



Structure électronique des couches 3d des atomes de nickel et de cuivre dans les alliages nickel-cuivre

Jules Farineau, Max Morand

► To cite this version:

Jules Farineau, Max Morand. Structure électronique des couches 3d des atomes de nickel et de cuivre dans les alliages nickel-cuivre. Journal de Physique et le Radium, 1938, 9 (10), pp.447-450. 10.1051/jphysrad:01938009010044700 . jpa-00233616

HAL Id: jpa-00233616

<https://hal.science/jpa-00233616>

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.

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES COUCHES 3d DES ATOMES DE NICKEL ET DE CUIVRE DANS LES ALLIAGES NICKEL-CUIVRE

Par JULES FARINEAU et MAX MORAND,

Institut de Physique, Liège (Belgique).

Sommaire. — Nous avons étudié, à l'aide de la répartition de l'intensité dans les raies L_{α} du cuivre et du nickel émises par les alliages nickel-cuivre, la répartition électronique des couches 3d de ces métaux dans des alliages de composition variée.

Il résulte de cette étude, que la largeur des bandes 3d, d'un métal donné, diminue quand la concentration en ce métal diminue dans l'alliage.

Différents résultats, particuliers à chaque métal, ont aussi été mis en évidence.

1. Principe de la méthode employée. — On sait ⁽¹⁾ que l'étude photométrique des raies larges des spectres d'émission X permet une étude précise de la répartition des électrons, dans les niveaux extérieurs qui donnent naissance à ces raies.

L'étude théorique et expérimentale des métaux montre, en effet, que, dans ces corps pris à l'état cristallisé, les électrons extérieurs n'occupent plus des niveaux bien déterminés, comme c'est le cas dans un atome libre, mais ont leurs énergies distribuées à l'intérieur de bandes plus ou moins larges pouvant couvrir un domaine d'une dizaine d'électron-volts ; les électrons profonds, par contre, ont toujours des niveaux bien déterminés, comme dans le cas d'un atome libre.

Lorsque ces électrons extérieurs tombent sur un niveau profond, ils émettent une raie, dont la largeur, exprimée en électron-volts, est égale à la largeur de la bande qu'ils occupent.

Si $N(E).dE$ est le nombre d'électrons extérieurs d'énergie comprise entre E et $E + dE$ et si $p(E)$ est la probabilité de passage d'un de ces électrons sur un niveau profond d'énergie E_1 , l'intensité émise entre ν et $\nu + d\nu$ (où $\nu = \left| \frac{E_1 - E}{h} \right|$ et $d\nu = \frac{dE}{h}$) est proportionnelle à $N(E).p(E)$.

On voit donc que, de l'étude photométrique de la répartition de l'intensité émise, on peut déduire la répartition des électrons extérieurs en fonction de leur énergie. Cette méthode a été appliquée à différents corps simples par Farineau ⁽¹⁾ et par Skinner et ses collaborateurs ^(2, 3).

Certains alliages de métaux légers ont été étudiés par cette méthode par Farineau ⁽¹⁾, puis par Skinner et Johnston ⁽⁴⁾ ; ces auteurs n'ont étudié que la répartition des électrons de valence. Nous avons cherché à étendre ces expériences aux couches immédiatement voisines de celles occupées par les électrons de valence, et nous avons choisi pour cela les alliages Nickel-Cuivre dont les constituants, à l'état pur avaient déjà été étudiés par l'un de nous ⁽¹⁾.

Nous rappellerons d'abord que cette étude des métaux purs confirme le résultat théorique de Mott ⁽⁵⁾

suivant lequel les bandes 3d et 4s occupent un même domaine d'énergie dont la largeur est de l'ordre de 6 électron-volts ; les électrons 4s (au nombre de 0,6 par atome pour Ni et 1 par atome de Cu) ont une répartition très voisine de celle d'électrons libres, alors que les électrons 3d (9,6 pour Ni, 10 pour Cu) ont une répartition très différente de celle d'électrons libres. On sait que c'est ce trou de 0,6 électron par atome dans la couche 3d du Nickel qui est responsable du ferromagnétisme de ce corps. Nous rappellerons aussi que la partie de faible intensité située du côté du bord de courte longueur d'onde ne fait pas partie de la raie L_{α} , mais est due à des atomes ionisés.

Les alliages Nickel-Cuivre présentent un grand intérêt théorique. En effet, à mesure que la teneur en cuivre augmente, le ferromagnétisme de l'alliage diminue pour devenir nul dans l'alliage à 60 pour 100 de cuivre (constantan).

La théorie de Mott montre que ceci est dû à ce qu'un certain nombre d'électrons 4s du cuivre viennent remplir la bande 3d des atomes de Nickel ; cette bande ne devient complète que lorsque la teneur en cuivre est supérieure à 60 pour 100. Les mesures des chaleurs spécifiques et de la résistance des alliages (Cf. ⁵⁾ Cuivre-Nickel confirment entièrement cette explication.

D'autres alliages présentent des phénomènes analogues, mais l'intérêt fondamental des alliages Nickel-Cuivre vient de ce qu'ils *cristallisent dans le même système quelles que soient les proportions* ; par conséquent aucun changement de système cristallin ne vient modifier la structure électronique de ces alliages.

Nous nous sommes proposé de rechercher à quelle modification correspond, dans les raies L_{α} du Cuivre et du Nickel (raies dues au passage des électrons 3d sur le niveau L_{III}), le fait que la couche 3d du Nickel se complète peu à peu quand la teneur en cuivre augmente.

2. Dispositif expérimental. — Nous avons employé pour cela le spectrographe dans le vide à cristal courbé de 20 cm de rayon (mica) déjà utilisé

par l'un de nous ⁽¹⁾; nous avons essayé toutefois d'obtenir un vide plus poussé (de l'ordre de 10^{-6}) en remplaçant la pompe moléculaire par un groupe de pompes à diffusion de vapeur d'huile. Nous avons de plus, pour éliminer toute trace de vapeur de graisse et de caoutchouc, placé entre la pompe et le tube à rayons X à l'entrée de celui-ci, un piège à air liquide. Dans ces conditions on obtient un fonctionnement parfait du tube à rayons X et on n'observe pas la plus légère altération de la surface de l'anode même pendant des poses de quatre heures.

Ces précautions étaient indispensables pour l'étude que nous avons entreprise, car les modifications des raies que nous recherchions étant très faible, il importait qu'elles ne soient pas masquées par certains changements qui auraient pu résulter d'une altération superficielle de l'anode, altération due à des vapeurs résiduelles.

Les clichés ont été ensuite examinés au microphomètre enregistreur et la courbe d'intensité déduite de la courbe d'étalonnage des films, courbe que nous avons déterminée précédemment ⁽¹⁾. Nous avons pris au moins deux clichés de chacune des raies du Nickel et du Cuivre dans chaque alliage. Les courbes d'intensité ont toujours coïncidé d'une façon excellente à moins de 3 pour 100 près. Pour pouvoir comparer exactement les raies des alliages et du métal pur, les raies ont été photographiées sur le même cliché ou repérées très exactement à l'aide des ordres supérieurs des raies K du cuivre, du Nickel ou du Calcium provenant de la cathode de Wehnelt employée.

3. Résultats expérimentaux. — Nous avons tracé sur les figures 1 à 5 les courbes d'intensité de la raie L_{α} du Nickel, pour différents alliages où la teneur en Nickel diminue. On voit que *la largeur de la bande 3d du Nickel croît d'abord légèrement puis diminue*. La cassure qu'on observe sur la courbe de l'alliage à 20 pour 100 de Nickel semble due à la superposition des deux bandes : une faible et large, due aux électrons « libres » de l'alliage (électrons 4s du Cuivre et du Nickel) et l'autre, plus étroite et plus intense due aux électrons 3d du Nickel. La décom-

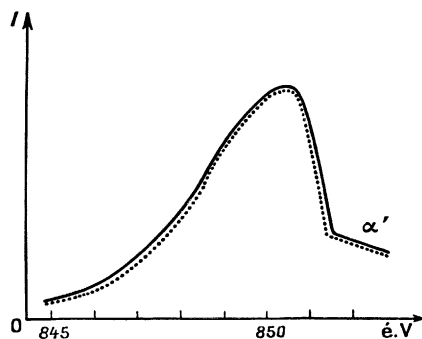


Fig. 1. — L_{α} de Ni (94 % de Ni).

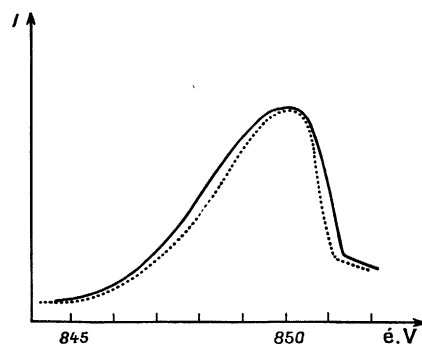


Fig. 2. — L_{α} de Ni (80 % de Ni).

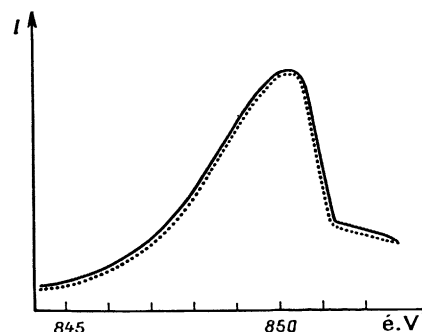


Fig. 3. — L_{α} de Ni (60 % de Ni).

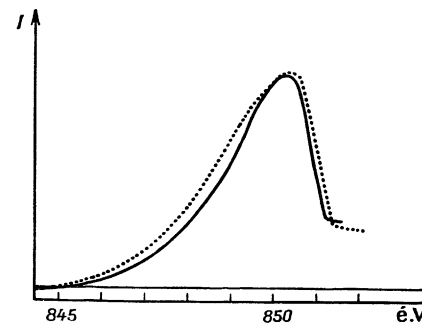


Fig. 4. — L_{α} de Ni (40 % de Ni).

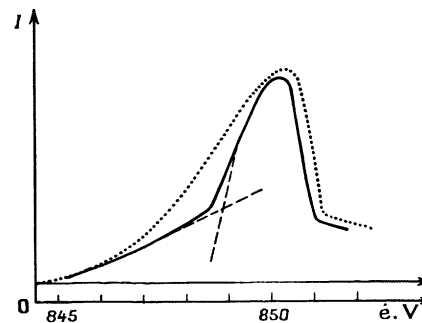
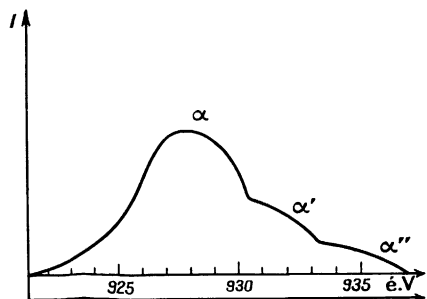
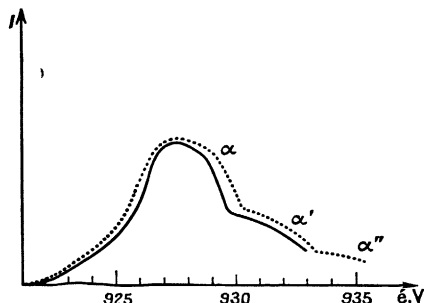
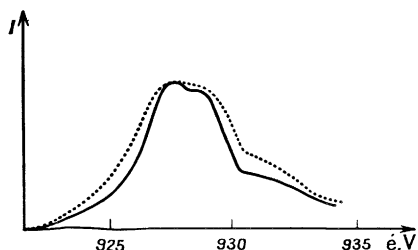
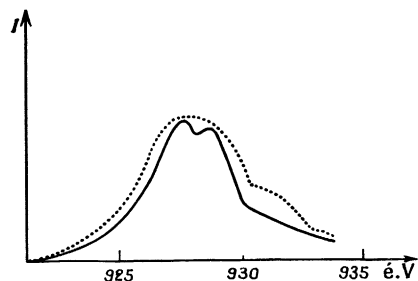


Fig. 5. — L_{α} de Ni (20 % de Ni).

position de la raie suivant ces deux composantes est indiquée sur la figure 5.

Les raies du cuivre, pour ces mêmes alliages, sont représentées sur les figures 6 à 9. On voit que la largeur de cette raie reste à peu près constante puis

Fig. 6. — L_α de Cu (plus de 60 % de Cu).Fig. 7. — L_α de Cu (40 % de Cu).Fig. 8. — L_α de Cu (20 % de Cu).Fig. 9. — L_α de Cu (6 % de Cu).

diminue. Aux faibles teneurs en cuivre la raie présente une structure ; elle semble être due à la superposition de deux raies.

La largeur totale de la raie L_α ne semble pas changer notablement. Seule, change la largeur de la partie intense due aux électrons $3d$.

4. Interprétation des résultats obtenus. —

La théorie des métaux montre que, dans le Cuivre et le Nickel, les électrons $3d$ ont des fonctions d'onde qui sont localisées autour de chaque atome. Con-

trairement aux électrons $4s$, ils ne donnent lieu à aucun courant à l'intérieur du métal et restent, au moins pendant des temps très longs, dans le domaine de l'atome auquel ils appartiennent.

Si l'on considère un métal formé d'une seule sorte d'atomes et si on imagine que l'on fasse varier le côté a de la maille cristalline, la théorie de F. Bloch montre que la largeur d'un niveau extérieur, qui est très petite, quand la distance entre les atomes est grande, augmente, à mesure que la distance réticulaire a diminue. C'est ce que nous avons représenté schématiquement sur la figure 10.

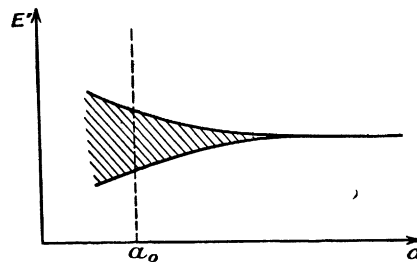


Fig. 10.

La diminution de la largeur du niveau $3d$ quand la concentration du métal correspondant diminue paraît devoir être rapprochée de ce résultat. En effet, quand la concentration, en Nickel par exemple, diminue, la distance moyenne entre les atomes de Nickel augmente. Pour une concentration de 50 pour 100 par exemple, la distance moyenne est multipliée par $\sqrt[3]{2} = 1,26$. Tout semble donc se passer du moins qualitativement comme si la largeur du niveau $3d$ du Nickel dépendait seulement des atomes de Nickel et de leur distance moyenne dans le cristal, ceci étant probablement dû au fait que les fonctions d'onde des électrons $3d$ du Nickel ou du Cuivre n'empiètent pas beaucoup sur les atomes voisins. Ceci expliquerait aussi que les formes de la raie du Nickel et de la raie du Cuivre sont très différentes l'une de l'autre.

Bien que les électrons $3d$ du Cuivre et du Nickel occupent, ainsi que l'a montré Mott le même domaine d'énergie, il résulte de nos résultats que les répartitions de ces électrons en fonction de l'énergie sont entièrement différentes, suivant qu'ils appartiennent à un atome de Cuivre ou de Nickel. En effet, la différence de forme des raies observées ne peut être attribuée à une différence notable dans la probabilité de passage, les atomes de Cuivre et de Nickel étant voisins dans le tableau de Mendeleïeff.

Il semble donc qu'il y ait deux effets opposés susceptibles de modifier la largeur des raies dans ces alliages, quand la teneur en métal considéré diminue :

1° Une diminution progressive de la largeur de la raie du Cuivre ou du Nickel due à l'augmentation de la distance moyenne des atomes du métal, cette diminution ne devenant notable, comme le montre

la raie du cuivre, que pour des concentrations inférieures à 60 pour 100 du métal considéré.

2° Dans le cas du *Nickel seulement*, en accord avec les résultats sur les chaleurs spécifiques et le magnétisme, une *augmentation* de la largeur due à l'augmentation du nombre d'électrons $3d$, qui passe progressivement de 9,4 à 10 ; ceci explique la largeur plus grande de la raie de la figure 2 ; ce deuxième effet est, d'ailleurs, vite effacé par le premier quand la concentration diminue. Il semble difficile, à l'heure actuelle, de calculer avec précision cette diminution. La théorie de Wigner-Seitz et Slater qui a été appliquée au Cuivre par Krutter ⁽⁶⁾ et par Tibbs ⁽⁷⁾ ne donne, en effet, de résultats en lesquels on puisse avoir confiance que dans le cas des électrons $4s$. Remarquons toutefois que les deux raies qui semblent apparaître dans la raie L_α du Cuivre peuvent être rapprochées des deux bandes qui ont été signalées théoriquement par Bethe et étudiées par Mott et Jones ⁽⁸⁾ dans les couches $3d$ de ce métal.

Nous remercions très vivement les Etablissements Louyot, à Paris, qui ont bien voulu nous fournir aimablement des échantillons d'alliages contenant plus de 60 pour 100 de Cuivre. Les autres alliages ont été préparés à notre intention par M. Goldsztaub, au Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne et par

M. Maréchal, chef de travaux, au Laboratoire de Métallurgie générale à Liège ; nous leur exprimons notre très vive gratitude. Nous sommes également heureux de pouvoir remercier M. le Professeur Thyssen qui a bien voulu mettre les ressources de son laboratoire à notre disposition et qui nous a donné de précieux conseils, ainsi que la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique et le Fonds National de la Recherche Scientifique (Bruxelles) dont nous sommes heureux d'avoir pu utiliser les subsides.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) FARINEAU, *Thèse*, Paris, 1938, et *Annales de Physique* (sous presse).
- (2) O'BRYAN and SKINNER, *Physical Review*, 1934, **45**, p. 370.
- (3) SKINNER et JOHNSTON, *Nature*, 1937, **140**, p. 509.
- (4) SKINNER et JOHNSTON, *Proceedings Philosophical Society*, Cambridge.
- (5) MOTT and JONES, *Properties Of Metals and Alloys*, Oxford 1936.
- (6) KRUTTER, *Physical Review*, 1935, **48**, p. 664.
- (7) TIBBS, *Proceedings Philosophical Society*, Cambridge, 1938, **34**, p. 89.
- (8) MOTT and JONES, *Proceedings Royal Society*, 1937, **162 A**, p. 49.

Manuscrit reçu le 20 juillet 1938.