



HAL
open science

Structure électronique des alliages CuPd, AgPd, AuPd par spectroscopie optique, dans le cadre du modèle des niveaux liés virtuels

Jacques Lafait

► **To cite this version:**

Jacques Lafait. Structure électronique des alliages CuPd, AgPd, AuPd par spectroscopie optique, dans le cadre du modèle des niveaux liés virtuels. *Journal de Physique*, 1977, 38 (6), pp.673-689. 10.1051/jphys:01977003806067300 . jpa-00208627

HAL Id: jpa-00208627

<https://hal.science/jpa-00208627>

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.

Classification
Physics Abstracts
8.132 — 8.860

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ALLIAGES CuPd, AgPd, AuPd PAR SPECTROSCOPIE OPTIQUE, DANS LE CADRE DU MODÈLE DES NIVEAUX LIÉS VIRTUELS

J. LAFAIT (*)

Laboratoire d'Optique des Solides (**), Université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu,
75230 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 6 décembre 1976, accepté le 4 mars 1977)

Résumé. — La structure électronique des alliages entre métaux nobles et Pd, sous forme de couches minces, est étudiée à partir de leur constante diélectrique complexe déduite de mesures optiques en transmission et réflexion entre 0,5 et 6 eV. L'absorption optique supplémentaire introduite par l'impureté Pd est analysée à l'aide du modèle des niveaux liés virtuels (NLV). Les paramètres caractéristiques du NLV sont déterminés pour chaque alliage et comparés entre eux. La validité du modèle est testée en fonction de la concentration en Pd. Le rôle de l'hybridation s-d des états de conduction de la matrice ainsi que les phénomènes d'interaction entre impuretés sont mis en évidence. On s'intéresse également aux propriétés particulières des phases ordonnées dans le cas CuPd.

Abstract. — The electronic structure of noble metal-Pd alloys is deduced from the analysis of their complex dielectric constant determined from reflectance and transmittance measurements from 0.5 to 6 eV on semi-transparent thin films. The additional optical absorption induced by the Pd impurity is analysed in terms of the virtual bound states model (VBS). The VBS characteristic parameters which are determined for each alloy, are compared. The validity of the model is studied versus impurity concentration. The influence of conduction states d-hybridization in the host, and the interaction phenomena between impurities, are examined. The effects of composition ordering are discussed for CuPd alloys.

1. Introduction. — De nombreuses études expérimentales utilisant des méthodes optiques ont été menées sur les alliages métal noble-métal de transition, notamment AuNi [1-3], CuNi [4-8], AgPd [9-15], AuPd [16]. On sait maintenant que les approximations de la bande rigide [17] ou du cristal virtuel [18] mises au point pour expliquer la structure électronique des alliages binaires dans le cas des faibles perturbations du potentiel cristallin, si elles semblent donner des résultats satisfaisants au voisinage du niveau de Fermi, ne rendent absolument pas compte des densités d'états d supplémentaires introduites par l'impureté de transition dans ces alliages, observées par exemple dans des expériences de photoémission [19]. Par contre, les théories basées sur l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [20, 21] ainsi que la théorie des niveaux liés virtuels (NLV) [22-25] sont applicables dans ce cas et rendent compte aussi bien des propriétés élec-

troniques au niveau de Fermi que de la structure des sous-bandes d. Dans le cadre de ces deux modèles, une analyse quantitative des résultats expérimentaux commence à être faite systématiquement : en CPA sur CuNi [19] et AgPd [12], en NLV sur AgPd [13], CuNi [6], AuNi [2-3] et sur ces trois alliages [2]. La CPA est en principe valable pour toutes les concentrations en impureté [11]; cependant ses prédictions sont plus contestables pour de très faibles concentrations car l'environnement local de l'atome d'impureté n'est pas alors correctement pris en compte. D'autre part, son exploitation est encore assez qualitative et elle reste mieux adaptée à l'interprétation des résultats de photoémission qu'à celle de la constante diélectrique complexe. La théorie des NLV a été au contraire établie pour des alliages dilués. Elle permet, à faible concentration, une analyse quantitative détaillée des résultats optiques. Cette théorie est cependant limitée, dans la mesure où elle suppose que les impuretés sont isolées, sans interaction, et que les électrons de conduction de la matrice se comportent comme des électrons libres.

(*) Ce travail représente l'essentiel d'une thèse de doctorat d'Etat soutenue à l'Université Pierre-et-Marie-Curie en 1976.

(**) Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.

Compte tenu de ces diverses restrictions, nous avons choisi d'étudier une même impureté de transition : Pd, dans les différents métaux nobles : Cu, Ag, Au, et d'interpréter les résultats optiques à l'aide du modèle des NLV. Dans ces conditions, l'influence de la matrice, notamment l'hybridation s-d des états de conduction, peut être bien mise en évidence. Nous avons également choisi un domaine de concentrations suffisamment large pour pouvoir tester systématiquement les limites d'application du modèle et dégager le rôle des interactions entre impuretés. Nous avons enfin choisi de pratiquer des mesures optiques absolues de grande précision des facteurs de réflexion et transmission de ces alliages sous forme de couches minces semi-transparentes. Ces mesures conduisent directement à la constante diélectrique complexe du matériau, dont l'analyse permet la détermination de tous les paramètres caractéristiques du modèle.

Ces alliages ont été choisis car les effets optiques des NLV introduits par l'impureté Pd se trouvent dans un domaine d'énergie facilement accessible aux mesures optiques et sont assez aisément séparables des effets liés aux transitions interbandes dans la matrice. De plus, les alliages obtenus n'étant pas magnétiques, le modèle des NLV peut s'appliquer quantitativement d'une manière relativement simple. D'autre part, le Pd est soluble en toutes concentrations dans Au, Ag et Cu, les alliages obtenus cristallisant dans le système cubique faces centrées comme les métaux purs. Ces alliages sont désordonnés dans les cas AuPd et AgPd. Dans le cas CuPd, il existe dans certains domaines de concentration des phases ordonnées qui sont les plus stables à température ambiante. Notre méthode de préparation permet d'obtenir ces alliages sous forme désordonnée à l'état métastable, puis de les ordonner par recuit. Il est ainsi possible d'étudier les effets de l'ordre de composition.

Dans ce qui suit, nous présentons en 2. le modèle des NLV et l'adaptation à notre problème que nous en avons faite; en 3. les méthodes expérimentales utilisées; en 4. les résultats et leur discussion en quatre points : la structure cristalline des échantillons, l'étude du spectre d'absorption des trois types d'alliages, la détermination des paramètres entrant dans le modèle des niveaux liés virtuels et l'influence de l'ordre de composition sur les propriétés optiques dans le cas CuPd.

2. Modèle des NLV et application à l'absorption optique. — Dans le modèle introduit en 1956, Friedel [22] considère la diffusion des électrons de conduction d'un métal simple par le potentiel d'une impureté et montre que la résonance de l'état d'impureté avec les états de même énergie du continuum des électrons libres donne naissance à un niveau lié virtuel. Une autre approche du problème a été faite par Anderson en 1961 [25] sous l'angle d'une interaction de mélange s-d entre un état atomique d lié et les états de conduction de la matrice. Ces deux

approches aboutissent au même résultat quant à la caractérisation de la densité d'états d supplémentaire liée aux impuretés (considérées sans interaction); il s'agit d'une lorentzienne centrée sur l'énergie E_d et présentant une demi-largeur à mi-hauteur Δ :

$$n_d(E) = \frac{10}{\pi} \cdot \frac{\Delta}{(E_d - E)^2 + \Delta^2}. \quad (1)$$

Partant du modèle d'Anderson, Caroli [26] puis Kjällerström [28] ont mis au point des expressions théoriques de l'absorption optique dans les alliages. Une étude critique de ces expressions a été faite par Beaglehole [28], qui a montré leur identité et leur validité pour $\omega\tau \gg 1$ (τ étant le temps de relaxation optique des électrons de conduction), ainsi que l'impuissance des formules de Kjällerström à rendre compte de l'absorption optique expérimentale pour $\omega\tau < 1$.

Beaglehole, de son côté, a proposé [29] un traitement qui permet de rendre compte globalement des propriétés optiques de ces alliages en introduisant une formule de Drude généralisée avec un temps de relaxation dépendant de la fréquence, qui nous a paru particulièrement bien adapté à l'analyse de nos résultats. L'expression obtenue pour ε_2 est identique à celles de Caroli et Kjällerström pour $\omega\tau \gg 1$. C'est donc cette formulation théorique que nous avons retenue.

On considère dans un premier temps l'absorption optique dans la matrice pure. Cette absorption est liée à la partie imaginaire ε_2 de la constante diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ que l'on peut décomposer en deux termes : $\varepsilon_2 = \varepsilon_{2c} + \varepsilon_{2ib}$. Le premier, ε_{2c} , traduit la contribution des transitions intrabandes des électrons de conduction et peut être représenté par la formule de Drude :

$$\varepsilon_{2c} = \frac{\omega_p^2 \cdot 1/\tau_p}{\omega(\omega^2 + 1/\tau_p^2)} \quad (2)$$

où

τ_p = temps de relaxation des électrons de conduction, indépendant de ω en première approximation, ω_p = fréquence de plasma de ces électrons.

Le second, ε_{2ib} , traduit la contribution des transitions électroniques interbandes dans la matrice.

Dans les alliages, on posera de la même façon :

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{2c} + \varepsilon_{2ib}^p + \varepsilon_{2ib}^{nlv} \quad (3)$$

ε_{2c} , qui représente toujours la contribution des électrons de conduction, est donné par une formule de Drude généralisée :

$$\varepsilon_{2c} = \frac{(\omega_p^a)^2 \cdot 1/\tau_a(\omega)}{\omega(\omega^2 + 1/\tau_a^2(\omega))} \quad (4)$$

dans laquelle ω_p^a est la fréquence de plasma des électrons dans l'alliage et τ_a le temps de relaxation global

qui tient compte de tous les processus de diffusion, y compris la diffusion par les NLV. On définit en effet τ_a par la relation :

$$1/\tau_a(\omega) = 1/\tau_p + c/\tau_i(\omega) \quad (5)$$

où c est la concentration en impureté. τ_p correspond aux divers processus de diffusion : phonons, défauts, impuretés autres que l'impureté de transition, qui existeraient dans un échantillon de matrice pure de même structure cristallographique que l'échantillon étudié, et est considéré en première approximation comme indépendant de la fréquence. τ_i correspond à la diffusion par l'impureté et dépend de la fréquence. Son expression se déduit de celle du temps de relaxation à fréquence nulle (intervenant dans la résistivité électrique statique) qui, dans le modèle des NLV, est relié à la densité d'états d de l'impureté au niveau de Fermi, $n_d(E_F)$:

$$\hbar/\tau_i(0) = 2 \pi \cdot n_d(E_F) \cdot V_{sd}^2 \quad (6)$$

dans l'approche d'Anderson, V_{sd}^2 étant l'interaction de mélange s-d, ou bien :

$$\hbar/\tau_i(0) = 2 \Delta \cdot \frac{n_d(E_F)}{N_s(E_F)} \quad (7)$$

dans l'approche de Friedel, $N_s(E_F)$ étant la densité d'états de conduction de la matrice au niveau de Fermi. n_d et N_s sont rapportés aux deux spins.

Considérant maintenant que les photons d'énergie $\hbar\omega$ du flux lumineux incident excitent des électrons à partir d'états situés dans un domaine d'énergie $\hbar\omega$ en dessous du niveau de Fermi jusqu'à des états situés dans un domaine d'énergie $\hbar\omega$ au-dessus du niveau de Fermi, on peut dire que le temps de relaxation (observé optiquement) des électrons de conduction à la fréquence ω est la moyenne des temps de relaxation dans une gamme $[-\hbar\omega, +\hbar\omega]$ autour du niveau de Fermi, soit :

$$\hbar/\tau_i(\omega) = \langle \hbar/\tau_i(E) \rangle_{\pm\hbar\omega} \quad (8)$$

d'où :

$$\hbar/\tau_i(\omega) = \hbar/\tau_i(0) \cdot \frac{\langle n_d(E) \rangle_{\pm\hbar\omega}}{n_d(E_F)} \quad (9)$$

Compte tenu de l'expression (1) de la densité d'états introduite par le NLV :

$$\begin{aligned} \hbar/\tau_i(\omega) &= \hbar/\tau_i(0) \cdot \frac{E_d^2 + \Delta^2}{2 \hbar\omega\Delta} \times \\ &\times \left[\tan^{-1} \frac{\hbar\omega + E_d}{\Delta} + \tan^{-1} \frac{\hbar\omega - E_d}{\Delta} \right] \quad (10) \end{aligned}$$

E_d étant maintenant repéré par rapport au niveau de Fermi. $\varepsilon_{2ib}^{\text{nlv}}$ représente la contribution des transitions

interbandes relatives à la matrice dans l'alliage. Pour l'analyse de nos résultats, nous nous placerons toujours à des énergies inférieures au seuil de ces transitions interbandes, où ce terme peut être négligé. Nous verrons cependant que le cas CuPd a nécessité un traitement spécial, car les effets optiques dus au NLV empiètent en énergie sur cette contribution. $\varepsilon_{2ib}^{\text{nlv}}$ rend compte de l'absorption interbande faisant intervenir les états d introduits par l'impureté. Ce terme est dû aux transitions entre états occupés du NLV et états vides de la bande de conduction, ainsi qu'entre états occupés de la bande de conduction et états vides du NLV. En associant à ces transitions un élément de matrice ω_d , supposé constant dans le domaine de fréquence considéré, on a :

$$\varepsilon_{2ib}^{\text{nlv}} = c \left(\frac{\omega_d}{\omega} \right)^2 \cdot \pi \hbar\omega \langle n_d(E) \rangle_{\pm\hbar\omega} \quad (11)$$

d'où, compte tenu de (1) :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{2ib}^{\text{nlv}} &= 5 c \left(\frac{\omega_d}{\omega} \right)^2 \times \\ &\times \left[\tan^{-1} \frac{\hbar\omega + E_d}{\Delta} + \tan^{-1} \frac{\hbar\omega - E_d}{\Delta} \right] \quad (12) \end{aligned}$$

Il n'existe pas de formulation analytique correcte de la partie réelle ε_1 de la constante diélectrique dans ce modèle. ε_1 peut naturellement se déduire de ε_2 par une transformation de Kramers-Krönig, mais on est dans ce cas obligé de recourir au calcul numérique. Beaglehole a montré [28] qu'il y a désaccord entre ε_1 ainsi calculé et ε_1 donné par l'expression de Kjollerström, désaccord qu'il attribue à une modification de la masse effective électronique dans l'alliage. On est donc amené à déterminer les paramètres caractéristiques du modèle théorique à partir de ε_2 seule, dans un domaine spectral où ε_{2ib} peut être négligé ou au moins facilement estimé et soustrait.

Sept paramètres interviennent alors dans l'expression de ε_2 :

— 4 paramètres constitutifs du modèle :

$\tau_i(0)$ = temps de relaxation des électrons de conduction lié à la diffusion par l'impureté au niveau de Fermi (à fréquence nulle) ;

E_d = position du NLV par rapport au niveau de Fermi E_F ;

Δ = demi-largeur à mi-hauteur du NLV ;

ω_d = élément de matrice des transitions entre bande de conduction et états d de l'impureté.

Certains de ces paramètres peuvent être reliés aux déphasages (modèle de Friedel) ou à V_{sd}^2 , valeur moyenne de l'interaction s-d (modèle d'Anderson) et aux densités d'états s et d au niveau de Fermi, par exemple, dans (6) et :

$$\Delta = \pi \cdot N_s(0) \cdot V_{sd}^2 ; \quad (13)$$

— 3 paramètres déterminés par des mesures annexes :

c = concentration atomique % de l'alliage en impureté ;

τ_p = temps de relaxation des électrons de conduction lié à la diffusion par les phonons, les défauts de structure..., donc relatif à la matrice pure ;

ω_p^a = fréquence de plasma de l'alliage.

c est mesuré par microsonde électronique. τ_p est déterminé par ajustement des valeurs de ε_2 mesurées sur un échantillon de matrice pure de structure cristallographique proche de celle de l'alliage étudié à des fréquences très inférieures au seuil des transitions interbandes, à l'aide de la formule de Drude. On admet, comme cela a été constaté expérimentalement puis diversement expliqué théoriquement [30-33], que ce temps de relaxation dépend de la fréquence comme :

$$1/\tau_p(\omega) = 1/\tau_p(0) + b\omega^2 \quad (14)$$

(ce qui conduit à ajouter un terme linéaire en λ à l'expression de Drude).

ω_p^a est déterminé séparément, à partir de ε_1 , partie réelle de la constante diélectrique, mesurée pour chaque alliage. On utilise pour cet ajustement une formule approchée de ε_1 :

$$\varepsilon_1 = P + \delta\varepsilon_{1ib} - \left(\frac{\omega_p^a}{\omega}\right)^2 \quad (15)$$

P traduit la polarisabilité du cœur atomique. $\delta\varepsilon_{1ib}$ traduit à la fois l'influence des transitions interbandes relatives à la matrice et celle des transitions interbandes dues au niveau lié virtuel, ainsi qu'une contribution supplémentaire liée à la variation de $\tau_a(\omega)$ avec la fréquence. En se plaçant à des énergies très inférieures à l'énergie moyenne du NLV et *a fortiori* au seuil des transitions interbandes de la matrice, ce terme peut être supposé constant [3].

Les 4 paramètres caractéristiques du NLV : E_d , Δ , $1/\tau_i(0)$, ω_a sont alors déterminés pour chaque alliage par ajustement des valeurs de ε_2 calculées à l'aide des expressions (3), (4), (5), (10), (12) aux valeurs expérimentales. On utilise pour cela une méthode de moindres carrés non linéaire (programme BMDX85 — 1968 — Health Sciences Computing Facility — UCLA — U.S.A.).

Remarquons que toutes les formules utilisées dans la caractérisation du niveau lié virtuel ne prennent en compte que le déphasage introduit par l'impureté dans la composante d des fonctions d'onde des électrons de conduction de la matrice. En toute rigueur, il conviendrait de tenir compte également des déphasages s et p , qu'on peut déduire à l'aide de la règle de somme de Friedel. Beaglehole [7] s'est livré à une telle étude et l'a notamment appliquée à nos résultats. Seul le paramètre $1/\tau_i(0)$ est quelque peu modifié par ce raffinement de la théorie.

3. Méthodes expérimentales. — **3.1 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.** — Les alliages ont été préparés sous forme de couches minces de 150 à 350 Å d'épaisseur, déposés sur des supports amorphes de silice, polis optiquement. Le dépôt a été effectué sous ultravide par évaporation flash d'un mélange de grains des deux composants. Les couches AuPd et AgPd ont été recuites *in situ* jusqu'à 200-300 °C afin de favoriser leur recristallisation, ce processus étant contrôlé par mesure de la résistance électrique en fonction de la température. Ces couches sont continues et polycristallines, la taille des grains étant de façon générale bien inférieure dans l'alliage à celle des grains de couches minces recuites des métaux nobles purs. Les couches CuPd n'ont, dans un premier temps, pas été recuites afin de pouvoir étudier la phase α désordonnée de l'alliage à l'état métastable. Elles ont ensuite été recuites afin d'observer les phases ordonnées.

3.2 MESURES OPTIQUES. — Les couches ont été étudiées optiquement à l'air ; dans le cas le plus courant, nous avons mesuré la réflexion et la transmission des échantillons en incidence quasi normale entre 0,5 et 6 eV sur un spectrophotomètre Cary 14. Dans certains domaines du visible où ces mesures ne permettaient pas de déduire la constante diélectrique avec une bonne précision, nous avons utilisé des mesures de réflexion et transmission en incidence oblique et lumière polarisée sur un appareil mis au point au laboratoire [34].

La résistivité électrique en courant continu de ces couches a été contrôlée pendant l'évaporation et le recuit. L'épaisseur d a été déterminée par une méthode d'interférences de rayons X par réflexion en incidence rasante (franges de Kiessig) avec une précision de l'ordre de 1 %. Connaissant l'épaisseur et, à chaque longueur d'onde, les facteurs de réflexion et de transmission des échantillons, on en déduit directement, par une méthode d'approximations successives sur ordinateur, la constante diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$. Nous obtenons ainsi simultanément ε_1 et ε_2 en valeur absolue à chaque longueur d'onde, ce qui fait l'intérêt principal de cette méthode en évitant de recourir à une transformation de Kramers-Krönig.

3.3 STRUCTURE. — La structure des couches a ensuite été étudiée par microscopie électronique et par diffraction d'électrons, leur concentration étant déterminée par microsonde électronique avec une précision meilleure que 1 % (¹).

4. Résultats et discussion. — Nous envisageons dans un premier temps le cas des alliages AgPd et AuPd donnant des solutions solides désordonnées dans tout le domaine de concentration ainsi que le cas des alliages CuPd présentant les mêmes propriétés

(¹) Ces mesures ont été effectuées à l'IRSID dans le laboratoire de M. Tixier.

à l'état métastable. Ces alliages cristallisent comme les métaux purs dans le système cubique faces centrées.

4.1 STRUCTURE. — 4.1.1 Les couches AuPd étudiées dans la limite de 14 % at. en Pd présentent une structure assez exemplaire parmi les trois alliages étudiés. La taille des cristaux mesurée sur les clichés de microscopie électronique après recuit est de l'ordre de 500 à 3 000 Å (Fig. 1) et ces cristaux présentent peu de défauts (mâcles, dislocations). Les clichés de diffraction d'électrons montrent également une très nette orientation préférentielle des cristaux, le plan cristallographique compact (1, 1, 1) étant parallèle au plan de la couche.

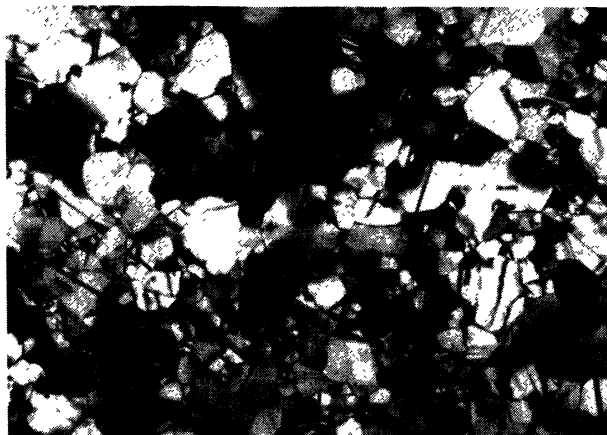


FIG. 1. — Cliché de microscopie électronique par transmission d'une couche mince AuPd, épaisseur 445 Å, concentration 6 % at. Pd.
[Electron micrograph of a AuPd thin film, thickness 445 Å, atomic concentration 6 % Pd.]

4.1.2 Les couches AgPd étudiées dans le domaine 0 à 45 % at. en Pd présentent, malgré un recuit identique, une structure cristalline moins régulière. Comme on peut le voir sur la figure 2, les plus gros cristaux qui se sont développés ne dépassent guère 1 500 Å dans

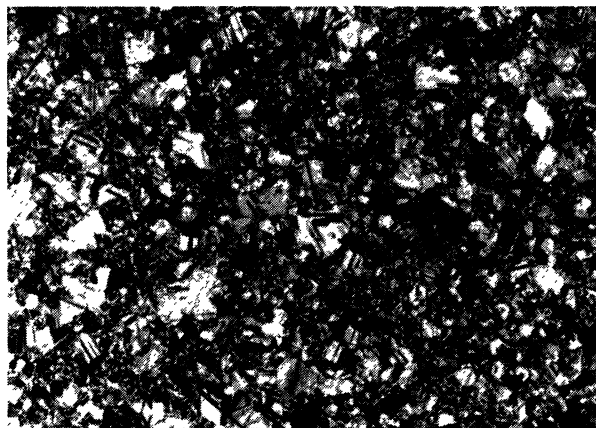


FIG. 2. — Couche mince AgPd, 8,1 % at. Pd, épaisseur 263 Å : cliché de microscopie électronique par transmission.
[Electron micrograph of a AgPd thin film, thickness 263 Å, atomic concentration 8.1 % Pd.]

un fond de cristallites de taille moyenne 200 Å et les mâcles sont beaucoup plus nombreuses. De plus, l'orientation préférentielle des plans (1, 1, 1) parallèlement à la couche est moins nette.

Dans ces deux types d'alliages, la composition reste très homogène même à forte concentration. On n'observe jamais de dédoublement des raies de diffraction des électrons traduisant une séparation de phases. Ceci nous amène à mentionner les résultats que nous avons obtenus sur des couches AgPd préparées par *évaporation sandwich* [35]. Cette technique consiste à déposer des séquences d'environ 100 Å Ag puis 10 Å Pd jusqu'à l'épaisseur désirée. Par recuit de ce sandwich, on espérait ensuite obtenir, par diffusion, un alliage homogène en structure et en composition mieux cristallisé que les précédents. De fait, ces couches présentent des cristaux assez grands et bien orientés (Fig. 3a); malheureusement, un examen attentif révèle que ces couches ne sont pas homogènes en composition. Le diagramme de diffraction de rayons X d'une couche de 530 Å par exemple montre l'existence d'au moins deux phases de composition bien définie 8 % et 23 % at. en Pd. Le diagramme de diffraction électronique pour la même couche (Fig. 3b) comporte

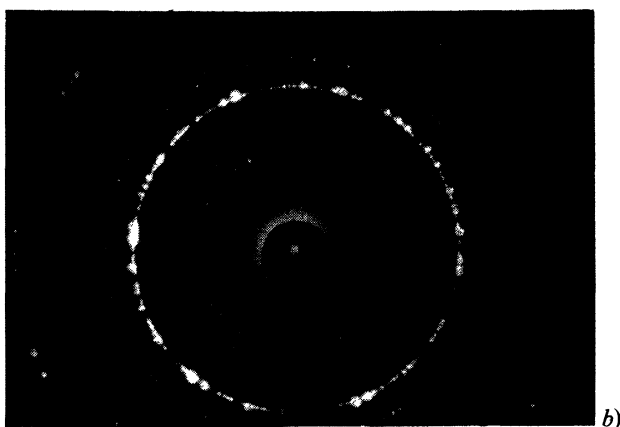


FIG. 3. — Couche mince AgPd, épaisseur 530 Å déposée par la technique du *sandwich* : a) cliché de microscopie électronique par transmission ; b) cliché de diffraction électronique.
[AgPd thin film, thickness 530 Å, deposited by means of the *sandwich* technique : a) electron micrograph ; b) electron diffraction diagram.]

des points détriplés correspondant aux plus gros cristallites, ce qui suggère l'existence d'au moins trois phases, une riche en Pd (trop dispersée pour être vue par diffraction X), une riche en Ag et une de composition intermédiaire. Les images en transmission au microscope électronique montrent (Fig. 3a) qu'on peut en fait distinguer : des cristallites constitués d'une phase unique, contenant très peu de défauts, et des cristaux constitués de deux phases de compositions différentes, superposées, en épitaxie l'une sur l'autre. Ces résultats prouvent que la diffusion de Pd dans Ag se fait de façon très inhomogène quand on a affaire à un échantillon polycristallin. Nous avons donc abandonné ce type de dépôt. Callander et Schnatterly [13], qui ont utilisé cette méthode, ne fournissent malheureusement pas de détails sur la structure et l'homogénéité de leurs alliages.

4.1.3 Pour obtenir les alliages CuPd sous forme désordonnée, on n'a pas recuit les couches après l'évaporation. Le système se maintient alors dans un

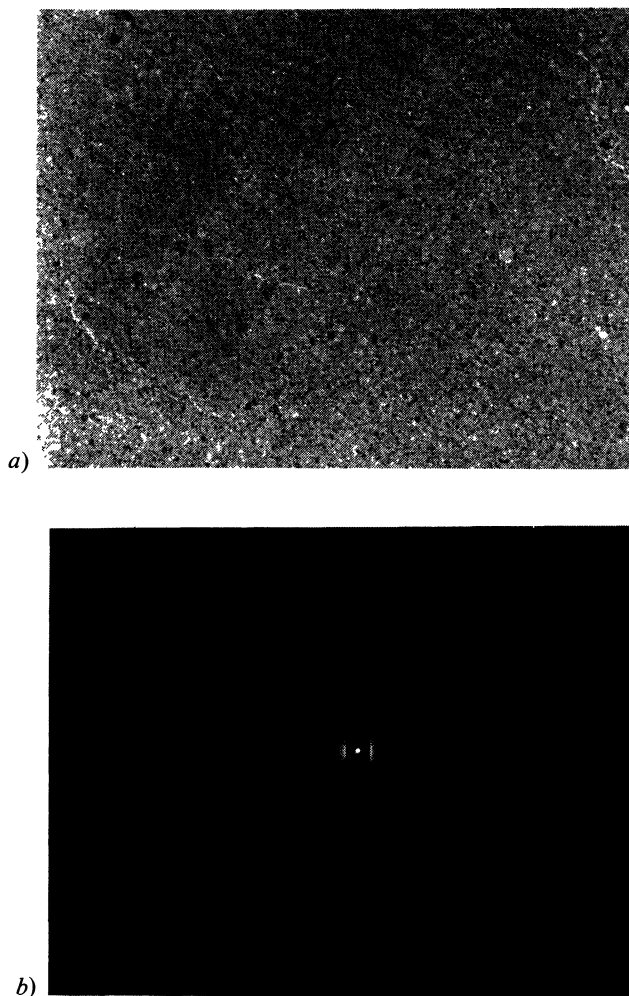


FIG. 4. — Couche mince CuPd, 4,3 % at. Pd, épaisseur 238 Å, non recuite : a) cliché de microscopie électronique par transmission ; b) cliché de diffraction électronique.

[CuPd thin film, thickness 238 Å, atomic concentration 4.3 % Pd, non annealed : a) electron micrograph ; b) electron diffraction diagram.]

état métastable. Dans ces conditions, la croissance des cristaux est fort limitée et l'on obtient des couches dont la structure est beaucoup plus microcristalline que pour AgPd et AuPd. La taille moyenne des cristaux est de l'ordre de 100 Å et l'on n'observe pas d'orientation privilégiée des plans cristallins (Fig. 4a et b).

4.2 DESCRIPTION DES SPECTRES D'ABSORPTION. —

L'allure des spectres de $\hbar\omega\epsilon_2(\hbar\omega)$, conductivité optique, proportionnelle à l'absorption, montre bien (Fig. 5a, 6a, 7a et b) le domaine intrabande avec la forte décroissance de l'absorption due aux électrons de conduction lorsque l'énergie augmente, puis le domaine interbande avec l'apparition d'un bord d'absorption brutal caractéristique des transitions entre haut de la bande d de la matrice et bande de conduction au niveau de Fermi dans les métaux nobles. Le niveau lié virtuel introduit par l'impureté se manifeste par une absorption supplémentaire qui, pour les alliages qui nous intéressent, se situe à des énergies légèrement inférieures au seuil des transitions interbandes et empiète plus ou moins sur l'absorption interbande.

Dans les trois alliages, on observe qu'à faible et moyenne concentration (inférieure à 20 %) l'absorption interbande reste pratiquement semblable à celle de la matrice, les structures caractéristiques des transitions interbandes de la matrice se retrouvant sans modification dans l'alliage (le cas de CuPd, plus délicat, sera analysé plus loin). En particulier, le bord d'absorption lié à l'apparition des transitions interbandes n'est ni déplacé ni notablement déformé dans l'alliage, ainsi qu'on le voit clairement dans le cas de AgPd, où l'absorption supplémentaire due au NLV est située à des énergies nettement inférieures au bord d'absorption. Quant à la bosse supplémentaire, due à la présence de l'impureté, elle reste centrée sur la même énergie et a une allure grossièrement symétrique dans ce domaine de concentration. Son intensité croît avec la concentration.

A plus fortes concentrations (au-delà de 20 %), on observe que la bosse caractéristique du NLV se déforme, se déplace vers les fortes énergies, puis est pratiquement noyée dans un spectre d'absorption très voisin de celui de Pd, les transitions interbandes caractéristiques de la matrice ayant pratiquement disparu.

Le domaine interbande de CuPd se prête à un examen plus détaillé dans la mesure où, le bord d'absorption caractéristique des premières transitions entre haut de la bande d et niveau de Fermi étant observé vers 2,1 eV, on dispose, avec nos mesures, d'un large domaine (4 eV) pour étudier les transitions interbandes. Le bord d'absorption est suivi d'un premier maximum qui reste centré sur la même énergie. Son intensité croît avec la concentration en Pd par suite de l'augmentation de la contribution intrabande, non négligeable dans ce domaine spectral.

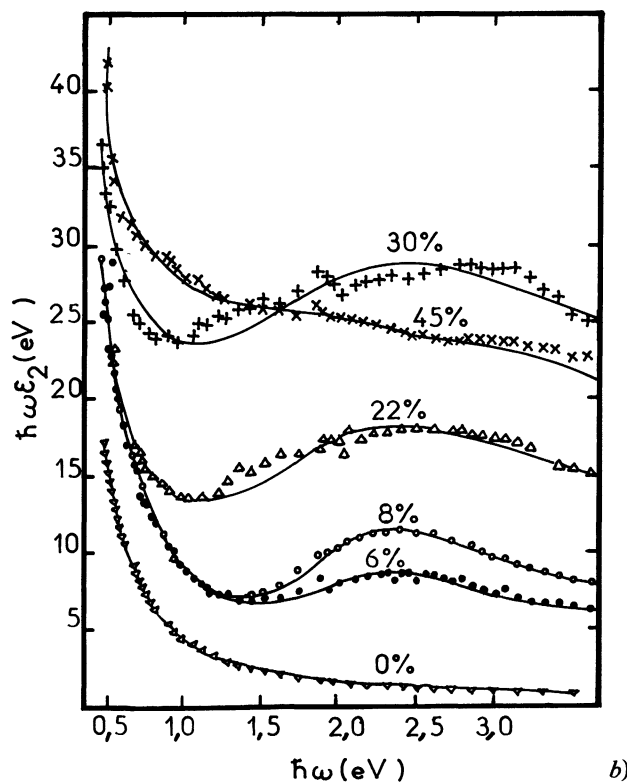
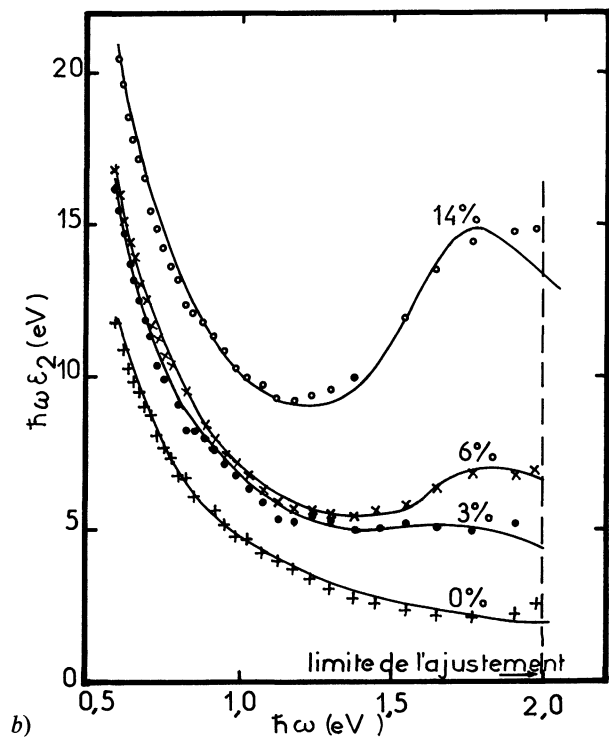
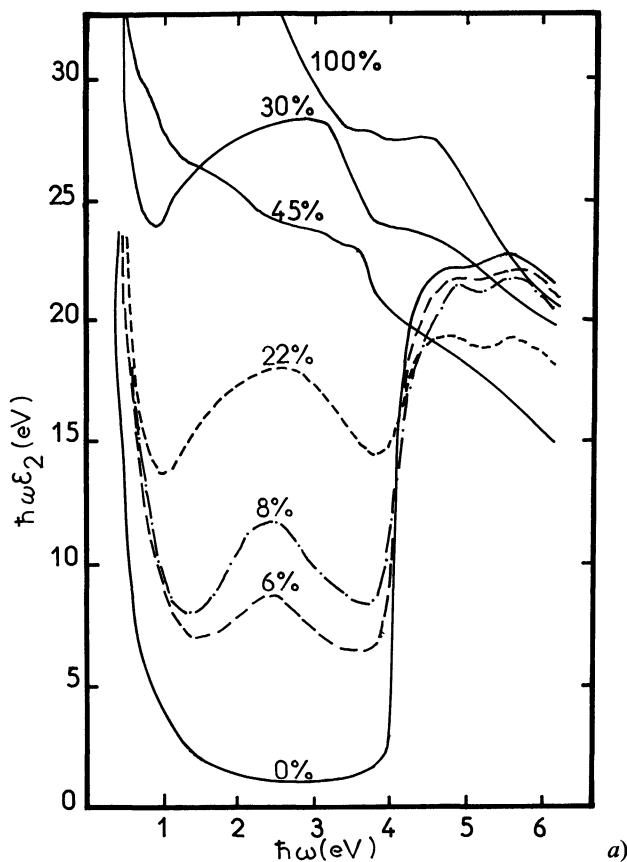
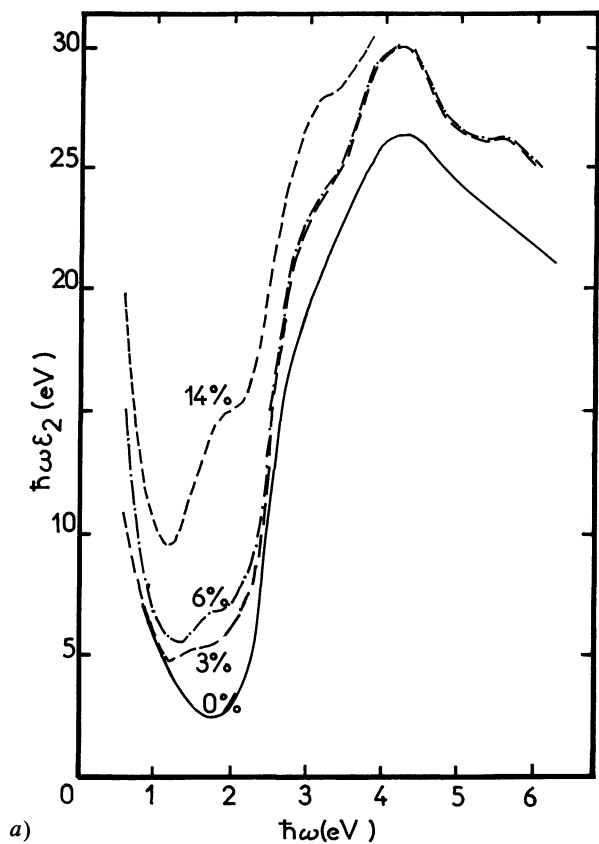


FIG. 5. — Variations de $\hbar\omega\epsilon_2$ avec l'énergie pour des couches minces AuPd (en paramètre, la concentration atomique en Pd) : a) domaines intra- et interbande ; b) ajustement avec le modèle NLV.

[$\hbar\omega\epsilon_2$ versus $\hbar\omega$ of AuPd thin films for different Pd atomic concentrations : a) intra- and interband regions ; b) fitting with the VBS model.]

FIG. 6. — Variations de $\hbar\omega\epsilon_2$ avec l'énergie pour des couches minces AgPd (en paramètre la concentration atomique en Pd) : a) domaines intra- et interbande ; b) ajustement avec le modèle NLV.

[$\hbar\omega\epsilon_2$ versus $\hbar\omega$ of AgPd thin films for different Pd atomic concentrations : a) intra- and interband regions ; b) fitting with the VBS model.]

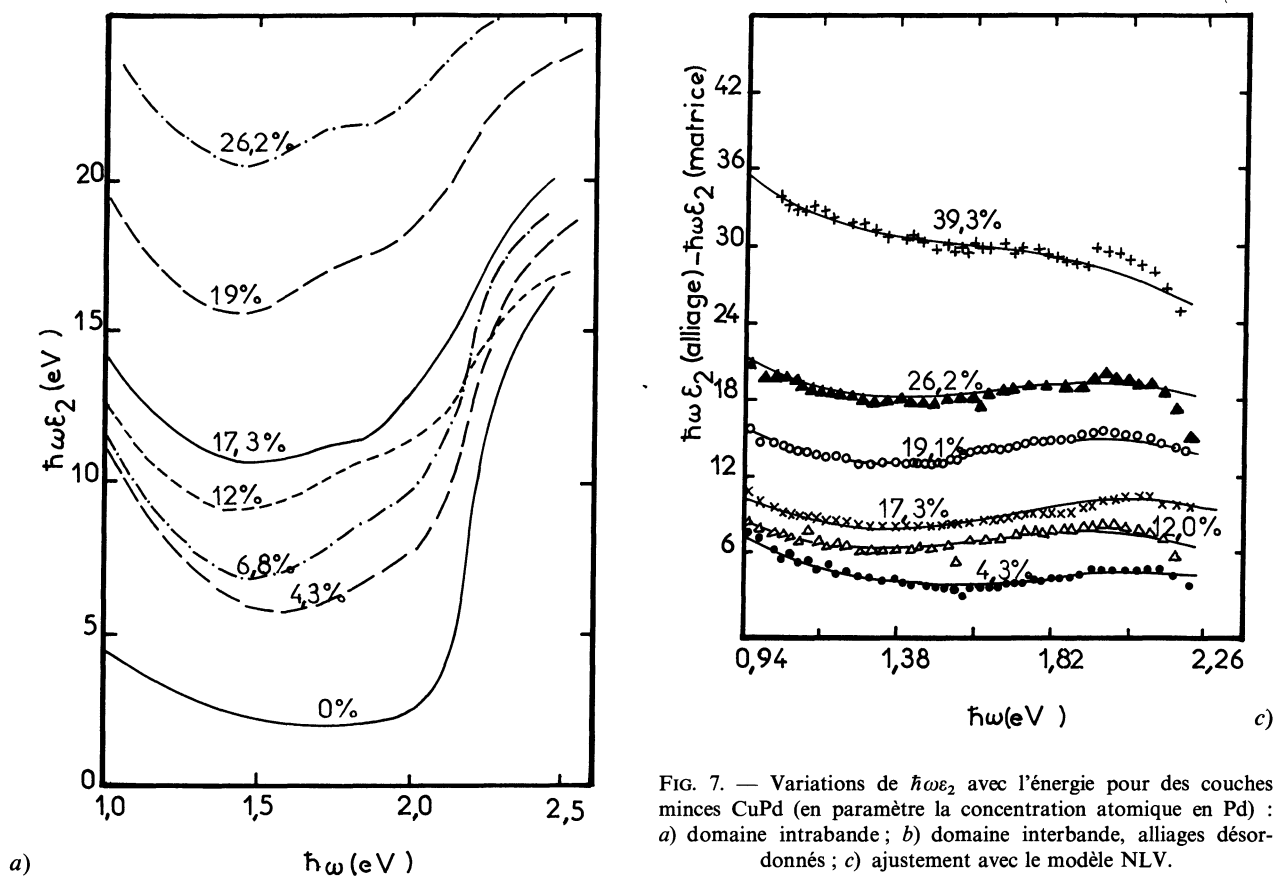
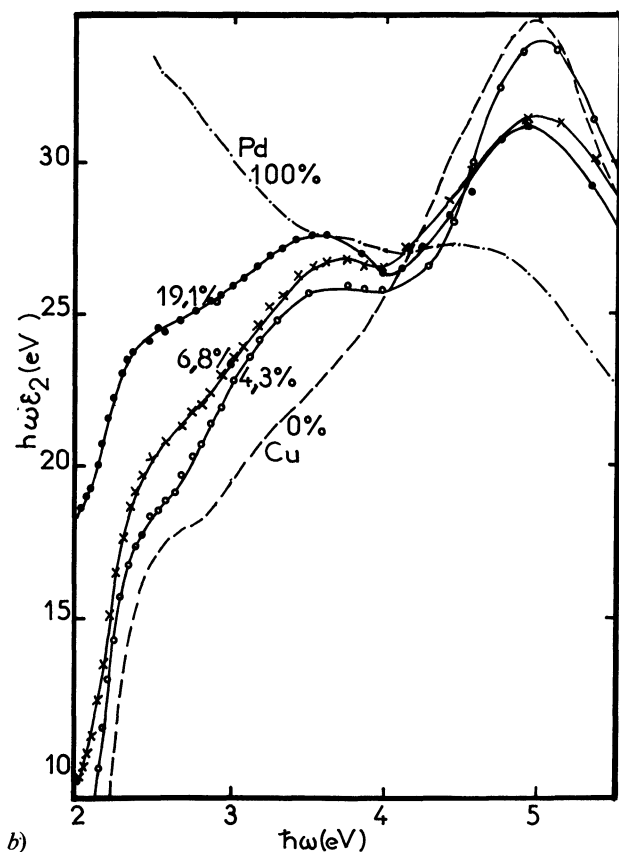


FIG. 7. — Variations de $\hbar\omega\epsilon_2$ avec l'énergie pour des couches minces CuPd (en paramètre la concentration atomique en Pd) : a) domaine intrabande ; b) domaine interbande, alliages désordonnés ; c) ajustement avec le modèle NLV.

[$\hbar\omega\epsilon_2$ versus $\hbar\omega$ of CuPd thin films for different Pd atomic concentrations : a) intraband region ; b) interband region, disordered alloys ; c) fitting with the VBS model.]



La faible structure centrée sur 3,9 eV mise en évidence pour Cu pur et due à des transitions en X ($X_5 \rightarrow X_4$) est difficile à détecter sur nos spectres optiques statiques ; les transitions en un point critique sont en effet mieux révélées par des mesures en modulation. Cette structure est de plus noyée dans le deuxième bord d'absorption survenant à 4 eV, caractéristique de transitions entre bandes de conduction à L ($L'_2 \rightarrow L_1$) ; enfin, le pic important vers 5 eV, attribué à des transitions entre bas de la bande d et niveau de Fermi au voisinage de L, concernant un large domaine de la zone de Brillouin, demeure très marqué dans tous les alliages mais semble se déplacer légèrement (de 0,1 eV) vers les hautes énergies. Son intensité décroît lorsque la concentration en Pd augmente.

Donc, d'une manière générale, les alliages désordonnés CuPd, comme les alliages AuPd et AgPd, présentent une absorption due aux transitions interbandes analogue à celle de la matrice pure. Cependant, il apparaît ici vers 3,6-3,7 eV une bosse supplémentaire dans $\hbar\omega\epsilon_2$, qui se retrouve à toutes les concentrations et qu'il nous semble difficile d'interpréter. Comme on le verra plus loin, cette bosse n'apparaît pas (ou très faiblement dans l'un des alliages) dans les phases ordonnées.

4.3 ETUDE DES NIVEAUX LIÉS VIRTUELS. — Comme on l'a vu en 2., les 4 paramètres caractéristiques du modèle des NLV : E_d , Δ , $1/\tau_i(0)$, $\hbar\omega_d$ sont déterminés par l'ajustement de l'absorption optique calculée à partir des formules théoriques à l'absorption optique expérimentale. Cet ajustement ne pose aucun problème pour AuPd et AgPd [36]. Le cas de CuPd est plus délicat dans la mesure où la contribution des transitions interbandes de la matrice, ε_{2ib}^p , empiète sur l'absorption due au NLV (Fig. 7a). Dans la formule (3), on ne peut plus négliger ε_{2ib}^p . On fait alors l'hypothèse que la contribution des transitions interbandes est la même dans l'alliage que dans la matrice pure dans le domaine spectral considéré et l'on effectue l'ajustement sur la quantité :

$$\delta\varepsilon_2 = \varepsilon_2(\text{alliage}) - \varepsilon_2(\text{pur})$$

avec

$$\varepsilon_2(\text{pur}) = \varepsilon_{2c}^p + \varepsilon_{2ib}^p$$

d'où, compte tenu de (3) :

$$\delta\varepsilon_2 = \varepsilon_{2c} + \varepsilon_{2ib}^{nlv} - \varepsilon_{2c}^p$$

où l'on modélise ε_{2c}^p à partir d'une formule de Drude classique. Remarquons bien que ce type d'approximation n'inclut pas d'hypothèses nouvelles par rapport à la formulation utilisée pour AuPd et AgPd, hormis que $\varepsilon_{2ib}^p(\text{alliage}) = \varepsilon_{2ib}^p(\text{pur})$.

Une formulation du type

$$\varepsilon_{2ib}^p(\text{alliage}) = (1 - c) \varepsilon_{2ib}^p(\text{pur})$$

qui tient compte de façon simple de la diminution relative du nombre d'atomes de la matrice dans l'alliage, a parfois été proposée. A faibles concentrations, la correction ainsi opérée est négligeable. A moyennes et fortes concentrations, nos résultats ne semblent pas être en accord avec une telle évolution de ε_{2ib}^p avec la concentration.

4.3.1 Résultats généraux. — Les résultats obtenus aux faibles concentrations en Pd (quelques %) permettent de définir le niveau lié virtuel en position E_d et en demi-largeur Δ , ainsi que le temps de relaxation des électrons de conduction lié à l'introduction de l'impureté $\tau_i(0)$ et l'élément de matrice caractéristique des transitions interbandes mettant en jeu le NLV, $\hbar\omega_d$ (Tableau I). Les figures 5b, 6b et 7c donnent une idée de la qualité des ajustements dans ce domaine des faibles concentrations.

Les précisions indiquées pour E_d , Δ et $\hbar\omega_d$ correspondent à la moyenne des écarts entre les valeurs de ces paramètres pour les faibles concentrations (moins de 12 %) et la valeur moyenne indiquée, E_d , Δ et $\hbar\omega_d$ étant sensiblement constants dans ce domaine de concentration. La précision sur ces paramètres dans l'ajustement avec la méthode des moindres carrés pour chaque concentration est évidemment bien

TABLEAU I

Valeurs moyennes aux faibles concentrations des paramètres caractéristiques des NLV dans Au-, Ag-, Cu-Pd.

[Mean values of the VBS characteristic parameters in Au-, Ag-, Cu-Pd for low impurity concentrations.]

| eV | CuPd | AgPd | AuPd |
|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| E_d | $1,90 \pm 0,10$ | $2,00 \pm 0,10$ | $1,65 \pm 0,05$ |
| Δ | $0,28 \pm 0,10$ | $0,35 \pm 0,10$ | $0,19 \pm 0,20$ |
| $\hbar/\tau_i(0)$ | $1,20 \pm 0,1$ | $0,60 \pm 0,05$ | $0,50 \pm 0,05$ |
| $\hbar\omega_d$ | $4,0 \pm 1,5$ | $4,0 \pm 1,5$ | $3,6 \pm 0,5$ |

meilleure (en moyenne 0,005 eV sur E_d , 0,015 eV sur Δ , 0,03 sur $\hbar\omega_d$). Le paramètre $\hbar/\tau_i(0)$ varie rapidement avec c , nous avons indiqué la précision de l'ajustement pour une valeur se rapportant aux très faibles concentrations. Dans le calcul par la méthode des moindres carrés, E_d et Δ se trouvent peu corrélés (élément de la matrice de corrélation de l'ordre de 0.3), par contre $\hbar/\tau_i(0)$ et $\hbar\omega_d$ le sont plus fortement (0,8), ce qui explique la précision relativement moins bonne avec laquelle ils sont déterminés.

La position du bord d'absorption interbande de la matrice est un paramètre, non directement lié au modèle, dont on a déjà observé la stabilité dans les alliages à faible concentration en Pd. Cette stabilité s'explique bien si l'on admet que la position des états du haut de la bande d et du niveau de Fermi n'est pas affectée par l'alliage. La première proposition est bien admise, quant à la stabilité du niveau de Fermi elle se vérifie si l'on considère que l'écrantage des atomes d'impureté est si efficace que, loin de ces atomes, les électrons ne voient pas l'impureté et que, par conséquent, la bande de conduction n'est pas perturbée [23].

On remarque sur les figures 5b, 6b et 7c que la position du maximum de l'absorption supplémentaire ne correspond pas à la valeur de E_d déterminée à l'aide du modèle. Cette absorption est en effet la somme de deux contributions de comportements différents : l'une, due à une résonance dans ε_{2c} , est centrée sur E_d tandis que l'autre, due aux transitions interbandes, présente un bord d'absorption à E_d , ce qui déplace la structure globale vers les énergies plus élevées. La figure 8 présente la décomposition de ces divers effets dans le cas de AgPd pour une concentration de 8,1 %.

4.3.1.1 Comparaison de E_d et Δ dans les divers alliages. — Pour comparer entre eux les paramètres E_d et Δ dans les différents alliages (même impureté dans trois matrices différentes) nous avons représenté figure 9 et tableau II :

— le niveau de Fermi ε_F situé par rapport au niveau du vide (pris comme référence à partir de mesures

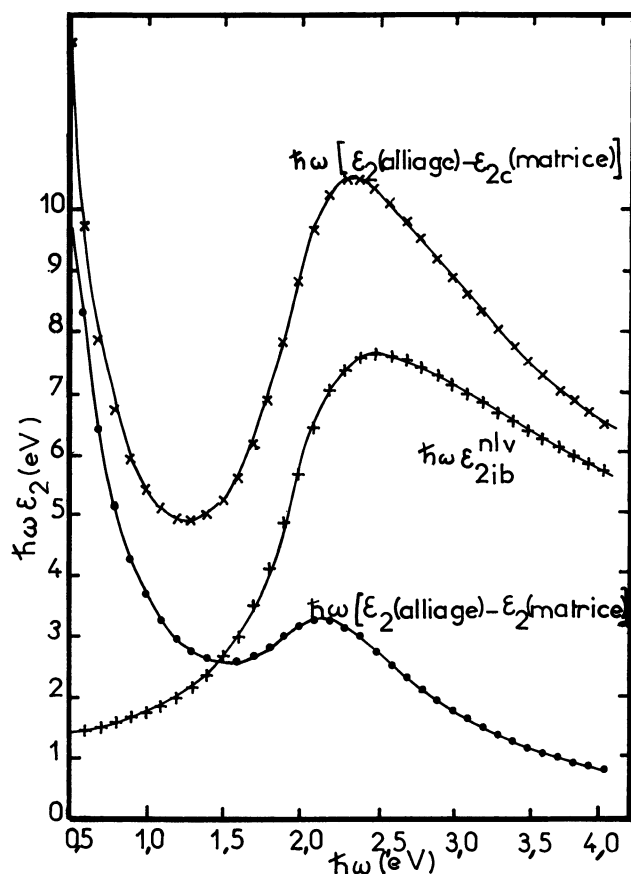


FIG. 8. — Couche mince AgPd - $d = 223 \text{ \AA}$, $c = 8,1$ at. Pd. Décomposition des facteurs intervenant dans $\hbar\omega\epsilon_2$ due à l'impureté : ϵ_{2ib}^{nlv} (formule (12)), $\epsilon_{2c}(\text{alliage}) - \epsilon_{2c}(\text{matrice})$ (formules (4) et (2)), $\epsilon_2(\text{alliage}) - \epsilon_2(\text{matrice})$ (formules 3 et 2). [AgPd thin film - $d = 223 \text{ \AA}$, $c = 8.1\%$ at. Pd. Relative contributions to $\hbar\omega\epsilon_2$ due to the impurity arising from : ϵ_{2ib}^{nlv} (formula (12)), $\epsilon_{2c}(\text{alloy}) - \epsilon_{2c}(\text{host})$ (formulae (4) and (2)), $\epsilon_2(\text{alloy}) - \epsilon_2(\text{host})$ (formulae (3) and (2)).]

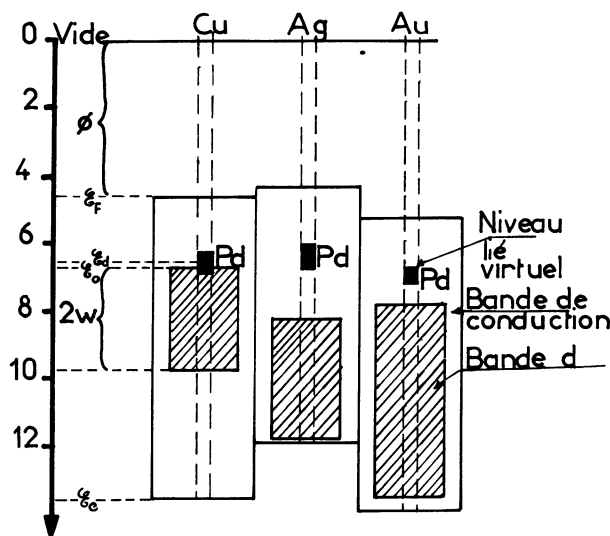


FIG. 9. — Schématisation des différents niveaux d'énergie dans les matrices Cu, Ag, Au et dans leurs alliages avec Pd. [Energy levels diagram of pure Cu, Ag, Au and their alloys with Pd.]

TABLEAU II

Niveaux d'énergies dans Cu, Ag, Au et leurs alliages avec Pd, rapportés à l'énergie du vide.

ϕ = travail de sortie,
 ϵ_F = énergie de Fermi,
 ϵ_0 = énergie du haut de la bande d,
 $2W$ = largeur de la bande d,
 ϵ_c = énergie du bas de la bande de conduction,
 Δ = demi-largeur du NLV.

[Energy levels in Cu, Ag, Au and in their alloys with Pd (referred to zero in vacuum).

ϕ = extraction work of a electron,
 ϵ_F = Fermi energy,
 ϵ_0 = energy of the top of the d band,
 $2W$ = width of the d band,
 ϵ_c = energy of the bottom of the conduction band,
 Δ = half-width of the VBS.]

| eV | Cu | Ag | Au | |
|---------------------------|------|------|------|-----|
| Travail de sortie ϕ | 4,6 | 4,3 | 5,2 | |
| $\epsilon_F - \epsilon_c$ | 8,9 | 7,5 | 8,6 | |
| $\epsilon_F - \epsilon_0$ | 2,1 | 3,9 | 2,5 | |
| $2W$ | 3,0 | 3,5 | 5,7 | |
| $\epsilon_F - \epsilon_d$ | 1,90 | 2,00 | 1,65 | NLV |
| Δ | 0,28 | 0,35 | 0,19 | Pd |
| $\epsilon_d - \epsilon_c$ | 7,0 | 5,5 | 6,95 | |
| $\epsilon_d - \epsilon_0$ | 0,2 | 1,9 | 0,85 | |

de travail de sortie [37]); la position du bas de la bande de conduction ϵ_c dans chacune des matrices, d'après les calculs de structure de bande [38-40]; la position du haut de la bande d, ϵ_0 , déduite de nos résultats optiques, ainsi que la largeur de la bande d, $2W$, déduite de mesures de XPS ou UPS [41], tout ceci pour chacun des métaux nobles purs ;

— la position E_d et la largeur 2Δ du niveau lié virtuel localisé sur Pd dans chaque type d'alliage, d'après nos résultats.

Pour situer en énergie ces niveaux les uns par rapport aux autres, nous avons choisi, parmi les solutions possibles (niveau du vide, niveau de Fermi, bas de la bande de conduction), le niveau du vide comme énergie de référence dans tous les cas.

Par rapport au niveau de Fermi, le NLV est de plus en plus profond quand on passe de Au à Cu puis à Ag. Il devient également de plus en plus large mais sa demi-largeur Δ reste faible, de l'ordre de quelques dixièmes d'eV. On voit d'autre part immédiatement comment se place le NLV par rapport au haut de la bande d de chaque matrice. Depuis Ag jusqu'à Cu en passant par Au, on évolue d'une situation où le NLV est nettement séparé de la bande d à une situation où il empiète notablement sur cette dernière.

La théorie initiale de Friedel supposait que les électrons de conduction de la matrice étaient des électrons libres. Dans ces conditions, elle prédisait une largeur du NLV proportionnelle à l'énergie cinétique des électrons diffusés par les états d'impureté, donc à $(E_d - E_c)$ si E_c est l'énergie du bas de la bande de conduction : $2\Delta \simeq \frac{E_d - E_c}{3}$, cette estimation constituant cependant une limite supérieure de la largeur probable. Ceci conduirait à des valeurs de Δ de l'ordre de l'eV dans notre cas.

Nos résultats sur Au-, Ag-, Cu-Pd, ainsi que ceux de Bassett et Beaglehole [3, 7] sur Au-, Cu-Ni sont donc en désaccord avec les prédictions de cette théorie sur deux points :

— les valeurs déterminées expérimentalement pour la demi-largeur du niveau sont dans tous les cas nettement inférieures à celles estimées d'après la théorie ;

— la largeur expérimentale n'augmente pas systématiquement avec l'énergie cinétique des électrons de conduction ; d'autres phénomènes, non pris en compte dans la théorie, doivent donc entrer en jeu.

En fait, dans les métaux nobles, les états de conduction avec lesquels résonnent les états d de l'impureté ne sont pas de purs états s-p mais sont plus ou moins fortement hybridés avec les états d, même dans le cas de Ag. Le paramètre important pourrait donc être plutôt la distance en énergie entre le NLV et le haut de la bande d de la matrice ; encore doit-on tenir compte de la largeur de celle-ci et du degré d'hybridation s-d. Il faut ainsi remarquer que le cas des alliages à base d'Au semble particulier : tant pour AuNi que pour AuPd, la largeur du NLV est nettement plus faible.

Des calculs théoriques ont été menés sur des alliages dilués à base de métal noble ou de métal de transition par Riedinger [42] ainsi que par Cook et Smith [43] en tenant compte de la structure électronique réelle de la matrice, c'est-à-dire de la présence d'une bande d fortement hybridée avec la bande de conduction. Riedinger a ainsi montré que les différentes contributions aux niveaux liés virtuels sont essentiellement déterminées par trois termes :

— un terme lié à la résonance d-d entre états d localisés et états d étendus de la matrice, de densité non nulle à E_d ;

— un terme venant d'interférences entre l'hybridation s-d sur l'impureté et dans la matrice, qui peut être du même ordre de grandeur que le premier ;

— un troisième terme dû à la résonance des états d de l'impureté avec les états s de la matrice, qui est le terme de la théorie classique ne tenant pas compte de l'hybridation s-d dans la matrice ; ce terme n'est que le dixième des deux termes précédents dans le cas de CuNi.

Les largeurs trouvées sont alors nettement plus faibles (quelques dixièmes d'eV) que celles prévues

par la théorie initiale et seraient en fait principalement déterminées par l'hybridation s-d dans la matrice. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales [2]. Ces calculs mettent également en évidence une déformation de la densité d'états du NLV qui n'est alors plus tout à fait lorentzienne. Nous n'avons pas pu mettre en évidence une telle asymétrie dans nos résultats, l'ajustement avec un modèle de lorentzienne étant dans tous les cas satisfaisant à faibles concentrations.

4.3.1.2 Variations de E_d et Δ avec la concentration.

— On remarque (Fig. 11 et Tableau III), ainsi qu'il a déjà été précisé, que E_d et Δ demeurent pratiquement constants jusqu'à 12-15 % at. Pd. Pour des alliages plus concentrés, on peut toujours ajuster mathématiquement le modèle théorique aux résultats expérimentaux, et ceci jusqu'à des concentrations très élevées (40 à 45 %). Cependant, au-delà de 25 à 30 %, les profils des spectres d'absorption théorique et expérimental deviennent sensiblement différents. D'autre part, si la position du NLV reste toujours assez voisine de sa valeur dans le cas dilué, sa demi-largeur augmente assez rapidement jusqu'à atteindre des valeurs proches de 1 eV à fortes concentrations. La validité du modèle semble donc prouvée dans un domaine de concentrations plus large que prévu (12

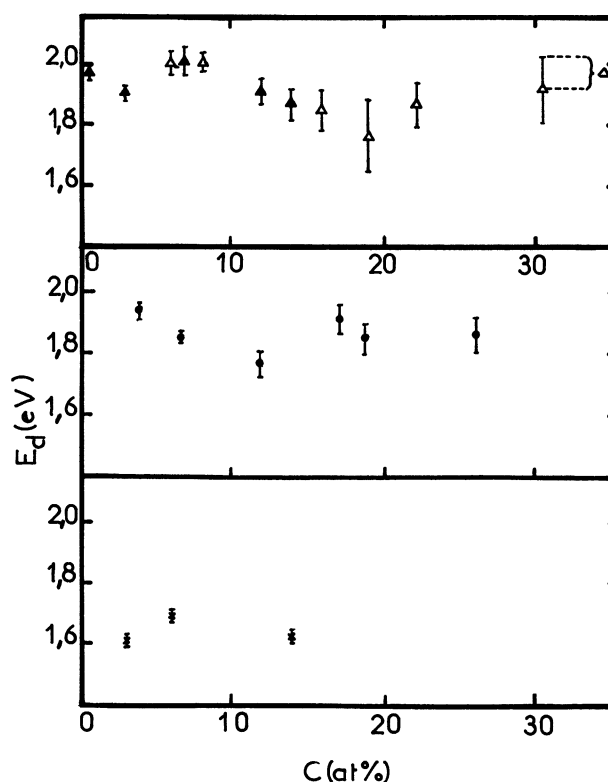


FIG. 10. — Evolution des positions E_d et largeur 2Δ des NLV dans Au-, Ag-, Cu-Pd en fonction de la concentration atomique en Pd. Δ AgPd (nos résultats) ; \blacktriangle AgPd (Schnatterly [13]) ; \bullet CuPd ; \times AuPd.

[Variations of position E_d and width 2Δ of the VBS in Au-, Ag-, Cu-Pd versus the Pd atomic concentration. Δ AgPd (our results) ; \blacktriangle AgPd (Schnatterly [13]) ; \bullet CuPd ; \times AuPd.]

TABLEAU III

Variation avec la concentration en Pd des paramètres caractéristiques du NLV dans Cu-, Ag-, Au-Pd

[VBS characteristic parameters in Cu-, Ag-, and Au-Pd versus the Pd atomic concentration.]

| | c % at. | $\hbar\omega_p$ eV | $\hbar/\tau_i(0)$ eV | E_d eV | Δ eV |
|------|--------------|-----------------------|-------------------------|-------------|----------------|
| CuPd | 0,0 | 9,53 | — | — | — |
| | 4,3 | 9,32 | 1,21 | 1,95 | 0,28 |
| | 6,8 | 9,05 | 0,70 | 1,86 | 0,16 |
| | 12,0 | 8,00 | 0,50 | 1,77 | 0,39 |
| | 17,3 | 7,38 | 0,36 | 1,92 | 0,47 |
| | 19,1 | 8,05 | 0,25 | 1,85 | 0,53 |
| | 26,2 | 7,36 | 0,19 | 1,87 | 0,62 |
| 39,3 | 6,38 | 0,16 | 1,70 | 0,71 | |
| AgPd | 0,0 | 9,14 | — | — | — |
| | 6,1 | 8,71 | 0,58 | 2,02 | 0,47 |
| | 8,1 | 8,64 | 0,42 | 2,00 | 0,34 |
| | 16,0 | 8,41 | 0,30 | 1,84 | 0,65 |
| | 19,2 | 6,94 | 0,36 | 1,76 | 1,18 |
| | 22,2 | 6,15 | 0,25 | 1,86 | 0,74 |
| | 30,3 | 6,36 | 0,19 | 1,91 | 1,06 |
| 45,5 | 4,26 | 0,54 | 1,67 | 1,79 | |
| AuPd | 0,0 | 9,29 | — | — | — |
| | 3,0 | 9,20 | 0,50 | 1,61 | 0,21 |
| | 6,0 | 9,02 | 0,34 | 1,69 | 0,18 |
| | 14,0 | 8,98 | 0,28 | 1,62 | 0,19 |

à 15 %). Au-delà, les effets d'interactions entre impuretés deviennent trop importants. Le recouvrement des orbitales d entre deux sites de Pd voisins est alors sans doute la cause dominante d'élargissement et le modèle ne s'applique plus.

Dans le domaine des fortes concentrations en impureté, il est préférable de faire appel aux théories basées sur l'approximation du potentiel cohérent (CPA). Stocks *et al.* ont appliqué un tel traitement aux alliages Cu-Ni [5] puis aux alliages Ag-Pd [12]. Ces modèles prévoient l'apparition d'une sous-bande d relative à l'impureté, distincte de la bande d de la matrice, elle-même très peu modifiée, dépourvue de structure, et grossièrement lorentzienne à faibles concentrations. Quand la concentration en impureté augmente, la position de cette sous-bande reste pratiquement la même mais sa largeur croît régulièrement. Les mesures par XPS de Hufner *et al.* [14] par exemple, qui donnent une image assez fidèle de la densité d'états pleins dans les alliages Ag-Pd, confirment ces prédictions théoriques. La largeur de la sous-bande d relative à Pd tend vers une valeur constante à faibles concentrations, qui semble légèrement plus grande que celle déterminée à partir de nos résultats optiques ou de ceux de Callender et Schnatterly [13]. Il faut remarquer ici que c'est précisément dans le cas de la sous-bande d'impureté à faibles concentrations dans

des alliages tels que ceux que nous avons étudiés, que la CPA s'applique avec le moins de bonheur.

Callender et Schnatterly [13] ont analysé, à l'aide d'un modèle théorique également basé sur la théorie des NLV, leurs résultats déduits de mesures optiques différentielles sur des alliages AgPd préparés par la technique d'évaporation décrite plus haut, pour des concentrations inférieures à 15 %. Leurs valeurs des paramètres E_d et Δ sont tout à fait comparables aux nôtres pour des concentrations équivalentes. Il faut signaler cependant que ces auteurs ont mis en évidence des différences entre les alliages très dilués (concentrations inférieures à 3 %) et les alliages plus concentrés, différences que nous n'avons pas pu vérifier dans cette étude.

4.3.2 Nombre d'électrons d accommodés dans l'état lié virtuel. — A partir des deux paramètres E_d et Δ , on peut facilement calculer N_d , nombre d'électrons d contenus dans le NLV :

$$N_d = \int_{-\infty}^{E_F} n_d(E) \cdot dE.$$

Dans les trois alliages et jusqu'à des concentrations de l'ordre de 16 %, $N_d \simeq 9,55 \pm 0,25$ (Fig. 11). La valeur de N_d décroît pour des concentrations plus élevées mais, nous commençons à le voir, les paramètres E_d et Δ ne sont plus significatifs à fortes concentrations, le modèle théorique n'étant plus applicable.

Des mesures de Vuillemin [44] sur la surface de Fermi de Pd pur ont montré qu'il y a 0,35 trou 4d par atome de Pd soit 9,65 électrons 4d. Notre détermination de N_d dans les alliages confirme donc que le nombre d'électrons d dans les NLV localisés sur les atomes de Pd est égal au nombre d'électrons d dans le Pd pur massif. Ce résultat avait déjà été mentionné par Myers *et al.* [45] dans le cas de AgPd.

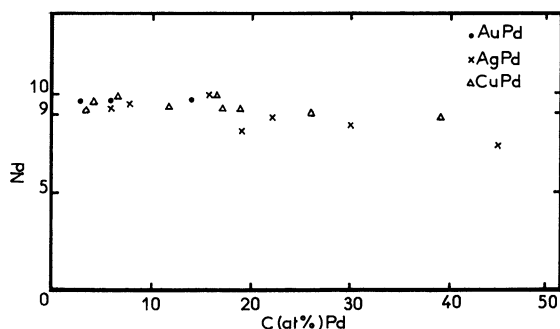


FIG. 11. — Variation avec la concentration en Pd du nombre d'électrons d dans le NLV dans les 3 alliages Au-, Ag-, Cu-Pd. [Number of d electrons in the VBS versus Pd atomic concentration in the three alloys Au-, Ag-, and Cu-Pd.]

4.3.3 Densité d'états d au niveau de Fermi. — Une autre quantité intéressante qui ne dépend, d'après le modèle théorique, que de la position et de la largeur du niveau lié virtuel est la densité d'états d introduits

par le niveau lié virtuel au niveau de Fermi ; autrement dit, la contribution au niveau de Fermi de la queue de la densité d'états d lorentzienne liée aux atomes d'impureté :

$$n_d(0) = \frac{10 \Delta}{\pi} \cdot \frac{1}{E_d^2 + \Delta^2} \quad (16)$$

Aux faibles concentrations (inférieures à 10 %), $n_d(0)$ est relativement constant. Par extrapolation à concentration nulle, on obtient les valeurs suivantes : $n_d(0) \simeq 0,25 \text{ eV}^{-1} \text{ at.}^{-1}$ pour Ag- et Cu-Pd, $0,20 \text{ eV}^{-1} \text{ at.}^{-1}$ pour Au-Pd.

Ces densités d'états d au niveau de Fermi sont évidemment beaucoup plus faibles dans le cas d'une impureté telle Ni, pour laquelle le NLV est plus proche du niveau de Fermi ainsi

$$n_d(0) = 1,2 \text{ eV}^{-1} \text{ at.}^{-1} \text{ dans Cu-Ni [7],}$$

$$n_d(0) = 1,5 \text{ eV}^{-1} \text{ at.}^{-1} \text{ dans Au-Ni [3].}$$

On observe ensuite une augmentation régulière de $n_d(0)$ avec la concentration jusqu'à des valeurs de l'ordre de $1 \text{ eV}^{-1} \text{ at.}^{-1}$ pour 40 à 45 % at. en Pd. Ce chiffre doit à nouveau être considéré avec prudence car les paramètres E_d et Δ servant au calcul de $n_d(0)$ n'ont plus alors grande signification physique. Cependant, une telle variation de $n_d(0)$, ainsi que l'évolution des spectres d'absorption optique observée en 4.2, conduisent à penser que l'on passe d'une situation bien décrite par le modèle des niveaux liés virtuels, localisés en espace et énergie, où l'on observe une faible densité d'états d au niveau de Fermi ($\sim 0,2 \text{ eV}^{-1} \text{ at.}^{-1}$) (queue de la densité d'états grossièrement lorentzienne centrée à E_d), à une situation correspondant plutôt à une sous-bande d qui se rapproche de celle du palladium pur, introduisant une forte densité d'états d au niveau de Fermi ($\sim 4 \text{ eV}^{-1} \text{ at.}^{-1}$ dans Pd pur). Le passage d'une situation à l'autre, se traduisant par une augmentation assez rapide de la densité d'états d au niveau de Fermi aux alentours de 45 % at. en Pd, peut expliquer la brusque variation observée dans les propriétés de transport de ces alliages à cette concentration. Une telle interprétation est préférable à celle initialement proposée dans le cadre de l'approximation des bandes rigides, qui supposait que l'addition d'Ag à Pd entraîne un remplissage progressif des états vides de la bande 4d du Pd, jusqu'à une concentration en Ag de 55 % où ces états se trouveraient complets [17]. Ceci impliquait en outre que le nombre de trous 4d passe de 0,35 dans Pd pur à 0,55 dans les alliages [46].

4.3.4 $1/\tau_i(0)$ ou V_{sd}^2 . — Le paramètre $1/\tau_i(0)$ est lié à la diffusion résonnante des électrons de conduction par l'impureté Pd et représente l'inverse du temps de relaxation correspondant à l'énergie de Fermi (à fréquence nulle). Il peut être mis en parallèle avec la quantité équivalente déduite des propriétés de transport. On peut relier $1/\tau_i(0)$ au paramètre V_{sd}^2 du

modèle d'Anderson, qui caractérise la valeur moyenne de l'interaction de mélange s-d ; d'après (6) et (16) :

$$V_{sd}^2 = 1/\tau_i(0) \cdot \frac{E_d^2 + \Delta^2}{20 \Delta}.$$

Les variations de $1/\tau_i(0)$ avec la concentration sont, malgré le manque de précision dans la détermination de ce paramètre, suffisamment nettes dans les trois alliages pour soulever des questions intéressantes.

Dans les trois cas, $1/\tau_i(0)$ présente une forte décroissance en fonction de la concentration (Fig. 12a).

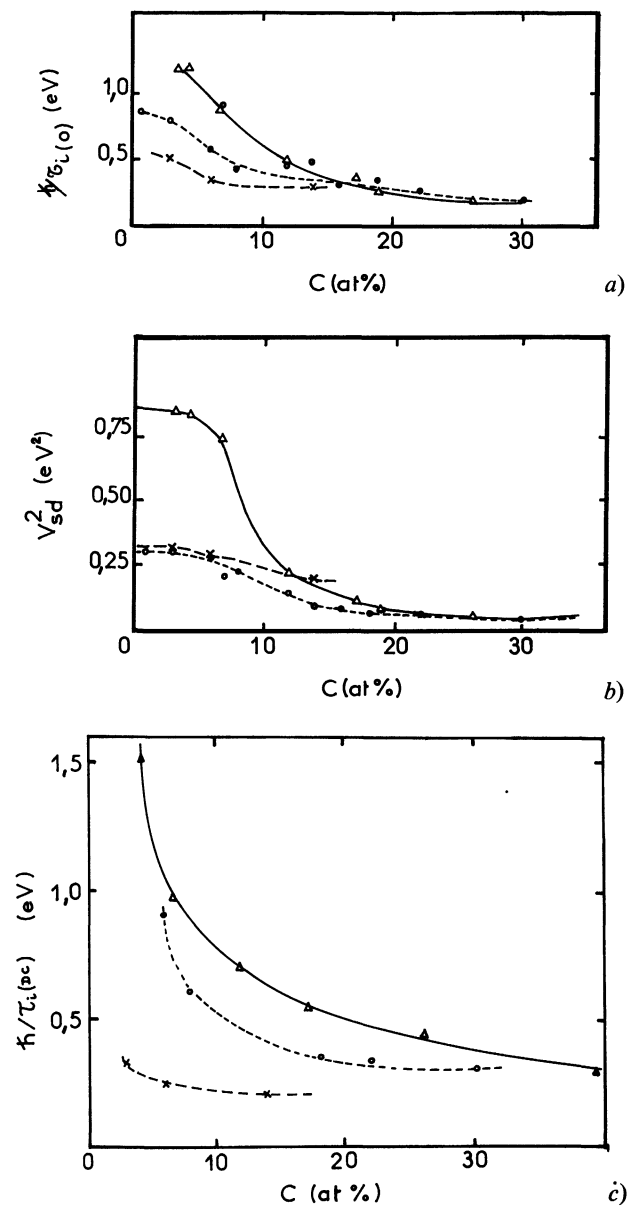


FIG. 12. — a) Variations de $1/\tau_i(0)$ avec la concentration ; b) Variations de V_{sd}^2 avec la concentration dans les 3 alliages — Δ — CuPd ; ---●--- AgPd (nos résultats) ; ---○--- AgPd (Schnatterly [13]) ; ---×--- AuPd ; c) variations de $\hbar/\tau_i(DC)$ avec la concentration. [a) $1/\tau_i(0)$ versus Pd atomic concentration ; b) V_{sd}^2 versus Pd atomic concentration, in the three alloys : — Δ — CuPd ; ---●--- AgPd (our results) ; ---○--- AgPd (Schnatterly [13]) ; ---×--- AuPd.]

Transposé sur V_{sd}^2 (Fig. 12b), cela se traduit par des valeurs sensiblement constantes : $V_{sd}^2 \simeq 0,79, 0,35$ et $0,36$ eV² pour Cu-, Ag- et Au-Pd respectivement jusqu'à environ 6-7 % at. en Pd, puis par une décroissance assez rapide ; à concentrations élevées (supérieures à 15 %), V_{sd}^2 tend vers une limite faible. Les résultats concernant AgPd sont en bon accord avec ceux de Callender et Schnatterly [13]. La décroissance de ces paramètres avec la concentration est particulièrement marquée pour CuPd.

Or dans le modèle des NLV, $1/\tau_i(0)$ ou V_{sd}^2 doit être indépendant de la concentration. Ces résultats suggèrent donc que, dès que la concentration en impureté Pd atteint quelques %, le modèle des NLV ne s'applique plus en toute rigueur, malgré ce que pouvait laisser supposer la relative constance de E_d et Δ jusqu'à 12-15 %. La variation rapide que l'on observe sur V_{sd}^2 vers 7 % suggère que l'on passe alors d'une situation où les impuretés peuvent effectivement être considérées comme indépendantes à une situation où elles ne le sont plus.

Dans un domaine allant de quelques pour cent à environ 15 % at. en Pd, la variation du paramètre $\hbar/\tau_i(0)$ avec la concentration peut être rendue par une expression du type $\alpha c + \beta c^2 + \gamma c^3$ avec

$$|\alpha| \gg |\beta| \gg |\gamma|,$$

ce qui traduirait l'effet des interactions entre impuretés sur la diffusion résonnante des électrons de conduction au niveau de Fermi.

Il est intéressant de comparer $1/\tau_i(0)$ optique à la quantité équivalente $1/\tau_p(\text{DC})$ déduite de la résistivité électrique statique de nos couches minces déterminée expérimentalement :

$$\rho = 4 \pi / \omega_p^2 \tau(\text{DC})$$

avec

$$1/\tau(\text{DC}) = 1/\tau_p(\text{DC}) + c/\tau_i(\text{DC})$$

$\tau_p(\text{DC})$ étant lié à la résistivité électrique de couches minces de la matrice pure. Les propriétés électriques des couches minces étant beaucoup plus sensibles que les propriétés optiques à la structure cristallographique de la couche (joints de grains, défauts de cristallites, rugosités...), il est malheureusement plus difficile d'évaluer $1/\tau_p(\text{DC})$ relatif à chaque alliage, car il dépend fortement de la structure de celui-ci (en particulier de la taille des grains). Nous ne nous attacherons donc pas aux valeurs absolues de $1/\tau_i(\text{DC})$ ainsi déterminées, mais à leur variation avec la concentration. Cette variation est tout à fait analogue à celle de $1/\tau_i(0)$ (Fig. 12c) et vient donc confirmer que l'inverse du temps de relaxation des électrons de conduction lié à la diffusion par les impuretés décroît rapidement lorsque la concentration augmente.

Comme nous l'avons précisé à la fin du § 2, les valeurs de $\hbar/\tau_i(0)$ peuvent être sensiblement modifiées par l'introduction des déphasages s et p dans la for-

mulation du modèle. Beaglehole appliquant ce calcul à nos résultats [7] met ainsi en évidence des variations de l'ordre de 18 % dans $\hbar/\tau_i(0)$, ce qui ne modifie pas l'allure globale de sa variation avec la concentration.

4.3.5 *Densité d'états dans la bande de conduction au niveau de Fermi.* — La formule (13) relie Δ , V_{sd}^2 et la densité d'états dans la bande de conduction à l'énergie de Fermi $N_s(0)$. Les valeurs obtenues pour $N_s(0)$ à partir de cette formule pour les plus faibles concentrations, assez peu précises en raison de l'incertitude sur V_{sd}^2 (ou $1/\tau_i(0)$), peuvent être, suivant l'alliage considéré, assez différentes des valeurs correspondant à la matrice pure (déduites du coefficient de chaleur spécifique électronique) :

$$N_s(0) = 0,11 \text{ eV}^{-1} \text{ at.}^{-1}$$

(comparé à 0,30) pour CuPd, 0,31 (comparé à 0,28) pour AgPd, 0,17 (comparé à 0,31) pour AuPd. L'augmentation rapide $N_s(0)$ au-delà de 7 % at. en Pd n'a aucun sens physique puisque, on l'a vu, le modèle ne s'applique plus, notamment en ce qui concerne V_{sd}^2 . Un comportement analogue de $N_s(0)$ avec la concentration peut être déduit des résultats de Callender et Schnatterly [13] dans le cas AgPd.

4.4 ETUDE DES PHASES ORDONNÉES DE CuPd. —

4.4.1 *Structure.* — Revenons sur le cas des phases ordonnées obtenues dans le cas CuPd en rappelant qu'il existe des solutions solides dans tout le domaine de concentrations, mais qu'à température ambiante on peut obtenir, suivant la concentration, trois types de phases ordonnées :

— entre environ 8 % et 18 % at. Pd, la phase ordonnée α' cubique face centrée, de paramètre cristallin moyen $a = 3,67$ kX, correspondant vraisemblablement à la composition Cu_3Pd ;

— entre environ 18 % et 27 % at. Pd, la phase ordonnée α'' à structure tétragonale, de paramètre moyen $a = 3,71$ Å et de rapport axial $c/a = 0,986$, dont la composition est assez discutée entre Cu_4Pd [47] et Cu_3Pd [48] ;

— entre 36 % et 46 % at. Pd, la phase ordonnée β , à structure cubique centrée, de paramètre moyen $a = 2,97$ kX, de composition CuPd, entourée entre environ 29 et 55 % d'une zone à deux phases. Les phases α' et α'' sont stables à basses températures jusqu'à environ 500 °C et la phase β jusqu'à 600 °C ; au-delà de ces températures ainsi que dans les trous de concentration à toutes températures, on trouve la phase α désordonnée cubique face centrée. C'est cette phase que nous obtenons après dépôt, à l'état stable ou métastable suivant les cas.

Nous avons mené l'étude des phases ordonnées en recuisant jusque vers 280 °C les couches déposées sur support à température ambiante ; le recuit étant contrôlé en suivant la variation de la résistivité électrique. Puis on effectuait les mesures habituelles : mesures optiques, diffraction d'électrons, microscopie

électronique. La structure obtenue correspondait généralement à la phase ordonnée prévue par le diagramme de phases. Nous avons ainsi étudié grâce à ces couches recuites :

— jusqu'à 6,8 % at. Pd : des alliages désordonnés phase α ; les raies de diffraction sont celles d'un réseau cubique face centrée ;

— de 6,8 % à 19,1 % at. Pd : la phase α' ordonnée cubique face centrée ; apparaissent alors les raies de surstructure (110) et (100) ;

— à 39,3 % : la phase ordonnée β cubique centrée (Fig. 13a), les raies de surstructure (211) et (310) apparaissent alors.

Les tailles des cristaux sont typiquement de : 100 Å pour les couches non recuites (Fig. 4a) ; 1 000 à 3 000 Å pour les couches recuites dans la phase α' ; 500 à 2 000 Å pour les couches recuites dans la phase α (Fig. 29). La couche recuite dans la phase β présente de magnifiques cristaux pouvant atteindre 1 μm (Fig. 13b). L'apparition de la surstructure semble avoir considérablement favorisé la recristallisation.

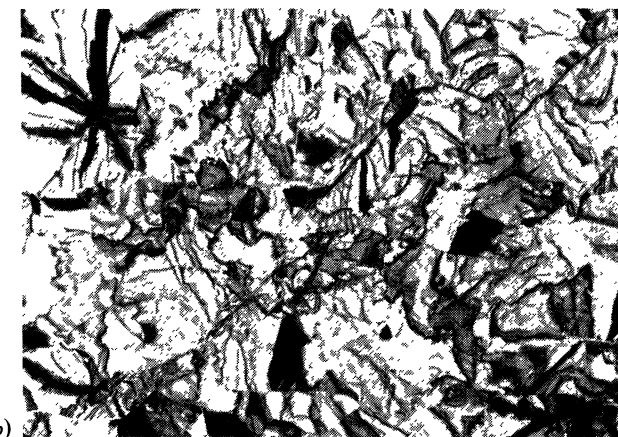
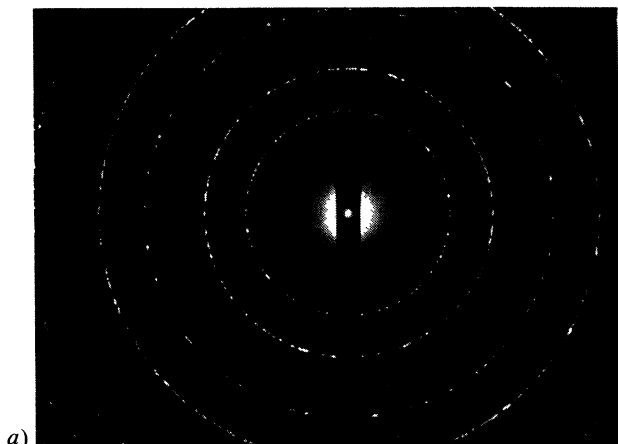


FIG. 13. — Couche mince CuPd, 39,3 % at. Pd, épaisseur 293 Å : a) cliché de diffraction électronique ; b) cliché de microscopie électronique par transmission.

[CuPd thin film, $d = 293$ Å, $c = 39.3$ % at. Pd : a) electron diffraction pattern ; b) electron micrograph.]

4.4.2 *Transitions intra- et interbandes.* — La figure 14 montre une comparaison des spectres optiques dans tout le domaine spectral étudié du même alliage de concentration 6,1 % dans la phase désordonnée α (avant recuit) et dans la phase ordonnée α' (après recuit). Il est remarquable que, dans le domaine intrabande, le passage, pour une même concentration, de la phase désordonnée α à la phase ordonnée α' ne modifie jamais $\hbar\omega\varepsilon_2$ de plus de 10 %. L'absorption optique peut s'analyser à l'aide du modèle des NLV pour la phase ordonnée aussi bien que pour la phase désordonnée ; les paramètres déduits de cette analyse sont les mêmes dans les deux cas. Il faut seulement tenir compte d'une augmentation de τ_p après recuit, due à la recristallisation de l'échantillon qui accompagne la mise en ordre de l'alliage. Le bord d'absorption interbande est identique à celui des phases désordonnées (voir § 4.2), à savoir position sensiblement la même que dans Cu pur jusqu'à environ 20 % at. en Pd puis passage progressif à un profil assez proche de celui de Pd pur.

Dans les phases ordonnées, le domaine interbande se distingue essentiellement de celui des phases désordonnées par l'absence de la bosse d'absorption mise en évidence vers 3,6-3,7 eV. Les phases α' et β présen-

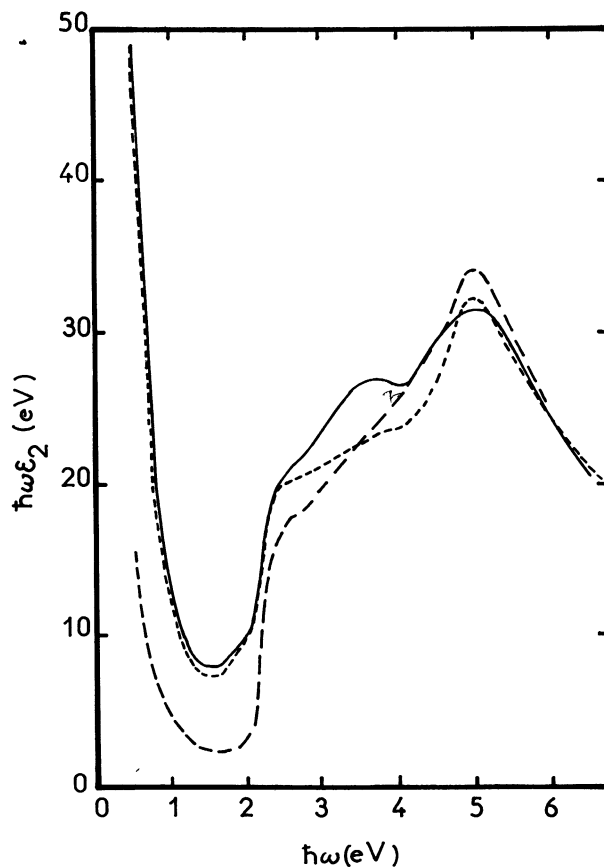


FIG. 14. — Couche mince CuPd, 6,1 % at. en Pd, épaisseur 395 Å, variation de $\hbar\omega\varepsilon_2$ avec l'énergie : — avant recuit (phase α) ; - - - après recuit (phase α') ; — — Cu pur.

[CuPd thin film, $d = 395$ Å, $c = 6.1$ % at. Pd. $\hbar\omega\varepsilon_2$ versus $\hbar\omega$: — non annealed (α phase) ; - - - annealed (α' phase) ; — — pure Cu.]

tent par ailleurs une absorption légèrement plus faible que les alliages désordonnés de même concentration. La phase β à 39,3 % a un comportement très voisin de Pd pur, hormis la petite bosse à 5 eV caractéristique des transitions entre bas de la bande d de Cu et niveau de Fermi. Ces résultats sur l'effet d'un ordre de composition sur les transitions interbandes, dans les alliages CuPd, peuvent être comparés à ceux obtenus dans le cas des alliages CuAu [49]. L'ordre entraîne alors au contraire l'apparition d'une nouvelle structure dans l'absorption optique, caractéristique de la phase considérée. Ces structures sont attribuées au fait que, la maille grandissant, de nouvelles limites de zone sont créées, ce qui conduit à l'ouverture de nouveaux gaps rendant possibles d'autres transitions. L'origine de la bosse supplémentaire observée dans les alliages CuPd désordonnés, ainsi que les causes de sa disparition dans les alliages ordonnés, ne sont actuellement pas comprises.

5. Conclusion. — La structure électronique des alliages de métaux nobles contenant la même impureté de transition, Pd, a été étudiée dans le cadre de la théorie des niveaux liés virtuels. La théorie, conçue pour des concentrations en impureté très faibles et pour des matrices à électrons libres, a été systématiquement testée en fonction de la concentration en impureté et dans les trois matrices Cu, Ag, Au. Il s'avère que jusqu'à 12-15 % at. en Pd, l'expression de l'absorption optique déduite de la théorie permet un très bon

ajustement des valeurs expérimentales obtenues à partir de mesures optiques de grande précision. Les deux paramètres principaux, la position E_d et la demi-largeur à mi-hauteur Δ du NLV ont pu être déterminés avec précision et sont pratiquement constants dans ce domaine de concentrations. Par contre, le paramètre caractérisant l'interaction de mélange s-d n'est constant qu'à faible concentration. Sa décroissance ultérieure avec la concentration permet de mettre en évidence l'effet des interactions entre impuretés. Les valeurs de Δ obtenues pour les différents alliages sont très inférieures aux estimations de la théorie. Ces valeurs s'expliquent bien si l'on tient compte de l'hybridation s-d des états de conduction des matrices de métaux nobles. L'étude de la structure de nos échantillons nous a également permis de mettre en évidence les effets de l'ordre de composition dans les alliages CuPd. C'est ainsi qu'on a observé une absorption supplémentaire qui apparaît vers 3,6-3,7 eV dans les phases désordonnées, disparaît dans les phases ordonnées et qui nous semble difficilement explicable.

Remerciements. — Je tiens à remercier Monsieur le Professeur F. Abelès, qui a dirigé ce travail, ainsi que M. L. Thèye et D. Beaglehole qui l'ont suivi avec intérêt, pour leurs conseils et leurs encouragements. Je suis également reconnaissant à G. Vuye pour son indispensable et très compétente collaboration à la partie expérimentale.

Bibliographie

- [1] ABELÈS, F., *J. Phys. Rad.* **23** (1962) 677.
- [2] LAO, B. Y., DOEZEMA, R. E. et DREW, H. D., *Solid State Commun.* **15** (1974) 1253.
- [3] BASSET, M. et BEAGLEHOLE, D., *J. Phys. F* **6** (1976) 1.
- [4] SEIB, D. H. et SPICER, W. E., *Phys. Rev.* **B 2** (1970) 1676.
- [5] STOCKS, G. M., WILLIAMS, R. W. et FAULKNER, J. S., *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971) 253.
- [6] DREW, H. D. et DOEZEMA, R. E., *Phys. Lett.* **28** (1972) 1581.
- [7] BEAGLEHOLE, D., *Phys. Rev.* **B 14** (1976) 341.
- [8] STOCKS, G. M., WILLIAMS, R. W. et FAULKNER, J. S., *Phys. Rev.* **B 4** (1971) 4390.
- [9] NORRIS, C. et MYERS, H. P., *J. Phys. F* **1** (1971) 62.
- [10] SCHMIDT, B. F. et LYNCH, D. W., *Phys. Rev.* **B 3** (1971) 4015.
- [11] LEE, P. M. et LEWIS, P. E., *J. Phys. C* **2** (1969) 2089.
- [12] STOCKS, G. M., WILLIAMS, R. W. et FAULKNER, J. S., *J. Phys. F* **3** (1973) 1688.
- [13] CALLENDER, A. B. et SCHNATTERLY, S. E., *Phys. Rev.* **B 7** (1973) 4385.
- [14] HÜFNER, S., WERTHEIM, G. K. et WERNICK, J. H., *Phys. Rev.* **B 8** (1973) 4511.
- [15] FERRATON, J. P., LEVEQUE, G. et ROBIN-KANDARE, S., *J. Phys. F* **5** (1975) 1433.
- [16] THÈYE, M. L., Thèse, Université de Paris (1968).
- [17] MOTT, N. F. et JONES, H., *The theory of the properties of metals and alloys* (Oxford University Press, London) 1936.
- [18] STERN, E. A., *Phys. Rev.* **144** (1966) 545.
- [19] KIRPATRICK, S., VELICKI, B., EHRENREICH, H., *Phys. Rev.* **B 1** (1970) 3250.
- [20] SOVEN, P., *Phys. Rev.* **156** (1967) 809.
- [21] SOVEN, P., *Phys. Rev.* **178** (1969) 1136.
- [22] FRIEDEL, J., *Can. J. Phys.* **34** (1956) 1190.
- [23] FRIEDEL, J., *Suppl. Nuovo Cimento* **7** (1958) 287.
- [24] FRIEDEL, J., *J. Phys. Rad.* **23** (1962) 693.
- [25] ANDERSON, P. W., *Phys. Rev.* **124** (1961) 41.
- [26] CAROLI, B., *Phys. Cond. Mater.* **1** (1963) 346.
- [27] KJÖLLERSTRÖM, B., *Phil. Mag.* **19** (1969) 1207.
- [28] BEAGLEHOLE, D., *J. Phys. F* **5** (1975) 657.
- [29] BEAGLEHOLE, D., *Phys. Lett.* **40A** (1972) 209.
- [30] GURZHI, R. N., *Sov. Phys. JETP* **8** (1959) 673.
- [31] THÈYE, M. L., *Phys. Rev.* **B 2** (1970) 3060.
- [32] BROUERS, J., BRAWERS, M. et RIVORY, J., *J. Phys. F* **4** (1974) 928.
- [33] NAGEL, S. R. et SCHNATTERLY, S. E., *Phys. Rev.* **B 9** (1974) 1299.
- [34] LAFAIT, J., *Opt. Acta* **20** (1973) 365.
- [35] ABELÈS, F., THÈYE, M. L., DUJARDIN, M. M., LAFAIT, J., rapport final du contrat DGRST n° 364/69 (1972).
- [36] LAFAIT, J., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **B 279** (1974) 59.
- [37] EASTMAN, D. E., *Phys. Rev.* **B 2** (1970) 1.
- [38] BALLINGER, R. A. et MARSHALL, C. A. W., *J. Phys. C* **2** (1969) 1822.

- [39] SEGALL, B., *Phys. Rev.* **125** (1962) 109.
- [40] CHRISTENSEN, N. E. et SERAPHIN, B. O., *Phys. Rev.* **B 4** (1971) 3321.
- [41] EASTMAN, D. E. et CASHION, J. K., *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 310.
- [42] RIEDINGER, R., *J. Phys.* **F 1** (1971) 392.
- [43] COOK, C. L. et SMITH, P. V., *J. Phys.* **F 4** (1974) 1344.
- [44] VUILLEMIN, J. J., *Phys. Rev.* **144** (1966) 396.
- [45] MYERS, H. P., NORRIS, C. et DELBY, B., Göteborg Institute of Physics, Report G1PR-013, 1969.
- [46] DUGDALE, J. S. et GUENAU, A. M., *Phil. Mag.* **13** (1966) 503.
- [47] GEISLER, A. H. et NEWKIRK, J. P., *J. Metals* **6** (1954) 1076.
- [48] SCHUBERT, K., KIEFER, B., WILKENS, M. et HAUFLE, R., *Metallkunde* **46** (1955) 692.
- [49] RIVORY, J., Thèse, Université de Paris VI (1975).
-