



**HAL**  
open science

## Calcul en LMTO-ASA de la structure électronique d'impuretés “ s-p ” dans le fer ferromagnétique

C. Koenig, P. Léonard, E. Daniel

► **To cite this version:**

C. Koenig, P. Léonard, E. Daniel. Calcul en LMTO-ASA de la structure électronique d'impuretés “ s-p ” dans le fer ferromagnétique. *Journal de Physique*, 1981, 42 (7), pp.1015-1023. 10.1051/jphys:019810042070101500 . jpa-00209077

**HAL Id: jpa-00209077**

**<https://hal.science/jpa-00209077>**

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  
71.20

## Calcul en LMTO-ASA de la structure électronique d'impuretés « s-p » dans le fer ferromagnétique

C. Koenig, P. Léonard et E. Daniel

Laboratoire de Magnétisme et de Structure Electronique des Solides (\*), Université Louis-Pasteur, 4, rue Blaise-Pascal, 67070 Strasbourg Cedex, France

(Reçu le 26 janvier 1981, accepté le 6 mars 1981)

**Résumé.** — Nous montrons que la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales « muffin-tin » dans l'approximation de la sphère atomique (LMTO-ASA) qui permet d'abaisser considérablement les temps de calcul des structures de bandes des métaux purs, s'étend de façon satisfaisante au calcul de la structure électronique des impuretés avec les mêmes avantages. Nous présentons une application à une série d'impuretés (Al, Si, P, Ga) dissoutes dans le fer ferromagnétique.

**Abstract.** — The LMTO-ASA method which allows considerable savings in computational time in band structure calculations is extended, with the same advantages, to the case of the electronic structure of dilute metallic alloys. An application to « s-p » impurities (Al, Si, P, Ga) in ferromagnetic iron is presented.

**1. Introduction.** — Parmi les nombreuses techniques qui tiennent compte de la structure électronique de la matrice dans le traitement du problème des alliages dilués, celle de la diffusion multiple des électrons développée par Beeby [1, 2] et Harris [3] est particulièrement attractive. Elle a été utilisée récemment par Podloucky, Zeller et Dederichs pour calculer la structure électronique des impuretés magnétiques dans le cuivre [4]. Elle reprend, dans le formalisme de la matrice  $t$ , la méthode de la fonction de Green ou méthode KKR de Korringa [5], Kohn et Rostoker [6], Ham et Segall [7] utilisée dans le calcul des structures de bandes. Sous cette forme, elle permet de traiter l'impureté et la matrice sur le même pied. La mise en œuvre de la méthode KKR est assez lourde.

La méthode des orbitales « muffin-tin » linéarisées dans l'approximation de la sphère atomique ou méthode LMTO-ASA d'Andersen [8] allège considérablement les calculs numériques et a donné des résultats satisfaisants pour le calcul de structures de bandes de métaux purs et d'alliages ordonnés [8]. Elle a été récemment étendue aux alliages désordonnés [9].

L'objet de ce travail est d'étendre la méthode LMTO-ASA au problème des alliages dilués en conservant ainsi les avantages pratiques de cette méthode

sur la méthode KKR. Suivant la méthode d'Andersen, on effectue un certain passage à la limite à partir des résultats de Harris [3], de Podloucky, Zeller et Dederichs [4] qui est décrit au § 2.

On applique les formules obtenues par cette technique aux alliages dilués de fer ferromagnétique avec des impuretés de type « s-p » (Al, Si, P, Ga) qui font l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques. Les résultats sont confrontés aux valeurs expérimentales et théoriques de la littérature au § 3.

En conclusion, au § 4, on analyse les limites de validité du modèle.

**2. La diffusion multiple des électrons et la méthode LMTO-ASA.** — On commence par rappeler les résultats de Beeby [1, 2] et Harris [3].

On considère un cristal monoatomique. A chaque site du réseau est associé un potentiel  $v(\mathbf{r})$  de type « muffin-tin » défini dans la cellule unité :

$$v(\mathbf{r}) = v(r) \quad \text{si } r = |\mathbf{r}| < r_{\text{MT}}$$

rayon de la sphère « muffin-tin »

$$= 0 \quad \text{si } \mathbf{r} \text{ est en dehors de cette sphère .}$$

La fonction de Green à l'énergie  $E$  des électrons de Bloch dans la diffusion multiple est :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = G^S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) + \sum_{LL'} A_L(\mathbf{r}, E) \times [S(E) - t(E)]_{LL'} A_{L'}(\mathbf{r}', E) \quad (1)$$

(Eq. [3] (3.7)).

(\*) Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 306.

Dans cette relation :

—  $G^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$  est la fonction de Green correspondant à la diffusion des électrons libres par un seul site  $v(\mathbf{r})$ ;

—  $S(E)$  est la matrice

$$\frac{1}{\tau} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{t^{-1}(E) - \tau G_0(\mathbf{k}, E)} \quad (2)$$

où

—  $\tau$  est le volume de la zone de Brillouin ;

—  $t(E)$  la matrice de transition des électrons libres pour le potentiel  $v(\mathbf{r})$ ;

—  $G_0(\mathbf{k}, E)$  est la fonction de Green des électrons libres ;

—  $\Delta_L(\mathbf{r}, E)$  est la fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger pour  $v(\mathbf{r})$ . L'indice  $L = \{l, m\}$  caractérise la représentation du groupe de symétrie ponctuel du cristal.  $t_l \Delta_l(r, E)$  se comporte, à l'extérieur de la sphère « muffin-tin », comme

$$e^{im}(\cos \eta_l j_l(Kr) - \sin \eta_l n_l(Kr)) \quad (\text{Eq. [3] A1})$$

où  $K = \sqrt{E}$ . Les fonctions  $j_l$  et  $n_l$  sont les fonctions de Bessel et Neumann sphériques,  $\eta_l$  est le déphasage de l'onde partielle relié à  $t$  par la relation

$$t_l(E) = -\frac{1}{\sqrt{E}} e^{im} \sin \eta_l.$$

La densité d'états électronique dans le cristal, à l'énergie  $E$ , est, au point  $\mathbf{r}$ ,

$$\rho(\mathbf{r}, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E).$$

Les matrices  $S$  et  $t$  étant diagonales dans la représentation  $L$ , elle s'écrit, pour  $r < r_{\text{MT}}$  :

$$\rho(\mathbf{r}, E) = -\frac{1}{\pi} \sum_L [\Delta_L(\mathbf{r}, E)]^2 \text{Im} S_{LL}(E) \quad (3)$$

$$(\text{Eq. [3] (3.10)})$$

$$= \sum_L [\Delta_L^N(\mathbf{r}, E)]^2 n_L(E) \quad (4)$$

$$(\text{Eq. [3] (4.1)})$$

où les fonctions d'onde  $\Delta_L^N(\mathbf{r}, E)$  sont les fonctions d'onde  $\Delta_L(\mathbf{r}, E)$  normalisées dans la sphère « muffin-tin ». Ces fonctions normalisées permettent de définir les densités partielles  $n_L(E)$ .

Lorsqu'une impureté est introduite dans le cristal, on lui associe le potentiel « muffin-tin »  $v(\mathbf{r})$  auquel correspond la matrice de transition  $t'$ . La densité électronique des états de Bloch diffusés est, pour  $r < r_{\text{MT}}$  :

$$\rho'(\mathbf{r}, E) = -\frac{1}{\pi} \sum_L [\Delta_L^N(\mathbf{r}, E)]^2 \times \text{Im} \left[ \frac{1}{t'^{-1}(E) - t^{-1}(E) + S^{-1}(E)} \right]_{LL} \quad (5)$$

$$(\text{Eq. [3] (4.7)}).$$

Les fonctions d'onde  $\Delta_L^N(\mathbf{r}, E)$  de l'impureté sont normalisées de la même façon que les fonctions d'onde  $\Delta_L(\mathbf{r}, E)$ . Avec les densités d'états partielles de l'impureté  $n_L^i(E)$ ,

$$\rho'(\mathbf{r}, E) = \sum_L [\Delta_L^N(\mathbf{r}, E)]^2 n_L^i(E). \quad (6)$$

Le problème central est l'évaluation des éléments de matrice de  $S$ . Harris [3] a montré que l'on pouvait éviter l'intégration numérique de (2) en exploitant une propriété générale des fonctions de Green. Il vient

$$PP \int \frac{n_L(E') dE'}{E - E'} = PP \int \frac{n_L^s(E') dE'}{E - E'} + [\text{Re} S_{LL}(E) - \text{Re} t_L(E)] \int [\Delta_L(\mathbf{r}, E)]^2 d^3\mathbf{r} \quad (7)$$

(Eq. [3] (4.6))

où  $n_L^s(E)$  est la densité partielle relative à  $G^s$  dans un développement identique à (4). L'équation (7) permet d'évaluer  $\text{Re} S_{LL}(E)$ , alors que les équations (3) et (4) fournissent  $\text{Im} S_{LL}(E)$ .

Cette formulation par la matrice  $t$  est reliée aux équations de la méthode KKR puisque, dans (2),  $\det [t^{-1}(E) - \tau G_0(\mathbf{k}, E)] = 0$  est en fait l'équation séculaire KKR

$$|B_{LL'}(\mathbf{k}, \kappa) + \kappa \cotg \eta_l \delta_{LL'}| = 0 \quad [6, 7] \quad (8)$$

avec  $\kappa = \sqrt{E}$ . Les quantités  $B_{LL'}(\mathbf{k}, \kappa)$  sont les coefficients de structure KKR dépendants de  $\mathbf{k}$  et de  $\kappa$ .

L'équation séculaire correspondante de la méthode LMTO est :

$$\det |S(\mathbf{k}) - P(E)| = 0$$

ou

$$|S_{LL'}(\mathbf{k}) - P_L(E) \delta_{LL'}| = 0 \quad (\text{Eq. [8] (4.22b)}) \quad (9)$$

avec  $S_{LL'}(\mathbf{k})$  coefficients de structure LMTO, dépendants de  $\mathbf{k}$ , indépendants de  $E$  et

$$P_L(E) = 2(2l + 1) \frac{D_l(E) + l + 1}{D_l(E) - l}$$

où

$$D_l(E) = \left[ r \frac{dR_l(r, E)}{dr} \frac{1}{R_l(r, E)} \right]_{r=r_{\text{MT}}}$$

contient essentiellement la dérivée logarithmique en  $r_{\text{MT}}$  de la fonction d'onde radiale  $R_l(r, E)$  qui correspond en LMTO à  $\Delta_l(r, E)$ .

Andersen [8] a montré que cette équation séculaire LMTO (9) s'obtient par passage à la limite lorsque  $\kappa$  tend vers zéro de l'équation séculaire KKR (8) : la matrice  $S_{LL'}(\mathbf{k})$  est la limite de la matrice  $B_{LL'}(\mathbf{k}, \kappa)$ , la matrice  $P_L$ , la limite de la matrice  $-\kappa \cotg \eta_l$  ou de la matrice  $t_L^{-1}(E)$ . Nous avons effectué ce même

passage dans les équations (1) → (8). A la matrice  $S(E)$  définie par (2) correspond la matrice

$$\Sigma(E) = \frac{1}{\tau} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{P(E) - S(\mathbf{k})}$$

(3) devient :

$$\rho(\mathbf{r}, E) = -\frac{1}{\pi} \sum_L [R_L^N(\mathbf{r}, E)]^2 \dot{P}_L(E) \text{Im} \Sigma_{LL}(E) \quad (10)$$

avec  $\dot{P} = \frac{d}{dE} P$  tandis que (5) s'écrit

$$\rho'(\mathbf{r}, E) = -\frac{1}{\pi} \sum_L [R_L^N(\mathbf{r}, E)]^2 \dot{P}_L(E) \times \text{Im} \left[ \frac{1}{P'(E) - P(E) + \Sigma^{-1}(E)} \right]_{LL} \quad (11)$$

A l'évaluation de  $S(E)$  se substitue l'évaluation de  $\Sigma(E)$ . D'après (4) et (10)

$$\text{Im} \Sigma_{LL}(E) = -\pi \frac{n_L(E)}{P_L(E)} \quad (12)$$

Le calcul de  $\text{Re} \Sigma_{LL}(E)$  est obtenu par passage à la limite de la relation (7) :

$$-\frac{1}{\pi} \text{Im} G^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E) = -\frac{1}{\pi} \sum_L \text{Im} t_l [A_L(\mathbf{r}, E)]^2$$

est nulle *a priori* lorsque  $\kappa$  tend vers zéro. Cependant, dans la méthode LMTO, l'énergie cinétique  $\kappa^2$  des électrons dans la zone interstitielle est posée nulle. Ainsi, dans cette région, l'équation de Schrödinger pour le potentiel unique  $v(\mathbf{r})$  est remplacée par l'équation de Laplace dont la solution radiale de norme finie et de moment cinétique  $l$  est de la forme  $r^{-l-1}$ . Cette solution a les caractéristiques d'un état lié d'énergie  $E_L^*$  telle que :

$$D_L(E_L^*) = -l - 1$$

de densité d'états  $n_L^s(E) = \delta(E - E_L^*)$ . A la limite, (7) devient

$$PP \int \frac{n_L(E') dE'}{E - E'} = \frac{1}{E - E_L^*} + \dot{P}_L(E) [\text{Re} \Sigma_{LL}(E) - P_L^{-1}(E)].$$

Il vient :

$$\text{Re} \Sigma_{LL}(E) = \frac{1}{P_L(E)} + \frac{f_L(E)}{\dot{P}_L(E)} \quad (13)$$

en posant

$$f_L(E) = PP \int \frac{n_L(E') dE'}{E - E'} - \frac{1}{E - E_L^*}$$

La densité électronique (11) s'écrit alors, compte tenu de (12) et (13) :

$$\rho'(\mathbf{r}, E) = \sum_L \frac{\dot{P}_L(E)}{P_L(E)} n_L(E) [R_L^N(\mathbf{r}, E)]^2 \frac{1}{\left[ \frac{P_L'(E)}{P_L(E)} + \frac{P_L'(E) - P_L(E)}{\dot{P}_L(E)} f_L(E) \right]^2 + \pi^2 n_L^2(E) \left[ \frac{P_L'(E) - P_L(E)}{\dot{P}_L(E)} \right]^2} \quad (14)$$

On a ainsi réécrit la densité électronique pour l'alliage dilué dans la méthode LMTO. On se place pour toute la suite dans l'approximation de la sphère atomique (ASA) qui consiste à remplacer le rayon « muffin-tin » dans les formules précédentes par le rayon  $s$  de la sphère de Wigner-Seitz.

Les avantages de cette formulation sont ceux de la méthode LMTO-ASA elle-même : la sphère « muffin-tin » devient la sphère atomique et les quantités dépendant de l'énergie telles que les fonctions d'onde, leurs dérivées logarithmiques sur la sphère atomique sont obtenues par développement limité autour d'une énergie  $E_v$ . Seules sont à déterminer, une fois pour toutes, les fonctions d'onde à cette énergie  $E_v$ , que l'on choisit au voisinage du milieu de la bande des états occupés afin de minimiser les erreurs introduites par ce développement. Donnons à titre d'exemple, le développement de  $P_l(E)$  (Eq. [8] (2.19), (2.20), (2.25))

$$P_l(E) \simeq 2(2l+1) \times \left[ 1 + \frac{(2l+1)(-\alpha + a\varepsilon + b\varepsilon^2)}{\varepsilon + (D_v - l)(-\alpha + a\varepsilon + b\varepsilon^2)} \right]$$

ainsi que celui de la fonction d'onde radiale (Eq. [8] (2.2))

$$R_l(r, E) \simeq R_l(r, E_v) + \omega_l(E) \dot{R}_l(r, E_v)$$

avec

$$\varepsilon = E - E_v$$

$$\alpha = sR_l^2(s, E_v)$$

$$a = -sR_l(s, E_v) \dot{R}_l(s, E_v)$$

$$\text{où } \dot{R}_l(r, E_v) = \left[ \frac{d}{dE} R_l(r, E) \right]_{E=E_v}$$

$$b = \alpha \int_0^s \dot{R}_l^2(r, E_v) r^2 dr$$

$$D_v = \left[ r \frac{1}{R_l(r, E_v)} \frac{dR_l(r, E_v)}{dr} \right]_{r=s}$$

$$\omega_l(\varepsilon) \simeq \frac{\alpha\varepsilon}{\alpha - b\varepsilon^2}$$

Comme dans l'approche de Koster et Slater [10], les états de diffusion résonnante apparaissent à

l'énergie  $E_L^R$  si la condition  $g_L(E_L^R) = 0$  est satisfaite où  $\Delta N(E)$  s'écrit alors :

$$g_L(E) = f_L(E) + \frac{\dot{P}_L(E)}{P_L(E)} \frac{P_L(E)}{P_L(E) - P_L(E)}.$$

Cette énergie peut correspondre à celle d'un état lié, pour la représentation  $L$ , si  $n_L(E) = 0$ . Dans ce cas, par passage à la limite et en appliquant la relation

$$\delta(x - x_0) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{(x - x_0)^2 + \varepsilon^2},$$

on obtient :

$$\rho_L(E) = \frac{\dot{P}_L(E) \dot{P}_L(E)}{[P_L(E) - P_L(E)]^2} \frac{1}{|\dot{g}_L(E)|} \delta(E - \bar{E}_L)$$

avec

$$g_L(\bar{E}_L) = 0$$

et

$$\dot{g}_L(E) = \frac{d}{dE} g_L(E).$$

Cet état contient alors, dans la cellule d'impureté,  $q_L$  électrons :

$$q_L = \frac{\dot{P}_L(\bar{E}_L) \dot{P}_L(\bar{E}_L)}{[P_L(\bar{E}_L) - P_L(\bar{E}_L)]^2} \frac{1}{|\dot{g}_L(\bar{E}_L)|}.$$

Exprimons maintenant dans la méthode LMTO-ASA le changement des nombres d'états d'énergie inférieure à  $E$  entre le cristal perturbé et le cristal parfait. Dans la méthode KKR, il s'écrit avec les notations de Podloucky, Zeller et Dederichs ([4], Eq. 22) :

$$\Delta N(E) = \frac{2}{\pi} \sum_L \{ [\eta_i'(E) - \eta_i(E)] - \text{Im Log} [1 - (\tilde{G} - \tilde{G}^s)_{LL}(t' - t)_L] \}; \quad (15)$$

La matrice  $(\tilde{G} - \tilde{G}^s)$  s'écrit :

$$\tilde{G} - \tilde{G}^s = t^{-1} S t^{-1} - t^{-1}.$$

Elle devient, dans la méthode LMTO-ASA

$$\lim (\tilde{G} - \tilde{G}^s) = P \Sigma P - P$$

tandis que les quantités  $\frac{2}{\pi} \eta_i'(E)$ ,  $\frac{2}{\pi} \eta_i(E)$  se transforment en  $\frac{2}{\pi} \eta_i(0)$  et  $\frac{2}{\pi} \eta_i(0)$  qui sont les nombres d'états liés de symétrie  $L$  des potentiels  $v(\mathbf{r})$  et  $v(\mathbf{r})$ . (15) s'écrit :

$$\Delta N(E) = \frac{2}{\pi} \sum_L [\eta_i(0) - \eta_i(0)] - \text{Im Log} [1 - (P \Sigma P - P)(P'^{-1} - P^{-1})]_{LL}.$$

On pose :

$$[1 - (P \Sigma P - P)(P'^{-1} - P^{-1})]_{LL} = | [1 - (P \Sigma P - P)(P'^{-1} - P^{-1})_{LL} ] e^{-i\Delta_L(E)} |.$$

$$\Delta N(E) = \frac{2}{\pi} \sum_L [\eta_i(0) - \eta_i(0)] + \Delta_L(E)$$

où

$$\text{tg } \Delta_L(E) = \frac{\frac{\pi}{P_L(E)} [P_L'(E) - P_L(E)] n_L(E)}{\frac{P_L'(E)}{P_L(E)} + \frac{P_L'(E) - P_L(E)}{P_L(E)} f_L(E)}.$$

$\Delta_L(E)$  est un déphasage généralisé pour les états de symétrie  $L$ . L'écran de l'impureté doit satisfaire à la règle de somme de Friedel :

$$\Delta N(E_F) = \Delta Z$$

où  $E_F$  est le niveau de Fermi et  $\Delta Z$  la différence des numéros atomiques des atomes de l'impureté et de la matrice.

**3. Structure électronique des impuretés « s-p » dans le fer ferromagnétique : Fe(Al, Si, P, Ga).** — L'étude expérimentale de la structure électronique des impuretés « s-p » dissoutes dans le fer ferromagnétique met en évidence :

— un changement d'aimantation à saturation par atome d'impureté relativement indépendant de la valence de l'impureté, dont la valeur est approximativement opposée à celle du moment magnétique du fer ;

— l'existence d'une perturbation magnétique à peu près localisée sur l'impureté, l'atome d'impureté portant un faible moment magnétique ;

— un changement de signe avec la valence de l'impureté du champ hyperfin sur l'impureté ;

— une faible variation du coefficient électronique de chaleur spécifique avec la valence de l'impureté.

Le calcul de la structure électronique de ces alliages effectué suivant la méthode LMTO-ASA décrite au § 2 permet de rendre compte de ces résultats. Il nécessite la connaissance :

— de la structure électronique du fer ferromagnétique,

— du potentiel d'impureté.

**3.1 STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE LA MATRICE.** — Nous avons tout d'abord calculé de façon auto-cohérente la structure électronique du fer ferromagnétique par la méthode LMTO-ASA, pour un paramètre de réseau de 5,4 u.a. [11].

Elle est comparable aux structures les plus récentes obtenues par d'autres méthodes et publiées dans la littérature [12, 13].

Les énergies  $E_L^*$  définies au § 2 valent en Ryd.,  $E_s^{*\uparrow} = 0,508$  ;  $E_s^{*\downarrow} = 0,557$  ;  $E_p^{*\uparrow} = 1,486$  ;  $E_p^{*\downarrow} = 1,539$  ;  $E_d^{*\uparrow} = 0,576$  ;  $E_d^{*\downarrow} = 0,725$ . Les densités d'états partielles sont calculées par la méthode des tétraèdres pour 120 points dans le  $1/48^e$  de la zone de Brillouin. Les densités totales, par direction

de spin, sont représentées sur la figure 1. Les nombres d'électrons de symétrie s, p, d sont :  $N_s^{Fe\uparrow} = 0,316$  ;  $N_s^{Fe\downarrow} = 0,322$  ;  $N_p^{Fe\uparrow} = 0,365$  ;  $N_p^{Fe\downarrow} = 0,404$  ;  $N_d^{Fe\uparrow} = 4,408$  ;  $N_d^{Fe\downarrow} = 2,163$  dans une cellule de fer. Le niveau de Fermi est situé à 0,705 Ryd., les

énergies de bas de bande sont  $E_b^{\uparrow} = 0,072$  Ryd.,  $E_b^{\downarrow} = 0,115$  Ryd. Le moment magnétique calculé est de 2,2  $\mu_B$ .

3.2 LE POTENTIEL D'IMPURETÉ. — Pour tenir compte d'une certaine manière de l'environnement de l'impureté dans l'alliage, on considère tout d'abord un cristal fictif non magnétique de structure cubique centrée, dont le paramètre est celui du fer ferromagnétique, et constitué d'atomes de même nature chimique que celle de l'impureté. On calcule le potentiel « muffin-tin » auto-cohérent de ce métal en se limitant à la version « canonique » de la méthode LMTO-ASA qui néglige l'hybridation entre états de symétries différentes. On utilise ensuite ce potentiel canonique comme potentiel d'impureté, en lui ajoutant au besoin une constante  $v_0$  de façon que la cellule d'impureté soit neutre ou que la règle d'écran de Friedel soit satisfaite.

3.3 RÉSULTATS NUMÉRIQUES. — Les transformées de Hilbert des densités partielles par direction de spin du fer intervenant dans les densités d'états de l'impureté sont calculées par une méthode de fonctions splines cubiques [14].

On donne dans le tableau I, pour les 4 impuretés considérées Al, Si, P, Ga :

- les nombres d'électrons par direction de spin, par symétrie, dans la cellule d'impureté ;
- les nombres d'électrons écartés par l'impureté, par direction de spin et par symétrie.

Sur les figures 2a, b, c sont représentées les densités d'états partielles des impuretés Al, Si, P, sur les figures 3 et 4, les déphasages généralisés, pour la direction de spin des états minoritaires, pour Al et P, lorsque la règle de Friedel est satisfaite.

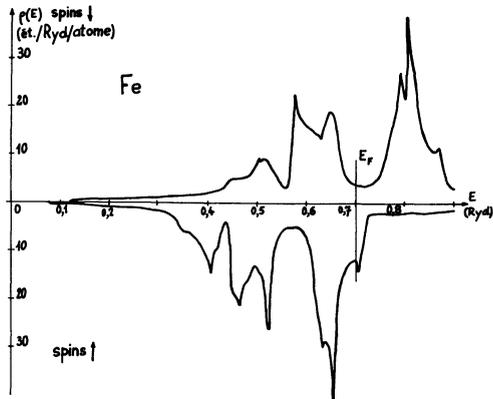


Fig. 1. — Densités électroniques du fer ferromagnétique par direction de spin.

[Electronic densities of ferromagnetic iron for each spin direction.]

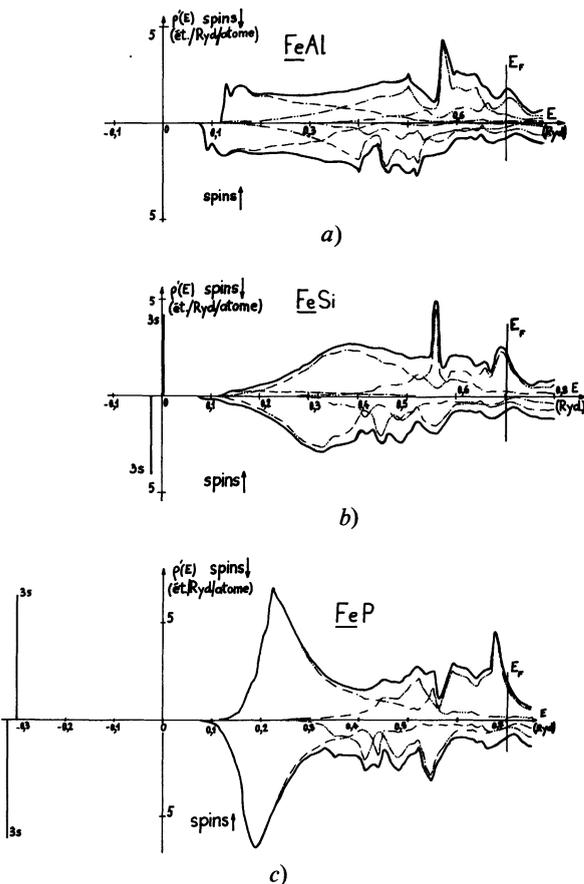


Fig. 2. — Densités d'états locales par direction de spin et par symétrie des alliages  $\underline{Fe}(\text{Al, Si, P})$ .

— total  
 - - - s  
 - · - p  
 - · · - d

a :  $\underline{FeAl}$   
 b :  $\underline{FeSi}$   
 c :  $\underline{FeP}$

[Local densities of states for each spin direction and for each symmetry for the alloys  $\underline{Fe}(\text{Al, Si, P})$ .]

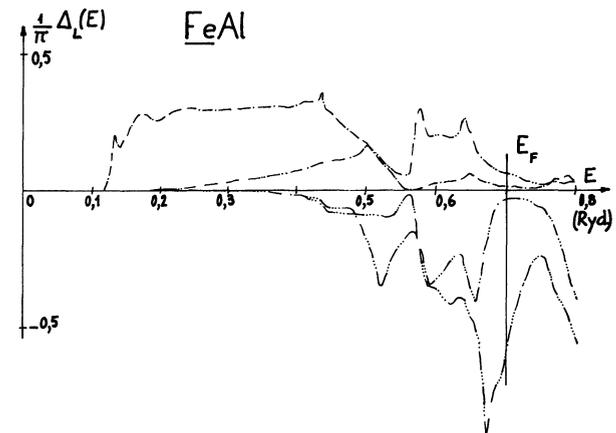


Fig. 3. — Nombres d'électrons déplacés d'énergie inférieure à  $E$ , par symétrie, pour la direction des spins minoritaires, dans le cas de  $\underline{FeAl}$ .

— s  
 - - -  $\Gamma_{12}$   
 - · - p  
 - · · -  $\Gamma_{25}$

Il faut multiplier ces nombres d'états par 3 pour les états p, par 2 pour les états  $\Gamma_{12}$ , par 3 pour les états  $\Gamma_{25}$ .

[Numbers of displaced electrons, up to the energy  $E$ , for each symmetry and for the minority spin direction in the case of  $\underline{FeAl}$ . These numbers of states must be multiplied by 3 for the p states, by 2 for the  $\Gamma_{12}$  states, by 3 for the  $\Gamma_{25}$  states.]

Tableau 1. — *Ecran des impuretés dans les alliages Fe(Al, Si, P, Ga).*

[Screening of the impurities for the alloys Fe(Al, Si, P, Ga).]

	Al		Si		P		Ga	
$-v_0$ (Ryd.)	0,65	0,02	0,72	0,25	0,648	0,44	0,795	0,125
$n_s^\downarrow$	0,052	0,385	0,561	0,488	0,702	0,660	0,509	0,429
$n_p^\downarrow$	0,617	0,504	0,808	0,655	1,049	0,953	0,669	0,539
$n_d^\downarrow$	0,494	0,167	0,724	0,287	0,807	0,523	0,373	0,143
$q_s^\downarrow$	0,389	—	0,533	0,421	0,679	0,634	0,480	0,268
$\bar{E}_s^\downarrow$ (Ryd.)	- 0,025	—	- 0,224	0,004	- 0,443	- 0,305	- 0,177	0,095
$N_\uparrow^{\text{imp}}$	1,552	1,057	2,093	1,430	2,558	2,136	1,551	1,112
$n_s^\uparrow$	0,555	0,375	0,555	0,481	0,701	0,657	0,503	0,421
$n_p^\uparrow$	0,579	0,450	0,771	0,606	1,055	0,910	0,635	0,489
$n_d^\uparrow$	0,412	0,178	0,576	0,271	0,636	0,432	0,331	0,159
$q_s^\uparrow$	0,379	—	0,522	0,407	0,667	0,622	0,470	0,237
$\bar{E}_s^\uparrow$ (Ryd.)	- 0,054	—	- 0,246	- 0,023	- 0,457	- 0,322	- 0,202	0,061
$N_\uparrow^{\text{imp}}$	1,426	1,003	1,903	1,358	2,392	2,000	1,469	1,070
$N_\uparrow^{\text{imp}} + N_\downarrow^{\text{imp}}$	2,978	2,060	3,995	2,788	4,950	4,136	3,020	2,182
$N_\uparrow^{\text{imp}} - N_\downarrow^{\text{imp}}$	- 0,126	- 0,054	- 0,190	- 0,073	- 0,166	- 0,136	- 0,081	- 0,042
$\mu_{\text{exp}}^{\text{loc}} (\mu_B)$	$\simeq 0$ (a)		$\simeq 0$ (a)		0,3 (b)		$\simeq 0$ (a)	
$\Delta N_\uparrow^{\text{imp}}$	- 3,663	- 4,086	- 3,186	- 3,731	- 2,697	- 3,089	- 3,620	- 4,019
$\Delta N_\downarrow^{\text{imp}}$	- 1,336	- 1,831	- 0,795	- 1,457	- 0,330	- 0,752	- 1,337	- 1,776
$\Delta N_\uparrow^{\text{imp}} - \Delta N_\downarrow^{\text{imp}}$	- 2,327	- 2,255	- 2,391	- 2,274	- 2,367	- 2,337	- 2,283	- 2,243
$\Delta M (\mu_B/\text{atome})$	- 2,2 (c)		- 2,2 (c)		- 2,6 (d)		- 1,43 (e)	- 1,57 (f)
$\Delta Z_s^\downarrow$	- 0,973	- 0,986	- 0,964	- 0,971	- 0,952	- 0,956	0,033	0,022
$\Delta Z_p^\downarrow$	- 2,649	- 2,814	- 2,589	- 2,670	- 2,541	- 2,571	0,383	0,249
$\Delta Z_d^\downarrow$	- 0,567	- 1,602	- 0,355	- 1,077	- 0,317	- 0,582	4,251	3,229
$\Delta Z_s^\uparrow$	- 0,883	- 0,948	- 0,832	- 0,874	- 0,767	- 0,792	0,149	0,091
$\Delta Z_p^\uparrow$	- 2,664	- 2,881	- 2,535	- 2,699	- 2,411	- 2,494	0,401	0,187
$\Delta Z_d^\uparrow$	- 3,613	- 3,765	- 3,550	- 3,697	- 3,533	- 3,614	1,352	1,211
$\Delta Z^\uparrow + \Delta Z^\downarrow$	- 11,348	- 12,997	- 10,825	- 11,989	- 10,521	- 11,009	6,569	4,988
$\Delta Z^\uparrow - \Delta Z^\downarrow$	- 2,966	- 2,191	- 3,009	- 2,552	- 2,901	- 2,791	- 2,765	- 2,011

Tableau II. — Densités électroniques et champs hyperfins au noyau de l'impureté des alliages  $\underline{\text{Fe}}(\text{Al, Si, P, Ga})$  :

↑ direction de spin des états majoritaires,  
 ↓ direction de spin des états minoritaires,  
 indice c : états de conduction ; indice l : état lié 3s (Al, Si, P) ou 4s (Ga).  
 (a) Réf. [28] ; (b) Réf. [25].

[Electronic densities and hyperfine fields at the nucleus of the impurity in  $\underline{\text{Fe}}(\text{Al, Si, P, Ga})$  :

↑ majority spin states,  
 ↓ minority spin states,  
 c index : conduction states ; l index : bound state 3s (Al, Si, P) or 4s (Ga).  
 (a) Ref. [28] ; (b) Ref. [25].]

	Al		Si		P		Ga	
$-v_0$ (Ryd.)	0,65	0,02	0,72	0,25	0,648	0,44	0,795	0,125
$\rho_c^\uparrow$	0,345	1,48	0,345	0,54	0,567	0,523	0,691	2,70
$\rho_c^\downarrow$	0,323	1,550	0,277	0,50	0,362	0,370	0,592	3,14
$\Delta\rho_c$	0,022	- 0,07	0,068	0,04	0,205	0,153	0,099	- 0,44
$\rho_l^\uparrow$	1,837	—	3,480	2,30	6,004	5,438	6,760	2,360
$\rho_l^\downarrow$	1,924	—	3,614	2,44	6,179	5,622	7,019	2,120
$\Delta\rho_l$	- 0,087	—	- 0,134	- 0,14	- 0,175	- 0,184	- 0,259	0,24
$H_{\text{hf}}^{\text{calc}}$ (kG)	- 34	- 36,7	- 34,6	- 52,4	15,7	- 16,2	- 83,9	- 105
$H_{\text{hf}}^{\text{exp}}$ (kG)	- 55 (a)		—		+ 132 (b)		- 110 (a)	

◀  $v_0$  constante du potentiel satisfaisant aux conditions :

- de cellule neutre (colonne gauche) ;
- d'écran total (colonne droite).

↑ : direction de spin états majoritaires,  
 ↓ : direction de spin états minoritaires.

$n_s^c, n_p^c, n_d^c, N_\sigma^{\text{imp}}$  : nombres d'électrons de symétrie s, p, d et nombre d'électrons total dans la cellule d'impureté.

$q_s^c, E_s^c$  : nombre d'électrons liés s dans la cellule d'impureté (3s : Al, Si, P ; 4s : Ga) et énergie de cet état.

$\Delta N_\sigma^{\text{imp}}$  : changement du nombre d'électrons sur l'impureté par rapport au nombre d'électrons dans la cellule du fer.

$\Delta M$  : changement d'aimantation à saturation par atome d'impureté.  $\Delta Z_s^c, \Delta Z_p^c, \Delta Z_d^c$  : composantes s, p, d de la charge d'écran de l'impureté.

(a) Réf. [22] ; (b) Réf. [23] ( $\mu$  est déterminé au signe près) ;

(c) Réf. [24] ; (d) Réf. [25] ; (e) Réf. [26] ; (f) Réf. [27].

[ $v_0$  constant potential for :

- neutral cell (left column),
- total screening (right column).

↑ : majority spin states,  
 ↓ : minority spin states.

$n_s^c, n_p^c, n_d^c, N_\sigma^{\text{imp}}$  : numbers of electrons with s, p, d symmetry and total number of electrons in the impurity cell.

$q_s^c, E_s^c$  : number of s bound electrons in the impurity cell (3s : Al, Si, P ; 4s : Ga) and energy of this state.

$\Delta N_\sigma^{\text{imp}}$  : change of the number of electrons on the impurity versus the number of electrons in the iron cell.

$\Delta M$  : change of saturation magnetization per impurity atom.

$\Delta Z_s^c, \Delta Z_p^c, \Delta Z_d^c$  : s, p, d components of the impurity charge.

(a) Ref. [22] ; (b) Ref. [23] ( $\mu$  is determined except the sign) ;

(c) Ref. [24] ; (d) Ref. [25] ; (e) Ref. [26] ; (f) Ref. [27].]

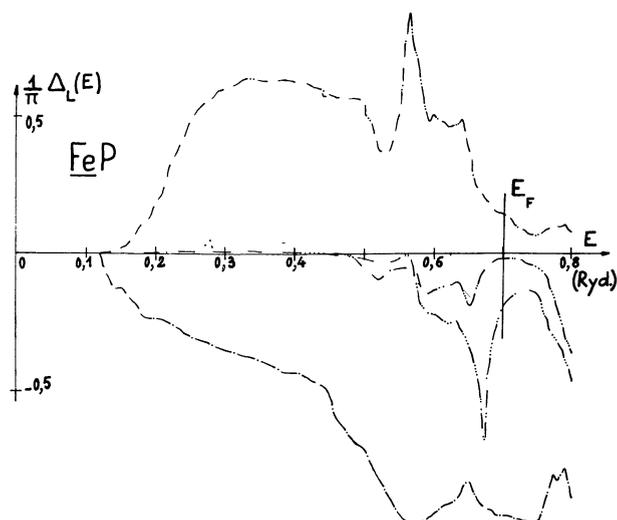


Fig. 4. — Nombres d'électrons déplacés d'énergie inférieure à  $E$ , par symétrie, pour la direction de spins minoritaires, dans le cas de  $\underline{\text{FeP}}$  (voir légende Fig. 3).

[Numbers of displaced electrons up to the energy  $E$ , for each symmetry and for the minority spin direction in the case of  $\underline{\text{FeP}}$  (see caption of Fig. 3).]

Dans le tableau II, on a reporté les densités électroniques et les champs hyperfins au noyau de l'impureté. En se limitant à l'interaction de contact de Fermi, le champ hyperfin s'écrit :

$$H_{\text{hf}} = \frac{8\pi}{3} \mu_B \int_0^{E_F} (\rho'_{\uparrow}(0, E) - \rho'_{\downarrow}(0, E)) dE.$$

3.4 ANALYSE ET DISCUSSION. — On se place tout d'abord dans le cas où la règle de Friedel est satisfaite.

L'examen des densités électroniques partielles sur l'impureté et des nombres d'électrons dans la cellule d'impureté permet de se rendre compte de la constitution de l'écran de l'impureté : les états s sont soit résonnants (Al), soit liés (3s : Si, P ; 4s : Ga). Les états s de Al peuvent d'ailleurs être responsables du pic observé dans le spectre de rayons X mous dans le domaine des bandes  $L_{23}$  de Al et  $M_{23}$  du Fe de l'alliage  $\underline{\text{FeAl}}$ , à 8 eV en dessous du bord de Fermi [15]. Le caractère résonnant des états p est manifeste pour Si et P tandis que les états d ont une contribution non négligeable qui devient de plus en plus importante lorsque l'on se déplace dans la période. La polarisation des électrons sur l'impureté  $N_{\uparrow}^{\text{imp}} - N_{\downarrow}^{\text{imp}}$  reste faible et cohérente avec les faibles moments magnétiques locaux mesurés sur l'impureté par diffraction de neutrons. La différence des changements  $\Delta N_{\uparrow}^{\text{imp}} - \Delta N_{\downarrow}^{\text{imp}}$  entre le nombre d'électrons sur l'impureté et le nombre d'électrons sur le fer est à peu près égale à la valeur du moment magnétique du fer changée de signe. Cette différence est comparable au changement d'aimantation par atome d'impureté hormis dans le cas du Ga.

Les différences  $\Delta N_{\uparrow}^{\text{imp}} - \Delta N_{\downarrow}^{\text{imp}}$  sont quasiment invariantes lorsque l'on passe de la condition de neutralité locale à la condition d'écran total. Par contre les différences  $\Delta Z_{\uparrow} - \Delta Z_{\downarrow}$  entre nombres d'électrons écrantés reflètent la différence entre les conditions imposées et paraissent plus proches des changements d'aimantation lorsque la condition de Friedel est appliquée (cf. Ga). Les résultats dépendent de la façon dont le potentiel d'impureté est déterminé et ils devraient en principe être plus satisfaisants lorsqu'il obéit à la condition de Friedel qui est une condition d'auto-cohérence. De plus, lorsque la condition de Friedel est appliquée, on constate des écarts à la neutralité locale non négligeables qui imposeraient en fait de traiter les modifications induites par l'impureté sur ses voisins.

Les champs hyperfins calculés sur l'impureté sont comparables aux champs mesurés sauf pour le phosphore, la valeur du Si n'étant pas mesurée. Le champ hyperfin semble résulter de la compétition entre la contribution des états de conduction qui augmente avec la valence de l'impureté et la contribution des états liés qui diminue avec la valence.

Quant aux variations mesurées des coefficients électroniques des chaleurs spécifiques [16, 17], elles dépendent essentiellement des fortes variations avec l'énergie des déphasages généralisés  $\Delta_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(E)$  prises au niveau de Fermi. Or pour le fer ferromagnétique et pour la direction des spins majoritaires, le niveau de Fermi se situe dans une région où  $n(E)$  varie beaucoup, ce qui rend délicate l'estimation numérique de ces quantités (voir Fig. 1). Cette étude se poursuit au Laboratoire tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental [18].

La structure électronique des impuretés « s-p » que nous avons calculée peut être comparée aux structures calculées par Demangeat et Parlebas [19] d'une part, par Terakura [20] d'autre part. Le modèle de liaisons fortes de Demangeat et Parlebas ne donne que des résultats semi-quantitatifs. Le modèle KKR de Terakura est plus semblable au nôtre et donne des résultats comparables [20, 21]. Cependant, la linéarisation propre à la méthode LMTO-ASA lui confère une grande simplicité de mise en œuvre.

4. Conclusion. — Par passage à la limite, la méthode LMTO-ASA a été étendue au problème des alliages dilués substitutionnels formulé par Beeby et Harris dans le cadre de la méthode KKR.

Appliquée aux alliages de fer ferromagnétique avec des impuretés « s-p », elle donne des résultats comparables aux résultats théoriques déduits de la méthode KKR et en aussi bon accord avec les valeurs expérimentales. Cependant, la méthode LMTO-ASA qui est une méthode de linéarisation présente par rapport à la méthode KKR des avantages pratiques qui se traduisent, comme pour la détermination des structures de bandes, par des temps de calcul considérablement diminués.

Dans le calcul qui fait l'objet de cet article, la

condition d'auto-cohérence que doit remplir le potentiel d'impureté n'a pas été rigoureusement satisfaite. Comme le suggèrent les écarts à la neutralité locale obtenus lorsque la règle d'écran de Friedel est appliquée, il serait nécessaire de sortir de l'approximation

de potentiel localisé sur la cellule d'impureté et de tenir compte des modifications du potentiel sur ses voisins. Là encore la méthode LMTO-ASA pourrait se révéler plus avantageuse à mettre en œuvre que la méthode KKR [29].

### Bibliographie

- [1] BEEBY, J. L., *Proc. R. Soc. A* **279** (1964) 82-97.
- [2] BEEBY, J. L., *Proc. R. Soc. A* **302** (1967) 113-36.
- [3] HARRIS, R., *J. Phys. C* **3** (1970) 172-183.
- [4] PODLOUCKY, R., ZELLER, R., DEDERICHS, P. H., *Phys. Rev. B* **22** (1980) 5777-90.
- [5] KORRINGA, J., *Physica* **13** (1947) 392-400.
- [6] KOHN, W., ROSTOKER, N., *Phys. Rev.* **94** (1954) 1111-20.
- [7] HAM, F. S., SEGALL, B., *Phys. Rev.* **124** (1961) 1786-96.
- [8] ANDERSEN, O. K., *Phys. Rev. B* **12** (1975) 3060-83.
- [9] TEMMERMAN, W. M., GYORFFY, B. L., STOCKS, G. M., *J. Phys. F* **8** (1978) 2461-92.
- [10] KOSTER, G. F., SLATER, J. C., *Phys. Rev.* **95** (1954) 1167-76.
- [11] KOENIG, C., Thèse d'Etat, Strasbourg (1981).
- [12] MORUZZI, V. L., JANAK, J. F., WILLIAMS, A. R., *Calculated electronic properties of metals* (Pergamon Press Inc., New York) 1978.
- [13] CALLAWAY, J., WANG, C. S., *Phys. Rev. B* **16** (1977) 2095-105.
- [14] TAURIAN, O. E., *A Method and a Program for the Numerical Evaluation of the Hilbert Transform of a real Function*, Uppsala University, Sweden. Communication privée.
- [15] SAYERS, C. M., MARCH, N. H., DEV, A., FABIAN, D. J., WATSON, L. M., *J. Phys. F* **5** (1975) L 207-10.
- [16] CHENG, C. H., GUPTA, K. P., WEI, C. T., BECK, P. A., *J. Phys. Chem. Solids* **25** (1964) 759-65.
- [17] GUPTA, K. P., CHENG, C. H., BECK, P. A., *J. Phys. Chem. Solids* **25** (1964) 1147-9.
- [18] KUENTZLER, R., Communication privée.
- [19] DEMANGEAT, C., PARLEBAS, J. C., *Phys. Status Solidi (b)* **101** (1980) 723-31.
- [20] TERAKURA, K., *J. Phys. F* **6** (1976) 1385-97.
- [21] KANAMORI, J., YOSHIDA, H. K., TERAKURA, K., in *Proceedings of International Conference on Hyperfine Interactions*, Berlin, 1980.
- [22] HOLDEN, T. M., COMLY, J. B., LOW, G. G., *Proc. Phys. Soc.* **92** (1967) 726-30.
- [23] CADEVILLE, M. C., Communication privée.
- [24] ARROT, A., SATO, H., *Phys. Rev.* **114** (1959) 1420-6.
- [25] MAURER, M., CADEVILLE, M. C., SANCHEZ, J. P., *J. Phys. F* **9** (1979) 271-81.
- [26] ALDRED, A. T., *J. Phys. C* **1** (1968) 1103-11.
- [27] PIERRON, V., Communication privée.
- [28] KONTANI, M., ITOH, J., *J. Phys. Soc. Japan* **22** (1967) 345-6.
- [29] KOENIG, C., DANIEL, E., *J. Physique Lett.* **42** (1981) L-193-5.