



HAL
open science

Sur la structure électronique des métaux et alliages de transition et des métaux lourds

J. Friedel

► **To cite this version:**

J. Friedel. Sur la structure électronique des métaux et alliages de transition et des métaux lourds. Journal de Physique et le Radium, 1958, 19 (6), pp.573-581. 10.1051/jphysrad:01958001906057300 . jpa-00235894

HAL Id: jpa-00235894

<https://hal.science/jpa-00235894>

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.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

SUR LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MÉTAUX ET ALLIAGES DE TRANSITION ET DES MÉTAUX LOURDS

Par J. FRIEDEL,
Physique des Solides, Sorbonne.

Résumé. — La structure électronique des métaux de transition (Fe, Co, Ni, Pd, Pt, etc...) dissous à l'état d'impuretés dans d'autres métaux (Cu, Al, etc...) est assez bien comprise actuellement. Elle permet d'aborder les problèmes qui se posent dans les alliages concentrés et les métaux de transition purs, ainsi que dans les métaux des terres rares (Ce, etc...) et les métaux lourds (U, Pu, etc...).

Abstract. — The electronic structure of transitional metals (Fe, Co, Ni, Pd, Pt, etc...) dissolved as impurities in other metals (Cu, Al, etc...) is now fairly well understood. It helps to understand the problems arising for concentrated alloys and for pure transitional metals, as well as for rare earth metals (Ce, etc...) and heavy metals (U, Pu, etc...).

1. Introduction. — Cet exposé porte essentiellement sur la structure électronique des métaux dits « de transition ». On sait que ces métaux, qui se trouvent à gauche du nickel, du palladium et du platine dans le tableau périodique, possèdent une couronne d'électrons *d* partiellement remplie. Si le physicien des solides délaisse les métaux simples, comme le sodium, pour s'attaquer à ces métaux plus complexes, c'est bien par nécessité. La majorité des métaux sont en effet des métaux de transition et, parmi eux, les plus intéressants industriellement : fer et, dans une certaine mesure, uranium et plutonium.

Nous procéderons ici du simple au compliqué. Le simple, dans ce cas, n'est pas les métaux de transition purs, mais au contraire quelques atomes de transition dissous à l'état d'impuretés dans un métal plus ordinaire tel que le cuivre ou l'aluminium. Nous traiterons donc d'abord des impuretés de transition, puis montrerons quels nouveaux problèmes se posent quand on passe aux alliages concentrés ou aux métaux de transition purs. Nous comparerons également ces métaux à ceux des terres rares (Ce etc...) qui possèdent des couches *f* partiellement remplies, et à ceux de la dernière série (Th, U, Pu, etc...).

2. Impuretés de transition. — 2.1. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET MAGNÉTIQUES. — Quand on

dissout les éléments d'une longue série dans un métal ordinaire comme le cuivre ou l'aluminium, la résistivité résiduelle par % atomique d'impureté, $\frac{\Delta\rho}{100c}$, varie de façon à peu près parabolique avec la différence *Z* de « valence » entre l'impureté et la matrice, pour les petits *Z*. Mais on observe, dans la série des impuretés de transition, un ou

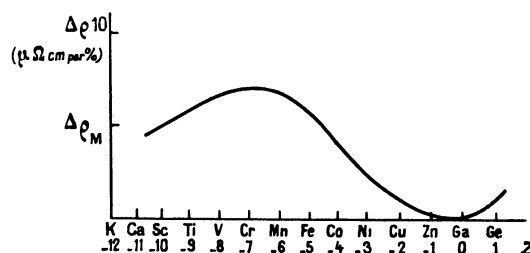


FIG. 1. — Résistivités résiduelles $\Delta\rho$ des impuretés de transition dans l'aluminium. *Z* est la différence de valence. $\Delta\rho$ est exprimée en $\mu\Omega$ par % atomique. $\Delta\rho_M$ est la valeur du pic de résonance calculé à l'aide de l'équation (3).

deux pics bien marqués de $\Delta\rho(Z)$ (fig. 1 et 2), qui s'accompagnent d'ailleurs de fortes anomalies du pouvoir thermoélectrique et de la variation de $\Delta\rho$ avec la température [1], [2]. En concentrations suffisamment faibles, ces impuretés ont en général

une susceptibilité para- ou diamagnétique χ assez forte, mais assez indépendante de la température. Les exceptions connues sont le fer, le manganèse et le chrome dissous dans les métaux nobles (Cu,

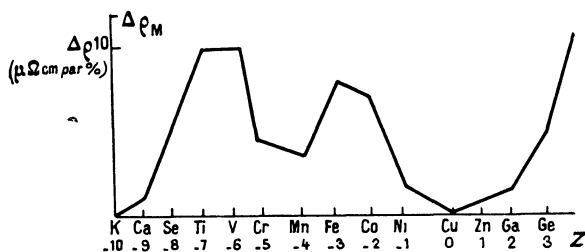


FIG. 2. — Résistivités résiduelles $\Delta\rho$ des impuretés de transition dans le cuivre. Mêmes notations que pour la figure 1. $\Delta\rho_M$ d'après l'équation (4).

Ag, Au). Contrairement au cas général, ces dernières impuretés sont porteurs d'un moment magnétique permanent, de quelques magnétons de Bohr par atome, qui leur donne un paramagnétisme de Langevin à haute température [1], [3]:

$$\left(\chi = \frac{C}{T - \theta}\right)$$

L'existence de pics nets de la résistivité $\Delta\rho(Z)$ suggère que celle-ci se produit par un phénomène de résonance dû à la présence de niveaux liés virtuels. Ce phénomène est bien connu dans la diffusion des électrons par les atomes d'un gaz et aussi en physique nucléaire [4]. Nous en rappelons les grandes lignes, avant de l'appliquer au cas qui nous intéresse.

2.2. NIVEAUX LIÉS VIRTUELS. — Considérons un électron libre d'énergie E , diffusé élastiquement par un atome libre d'un gaz. Supposons que le potentiel attractif V offert par l'atome à l'électron n'est pas tout à fait assez fort pour accepter un certain état lié. Nous prendrons un potentiel $V(r)$ à symétrie sphérique; l'état lié est donc défini par

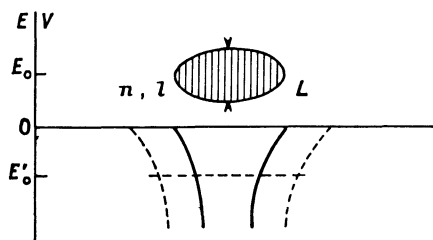


FIG. 3. — Niveau lié virtuel (n, l) d'un électron libre d'énergie E diffusé par un atome libre de potentiel $V(r)$. Niveau d'énergie moyenne E_0 et de largeur L .

deux nombres quantiques n, l (pour $3d$ par exemple, $n = 3, l = 2$). Si nous augmentons un peu la force de V (en pointillé, figure 3), celui-ci accepterait un état n, l d'énergie négative E'_0 (en pointillé). Quand V reprend sa vraie valeur (trait

continu), le niveau n, l remonte en énergie jusqu'à se perdre dans le continuum des états d'énergie positive.

On a intérêt, dans certains cas, à considérer que l'état lié n, l existe encore dans ces conditions, avec une énergie positive E_0 . Il ne peut naturellement pas subsister tel quel: il se combine par résonance avec l'état étendu de même énergie E_0 et de même symétrie angulaire l pour donner deux états d'énergies voisines $E_0 \pm \varepsilon$ (fig. 4); ces états

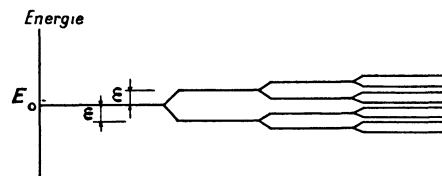


FIG. 4. — Élargissement en énergie d'un niveau lié par résonance avec le continuum des électrons libres.

vont résonner eux-mêmes avec des états étendus pour redonner de nouveaux états, etc... Ces processus de résonance donnent finalement une certaine largeur L en énergie à l'état lié virtuel nl d'énergie moyenne positive E_0 . On montre facilement que ces états liés virtuels jouissent des propriétés suivantes [1], [3]:

1) Ils diffusent fortement les électrons libres d'énergie voisine de E_0 . Ces électrons peuvent être considérés comme captés un certain temps dans le niveau lié virtuel, puis réémis dans une direction plus ou moins quelconque. La « résistivité » $\Delta\rho(E)$ offerte par les atomes aux électrons d'énergie E présente donc un pic de largeur L centré sur E_0 (fig. 5).

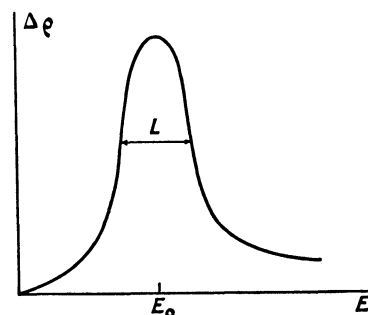


FIG. 5. — Pic de résistivité de résonance pour un niveau lié virtuel d'énergie E_0 et de largeur L .

2) La largeur L est d'autant plus grande que le nombre quantique l est faible et l'énergie E_0 grande (dans la zone d'énergie intéressante ici). Les résonances avec les états étendus sont en effet maxima dans ce cas. Pour $l = 2$ (états d), on peut écrire (1).

$$L \simeq \frac{1}{3} E_0. \quad (1)$$

(1) Pour $l = 0$ (état s), L est si grand que la notion d'état lié virtuel perd toute signification.

2.3. APPLICATION AUX IMPURETÉS DE TRANSITION. — Une impureté telle que le potassium a une couronne $3d$ tellement instable qu'elle est certainement vide. Les états d sont au-dessus du niveau de Fermi E_M de la matrice (fig. 6). Une impureté telle que le cuivre a, au contraire, une couronne d assez stable pour être sans doute complètement

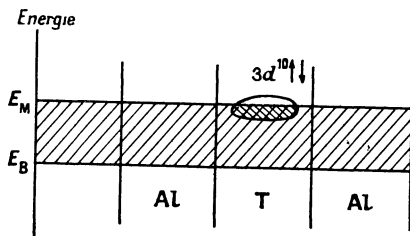


FIG. 6. — Niveau lié virtuel $3d^{10}\uparrow\downarrow$ d'une impureté de transition dissoute dans l'aluminium.

pleine. Les états d sont au-dessous de E_M . Dans la première série des métaux de transition, l'énergie des couronnes d traverse donc nécessairement le niveau de Fermi E_M de la matrice quelque part dans la série. Quand son énergie est voisine de E_M , un état d est certainement élargi en un état lié virtuel, par résonance avec les états étendus de même énergie dans la bande de conductibilité de la matrice. On s'attend ainsi à ce que la résistivité $\Delta\rho(Z)$, présente, dans la série, un pic chaque fois qu'un tel état traverse le niveau de Fermi de la matrice.

Dans les alliages d'aluminium, figure 1, un seul pic, très continu, est observé. Ceci suggère que, dans ce cas, la couronne d d'un atome d'impureté donne naissance à un seul état lié virtuel $3d^{10}$, qui peut contenir tous les électrons de la couronne et qui se vide progressivement dans la série. Le maximum observé vers le chrome correspondrait à une couronne à moitié vide ($E_0 \simeq E_M$), représentée figure 6. Les deux moitiés de la couronne d de spins opposés se vident ainsi simultanément. L'atome d'impureté ne devrait donc avoir aucun moment magnétique permanent, mais seulement un fort paramagnétisme de Pauli et un fort diamagnétisme de Landau. Il aurait une susceptibilité magnétique pouvant être, suivant les cas, fortement dia- ou paramagnétique, mais peu dépendante de la température. Ces prédictions sont en accord avec l'expérience (cf. § 2). Le terme de Pauli vient ici de ce que le niveau lié virtuel augmente fortement la densité des états au niveau de Fermi ; celui de Landau, de ce que les couronnes d peuvent être élargies spatialement par le phénomène de résonance, ce qui augmente leur diamagnétisme d'orbite.

Il peut sembler *a priori* étonnant qu'on n'observe qu'un seul état lié virtuel $3d$. Divers facteurs tendent en effet à séparer cet état en plusieurs états d'énergies différentes :

1) Potentiel de réseau qui, pour un environnement cubique comme c'est le cas ici, tend à séparer en énergie les 3 états de symétrie xy, yz, zx des 2 états de symétrie $x^2 - y^2, x^2 - z^2$.

2) Corrélations de Coulomb entre électrons d'une même couronne d , tendant à subdiviser l'état $3d$ en niveaux discrets d'énergie, qui correspondraient aux couronnes $3d^0, 3d^1, 3d^2$, etc...

3) Corrélations d'échange, qui tendent à aligner parallèlement les spins des électrons d'une même couronne. L'état $3d^{10}$ se décomposerait alors en deux états $3d^5\uparrow$ et $3d^5\downarrow$ d'énergie différentes, qui se rempliraient l'un après l'autre, suivant la règle de Hund des atomes et des ions libres.

Si les alliages d'aluminium ne donnent qu'un pic de $\Delta\rho(Z)$, c'est très certainement parce que l'élargissement L par résonance du niveau virtuel $3d$ est très supérieur aux séparations en énergies données par les facteurs que nous venons d'énumérer. Ceci vient de la forte énergie de Fermi de ce métal polyvalent ($E_M - E_B \simeq 13$ eV), qui donne, d'après la relation (1), pour le niveau virtuel d quand il traverse le niveau de Fermi, une largeur très forte : $L \simeq \frac{1}{3} (E_M - E_B) \simeq 4$ eV. On comprend

alors pourquoi la règle de Hund n'est pas satisfaite : pour que les deux demi-couronnes $3d^5\uparrow$ et $3d^5\downarrow$ puissent se séparer en énergie, il faut évidemment que leur largeur L soit inférieure à l'énergie d'échange gagnée par l'électron d quand on aligne les spins au maximum. Soit ΔE la différence moyenne d'énergie d'une paire d'électrons (ou de trous positifs) entre ses états à spins parallèles et antiparallèles. S'il y a p électrons ou p trous dans l'atome d'impureté ($p \leq 5$), la règle de Hund ne s'applique que si

$$L < p \Delta E. \quad (2)$$

Avec $p \leq 5$ et $\Delta E \simeq 0,6$ eV d'après les spectres optiques des atomes, on voit que la condition (2) n'est jamais remplie dans l'aluminium.

Dans un métal comme le cuivre au contraire, l'énergie de Fermi plus faible ($E_M - E_B \simeq 7$ eV) conduit à un état d plus étroit : $L \simeq 2$ eV. La condition (2) et la règle de Hund peuvent alors être satisfaites pour les impuretés du milieu d'une série de transition ($p \geq 3$). On observe effectivement 2 pics de la résistivité $\Delta\rho(Z)$, figure 2 ; et le fer, le manganèse et le chrome ont des moments magnétiques permanents, correspondant à des nombres de porteurs magnétiques supérieurs ou égaux à 3 par atome (cf. § 2). Pour ces impuretés, il faut donc considérer qu'il y a deux états $3d$ virtuels de spins opposés, d'énergies moyennes et donc de degrés de remplissage différents. La structure ainsi proposée pour ⁽²⁾ Cu Mn est schématisée figure 7.

Notons pour finir que si l'on traite les électrons

⁽²⁾ AB signifie B dissous dans A.

de conductibilité de la matrice comme des électrons libres, on trouve facilement que le pic de résistivité est donné par la formule suivante [3] :

$$\frac{\Delta \rho_{\max}}{100 c} \simeq \frac{2\pi}{pk_M} X 0,24 \mu\Omega \text{ cm par } \% \text{ atomique.} \quad (3)$$

Dans cette formule, p est le nombre d'électrons de conductibilité par atome dans la matrice ; k_M est

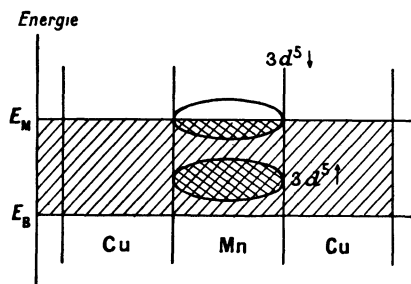


FIG. 7. — Niveaux liés virtuels $3d^5\uparrow$ et $3d^5\downarrow$ du manganèse dissous dans le cuivre.

leur quantité de mouvement au niveau de Fermi, exprimée en unités atomiques ($e = m = \hbar = 1$).

Enfin X est un facteur lié à la multiplicité de l'état virtuel (n, l). Si la règle de Hund ne s'applique pas, et que les deux directions de spin de l'état se vident donc en même temps, on trouve

$$X = 2(2l + 1). \quad (4)$$

Ainsi $X = 10$ pour les couronnes $3d^{10}$ des alliages d'aluminium.

Si la règle de Hund s'applique et que les deux directions de spin de l'état se vident successivement, il faut multiplier cette formule par $\frac{1}{2} \frac{p+1}{p}$, si p est le nombre d'électrons ou de trous positifs supplémentaires. Le facteur $1/2$ vient de ce que chaque atome d'impureté ne diffuse fortement que les électrons de conductibilité d'une des deux directions de spin (celle parallèle à la demi-couronne incomplète). Le facteur $\frac{p+1}{p}$ vient de la possibilité des diffusions d'échanges, où l'électron de conductibilité change sa direction de spin lors de la diffusion, en faisant basculer le spin de l'impureté (3). On a donc dans ce cas

$$X = (2l + 1) \frac{p + 1}{p}. \quad (5)$$

(3) Les diffusions par résonance dont il est question ici se produisent entre un électron de conductibilité de spin s et une impureté de transition de spin S . Elles sont maximales quand S et s sont parallèles, nulles quand S et s sont antiparallèles. Enfin elles sont invariantes par rotation. Leur action sur les électrons de conductibilité doit donc pouvoir se représenter par un pseudo-potential de la forme $V = \text{const} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{s} + S \cdot s)$.

On trouve alors [9] que la possibilité de diffusion avec échange augmente la résistivité par un facteur

$$\frac{2S + 1}{2S} = \frac{p + 1}{p} \quad (\text{car } p = 2S).$$

Ainsi $X = 5 \frac{p + 1}{p}$ pour les impuretés de tran-

sition dissoutes dans le cuivre, avec un moment magnétique permanent de p magnétons de Bohr.

Les valeurs ainsi calculées pour le pic de l'aluminium et les deux pics du cuivre sont en assez bon accord avec l'expérience, comme on peut le voir sur les figures 1 et 2.

3. Alliages plus concentrés. — Nous ne nous étendrons pas sur ce cas, qui est moins bien connu. Aux concentrations finies, les atomes de transition peuvent se trouver à distances assez rapprochées pour interagir, surtout dans une solution solide désordonnée. Nous ferons les remarques suivantes sur cette interaction.

3.1. INTERACTIONS MAGNÉTIQUES. — Les mieux connues sont les interactions *magnétiques* entre atomes de transition porteurs d'un moment magnétique permanent : manganèse dans le cuivre ou l'or par exemple (cf. § 2). À températures assez basses, ces moments magnétiques s'ordonnent ferro- ou antiferromagnétiquement, dans les solutions solides désordonnées comme dans les alliages ordonnés. Ces couplages se notent non seulement par la mesure de la susceptibilité magnétique, mais par un pic de chaleur spécifique et par un comportement caractéristique de la résistivité électrique [5] :

a) Dans les alliages ordonnés, Au_3Mn par exemple, la résistivité est due surtout, au-dessus du point critique T_c (ici un point de Néel), à la diffusion des électrons de conductibilité par les atomes de manganèse, dont les moments magnétiques sont désordonnés et diffusent donc indépendamment les uns des autres. La résistivité est donc peu fonction de la température ; elle est pratiquement la même que dans l'alliage atomiquement désordonné, ce qui se vérifie quand on passe au-dessus du point T_0 de transformation ordre désordre atomique (fig. 8a). Au-dessous du point critique T_c , la résistivité tombe rapidement à des valeurs voisines de 0 : les moments magnétiques des atomes de manganèse s'ordonnent ; ils ne diffusent donc plus les électrons. De Gennes [6] a montré récemment que la résistivité pouvait s'écrire, avec une bonne approximation, sous la forme

$$\rho \simeq \rho_{\text{phonon}} + \rho_M [1 - (\sigma/\sigma_0)^2]. \quad (6)$$

ρ_{phonon} est ici le petit terme dû aux phonons, qui croît régulièrement avec la température. ρ_M est la résistivité constante due au désordre magnétique au-dessus de T_c ; enfin σ/σ_0 est l'aimantation relative locale (ferro- ou antiferromagnétique).

b) Dans les *solutions solides désordonnées*, une anomalie de résistivité du même genre s'observe, tout au moins tant que la concentration des éléments de transition dépasse quelques 10^{-3} par

atome (fig. 8b). Elle s'explique sans doute aussi par le fait qu'au-dessus de T_c les spins des impuretés sont libres de basculer lors de diffusions d'échange. Au voisinage de 0 °K au contraire, les couplages magnétiques entre impuretés empêchent

le net pic de résistivité observé vers la température critique T_c dans les alliages à très faibles dilutions (fig. 8c, cf. [5]).

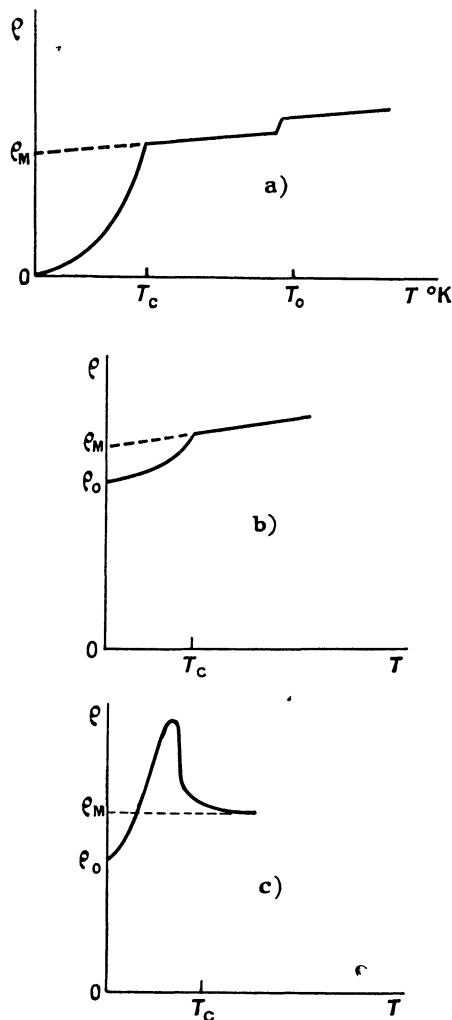


FIG. 8. — Anomalies de résistivité d'alliages ferro ou anti-ferromagnétiques au-dessous de leurs points critiques T_c . a) Alliage ordonné (Au_3Mn). b) Alliage désordonné de dilution moyenne. c) Alliage désordonné de faible dilution.

de tels basculements. D'après la discussion de la formule (5), on doit donc avoir, si la résistivité de résonance discutée plus haut prédomine,

$$\frac{\rho_M}{\rho_0} \sim \frac{p + 1}{p}$$

ρ_0 est ici la résistivité au 0 °K et ρ_M celle au-dessus de T_c . p est toujours le moment magnétique permanent des impuretés au-dessus de T_c , exprimé en magnétons de Bohr. Cette relation est approximativement vérifiée par ce type de solutions solides. On n'a, par contre, pas encore expliqué

3.2. GRANDES PORTÉES DES INTERACTIONS. — Les couplages magnétiques dont on vient de parler ont ceci de particulier qu'ils peuvent s'exercer à assez grandes distances. Ainsi l'alliage Au_4Mn ordonné au point de vue atomique est ferromagnétique au-dessous de 120 °K [7] ; les alliages $Cu Mn$ désordonnés ont des points de Néel assez nets, à évidemment basses températures, jusqu'à des concentrations inférieures à 1 % atomique. Ces faits demandent que les atomes de transition interagissent magnétiquement quand ils sont dans des positions réticulaires assez éloignées les unes des autres (2^{es} voisins au moins dans Au_4Mn , plus dans $Cu Mn$ désordonné).

On peut penser que ces interactions entre couches d sont rendues possibles par les mécanismes de résonance invoqués plus haut en liaison avec les propriétés électriques (§ 2). Il est facile de voir en effet que l'élargissement dans les énergies d'un niveau lié virtuel s'accompagne de son élargissement dans l'espace : la couronne d s'entoure, par résonance avec les électrons de conductibilité de la matrice, d'une succession de couches sphériques concentriques ayant alternativement un excès et un défaut ρ_d de densité électronique de même caractère (d) et de même direction de spin. Cette variation de ρ_d avec la distance r au centre d'une couche d est schématisée figure 9. La longueur

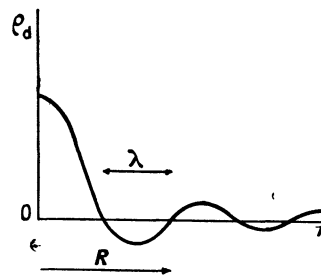


FIG. 9. — Élargissement dans l'espace d'un niveau lié virtuel. $\rho_d(r)$ montre comment varie la densité des électrons de conductibilité à distance r de l'impureté.

d'onde λ des oscillations est de l'ordre de $2\pi/\sqrt{2m(E_0 - E_B)}$ et la distance R jusqu'à laquelle la valeur absolue de ρ_d est importante est de l'ordre de $2\pi/\sqrt{2mL}$. Ces résultats sont évidents si l'on considère le niveau lié virtuel comme un paquet d'ondes de largeur L en énergie et d'énergie moyenne $E_0 - E_B$.

Si nous considérons un atome de transition doué d'un moment magnétique permanent, ses deux niveaux $3d^5\uparrow$ et $3d^5\downarrow$ ont des énergies moyennes E_0 et des degrés d'occupation différents (fig. 7). Il sera donc entouré d'une succession de sphères concen-

triques douées d'un excès d'électrons d'une direction de spin ou de l'autre alternativement ; cette « polarisation » des spins, oscillants dans l'espace est obtenue en superposant deux courbes du type de la figure 9 et dues aux deux niveaux d de spins opposés.

Elle produit, sur un second atome de transition introduit à une certaine distance du premier, une tendance à l'alignement de leurs moments magnétiques. Cette tendance peut être notable jusqu'à d'assez grandes distances, puisque la polarisation s'étend assez loin ; elle correspond à un alignement parallèle ou antiparallèle des deux moments, suivant la valeur exacte de la distance r des deux atomes, puisque la polarisation oscille en changeant de signe avec une longueur d'onde λ de l'ordre des distances interatomiques. On peut sans doute expliquer ainsi les couplages magnétiques observés à faibles concentrations dans les alliages du type **Au Mn**. Ces couples doivent « geler » les moments magnétiques sans produire d'ordre à grande distance (puisque'il y a à peu près autant de couplages ferro- et antiferromagnétiques). On observe effectivement un point de Néel très étalé sur ces alliages [8] (4).

3.3. MODIFICATIONS DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE. — Les interactions entre atomes de transition discutées plus haut modifient nécessairement leur structure électronique. Ces modifications sont naturellement *faibles* tant que les interactions correspondantes le sont. Ainsi, dans **Cu Mn**, la constante de Curie de la susceptibilité à haute température est proportionnelle à la concentration atomique c_{Mn} de manganèse jusque vers $c_{Mn} \leq 0,20$. Elle correspond à un moment magnétique μ_{Mn} par atome de manganèse à peu près constant (fig. 10, d'après [14]). Deux types de modifications électroniques sont importants, en ce qui concerne les propriétés magnétiques :

1) Dans les alliages du type **Cu Mn** dont les atomes de transition ont des moments magnétiques permanents, le paramagnétisme de Langevin

(4) L'interaction discutée ici ressemble beaucoup au couplage « Fröhlich-Zener-Kittel-Bloembergen... » discuté, dans le cas de ces alliages, par Yosida [9], Pratt [10] et d'autres auteurs. Dans ce cas, on tient compte de ce que la couche d d'un atome de transition stabilise à son voisinage les électrons de conductibilité de spin parallèle, par suite du couplage d'échange ds dans l'atome de transition. Il en résulte, autour de l'atome considéré, une polarisation de spin oscillante tout à fait analogue à celle de la figure 9, qui peut également coupler magnétiquement deux atomes de transition voisins. Il est facile de voir que la polarisation de spin ainsi produite a une amplitude beaucoup plus faible que celle discutée dans cet article. Ceci vient de ce que tous les électrons de la bande de conductibilité entrent en jeu : les paquets d'onde que l'on forme ont un rayon moyen R de l'ordre de $2\pi/\sqrt{2m(E_M - E_B)}$ c'est-à-dire de la distance interatomique λ . On peut ainsi estimer que le couplage par effet Zener est plus de 10 fois plus faible que le couplage de résonance suggéré plus haut.

disparaît en général quand la concentration en atomes de transition est suffisante : μ_{Mn} tombe à zéro pour $c_{Mn} > 0,60$ (fig. 10). Le paramagnétisme

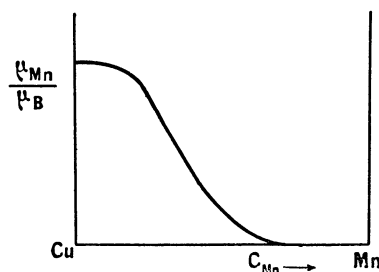


FIG. 10. — Variation avec la concentration c_{Mn} en manganèse du moment magnétique permanent μ_{Mn} par atome de manganèse dans les alliages **Cu Mn**.

observé à plus fortes concentrations est indépendant de la température jusqu'au delà de 1 000 °K. Il est peu probable qu'il soit dû à un couplage antiferromagnétique entre atomes de manganèse voisins. Il est plus raisonnable de penser que les fortes interactions entre atomes de manganèse voisins *élargissent* notablement leurs niveaux virtuels $3d$. La condition (2) ne peut alors plus être satisfaite : les deux niveaux de spins opposés se peuplent également, et le moment permanent des atomes de manganèse s'annule. On peut dire qu'il se forme une véritable *bande 3d*, analogue à celle du manganèse pur : les électrons $3d$ peuvent se déplacer rapidement dans tout le cristal, en sautant de proche en proche, d'un atome de transition à un de ses proches voisins.

2) Dans les alliages du type **Al Mn** ou **Cu Ni**, dont le paramagnétisme est indépendant de la température aux faibles concentrations c_T en métal de transition, il apparaît un paramagnétisme de Langevin quand la concentration est assez forte : ainsi, dans la solution solide primaire **Cu Ni**, on observe un paramagnétisme de Langevin proportionnel à c_{Ni}^3 [12]. Ceci suggère que, dans ces solutions diluées, ceux des atomes de nickel qui ont au moins deux autres atomes de nickel comme proches voisins ont un moment magnétique permanent (voisin d'un magnéton de Bohr). Le mécanisme exact par lequel se produit ce changement de structure n'a pas été élucidé.

En résumé, on observe, en plus des interactions magnétiques à grandes distances discutées au § 3.2, des interactions fortes à courtes distances, qui peuvent changer assez profondément la structure électronique des alliages.

4. Métaux purs. — Nous nous limiterons à quelques remarques sur les métaux des diverses catégories — métaux des terres rares, métaux de transition et métaux très lourds.

4.1. MÉTAUX DES TERRES RARES. — Ce sont les métaux doués de couronnes $4f$ incomplètement remplies. On sait que ces couronnes sont fortement concentrées près des noyaux. Les couronnes d'atomes voisins interagissent donc peu.

Comme pour les impuretés discutées au § 2, chaque couronne $4f$ s'élargit donc en énergie, surtout par résonance avec les électrons de conductibilité. Comme nous l'avons souligné au § 2.4, cet élargissement est bien plus faible que si nous avions affaire à des couronnes d . La condition (2) est donc remplie et la règle de Hund s'applique certainement : chaque atome est porteur d'un moment permanent ⁽⁵⁾ qui donne, à haute température, un paramagnétisme de Langevin.

Les couplages observés entre couronnes voisines produisent, suivant les cas, un ordre ferro- ou antiferromagnétique à basse température. La résistivité électrique varie bien dans ces cas en accord avec la figure 8a et l'équation (6). Ces couplages sont dus sans doute au super-échange du type Zener mentionné plus haut : les couronnes $4f$ se chevauchent vraisemblablement trop peu pour donner un couplage d'échange classique du type Heisenberg ; leur élargissement par résonance semble d'autre part trop petit pour donner un fort couplage par résonance du type discuté au § 3.2.

4.2. MÉTAUX DE TRANSITION. — Ces métaux ont des couronnes d incomplètes. On sait que ces couronnes ont, à énergie égale, des orbitales moyennes plus étendues ⁽⁶⁾ que les couronnes f . Les couronnes des atomes voisins vont donc interagir fortement. Comme pour les alliages concentrés (§ 3), les niveaux s'élargissent en des bandes d , où les électrons sautent rapidement d'un atome à l'autre. La figure 11a, schématise par exemple la densité d'états n par unité d'énergie E pour les bandes du palladium, du platine ou encore du nickel au-dessus du point de Curie : la bande assez étroite $3d$ est incomplètement remplie et chevauche au niveau de Fermi E_M la bande large de conductibilité. Une structure analogue avec une bande d assez étroite est valable pour la majorité des métaux de transition. Elle correspond à une forte densité d'états au niveau de Fermi. Celle-ci donne lieu à un fort paramagnétisme de Pauli peu fonction de la température, quand les deux moitiés de la bande d de directions de spin opposées sont également

⁽⁵⁾ On sait que le moment total comprend dans ce cas une contribution orbitale. Celle-ci n'est pas bloquée par le champ cristallin, parce que les couronnes $4f$ sont assez concentrées sur les noyaux pour sentir uniquement un potentiel à symétrie sphérique. Les couronnes d des impuretés de transition discutées plus haut, étant plus grosses, ont au contraire leur moment orbital bloqué par le champ cristallin.

⁽⁶⁾ Parce que, par exemple, la couronne $5d$ a deux surfaces nodales sphériques de plus que la couronne $4f$ de la même série de transition,

remplies, comme c'est le cas figure 11a. Pour que la règle de Hund s'applique ici, et qu'une des 2 moitiés de la bande d soit plus remplie que l'autre, il

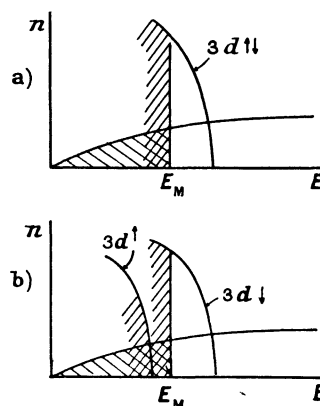


FIG. 11. — Structure des bandes du nickel : a) paramagnétique ; b) ferromagnétique. n est la densité des états par unité d'énergie E ; E_M est le niveau de Fermi.

faudrait que l'énergie d'échange ainsi gagnée soit supérieure à l'énergie cinétique à développer pour porter les électrons de la région I dans la région II (fig. 12). On observerait alors un moment per-

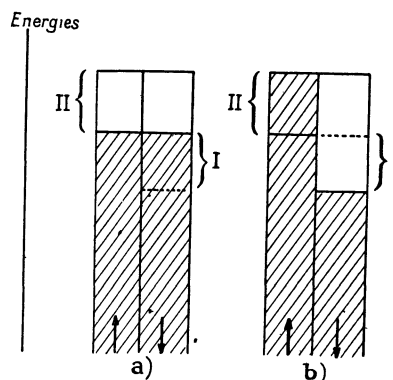


FIG. 12. — Degré d'occupation des deux demi-bandes d de spins opposés dans les états : a) paramagnétique ; b) ferromagnétique.

manent dans le métal, qui serait donc *ferromagnétique*. Il est facile de voir [13], [14] que la condition de ferromagnétisme s'écrit

$$vn(E_M) \cdot \Delta E > 1$$

où v est le volume atomique et $n(E_M)$ la densité des états au niveau de Fermi. ΔE est une énergie d'échange par atome et par couples de porteurs de moment magnétique, tout à fait analogue à celle définie plus haut pour les alliages (§ 2). Les métaux ferromagnétiques fer, cobalt et nickel ont des den-

sités d'états $n(E_M)$ en assez bon accord avec une telle formule.

On voit que le modèle des bandes conduit à une distinction ferro-paramagnétisme, tout à fait analogue à celle faite pour les alliages suivant qu'ils sont porteurs ou non d'un moment magnétique permanent. Les mêmes critères jouent : on n'observera de ferromagnétisme que si la bande d est assez étroite pour avoir une densité assez forte $n(E_M)$.

Des raffinements seraient cependant à apporter à ce modèle pour analyser les couplages antiferromagnétiques, de moments magnétiques d'ailleurs faibles, observés dans des métaux tels que le chrome ou le manganèse. Il faut expliquer également que le fer possède, même au-dessus de son point de Curie un moment magnétique permanent qui semble fortement localisé sur chaque atome. On sait effectivement que le manganèse et le fer ont des anomalies de résistivité du type décrit figure 7a, comme les métaux des terres rares. Le nickel et le cobalt ont au contraire une anomalie de la résistivité électrique $\rho(T)$ schématisée figure 13 :

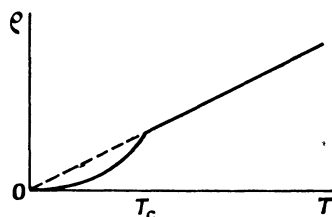


FIG. 13. — Anomalie de la résistivité ρ au-dessous du point de Curie T_c dans le nickel.

contrairement à ce qui se passe dans la figure 7a, les valeurs de ρ au-dessus du point de Curie T_c semblent s'extrapoler à zéro pour 0 °K. Ceci est en accord avec l'idée qu'au-dessus de T_c , ρ est due aux phonons, donc proportionnelle à T , et non à un désordre de moments magnétiques atomiques [15].

4.3. MÉTAUX LOURDS. — Sans entrer dans une discussion approfondie, on peut sans doute distinguer 3 types de phases dans ces métaux [14], [16], correspondant respectivement aux régions A, B et C de la figure 14 :

a) Région A : au début de la série, on observe des métaux ayant les caractères de métaux de transition, avec une bande $6d$ assez étroite qui commence à se remplir (fortes chaleurs spécifiques électroniques et forts paramagnétismes de Pauli, dénotant une forte densité d'états au niveau de Fermi ; structures compactes ou cubique centrée).

b) Région B : les phases de basse température de l'uranium, du neptunium et du plutonium sont

complexes, dissymétriques et peu compactes. Ceci suggère un certain caractère covalent, par liaisons correspondant à des bandes hybrides $6d-5f$. Ces bandes sont dérivées d'états atomiques assez localisés et doivent donc être assez étroites. On observe effectivement de fortes chaleurs spécifiques électroniques et de forts paramagnétismes de Pauli, comme dans les phases du type A.

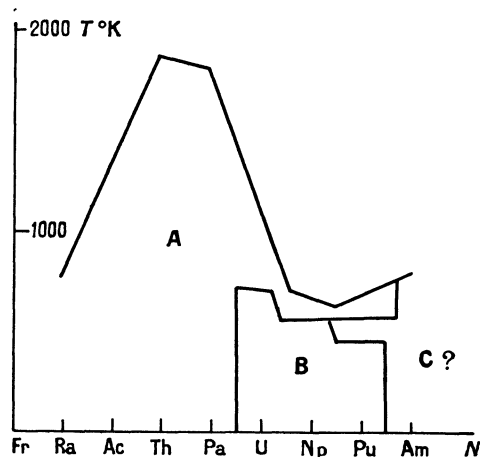


FIG. 14. — Les trois régions A, B, C dans les métaux très lourds. T_f est le point de fusion, N le nombre atomique (En ordonnée, lire T_f au lieu de T).

c) Région C : l'americium et peut-être le plutonium en phase δ (cubique à phase centrée) ont certains caractères qui les rapprochent des métaux des terres rares. Dans cette région, les orbitales $5f$ sont peut-être devenues assez stables et assez concentrées sur les noyaux pour que, dans chaque atome, certaines de ces orbitales se découplent des orbitales $6d$ du même atome et des orbitales $5f$ des atomes voisins. Les électrons situés dans ces orbitales donneraient, à haute température, un paramagnétisme de Langevin. Une étude plus poussée des propriétés magnétiques de ces métaux serait nécessaire pour confirmer cette idée.

En conclusion, on observe un certain parallélisme entre les problèmes posés par les éléments de transition et des terres rares, à l'état pur et à l'état d'impureté. Dans les deux cas, les propriétés magnétiques résultent d'un certain équilibre entre les couplages d'échange, inter ou intra-atomiques, et les causes d'élargissement des énergies, qu'elles soient dues à l'agitation thermique ou à des mécanismes de résonance, inter ou intra-atomiques eux aussi. L'étude des alliages est particulièrement féconde dans ce domaine, parce qu'elle permet d'isoler ou de combiner ces divers facteurs de façons variées.

RÉFÉRENCES

- [1] FRIEDEL (J.), *Canad. J. Physics*, 1956, **34**, 1190.
[2] VASSEL, C. R. *Phys. Chem. Solids*, 1958, sous presse.
[3] FRIEDEL (J.), *Nuovo Cimento*, 1958, sous presse (Conférence de Varenna, 1957).
[4] Cf. SCHIFF (L. I.), *Quantum Mechanics*, New-York 1955.
[6] Cf. références dans GORTER (C. J.) et al., *Canad. J. Physics*, 1956, **34**, 1181. SCHMITT (R. W.) et JACOBS (I. S.), *ibid.*, 1285. KORRINGA (J.), *ibid.*, 1291.
[6] DE GENNES (P. G.) et FRIEDEL (J.), *Phys. Chem. Solids*, 1957 (sous presse).
[7] MEYER (A. J. P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2315.
[8] OWEN (J.) et al., *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1501.
[9] YOSHIDA (K.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 896 ; cf. aussi KASUYA (T.), *Progr. Theor. Phys.*, 1956, **16**, 45, 58.
[10] PRATT (G. W.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 53.
[11] MYERS (H. P.), *Canad. J. Phys.*, 1956, **34**, 527.
[12] PUGH (E. W.) et al., *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 814.
[13] FRIEDEL (J.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 829.
[14] FRIEDEL (J.), Conférence sur l'énergie atomique, Bombay, 1957 (sous presse).
[15] MOTT (N. F.), *Proc. Roy. Soc.*, 1936, A **153**, 699.
[16] FRIEDEL (J.), *Phys. Chem. Solids*, 1956, **1**, 175.
-