



HAL
open science

Mesure de la viscosité, de la masse volumique et de la tension superficielle du tellure liquide

R. Barrue, J.F. Rialland, J.C. Perron

► **To cite this version:**

R. Barrue, J.F. Rialland, J.C. Perron. Mesure de la viscosité, de la masse volumique et de la tension superficielle du tellure liquide. *Revue de Physique Appliquée*, 1978, 13 (9), pp.421-426. 10.1051/rphysap:01978001309042100 . jpa-00244470

HAL Id: jpa-00244470

<https://hal.science/jpa-00244470>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

REVUE DE PHYSIQUE APPLIQUÉE

Classification

Physics Abstracts

62.10 — 65.70 — 68.10

MESURE DE LA VISCOSITÉ, DE LA MASSE VOLUMIQUE ET DE LA TENSION SUPERFICIELLE DU TELLURE LIQUIDE

R. BARRUE, J. F. RIALLAND et J. C. PERRON

Laboratoire de Génie Electrique,
33, avenue du Général-Leclerc, 92260 Fontenay-aux-Roses, France

(Reçu le 2 mai 1978, accepté le 8 juin 1978)

Résumé. — Nous décrivons dans cet article les méthodes expérimentales mises au point pour mesurer respectivement la viscosité, la masse volumique et la tension superficielle du tellure liquide. La viscosité a été déterminée entre 450 et 800 °C par la méthode de l'écoulement capillaire, la masse volumique et la tension superficielle entre 450 et 720 °C en mesurant la pression nécessaire pour libérer une bulle de gaz à l'extrémité d'un capillaire plongeant dans le liquide étudié. Les résultats obtenus sont compatibles avec un modèle selon lequel il existe une évolution dans la phase liquide d'une structure en chaînes à basse température à une structure de type métallique à haute température.

Abstract. — In this paper, we report methods for measuring viscosity, density and surface tension of liquid tellurium. The viscosity has been determined by using the capillary flow method in the temperature range 450-800 °C. The density and the surface tension have been measured with a maximum-bubble-pressure system from the melting point up to 720 °C. A model based on evolution from a chain structure at low temperature to a metallic structure at high temperature seems in agreement with experimental results.

1. **Introduction.** — En phase solide, les atomes de tellure sont arrangés en chaînes enroulées en spirales. Dans une même chaîne, l'angle de liaison est de 103°, la distance entre deux atomes voisins est de 2,84 Å [1].

Dans le liquide, l'ordre local est sensiblement différent de celui observé dans le solide. Sur la figure 1 est représentée la variation en fonction de la température du nombre de coordination, associé au premier pic de la fonction de distribution de paires. Il semble que, près du point de fusion, il y ait une augmentation rapide du nombre de coordination de 2 à 3. Ainsi, la fusion du tellure ne s'accompagne-t-elle pas simplement de la rupture de liaisons secondaires entre chaînes. A très haute température, hors du domaine représenté sur la figure 1, le nombre de premiers voisins tend vers 6 [2]. Dans leur modèle, Cabane et Friedel [6], montrent qu'à moyenne température (500-900 °C), la structure la plus plausible est du type arsenic (A7) tandis qu'à plus haute température l'ordre local correspondrait à la structure du polonium α (cubique simple). Dans le domaine de température compris approximativement entre le point

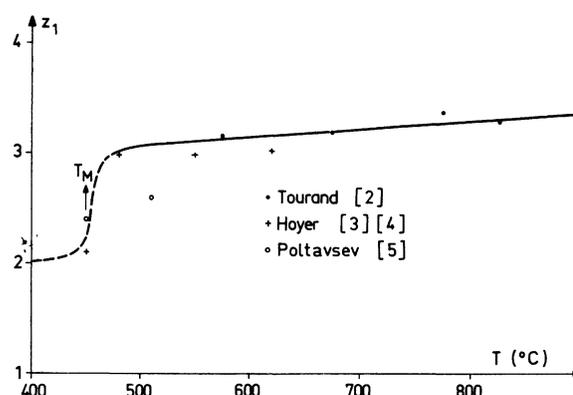


FIG. 1. — Variation du nombre de premiers voisins en fonction de la température dans le tellure liquide.

[Number of nearest neighbours *versus* temperature in liquid tellurium.]

de fusion et 500 °C, il existe un équilibre entre une structure en chaîne et une structure de type A7. D'un point de vue énergétique, la structure en chaînes est la plus stable. Par contre, la création de sites

ternaires s'accompagne d'une augmentation de l'entropie. Il y a ainsi antagonisme entre ces deux tendances ; la température augmentant, le terme entropique devient prépondérant et impose la structure. La température de transition correspond environ au point de fusion.

De nombreux paramètres physiques traduisent cette évolution structurale. Citons plus particulièrement la conductivité électrique et le coefficient de Hall [7]. Dans le domaine de surfusion, les variations correspondent typiquement à un comportement semi-conducteur. La structure en chaînes est alors probablement conservée. Au-dessus du point de fusion, les courbes ne peuvent plus être décrites par une loi d'Arrhénius. A plus haute température, des mesures de conductivité sous pression mettent en évidence une transition semi-conducteur-métal [8], [9]. Ainsi, les propriétés de transport électronique traduisent effectivement l'évolution avec la température d'une structure de type sélénium à celle de type polonium.

La viscosité, paramètre associé à la dynamique du liquide soumis à des contraintes, est sensible à l'organisation moléculaire. A ce titre, son étude permet d'obtenir des informations structurales complémentaires. Le but de ce travail est de montrer comment ce paramètre rend compte de l'évolution structurale avec la température du tellure liquide. La viscosité a été déterminée à l'aide d'un viscosimètre capillaire inspiré de celui d'Ostwald. Cette méthode permet d'atteindre la viscosité cinématique. La viscosité dynamique est obtenue en multipliant la viscosité cinématique par la masse volumique. Aussi avons-nous été conduit à mesurer ce paramètre, ainsi que la tension superficielle, dans le même domaine de température. Cette étude fait apparaître que ces deux propriétés physiques sont sensibles à l'évolution structurale du tellure liquide. Les informations que l'on peut en déduire sont cependant plus partielles que dans le cas de la viscosité.

Le tellure liquide a une pression de vapeur élevée et est un liquide chimiquement agressif. Aussi avons-nous dû mettre au point des cellules de mesure tenant compte de ces deux impératifs.

Dans cet article sont présentés les méthodes expérimentales retenues, les résultats obtenus et les informations structurales qu'il est possible d'en déduire.

2. Méthodes expérimentales. — 2.1 MASSE VOLUMIQUE ET TENSION SUPERFICIELLE. — Le principe de la méthode est basé sur la mesure des pressions nécessaires pour libérer une bulle à l'extrémité d'un capillaire plongeant dans le liquide étudié. La pression P est reliée à la hauteur d'immersion h et au rayon r de la bulle par [10] :

$$P = \rho gh + \frac{2\gamma}{r} \quad (1)$$

où ρ est la masse volumique et γ la tension superficielle.

En effectuant deux mesures à des hauteurs différentes, il est possible de s'affranchir de la tension superficielle. On obtient alors :

$$\Delta P = \rho g \Delta h \quad (2)$$

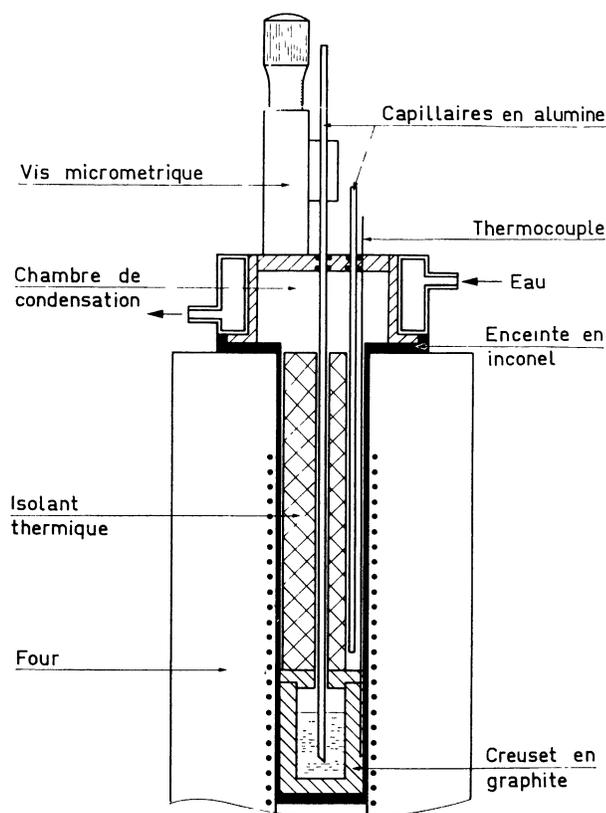


FIG. 2. — Mesure de la masse volumique et de la tension superficielle. Dispositif expérimental.

[Schematic diagram of the maximum-bubble-pressure system.]

Le montage expérimental est représenté sur la figure 2. La vis micrométrique permet de faire varier la hauteur d'immersion entre 1 et 4 cm. Le capillaire utilisé est en alumine ; son diamètre extérieur est de 3,0 mm, son diamètre intérieur de 1,6 mm. L'extrémité du capillaire est taillée en biseau afin de diminuer les effets de la tension superficielle. Les pressions sont mesurées à l'aide d'un capteur différentiel à inductance mutuelle. La gamme de mesure est comprise entre 0 et 40 mbar. Le gaz circulant à travers le capillaire est de l'azote. L'utilisation de 4 joints toriques assure l'étanchéité de l'enceinte tout en permettant le déplacement des tubes capillaires selon l'axe vertical. Il est possible de purger le système au moyen de deux tubulures, non représentées sur la figure. La chemise d'eau a pour rôle de créer une zone froide afin de condenser les vapeurs issues du creuset. La température est déterminée à l'aide de deux thermocouples. On peut ainsi apprécier le gradient ther-

mique au niveau du liquide. Dans ces conditions, la masse volumique est mesurée avec une précision d'environ 0,5 %.

L'examen de la relation (1) montre que le même dispositif permet la détermination de la tension superficielle. L'équation (1) est obtenue en supposant que les bulles sont hémisphériques. En fait, il est nécessaire d'introduire deux rayons de courbure : lorsque le diamètre du capillaire est petit, la tension superficielle est reliée au rayon R du capillaire par l'expression [11] :

$$\gamma = \frac{R \delta P}{2} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{R \rho g}{\delta P} - \frac{1}{6} \frac{R^2 \rho^2 g^2}{(\delta P)^2} \right] \quad (3)$$

avec

$$\delta P = P - \rho g h \quad (4)$$

La détermination de la tension superficielle nécessite de connaître le rayon du capillaire et la hauteur d'immersion repérée par rapport à la surface libre du liquide. Le problème le plus délicat est la détermination de R . En effet, R représente le rayon du cercle à la périphérie duquel le gaz et le liquide sont en contact. Pour un capillaire donné, celui-ci peut varier entre le rayon intérieur et le rayon extérieur. Aussi est-il nécessaire d'utiliser un capillaire dont la paroi est la plus mince possible. Le capillaire utilisé a un diamètre extérieur de 2,0 mm et un diamètre intérieur de 1,5 mm : de plus, afin de diminuer l'épaisseur de la paroi, son extrémité est rodée. Des essais avec l'eau, l'acétone, l'alcool méthylique et la soude permettent de déterminer le rayon effectif, soit :

$$R = 0,80 \pm 0,02 \text{ mm} .$$

La mesure de la hauteur d'immersion h est effectuée à l'aide de la vis micrométrique. Le capillaire est sorti du liquide. La pression mesurée est alors nulle. Le capillaire est lentement descendu. Lorsque son extrémité rentre en contact avec la surface libre du liquide, on observe une augmentation brutale de la pression. La valeur indiquée sur la vis micrométrique définit le niveau de référence. Le capillaire est alors plongé d'une profondeur h dans le liquide. Le mode opératoire est ensuite identique à celui décrit précédemment. La précision obtenue par cette méthode est d'environ 5 %.

2.2 VISCOSITÉ. — La méthode utilisée est celle de l'écoulement capillaire. Dans cette méthode, on mesure le temps mis par un volume donné de liquide pour s'écouler à travers un tube capillaire. Lorsque l'écoulement est dû au poids du liquide, la viscosité cinématique ν est reliée, en régime laminaire, au temps d'écoulement par [12] :

$$\nu = A \Delta t - \frac{B}{\Delta t} \quad (5)$$

où A et B sont deux coefficients caractéristiques du viscosimètre.

Des viscosimètres de deux types ont été utilisés. Les premiers sont réalisés en quartz : la longueur des capillaires est d'environ 10 cm, leur diamètre intérieur 0,5 mm. Les seconds sont en Pyrex : la longueur des tubes capillaires est encore de 10 cm tandis que leur diamètre intérieur est de 0,7 mm. Les premiers sont destinés à explorer les hautes températures (et donc les faibles viscosités), les seconds les basses températures ($T \leq 550$ °C).

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 3. Les temps d'écoulement sont mesurés électriquement : les signaux sont obtenus par l'intermédiaire des deux électrodes en tungstène scellées

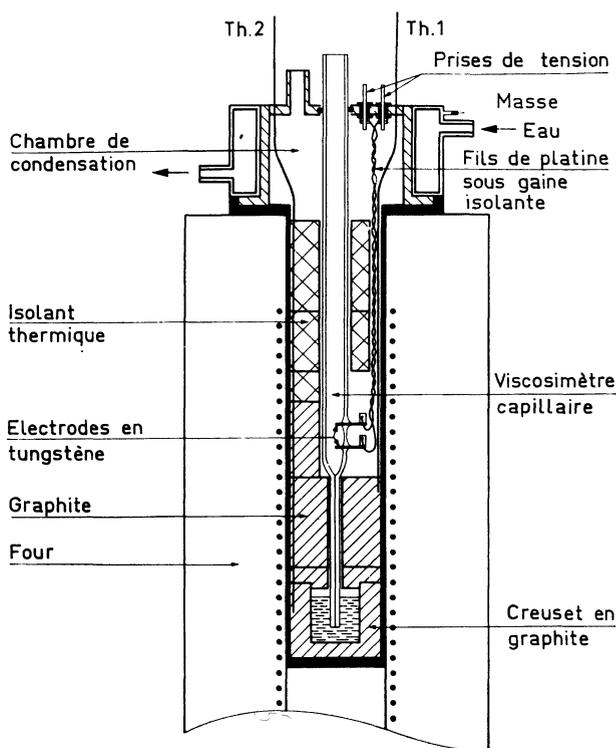


FIG. 3. — Viscosimètre capillaire. Dispositif expérimental.

[Capillary flow viscometer. Experimental device.]

dans le viscosimètre et de la masse métallique de l'enceinte en contact électrique avec le liquide étudié. Comme représenté sur la figure 3, le viscosimètre est placé à l'intérieur d'une enceinte dont l'étanchéité est assurée par un joint torique. Celui-ci autorise, en outre, le déplacement du viscosimètre selon l'axe vertical. Un ensemble de canalisations et de vannes, non représenté sur la figure, permet soit d'imposer une dépression (ou une surpression) à l'intérieur du viscosimètre, soit de le mettre en communication avec l'enceinte. L'établissement d'une dépression entraîne la remontée du liquide à travers le capillaire. Lorsque les deux électrodes sont immergées, le viscosimètre est mis en communication avec l'enceinte.

Le liquide s'écoule alors soumis à son propre poids à travers le tube capillaire. Les temps d'écoulement, associés au volume défini par les deux électrodes (2,5 cm³ environ), sont mesurés à l'aide d'un chronomètre électrique.

Une cause essentielle d'erreur est due à l'oxydation. En effet, des traces d'oxydes, de tungstène en particulier, peuvent perturber l'écoulement dans le capillaire et créer des variations notables. Aussi toutes les mesures sont effectuées sous argon ultra pur.

Les temps d'écoulement sont fonction de la hauteur de liquide dans le creuset. Dans tous les cas, la masse de tellure introduite est telle que le volume soit de 15 cm³ à 600 °C. Les effets de la dilatation peuvent être négligés.

Chaque viscosimètre est étalonné dans les mêmes conditions avec l'eau, l'acétone et le mercure à 20 °C, le plomb entre 400 et 600 °C. Dans le cas des cellules en quartz, les nombres de Reynolds sont toujours inférieurs au nombre critique et la viscosité cinématique vérifie l'équation (5). En ce qui concerne les viscosimètres en Pyrex dont les capillaires ont un diamètre intérieur plus grand, le nombre de Reynolds associé à l'écoulement de mercure est supérieur au nombre critique. De fait, la courbe d'étalonnage indique que pour une viscosité inférieure à 0,2 cSt, l'équation (5) n'est plus vérifiée. Cependant avec ces viscosimètres, le domaine exploré ($T \leq 550$ °C) correspond toujours à une viscosité supérieure à cette valeur.

Selon le viscosimètre utilisé et la température, les temps d'écoulement sont compris entre 15 et 200 s. La précision peut être évaluée à 0,2 s. La température, compte tenu de l'existence d'un gradient thermique le long du capillaire, est stabilisée à ± 3 °C. Dans ces conditions, la précision sur la viscosité cinématique est d'environ 5 %.

3. Résultats expérimentaux. — 3.1 MASSE VOLUMIQUE ET TENSION SUPERFICIELLE. — La masse volumique et la tension superficielle du tellure liquide sont déterminés entre le point de fusion (450 °C) et environ 700 °C. Lors de chaque mesure, répétée 4 à 5 fois, la température est stabilisée à ± 1 °C.

Les variations avec la température de la masse volumique et de la tension superficielle sont représentées sur les figures 4 et 5. On constate un bon accord entre ces résultats et ceux obtenus par différents auteurs [13], [14], [15]. Plus récemment, l'un d'entre nous (R. Barrué) a mesuré la densité du tellure liquide entre 410° et 750 °C. La méthode, basée sur la variation de volume avec repérage du niveau libre, donne des résultats en très bon accord avec ceux obtenus par la méthode décrite ici; en particulier on retrouve dans les deux cas un maximum au voisinage du point de fusion.

Les anomalies observées peuvent être liées au changement structural décrit dans l'introduction. Ainsi, il est probable que l'augmentation de la masse

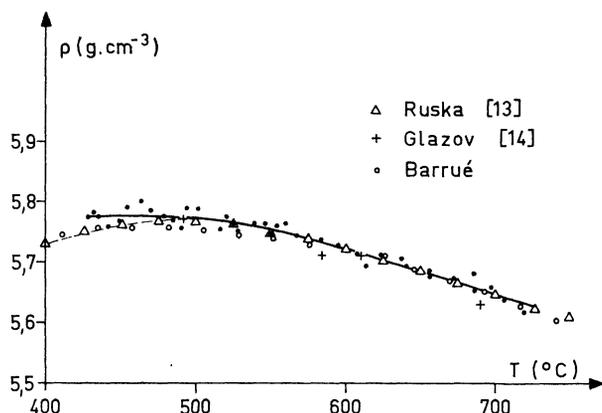


FIG. 4. — Masse volumique du tellure liquide.

[Density of liquid tellurium.]

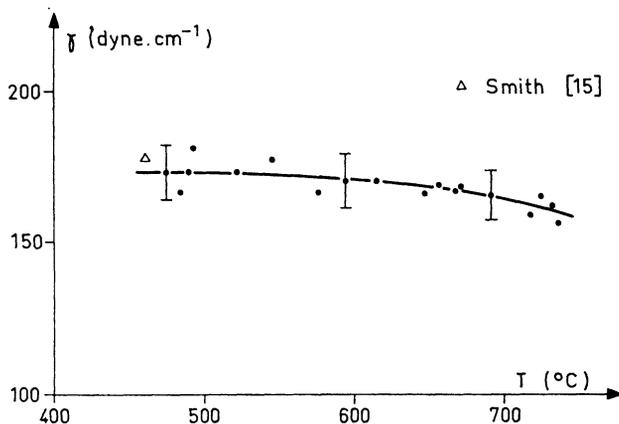


FIG. 5. — Tension superficielle du tellure liquide.

[Surface tension of liquid tellurium.]

volumique dans la région de surfusion traduit l'évolution du nombre de coordination de 2 à 3 lorsque la température augmente. De même, le palier de tension superficielle du tellure près du point de fusion peut être associé à l'évolution du nombre de coordination de 2 vers 3. A des températures plus élevées, le nombre de coordination n'évoluant pratiquement plus, on retrouve une décroissance normale de la masse volumique et de la tension superficielle.

3.2 VISCOSITÉ. — La viscosité cinématique du tellure est déterminée entre le point de fusion et 800 °C. Le domaine des hautes températures et des faibles viscosités est étudié au moyen des cellules en quartz, le domaine des basses températures au moyen des viscosimètres en Pyrex.

La variation de la viscosité cinématique du tellure en fonction de la température est représentée sur la figure 6. On constate que les valeurs obtenues à l'aide des deux viscosimètres sont compatibles. Sur cette même figure sont portés les résultats donnés par Glazov [14] et Nakamura [16]. Dans ce dernier cas, on observe un écart systématique qui diminue

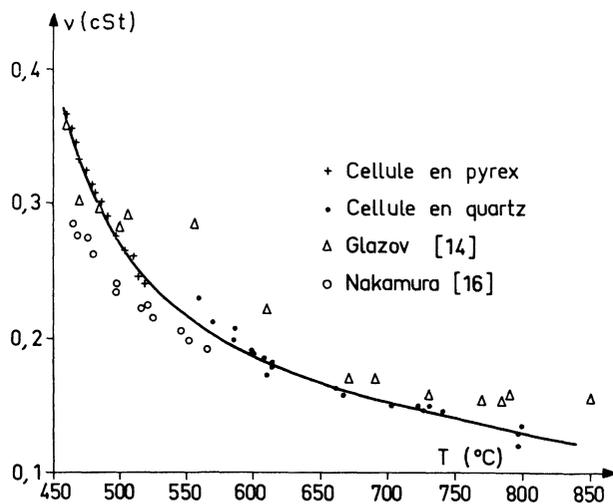


FIG. 6. — Viscosité cinématique du tellure liquide.

[Kinematic viscosity of liquid tellurium.]

lorsque la température augmente. Ceci peut être dû aux erreurs sur la mesure des températures. Par contre, il y a, aux basses températures, un relativement bon accord entre nos résultats et ceux de Glazov. A des températures plus élevées ($T > 700$ °C), on constate un écart dont l'apparition peut être expliquée par le fait que les mesures de Glazov correspondent alors probablement à un écoulement turbulent. La viscosité apparente mesurée est dans ces conditions, supérieure à la viscosité réelle du tellure.

4. **Discussion.** — La méthode de l'écoulement capillaire permet d'atteindre la viscosité cinématique. La viscosité dynamique est obtenue en multipliant la viscosité cinématique par la masse volumique.

Les variations du logarithme de la viscosité dynamique en fonction de l'inverse de la température absolue sont portées sur la figure 7. La viscosité du tellure est du même ordre de grandeur que celles des métaux liquides. Ceci implique qu'il ne peut pas exister de grandes espèces moléculaires dans la phase liquide. Lorsque le nombre de coordination

est voisin de 3, Cabane et Friedel [6] proposent une structure constituée de molécules bidimensionnelles ayant une extension infinie. Compte tenu des faibles valeurs de la viscosité, il n'est pas possible d'envisager le mouvement de ces molécules. Ainsi est-on amené à considérer que la dynamique du liquide est associée au déplacement des atomes, déplacement rendu possible par un mécanisme de rupture et de recombinaison des liaisons. Ce schéma n'est évidemment vraisemblable que si les interactions entre proches voisins sont faibles. Diverses considérations semblent confirmer ce point. Tout d'abord, la configuration correspondant à des sites ternaires est énergétiquement moins stable que celle associée à des sites binaires. Ceci entraîne que les énergies de liaison sont alors nécessairement plus faibles que dans le cas d'une structure en chaîne. De plus, les résultats obtenus en ce qui concerne les propriétés de transport électronique [6], [7], suggèrent une délocalisation partielle des électrons lorsque la température augmente et donc un affaiblissement des liaisons covalentes. A haute température, le caractère covalent disparaît, et on observe la métallisation du tellure avec une augmentation importante de la densité d'état au niveau de Fermi. De même, le nombre d'électrons libres apparents, calculés à partir du déplacement du pic d'absorption observé en RMN, croît avec la température [6]. Enfin, les mesures de susceptibilité magnétique montrent que celle-ci tend vers une valeur proche de celle des électrons libres [17]. L'ensemble de ces résultats montre qu'à moyenne température (500-900 °C), les liaisons entre atomes de tellure, bien que non encore métalliques, ne sont pas purement covalentes. Ainsi, le mouvement des atomes, plutôt que celui des molécules, peut-il être envisagé. A la limite, il est d'ailleurs difficile de définir une structure moléculaire: il semble préférable de considérer, comme dans le cas des métaux liquides, des structures atomiques en résonance, chaque configuration ayant une durée de vie d'environ 10^{-12} s [6].

Si la viscosité du tellure est du même ordre de grandeur que celle des métaux liquides, il n'en est pas de même en ce qui concerne les énergies d'activation. En effet, dans le cas du tellure, l'énergie d'activation est de l'ordre de 0,41 eV au point de fusion. Celle-ci décroît avec la température pour atteindre 0,14 eV à 750 °C (Fig. 7). La valeur relativement élevée de l'énergie d'activation observée au point de fusion traduit une évolution structurale. Le nombre de premiers voisins étant alors voisin de 2, une telle valeur de l'énergie d'activation peut être associée à un processus de rupture de chaînes. La température augmentant, la structure en chaînes disparaît. Les liaisons étant alors plus faibles, les mouvements relatifs des atomes ne sont plus coordonnés à grande distance. La viscosité est alors moins sensible aux variations de la structure avec la température. En outre, près du point de fusion, la masse volumique augmente avec la température: ceci se traduit par

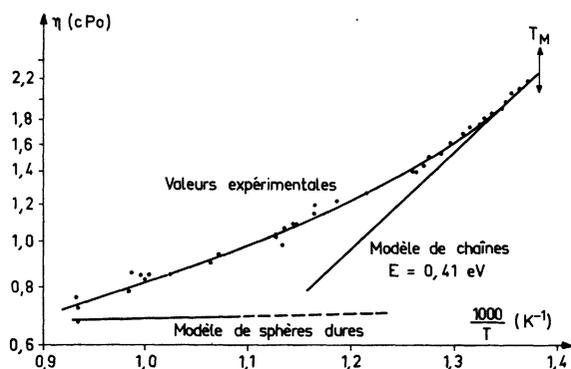


FIG. 7. — Variation de la viscosité dynamique en fonction de l'inverse de la température absolue.

[Dynamic viscosity versus $1/T$.]

des frictions plus importantes entre proches voisins et donc une diminution moins rapide de la viscosité. Ces deux raisons expliquent la diminution de l'énergie d'activation avec la température observée sur la figure 7. A plus haute température, le caractère covalent du tellure est très atténué. Les pertes visqueuses sont alors uniquement associées aux frictions entre atomes voisins. On retrouve un processus analogue à celui observé dans le cas des métaux liquides.

Il est intéressant d'étudier les deux cas limites. Le premier correspond à la région des basses températures où, en première approximation, on peut considérer que le tellure présente une structure en chaînes. Si on admet que la variation de la longueur moyenne des chaînes obéit à une loi d'Arrhénius, l'énergie d'activation apparente de la viscosité au point de fusion doit être associée au processus de rupture des chaînes [18]. Si la structure en chaînes était conservée dans tout le domaine de température étudié, la variation de la viscosité avec la température serait celle représentée sur la figure 7. La divergence entre cette loi théorique et la courbe expérimentale peut effectivement traduire l'évolution structurale associée à l'apparition de sites ternaires.

A très haute température, le nombre de plus proches voisins tend vers 6. Il semble alors que la structure du tellure corresponde à celle du polonium α [6]. Il est ainsi intéressant d'appliquer un modèle de sphères dures afin d'apprécier si la viscosité est également sensible à la métallisation du tellure. Dans un modèle de sphères dures, les calculs de dynamique moléculaire permettent de relier la viscosité au diamètre de cœur dur σ [19]. Le problème essentiel est alors de déterminer σ . Dans le cas des métaux liquides, Protopapas et Parlee proposent une loi de variation de σ avec la température [20]. En admet-

tant dans le cas du tellure métallique la même loi de variation, il est possible de calculer la viscosité en fonction de la température [18]. La courbe obtenue est représentée sur la figure 7. On constate qu'à haute température la courbe expérimentale semble tendre asymptotiquement vers celle-ci. Il faut cependant préciser que compte tenu des approximations nécessaires pour effectuer le calcul de la viscosité, les valeurs calculées ne doivent être considérées que comme des ordres de grandeur.

5. Conclusion. — L'évolution de la viscosité avec la température est conforme aux observations structurales décrites dans l'introduction. Cependant, la viscosité donne, dans le cas du tellure, des informations essentiellement qualitatives. En particulier, si on peut en déduire qu'il n'existe pas dans la phase liquide de grandes espèces moléculaires, il n'est pas possible de conclure ou non à la présence de chaînes à partir de l'étude de la seule viscosité. En effet, un modèle de chaînes courtes permettrait d'interpréter de la même manière la courbe expérimentale. Ce sont les résultats de diffraction qui imposent de rejeter ce modèle (nombre de coordination égal à 3). De même, l'étude de la masse volumique ou de la tension superficielle fait apparaître une évolution structurale plus complexe que celle associée à une simple rupture de chaînes.

En conclusion, il apparaît que l'évolution d'une structure covalente (chaînes) à une structure de type métallique lorsque la température augmente est compatible avec les données expérimentales concernant la viscosité, la masse volumique et la tension superficielle. Cette évolution structurale apparaît cependant plus clairement lorsqu'on envisage les propriétés de transport électronique.

Bibliographie

- [1] PAULING, I., *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux* (P.U.F., Paris) 1949.
- [2] TOURAND, G., BREUIL, M., *J. Physique* **32** (1971) 813.
- [3] HOYER, W., THOMAS, E., WOBST, E., *Z. Naturforsch* **30a** (1975) 235.
- [4] HOYER, W., THOMAS, E., WOBST, E., *Z. Naturforsch* **30a** (1975) 1633.
- [5] POLTAVSEV, Yu G., *Zh. Fiz. Khim.* **49** (1975) 738.
- [6] CABANE, B., FRIEDEL, J., *J. Physique* **32** (1971) 73.
- [7] PERRON, J. C., *Proc. 2nd Intern. Conf. Conduction in low-mobility materials*. Eilat-Israël (Taylor and Francis, London) 1971, 243.
- [8] ALEKSEEV, V. A., ANDREEV, A. A., MELEKH, B. T., OVCHARENKO, V. G., RICHKOV, Yu F., TURGUNOV, T., SCHMURATOV, L. A., *Sov. Phys. Semicond.* **9** (1975) 91.
- [9] ENDO, H., HOSHINO, H., SCHMUTZLER, R. W., HENSEL, F., *Proc. 3d Int. Conf. Liquid Metals*, Evans and Greenwood Ed (Institute of Physics, Bristol) 1977, 412.
- [10] SCHWANEKE, A. E., FALKE, W. L., MILLER, V. R., *U.S. Bur. Mines Rep. Invest.* (1970) 7340.
- [11] JOHNSON, Ch. J., LANE, J. E., COLLARD, J., *Interface Sci.* **47** (1974) 117.
- [12] LEWIS, A. J., *Proc. Phys. Soc.* **48B** (1936) 102.
- [13] RUSKA, J., *Proc. 5th Int. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors* (Taylor and Francis, London) 1974, 779.
- [14] GLAZOV, V. M., CHIZHEVSKAYA, S. N., GLAGOLEVA, N. N., *Liquid Semiconductors* (Plenum Press, N.Y.) 1969.
- [15] SMITH, SPITZER, *J. Chem. Phys.* **66** (1962) 946.
- [16] NAKAMURA, Y., Ph. D, 1971, Hokkaido University, Sapporo.
- [17] URBAIN, G., UBELACKER, E., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **262C** (1966) 699.
- [18] RIALLAND, J. F., Thèse (1977) Université Paris-Sud.
- [19] ALDER, B. J., GASS, D. M., WAINWRIGHT, T. E., *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 3813.
- [20] PROTOPAPAS, P., ANDERSEN, H. C., PARLEE, N. A. D., *Chem. Phys.* **8** (1975) 17.