconducteurs de valence mélangée. Pour mieux définir notre problème nous donnons quelques résultats obtenus sur des composés typiques. Dans les figures 1 et 2 nous présentons le pouvoir thermoélectrique et la résistivité électrique pour plusieurs composés du système $Li_xMn_{1-x}S$. Les mêmes données pour le système $Li_xMn_{1-x}Se$, se trouve dans les figures 3 et 4. Enfin pour qu'on puisse faire une comparaison nous montrons les résultats pour trois composés differents de même concentration d'impuretés (Figures 5 et 6). Dans tous ces exemples on trouve la même structure, celle du sel gemme; toutefois nous considérons que ce comportement est représentatif des semiconducteurs de valence mélangée. On pourrait, par exemple, comparer ces données avec celles d'un perovskite.[4]

Afin de faciliter la discussion, nous idéalisons ces données dans la figure 7. Nous prétendons que ces courbes montrent toutes les caractéristiques nécessaires.

Examinons maintenant les différentes régions de ces courbes. La décroissance exponentielle de la résistivité avec la température peut avoir deux origines: (1) la libération des porteurs des centres accepteurs

---

[4] R. C. Miller, R. R. Heikes, R. Mazelsky, J. Appl. Phy. 32, 2202 (1961).

(ou donneurs) avec la température. Ceci nous donne une dépendance de la température de $e^{-\frac{Q}{2kT}}$ où Q est l'énergie de liaison entre le porteur et le centre. (2) La dépendence exponentielle avec la température de la fréquence d'un saut. La décroissance du pouvoir thermoélectrique dans la même région de température provient des mêmes origines. Il est évident que la libération de porteurs contribue un terme de la forme $-\frac{k}{e}\frac{Q}{2kT}$; toutefois, la relation entre α et l'énergie d'activation pour un saut n'est pas si évidente. En utilisant (21) nous pouvons récrire (23) comme

$$\frac{e}{k}\alpha = -\frac{D}{k} + \frac{\Delta G_c}{kT}\frac{\left(\frac{C}{A}-1\right)}{\left(\frac{C}{A}+1\right)} + \ln\frac{c_0 - c}{c} \cdot \qquad (26)$$

Nous raisonnons ci-dessous que C/A doit être toujours plus grand que l'unité. Ainsi nous voyons que ce processus donne aussi un terme qui décroît avec la température. Il faut remarquer que lorsque C/A est égal a l'unité, cet effet n'existe pas.

A des températures plus hautes, on voit que la résistivité tend à se niveler. Cela peut provenir de la dépendance explicite de la température trouvée dans (12). Une deuxième raison pourrait être l'épuisement des porteurs des centres donneurs (ou accepteurs). Une étude de (12) suggère qu'en traçant $T\rho/T_c$ au-dessous de T_c et $T_c\rho/T$ au-dessus on trouverait une ligne droite. Sur la figure 5 on voit le résultat pour $Li_{.05}Ni_{.95}O$. Bien qu'on n'obtienne pas de résultats tellement excellents dans les systèmes MnS et MnSe on trouve, en effet, que la courbure tend toujours à disparaître.

Ici nous pouvons disposer du sujet de la relation entre l'énergie d'activation pour la conduction ΔH et T_c. (Remarquons que l'énergie d'activation pour la conduction est égale à $\Delta H_c + \frac{Q}{2}$.) Sur les figures nous voyons que certainement ΔH ne subit pas un changement brusque à T_c. C'est à cela que nous devrions nous attendre avec notre modèle, car, en dernière analyse, nous exprimons ΔH_c en fonction des potentiels d'interaction entre les atomes qui à leur tour peuvent s'exprimer en fonction des coefficients d'élasticité. Il est bien connu que ceux-ci ne subissent pas de changement brusque à T_c. (Les changements que l'on observe sont attribués au mouvement des parois de Bloch.) De plus, on ne s'attend pas à ce que Q subisse un changement brusque à T_c. Cependant du fait qu'il y a des résultats sur quelques composés qui montrent un changement abrupt de ΔH, nous devons examiner ce point. Wright et Andrews[5] et Van Houten[6] trouvent une discontinuité dans ΔH au voisinage de T_c pour NiO. Aussi Heikes et Johnson indiquent une telle discontinuité dans CuO aussi bien que NiO. Nous croyons que ces discontinuités ont été mal interpretées. D'abord la température à laquelle la discontinuité se produit varie de plus de 100°C pour plusieurs composés "purs" de NiO.[6] Il est très improbable que T_c puisse varier tant dans ce cas. De plus, cette discontinuité disparait quand on ajoute une petite quantité de Li, laquelle quantité ne change pas sérieusement le comportement magnétique. Nous

---

[5] R. W. Wright, J. P. Andrews, Proc. Phys. Soc. A62, 446 (1949).

[6] S. Van Houten, J. Chem. Phys. Solids 17, 7 (1960).

attribuons donc cet effet à une impureté ou plus probablement à une propriété de la lacune de Ni trouvée dans NiO. En tout cas une liaison avec T_c est très invraisemblable.

Quant au pouvoir thermoélectrique à des températures plus hautes, nous voyons sur la figure 7 que pour des concentrations $\gtrsim 2\%$ il commence à augmenter. Ensuite nous nous attendons à ce qu'il se nivèle. Par contre, à de tres basses concentrations ou bien cet accroissement n'a pas lieu ou bien il est très faible. Comme le premier terme de (26) est indépendant de la température et le deuxième décroît continuellement, il faut étudier le troisième pour comprendre cette région. Considérons d'abord la situation quand la concentration est très petite. Ici, c est simplement la concentration de porteurs libres determinée à partir du traitement statistique normal et c_o est la concentration de sites accessibles aux porteurs, c'est à dire, tous les sites du cristal sauf les impuretés. (A proprement parler on devrait soustraire un certain nombre d'atomes entourant chaque impureté; pourtant, à de basses concentrations ce nombre est petit devant le nombre global.) Ainsi dans cette limite, le troisième terme décroît continuellement. Or, à des concentrations plus hautes une situation entièrement différente prévaut. On a discuté ce cas auparavant.[4] On a signalé que le porteur préfère se trouver au voisinage du nombre maximum d'impuretés (Li dans notre cas) ce que correspond au cas de l'énergie minimum. Nous voulons poursuivre ce point de vue ici. A une concentration donnée d'impuretés il y aura un certain

pourcentage des cations qui n'a aucune impureté comme premier voisin. Il y aura d'autres qui n'en auront qu'une, d'autres qui n'en auront que deux, etc. Si l'on suppose que les impuretés se distribuent au hazard partout dans le réseau, on peut calculer ces pourcentages facilement. On trouve les résultats pour quelques composés du systeme $Li_xNi_{1-x}O$ dans le Tableau I. Or, on peut montrer que pour des concentrations au-dessus de l'ordre de 2%, un porteur peut se mouvoir partout dans le cristal tout en restant premier voision à une impureté. (Ici nous ne considérons que les sauts à travers un oxygène, c'est à dire aux deuxième voisins. Les résultats magnétiques sur ces composés nous menent à supposer que cette transition est dominate.) De plus, pour des concentration au-dessus de l'ordre de 6% les porteurs peuvent trouver des chemins où ils restent premier voisin à deux impuretés. Voyons, maintenant, ce que veut dire "porteur libre" dans ce cas. Examinons les chiffres pour x = .03 sur le Tableau I. Comme il vient d'être dit, les cations qui ont une impureté comme premier voisin constituent des chemins continus à travers le réseau; cependant les cations qui ont deux impuretés comme premiers voisins n'ont pas cette propriété. Donc, un porteur sur un tel site est piégé et ne contribue pas à la conductivité. Alors, on peut envisiger le processus de conductivité de la manière suivante. Les trous sont excités à partir des pièges (les sites qui ont deux ou plus de deux impuretés comme premiers voisins) jusqu'au groupe d'états possédant une impureté comme premier voisin ou plus haut, jusqu'au groupe d'états ne possédant aucune

impureté comme premier voisin. Ainsi la conductivité a lieu sur deux groupes d'états. (Certes il y a de la dispersion entre les deux groupes d'états.) De plus, nous savons que le pouvoir thermoélectrique dans ce cas peut s'écrire.

$$\alpha = \frac{\sigma_0 \alpha_0 + \sigma_1 \alpha_1}{\sigma_0 + \sigma_1} \tag{27}$$

où σ_0 et σ_1 sont les conductivités électriques des porteurs sur les sites possédant zéro ou une impureté respectivement comme premier voisin. On défini α_0 et α_1 dans une manière semblable. Examinons maintenant l'allure d'α pour x = .03. A de basses températures σ_0 est essentiellement nulle; α est donc égal à α_1. Or α_1 décroît avec la température à cause de l'accroissement des porteurs sur les sites possédant une impureté comme premier voisin. Quand la température s'accroît les sites de plus haute énergie (n'ayant aucune impureté comme premier voisin) deviennent accessibles. Alors α croît et enfin, quand toutes les sites sont accessibles, il se nivèle.

Il est aisé de montrer que l'analyse donnée ci - dessus est correcte; toutefois on trouve de grandes difficultés en essayant de poursuivre le calcul quantitativement. La difficulté actuelle résulte du fait que les sites possédant, un nombre donné d'impuretés comme premier voisin ne sont pas distribués au hazard, plutôt ils tendent à se grouper.

Bien que nous ne discuterons pas la région de concentration intermédiare, il est assez facile d'envisager qualitativement la transition.

Ayant discuté le cadre général, examinons la signification du calcul de la Section III (les détails se trouvent dans l'appendix.) Nous étudierons ensuite les données tenant compte du modèle ci-dessus. Les coefficients de (25) qui entrent dans (21) et (23) sont fonctions de deux paramètres ε et R. Pour aider notre discussion, il est peut-être plus utile de nous servir de C/A et d, le déplacement d'un atome entourant un hôte chargé, comme paramètres indépendants. En utilisant la formulation trouvée dans l'appendix on peut montrer que

$$\frac{d}{r_0} \simeq \frac{5}{16} \varepsilon R . \tag{28}$$

De (17) et (18) on voit que C/A est le rapport de l'énergie requise pour créer la distortion autour d'un hôte à l'énergie requise pour enlever la distortion autour d'un hôte chargé. On s'attend à ce que d/r_0 soit de l'ordre de quelques pourcents et que C/A soit près de l'unité. Ainsi nous pouvons récrire (21).

$$\Delta G_c = \frac{A}{2} \frac{C/A}{1 + C/A} \simeq \frac{A}{4} = \text{constante} \times d^2 . \tag{29}$$

Nous récrivons aussi (23)

$$\frac{e\alpha}{k} = -D + \frac{\Delta G_c}{2kT} \left(\frac{C}{A} - 1 \right) + \ln \frac{c_0 - c}{c} . \tag{30}$$

[Vu (27) il est clair que cette équation est grossièrement approchée; toutefois elle suffira pour la suite.]

Nous voudrions maintenent nous servir de (29) et (30) pour étudier des composés réels. Deux objections se présentent immédiatement:

(1) Nous ne considérons que des interactions entre premiers voisins,

(2) Notre cristal n'est que monoatomique. Examinons la premier objection.

Nous prétendons que le mécanisme de piègement dans ces composés n'est actuellement pas la polarization à grande distance proposé par Landau mais que c'est un effet local dépendant de la distortion provenant pour la plupart de la différence du rayon de l'ion dans les deux états de valence. Afin de supporter cette hypothèse, nous pourrions mentionner deux faits expérimentaux. D'abord, on observe ce piègement même à des concentrations très hautes d'impuretés (jusqu'à 25%). De plus, la profondeur du piège, déterminée par l'énergie d'activation, est sensiblement constante au-dessus de quelques pourcents. Certes, à une concentration de 25% il n'est pas raisonnable de croire que le piègement est dû à une polarization à grande distance. S'il en etait ainsi, nous nous attendrions à trouver un changement continu de l'énergie d'activation avec la concentration. Un deuxième group d'expériences qui porte sur cette question est l'étude de Li(Ni,Co)O.[7] Ici, les effets singuliers ne se laissent simplement comprendre que si l'on traite séparément chaque saut possible, c'est à dire, qu'il faut considérer que le porteur peut sauter

---

[7] R. C. Miller, R. R. Heikes, W. D. Johnston, J. Chem. Phys. 31, 116 (1959).

d'un Co jusqu'à un Ni, d'un Ni jusqu'à un autre Ni, etc. Si le piègement était vraiment un effet de grande distance on ne compterait pas distinguer de tels effets locaux.

Quoique le calcul ait été fait pour un cristal monoatomique nous croyons que (29) et (30) écrites en fonctions de d et C/A ont une validité plus générale.

Il faut remarquer que nous avons traité le cristal dans le cas de l'approximation harmonique. (Nous ne trouvons donc aucune entropie d'activation.) Nous avons négligé les effets anharmonique non suelement à cause de la difficulté du traitement mais aussi à cause du fait qu'il y aurait deux paramètres de plus, difficiles à évaluer. De plus, la simplicité de notre modèle ne justifie pas tel détail.

Il faut maintenant brièvement examiner les facteurs qui réglent les grandeurs de d et C/A dans un cristal réel. Dans un réseau ionique nous prétendons que l'effet dominant pour la détermination de d est le rapport du rayon de l'anion, R_A, à celui du cation, R_C. Nous pouvons examiner cette question sur une base purement géométrique. Lorsque le rapport R_A/R_C est suffisament grand pour que les anions soient sur le point de se toucher, il est évident que le remplacement du cation par un autre plus petit ne peut pas aboutir à un grand déplacement. Par contre quand R_A/R_C est plus petit, l'intéraction anion-anion n'empêche pas le déplacement et nous nous attendons ainsi à un plus grand déplacement.

Or, nous voyons que ΔG_c varie comme d^2. Ainsi, on compte que l'énergie d'activation croît de NiO jusqu'à MnO car le rayon du cation croît. Aussi dans la série MnO, MnS, MnSe, ΔG_c devrait décroître pour la même raison. Tout cela est en bon accord avec l'expérience. Enfin, voyons si des grandeurs raisonnables de d nous donneront le propre ordre de grandeur de ΔG_c. Considérons, par exemple, $Li_{.05}Ni_{.95}O$, ou $\Delta G_c \simeq 3000$ cal. En utilisant (29), (28), (25) et prennant $\omega_0 \simeq 10^{13}\,sec^{-1}$, $r_0 \simeq 4 \times 10^{-8}$ cm, $M = 8 \times 10^{-23}$ gm, on trouve facilement que $\frac{d}{r_0} \simeq 0.08$. Ceci paraît être un déplacement raisonnable.

Ensuite discutons la grandeur de C/A. Afin d'y arriver il faut estimer la grandeur de R [voir (25)]. Certes, quand l'hôte chargé est plus petit que l'hôte même, on s'attendrait à ce que R soit moins que l'unité mais du même ordre de grandeur, disons entre .5 et 1. Ceci veut dire que C/A varie de l'unité jusqu'à ~ 1.1. Actuellement on peut conjecturer que C/A sera toujours plus grand que l'unité étant indépendant du rayon de l'hôte chargé car Zener[8] a montré théoriquement que les coefficients d'élasticité décroissent toujours quand on ajoute une impureté. En utilisant les grandeurs ci - dessus pour d et C/A on voit que D [voir (25)] doit être moins de $\frac{k}{2}$. En général on peut donc négliger cette contribution à α.

Finalement il faut faire quelques remarques sur l'énergie mesurée d'activation pour la conduction. Comme nous avons déjà dit, il peut y avoir

---

[8] C. Zener, Acta Cryst., (1949).

deux contributions: (1) ΔG_c , l'énergie d'activation d'un saut et (2) $\frac{Q}{2}$, où Q est l'énergie de liaison entre le porteur et l'impureté. Maintenant nous voulous montrer qu'en général les deux effets contribuent mais que le premier est dominant à de hautes concentrations. Considérons, à nouveau, $Li_{.05}Ni_{.95}O$. On voit sur les figures 5 et 6 que l'énergie mesurée d'activation, ΔH est égale à 3600 cal et que la contribution à α dépendante de la température est égale à $\sim 3\frac{k}{e}$. Or, si ΔH n'était due qu'à Q, on prévoirrait une contribution à α de l'ordre de $15\frac{k}{e}$. On doit donc supposer que dans ce cas $\Delta G_c \simeq$ 3000 cal et $\frac{Q}{2} \simeq$ 600 cal.

Appendix: Calcul de l'Energie Libre

Dans le calcul suivant, nous traitons un réseau cubique Bravais qui contient N mailles. Nous mettons un hôte chargé à l'origine du système des coordonnées et nous imposons les conditions aux limites périodiques aux déplacements atomiques.

De plus nous supposons que les atomes hôtes interagissent deux à deux avec un potentiel $\phi(r)$. D'une manière semblable nous supposons que l'hôte chargé interagit avec les atomes hôtes ayant un potentiel $\chi(r)$. L'énergie potentielle du cristal, contenant un hôte chargé peut s'écrire

$$V = \Phi + \Delta\Phi \tag{31}$$

où

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\ell\ell'}{}' \phi(|\underset{\sim}{r}^{\ell} - \underset{\sim}{r}^{\ell'}|) \tag{32}$$

$$\Delta\Phi = \sum_{\ell}{}' \{ \chi(|\underset{\sim}{r}^{\ell} - \underset{\sim}{r}^{\circ}|) - \phi(|\underset{\sim}{r}^{\ell} - \underset{\sim}{r}^{\circ}|) \}. \tag{33}$$

Dans (32) et (33) $\underset{\sim}{r}^{\ell}$ est la position instantanée du ℓ^{ieme} atome. Le prime sur la première somme exclut les termes avec $\ell = \ell'$ tandis que le prime sur la deuxième somme exclut le terme $\ell = 0$. Maintenant exprimons $\underset{\sim}{r}^{\ell}$ sous la forme

$$\underset{\sim}{r}^{\ell} = \underset{\sim}{x}(\ell) + \underset{\sim}{u}(\ell) \tag{34}$$

où $\underset{\sim}{x}(\ell)$ est la position vectorielle du ℓ^{ieme} atome dans le cristal parfait et se donne par la formule

$$\underset{\sim}{x}(\ell) = \ell_1 \underset{\sim}{a}_1 + \ell_2 \underset{\sim}{a}_2 + \ell_3 \underset{\sim}{a}_3 \, . \tag{35}$$

ℓ_1, ℓ_2, ℓ_3 sont des nombres entiers, positifs, negatifs, ou nuls et $\underset{\sim}{a}_1, \underset{\sim}{a}_2, \underset{\sim}{a}_3$ sont trois vecteurs non coplanaires caractéristiques du cristal. $\underset{\sim}{u}(\ell)$ dans (34) représente un déplacement du ℓ^{ieme} atome de sa position d'équilibre dans le cristal parfait.

Si nous développons l'énergie potentielle en puissances de $\underset{\sim}{u}(\ell)$ nous obtenons

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell\ell' \\ \alpha\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell')\, u_\alpha(\ell)\, u_\beta(\ell') + \cdots \tag{36}$$

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_0 + \sum_{\substack{\ell \\ \alpha}}{}' \rho_\alpha(\ell)\big(u_\alpha(\ell) - u_\alpha(0)\big) + \tag{37}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell \\ \alpha\beta}}{}' \rho_{\alpha\beta}(\ell)\big(u_\alpha(\ell) - u_\alpha(0)\big)\big(u_\beta(\ell) - u_\beta(0)\big) + \cdots$$

Dans (36)et (37) $u_\alpha(\ell)$ est la α-composante du déplacement $\underset{\sim}{u}(\ell)$.

Dans (37) nous avons introduit la définition

$$\rho(r) = \chi(r) - \phi(r). \tag{38}$$

Les seuls coefficients non nuls dans (36) sont

$$\Phi_0 = \frac{1}{2} \sum_{\ell\ell'}{}' \phi\left(|\underset{\sim}{x}(\ell) - \underset{\sim}{x}(\ell')|\right) \tag{39a}$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(\ell 0) = \Phi_{\alpha\beta}(0\ell) = -\phi_{\alpha\beta}(\ell) = \tag{39b}$$

$$= -\left\{ x_\alpha(\ell)\, x_\beta(\ell)\, D^2\phi(\ell) + \delta_{\alpha\beta} D\phi(\ell) \right\}$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(00) = \sum_{\ell}{}' \phi_{\alpha\beta}(\ell) \tag{39c}$$

et,

$$\Delta\Phi_0 = \sum_{\ell}{}' \rho\left(|\underset{\sim}{x}(\ell)|\right) \tag{40a}$$

$$\rho_\alpha(\ell) = \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\rho(r)\Big|_{r=x(\ell)} = x_\alpha(\ell)\, D\rho(\ell) \tag{40b}$$

$$\rho_{\alpha\beta}(\ell) = \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\rho(r)\Big|_{r=x(\ell)} = x_\alpha(\ell)\, x_\beta(\ell)\, D^2\rho(\ell) + \delta_{\alpha\beta}\, D\rho(\ell). \tag{40c}$$

En écrivant ces résultats nous nous servons de la notation suivante

$$\begin{aligned} \phi(\ell) &= \phi(|\underline{x}(\ell)|) \\ D\phi(r) &= \frac{1}{r}\phi'(r) \\ D^2\phi(r) &= \frac{1}{r^2}\phi''(r) - \frac{1}{r^3}\phi'(r). \end{aligned} \tag{41}$$

Dans le traitement suivant il sera convenable de pouvoir traiter les déplacements $\underline{u}(0)$ et $\underline{u}(\ell)$ $(\ell \neq 0)$ dans (37) sur une base égale. Nous faisons cela afin qu'il ne faille pas distinguer entre les derivées par rapport à $u_\alpha(0)$ et par rapport à $u_\alpha(\ell)$ $(\ell \neq 0)$.

Nous récrivons donc (37) formellement sous la forme

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_0 + \sum_{\ell\alpha} f_\alpha(\ell)\, u_\alpha(\ell) + \frac{1}{2}\sum_{\ell\ell'\alpha\beta} f_{\alpha\beta}(\ell\ell')\, u_\alpha(\ell)\, u_\beta(\ell') + \cdots, \tag{42}$$

où le coefficient $f_{\alpha\beta}(\ell\ell')$ est symmétrique dans l'échange de $\binom{\ell}{\alpha}$ avec $\binom{\ell'}{\beta}$. Une comparaison de (37) et (42) nous donne les relations entre les f-coefficients et les ρ-coefficients. Nous voyons que

$$f_\alpha(\ell) = \rho_\alpha(\ell) \qquad \ell \neq 0 \tag{43a}$$

$$f_\alpha(0) = -\sum_{\ell}{}' \rho_\alpha(\ell). \tag{43b}$$

Si nous utilisons (40b) et (43b), nous trouvons pour notre modèle

$$f_\alpha(0) = 0 . \tag{43c}$$

Aussi, nous obtenons la relation suivante entre $f_{\alpha\beta}(\ell\ell')$ et $\rho_{\alpha\beta}(\ell)$:

$$f_{\alpha\beta}(\ell\ell') = \rho_{\alpha\beta}(\ell)\,\delta_{\ell\ell'}(1-\delta_{\ell 0})(1-\delta_{\ell' 0}) + \delta_{\ell 0}\,\delta_{\ell' 0}\sum_{\ell''}{}' \rho_{\alpha\beta}(\ell'') - \tag{44}$$

$$- (1-\delta_{\ell\ell'})\left[\delta_{\ell 0}\,\rho_{\alpha\beta}(\ell') + \delta_{\ell' 0}\,\rho_{\alpha\beta}(\ell)\right].$$

Si nous remarquons que $\rho_{\alpha\beta}(\ell) = \rho_{\beta\alpha}(\ell)$ nous voyons que les coeffecients $f_{\alpha\beta}(\ell\ell')$ donnés par (44), satisfont aux relations

$$\begin{gathered} f_{\alpha\beta}(\ell\ell') = f_{\beta\alpha}(\ell'\ell) = f_{\alpha\beta}(\ell'\ell) \\ \sum_{\ell'} f_{\alpha\beta}(\ell\ell') = 0 \end{gathered} \tag{45}$$

comme il le faut.

Maintenant nous écrivons $\underset{\sim}{u}(\ell)$ comme la somme d'un déplacement statique $\underset{\sim}{v}(\ell)$ et un déplacement dynamique $\underset{\sim}{\xi}(\ell)$. L'énergie potentielle peut s'écrire

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 &+ \frac{1}{2}\sum_{\substack{\ell\ell' \\ \alpha\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell')\,v_\alpha(\ell)\,v_\beta(\ell') + \cdots \\ &+ \sum_{\substack{\ell\ell' \\ \alpha\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell')\,\xi_\alpha(\ell)\,v_\beta(\ell') + \cdots \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{\substack{\ell\ell' \\ \alpha\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell')\,\xi_\alpha(\ell)\,\xi_\beta(\ell') + \cdots \end{aligned} \tag{46a}$$

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_0 + \sum_{\substack{\ell \\ \alpha}} f_\alpha(\ell)\,v_\alpha(\ell) + \frac{1}{2}\sum_{\substack{\ell\ell' \\ \alpha\beta}} f_{\alpha\beta}(\ell\ell')\,v_\alpha(\ell)\,v_\beta(\ell') + \cdots$$

$$+ \sum_{\substack{\ell \\ \alpha}} f_\alpha(\ell)\, \xi_\alpha(\ell) + \sum_{\substack{\ell\ell' \\ \alpha\beta}} f_{\alpha\beta}(\ell\ell')\, \xi_\alpha(\ell)\, v_\beta(\ell') + \cdots$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell\ell' \\ \alpha\beta}} f_{\alpha\beta}(\ell\ell')\, \xi_\alpha(\ell)\, \xi_\beta(\ell') + \cdots \quad . \tag{46b}$$

La condition de l'équilibre pour le cristal est

$$\frac{\partial}{\partial \xi_\alpha(\ell)} \left(\Phi + \Delta\Phi\right)_{\{\xi_\alpha(\ell)\}=0} = 0 = \sum_{\substack{\ell' \\ \beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell')\, v_\beta^{(0)}(\ell') + \tag{47}$$

$$+ f_\alpha(\ell) + \sum_{\substack{\ell' \\ \beta}} f_{\alpha\beta}(\ell\ell')\, v_\beta^{(0)}(\ell') + \cdots$$

Les déplacements $\{ \underline{v}^{(0)}(\ell) \}$, c'est à dire, les solutions du groupe d'équations (47), décrivent la distortion statique du cristal due à un hôte chargé.

Si nous introduisons la matrice $G_{\alpha\beta}(\ell\ell')$ qui est l'inverse de la matrice $\Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell')$ c'est à dire

$$\sum_{\substack{\ell'' \\ \gamma}} \Phi_{\alpha\gamma}(\ell\ell'')\, G_{\gamma\beta}(\ell''\ell') = \delta_{\ell\ell'}\, \delta_{\alpha\beta} = \sum_{\substack{\ell'' \\ \gamma}} G_{\alpha\gamma}(\ell\ell'')\, \Phi_{\gamma\beta}(\ell''\ell') \tag{48}$$

Nous pouvons alors écrire (47) dans une forme équivalante

$$v_\alpha^{(0)}(\ell) = - \sum_{\substack{\ell' \\ \beta}} G_{\alpha\beta}(\ell\ell')\, f_\beta(\ell') - \sum_{\substack{\ell'\ell'' \\ \beta\gamma}} G_{\alpha\beta}(\ell\ell')\, f_{\beta\gamma}(\ell'\ell'')\, v_\gamma^{(0)}(\ell'') + \cdots \tag{49}$$

En résolvant (49) par iteration nous obtenons

$$v_\alpha^{(0)}(\ell) = - \sum_{\substack{\ell' \\ \beta}} G_{\alpha\beta}(\ell\ell')\, f_\beta(\ell') + \tag{50}$$

$$+ \sum_{\substack{\ell'\ell''\ell''' \\ \beta\gamma\delta}} G_{\alpha\beta}(\ell\ell')\, f_{\beta\gamma}(\ell'\ell'')\, G_{\gamma\delta}(\ell''\ell''')\, f_\delta(\ell''') + \cdots .$$

Une expression explicite pour $G_{\alpha\beta}(\ell\ell')$ dans un réseau arbitraire Bravais a été trouve[9] et elle est

$$G_{\alpha\beta}(\ell\ell') = \frac{1}{N}\sum_{\substack{\underset{\sim}{k}\\ j}} \frac{e_\alpha(\underset{\sim}{k}j)\, e_\beta(\underset{\sim}{k}j)}{\Omega^2(\underset{\sim}{k}j)}\, e^{2\pi i\, \underset{\sim}{k}\cdot(\underset{\sim}{x}(\ell)-\underset{\sim}{x}(\ell'))} \tag{51}$$

Dans cette expression $\underset{\sim}{k}$ est un vecteur dont les grandeurs sont distribuées uniformément dans la première zone Brillouin du cristal. $\Omega(\underset{\sim}{k}j)$ est une des fréquences des modes normaux pour le cristal parfait dans le cas où la masse atomique est égale a l'unité. L'indice j désigne la polarization des ondes du réseau qui correspondent au vecteur d'onde $\underset{\sim}{k}$, tandis que $\underset{\sim}{e}(\underset{\sim}{k}j)$ est le vecteur unitaire de polarization de l'onde $(\underset{\sim}{k}j)$.

Nous pouvons maintenant calculer l'énergie statique du cristal déformé. De (46) nous voyons que

$$E_{static} = \Phi_0 + \Delta\Phi_0 + \frac{1}{2}\sum_{\substack{\ell\ell'\\ \alpha\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell')\, V_\alpha^{(0)}(\ell)\, V_\beta^{(0)}(\ell') + \cdots$$
$$+ \sum_{\substack{\ell\\ \alpha}} f_\alpha(\ell)\, V_\alpha^{(0)}(\ell) + \frac{1}{2}\sum_{\substack{\ell\ell'\\ \alpha\beta}} f_{\alpha\beta}(\ell\ell')\, V_\alpha^{(0)}(\ell)\, V_\beta^{(0)}(\ell') + \cdots \tag{52}$$

au second ordre des déplacements $\{V_\alpha^{(0)}(\ell)\}$. Si nous nous servons de la condition d'équilibre, (47), nous trouvons que

$$\sum_{\substack{\ell\ell'\\ \alpha\beta}} \{\Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell') + f_{\alpha\beta}(\ell\ell')\}\, V_\alpha^{(0)}(\ell)\, V_\beta^{(0)}(\ell') = -\sum_{\substack{\ell\\ \alpha}} f_\alpha(\ell)\, V_\alpha^{(0)}(\ell). \tag{53}$$

En utilisant (52) et (53) nous obtenons enfin

---

[9] P. A. Flinn, A. A. Maradudin, Annals of Physics 18, 81 (1962).

$$E_{static} = \Phi_0 + \Delta\Phi_0 + \frac{1}{2}\sum_{\substack{\ell \\ \alpha}} f_\alpha(\ell)\, v_\alpha^{(0)}(\ell). \qquad (54)$$

La part de l'énergie libre d'Helmholtz dépendant de la température provient de la contribution vibratoire. Afin d'évaluer celle-ci il faut déterminer les fréquences des modes normaux du cristal déformé.

Nous commençons par écrire l'équation de mouvement du cristal

$$\begin{aligned} M\,\ddot{\xi}_\alpha(\ell) &= -\frac{\partial}{\partial \xi_\alpha(\ell)}\left(\Phi + \Delta\Phi\right) \\ &= -\sum_{\substack{\ell' \\ \beta}} \left\{ \Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell') + f_{\alpha\beta}(\ell\ell') \right\} \xi_\beta(\ell'). \end{aligned} \qquad (55)$$

Si nous prenons une solution périodique pour ces équations

$$\xi_\alpha(\ell) = \xi_\alpha^{(0)}(\ell)\, e^{i\omega t}, \qquad (56)$$

où $\xi_\alpha^{(0)}(\ell)$ est indépendent du temps, alors les équations pour les $\{\xi_\alpha^{(0)}(\ell)\}$ sont

$$\begin{aligned} \omega^2\, \xi_\alpha^{(0)}(\ell) &= \sum_{\substack{\ell' \\ \beta}} \left\{ \frac{\Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell')}{M} + \frac{f_{\alpha\beta}(\ell\ell')}{M} \right\} \xi_\beta^{(0)}(\ell') \\ &= \sum_{\substack{\ell' \\ \beta}} D_{\alpha\beta}(\ell\ell')\, \xi_\beta^{(0)}(\ell'). \end{aligned} \qquad (57)$$

Ainsi les carrés des fréquences des modes normaux du cristal déformé sont les valeurs propres de la matrice $D_{\alpha\beta}(\ell\ell')$.

Désignons les valeurs propres de cette matrice par $\{\omega_j^2\}$ On peut alors écrire la contribution vibratoire à l'énergie libre de Helmholtz du cristal déformé sous la forme

$$F_{vib} = kT \sum_j^{3N} \ln \{ 2 \sinh \frac{\hbar \omega_j}{2kT} \}. \tag{58}$$

Dans la limite de hautes températures, qui nous intéresse exclusivement par la suite, cette expression se réduit à

$$F_{vib} = kT \sum_j^{3N} \ln \frac{\hbar \omega_j}{kT} . \tag{59}$$

L'évaluation exacte de (59) pour un cristal déformé est extrêmement difficile et on n'y est pas encore arrivé. Donc nous nous servons d'une méthode approchée pour évaluer cette expression. Nous récrivons (59) sous la forme

$$F_{vib} = 3NkT \ln \frac{\hbar \bar{\omega}}{kT} \tag{60}$$

Une comparaison de (59) et (60) sert à définir la fréquence moyenne $\bar{\omega}$. Cependant, pour notre but, nous pouvons rapprocher la fréquence par

$$\bar{\omega} = 0.9251 \sqrt{\overline{\omega^2}} , \tag{61}$$

où

$$\overline{\omega^2} = \frac{1}{3N} \sum_j \omega_j^2 . \tag{62}$$

Nous faisons ce rapprochement pour deux raisons. D'abord, nous verrons que la quantité $\overline{\omega^2}$ est facile à évaluer. Deuxièmement, ce rapprochement est exact si nous utilisons le rapprochement de Debye pour le spectre des fréquences.

Maintenant si nous nous servons du théorème que la somme des n^{ieme} puissances des valeurs propres d'une matrice est égale à la trace de la n^{ieme} puissance de la matrice, nous obtenons immédiatement

$$\overline{\omega^2} = \frac{1}{3N} \sum_{\substack{\ell \\ \alpha}} D_{\alpha\alpha}(\ell\ell) \tag{63}$$

$$= \frac{1}{3NM} \sum_{\substack{\ell \\ \alpha}} \{ \Phi_{\alpha\alpha}(\ell\ell) + f_{\alpha\alpha}(\ell\ell) \}. \tag{64}$$

En simplifiant la somme dans (64) nous trouvons que

$$S_1 = \sum_{\substack{\ell \\ \alpha}} \Phi_{\alpha\alpha}(\ell\ell) = - \sum_{\substack{\ell \\ \alpha}} \sum_{\ell'}{}' \Phi_{\alpha\alpha}(\ell\ell')$$

$$= - N \sum_{\substack{\bar{\ell} \\ \alpha}}{}' \Phi_{\alpha\alpha}(\bar{\ell}) = N \sum_{\substack{\bar{\ell} \\ \alpha}}{}' \{ x_\alpha^2(\bar{\ell}) D^2\phi(\bar{\ell}) + D\phi(\bar{\ell}) \} \tag{65}$$

$$= N \sum_{\ell}{}' \{ \phi''(x(\ell)) + \frac{2}{x(\ell)} \phi'(x(\ell)) \}.$$

D'une manière semblable, avec l'aide de (44) nous obtenons

$$S_2 = \sum_{\substack{\ell \\ \alpha}} f_{\alpha\alpha}(\ell\ell) = 2 \sum_{\substack{\ell \\ \alpha}}{}' \rho_{\alpha\alpha}(\ell)$$
$$= 2 \sum_{\ell}{}' \left\{ \rho''(x(\ell)) + \frac{2}{x(\ell)} \rho'(x(\ell)) \right\} . \tag{66}$$

Afin d'évaluer les expressions que nous avons obtenues, nous allons étudier un réseau cubique face centrée. De plus nous allons supposer que les potentiels $\phi(r)$ et $\chi(r)$ n'interagissent qu'entre premiers voisins. Ainsi $\phi'(r_0) = 0$, où r_0 est la séparation équilibre entre premiers voisins.

Nous pouvons évaluer l'énergie de la distortion du réseau statique, donnée par (54), de la manière suivante. Elle est donnée par

$$E_s = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell \\ \alpha}} f_\alpha(\ell) V_\alpha^{(0)}(\ell) = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell\ell' \\ \alpha\beta}} f_\alpha(\ell) G_{\alpha\beta}(\ell\ell') f_\beta(\ell') +$$
$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell\ell'\ell''\ell''' \\ \alpha\beta\gamma\delta}} f_\alpha(\ell) G_{\alpha\beta}(\ell\ell') f_{\beta\gamma}(\ell'\ell'') G_{\gamma\delta}(\ell''\ell''') f_\delta(\ell''') + \cdots = E_s^{(1)} + E_s^{(2)} . \tag{67}$$

En utilisant (40) et (43) pour $f_\alpha(\ell)$ nous pouvons récrire $E_s^{(1)}$ sous la forme

$$E_s^{(1)} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\rho'(r_0)}{r_0} \right)^2 \sum_{\substack{\ell \\ \alpha}}{}' \sum_{\substack{\ell' \\ \beta}} x_\alpha(\ell) G_{\alpha\beta}(\ell\ell') x_\beta(\ell') \tag{68}$$

où les sommes sur ℓ et ℓ' s'évaluent pour les douze premiers voisins de l'hôte chargé, qui se trouve à l'origine des coordonnées. Si nous utilisons le tableau des fonctions de Green de Flinn et Maradudin,[9] nous pouvons

évaluer $E_s^{(1)}$ exactement. Nous trouvons

$$E_s^{(1)} = - 1.4448 \frac{(\rho'(r_0))^2}{\phi''(r_0)} . \tag{69}$$

Pour évaluer $E_s^{(2)}$ nous pourrions procéder d'une manière semblable. Cependant la somme est suffisament compliquée pour qu'un calcul numérique direct soit assez fastidieux. Comme nous nous attendons à ce que $E_s^{(2)}$ soit assez petit devant $E_s^{(1)}$, nous pouvons tolérer une grandeur quelque peu approchée. Nous utilisons donc un rapprochement dû à Ludwig.[10] Dans cette approximation, lorsque les expressions (51) pour les fonctions de Green se substituent dans (67), les $\Omega^2(\underset{\sim}{k}\, j)$, qui se trouvent dans le dénominateur sont remplacés par leurs grandeurs moyennes prises sur le spectre des fréquences du cristal pur. On peut alors les enlever des sommes. Les sommes, qui résultent peuvent être evaluées exactement. Dans ce cas, cette approximation est équivalente au remplacement de l'expression exacte pour $G_{\alpha\beta}(\ell\ell')$ par l'approximation

$$G_{\alpha\beta}(\ell\ell') \longrightarrow \frac{1}{\mu_2} \delta_{\ell\ell'} \delta_{\alpha\beta} \tag{70}$$

où

---

[10] W. Ludwig, J. Phys. Chem. Solids 9, 283 (1958).

$$\mu_2 = \frac{1}{3N} \sum_{\underset{\sim}{k}\, j} \Omega^2(\underset{\sim}{k}\, j) = 4\,\phi''(r_0). \qquad (71)$$

Quoique l'expression donnée par (70) paraisse grossière elle donne de bons résultats. Par exemple, si l'on s'en sert pour évaluer $E_s^{(1)}$, on trouve le même résultat mais le coefficient dans (69) est 1.5 au lieu de 1.4448. En utilisant (70) et (67), nous obtenons

$$\begin{aligned} E_s^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell\ell'\ell''\ell''' \\ \alpha\beta\gamma\delta}} f_\alpha(\ell)\, G_{\alpha\beta}(\ell\ell')\, f_{\beta\gamma}(\ell'\ell'')\, G_{\gamma\delta}(\ell''\ell''')\, f_\delta(\ell''') \\ &\cong \frac{1}{2\mu_2^2} \sum_{\substack{\ell\ell' \\ \alpha\beta}} f_\alpha(\ell)\, f_{\alpha\beta}(\ell\ell')\, f_\beta(\ell') \qquad (72) \\ &= \frac{3}{8} \left(\frac{\rho'(r_0)}{\phi''(r_0)} \right)^2 \rho''(r_0). \end{aligned}$$

Enfin, de (69) et (72) nous trouvons que l'énergie de la distortion statique du réseau est

$$E_s = -1.4448\, \frac{(\rho'(r_0))^2}{\phi''(r_0)} \left[1 - 0.2595\, \frac{\rho''(r_0)}{\phi''(r_0)} \right]. \qquad (73)$$

Il nous faut maintenant évaluer la contribution dynamique à l'énergie libre de Helmholtz.

La somme S_1, (65), devient

$$S_1 = 12 N \phi''(r_0) = 3 N M \overline{\omega_0^2}. \tag{74}$$

Cependant que la somme S_2 est donnée par

$$S_2 = 24 \left[\rho''(r_0) + \frac{2}{r_0} \rho'(r_0) \right]. \tag{75}$$

Ainsi la contribution dynamique à l'énergie libre de Helmholtz peut s'écrire

$$\begin{aligned} F_{vib} &= 3NkT \ln \frac{\hbar}{kT} 0.9251 \left[\frac{S_1 + S_2}{3NM} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= 3NkT \ln \frac{\hbar}{kT} 0.9251 \left[\overline{\omega_0^2} + \frac{S_2}{3NM} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= F_{vib}^{(0)} + \frac{kT}{2} \frac{S_2}{M \overline{\omega_0^2}}. \end{aligned}$$

Pour notre modèle la grandeur de $\Phi_0 + \Delta\Phi_0$ est

$$\Phi_0 + \Delta\Phi_0 = 6N\phi(r_0) + 12\rho(r_0). \tag{76}$$

En réunissant les différentes contributions, nous pouvons écrire l'énergie libre de Helmholtz du cristal déformé dans la limite des hautes température sous la forme

$$\begin{aligned} F = {} & 6N\phi(r_0) + 3NkT \ln \frac{0.9251\sqrt{\overline{\omega_0^2}}}{kT} + \\ & + 12\rho(r_0) - 1.4448 \frac{(\rho'(r_0))^2}{\phi''(r_0)} \left[1 - 0.2595 \frac{\rho''(r_0)}{\phi''(r_0)} \right] \\ & + \frac{kT}{2} \frac{1}{M\overline{\omega_0^2}} 24 \left[\rho''(r_0) + \frac{2}{r_0} \rho'(r_0) \right]. \end{aligned} \tag{77}$$

Pour l'analyse de IV, il est plus convenable d'exprimer ce résultat sous une autre forme. Nous supposons que le déplacement instantané $V_\alpha(\ell)$ puisse s'écrire comme une fraction de sa grandeur a l'équilibre $V_\alpha^{(0)}(\ell)$

$$V_\alpha(\ell) = \lambda V_\alpha^{(0)}(\ell). \tag{78}$$

Ainsi l'énergie de la distortion statique peut s'écrire

$$E_s = \frac{1}{2}\lambda^2 \sum_{\substack{\ell\ell' \\ \alpha\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell') V_\alpha^{(0)}(\ell) V_\beta^{(0)}(\ell') + \cdots$$

$$+ \lambda \sum_{\substack{\ell \\ \alpha}} f_\alpha(\ell) V_\alpha^{(0)}(\ell) + \frac{1}{2}\lambda^2 \sum_{\substack{\ell\ell' \\ \alpha\beta}} f_{\alpha\beta}(\ell\ell') V_\alpha^{(0)}(\ell) V_\beta^{(0)}(\ell') + \cdots \tag{79}$$

D'après (53) on peut récrire cette expression

$$E_s = (\lambda - \tfrac{1}{2}\lambda^2) \sum_{\substack{\ell \\ \alpha}} f_\alpha(\ell) V_\alpha^{(0)}(\ell), \tag{80}$$

et nous voyons qu'elle a sa grandeur maximum a $\lambda = 1$, comme il convient.

De plus, il nous faut calculer l'énergie de la distortion statique dans le cristal pur. On trouve

$$E_s^{host} = \frac{1}{2}\lambda^2 \sum_{\substack{\ell\ell' \\ \alpha\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\ell') V_\alpha^{(0)}(\ell) V_\beta^{(0)}(\ell'). \tag{81}$$

On peut simplifier l'évaluation de cette somme si nous nous servons de (23)

$$E_s^{host} = -\frac{1}{2}\lambda^2\left\{\sum_{\substack{\ell\\ \alpha}} f_\alpha(\ell)\, v_\alpha^{(0)}(\ell) + \sum_{\substack{\ell\ell'\\ \alpha\beta}} f_{\alpha\beta}(\ell\ell')\, v_\alpha^{(0)}(\ell)\, v_\beta^{(0)}(\ell')\right\}$$

$$= \lambda^2\, 1.4448\, \frac{(\rho'(r_0))^2}{\phi''(r_0)}\left[1 - 0.2595\, \frac{\rho''(r_0)}{\phi''(r_0)}\right] - \tag{82}$$

$$-\frac{1}{2}\lambda^2 \sum_{\substack{\ell\\ \alpha\beta}}{}' \rho_{\alpha\beta}(\ell)\, v_\alpha^{(0)}(\ell)\, v_\beta^{(0)}(\ell)$$

où nous avons utilisé (69). Afin d'évaluer (82) nous avons utilisé l'approximation contenue dans (70). Comme le calcul est semblable à celui que nous avons déjà fait pour évaluer $E_s^{(2)}$, il n'est pas nécessaire de reproduire les détails ici. Le résultat est

$$\sum_{\substack{\ell\\ \alpha\beta}}{}' \rho_{\alpha\beta}(\ell)\, v_\alpha^{(0)}(\ell)\, v_\beta^{(0)}(\ell) = \frac{3}{4}\rho''(r_0)\left(\frac{\rho'(r_0)}{\phi''(r_0)}\right)^2 \times$$

$$\times\left[1 - \frac{1}{4}\frac{\rho''(r_0)}{\phi''(r_0)}\right]^2. \tag{83}$$

En se servant de (82) et (83), nous trouvons enfin

$$E_s^{host} = \lambda^2\, 1.4448\, \frac{(\rho'(r_0))^2}{\phi''(r_0)}\left[1 - 0.2595\, \frac{\rho''(r_0)}{\phi''(r_0)}\right] \tag{84}$$

$$-\lambda^2\, \frac{3}{8}\rho''(r_0)\left(\frac{\rho'(r_0)}{\phi''(r_0)}\right)^2\left[1 - \frac{1}{4}\frac{\rho''(r_0)}{\phi''(r_0)}\right]^2.$$

Tableau I

% Li	Nombre de Li comme premiers voisins					
	0	1	2	3	4	5
3	.69	.26	.044	.005	.001	--
5	.54	.342	.009	.017	.002	--
7	.42	.378	.157	.039	.006	--
10	.282	.376	.23	.085	.021	.006

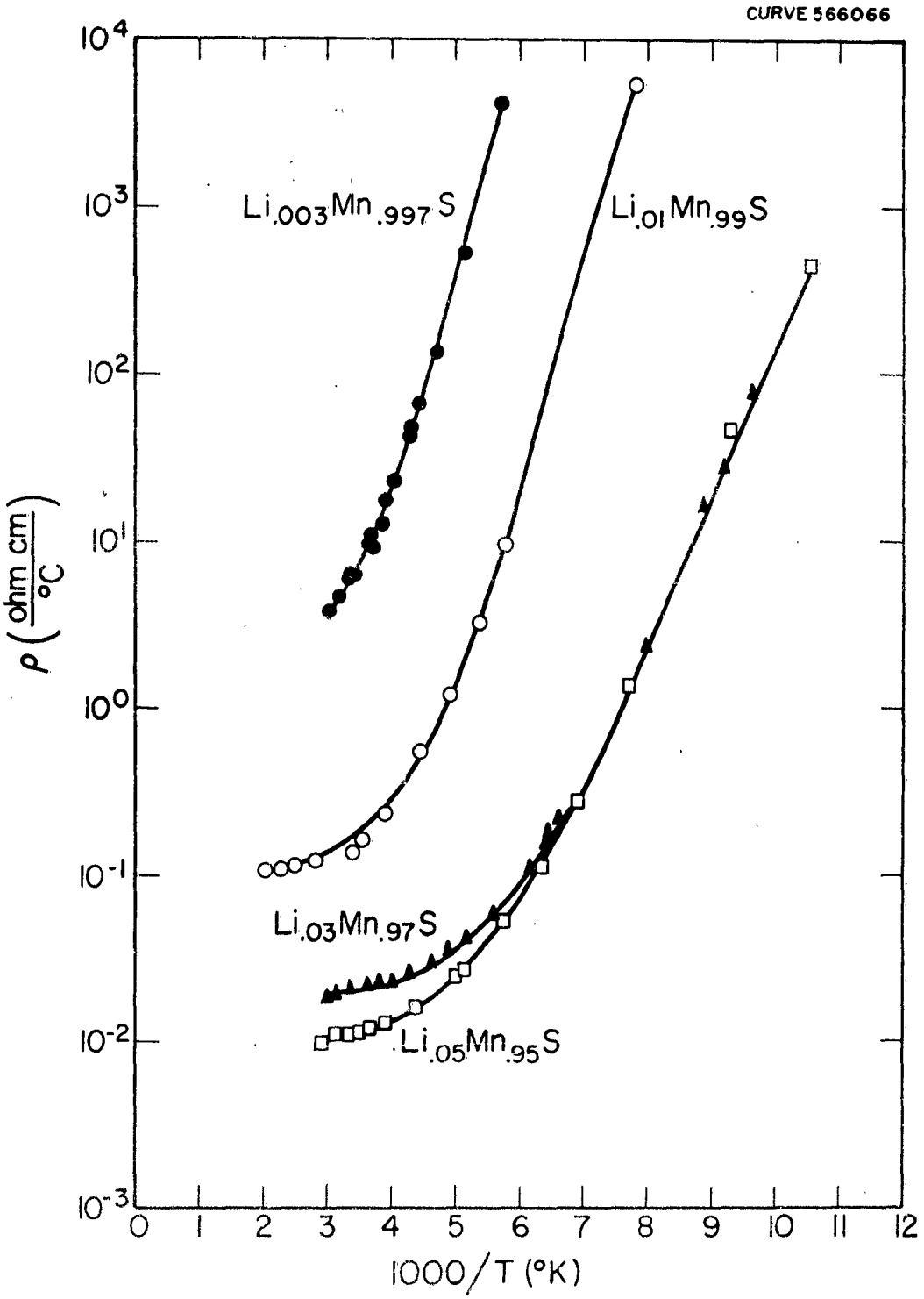

CURVE 566066
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
$\rho\left(\frac{\text{ohm cm}}{°C}\right)$
$Li_{.003}Mn_{.997}S$
$Li_{.01}Mn_{.99}S$
$Li_{.03}Mn_{.97}S$
$Li_{.05}Mn_{.95}S$
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
1000/T (°K)

Figure .

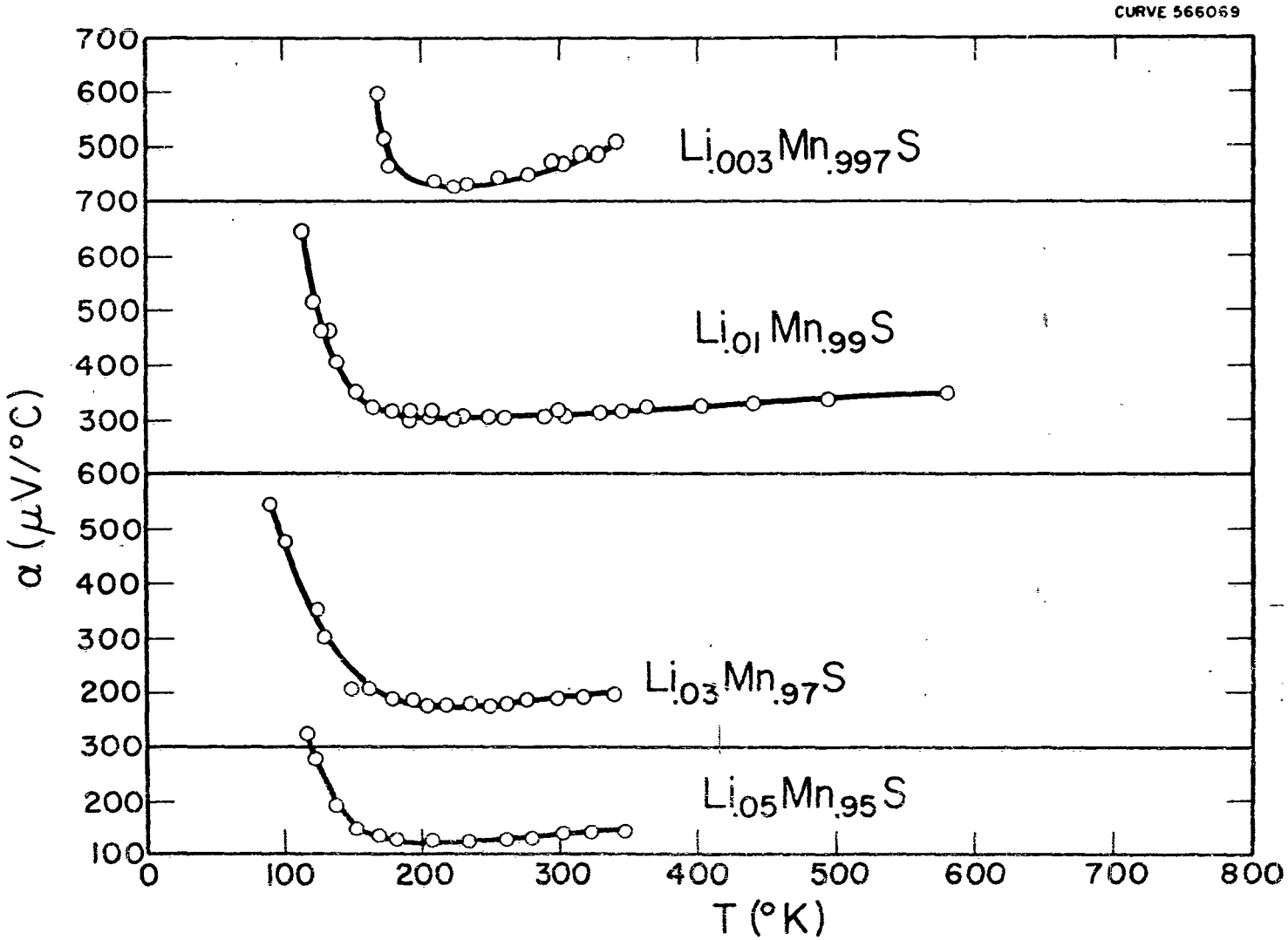

CURVE 566069
700
600
500
700
600
500
400
300
600
500
400
300
200
300
200
100
α (μV/°C)
Li.003Mn.997S
Li.01Mn.99S
Li.03Mn.97S
Li.05Mn.95S
0
100
200
300
400
500
600
700
800
T (°K)

Figure 2

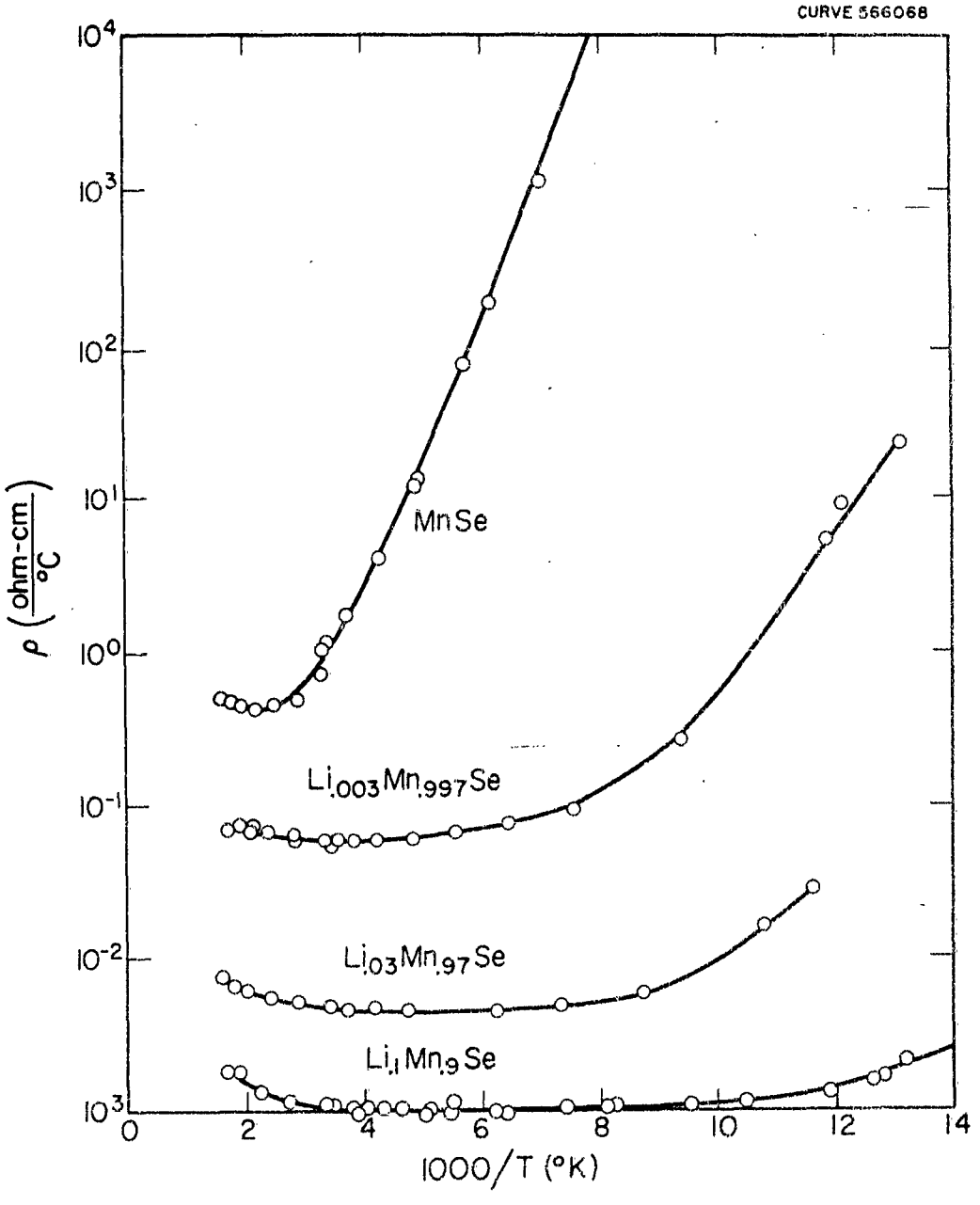
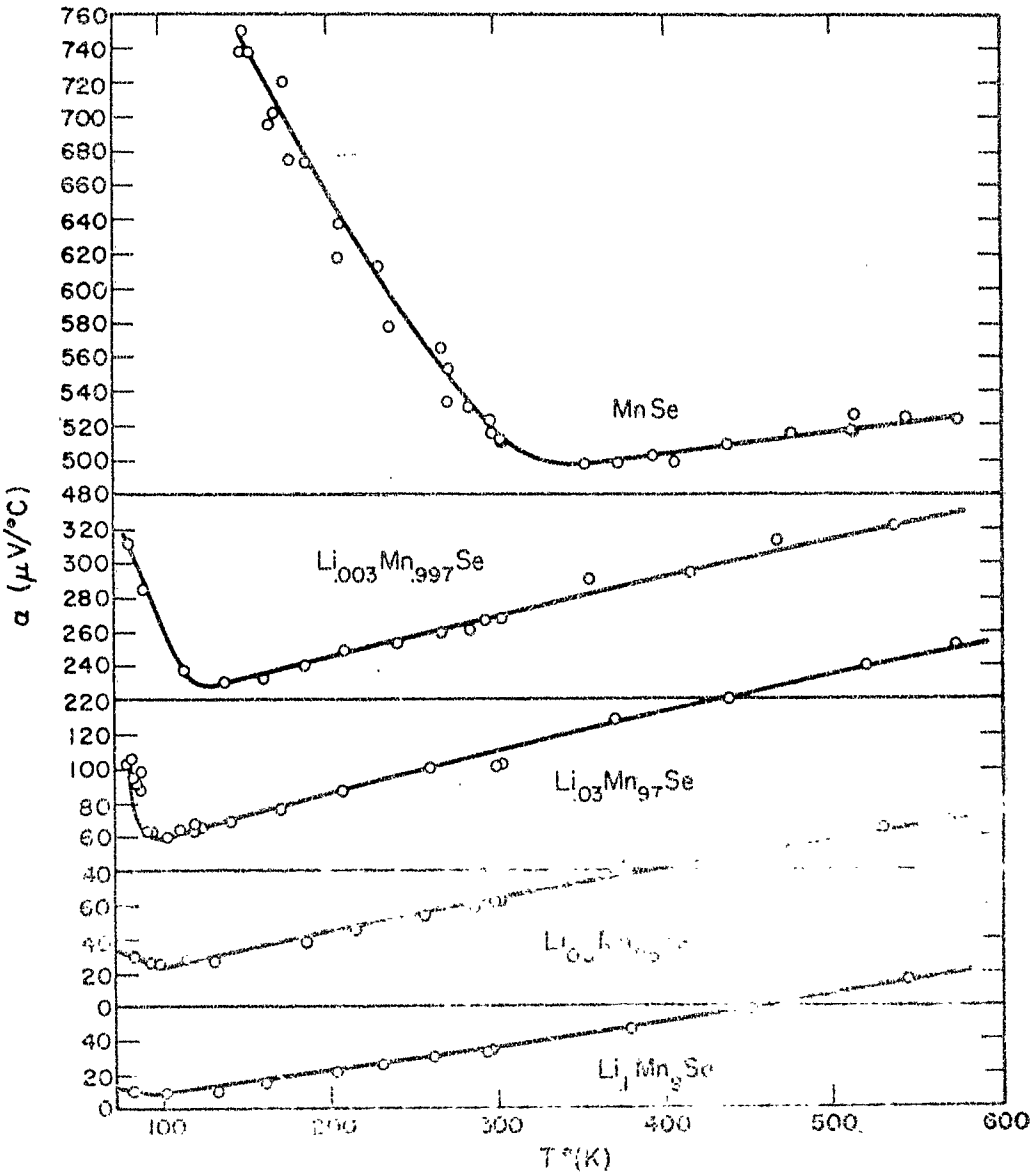

CURVE 566068
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
$\rho\left(\frac{\text{ohm-cm}}{°C}\right)$
MnSe
$Li_{.003}Mn_{.997}Se$
$Li_{.03}Mn_{.97}Se$
$Li_{.1}Mn_{.9}Se$
0
2
4
6
8
10
12
14
1000/T (°K)

Figure 3


α (μV/°C)
T °(K)
MnSe
Li.003Mn.997Se
Li.03Mn.97Se
100
200
300
400
500
600

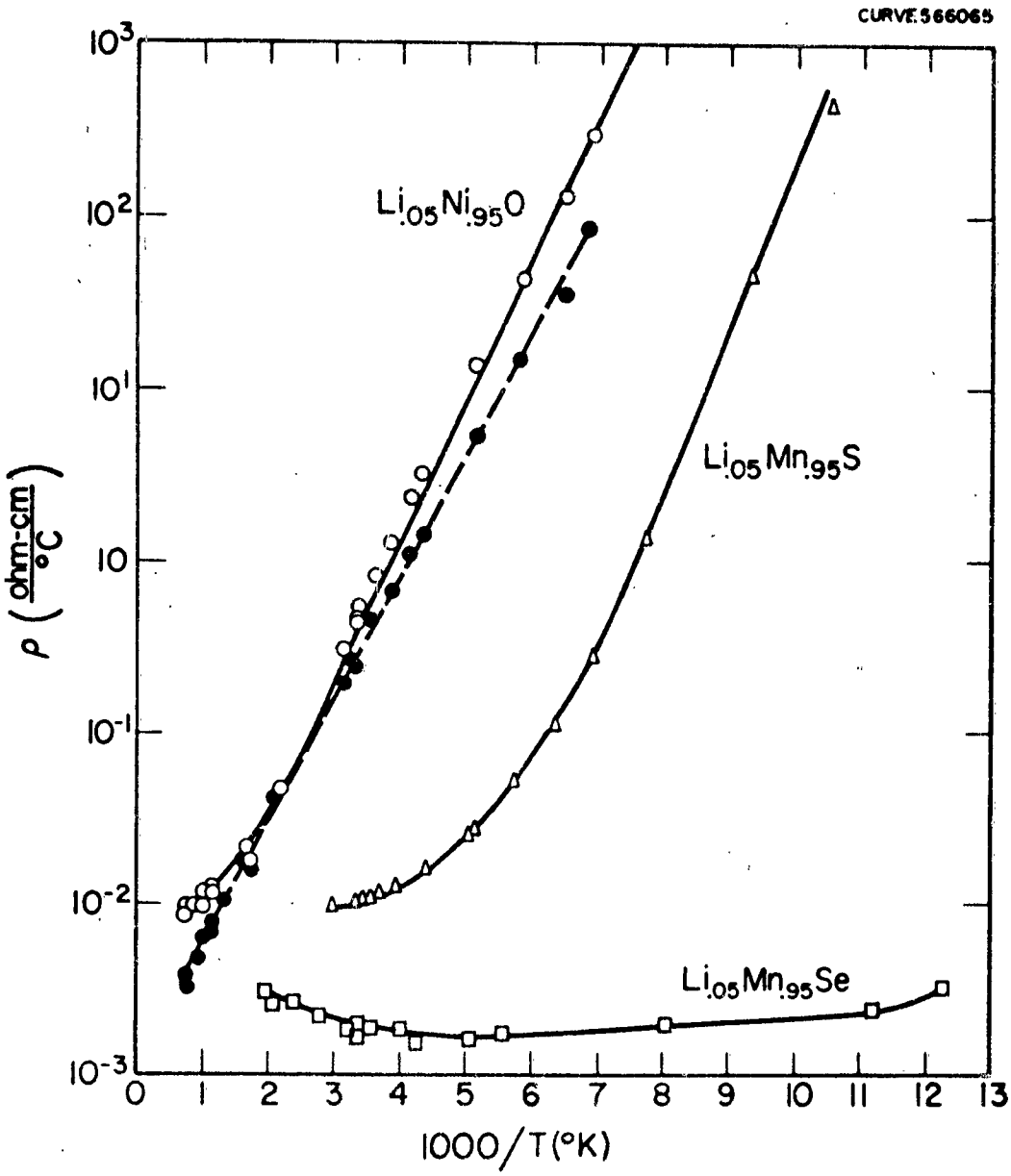

CURVE 566065
10^3
10^2
10^1
10
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
$\rho\left(\frac{\text{ohm-cm}}{°C}\right)$
$Li_{.05}Ni_{.95}O$
$Li_{.05}Mn_{.95}S$
$Li_{.05}Mn_{.95}Se$
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13
1000/T(°K)

Figure 3

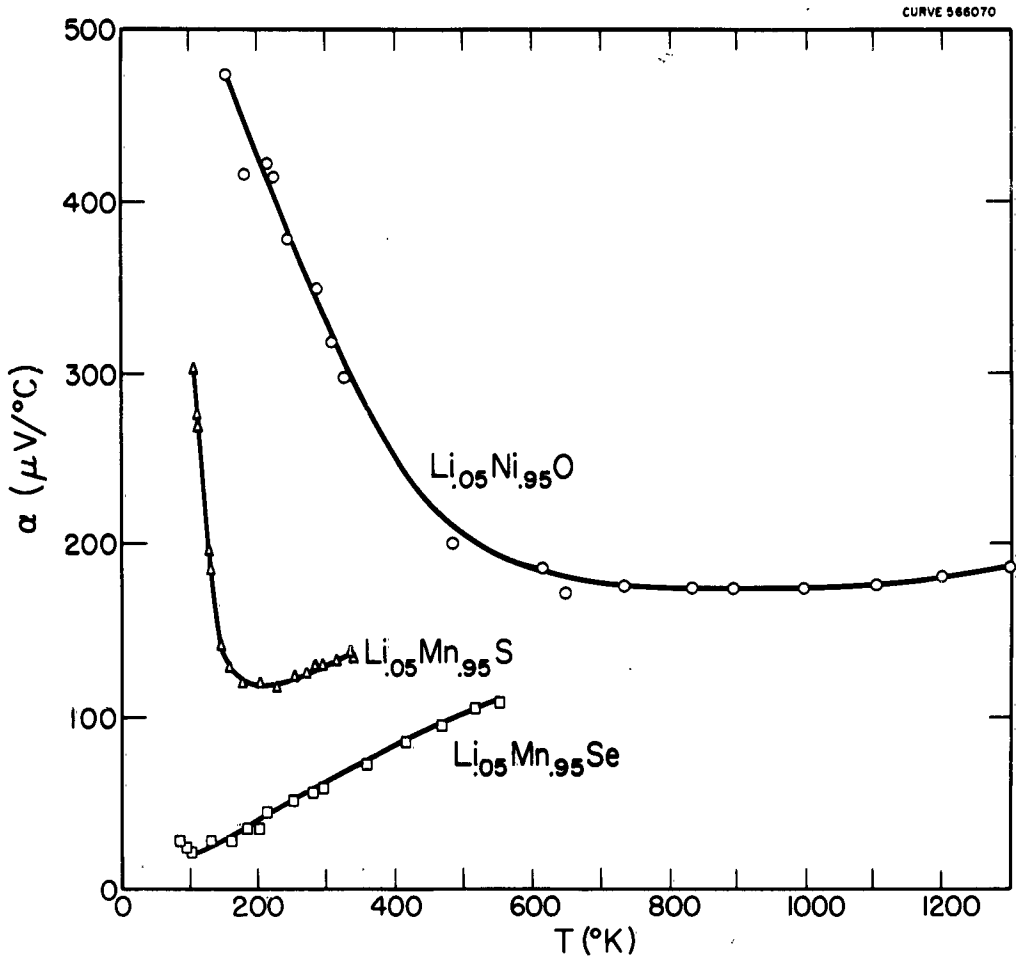


Figure 6

CLM 26180

CURVE 566067

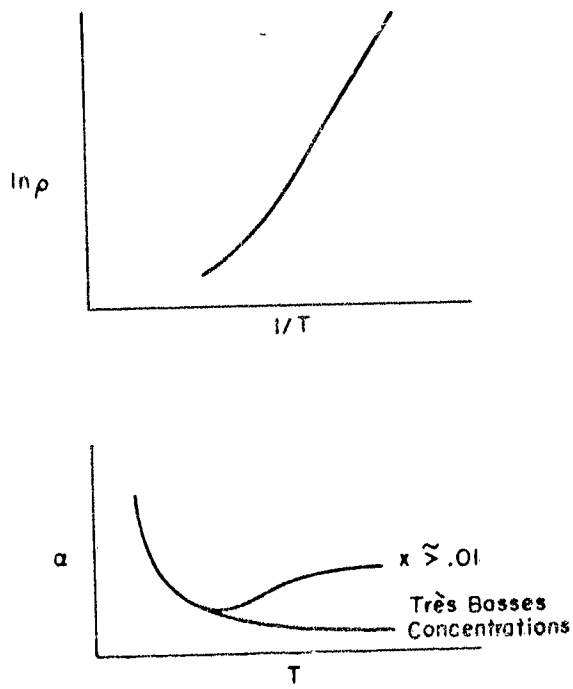


Figure 7

DISTRIBUTION LIST

Commanding Officer
Office of Naval Research Branch Office
The John Crerar Library Building
86 East Randolph Street
Chicago 1, Illinois (1)

Commanding Officer
Office of Naval Research Branch Office
346 Broadway
New York 13, New York (1)

Commanding Officer
Office of Naval Research Branch Office
1030 East Green Street
Pasadena 1, California (1)

Commanding Officer
Office of Naval Research Branch Office
Box 39 Navy #100 Fleet Post Office
New York, New York (7)

Director, Naval Research Laboratory
Washington 25, D. C.
Attn: Technical Information Officer (6)
Chemistry Division (2)

Chief of Naval Research
Department of the Navy
Washington 25, D. C.
Attn: Code 425 (2)

DDR&E
Technical Library
Room 3C-128, The Pentagon
Washington 25, D. C. (1)

Technical Director
Research & Engineering Division
Office of the Quartermaster General
Department of the Army
Washington 25, D. C. (1)

Research Director
Clothing & Organic Materials Division
Quartermaster Research & Engineering Command
U. S. Army
Natick, Massachusetts (1)

Air Force
Office of Scientific Research (SCR-E)
Washington 25, D. C. (1)

Commanding Officer
Diamond Ordnance Fuze Laboratories
Washington 25, D. C.
Attn: Technical Information Office
Branch 012 (1)

Office, Chief of Research & Development
Department of the Army
Washington 25, D. C.
Attn: Physical Sciences Division (1)

Chief, Bureau of Ships
Department of the Navy
Washington 25, D. C.
Attn: Code 342C (2)

Chief, Bureau of Naval Weapons
Department of the Navy
Washington 25, D. C.
Attn: Technical Library (4)

ASTIA
Document Service Center
Arlington Hall Station
Arlington 12, Virginia (10)

Director of Research
U.S. Army Signal Research & Development
Laboratory
Fort Monmouth, New Jersey (1)

Naval Radiological Defense Laboratory
San Francisco 24, California
Attn: Technical Library (1)

Naval Ordnance Test Station
China Lake, California
Attn: Head, Chemistry Division (1)

REVISED 1 FEB 1962

DISTRIBUTION LIST

Commanding Officer
Army Research Office
Box CM, Duke Station
Durham, North Carolina
Attn: Scientific Synthesis Office (1)

Brookhaven National Laboratory
Chemistry Department
Upton, New York (1)

Atomic Energy Commission
Division of Research
Chemistry Programs
Washington 25, D. C. (1)

Atomic Energy Commission
Division of Technical Information Extension
Post Office Box 62
Oak Ridge, Tennessee (1)

U.S. Army Chemical Research and
Development Laboratories
Technical Library
Army Chemical Center, Maryland (1)

Office of Technical Services
Department of Commerce
Washington 25, D. C. (1)

Director, ARPA
Attn: Dr. J. H. Huth
Material Sciences
Room 3D155 The Pentagon
Washington 25, D. C. (4)

Mr. Morgus
Inspector of Naval Material
401 Old Post Office Building
Pittsburgh 19, Pennsylvania (1)

Dr. A. W. Berger
TYCO, Incorporated
Bear Hill
Waltham, Massachusetts (1)

Dr. S. Schuldiner
Naval Research Laboratory Code 6160
Washington 25, D. C. (1)

Mr. R. A. Osteryoung
Atomics International
Canoga Park, California (1)

Dr. David M. Mason
Stanford University
Stanford, California (1)

Dr. Howard L. Recht
Astropower, Inc.
2968 Randolph Avenue
Costa Mesa, California (1)

Mr. L. R. Griffith
California Research Corporation
576 Standard Avenue
Richmond, California (1)

Dr. Ralph G. Gentile
Monsanto Research Corporation
Boston Laboratories
Everett 49, Massachusetts (1)

Mr. Ray M. Hurd
Texas Research Associates
1701 Guadalupe Street
Austin 1, Texas (1)

Dr. C. E. Heath
Esso Research & Engineering Company
Box 51
Linden, New Jersey (1)

Dr. Richard H. Leet
American Oil Company
Whiting Laboratories
Post Office Box 431
Whiting, Indiana (1)

Aeronautical Systems Division
ASRMFP-2 (Mr. R. A. Garrett)
Wright-Patterson AFB, Ohio (1)

Dr. Douglas W. McKee
General Electric Company
Research Laboratories
Schenectady, New York (1)

DISTRIBUTION LIST

Dr. E. A. Oster
General Electric Company, DECO
Lynn, Massachusetts (1)

Professor Herman P. Meissner
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge 39, Massachusetts (1)

Mr. Donald P. Snowden
General Atomic
Post Office Box 608
San Diego 12, California (1)

Mr. C. Tobias
Chemistry Department
University of California
Berkeley, California (1)

Mr. Y. L. Sandler
Westinghouse Research Laboratories
Beulah Road, Churchill Borough
Pittsburgh 35, Pennsylvania (1)

Dr. Paul Delahay
Department of Chemistry
Louisiana State University
Baton Rouge, Louisiana (1)

Dr. W. J. Hamer
Electrochemistry Section
National Science Foundation
Washington 25, D. C. (1)

Dr. Herbert Hunger
Power Sources Division
U.S. Army Signal R & D Laboratory
Fort Monmouth, New Jersey (1)

Dr. T. P. Dirkse
Department of Chemistry
Calvin College
Grand Rapids, Michigan (1)

Dr. George J. Janz
Department of Chemistry
Rensselaer Polytechnic Institute
Troy, New York (1)

Mr. N. F. Blackburn
E.R.D.L.
Materials Branch
Fort Belvoir, Virginia (1)

Dr. G. Barth-Wehrenalp, Director
Inorganic Research Department
Pennsalt Chemicals Corporation
Box 4388
Philadelphia 18, Pennsylvania (2)

Dr. B. R. Sundheim
Department of Chemistry
New York University
New York 3, New York (1)

Dr. B. R. Stein
European Research Office
U. S. Army R & D Liaison
Group 985 IDU
APO 757, New York, New York (1)

Dr. E. M. Cohn
NASA
Code RPP
1512 H Street N.W.
Washington 25, D. C. (1)

Dr. E. Yeager
Department of Chemistry
Western Reserve University
Cleveland 6, Ohio (1)

Lockheed Aircraft Corporation
Missiles and Space Division
Technical Information Center
3251 Hanover Street
Palo Alto, California (1)

DISTRIBUTION LIST

Dr. L. W. Butz, Head
Chemistry Branch
Department of the Navy
Office of Naval Research
Washington 25, D. C. (1)

Mr. Horace W. Chandler
Assistant Manager
Research and Development Division
Isomet Corporation
433 Commercial Avenue
Palisades Park, New Jersey

Dr. R. F. Baddour
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge 39, Massachusetts (1)

Aerospace Corporation
P.O. Box 95085
Los Angeles 54, California
Attn: Technical Library
Documents Group (1)

Dr. G. C. Szego
Institute for Defense Analysis
1666 Connecticut Avenue, N.W.
Washington 9, D. C. (1)

Mr. Neal P. Cockran, Chief
Division of Utilization
Office of Coal Research
Department of Interior
Washington 25, D. C. (1)

Naval Engrg. Experiment Station
Annapolis, Maryland
Attn: Mr. J. H. Harrison (1)

Capt. G. E. Starkey
Aeronautical System Division
ASRMFP-2
Wright-Patterson AFB, Ohio (1)