Structure de la bande d du nickel du palladium et du platine en couplage 1. s

G. Allan, G. Leman, P. Lenglard

► To cite this version:

G. Allan, G. Leman, P. Lenglard. Structure de la bande d du nickel du palladium et du platine en couplage 1. s. Journal de Physique, 1968, 29 (10), pp.885-895. 10.1051/jphys:019680029010088500 . jpa-00206728

HAL Id: jpa-00206728

<https://hal.science/jpa-00206728>

Submitted on 1 Jan 1968

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.

STRUCTURE DE LA BANDE d DU NICKEL DU PALLADIUM ET DU PLATINE EN COUPLAGE $l.s$

Par G. ALLAN, G. LEMAN et P. LENGART,

Institut Supérieur d'Électronique du Nord ⁽¹⁾.

(Reçu le 22 avril 1968.)

Résumé. — On détermine numériquement la structure de la bande d du nickel, du palladium et du platine dans l'approximation des liaisons fortes en tenant compte du couplage spin-orbite. On montre que le couplage modifie peu la structure globale de la bande d mais a des effets notables sur la répartition des états au sommet de la bande.

Abstract. — The structure of the d -band of nickel, palladium and platinum is determined numerically in the tight-binding approximation with spin-orbit coupling. It is shown that the coupling does not modify the general structure of the d -band but it affects noticeably the state-distribution at the top of the band.

Dans la série des travaux [1 à 6] faits dans notre laboratoire sur la structure des électrons d en couplage $l.s$, pour des métaux de transition cubiques à faces centrées, le présent article donne les résultats numériques relatifs au nickel et au platine, ainsi que quelques résultats complémentaires sur le palladium. Nous avons utilisé, dans l'approximation des liaisons fortes, les mêmes intégrales de recouvrement pour les trois métaux (celles que Fletcher [7] avait calculées ⁽²⁾ pour Ni), bien que l'on ait des raisons de penser [6] que ces intégrales peuvent être notablement différentes, du nickel au platine. Ce choix diminue évidemment la portée de nos résultats quant à l'interprétation quantitative des propriétés physiques de chacun de ces métaux; par contre, il nous permet d'étudier systématiquement l'influence du couplage spin-orbite et, en particulier, de bien séparer dans l'analyse des surfaces d'énergie constante et des courbes de densité d'états ce qui dépend de la constante de couplage qui croît nettement du nickel au platine (tableau I). Par voie de conséquence, on pourra alors se faire une idée de l'influence du couplage spin-orbite sur les propriétés physiques directement liées à la structure de bande pour Ni, Pd et Pt.

I. Structure de bande. — On se reportera aux références [1 à 3] pour la description de la méthode utilisée; rappelons que les calculs numériques sont faits pour un total de 8 000 états électroniques dans chacune des 5 bandes d , compte tenu de la dégénérescence de Kramers.

I.1. SURFACES D'ÉNERGIE CONSTANTE. — Les figures 1 à 3 représentent les intersections des surfaces d'énergie constante, pour la bande la plus élevée en énergie, avec le plan $Ok_x k_y$, le plan [110] et la face hexagonale de la zone de Brillouin dans les trois métaux. Mise à part une translation en énergie, la forme des surfaces d'énergie constante change peu lorsqu'on passe d'un couplage spin-orbite faible (Ni) à un couplage fort (Pt),

FIG. 1. — Section des surfaces d'énergie constante du nickel, du palladium et du platine par le plan $Ok_x k_y$; en pointillé, la surface de Fermi.

⁽¹⁾ 3, rue F.-Baes, 59-Lille (France).

⁽²⁾ On estime généralement que la largeur de bande obtenue par Fletcher pour le nickel est trop faible.

FIG. 4. — Courbes de densité d'états de la bande d pour Ni, Pd et Pt.

FIG. 5. — Élargissement des niveaux atomiques dans le cristal.

(fig. 5). Dans le cristal, chacun de ces niveaux s'élargit pour donner naissance aux bandes d'énergie : si le couplage spin-orbite est fort (cas du platine), l'élargissement de chacun des niveaux atomiques n'est pas suffisant pour compenser leur distance.

En fait, les intégrales de recouvrement que nous avons utilisées sont évidemment trop faibles, pour le platine, d'un facteur 2 ou même 3, ce qui explique l'apparition d'une bande interdite qui n'a probablement aucune réalité physique. Cependant, le caractère nettement 5/2 des trous d du platine est sûrement physique : il est d'ailleurs nettement mis en évidence par le spectre d'absorption du platine [9]. Remarquons d'autre part que, dans notre calcul, nous n'avons pas tenu compte de l'hybridation entre les bandes s et d ⁽³⁾.

La courbe de densité d'états présente de nombreux pics et notamment un pic très important en haut de bande. Contrairement à certains autres pics (en particulier, ceux qui entourent le niveau de Fermi de Pd), ce maximum élevé ne semble pas dû à une singularité de Van Hove; il lui correspond, en effet, des états électroniques situés dans les 24 régions de l'espace réciproque qui avoisinent les sommets de la zone de Brillouin, régions où le calcul montre que le gradient en énergie est faible, probablement à cause de la forme même de la première zone de Brillouin. En effet, aux sommets eux-mêmes (point W), il est à noter que l'une des composantes du gradient de $E(\mathbf{k})$ n'est pas nulle (suivant la diagonale de la face carrée), mais subit une discontinuité par changement de signe quand on sort de la première zone de Brillouin. Ce sont donc des points critiques singuliers au voisinage desquels les surfaces d'énergie constante sont de type hyperbolique et ont un gradient faible. Notons encore que le couplage spin-orbite déplace en énergie certains pics en les étalant parfois mais n'a pas d'effet important sur la densité d'états, sauf en ce qui concerne le départ parabolique de la courbe aux hautes énergies.

L'ensemble des résultats numériques relatifs à la structure de la bande d du nickel, du palladium et du platine est donné dans le tableau II. On y a joint, pour comparaison, les valeurs correspondant à un couplage nul. On remarquera :

a) Que la largeur de la bande d varie proportionnellement au paramètre de couplage; il en est d'ailleurs de même au sommet de la bande d ;

⁽³⁾ On peut en effet montrer [6] que l'hybridation $s.d$ s'interprète qualitativement bien en considérant l'interaction d'une bande s d'électrons libres avec la bande d traitée en liaisons fortes, sauf peut-être au voisinage des limites de zone où il faudrait faire intervenir plusieurs ondes planes orthogonalisées, deux au point X^{36} , quatre au point W^{37} . Sauf peut-être dans le cas du nickel ferromagnétique, l'hybridation $s.d$ se produit loin du niveau de Fermi des électrons d et modifie peu la topologie de leur surface de Fermi; la surface de Fermi des électrons s reste d'ailleurs pratiquement sphérique.

TABLEAU II

CARACTÉRISTIQUES DES COURBES DE DENSITÉ D'ÉTATS DU NICKEL, DU PALLADIUM ET DU PLATINE

	NICKEL		PALLADIUM		PLATINE	
	SANS COUPLAGE I. s	NICKEL AVEC COUPLAGE I. s				
$\bar{\xi}$	0	0,07		0,18		0,42
Largeur de la bande d en eV	2,70	2,76		2,88		3,20
Sommet de la bande d en eV	1,04	1,10		1,20		1,44
Position du pic (eV)	0,90	0,91		0,94		1,07
Hauteur du pic ($\text{eV}^{-1} \times \text{at}^{-1}$)	17,5	17,9		10,7		13
Nombre d'états du pic	0,46	0,45		0,44		0,46
Nombre de trous		0,60	0,36	0,55	0,30	0,40
		Ni ferro Ni para				
Niveau de Fermi à 0 °K en eV		0,851 0,919	0,997	0,959	1,159	1,135
$n(E)$ ($\text{eV}^{-1} \times \text{at}^{-1}$)		2,79 7,66	3,60	5,17	2,52	5,03
Nombre et nature des poches de trou		6 en X ouvertes + 8 en L, communiquant avec les précédentes	6 en X ouvertes	6 en X ouvertes + 8 en L, communiquant avec les précédentes	6 en X ouvertes	6 en X ouvertes + 8 en L, fermées

b) Que le pic élevé s'éloigne du sommet de la bande, parce que les états qui lui correspondent ont des énergies qui varient moins rapidement que ceux du haut de la bande d ;

c) Que la hauteur du pic varie mais que le nombre d'états qu'il contient reste voisin de 0,45.

On retrouve ce maximum, mais moins marqué, semble-t-il, dans les courbes de densité d'états obtenues soit à partir des données expérimentales [10, 12], soit par différentes méthodes de calcul (ondes planes augmentées [13, 17], fonctions de Green [18], liaisons fortes [7, 19]).

II. Propriétés physiques liées à la structure de la bande d . — Des expériences récentes d'effet de Haas Van Alphen [20, 21] suggèrent que le nombre de trous d est 0,36 pour le palladium et 0,40 pour le platine; nous avons déterminé le niveau de Fermi à partir de ces données, et, à titre de comparaison, nous donnerons également les résultats numériques obtenus à partir d'une autre valeur du nombre de trous, à savoir 0,55 pour le palladium et 0,30 pour le platine. Enfin, nous indiquerons aussi certaines valeurs rela-

tives au nickel paramagnétique en adoptant pour le nombre de trous la valeur communément admise de 0,60.

II.1. SURFACES DE FERMİ DU PALLADIUM ET DU PLATINE. — Les positions du niveau de Fermi dans ces métaux sont données numériquement dans le tableau II. L'allure des surfaces de Fermi est indiquée sur les figures 1 à 3, par leurs sections avec certains plans; ces courbes, en pointillé, sont relatives aux valeurs suivantes pour le nombre de trous d : 0,60 pour Ni paramagnétique, 0,36 pour Pd et 0,40 pour Pt.

On remarquera que, dans le cas du palladium, le point L se trouve au-dessous du niveau de Fermi et qu'ainsi la surface de Fermi du palladium est constituée de surfaces presque cylindriques ayant pour axes les diagonales des faces carrées [22, 23]. Si l'on prenait 0,55 trou d , on obtiendrait [5] des poches de trous autour de L, communiquant d'ailleurs avec les autres poches approximativement cylindriques centrées en X.

Dans le platine, par contre, avec 0,40 trou d , on a effectivement des petites poches de trous centrées sur L, mais elles restent fermées et ne communiquent pas avec les poches ouvertes grossièrement cylindriques,

sur les faces carrées, de la première zone de Brillouin. Ces poches fermées n'ont pas été observées par effet de Haas Van Alphen; on remarquera d'ailleurs qu'une faible variation de la position du niveau de Fermi suffirait à les faire disparaître. Le tableau III donne l'aire de la section de la surface de Fermi par le plan (110) pour Pd et Pt, dans notre modèle et dans

avec :

$$\mathcal{L}(x - E) = \frac{A}{L^2 + (x - E)^2} \quad (2)$$

L étant la largeur du niveau interne.

D'après Bonnelle *et al.* [25, 26], *L* est égal à 0,97 eV pour Ni et 1,50 eV pour Pd. Le tableau IV donne les caractéristiques des courbes *I(x)* calculées à partir de notre structure de bande; ces courbes sont données dans la figure 6 en même temps que les courbes expé-

TABLEAU III

AIRES DES SECTIONS DES SURFACES DE FERMİ DE Pd ET Pt PAR LE PLAN (110) (en unités atomiques)

	NOUS-MÊMES	ANDERSEN [16]
Pd	0,294	0,328
Pt	0,344	0,341

celui d'Andersen [16] qui a utilisé une méthode d'ondes planes augmentées relativistes : les valeurs obtenues sont en assez bon accord surtout pour le platine. Par contre, le rapport des intégrales de recouvrement *A*₁ et *A*₂ de Fletcher est beaucoup plus grand que celui qu'on peut déterminer empiriquement [4] à partir des données expérimentales d'effet de Haas Van Alphen en prenant des surfaces ellipsoïdales, si bien que notre modèle ne rend peut-être pas bien compte de la forme des surfaces fermées de trous centrées en *X*.

II.2. SPECTRE D'ÉMISSION *X* DU NICKEL ET DU PALLADIUM. — L'étude de la spectroscopie d'émission *X* a été faite [24, 26] pour Ni et Pd mais non encore pour le platine. Théoriquement, pour calculer la forme des spectres d'émission à partir de la structure de bande que nous avons déterminée en tenant compte du couplage spin-orbite, il faudrait prendre en considération le caractère 5/2 et 3/2 des états en fonction de leur énergie et en particulier le fait [3] que la proportion des états 5/2 est plus importante vers le haut de la bande *d*. En fait, pour simplifier les calculs, nous avons supposé les états 5/2 et 3/2 également répartis sur toute la bande.

L'intensité d'émission est donnée [26] par l'expression :

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} n(E) \mathcal{L}(x - E) dE \quad (1)$$

FIG. 6. — Spectre d'émission *X* :
1, Courbe expérimentale ; 2, Courbe calculée.

riementales. On remarquera que, pour le nickel (spectre *L*_α), l'accord est assez bon. Mais pour le palladium il y a une nette différence entre les largeurs

TABLEAU IV

VALEURS DES INDICES D'ASYMÉTRIE ET DES LARGEURS A MI-HAUTEUR DES SPECTRES D'ÉMISSION *X* DE Ni ET Pd

	SPECTRE <i>L</i> _α DE Ni		SPECTRE <i>L</i> _{β₂} DE Pd	
	THÉORIE	EXPÉRIENCE	THÉORIE	EXPÉRIENCE
Largeur à mi-hauteur (en eV)	2,45	2,65 [26]	2,8	8,7 [24, 25]
Indice d'asymétrie	1,1	1,21 [26]	1,1	1,24 [24, 25]

TABLEAU V

VALEURS DE γ (en 10^{-4} cal/mole $^{-1}$ /deg $^{-2}$) POUR Ni, Pd ET Pt

	CONTRIBUTION DES ÉLECTRONS d	CONTRIBUTION DES ÉLECTRONS s	γ_{total}	$\gamma_{\text{mesuré}}$
Palladium (0,36 trou)	20,3	0,99	21,3	22,3 [34]
Platine (0,40 trou)	28,3	1,04	29,3	15,3 [33]
Nickel ferromagnétique	15,7			17,4 [32]

à mi-hauteur des spectres $L_{\beta\alpha}$, observée et calculée; cette différence provient essentiellement du fait que la largeur de la bande d est trop faible. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, cette situation est liée directement au choix que nous avons fait des intégrales de recouvrement.

II.3. CHALEUR SPÉCIFIQUE ÉLECTRONIQUE DU PALLADIUM ET DU PLATINE. — Les mesures à basse température de la chaleur spécifique décrivent les excitations thermiques du système électronique; en particulier, la pente γ à 0 °K de la courbe de la chaleur spécifique à volume constant en fonction de la température est directement liée, dans l'approximation de Hartree, à la densité d'états au niveau de Fermi, par la relation :

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 n(E_F). \quad (3)$$

Les valeurs de γ , calculées dans notre modèle, pour Pd et Pt sont comparées aux valeurs expérimentales dans le tableau V.

Il apparaît que le calcul surestime très fortement la densité au niveau de Fermi des électrons d pour le platine. Dans le cas du palladium, l'accord entre les valeurs calculées et mesurées est étonnamment bon. Rappelons que, dans notre calcul, nous avons négligé la contribution à la chaleur spécifique électronique des interactions électrons-phonons et électrons-paramagnons et concluons que, dans tous les cas, la densité d'états au niveau de Fermi pour les électrons d est surestimée dans notre structure de bande. Cela provient en grande partie, très probablement, du fait que les intégrales de recouvrement choisies pour Pd et Pt étant trop faibles, la bande d obtenue se trouve trop étroite.

Les figures 7 et 8 représentent les variations de la chaleur spécifique électronique avec la température pour Pd et Pt, la courbe expérimentale y figurant en pointillé. L'ordre de grandeur de $C_E(T)$ est assez bon, mais on ne retrouve pas les anomalies de chaleur spécifique électronique, vers 500 °K, qui semblent avoir été mises en évidence expérimentalement pour

FIG. 7. — Chaleur spécifique électronique du palladium : 1 et 2, courbes calculées pour 0,55 et 0,36 trou d ; 3, courbe expérimentale ; 4, courbe relative à 0,36 électron s .

FIG. 8. — Chaleur spécifique électronique du platine : 1 et 2, courbes calculées pour 0,40 et 0,30 trou d ; 3, courbe expérimentale ; 4, courbe relative à 0,40 électron s .

le palladium comme pour le platine. D'autres auteurs [11, 12] ne retrouvent pas non plus ces anomalies et on peut se demander [35] si elles ont une existence physique certaine car il faut se rendre

compte que les mesures fournissent directement la chaleur spécifique à pression constante de laquelle il faut déduire la contribution des phonons; de la chaleur spécifique électronique à pression constante, ainsi obtenue, on passe à la chaleur spécifique à volume constant en utilisant la relation semi-empirique :

$$C_p - C_v = aTC_p^2 \quad (4)$$

où a est fonction du volume atomique, du coefficient d'expansion thermique et du coefficient de compressibilité. En fait, la chaleur spécifique électronique est une très faible partie de la chaleur spécifique totale et les anomalies signalées peuvent très bien être introduites par l'interprétation des résultats expérimentaux.

II.4. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE Ni, Pd ET Pt. — Nous étudierons successivement la susceptibilité de Pauli et son comportement en fonction de la température, puis l'ordre magnétique dans les métaux de transition de fin de série, à partir de la structure de bande que nous avons déterminée.

a) *Susceptibilité magnétique.* — Nous avons calculé la susceptibilité de bande $\chi_p(T)$ par l'expression classique :

$$\chi_p(T) = -2\mu_B^2 \int_{-\infty}^{+\infty} n(E) \frac{\partial}{\partial E} f(E, T) dE \quad (5)$$

qui suppose que l'on néglige [3, 4] l'influence du couplage spin-orbite sur le moment magnétique (fig. 9 et 10). L'un de nous a étudié en détail l'influence de ce couplage sur la susceptibilité magnétique des métaux de transition [4]. Dans la relation (5), $n(E)$ est la densité d'états pour une direction de spin et $f(E, T)$ est la fonction de distribution de Fermi. Les valeurs obtenues sont nettement inférieures aux valeurs expérimentales, puisque nous avons négligé la susceptibilité de Van Vleck et surtout les interactions d'échange entre spins parallèles.

Introduisons le facteur d'échange α tel que le champ moléculaire soit égal à $\alpha\mathcal{M}$ ($\mathcal{M}$ étant l'aimantation). On obtient alors :

$$\chi_{\text{corr}}(T) = \chi_p(T)/(1 - \chi_p(T)). \quad (6)$$

Si l'on désigne par $2n$ la différence des populations des états de spin opposé, on sait [27 à 29] que l'énergie d'échange ΔE entre spins parallèles est reliée à α par :

$$\Delta E = 2\alpha\mu_B^2 \quad (7)$$

puisque :

$$E_{\text{éch}} = -n^2\Delta E = -\frac{1}{2}\alpha\mathcal{M}^2 \quad (8)$$

avec :

$$\mathcal{M} = 2n\mu_B \quad (9)$$

($E_{\text{éch}}$ est ici la variation de l'énergie d'échange entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique).

Nous avons évalué α empiriquement pour obtenir le meilleur accord entre $\chi_{\text{corr}}(T)$ et la courbe expérimentale. Les valeurs obtenues pour α et ΔE sont données dans le tableau VI; elles sont d'un ordre

FIG. 9. — Susceptibilité magnétique du palladium en fonction de la température : 1, courbe expérimentale ; 2 et 3, courbes calculées avec correction de champ moléculaire pour 0,55 et 0,36 trou d ; 4 et 5, susceptibilité de Pauli calculée pour 0,55 et 0,36 trou d .

FIG. 10. — Susceptibilité magnétique du platine en fonction de la température : 1, courbe expérimentale ; 2 et 3, courbes calculées avec correction de champ moléculaire pour 0,40 et 0,30 trou d ; 4 et 5, susceptibilité de Pauli pour 0,40 et 0,30 trou d .

de grandeur tout à fait raisonnable. Par contre, on remarquera sur les figures 9 et 10 que l'accord entre χ_{corr} et χ_{obs} n'est pas bon à basse température. Pour un calcul plus correct, il faudrait évaluer le magnéton effectif sans oublier d'ailleurs qu'une légère variation du niveau de Fermi peut entraîner une assez forte variation de $n(E_F)$ et donc de $\chi_p(0)$.

Un dernier point reste à discuter : le maximum observé pour $\chi(T)$ vers 80 °K dans le palladium. Dans une publication antérieure [3], nous avons émis l'hypothèse que ce maximum était dû à la présence d'un pic élevé dans la courbe $n(E)$ au voisinage inférieur du niveau de Fermi; nous avons fait à l'époque nos calculs pour 0,55 trou d . En fait, quand on prend 0,36 trou d , on obtient également un maximum dans $\chi(T)$ vers 200 °K alors que le pic de densité d'états est situé trop loin du niveau de Fermi pour avoir une influence notable sur $\chi(T)$ à cette température. Il semblerait plutôt que la position en tempéra-

ture du maximum de $\chi(T)$ soit contrôlée par la distance au niveau de Fermi du petit maximum de $n(E)$, situé immédiatement en dessous de E_F .

De toute façon, on constate que la courbe $\chi(T)$ est très sensible au nombre de trous d du métal considéré (pour 0,30 trou dans le platine on obtiendrait également un maximum de $\chi(T)$ vers 200 °K comme le montre la figure 10). Ainsi, en augmentant légèrement le nombre de trous du palladium, on pourrait ramener le maximum de $\chi(T)$ vers 80 °K et obtenir, pour le platine, un palier aux basses températures conformément à l'expérience. Il semble bien, par conséquent, que l'origine du maximum de $\chi(T)$ dans le palladium puisse être expliquée par l'existence d'un maximum dans la courbe $n(E)$ au voisinage du niveau de Fermi, sans avoir à invoquer un ordre antiferromagnétique à basse température. En accord avec cette interprétation, on sait que les expériences de diffraction de neutrons à basse température pour le palladium n'ont jamais mis en évidence un ordre magnétique quelconque.

b) *Ordre magnétique à basse température.* — Depuis Stoner, on sait que l'ordre magnétique des métaux de transition à basse température peut être analysé dans un modèle de bandes. Ainsi [5, 30], la solution de l'état magnétique est donnée par l'intersection de deux courbes :

$$n = \frac{1}{4} \int_{E_1}^{E_2} n(E) dE \quad (10)$$

et :

$$n = \frac{1}{2\Delta E} (E_2 - E_1) \quad (11)$$

où n est la demi-différence des populations des deux sous-bandes à spin opposé et E_1, E_2 sont leurs niveaux de Fermi à 0 °K.

Nous allons appliquer ces relations aux cinq métaux Fe, Co, Ni, Pd, Pt en prenant pour Fe et Co la même structure de bande que pour Ni mais avec 2,2 et 1,7 trous d , respectivement (fig. 11).

— Pour le nickel, on peut estimer le paramètre α , puisque d'après la relation 6 :

$$\alpha = 1/\chi_p(T_c) \quad (12)$$

la susceptibilité magnétique tendant vers l'infini au point de Curie T_c . Comme le nickel est un métal magnétiquement saturé, il faut réaliser la condition :

$$2n = \text{nombre de trous } d$$

avec une énergie d'échange ΔE par paire de spins telle que la relation (12) soit satisfaite, compte tenu de (7). Le calcul montre que :

$$\begin{aligned} 2n &= 0,56 \\ \Delta E &= 0,38 \text{ eV} \end{aligned}$$

avec :

$$E_2 - E_1 = 0,25 \text{ eV}.$$

La valeur de l'énergie d'échange est tout à fait raisonnable et le nombre de trous 0,56 se situe bien dans

FIG. 11. — Demi-différence des populations des demi-bandes à spin opposé en fonction de $E_2 - E_1$.

l'intervalle 0,55-0,60 communément admis pour le nickel. D'autre part, la valeur de $E_2 - E_1$ est assez proche de la valeur proposée par Wohlfarth [31] ($0,35 \pm 0,05$ eV). L'analyse de la structure de bande que nous avons calculée pour les électrons d du nickel permet donc de conclure à la stabilité de l'état ferromagnétique pour ce métal.

— Pour le cobalt, qui est lui aussi un métal saturé, nous admettrons dans cette discussion d'ordres de grandeur la même structure de bande que pour le nickel avec 1,7 trou d , et nous écrirons simplement la condition de stabilité de l'état ferromagnétique dérivée des équations (10) et (11) : pour qu'elles aient une solution, il faut que la pente $1/2 \Delta E$ de la courbe (11) soit inférieure à la pente maximum des tangentes à la courbe (10) passant par l'origine dans un diagramme $n(E_2 - E_1)$. Numériquement, on obtient :

$$\Delta E \geq 0,34 \text{ eV}$$

ce qui est tout à fait raisonnable.

— Pour le fer enfin, qui n'est pas magnétiquement saturé, la pente $1/2 \Delta E$ est comprise entre deux valeurs extrêmes, correspondant à :

$$0,34 \text{ eV} \leq \Delta E \leq 0,39 \text{ eV}.$$

La structure de bande obtenue peut donc rendre compte d'un ferromagnétique fort pour Ni et Co et

TABLEAU VI

VALEURS DU COEFFICIENT DE CHAMP MOLÉCULAIRE
ET DE L'ÉNERGIE D'ÉCHANGE POUR Pd ET Pt

	PALLADIUM		PLATINE	
	0,36 TROU	0,55 TROU	0,30 TROU	0,40 TROU
$\alpha (\times 10^4 \text{ u.e.m./mole}^{-1})$	0,55	0,37	0,50	0,272
$\Delta E \text{ (en eV)}$	0,35	0,24	0,32	0,17

d'un ferromagnétisme faible à basse température pour le fer C.F.C. avec une énergie d'échange par paire de spins de l'ordre de 0,40 eV. Notons qu'en ce qui concerne le fer la phase cubique à faces centrées n'apparaît qu'au-dessus de 1 180 °K, c'est-à-dire bien au-dessus du point de Curie de la phase ferromagnétique du fer, aussi le calcul pour le fer n'a-t-il été effectué qu'à titre indicatif.

— Pour le palladium et le platine, dont nous avons évalué le facteur d'échange α et l'énergie d'échange ΔE (tableau VI), nous écrivons la condition de stabilité de l'état paramagnétique en calculant la pente à l'origine de la courbe (10) donnant n en fonction de $(E_2 - E_1)$; cette pente doit être supérieure à $1/2\Delta E$, ce qui donne :

$$\Delta E < 0,48 \text{ eV pour Pd}$$

$$\Delta E < 0,39 \text{ eV pour Pt.}$$

Le tableau VI montre que ces conditions sont satisfaites, ce qui rend compte de l'état paramagnétique de ces métaux.

Notons [4] que pour étudier la stabilité de l'état paramagnétique il faudrait sans doute tenir compte de ce que le couplage spin-orbite mélange les directions de spins et modifie en conséquence le critère de Stoner.

Conclusion. — Les calculs numériques que nous avons faits en suivant progressivement du nickel au platine l'influence du couplage spin-orbite sur la structure de la bande *d* dans l'approximation des liaisons fortes aboutissent à un certain nombre de conclusions au moins qualitatives :

a) Les surfaces d'énergie constante dans l'espace réciproque sont, en général, simplement translatées en énergie sans déformation notable, sauf aux limites de zone où l'on constate, pour des constantes de couplage spin-orbite croissante, que l'approximation parabolique est valable, au sommet de la bande, sur un intervalle d'énergie croissant et qu'inversement l'approximation de surfaces cylindriques entrecroisées est de moins en moins légitime;

b) La structure de bande reste invariante dans son ensemble; la largeur de bande est augmentée d'une

quantité égale approximativement à la constante de couplage. Mais la plupart des dégénérescences sont levées sauf la dégénérescence de Kramers, les états de caractère 5/2 étant plutôt localisés dans le haut de la bande;

c) La courbe de densité d'états est peu modifiée sauf au sommet de la bande, ainsi que vers le milieu de la bande où, en couplage fort, on voit apparaître une bande interdite. La plupart des pics, et en particulier le pic élevé du haut de la bande *d*, sont simplement translatés en énergie avec un faible étalement;

d) Du point de vue des propriétés magnétiques, l'analyse semi-empirique que nous avons faite de la susceptibilité magnétique montre qu'on peut rendre compte assez bien du comportement de $\chi(T)$ pour Pd et Pt et que le couplage spin-orbite stabilise l'état paramagnétique. La même conclusion avait été atteinte par l'un d'entre nous [4] au terme d'une analyse plus rigoureuse de l'influence du couplage spin-orbite sur les doublets de Kramers.

Notons enfin que pour améliorer l'interprétation des propriétés physiques de Pd et Pt liées à la structure de bande, comme la chaleur spécifique électronique et le pouvoir thermoélectrique, il faudrait prendre des intégrales de recouvrement plus grandes que celles du Ni. Plutôt que de les calculer, il serait peut-être plus satisfaisant de les déduire de certaines propriétés expérimentales [6] comme l'effet de Haas Van Alphen, ou de structures de bande obtenues par des méthodes plus élaborées suivant le schéma proposé par Slater et Koster.

Remerciements. — Nous remercions M. le Professeur J. Friedel qui nous a constamment guidés au cours de cette étude.

APPENDICE

Méthode de calcul de la densité d'états

A partir des valeurs de l'énergie $E(\mathbf{k})$, on calcule habituellement la densité d'états, ou bien en évaluant le volume compris entre deux surfaces d'énergie

constante [7], ou bien en comptant les états contenus dans un intervalle d'énergie donné (créneaux de largeur constante ou de surface constante [3]). Nous inspirant de cette dernière méthode, nous avons déterminé une densité d'états moyenne, la moyenne étant faite sur les valeurs de $n(E)$ correspondant à toutes les répartitions possibles des états, par ensembles de 200 états environ sur les 4 000 que contient chacune des 10 bandes d .

Plus précisément, nous procédons en deux temps :

a) Ayant classé les 152 valeurs de $E(\mathbf{k})$ par ordre d'énergie décroissante et supposant l'énergie constante dans chacun des 4 000 cubes de côté $\frac{2\pi}{10a}$, centrés sur les points $\mathbf{k}$ correspondants, on calcule :

$$n_{ij}(E) = \frac{2 \times N}{4\,000(E_i - E_j)}.$$

Dans cette expression, N est le nombre d'états compris E_i et E_j (limite E_j non comprise); le facteur 2 est introduit pour tenir compte de la dégénérescence de Kramers. Pour un E_i donné, on choisit E_j de façon que N soit égal à 200 états environ.

On calcule ainsi tous les n_{ij} en donnant successivement à E_i toutes les valeurs numériques de $E(\mathbf{k})$ en commençant par la valeur maximum. On obtient ainsi environ 140 valeurs de n_{ij} .

b) On divise ensuite l'axe des énergies en intervalles égaux de 0,01 eV et pour chaque valeur E_n de l'énergie on fait la moyenne des n_{ij} correspondant aux valeurs de E_i et E_j qui encadrent E_n . On obtient ainsi une courbe de densité d'états totale, définie numériquement de 0,01 en 0,01 eV.

L'analyse des surfaces d'énergie constante permet de trouver les singularités de Van Hove; si l'on place ces points sur la courbe $n(E)$ que nous avons calculée (fig. 12), on s'aperçoit qu'il leur correspond, à une ou

deux exceptions près, des fortes variations de la pente de $n(E)$. C'est là un test, non négligeable, de la validité de cette méthode de calcul.

FIG. 12. — Courbes de densités d'états de la bande supérieure pour Ni, Pd, Pt avec les positions des singularités de Van Hove.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LENGART (P.), Thèse de 3^e cycle (non publiée).
 - [2] FRIEDEL (J.), LENGART (P.) et LEMAN (G.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1964, **25**, 781.
 - [3] LENGART (P.), LEMAN (G.) et LELIEUR (J. P.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1966, **27**, 377.
 - [4] LENGART (P.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1967, **28**, 2011.
 - [5] ALLAN (G.), Thèse de 3^e cycle, à paraître aux *Annales de Physique*.
 - [6] LENGART (P.), Thèse de Doctorat, à paraître aux *Ann. de Physique*.
 - [7] FLETCHER (A. C.), *Proc. Phys. Soc.*, 1952, **65** A, 192.
 - [8] GAUTIER (F.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1963, **24**, 387.
 - [9] BEARDEN (J. A.) et SNYDER (T. H.), *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 162.
 - [10] SHIMIZU (M.), TAKAHASHI (T.) et KATSUKI (A.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1963, **18**, 801.
 - [11] SHIMIZU (M.), TAKAHASHI (T.) et KATSUKI (A.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1963, **18**, 240.
 - [12] SHIMIZU (M.) et KATSUKI (A.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1964, **19**, 1135.
 - [13] HANUS (J.), M.I.T. Solid State and Molecular Theory (Group, Quarterly Progress Report, 1962, n° 44, 29).
 - [14] MACKINTOSH (A. R.), *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1966, **11**, 215.
 - [15] FREEMAN (A. J.), FURDYNA (A. M.) et DIMMOCK (J. O.), *J. Appl. Phys.*, 1966, **37**, 1256.
 - [16] ANDERSEN (O. K.), Palladium Conference Leeds, 1967 (non publié).
- ANDERSEN (O. K.) et MACKINTOSH (A. R.) (à paraître).

- [17] MATTHEISS, *Phys. Rev.*, 1964, A **134**, 970.
- [18] YAMASHITA (J.), FUKUCHI (M.) et WAKOH (S.), Technical Report of ISSP, ser. A 75, 1963.
- [19] HODGES (L.), EHRENREICH (H.) et LANG (N. D.), *Phys. Rev.*, 1966, **152**, 505.
- [20] VUILLEMIN (J. J.), *Phys. Rev.*, 1966, **144**, 396.
- [21] KETTERSON (J. K.), VUILLEMIN (J. J.) et PRIESTLEY (M. G.), *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1965, **11**, 1089.
- [22] ALEKSEEVSKI (N. E.), KARTENS (G. E.) et MOZHAEV (V. V.), *Trans. Soviet Physics JETP*, 1964, **19**, 1333.
- [23] LOMER (W. M.), The Fermi surface of palladium (Rapport AERE, Harwell, 1965).
- [24] BONNELLE (C.) et SENEMAUD (C.), *C. R. Acad. Sci.*, 1961, **253**, 95.
- [25] BONNELLE (C.) et MANDÉ (C.), *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **245**, 2253.
- [26] BONNELLE (C.), thèse (non publiée).
- [27] WOHLFARTH (E. P.), *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 211.
- [28] SLATER (J. C.), *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 537.
- [29] FRIEDEL (J.), LEMAN (G.) et OLSZEWSKI (S.), *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**, 325 S.
- [30] SHIMIZU (M.), *Proc. Phys. Soc.*, 1964, **84**, 397.
- [31] WOHLFARTH (E. P.), Proc. International Conference on Magnetism, Nottingham, 1964, p. 51.
- [32] American Institute of Physics Handbook (McGraw-Hill, 1957), **4**, 48.
- [33] DIXON (M.), HOARE (F. E.), HOLDEN (T. M.) et MOOD (D. E.), Reprints of the Sheffield Conference on the electronic structure of alloys, 1963, **1**, 151.
- [34] HOARE (F. E.) et YATES (B.), *Proc. Roy. Soc.*, 1957, **240 A**, 42.
- [35] HINDLEY (N. K.) et RHODES (P.), *Proc. Roy. Soc.*, 1963, **81**, 717.
- [36] HAYAKAWA (H.), *Technical Report ISSP*, 1966, **226**.
- [37] MUELLER (F. M.), *Phys. Rev.*, 1967, **153**, 659.
-