



HAL
open science

Influence du couplage spin-orbite sur la structure de la bande du nickel, du palladium et du platine

Guy Allan

► **To cite this version:**

Guy Allan. Influence du couplage spin-orbite sur la structure de la bande du nickel, du palladium et du platine. Physique [physics]. Faculté des Sciences d'Orsay, 1967. Français. NNT: . tel-03745743

HAL Id: tel-03745743

<https://hal.science/tel-03745743>

Submitted on 4 Aug 2022

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.

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY (Essonne)

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DU 3ème CYCLE

Spécialité : Physique des Solides

par

Guy ALLAN

INFLUENCE DU COUPLAGE SPIN-ORBITE SUR LA STRUCTURE DE LA BANDE
DU NICKEL, DU PALLADIUM ET DU PLATINE

Soutenue le

1967 devant la Commission d'examen

MM

Président,

Examineurs

Ce travail m'a été proposé par Monsieur le Professeur J. FRIEDEL.
Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

Je remercie vivement le Docteur G. LEMAN dont l'amitié constante,
les nombreux conseils m'ont considérablement aidé.

J'ai eu de nombreuses discussions avec mes camarades du groupe de
Physique des Solides au sujet de ce travail. Qu'ils veuillent bien trou-
ver ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Table des MATIERES

	Pages
<u>Introduction</u>	1
<u>Chapitre I : Calcul des énergies dans la zone de Brillouin et surface d'énergie constante.</u>	3
I.1. - Calcul des énergies $E(\vec{k})$	3
I.1.1. Forme de la matrice d'énergie.	3
I.1.2. Application au calcul des énergies des électrons d du nickel, du palladium et du platine.	8
I.2. - Surfaces d'énergie constante.	11
I.2.1. Singularités de Van Hove des surfaces d'énergie constante.	12
I.2.2. Nombre de trous du palladium et du platine.	13
I.2.3. Influence du couplage spin-orbite sur les surfaces d'énergie constante de la première bande.	15bis
 <u>Chapitre II : Calcul de la densité d'états</u>	 19
II.1.- Méthode de calcul	19
II.1.1. Discussion sur les méthodes d'analyse des résultats.	20
II.1.2. Calcul de $n(E)$ par la moyenne sur des crêneaux de surface constante.	23
II.2. - Résultats	26
II.1.2. Influence du couplage spin-orbite sur la densité d'états.	27
II.2.2. Existence de pics dans la densité d'états.	28
II.2.3. Variation du niveau de Fermi avec la température;	30
II.3. Peut-on expliquer le ferromagnétisme du nickel à l'aide de la densité d'états calculée ?	34
II.3.1. Théorie du ferromagnétisme dans un modèle de bandes	35
II.3.2. Application aux métaux de transition suivants : Fer, Cobalt, Nickel, Palladium et Platine.	40
 <u>Chapitre III : Propriétés liées à la densité d'états.</u>	 48
III.1. - Susceptibilité magnétique	48
III.1.1. Expression de la susceptibilité magnétique en fonction de la densité d'états.	48
III.1.2. Résultats	49

	Pages
III.2. - Chaleur spécifique électronique.	60
III.2.1. Expression de la chaleur spécifique électronique en fonction de la densité d'états.	60
III.2.2. Résultats	62
III.3. - Pouvoir thermoélectrique absolu des électrons s et des trous d.	66
III.3.1. Expression du pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de la densité d'états.	66
III.3.2. Résultats	68
<u>Conclusion</u>	69
<u>Appendice A - Surfaces d'énergie constante.</u>	71
A.1 Surfaces d'énergie constante du Nickel	72
A.2 Surfaces d'énergie constante du Palladium	79
A.3 Surfaces d'énergie constante du Platine	86
<u>Appendice B - Densité d'états</u>	93
<u>Liste des figures</u>	105
<u>Bibliographie</u>	107

INTRODUCTION GENERALE

Les propriétés physiques des métaux de transition et de leurs alliages suggèrent l'existence d'une bande d, peu large, chevauchant la bande s; l'étroitesse relative de la bande d fait penser que la méthode des liaisons fortes, appliquée à l'étude de cette bande, peut donner de bons résultats.

Pour le nickel, des calculs ont été faits dès 1952, dans cette approximation, par Fletcher¹; celui-ci ne tenait pas compte du couplage spin-orbite dans la détermination de la structure de bande et par conséquent, si les renseignements que l'on obtient sont valables pour Ni, on ne peut guère les utiliser pour interpréter les propriétés physiques des éléments homologues des 2ème et 3ème séries de transition : Pd et Pt

En 1963, Lenglar², a étudié systématiquement l'influence du couplage spin-orbite sur la structure des bandes d d'un métal de transition cubique à faces centrées, dans l'approximation des liaisons fortes. Des calculs numériques ont été effectués ensuite pour le palladium³: le résultat le plus important était que la courbe de densité d'états présentait un pic très accusé au voisinage inférieur du niveau de Fermi, ce qui permettait de rendre compte du maximum de susceptibilité magnétique, observé pour le palladium vers 80° K.

Ce pic de densité d'états est-il dû au couplage spin-orbite ? Pour s'en rendre compte, nous avons appliqué la méthode de Lenglar aux 3 métaux Ni, Pd, Pt en gardant chaque fois les mêmes intégrales de recouvrement (celles que Fletcher avait évaluées pour le nickel). La seule grandeur qui variera est donc le paramètre de couplage spin-orbite. L'utilisation pour Pd et Pt des intégrales de recouvrement calculées à partir des fonctions atomiques 3d du nickel donnera pour les 3 métaux des largeurs de bande d comparables alors que les données expérimentales semblent indiquer que cette largeur de bande passe à peu près du simple au double du Ni au Pt. Les densités d'état que nous évaluerons pour Pd et Pt seront donc vraisemblablement surestimées.

Il y a, par contre, un intérêt évident à ne faire varier que le paramètre de couplage spin-orbite, puisqu'on peut étudier alors directement son influence sur la structure de la bande d. C'est ce que nous ferons en détail dans ce travail en précisant d'abord dans quelles mesures le couplage spin-orbite modifie les surfaces d'énergie constante dans la première zone de Brillouin (chapitre I). Nous déterminerons ensuite les courbes de densité d'états et les comparerons dans les 3 cas : de plus nous essaierons, à partir de ces courbes, de prévoir l'ordre magnétique, pour Ni, Pd, Pt, compte-tenu de l'énergie d'échange (chapitre II). Enfin, nous utiliserons la structure de bande ainsi déterminée pour étudier quelques propriétés physiques qui en dépendent : susceptibilité paramagnétique de Pauli, chaleur spécifique électronique, pouvoir thermoélectrique (chapitre III).

*

* *

Chapitre I

CALCUL DES ENERGIES DANS LA ZONE DE BRILLOUIN, SURFACES
D'ENERGIE CONSTANTE

Dans ce chapitre, nous nous proposons de calculer les énergies $E(\vec{k})$ des électrons d du Ni, du Pd et du Pt par la méthode des liaisons fortes, compte tenu du couplage spin-orbite. On rappellera d'abord la forme de la matrice d'énergie dans cette approximation, et on verra quels sont les calculs numériques que l'on a effectués ; on décrira ensuite les surfaces d'énergie constante en insistant particulièrement sur les singularités de Van Hove et sur l'influence du couplage spin-orbite quant à la forme des surfaces d'énergie.

I. 1 Calcul des énergies $E(\vec{k})$

I. 1.1 Forme de la matrice d'énergie. Si l'on tient compte du couplage spin-orbite mais que l'on néglige les corrélations, l'hamiltonien à un électron s'écrit :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_j V(\vec{r} - \vec{R}_j) + \sum_j \xi(\vec{r} - \vec{R}_j) \vec{L}_j \cdot \vec{S}_j \quad (1.1)$$

$V(\vec{r} - \vec{R}_j)$ est le potentiel créé en \vec{r} par le j ème atome situé à la position \vec{R}_j ; $\xi(\vec{r} - \vec{R}_j)$ est la constante de couplage spin-orbite pour le même atome :

$$\xi(\vec{r}) = \frac{1}{2m^2 c^2 r} \frac{dV}{dr} \quad (1.2)$$

et la sommation s'étend à tous les atomes du réseau qui, dans notre problème, est cubique à faces centrées. On va construire les ondes de Bloch à partir des solutions de l'hamiltonien de l'atome libre, autrement dit pour les électrons d, à partir des 10 fonctions atomiques suivantes :

$$|\varphi_1(r) \begin{matrix} + \\ - \end{matrix}\rangle = (15/4\pi)^{1/2} xy f(r) \begin{matrix} + \\ - \end{matrix}\rangle \quad (1.3)$$

$$|\varphi_2(r) \begin{matrix} + \\ - \end{matrix}\rangle = (15/4\pi)^{1/2} yz f(r) \begin{matrix} + \\ - \end{matrix}\rangle \quad (1.4)$$

$$|\varphi_3(r) \begin{matrix} + \\ - \end{matrix}\rangle = (15/4\pi)^{1/2} zx f(r) \begin{matrix} + \\ - \end{matrix}\rangle \quad (1.5)$$

$$|\varphi_4(r) \begin{matrix} + \\ - \end{matrix}\rangle = (15/16\pi)^{1/2} (x^2 - y^2) f(r) \begin{matrix} + \\ - \end{matrix}\rangle \quad (1.6)$$

$$|\varphi_5(r) \begin{matrix} + \\ - \end{matrix}\rangle = (15/16\pi)^{1/2} (3z^2 - r^2) f(r) \begin{matrix} + \\ - \end{matrix}\rangle \quad (1.7)$$

où $r^2 f(r)$ est la fonction radiale normalisée pour l'électron dans l'atome libre et les fonctions $\begin{matrix} + \\ - \end{matrix}\rangle$ et $\begin{matrix} - \\ + \end{matrix}\rangle$ sont les fonctions propres de l'opérateur de spin S_z respectivement pour les valeurs propres $+1/2$ et $-1/2$.

A partir de ces fonctions de base, construisons les ondes de Bloch :

$$|\vec{k} n \alpha\rangle = N^{-1/2} \sum_j \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_j) |\varphi_n(\vec{r} \cdot \vec{R}_j) \alpha\rangle \quad (1.8)$$

N est le nombre d'atomes, α représente la fonction de spin $\begin{matrix} + \\ - \end{matrix}\rangle$ ou $\begin{matrix} - \\ + \end{matrix}\rangle$. Les solutions de l'hamiltonien (1.1) dans l'approximation des liaisons fortes s'écrivent comme une combinaison linéaire de ces fonctions de Bloch :

$$|\vec{k}\rangle = \sum_{n,\alpha} A_{n,\alpha}(\vec{k}) |\vec{k} n \alpha\rangle \quad (1.9)$$

avec $H |\vec{k}\rangle = E(\vec{k}) |\vec{k}\rangle \quad (1.10)$

$E(\vec{k})$ est la valeur propre de la matrice H de terme général H_{nm} :

$$H_{nm} = \langle k n \alpha | H | k m \beta \rangle \quad (1.11)$$

$$\text{si } \langle k n \alpha | k m \beta \rangle = \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta} \quad (1.12)$$

Pour calculer H_{nm} , on sépare les termes dépendant du spin et ceux qui n'en dépendent pas.

a) Termes indépendants du spin. Négligeant les recouvrements des fonctions atomiques centrées sur des atomes différents, Fletcher¹ a montré que

$$H_{nm} = (E_0 + c) \delta_{nm} + \delta_{\alpha\beta} \sum_j \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_j) \langle \alpha \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_j) | \sum_i v(\vec{r} - \vec{R}_i) | \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_j) \beta \rangle \quad (1.13)$$

où E_0 est l'énergie d'un électron d dans l'atome libre et c est égal à

$$\langle \varphi_n(\vec{r}) | \sum_{j \neq 0} v(\vec{r} - \vec{R}_j) | \varphi_n(\vec{r}) \rangle$$

Si l'on ne retient que les intégrales à deux centres faisant intervenir le potentiel et des fonctions atomiques centrées sur des premiers voisins et que l'on prend l'origine des énergies en $E_0 + c$, la matrice d'énergie est alors une matrice carrée 5x5 dont les éléments calculés par Fletcher sont :

$$H_{11} = -4 A_1 \cos \zeta \cos \eta + 4 A_2 (\cos \eta \cos \zeta + \cos \zeta \cos \xi)$$

$$H_{22} = -4 A_1 \cos \eta \cos \zeta + 4 A_2 (\cos \zeta \cos \xi + \cos \xi \cos \eta)$$

$$H_{33} = -4 A_1 \cos \zeta \cos \xi + 4 A_2 (\cos \xi \cos \eta + \cos \eta \cos \zeta)$$

$$H_{44} = 4 A_4 \cos \xi \cos \eta - 4 A_5 (\cos \eta \cos \zeta + \cos \zeta \cos \xi)$$

$$H_{55} = - (4/3) (A_4 + A_5) \cos \zeta \cos \eta + (4/3) (2 A_4 - A_5) (\cos \eta \cos \zeta + \cos \zeta \cos \xi)$$

$$\begin{aligned}
 H_{12} = H_{21} &= -4 \Lambda_3 \sin \zeta \sin \xi ; H_{23} = H_{32} = -4 \Lambda_3 \sin \xi \sin \eta \\
 H_{13} = H_{31} &= -4 \Lambda_3 \sin \eta \sin \zeta ; H_{14} = H_{41} = 0 \\
 H_{24} = H_{42} &= -4 \Lambda_6 \sin \eta \sin \zeta ; H_{34} = H_{43} = 4 \Lambda_6 \sin \zeta \sin \xi \\
 H_{15} = H_{51} &= - (8/\sqrt{3}) \Lambda_6 \sin \xi \sin \eta ; H_{25} = H_{52} = (4/\sqrt{3}) \Lambda_6 \sin \eta \sin \zeta \\
 H_{35} = H_{53} &= (4/\sqrt{3}) \Lambda_6 \sin \zeta \sin \xi ; H_{45} = H_{54} = (4/\sqrt{3}) (\Lambda_4 + \Lambda_5) \\
 & (\cos \eta \cos \zeta - \cos \zeta \cos \xi) \quad (1.14)
 \end{aligned}$$

On a posé :

$$\xi = 1/2 a k_x ; \eta = 1/2 a k_y ; \zeta = 1/2 a k_z \quad (1.15)$$

(où a est le paramètre cristallin).

$$\Lambda_1 = - \int \varphi_1^* (x - 1/2a, y - 1/2a, z) \left\{ \sum_{R_j \neq 0} v(\vec{r} - \vec{R}_j) \right\} \varphi_1(x, y, z) d\tau \quad (1.16)$$

$$\Lambda_2 = \int \varphi_1^* (x, y - 1/2a, z - 1/2a) \left\{ \sum_{R_j \neq 0} v(\vec{r} - \vec{R}_j) \right\} \varphi_1(x, y, z) d\tau \quad (1.17)$$

$$\Lambda_3 = \int \varphi_1^* (x - 1/2a, y, z - 1/2a) \left\{ \sum_{R_j \neq 0} v(\vec{r} - \vec{R}_j) \right\} \varphi_4(x, y, z) d\tau \quad (1.18)$$

$$\Lambda_4 = \int \varphi_4^* (x - 1/2a, y - 1/2a, z) \left\{ \sum_{R_j \neq 0} v(\vec{r} - \vec{R}_j) \right\} \varphi_4(x, y, z) d\tau \quad (1.19)$$

$$\Lambda_5 = \int \varphi_4^* (x, y - 1/2a, z - 1/2a) \left\{ \sum_{R_j \neq 0} v(\vec{r} - \vec{R}_j) \right\} \varphi_4(x, y, z) d\tau \quad (1.20)$$

$$\Lambda_6 = \int \varphi_2 (x, y - 1/2a, z - 1/2a) \left\{ \sum_{R_j \neq 0} v(\vec{r} - \vec{R}_j) \right\} \varphi_4(x, y, z) d\tau \quad (1.21)$$

Tableau I : Matrice d'énergie

	s	l	x	d	g	v	l	x	g	g
	h_{11}	h_{12}	h_{13}	$i \frac{\sqrt{3}}{2}$	h_{15}	0	$\frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{i}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0
b	h_{12}	h_{22}	$h_{23} + \frac{i}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	h_{24}	h_{25}	$-1/\sqrt{3}$	0	0	$-\frac{i}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-i \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$
x	h_{13}	$h_{23} - \frac{i}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	h_{33}	h_{34}	h_{35}	$\frac{i}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$
t	$-i \frac{\sqrt{3}}{2}$	h_{24}	h_{34}	h_{44}	h_{45}	0	$\frac{i}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0
q	h_{15}	h_{25}	h_{35}	h_{45}	h_{55}	0	$i \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0
	0	$-\frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{i}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	h_{11}	h_{12}	h_{13}	$-i \frac{\sqrt{3}}{2}$	h_{15}
	$\frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$-\frac{i}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-i \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	h_{12}	h_{22}	$h_{23} - \frac{i}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	h_{24}	h_{25}
	$\frac{i}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$\frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	h_{13}	$h_{23} + \frac{i}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	h_{33}	h_{34}	h_{35}
	0	$\frac{i}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$i \frac{\sqrt{3}}{2}$	h_{24}	h_{34}	h_{44}	h_{45}
	0	$i \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	h_{15}	h_{25}	h_{35}	h_{45}	h_{55}

Tableau II - Constantes de couplage spin-orbite

	Ni	Pd	Pt
$(^2D_{3/2} - ^2D_{5/2}) \text{ cm}^{-1}$	1506,9	3539,0	8419,9
$\frac{\sqrt{3}}{2} \text{ eV}$	0.07471	0.17546	0.41692

Ces intégrales ont été calculées pour le nickel par Fletcher¹ et Suffcynski³. Elles ont les valeurs suivantes :

$$A_1 = 0.1928 E_0 ; A_2 = 0.0572 E_0 ; A_3 = 0.0776 E_0$$

$$A_4 = 0.1348 E_0 ; A_5 = 0.0247 E_0 ; A_6 = 0.0862 E_0$$

$$E_0 = 4 (A_1 + A_2) = 1.349 \text{ eV}$$

b) Termes dépendant du spin.

L'hamiltonien (1.1), considéré comme opérateur agissant sur les fonctions d'onde à deux composantes, s'écrit :

$$H = \left\{ \frac{p^2}{2m} + \sum_j V(\vec{r} - \vec{R}_j) \right\} \sigma_0 + 1/2 \bar{\xi} (L_x \sigma_x + L_y \sigma_y + L_z \sigma_z) \quad (1.22)$$

où σ_0 est la matrice unité dans l'espace des spins et $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ les matrices de Pauli. $\bar{\xi}$ est la valeur moyenne de $\xi(\vec{r})$ soit :

$$\bar{\xi} = \int_0^\infty [r^2 f(r)]^2 \xi(r) r^2 dr \quad (1.23)$$

Dans la base $|\varphi_1 + \rangle ; |\varphi_2 + \rangle ; \dots ; |\varphi_5 + \rangle ; |\varphi_1 - \rangle ;$
 $|\varphi_2 - \rangle ; \dots ; |\varphi_5 - \rangle ,$

la matrice d'énergie, compte tenu du couplage spin-orbite, aura la forme indiquée dans le Tableau I.

I. 1.2 Application au calcul des énergies des électrons d du nickel, du palladium et du platine.

Les intégrales de recouvrement A_1 à A_6 ont été calculées pour le nickel ; nous avons utilisé les mêmes valeurs pour le palladium et le platine. En effet, même si le numéro atomique augmente du nickel au platine, les rayons des couches atomiques étant donc plus faibles, les électrons 4d. du palladium et 5d

du platine ont des rayons d'orbite du même ordre que les électrons 3d du nickel. Les intégrales de recouvrement pour ces trois métaux de transition doivent être ainsi du même ordre de grandeur. D'autre part, si l'on garde les mêmes intégrales de recouvrement et que l'on fait varier seulement la constante de couplage spin-orbite, on verra mieux l'influence de ce paramètre sur les surfaces d'énergie constante et la densité d'états.

Les valeurs de $\overline{\xi}$ (Tableau II) ont été calculées par Lenglard² à partir des spectres atomiques¹⁵ : dans l'approximation du champ central, la distance entre les niveaux ${}^2D_{5/2}$ et ${}^2D_{3/2}$ pour les ions Ni^+ , Pd^+ et Pt^+ est égale à $5/2 \overline{\xi}$.

Pour déterminer $E(\vec{k})$, il faut donc diagonaliser la matrice H. On le fait pour 4000 points de la zone de Brillouin dans le cas où $\overline{\xi} = 0$ (ce qui permettra de comparer nos résultats avec ceux de Fletcher) et pour les 3 valeurs de $\overline{\xi}$ données dans le Tableau II qui correspondent respectivement à un couplage spin-orbite faible (Ni), moyen (Pd), et fort (Pt).

Vues les symétries du réseau réciproque, il suffit de calculer $E(\vec{k})$ pour 152 points dans $1/48$ de la zone de Brillouin. Pour chaque point, dans les cas où $\overline{\xi}$ est différent de zéro, on obtient, à cause de la dégénérescence de Kramers, 5 valeurs propres réelles dégénérées deux fois, que l'on range, pour chaque vecteur \vec{k} , dans l'ordre des énergies décroissantes et qui correspondent aux 5 bandes d. Dans le cas où $\overline{\xi}$ est nul, on diagonalise une matrice 5 x 5 et on obtient 5 valeurs propres non dégénérées et on les affecte par ordre décroissant aux 5 bandes d.

Les calculs numériques ont été effectués à la Faculté des Sciences d'Orsay sur Univac 1107 pour les matrices 10 x 10 et à l'Institut Blaise Pascal sur C D C 3600 pour la matrice 5 x 5 du nickel sans couplage.

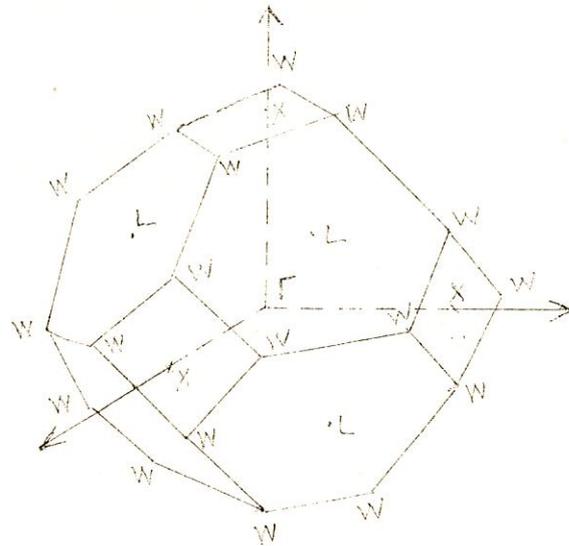


Fig. 1

I.2 Surfaces d'énergie constante.

A partir des valeurs de $E(\vec{k})$ que l'on a calculées, nous avons d'abord déterminé les surfaces d'énergie constante dans la bande supérieure pour Ni, Pd et Pt. Nous avons tracé les sections de ces surfaces (de 0,08 en 0,08 eV) avec des plans perpendiculaires à l'axe (100), avec le plan (110) et avec la face hexagonale. Toutes ces figures sont groupées, dans l'appendice A, à la fin de ce travail.

Dans ce paragraphe, nous décrirons les singularités des surfaces d'énergie constante et les discontinuités de pente qui en résultent pour la courbe de densité d'états.

On essaiera ensuite de dégager l'influence du couplage spin-orbite sur la forme des surfaces d'énergie constante et on examinera la validité de l'approximation des surfaces cylindriques pour le haut de la bande d.

I. 2.1 Singularités de Van Hove des surfaces d'énergie constante :

La densité d'états est définie ainsi :

$$n(E) = \frac{2 \Omega}{(2\pi)^3} \frac{d}{dE} \left\{ \iiint_V d_3 k \right\} \quad (1.25)$$

où V est le volume défini par la surface d'énergie E, soit S(E), et Ω est le volume atomique.

On peut aussi écrire :

$$n(E) = \frac{2 \Omega}{(2\pi)^3} \frac{d}{dE} \left\{ \iint_{S(E)} \frac{ds}{|\overrightarrow{\text{grad}}_k E|} \right\} \quad (1.26)$$

Si $|\overrightarrow{\text{grad}}_k E|$ tend vers zéro, la fonction à intégrer tend vers l'infini mais l'intégrale converge quand même, la surface S(E) tendant aussi vers zéro. Ces points où $|\overrightarrow{\text{grad}}_k E|$ est nul sont appelés "singularités de Van Hove". Ils sont généralement situés dans des plans de symétrie. En effet, $|\overrightarrow{\text{grad}}_k E|$ a déjà une composante nulle perpendiculairement à ces plans puisque les surfaces d'énergie constante leur sont normales. La théorie que l'on peut faire sur ces points est identique à celle qui est faite pour le spectre des phonons $\omega^2(\vec{k})$. Nous classerons ces points en plusieurs catégories suivant la forme des surfaces d'énergie au voisinage des singularités et, en fait, suivant les courbures de ces surfaces.

Soit \vec{k}_0 un point tel que $|\overrightarrow{\text{grad}}_k E|_{\vec{k}=\vec{k}_0} = 0$.

Au voisinage de ce point, on va développer l'énergie en fonction de $\vec{\rho} = \vec{k} - \vec{k}_0$. Les surfaces sont en général des coniques et l'on prend comme axes de coordonnées les axes principaux de la conique.

$$E = E_0 + A \rho_x^2 + B \rho_y^2 + C \rho_z^2 \quad (1.27)$$

Ce qui différencie les singularités, ce sont les signes de A, B, C :

a) A, B, C tous négatifs

C'est le cas du point X centre de la face carrée de coordonnées $\frac{2\pi}{10a}$ (1000) (fig. 26, 39 et 52), du point L centre de la face hexagonale $\frac{2\pi}{10a}$ (555) (fig. 37, 50 et 63).

Autour de ces points qu'on appelle "maxima absolus", les surfaces d'énergie sont des ellipsoïdes. Dans le cas des deux exemples cités, ce sont des ellipsoïdes de révolution autour de l'axe (1 0 0) pour X et de l'axe (1 1 1) pour L.

Il est évidemment possible de calculer analytiquement $n(E)$ au voisinage de E_0 :

$$n(E) \propto (E_0 - E)^{1/2} \quad E \leq E_0 \quad (1.28)$$

$$n(E) = 0 \quad E \geq E_0 \quad (1.29)$$

b) A, B, C tous positifs

C'est par exemple le cas du point $\frac{2\pi}{10a}$ (5 5 0) (fig. 26, 39 et 52).

Les surfaces d'énergie sont également des ellipsoïdes.

On a alors ce que l'on appelle un "minimum absolu". La densité d'états correspondante est telle que

$$n(E) \propto (E - E_0)^{1/2} \quad E \geq E_0 \quad (1.30)$$

$$n(E) = 0 \quad E \leq E_0 \quad (1.31)$$

c) A, B négatifs ; C positif

On a un "col" ("saddle-point") de type 1. Les surfaces d'énergie voisines sont des hyperboloïdes. On peut aussi calculer $n(E)$ au voisinage de E_0 :

$$n(E) = C + o(E - E_0) \text{ pour } E \leq E_0 \quad (1.32)$$

$$n(E) = C - F (E - E_0)^{1/2} + o(E - E_0) \text{ pour } E \geq E_0 \quad (1.33)$$

C et F sont des constantes et $o(E - E_0)$ désigne un terme de l'ordre de $(E - E_0)$.

Nous avons trouvé deux points qui semblent être de ce type dans la

dans la première bande : W sommet d'une face carrée $\frac{2\pi}{10a}$ (1 0 5 0) (fig. 26, 39 et 52) et un point situé près de l'axe X L dans le plan (1 1 0). (fig. 37, 50 et 63).

d) A négatif ; B, C positifs

On a encore un "col" mais de type 2. Ceci se traduit par la densité d'états par la forme suivante :

$$n(E) = C + O (E - E_0) \text{ pour } E \gg E_0 \quad (1.34)$$

$$n(E) = C - F (E_0 - E)^{1/2} + O (E - E_0) \text{ pour } E \leq E_0 \quad (1.35)$$

Nous avons trouvé deux points qui semblent être de ce type $\frac{2\pi}{10a}$ (4 4 0) (fig. 26, 39 et 52) et $\frac{2\pi}{10a}$ (7 5 3) situé sur une face hexagonale (fig. 38, 51 et 64).

Il existe d'autres singularités, telles que des surfaces cylindriques si $|\overrightarrow{\text{grad}}_k E|$ est nul le long d'un axe : c'est le cas du nickel sans couplage spin-orbite, où l'on peut montrer facilement que l'énergie est constante le long des diagonales des faces carrées de la 1ère zone de Brillouin.

Tous ces résultats sont résumés dans le Tableau III. On verra par la suite l'importance qu'ont ces singularités de Van Hove comme justification de la méthode d'obtention de la densité d'états.

Signalons enfin que Philips⁴ appelle ces points "points critiques ordinaires" par opposition à ce qu'il appelle des "points critiques singuliers", pour lesquels deux composantes du gradient par exemple s'annulent tandis que la troisième change de signe mais sans s'annuler. Ce sont en général des points à haute symétrie et Philips calcule approximativement la densité d'états au voisinage de ces points. Ce pourrait être le cas de W, $\frac{2\pi}{10a}$ (1 0 5 0).

I. 1.3. Nombre de trous du palladium et du platine.

Certaines expériences permettent d'obtenir directement la forme de la

surface de Fermi : effet de Haas-Van Alphen, effets magnétoacoustiques, effets galvanomagnétiques ...

Examinons le cas de l'effet de Haas-Van Alphen. Quand on applique un champ magnétique à un cristal, il apparaît une quantification des surfaces d'énergie constante donc des orbites électroniques quantifiées dans un plan perpendiculaire à la direction du champ magnétique. La distance entre chaque orbite augmente avec le champ magnétique. Une orbite située juste au dessous du niveau de Fermi va s'en rapprocher, l'énergie libre des électrons va augmenter ; lorsque l'orbite traverse le niveau de Fermi, elle se vide de ses électrons et l'énergie libre totale diminue. Ainsi l'énergie libre et d'autres propriétés électroniques et thermiques présentent des oscillations d'amplitude quand on fait varier le champ magnétique. La période est déterminée par l'intervalle entre les coïncidences d'une orbite quantifiée avec le niveau de Fermi. Les électrons quittent plus rapidement leur orbite si la surface de celle-ci est extrême. La période P des oscillations peut alors s'exprimer en fonction des aires extrêmes des orbites situées dans des plans perpendiculaires au champ⁶:

$$P = \frac{2\pi\epsilon}{c\hbar S} \quad (1.24)$$

Le champ magnétique, d'autre part, doit être assez fort pour rendre l'intervalle entre les orbites au moins de l'ordre de kT qui est l'épaisseur thermique de la surface de Fermi.

Il faut donc examiner la valeur de $\mu_B H$ par rapport à kT . Avec un champ magnétique de 50 kG et à une température de 1°K, pour les électrons de masse effective⁷ égale à $2,2 m_0$, on obtient $\mu_B H \simeq 10^{-4}$ eV et $kT = 0.8615 \times 10^{-4}$ eV. Par contre pour les trous d qui doivent avoir une masse effective⁷ de l'ordre de $10 m_0$, on obtient $\mu_B H \simeq 0.3 \cdot 10^{-4}$ eV ce qui est deux à trois fois plus faible que kT . Ceci explique pourquoi on ne peut voir les oscillations dues aux trous d .

On peut quand même en déduire le nombre de trous du palladium et du

platine car ces métaux sont compensés, c'est à dire que le nombre de trous d est égal au nombre d'électrons s . On peut mesurer les oscillations dues aux électrons s , en déduire la surface des aires extrémales et trouver la forme de la surface de Fermi des électrons s . On calcule le volume intérieur à cette surface et on en déduit le nombre d'électrons s ^{7,8}. On observe aussi de petits ellipsoïdes centrés sur X , c'est la surface de Fermi des trous d de la seconde bande. Ceux-ci contiennent très peu de trous ($5,4 \cdot 10^{-3}$ pour le palladium⁷ et $16,2 \cdot 10^{-3}$ pour le platine⁸). Les nombres de trous d déterminés à partir des mesures d'effet de Haas Van Alphen sont respectivement : 0,36 pour le palladium et 0,40 pour le platine. Auparavant on admettait pour le palladium la valeur 0,55 trou sur la base de mesures de susceptibilité dans le métal hydrogéné. En fait, nous ferons des calculs pour plusieurs valeurs du nombre de trous d (cf Tableau V p.29). Partant de là, on détermine en utilisant les courbes $n(E)$, le niveau de Fermi au 0° absolu (ce qui sera fait dans le 2nd chapitre). Les résultats ont été reportés dans le Tableau V ils nous permettront, dès maintenant de nous faire une idée de la forme de la surface de Fermi.

Tableau III - Singularités de Van Hove

	Nom	$n(E)$	courbe, $n(E)$	Position
A, B, C tous posit.	Maximum Absolu	$\propto (E_0 - E)^{1/2}$		$\frac{2\pi}{10a}$ (1000) $\frac{2\pi}{10a}$ (555)
A, B, C tous négat.	Minimum Absolu	$\propto (E - E_0)^{1/2}$		$\frac{2\pi}{10a}$ (550)
Deux négatifs	Col type 1	$C + O(E - E_0)$ $E \leq E_0$ $C - F(E - E_0)^{1/2}$ $+ O(E - E_0) E \geq E_0$		$\frac{2\pi}{10a}$ (1050) $\frac{2\pi}{10a}$ (644)
A ou B ou C négatif	Col type 2	$C + O(E - E_0) E \geq E_0$ $C - F(E_0 - E)^{1/2}$ $+ O(E - E_0) E \leq E_0$		$\frac{2\pi}{10a}$ (440) $\frac{2\pi}{10a}$ (753)
A, B, C nuls le long d'une ligne droite	Cylindre	$n(E) \propto (\alpha R - \beta R^2)$		Diagonale des faces carrées $\xi = 0$

I. 2.3 Influence du couplage spin-orbite sur les surfaces d'énergie constante de la première bande.

a) La forme des surfaces d'énergie constante change peu quand on fait varier le paramètre de couplage spin-orbite, sauf pour le haut de la bande, c'est-à-dire au voisinage des faces carrées de la zone de Brillouin. Ceci permet de penser dès maintenant que les courbes de densité d'états seront semblables pour les différentes valeurs de ξ , sauf au sommet de

de la première bande. Nous reviendrons sur ce dernier point dans le chapitre suivant.

b) Pour $\left. \begin{matrix} \text{ } \\ \text{ } \\ \text{ } \end{matrix} \right\} = 0$, l'énergie est constante le long des diagonales des faces carrées*.

Les surfaces d'énergie constante sont ainsi des cylindres ayant pour axes les diagonales des faces carrées. Par contre, quand on tient compte du couplage spin-orbite, l'énergie n'est plus constante le long des diagonales des faces carrées : le point X est un extrémum alors que W est un minimum. Autour de X, on obtient des surfaces fermées : ce sont des ellipsoïdes de révolution autour de l'axe Γ X. Dès que l'on passe à une énergie inférieure à celle de W, on retrouve des surfaces ouvertes telles que les ont décrites Lomer¹⁶ d'une part, Alekseev¹⁷ et al d'autre part pour le palladium et Gautier pour le nickel¹⁸.

Quand on augmente le couplage spin-orbite, l'approximation parabolique autour de X est valable sur un plus grand intervalle d'énergie et dans un plus grand volume de la zone de Brillouin (fig.41). Inversement pour les énergies légèrement différentes de celle de W, l'approximation cylindrique quand on tient compte du couplage spin-orbite est nettement moins bonne. Les cylindres ont une section très étroite autour de W et beaucoup plus large autour de X (Fig. 1).

* NOTE. - Ce résultat semble caractéristique de la structure de bandes pour un cristal monoatomique, cubique à faces centrées, traité dans l'approximation des liaisons fortes (bornée aux premiers voisins) et sans tenir compte du couplage spin-orbite. Ainsi pour des fonctions atomiques à symétrie sphérique, l'énergie dépend de \vec{k} par le terme³¹

$$A \left[\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right]$$

qui est nul, quel que soit k_y , pour $k_z = 0$ et $k_x = \frac{2\pi}{a}$.

Même remarque pour la bande de valence sp^3 du cubique diamant⁵.

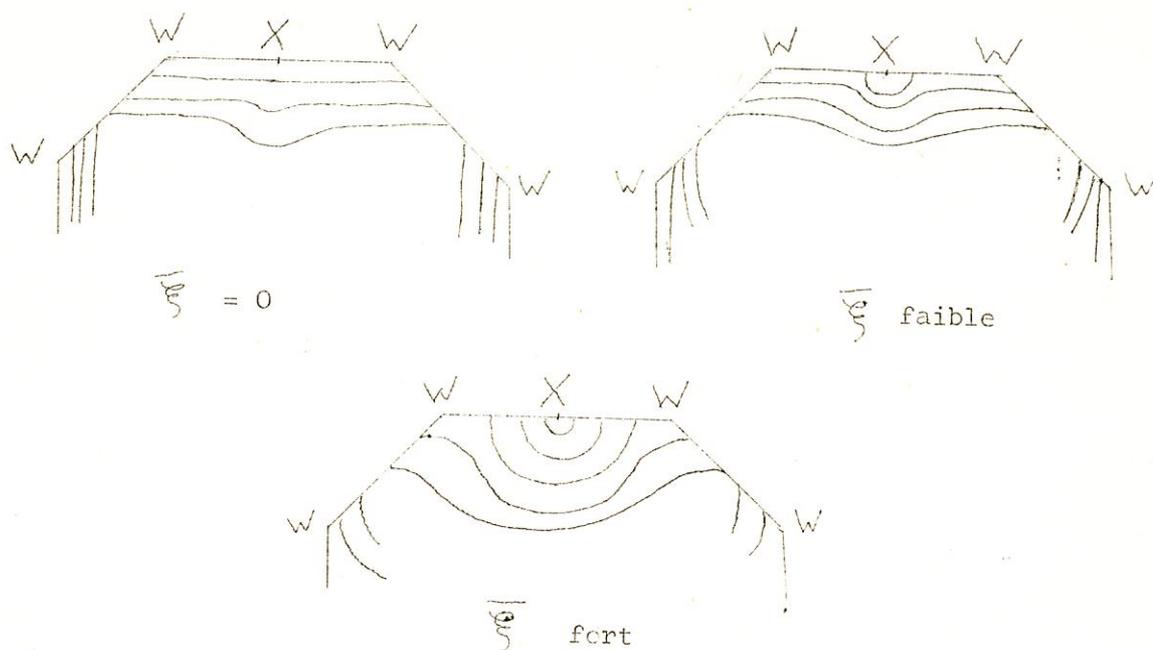


Fig. 1

c) Forme de la surface de Fermi. Pour déterminer le niveau de Fermi à 0°K , il faut connaître la courbe $n(E)$ et le nombre de trous d : ceci sera étudié au chapitre suivant. Si l'on se réfère au Tableau IV (. 29) donnant les valeurs de E_F dans différents cas, on peut fournir dès maintenant quelques précisions sur la forme de la surface de Fermi. Dans le palladium, avec 0.55 trou, le point L, centre de la face hexagonale se trouve au-dessus du niveau de Fermi donc autour de L il y a une poche de trous. Cette poche communique le long de XL avec les surfaces ouvertes ayant pour axes les diagonales des faces carrées⁹.

Avec 0.36 trou, L se trouve au dessous du niveau de Fermi et il ne reste plus que les poches de trous sur les faces carrées¹⁶.

Pour le platine, avec 0.40 trou, L est également au dessous du niveau de Fermi et il y a donc des poches de trous centrées sur L ; mais ces poches sont fermées et ne communiquent pas avec le reste de la surface de Fermi qui ressemble à celle du palladium avec la différence cependant que la section autour de W est plus faible donc encore plus éloignée d'une for-

me cylindrique (Fig.64).

Ces résultats quant à la forme de la surface de Fermi sont également rappelés dans le tableau IV (p. 29).

*

* .*

Chapître II

CALCUL DE LA DENSITE D'ETATS

La densité d'états des électrons ν intervient pour les métaux de transition dans le calcul de nombreuses propriétés physiques (chaleur spécifique électronique, susceptibilité magnétique, pouvoir thermoélectrique); elle permettrait d'étudier la diffusion des électrons par une impureté placée dans le réseau, etc. Dans ce chapitre, nous exposerons la méthode de calcul de $n(E)$ et les résultats obtenus ; nous discuterons ensuite la nature de l'ordre magnétique. L'étude des autres propriétés physiques sera faite au chapitre III. La densité d'états est définie par le nombre d'états compris entre les surfaces d'énergie constante E et $E + dE$, c'est-à-dire encore :

$$\nu(E) = \frac{\Omega}{8\pi^3} \frac{d}{dE} \left\{ \iiint_V d_3 k \right\} \quad (2.1)$$

V volume défini par $E(\vec{k}) \leq E$

Ω volume atomique

Chaque état étant dégénéré deux fois (dégénérescence de Kramers), la densité électronique est en fait égale à

$$n(E) = 2 \nu(E) \quad (2.2)$$

Dans ce qui suit, suivant les cas, on considèrera la densité par spin : $\nu(E)$ ou la densité pour les deux spins : $n(E)$.

II. 1. METHODE DE CALCUL

On a vu au chapitre I que l'on calculait $E(\vec{k})$ pour 152 points dans $1/48$ de la zone de Brillouin. Pour chaque point, on obtient 5 valeurs d'énergie dégénérées deux fois dans les cas $\xi \neq 0$, valeurs que l'on affectait aux 5 bandes d . Nous allons maintenant calculer les densités d'états des 5 bandes ; leur somme donnera la densité d'états totale de la bande d .

II. 1.1 Discussion sur les méthodes d'analyse des résultats.

Il existe plusieurs méthodes pour dériver la densité d'états des données numériques relatives aux valeurs $E(\vec{k})$. Passons-les d'abord en revue en discutant leur validité.

a) Calcul de $n(E)$ à partir des surfaces d'énergie constante.

C'est la méthode utilisée par Fletcher¹ ; il trace les surfaces d'énergies constante $E_0 + \Delta E/2$ et $E_0 - \Delta E/2$ dans des plans séparés de $2\pi/10a$. Dans deux plans consécutifs, il mesure l'aire comprise entre les deux courbes $E_0 + \Delta E/2$ et $E_0 - \Delta E/2$ et calcule approximativement le volume limité par les deux plans et les deux surfaces d'énergie constante. En divisant ce volume par ΔE , on obtient une valeur moyenne de la densité d'états qui est affectée à E_0 .

Le principal inconvénient de cette méthode réside dans le fait que l'on ne peut diminuer ΔE autant que l'on veut. En effet, l'erreur absolue commise dans l'évaluation de l'aire reste à peu près constante quand ΔE diminue. La valeur de l'erreur est essentiellement reliée à la longueur des courbes $E_0 + \Delta E/2$ et $E_0 - \Delta E/2$: plus cette longueur est grande, plus grande sera l'erreur.

Donc quand ΔE diminue, l'erreur relative commise sur $n(E)$ augmente.

b) Calcul de $n(E)$ à partir de créniaux de largeur ΔE constante.

Dans l'espace réciproque, chaque extrémité des vecteurs d'onde \vec{k} choisis pour les calculs numériques de l'énergie est centre d'un cube de côté $2\pi/10a$. On suppose l'énergie constante dans tout le cube et égale à sa valeur au centre.

La première idée qui vient alors à l'esprit est de calculer $n(E)$ à partir du volume compris entre les énergies E et $E + \Delta E$. Soit N le nombre de points d'énergie comprise entre ces deux valeurs ; on aura :

$$n(E) = 2 \frac{N}{4000} \frac{1}{\Delta E} \quad (2.3)$$

puisque la zone de Brillouin a été divisée en 4000 cubes et que chaque vecteur \vec{k} correspond à 2 états électroniques (dégénérescence de Kramers). Dans cette approximation où l'on suppose $n(E)$ constant dans l'intervalle ΔE , la courbe de densité $n(E)$ d'états se présente comme une suite de créneaux de largeur constante.

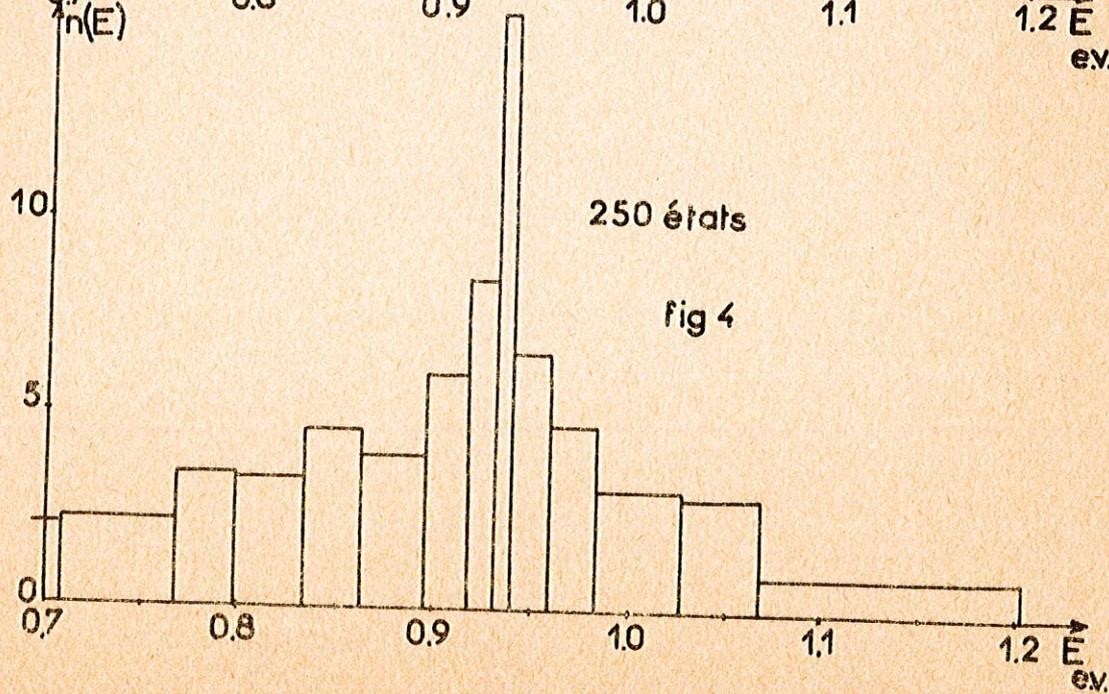
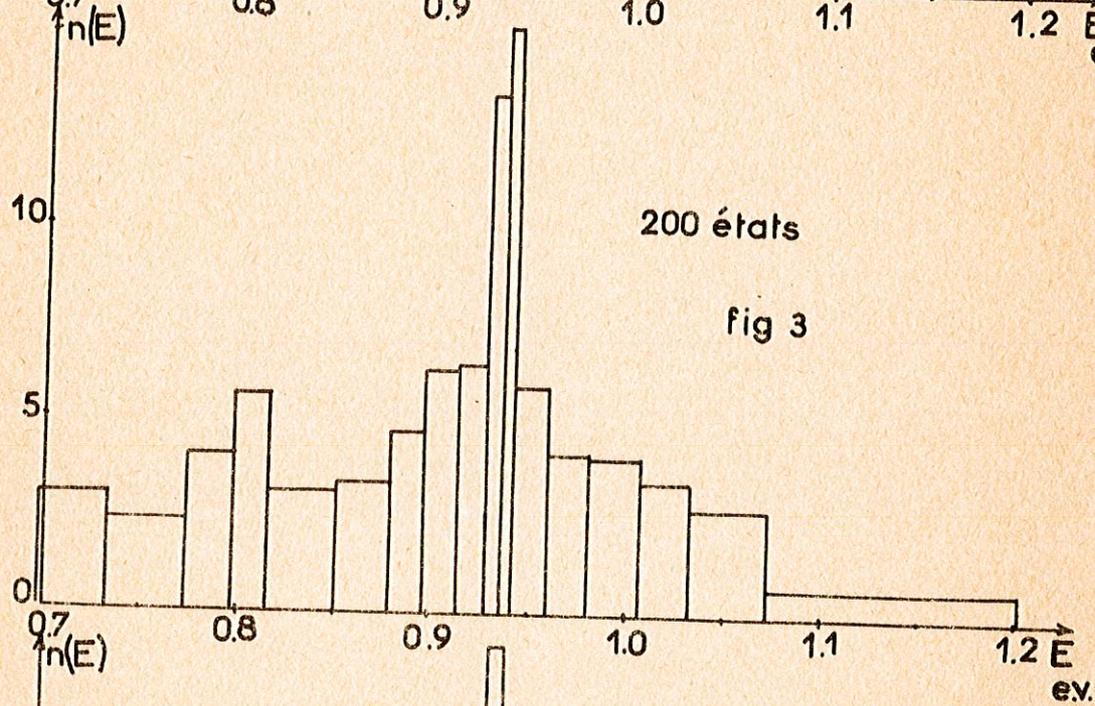
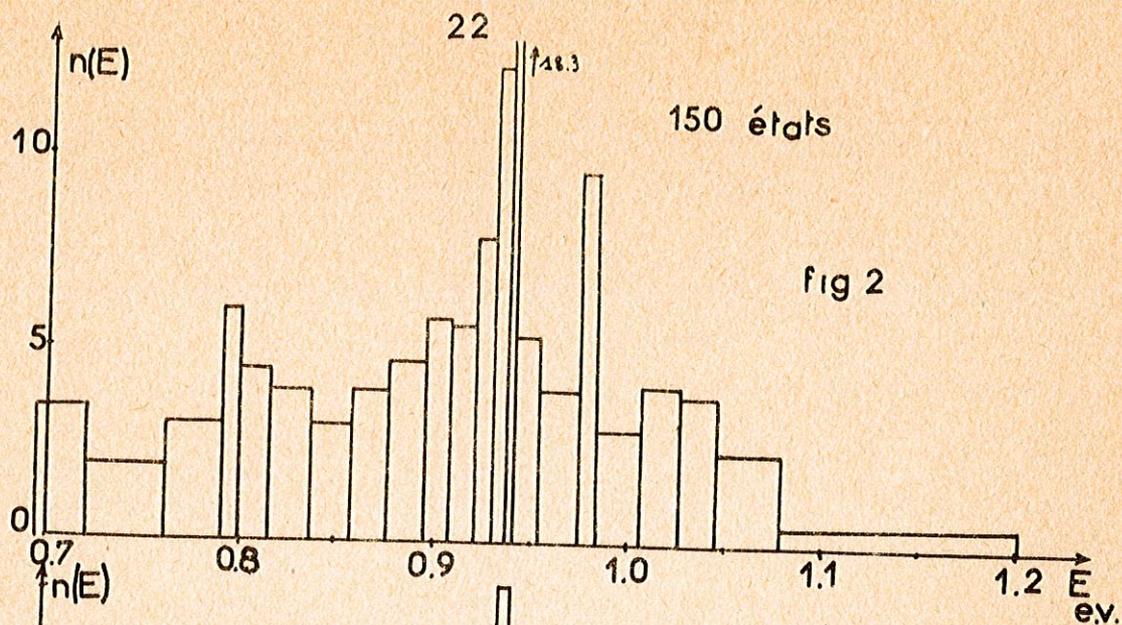
La difficulté réside dans le choix de la largeur ΔE de chaque créneau. Si l'on prend une largeur trop grande, on obtiendra une valeur moyenne de la vraie valeur de $n(E)$ et donc s'il existe des pics étroits dans la densité d'états, ils seront moyennés et on ne les verra plus. Par contre, si l'on prend ΔE trop petit, il pourra exister des intervalles ne contenant aucun point ; $n(E)$ serait nul dans ce cas. Ceci se produira en particulier dans les domaines d'énergies où la vraie valeur de la densité d'états est faible. D'autre part, une petite valeur de ΔE entraînerait des oscillations marquées de la courbe en créneaux.

Pour améliorer cette méthode, il faut connaître l'énergie pour un très grand nombre de points dans la zone de Brillouin. En partant des 4000 points calculés, il est évidemment possible d'obtenir par interpolation l'énergie pour un plus grand nombre de points de la zone de Brillouin³⁰. Mais on peut se demander quelle est la valeur d'une approximation linéaire dans certaines régions de la zone de Brillouin où l'énergie varie beaucoup ou au voisinage des singularités de Van Hove.

c) Calcul de $n(E)$ à partir de surfaces constante.

Il résulte de ce qui précède qu'il faudrait prendre une largeur de créneau faible dans les régions d'énergie à haute densité d'états et grande dans les domaines correspondant aux faibles valeurs de $n(E)$. Ceci est réalisé si on prend une surface constante pour chaque créneau.

La difficulté ici est dans le choix de la valeur de la surface. Si on prend une surface trop grande, les pics seront encore écrasés et par contre, si la surface est trop petite, leur hauteur sera exagérée. Des essais ont



été effectués avec 150, 200 et 250 états par créneau (Fig. 2, 3 et 4). Il est apparu que c'est la valeur de 200 états par créneau qui semblait la plus raisonnable. C'est cette courbe qui est donnée pour le palladium dans la référence 9.

Dans cette méthode comme dans la procédé basé sur des créneaux de largeur ΔE constante, des changements assez notables dans la courbe $n(E)$ peuvent résulter du déplacement de l'origine des créneaux. Nous avons cherché à éliminer ce défaut en combinant toutes les possibilités quant au choix de l'origine : cette méthode, que nous allons maintenant décrire, nous a paru la plus satisfaisante et peut se justifier d'ailleurs par le critère de normalisation et la position des singularités de Van Hove.

II. 1.2 Calcul de $n(E)$ par la moyenne sur des créneaux de surface constante.

A. Principe de la méthode

Les valeurs d'énergie étant rangées dans un ordre décroissant comme pour les deux méthodes précédentes, on considère un premier créneau (de surface égale à 200 états), son origine étant la plus grande valeur $E(\vec{k})$ de cette bande. On prend ensuite un second créneau ayant comme origine la valeur $E(\vec{k})$ immédiatement inférieure. On obtient ainsi deux créneaux qui se chevauchent. On explore ainsi toute la bande avec des créneaux se recouvrant. (Fig.5)

Il y a 152 valeurs d'énergie calculées pour chaque bande, il devrait donc y avoir 152 créneaux à considérer ; mais en fait lorsqu'un créneau fait intervenir l'énergie la plus basse, il n'y a plus moyen ensuite de mettre 200 états par créneau. On obtient donc 135 à 140 créneaux suivant la symétrie des vecteurs d'onde \vec{k} du bas de bande.

Comme le montre la figure 5 une énergie donnée se trouvera dans plusieurs créneaux sauf aux extrémités de la bande. Le calcul a montré que

pour chaque énergie il y a environ une dizaine de créniaux qui se recouvrent. Pour obtenir la densité d'états pour une valeur donnée E de l'énergie, on fait la moyenne des valeurs de $n(E)$ de tous les créniaux contenant E . On fait ensuite varier E de 0,01 eV en 0,01 eV, ce qui permettra d'avoir un pas constant d'intégration dans les calculs ultérieurs. On obtient ainsi une densité d'états "point par point".

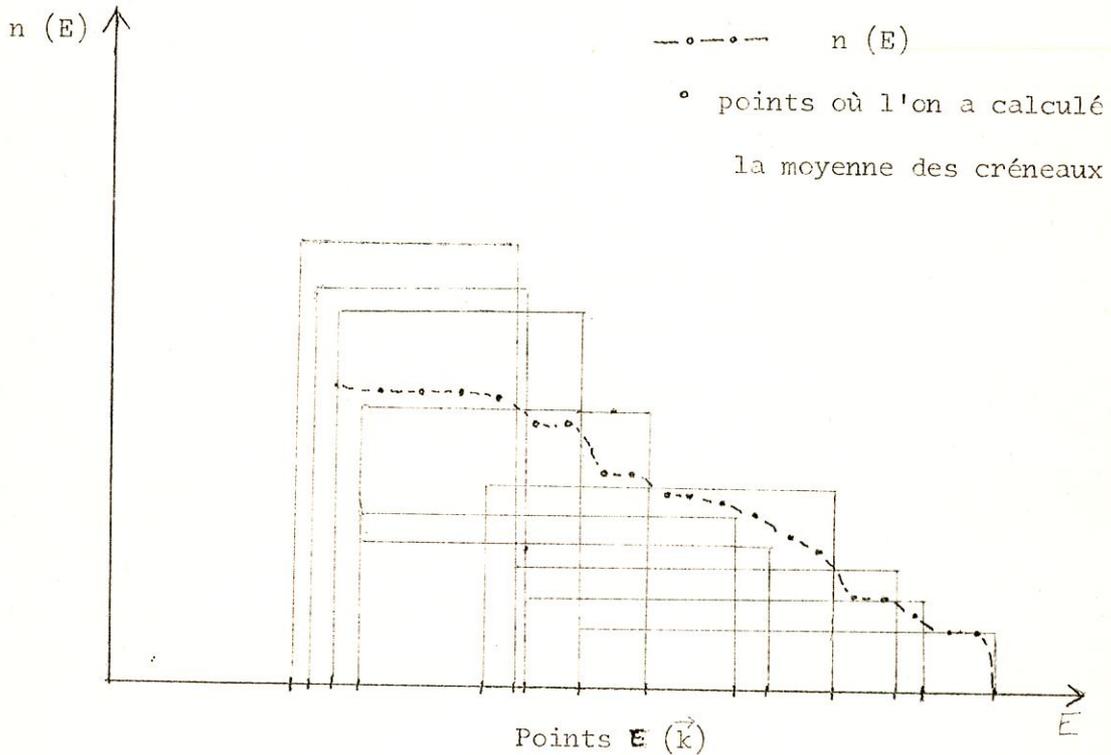


Fig. 1 bis

Aux extrémités de la bande, où $n(E)$ doit tendre vers 0, il est nécessaire de faire un calcul direct : une approximation parabolique est toujours valable et c'est ce qui a été utilisé.

B. Justification de la méthode utilisée.

Faisons d'abord une remarque d'ordre général :

Quand on calcule la densité d'états pour l'énergie E , un point situé très près de E intervient dans tous les créneaux que l'on moyenne. Un point plus éloigné interviendra dans un plus petit nombre de créneaux et ainsi de suite plus on s'éloigne de E . Calculer la densité d'états en faisant des moyennes sur plusieurs créneaux revient donc à tenir compte des points d'énergie voisine de E avec un poids proportionnel à leur distance en énergie. Indirectement, on réduit le volume c'est à dire le cube de côté $2\pi/10a$, dans lequel on avait supposé l'énergie constante.

Comment justifier d'autre part le choix de la surface de chaque créneau. En effet, il faut qu'il y ait plusieurs créneaux dans un pic pour ne pas l'élargir. 200 états par créneau semble encore être la valeur optimale. On peut se demander aussi si on n'élargit pas les pics en calculant $n(E)$ pour un point voisin des créneaux du pic. Le calcul a montré qu'il n'en était rien. Aussitôt que l'on calcule la densité d'états pour un point voisin des 7 ou 8 créneaux contenus dans le pic, l'importante densité des pics n'intervient plus donc celui-ci n'est pas élargi en calculant la moyenne des densité d'états des créneaux.

Il est possible de justifier a posteriori notre méthode de calcul par deux tests (de portée inégale d'ailleurs).

a) Un premier test de validité de la méthode consiste à calculer l'aire de la courbe $n(E)$. Pour chaque bande, on doit trouver 2 états par atome. On obtient toujours ce résultat avec une précision de 1 ou 2 pour cent. Donc, bien que l'on fasse des moyennes sur des créneaux assez indépendants, on retrouve pour l'aire de la courbe $n(E)$ une valeur très proche de la valeur exacte.

b) Un autre test est la comparaison au voisinage des singularités de Van Hove trouvées dans les surfaces d'énergie constante, de la courbe obtenue avec les formes de courbes données dans le tableau III. Si on place

ces singularités sur la courbe de densité d'états de la première bande de chacun des métaux étudiés (Fig. 65 à 68), on s'aperçoit qu'il leur correspond à une ou deux exceptions près de brusques changements de pente de la courbe calculée. On ne retrouve pas bien entendu une pente infinie mais on pourrait y tendre de plus en plus en prenant un échantillonnage beaucoup plus fin dans la zone de Brillouin, c'est-à-dire en y prenant plus de 4000 points. Le fait de retrouver ces discontinuités de pente prévues par les surfaces d'énergie constante semble être le meilleur test de validité de la méthode.

II. 2 Résultats

La densité d'états des électrons d , a été calculée par la méthode que l'on vient de décrire, dans tous les cas suivants.

- Ni sans couplage spin-orbite : $n(E)$ pour les 5 bandes, $n(E)$ total ; de plus, on a calculé également pour chacune des bandes les densités d'états partielles relatives aux deux représentations irréductibles Γ_{12} et Γ'_{25} (notation indiquée dans la référence 2).

- Ni, Pd, Pt : $n(E)$ pour les 5 bandes et $n(E)$ total.

Les valeurs numériques de $n(E)$ sont rassemblées dans le Tableau VIII, placé en appendice (p. 94). Les figures 65 à 68 donnent $n(E)$ dans la bande supérieure ; on y a porté également les densités d'états partielles dans le cas de Ni, sans couplage. Dans les autres cas, on a indiqué sur les courbes la position des singularités de Van Hove. Les figures 69 à 72 donnent la densité d'états totale dans les 4 cas étudiés. Toutes ces figures sont placées en appendice à la fin de ce travail ainsi que les densités partielles relatives aux deux représentations Γ_{12} et Γ'_{25} dans le cas $\xi = 0$.

Nous allons commenter brièvement ces courbes en étudiant successivement l'influence du couplage spin-orbite sur $n(E)$, l'origine des pics de $n(E)$, enfin la variation de E_F avec la température.

II. 2.1. Influence du couplage spin-orbite sur la densité d'états.

Le couplage spin-orbite lève dans l'atome libre la dégénérescence des niveaux 5d. Rappelons que l'écart entre ces niveaux est égal à $5 \frac{\hbar^2}{2}$, c'est ce qui nous avait permis de déduire la valeur de \hbar^2 , des données spectroscopiques.

Les bandes du cristal sont données par un élargissement de ces niveaux (Fig. 6).

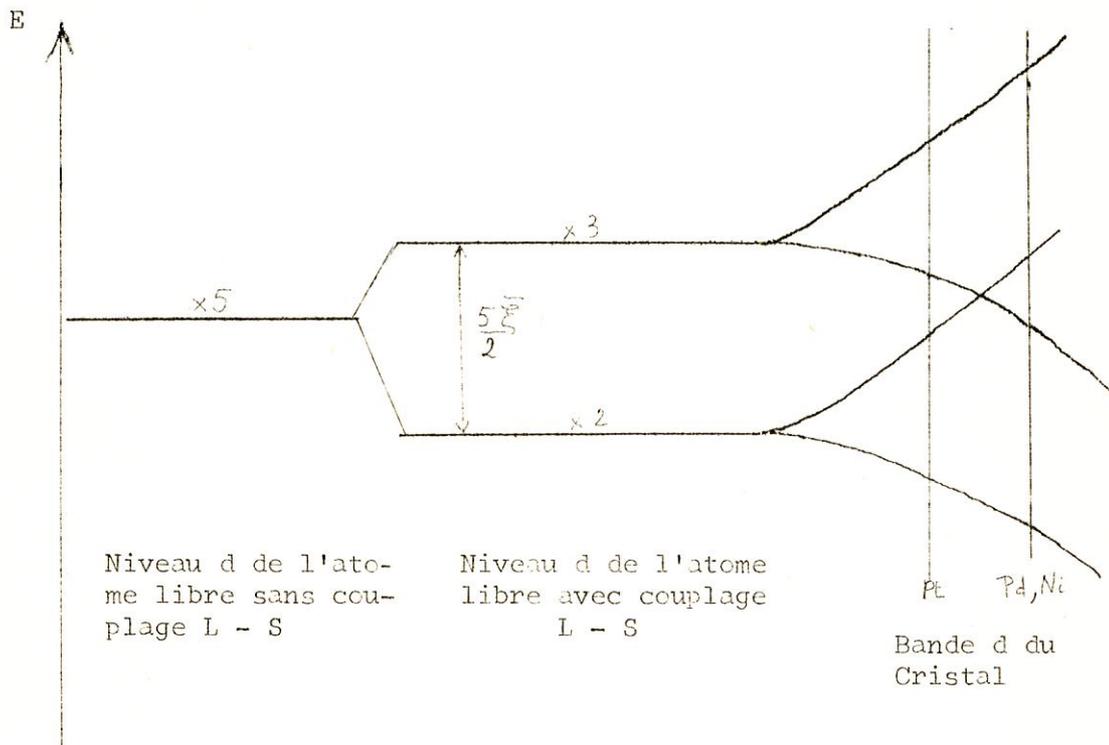


Fig. 6

Donc si le couplage spin-orbite augmente, on doit trouver que la largeur totale de la bande d augmente également. On peut d'ailleurs montrer² que le terme de couplage ne peut qu'augmenter cette largeur sans modifier d'ailleurs le centre de gravité des 5 bandes d. Le tableau IV confirme ce résultat.

De plus, si $\frac{V}{\xi}$ est suffisamment important (cas du platine), les niveaux de l'atome libre ne s'élargissent pas assez pour que l'on ait une seule bande d. : on doit avoir deux bandes séparées par une bande interdite. C'est ce que l'on obtient bien pour le platine où elle a une largeur de 0,47 eV. La partie supérieure en énergie est constituée de trois bandes provenant des niveaux 3 fois dégénérés et la partie inférieure des 2 autres bandes correspondant aux niveaux 2 fois dégénérés de l'atome libre.

La densité d'états n'est quand même pas nulle car la bande s recouvre toute la bande d et il faudrait aussi tenir compte de l'hybridation entre ces bandes.

La forme générale des bandes d n'est pas modifiée par le couplage spin-orbite, on retrouve le même nombre de pics de densité d'états mais décalés en énergie. Ce sont également à peu près les mêmes points qui contribuent à les former. Ceci est compréhensible puisque l'on a vu que les surfaces d'énergie constante étaient assez peu modifiées par la variation du couplage spin-orbite. La seule différence importante est le haut de la bande d où une approximation parabolique est valable sur un plus grand intervalle d'énergie comme l'avait suggéré l'examen des surfaces d'énergie constante. L'énergie² du haut de bande varie comme $\frac{1}{\xi}$ donc le pic principal de la première bande semble se situer plus au milieu de la bande. En fait, l'énergie des points du pic augmente mais moins rapidement que ceux du haut de bande. Le nombre d'états contenus dans ce pic varie également peu (Tableau IV) quand on fait varier la constante de couplage spin-orbite et reste voisin de 0,45 états, ce qui constitue un nombre important d'électrons au voisinage du niveau de Fermi.

II. 2.2. Nature des pics dans la densité d'états.

On retrouve dans les 4 cas un pic assez important dans la première bande. On pourrait penser que ce pic est dû à une singularité des surfaces d'énergie constante. Il nous semble plutôt que ce pic est lié à une région importante de la zone de Brillouin où $|\overrightarrow{\text{grad}}_k E|$ est faible.

Tableau IV. Caractéristiques des courbes de densité d'états du Nickel, Palladium et Platine.

	Nickel sans couplage L-S	NICKEL avec couplage L-S	PALLADIUM	PLATINE
ξ	0	0.07	0.18	0.42
largeur de la bande d en eV	2.70	2.76	2.88	3.20
Sommet de la bande d en eV	1.04	1.10	1.20	1.44
Position du pic eV	0.90	0.91	0.94	1.07
Hauteur du pic $eV^{-1} \times at^{-1}$	17.5	17.9	10.7	13
Nombre d'états du pic	0.46	0.45	0.44	0.46
Nombre de trous		0.60	0.36	0.30
			0.55	0.40
Niveau de Fermi à 0 K en eV		Ni ferro		
		0.851	0.997	1.159
$n(E) eV^{-1} at^{-1}$		Ni para		
		2.79	0.959	1.135
Nombre et nature des poches de trou		7.66	5.17	5.03
		6 en X ouvertes + 8 en L communiquant avec les précédentes	6 en X ouvertes + 8 en L communiquant avec les précédentes	6 en X ouvertes + 8 en I fermées

C'est ce qui a été également trouvé par d'autres auteurs¹⁰. Cette région est située au voisinage d'un sommet de la zone de Brillouin. Le point W, en effet, est un col et les surfaces d'énergie sont des paraboloides pour les énergies inférieures à l'énergie de W. Les deux paraboloides associés à deux points W situés aux extrémités d'un côté de face hexagonale (donc dans un plan (100)) forment des surfaces assez complexes qui deviennent des sphères autour du point $\frac{2\pi}{10a}$ (550) (Fig. 26, 39 et 52). Tous les points du segment $\left\{ \frac{2\pi}{10a} (1050) ; \frac{2\pi}{10a} (550) \right\}$ ont les composantes de $|\vec{\text{grad}}_{\vec{k}} E|$ nulles dans les plans perpendiculaires à cette direction. C'est au voisinage de ce segment que se trouvent les points (à $|\vec{\text{grad}}_{\vec{k}} E|$ faible) qui contribuent au pic important de la première bande.

Certains autres pics, moins importants, de la première bande peuvent être attribués aux singularités de Van Hove. Ainsi :

a) le "col" situé en $\frac{2\pi}{10a}$ (440) serait responsable du pic d'abscisse 0.66 eV pour Ni, 0.70 eV pour Pd et 0.85 eV pour Pt (Fig. 66, 67 et 68).

b) Le pic d'abscisse 0.86 eV pour Ni et 0.90 pour Pd serait dû au col situé en $\frac{2\pi}{10a}$ (753). (Fig. 66 et 67).

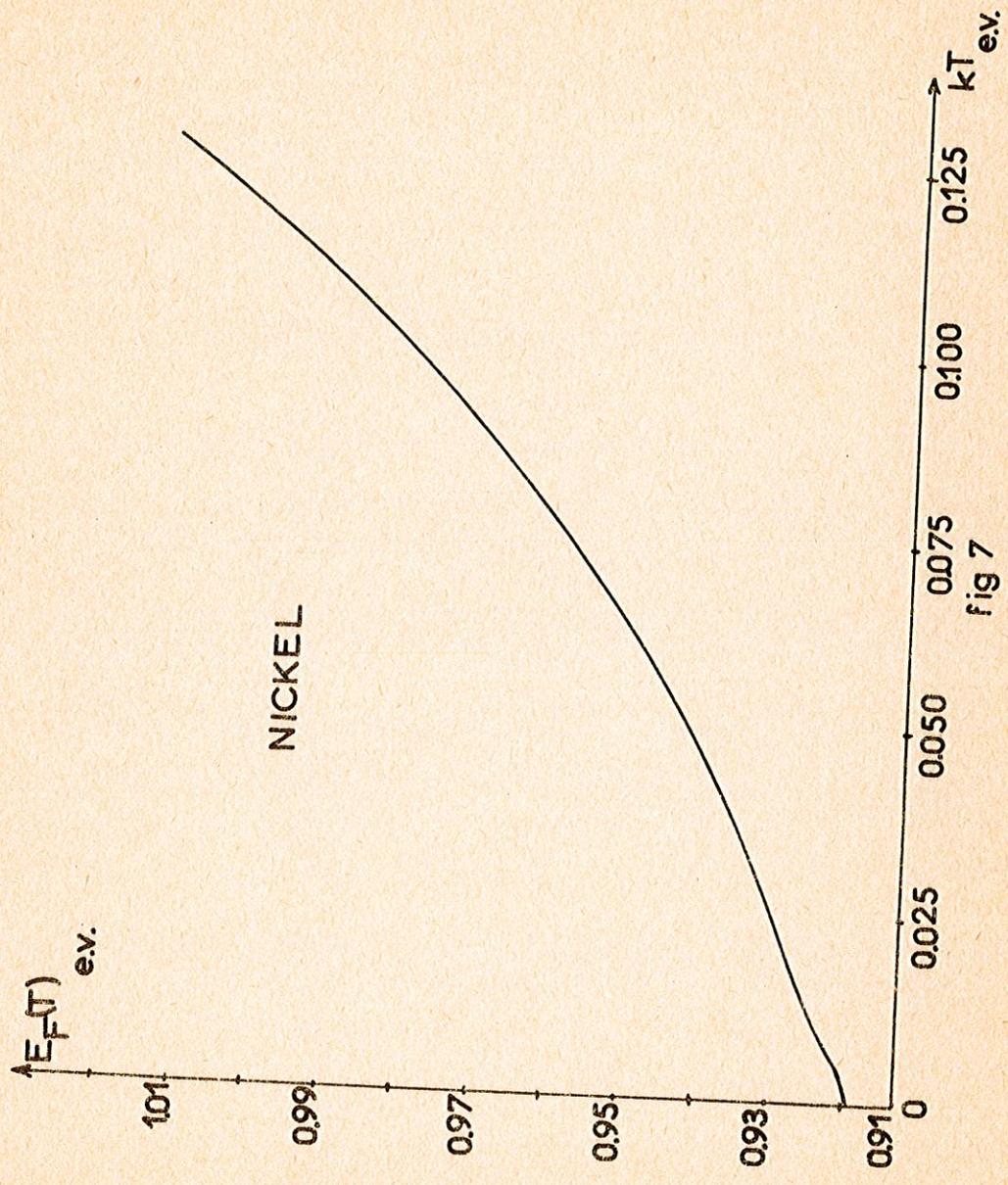
La plupart des autres pics semblent plutôt s'expliquer par le fait que $|\vec{\text{grad}}_{\vec{k}} E|$ est faible dans les régions correspondantes de la zone de Brillouin et non par les singularités de Van Hove.

II. 2.3. Variation du niveau de Fermi avec la température.

Connaissant les courbes de densité d'états, on peut calculer la position du niveau de Fermi à 0°K. Les valeurs $E_F(0)$ sont données dans le tableau IV.

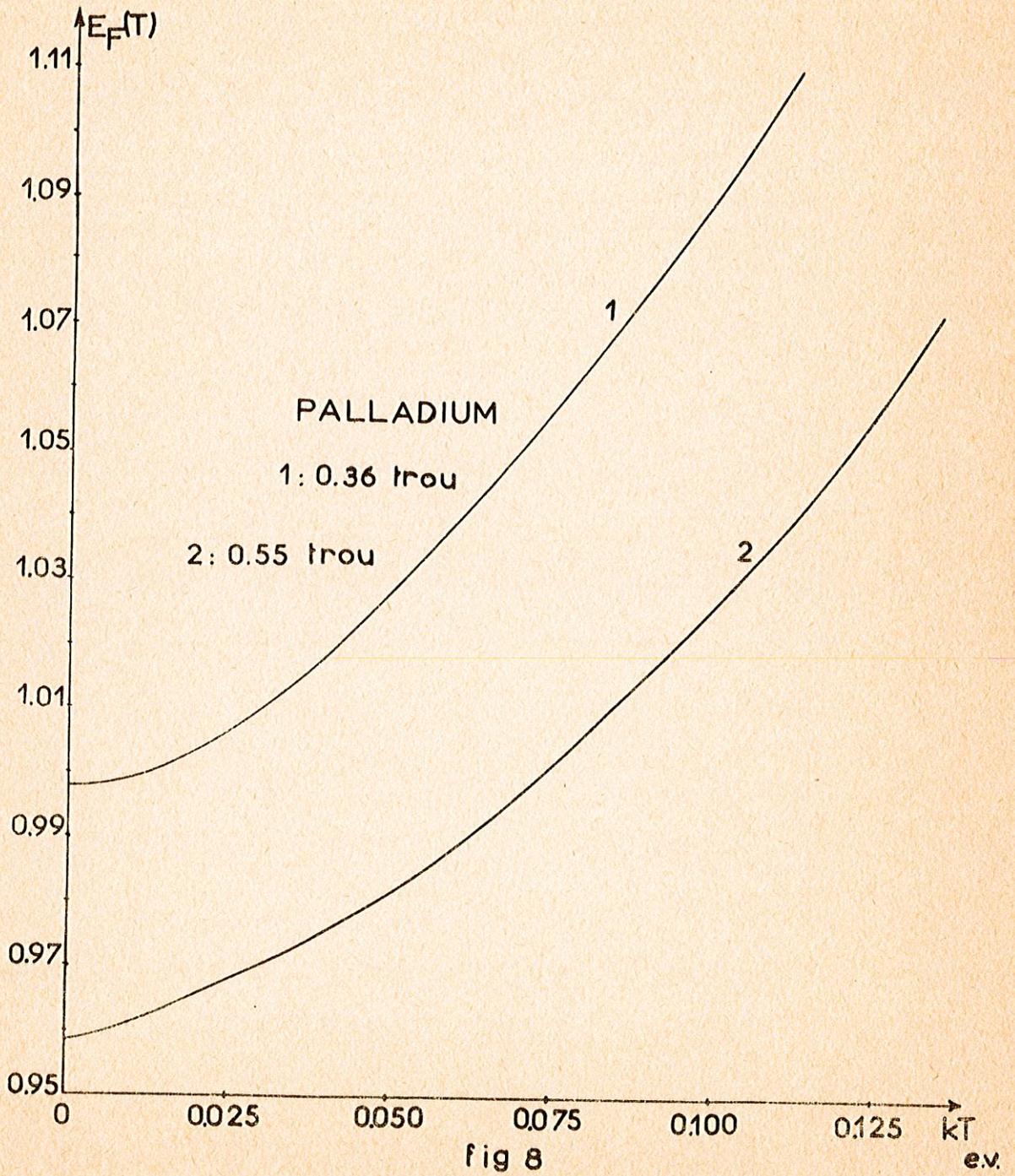
Pour des températures différentes, $E_F(T)$ est donné par l'équation intégrale

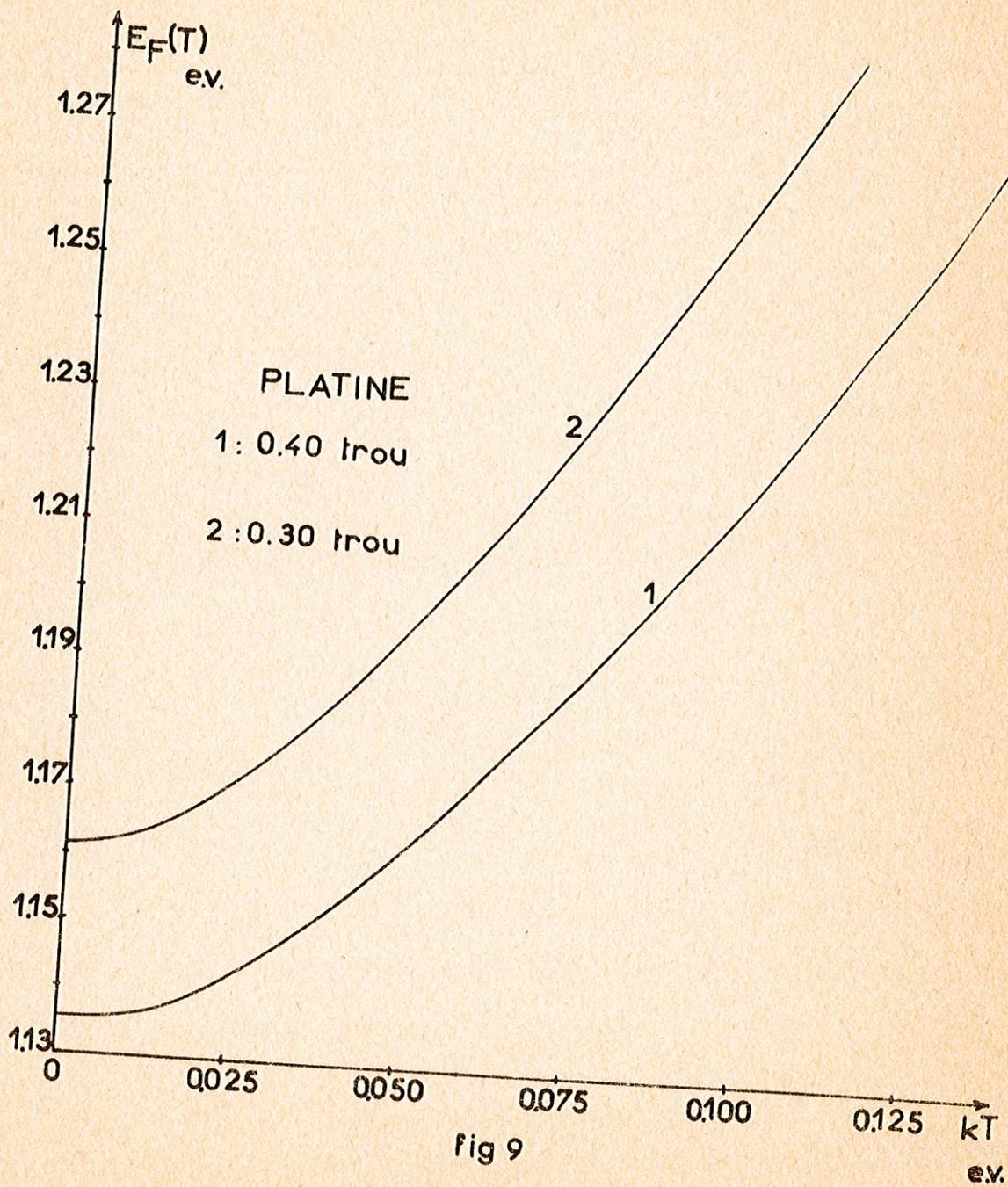
$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} n(E) \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F(T)}{kT}}} dE \quad (2.4)$$



NICKEL

fig 7





Dans cette expression, N est le nombre d'électrons d , k la constante de Boltzmann et T la température absolue. Si on pose N' égal au nombre de trous ($N+N' = 10$), on obtient :

$$N' = \int_{-\infty}^{+\infty} n(E) \left(1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F(T)}{kT}}} \right) dE = \int_{-\infty}^{+\infty} n(E) \frac{1}{1 + e^{\frac{E_F(T) - E}{kT}}} dE \quad (2.5)$$

L'intégration est faite numériquement par une méthode de trapèzes. Les résultats sont donnés par les figures 7, 8 et 9 respectivement pour le nickel paramagnétique, le palladium et le platine.

Bien que le Nickel ne soit pas paramagnétique à basse température, nous avons cependant effectué dans ce cas les mêmes calculs que pour Pd et Pt afin de permettre une comparaison. On notera en particulier sur la fig. 7 la légère irrégularité de la courbe $E_F(T)$ au voisinage de l'origine : elle est due au fait que $E_F(0)$ est très proche du pic principal de $n(E)$.

Comment on pouvait le prévoir pour Pd et Pt, l'allure de la courbe $E_F(T)$ est parabolique à basse température et elle croît plus vite quand le nombre de trous est plus faible parce qu'alors la densité d'états au voisinage de E_F est plus faible en moyenne.

La variation de E_F avec la température est indispensable pour calculer correctement la chaleur spécifique électronique et la susceptibilité de Pauli ; mais avant d'effectuer ces calculs nous allons utiliser la courbe de densité d'états pour étudier l'ordre magnétique dans les métaux de transition de fin de série.

II. 3. Peut-on expliquer le ferromagnétisme du nickel à l'aide de la densité d'états calculée ?

Le nickel est le seul métal ferromagnétique de ceux que nous étudions ici. Nous allons essayer d'expliquer ce fait à partir de la courbe de den-

sité d'états. On utilisera aussi la même courbe pour tenter d'expliquer le ferromagnétisme du fer et du cobalt.

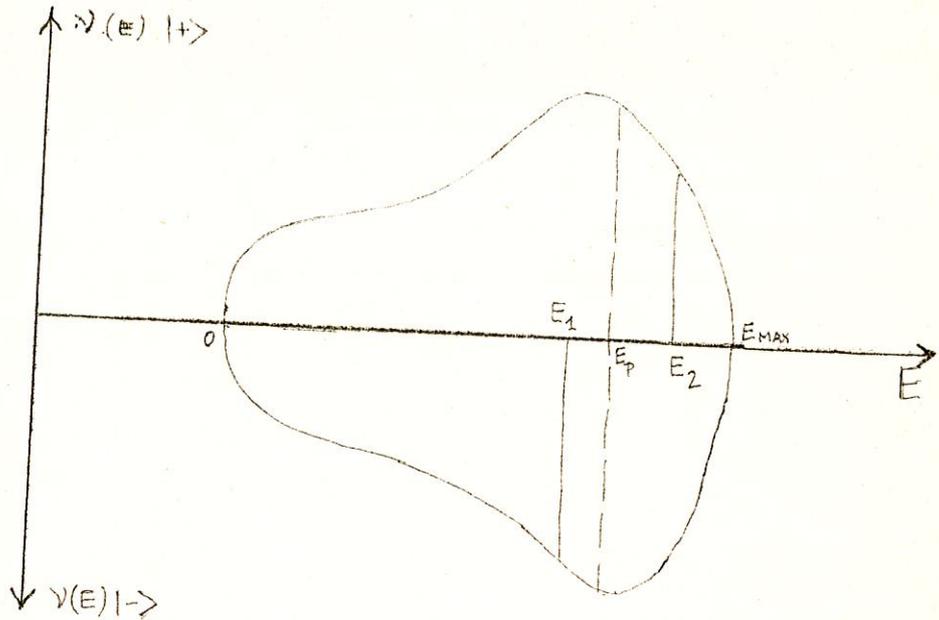


Fig. 10

II. 3.1. Théorie du ferromagnétisme dans un modèle de bandes¹¹.

a) Variation d'énergie cinétique entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique.

Soient E_1 et E_2 les niveaux de Fermi dans l'état ferromagnétique, respectivement pour les électrons à spin + et à spin - (Fig.10) ; d'autre part soit E_P le niveau de Fermi à 0°K dans le cas paramagnétique.

Le gain d'énergie cinétique entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique est égal ΔE_C :

$$\Delta E_C = \int_0^{E_2} E \nu(E) dE + \int_0^{E_1} E \nu(E) dE - 2 \int_0^{E_P} E \nu(E) dE \quad (2.6)$$

$$= \int_{E_p}^{E_2} E \gamma(E) dE - \int_{E_1}^{E_p} E \gamma(E) dE \quad (2.7)$$

C'est donc l'énergie qu'il faut dépenser pour faire passer les électrons d'énergie comprise entre E_1 et E_p à une énergie comprise entre E_p et E_2 . Cette dépense d'énergie est compensée par un gain d'énergie magnétique dû à l'échange entre électrons de même spin.

b) Variation d'énergie magnétique entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique.

Supposons que l'on ait dans l'état paramagnétique $p/2$ électrons de spin + et $p/2$ à spin - et donc p au total. Un électron de spin + à une interaction d'échange avec les $(p/2 - 1)$ autres. Un second interagit avec $(p/2 - 2)$ autres puisque l'on a déjà compté son interaction avec le premier et ainsi de suite.

Il y a donc au total $(p/2 - 1) + (p/2 - 2) + \dots + 1$ paires d'électrons de spin + qui ont une interaction d'échange entre eux.

Puisque

$$(p/2 - 1) + (p/2 - 2) + \dots + 1 = 1/2 \frac{p}{2} \left(\frac{p}{2} - 1 \right), \quad (2.8)$$

on retrouve bien que les $p/2$ électrons interagissent chacun avec les $(p/2 - 1)$ autres électrons, le facteur $1/2$ venant du fait que l'on compte deux fois l'interaction entre électrons de même spin.

Dans le cas d'un métal dans l'état ferromagnétique, désignons par $(p/2 + n)$ le nombre d'électrons de spin + et par $(p/2 - n)$ la même quantité pour le spin -. La variation d'énergie d'échange entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique est égal à E_{ech} : 12, 13

$$\Delta E_{ech} = \Delta E \left[1/2 \left(\frac{p}{2} + n \right) \left(\frac{p}{2} + n - 1 \right) + 1/2 \left(\frac{p}{2} - n \right) \left(\frac{p}{2} - n - 1 \right) - \frac{1}{2} \frac{p}{2} \left(\frac{p}{2} - 1 \right) - \frac{1}{2} \frac{p}{2} \left(\frac{p}{2} - 1 \right) \right] \quad (2.9)$$

soit $\Delta E_{ech} = n^2 \Delta E$

(2.10)

ΔE est ici l'énergie d'échange par paires d'électrons de même spin.

On peut aussi exprimer ΔE_{ech} en fonction de l'aimantation M : si on développe ΔE_{ech} suivant les puissances de M et si on ne conserve que le premier terme, on obtient, en négligeant le couplage spin-orbite;

$$\Delta E_{ech} = \frac{1}{2} \propto M^2 \quad (2.11)$$

M étant le champ moléculaire.

Or :

$$M = 2 n \mu_B \quad (2.12) \quad \mu_B \text{ magnéton de Bohr}$$

$$\text{et } n = \int_{E_P}^{E_2} \nu(E) dE = \int_{E_1}^{E_P} \nu(E) dE = 1/2 \int_{E_1}^{E_2} \nu(E) dE \quad (2.13)$$

On déduit de (2.10), (2.11) et (2.12) que

$$\Delta E = 2 \propto \mu_B^2 \quad (2.14)$$

c) Energie totale d'un métal ferromagnétique

Appelons E la variation totale d'énergie entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique :

$$E = \Delta E_c - \Delta E_{ech} = \int_{E_P}^{E_2} E \nu(E) dE - \int_{E_1}^{E_P} E \nu(E) dE - 1/2 \propto M^2 \quad (2.15)$$

La solution stable sera donnée par

$$\frac{\partial E}{\partial M} = 0 \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial E}{\partial M} = E_2 \nu(E_2) \frac{\partial E_2}{\partial M} - E_P \nu(E_P) \frac{\partial E_P}{\partial M} - E_P \nu(E_P) \frac{\partial E_P}{\partial M} - E_1 \nu(E_1) \frac{\partial E_1}{\partial M} - 1/2 \cdot 2 M = 0 \quad (2.17)$$

E_P est l'énergie de Fermi dans l'état paramagnétique et est défini par

$$N = \int_{E_P}^{E_{max}} h(E) dE \quad (2.18)$$

N étant le nombre de trous.

Ainsi E_p est indépendant de M et donc

$$\frac{\partial E_p}{\partial M} = 0 \quad (2.19)$$

(2.17) se réduit donc à

$$\frac{\partial E}{\partial M} = E_1 \nu(E_1) \frac{\partial E_1}{\partial M} + E_2 \nu(E_2) \frac{\partial E_2}{\partial M} - \alpha M = 0 \quad (2.20)$$

Par ailleurs, si on dérive (2.13) compte tenu de (2.19), on obtient:

$$\frac{1}{2\mu_B} = \nu(E_2) \frac{\partial E_2}{\partial M} \quad (2.21)$$

et

$$\frac{1}{2\mu_B} = -\nu(E_1) \frac{\partial E_1}{\partial M} \quad (2.22)$$

ce qui permet d'écrire (2.20) ainsi :

$$-\frac{E_1}{2\mu_B} + \frac{E_2}{2\mu_B} = \alpha M \quad (2.23)$$

$$\text{soit } M = \frac{1}{\alpha} \frac{E_2 - E_1}{2\mu_B} \quad (2.24)$$

$$\text{ou } n = \frac{1}{\alpha} \frac{E_2 - E_1}{4\mu_B^2} = \frac{1}{2\Delta E} (E_2 - E_1) \quad (2.25)$$

$$\text{D'autre part on avait } n = 1/2 \int_{E_1}^{E_2} \nu(E) dE \quad (2.13)$$

La solution est donc donnée par l'intersection des courbes d'équation (2.25) et (2.13) tracées en fonction de $(E_2 \dots E_1)$ (fig. 11 et 12). Il faut aussi que la solution soit un minimum donc que :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial M^2} > 0 \quad (2.26)$$

$$\text{soit } \frac{\partial^2 E}{\partial M^2} = \frac{1}{\mu_B^2} \left(\frac{\partial E_2}{\partial M} - \frac{\partial E_1}{\partial M} \right) - \alpha > 0 \quad (2.27)$$

En reportant (2.21) et (2.22) dans (2.27) on obtient la condition

$$\frac{1}{\mu_B^2} \left(\frac{1}{\nu(E_2)} + \frac{1}{\nu(E_1)} \right) - \alpha > 0 \quad (2.28)$$

Enfin, une dernière condition est que E soit négatif, c'est-à-dire que l'énergie totale diminue quand on passe de l'état paramagnétique à l'état ferromagnétique.

En résumé, la solution si elle existe sera donnée par :

$$n = \frac{1}{2\Delta E} (E_2 - E_1) \quad (2.25)$$

$$n = 1/2 \int_{E_1}^{E_2} \chi(E) dE \quad (2.13)$$

et elle doit satisfaire aux inégalités suivantes :

$$\frac{1}{\chi^2_B} \left(\frac{1}{\chi(E_2)} + \frac{1}{\chi(E_1)} \right) - \alpha > 0 \quad (2.28)$$

$$E = \int_{E_P}^{E_2} E \chi(E) dE - \int_{E_1}^{E_P} E \chi(E) dE - 1/2 \alpha M^2 < 0 \quad (2.29)$$

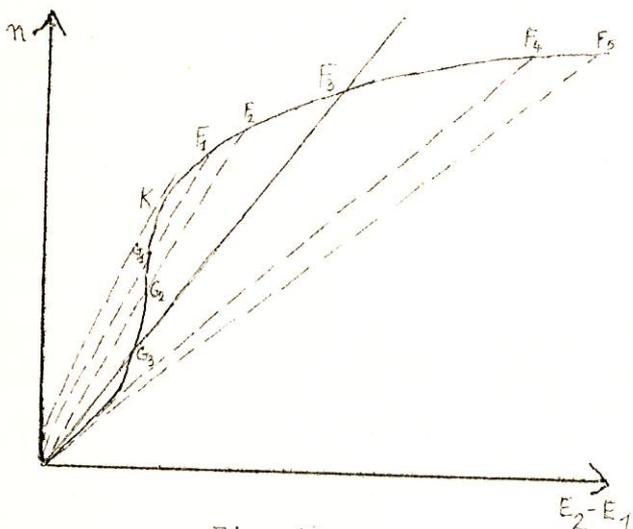


Fig. 11

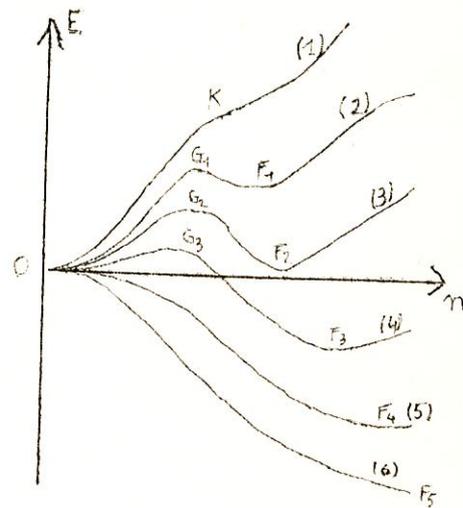


Fig. 12

Courbe (1) et (2) : paramagnétisme Courbe (4) (5) et (6) : ferromagnétisme.

Les solutions stables sont F_1, F_2, F_3, F_4, F_5 .

II. 3.2 Application aux métaux de transition suivants : Fer, Cobalt, Nickel, Platine, Palladium.

Les courbes de densité d'états ont été tracées pour ces métaux avec $\xi \neq 0$. On peut se demander si la densité d'états des spins + est égale à celle des spins -. L'énergie $E(\vec{k})$ est dégénérée deux fois et, les fonctions propres se déduisent l'une de l'autre par action de l'opérateur renversement du temps JK

Si une solution est

$$\Psi_k = \sum_{i=1}^5 a_{ki} |i+\rangle + \sum_{i=1}^5 b_{ki} |i-\rangle \quad (2.30)$$

l'autre fonction est égale à $JK\Psi_k$ soit

$$JK\Psi_k = \sum_{i=1}^5 (-a_{ki})^* |i-\rangle + \sum_{i=1}^5 b_{ki}^* |i+\rangle \quad (2.31)$$

La probabilité qu'un électron de vecteur d'onde k ait un spin + est égale à

$$\langle + | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | + \rangle + \langle + | JK | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | (JK)^+ | + \rangle = \sum_{i=1}^5 a_{ki}^2 + \sum_{i=1}^5 b_{ki}^2 = 1 \quad (2.32)$$

Donc la densité d'état pour chaque spin est la moitié de $n(E)$.

Pour tracer la courbe (2.25) il faut connaître ΔE ou α ce qui est équivalent à cause de (2.14). On montrera (relation 3.7) dans le chapitre suivant que α , coefficient de champ moléculaire relie la susceptibilité magnétique de Pauli calculée à partir des courbes de densité d'états $\chi_p(T)$ à la valeur mesurée de la susceptibilité par la formule :

$$\chi(T) = \frac{\chi_p(T)}{1 - \chi_p(T)}$$

A la température de Curie T_C , le cristal devient ferromagnétique et $\chi(T) \rightarrow +\infty$ donc

$$\alpha = \frac{1}{\chi_p(T_C)} \quad (2.33)$$

a) Cas du Nickel

Pour le Nickel, avec 0.60 trou, la valeur calculée de $\chi_p(T_C)$ pour $T_C = 631$ °K, est :

$$\chi_p(T_C) = 1.675 \times 10^{-4} \text{ e.m.u x mole}^{-1} \text{ x gauss}^{-2}$$

ou encore : $\chi_p(T_C) = 5.24 \mu_B^2 \text{ atome}^{-1} \text{ x emu}^{-1}$
(voir Fig.18 au Chapitre III)

ce qui donne pour (2.25)

$$n = 1.31 (E_2 - E_1) \quad (2.34)$$

(Fig.15 , courbe 1).

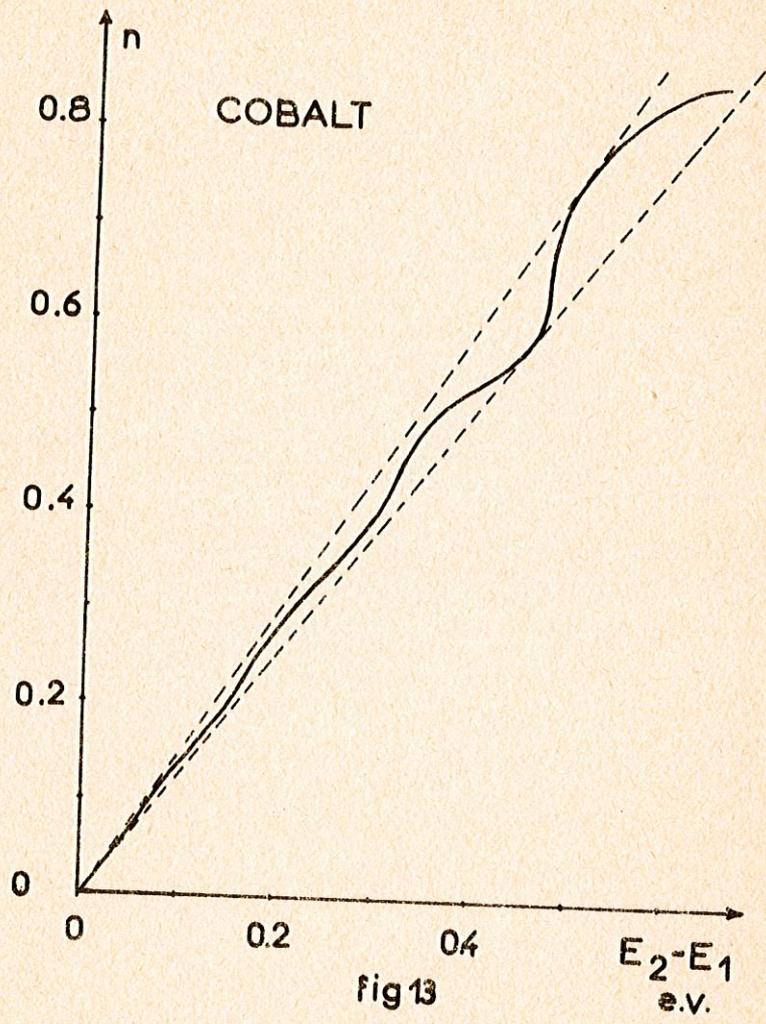
On trouve comme solution $n = 0.29$. Or, le nickel dans l'état ferromagnétique à 0°K a une bande pleine et l'autre bande contient tous les trous, donc on devrait retrouver $n = 0.30$ valeur qui a permis de calculer $\chi(T)$. Il faut qu'en prenant un nombre de trous pour calculer $\chi(T_C)$, on retrouve ce même nombre comme solution de (2.25) et (2.26). C'est ce que l'on obtient avec 0.56 trou qui est alors une solution consistante. (Fig.15, courbe 2). Cette valeur est dans la bande des valeurs généralement admises pour le nickel (0.55 à 0.60 trou).

De plus cette solution satisfait bien aux conditions (2.28) et (2.29). On peut en déduire ΔE :

$$\Delta E = 0.41 \text{ eV avec } N = 0.28 \text{ trou}$$

$$\Delta E = 0.38 \text{ eV avec } N = 0.30 \text{ trou}$$

donc la valeur de ΔE reste proche de 0.40 eV dans les deux cas. On trouve aussi $E_2 - E_1 = 0.25$ eV. Pour trouver la distance entre les niveaux de Fermi des électrons à spin + et à spin -, il faut ajouter¹⁵ 0.04 eV à



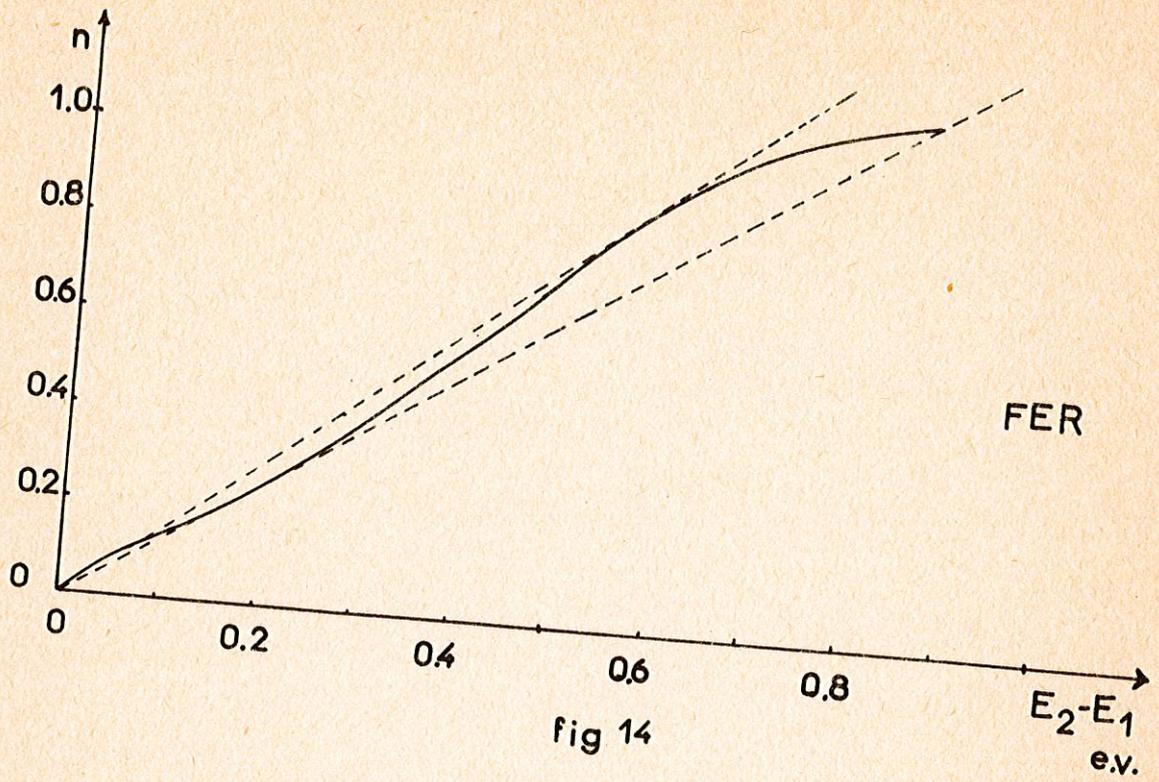


fig 14

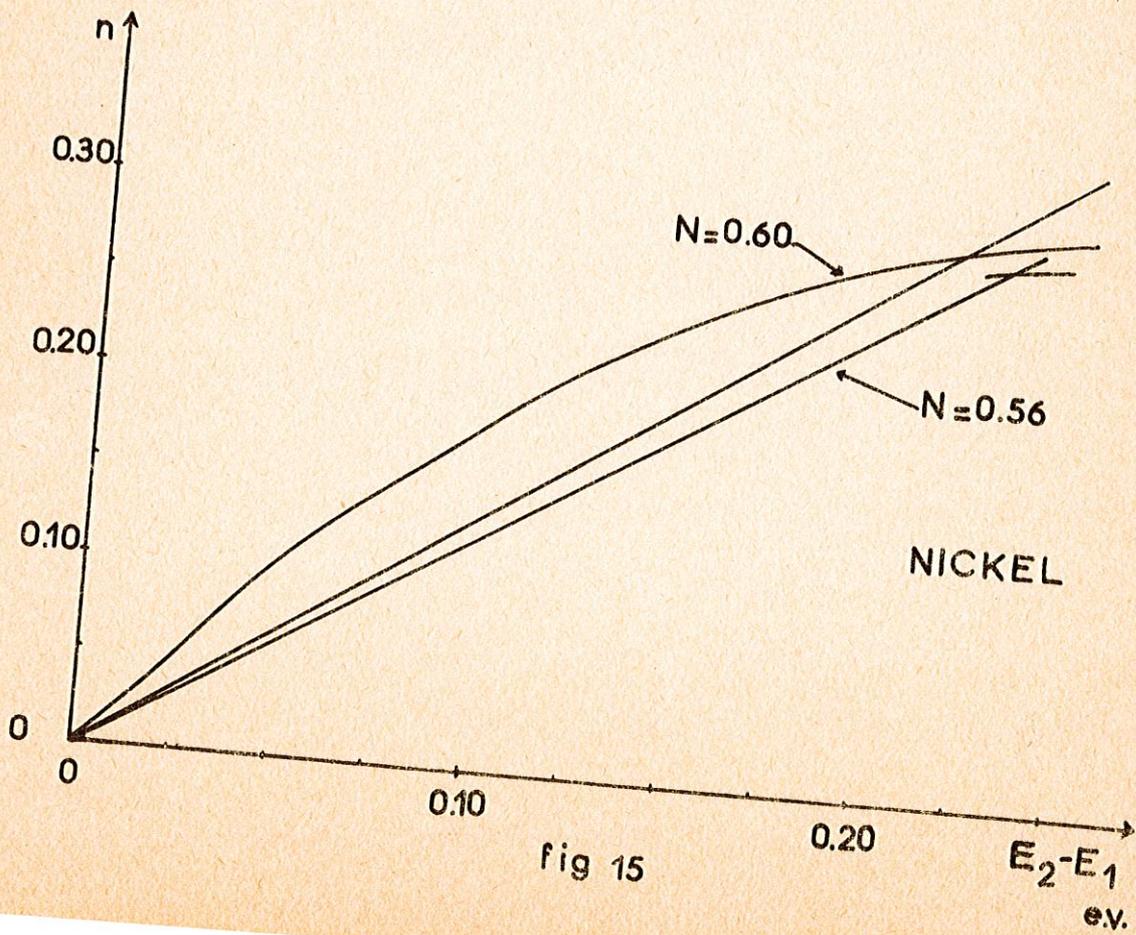
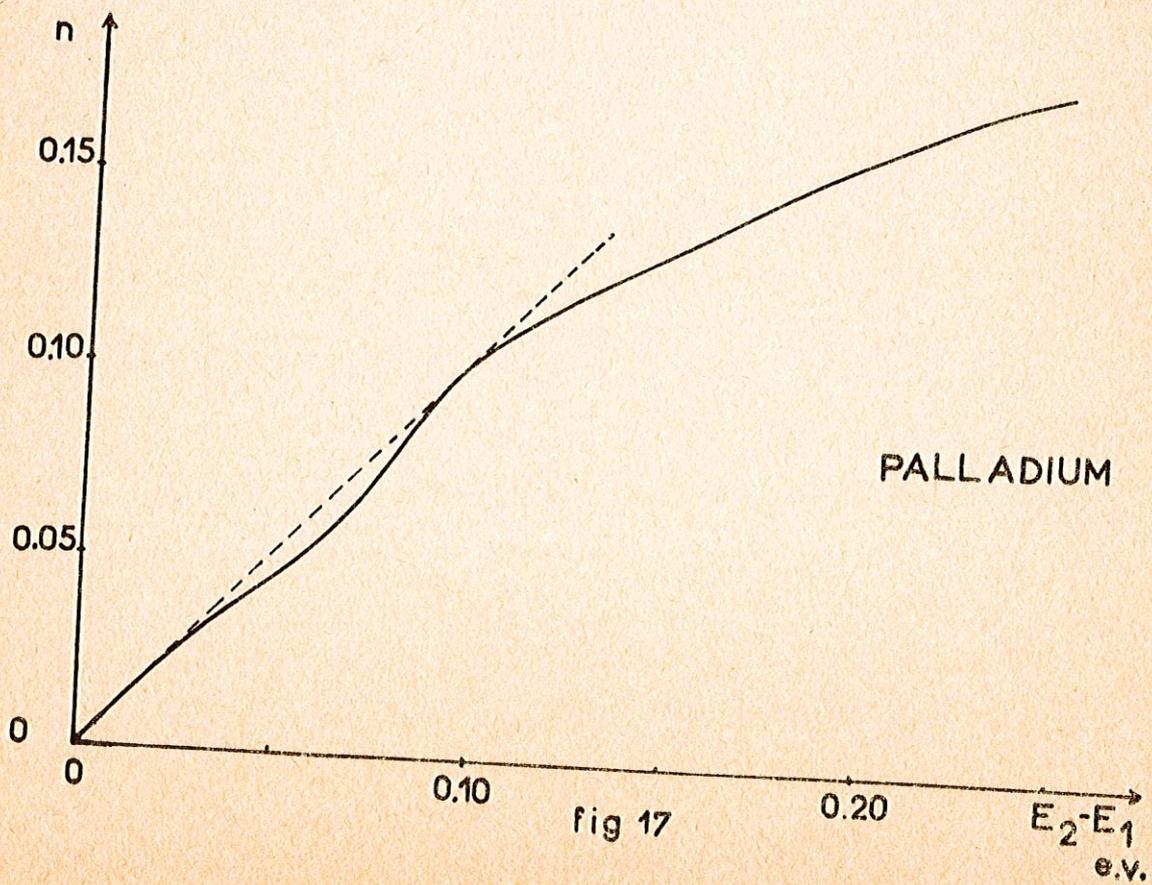
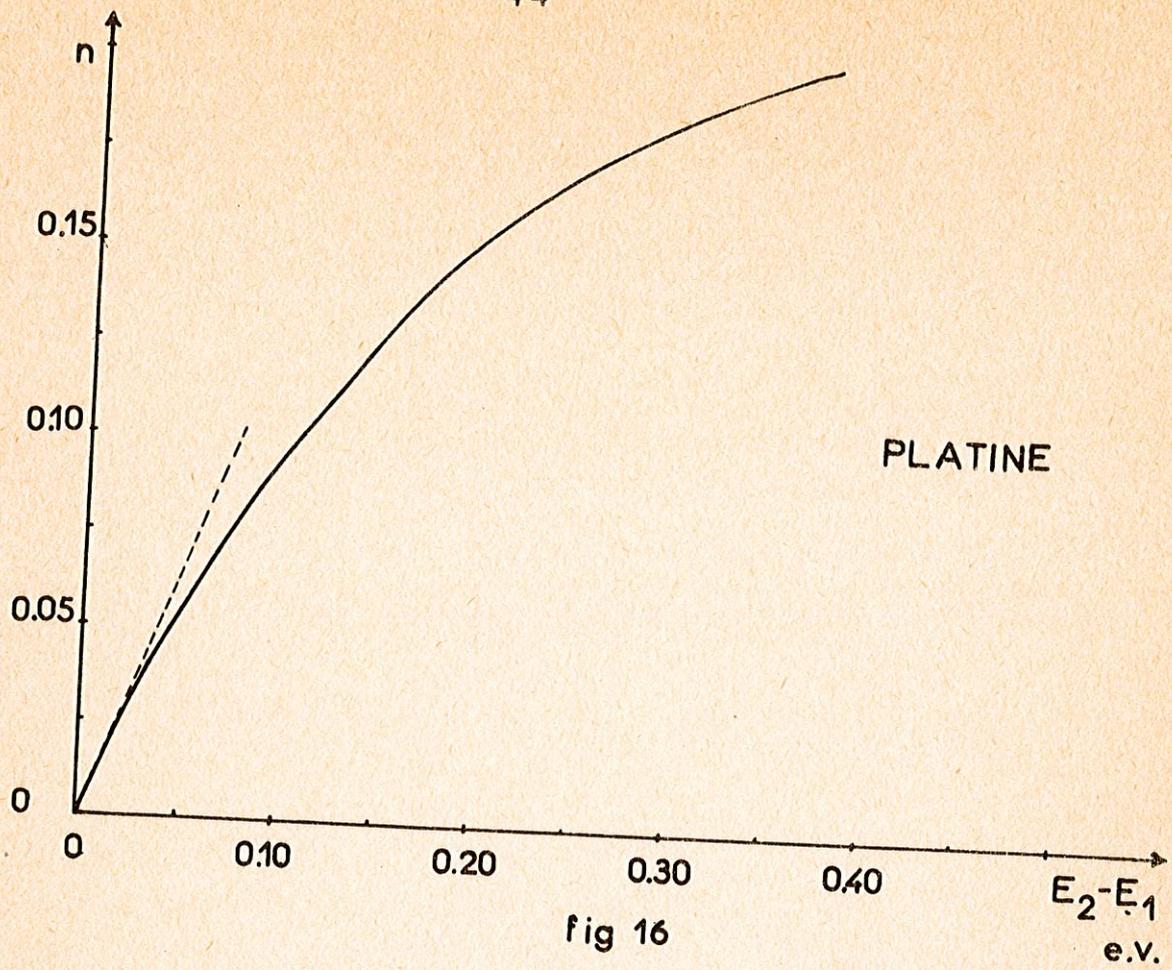


fig 15



$E_2 - E_1$, cette valeur est déduite de l'écart de la courbe d'aimantation à basse température par rapport à la loi en $T^{3/2}$. La distance entre les niveaux de Fermi serait alors de 0.29 eV ce qui est en assez bon accord avec la valeur de 0.35 ± 0.05 eV admise par Wohlfarth¹⁵.

b) Cas du fer et du Cobalt.

Nous allons utiliser la même courbe de densité d'états pour le fer et le cobalt. On admet généralement qu'il y a 1.7 trou dans le cobalt et 2.2 dans le fer. N'ayant pas calculé $\chi_p(T_c)$ pour ces métaux, nous chercherons les bornes extrêmes de l'énergie d'échange qui permettent de trouver une solution à (2.25) et (2.17).

Pour cela, on trace les courbes des figures 13 et 14 respectivement pour le cobalt et pour le fer.

On trouve ainsi pour le cobalt

$$1.288 \leq \frac{1}{2\Delta E} \leq 1.487 \quad (2.35)$$

soit $0.34 \text{ eV} \leq \Delta E \leq 0.39 \text{ eV} \quad (2.36)$

et pour le fer

$$1.27 \leq \frac{1}{2\Delta E} \leq 1.49 \quad (2.37)$$

ce qui donne sensiblement les mêmes bornes pour ΔE .

Pour ces trois métaux ferromagnétiques, on trouve une énergie d'échange de l'ordre de 0.40 eV ce qui est tout à fait raisonnable.

c) Cas du palladium et du platine.

Si on fait la même étude pour le palladium et le platine, il ne doit pas y avoir de solution pour (2.13) et (2.25) puisque ces métaux sont paramagnétiques.

Pour le platine (Fig.16), il n'y a pas d'intersection des deux cour-

des si la pente de la courbe $\frac{1}{2\Delta E} (E_2 - E_1)$ soit $\frac{1}{2\Delta E}$ est supérieure à la pente à l'origine de la courbe définie par (2.13).

Si $E_2 - E_1$ est petit, $\gamma(E)$ peut se développer au voisinage de E_p et on obtient:

$$\gamma(E) = \gamma(E_p) + (E - E_p) \left(\frac{d\gamma}{dE}\right)_{E=E_p} \quad (2.38)$$

$$n = \int_{E_1}^{E_p} \gamma(E) dE = \gamma(E_p) (E_p - E_1) - \left(\frac{d\gamma}{dE}\right)_{E=E_p} \frac{1}{2} (E_1 - E_p)^2 \quad (2.39)$$

ou

$$n = \int_{E_p}^{E_2} \gamma(E) dE = \gamma(E_p) (E_2 - E_p) + \left(\frac{d\gamma}{dE}\right)_{E=E_p} \frac{1}{2} (E_2 - E_p)^2 \quad (2.40)$$

$$n = \frac{1}{2} \left\{ \gamma(E_p) (E_2 - E_1) + \left(\frac{d\gamma}{dE}\right)_{E=E_p} \frac{1}{2} \left[(E_2 - E_p)^2 + (E_1 - E_p)^2 \right] \right\} \quad (2.41)$$

Quand n tend vers zéro, on a

$$n \approx \frac{1}{2} \gamma(E_p) (E_2 - E_1) \quad (2.42)$$

Pour que le platine puisse être ferromagnétique, il faut que

$$\frac{1}{2\Delta E} < \frac{1}{2} \gamma(E_p) \quad (2.43)$$

$$\frac{1}{2\Delta E} < 1.29 \quad (2.44)$$

$$\Delta E > 0.39 \text{ eV} \quad (2.45)$$

Quant au palladium, il faut (Fig. 17) que

$$\frac{1}{2\Delta E} < 1.04 \quad (2.46)$$

$$\Delta E > 0.48 \text{ eV} \quad (2.47)$$

On trouvera dans le chapitre suivant en calculant α que l'on trouve

- pour le palladium : $\Delta E = 0.36 \text{ eV}$
- pour le platine : $\Delta E = 0.20 \text{ eV}$

Ces valeurs sont nettement inférieures à celles qui rendraient ces métaux ferromagnétiques.

On constate donc que l'énergie d'échange diminue quand le couplage spin-orbite augmente ce qui était prévisible ^{10,29}.

On peut donc à partir de nos courbes de densité d'états et en évaluant semi-empiriquement les énergies d'échange, expliquer par un modèle de bandes que le nickel, le fer et le cobalt sont ferromagnétiques alors que les palladium et le platine n'ont pas d'ordre magnétique à basse température.

*

* *

Chapître III

PROPRIETES LIEES A LA DENSITE D'ETATS

Nous allons maintenant utiliser les courbes de densité d'états du nickel du palladium et du platine, calculées au chapitre précédent pour étudier quelques propriétés physiques de ces métaux de transition. En effet, ils présentent des comportements assez différents de ceux d'autres métaux : ainsi la susceptibilité magnétique du palladium passe par un maximum vers 80° K, sa chaleur spécifique ainsi que celle du platine présentant des "anomalies". Comme ces propriétés dépendent de la densité d'états, nous allons essayer d'expliquer ce comportement. On calculera également le pouvoir thermoélectrique absolu du platine et du palladium.

III. 1. Susceptibilité magnétique

III. 1.1. Expression de la susceptibilité magnétique en fonction de la densité d'états.

En l'absence de champ magnétique, les états de spin + et de spin - sont également occupés. Si on applique un champ magnétique H au cristal, l'énergie des électrons ayant leur spin parallèle au champ va augmenter de $\mu_B H$ et l'énergie de ceux qui ont leur spin antiparallèle au champ va diminuer de la même valeur. Soit $f(E)$ la fonction de Fermi

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F(T)}{kT}}} \quad (3.1)$$

La différence d'occupation des états à spins parallèles et à spins antiparallèles va être égale à :

$$N(H) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\nu(E + \mu_B H) - \nu(E - \mu_B H) \right] f(E, T) dE \quad (3.2)$$

où rappelons-le, $\nu(E)$ est la densité d'états par spin.

Le moment magnétique résultant est égal à :

$$M = \mu_B N(H) = \mu_B \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\nu(E + \mu_B H) - \nu(E - \mu_B H) \right] f(E) dE \quad (3.3)$$

Même dans les cas de champs magnétiques très importants, $\mu_B H$ est toujours petit par rapport aux largeurs des pics de densité d'états et on peut développer $\nu(E + \mu_B H)$ au voisinage de E . En intégrant ensuite par parties, on obtient¹⁹

$$M = \mu_B^2 H \int_{-\infty}^{+\infty} n(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE = \chi_P H \quad (3.4)$$

où $n(E)$ est la densité d'états totale et χ_P est la susceptibilité magnétique de Pauli.

Aux très basses températures, on peut obtenir une forme approchée de la susceptibilité de Pauli¹⁹

$$\chi_P(T) = \mu_B^2 n(E_F(0)) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left\{ \frac{d^2 [\text{Log } n(E)]}{dE^2} \right\}_{E = E_F(0)} \quad (3.5)$$

Pour des températures plus élevées, on calcule numériquement l'intégrale suivante :

$$\chi_P(T) = \mu_B^2 \int_{-\infty}^{+\infty} n(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \quad (3.6)$$

en tenant compte des variations du niveau de Fermi avec la température trouvées au paragraphe II.2.3.

Les calculs ont été faits sur IBM 1620 au Laboratoire de calcul numérique de Lille.

III. 1.2. Résultats

Pour le nickel, la susceptibilité magnétique de Pauli a été calculée pour des températures allant de 0°K à 1500 °K (Fig. 18). La par-

tie de la courbe correspondant à l'état ferromagnétique ($0^\circ\text{K} \leq T \leq 631^\circ\text{K}$) n'a pas de signification physique mais le calcul de la susceptibilité dans cette région permet de voir comment se comporte la susceptibilité calculée à partir d'une courbe de densité d'états et d'un nombre de trous donnés. D'autre part, la valeur $\chi_p(T_c)$ nous a servi à étudier l'ordre magnétique dans le Nickel, au Chapitre II.

Pour le palladium, la susceptibilité a été calculée pour 0.36 et 0.55 trou. (Fig.19) Un premier calcul⁹ utilisant 0.55 trou (valeur généralement admise avant les expériences d'effet de Haas Van Alphen) avait été fait à partir d'une courbe en créneaux de surface constante.

Quant au platine, (Fig.20), on a également calculé la susceptibilité pour deux valeurs du nombre de trou : 0.40 (déduit de l'effet de Haas-Van Alphen) et pour une valeur arbitraire 0.30 trou (qui donne un niveau de Fermi à 0°K juste en bas d'un pic). La courbe expérimentale du platine est également tracée sur la même figure. Les courbes expérimentales du nickel et du palladium sont tracées sur les figures 18 bis et 19 bis.

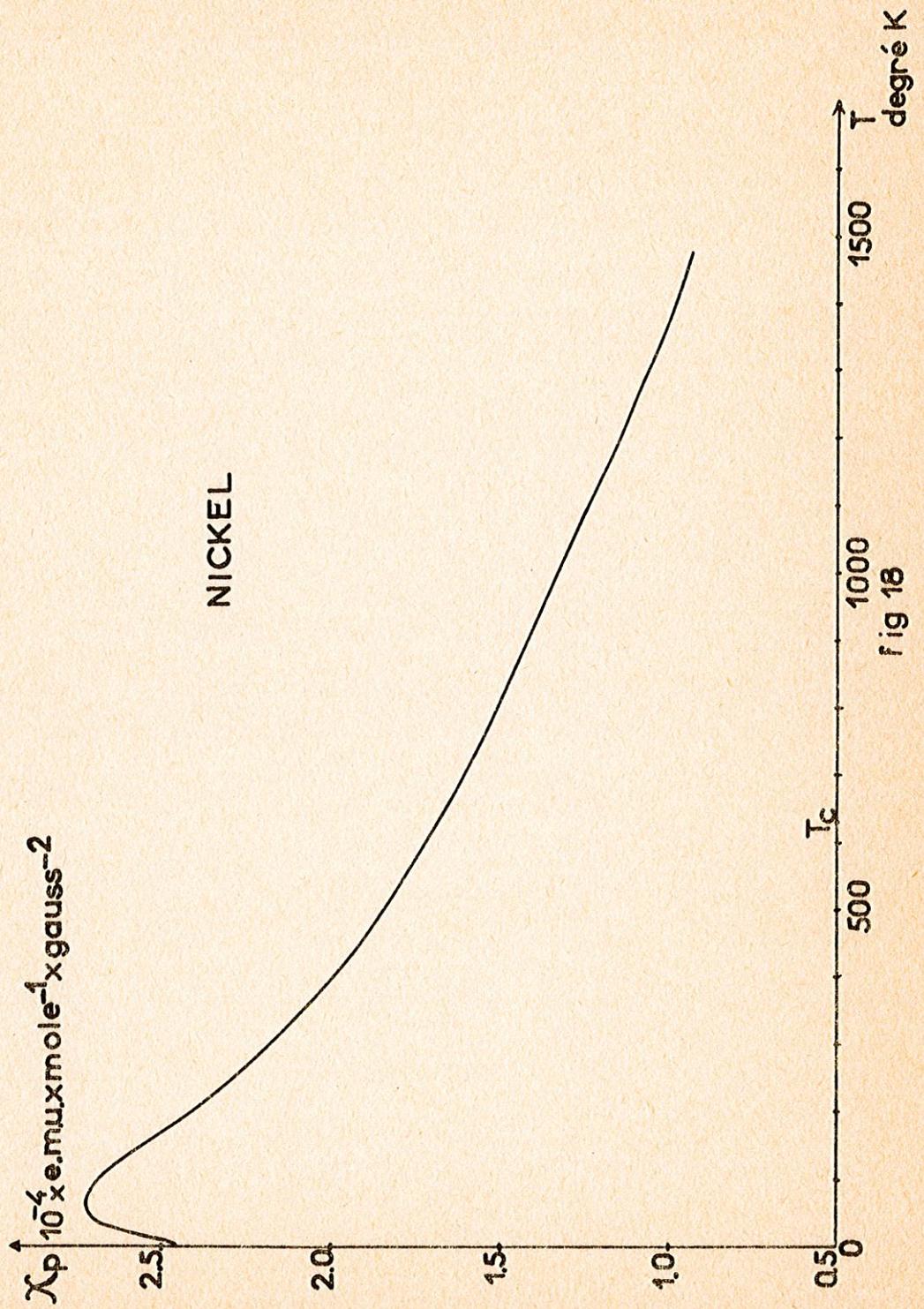
On remarque tout de suite la différence d'ordre de grandeur entre la valeur calculée et la valeur mesurée : ceci provient essentiellement de l'échange entre spins parallèles.

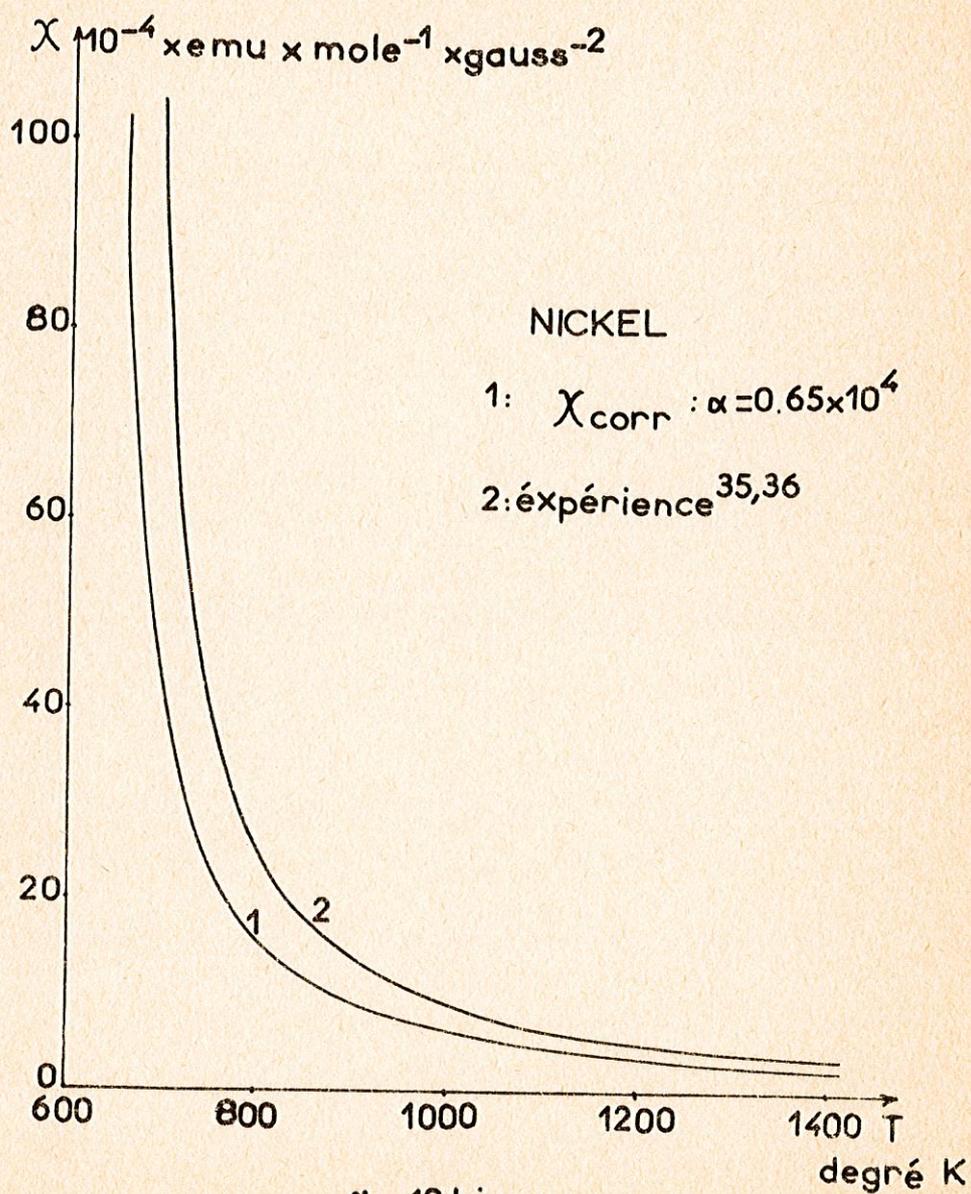
a) Influence de l'énergie d'échange sur la valeur calculée de la susceptibilité.

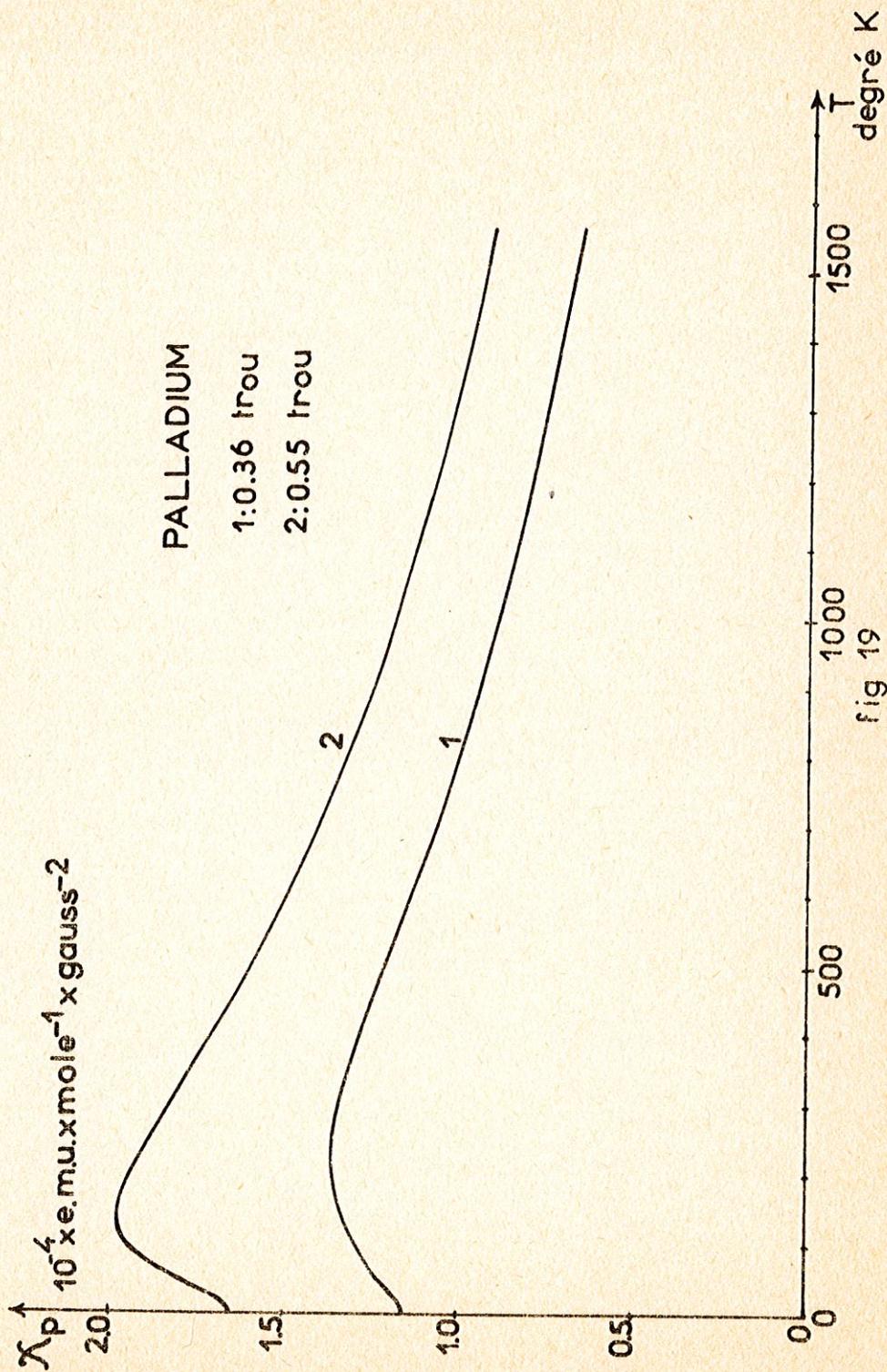
On va montrer qu'il faut corriger la valeur de la susceptibilité paramagnétique de Pauli $\chi_p(T)$. Soit $\chi_{\text{corr}}(T)$ cette valeur corrigée par l'échange. On obtient

$$\chi_{\text{corr}}(T) = \frac{\chi_p(T)}{1 - \alpha \chi_p(T)} \quad (3.7)$$

Pour obtenir cette relation, on a fait intervenir le coefficient d'échange α tel que si M est le moment magnétique, αM soit le champ







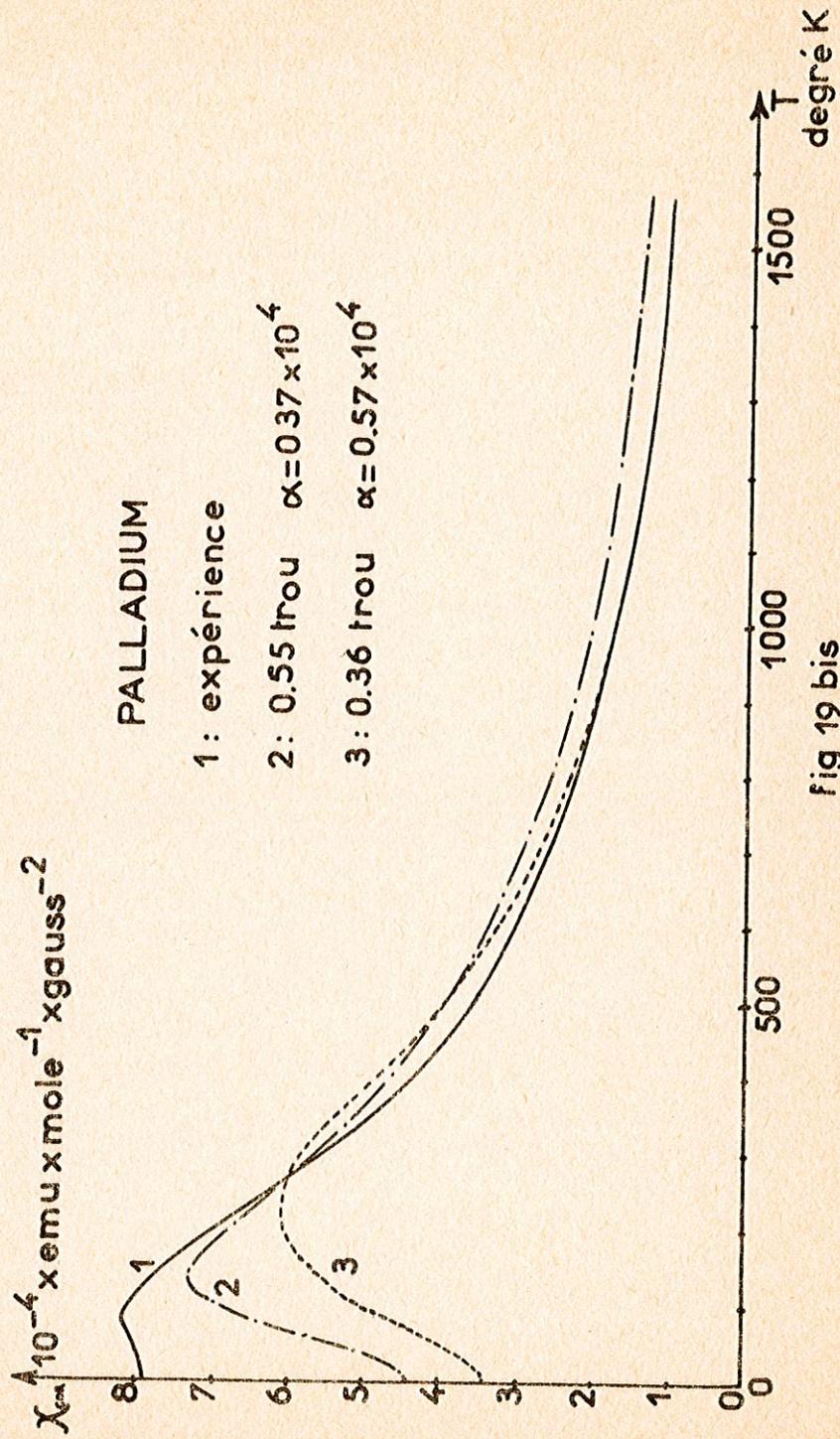


fig 19 bis

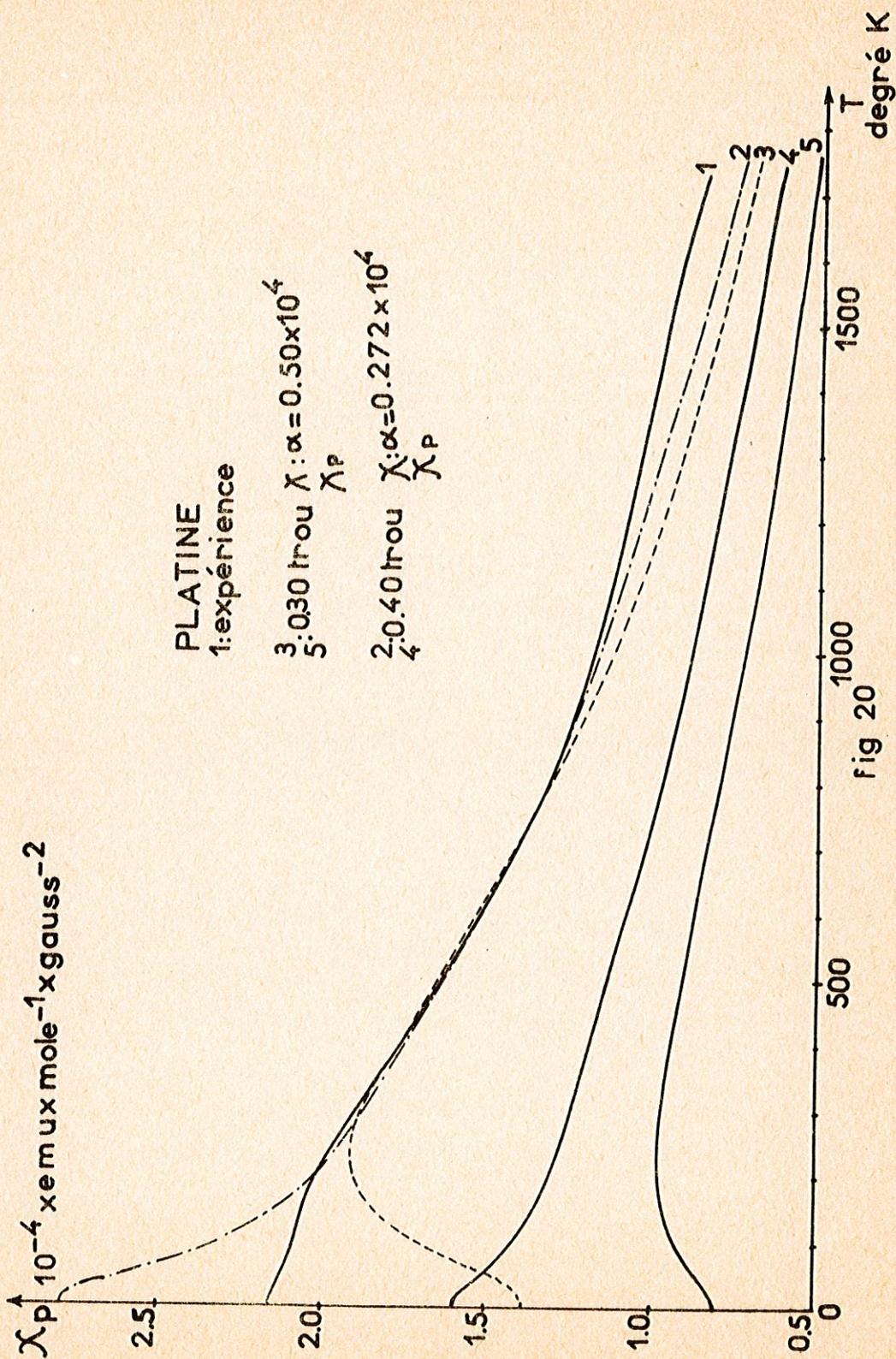


Fig 20

moléculaire. Si l'on appelle H_{app} le champ appliqué, H_{mol} le champ moléculaire et H_{tot} le champ total, rappelons que :

$$H_{tot} = H_{mol} + H_{app} \quad (3.8)$$

$$H_{mol} = \alpha M = \alpha \chi_{corr}^{(T)} H_{app} = \alpha \chi_P^{(T)} H_{tot} \quad (3.9)$$

Donc

$$\chi_{corr}^{(T)} = \chi_P^{(T)} \frac{H_{tot}}{H_{app}} = \chi_P^{(T)} \frac{1}{\frac{H_{app}}{H_{tot}}} \quad (3.10)$$

$$\chi_{corr}^{(T)} = \chi_P^{(T)} \frac{1}{1 - \frac{H_{mol}}{H_{tot}}} \quad (3.11)$$

et de (3.9) on déduit $\frac{H_{mol}}{H_{tot}} = \chi_P^{(T)}$ (3.12)

On obtient donc (3.7).

Tableau V. Coefficient de champ moléculaire

	Nickel	Palladium	Platine
$\alpha \times 10^{-4}$ (gauss ² xmole x emu ⁻¹)	0.65	0.57	0.28

Il est possible de trouver α à haute température ($T > 100^\circ K$) pour que la courbe $\chi_{corr}^{(T)}$ redonne presque exactement la courbe mesurée. C'est ainsi que l'on calcule pour le palladium, le platine et le nickel les valeurs de α indiquées au Tableau V. Pour le nickel, on avait calculé α à partir de $\chi_P(T_c)$ (2.33). On avait alors trouvé

$\alpha = 0.60 \cdot 10^4 \text{ emu}^{-1} \times \text{mole}^{-1} \text{ gauss}^{-2}$ donc les deux valeurs sont sensiblement égales. Les figures 18 bis, 19 bis et 20 permettent de comparer χ_{corr} et χ_{exp} pour Ni, Pd et Pt.

b) Influence des pics de densité d'états sur la forme de la courbe de susceptibilité.

Lenglart, Lelieur, Leman⁹ avaient émis l'hypothèse que le maximum de la courbe de susceptibilité était dû au grand pic de densité d'états. Ceci était vrai si on prenait 0.55 trou pour le palladium, par contre si on prend 0.36, le grand pic est situé trop loin pour avoir une influence à basse température. Ce sont plutôt les petits pics qui donnent naissance à ce maximum comme l'avaient pensé d'autres auteurs^{21,20}. En effet pour le platine, avec 0.40 trou, on n'a pas de maximum alors qu'il y en a un vers 200° K pour 0.30 trou. Or le niveau de Fermi correspondant au premier nombre de trou est plus proche du grand pic de densité d'états. Il semble plutôt que l'on ait un maximum de susceptibilité quand le niveau de Fermi au zéro absolu se trouve proche d'un pic de densité d'états même si celui-ci n'est pas très important.

Nous allons essayer de montrer par un calcul rapide quelle peut être l'influence d'un pic de densité d'états sur le comportement de la susceptibilité en fonction de la température.

Prenons une courbe de densité d'états parabolique à laquelle on superpose un créneau^{de} hauteur N et de limites égales à E_1 et E_2 (Fig. 21). On ne tiendra pas compte de la susceptibilité introduite par la courbe de densité parabolique : celle-ci étant monotone et décroissante.

D'autre part, on ne tiendra pas compte dans un premier temps de la variation du niveau de Fermi avec la température.

Pour le créneau on obtient :

$$\chi_P = \mu_B^2 \int_{E_1}^{E_2} N \left(- \frac{\partial f}{\partial E} \right) dE = \mu_B^2 N \frac{e^{\frac{E_2 - E_F}{kT}} - e^{\frac{E_1 - E_F}{kT}}}{\left(1 + e^{\frac{E_1 - E_F}{kT}}\right) \left(1 + e^{\frac{E_2 - E_F}{kT}}\right)} \quad (3.13)$$

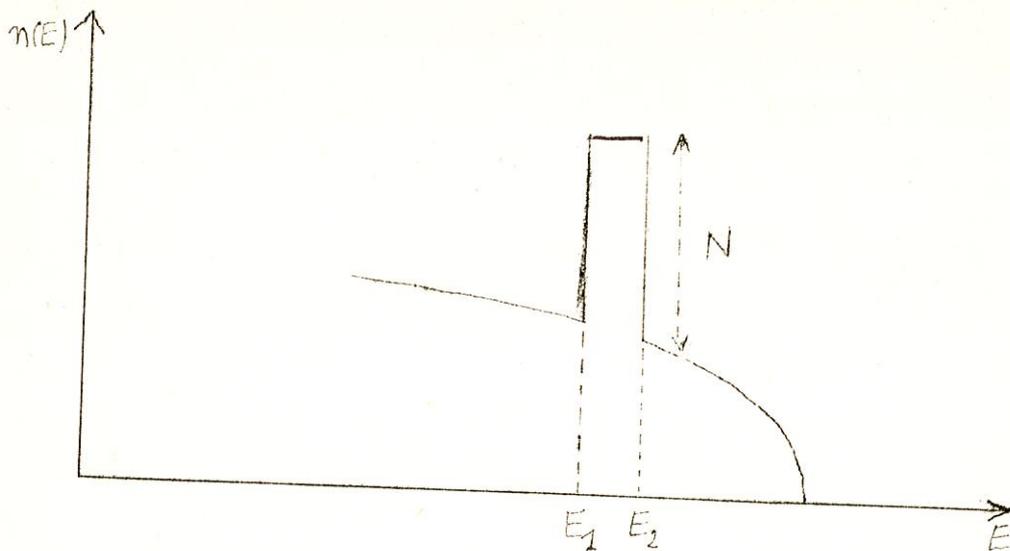


Fig. 21

1er cas. $E_F > E_2$. Aux basses températures, on obtient :

$$\chi_P \approx \mu_B^2 N e^{\frac{E_2 - E_F}{kT}} \quad (3.14)$$

et aux hautes températures

$$\chi_P \approx \frac{N \mu_B^2}{4} \frac{E_2 - E_1}{kT} \quad (3.15)$$

2è cas) $E_F < E_1$ Dans les mêmes conditions, on obtient :

$$\chi_P \approx \mu_B^2 N e^{\frac{E_F - E_1}{kT}} \quad (3.16)$$

et

$$\chi_P \approx \frac{N \mu_B^2}{4} \frac{E_2 - E_1}{kT} \quad (3.17)$$

3è cas) $E_1 < E_F < E_2$. Toujours dans les mêmes conditions, on obtient

$$\chi_P \approx \mu_B^2 N \quad (3.18)$$

$$\chi_P \approx \frac{N \mu_B^2}{4} \frac{E_2 - E_1}{kT} \quad (3.19)$$

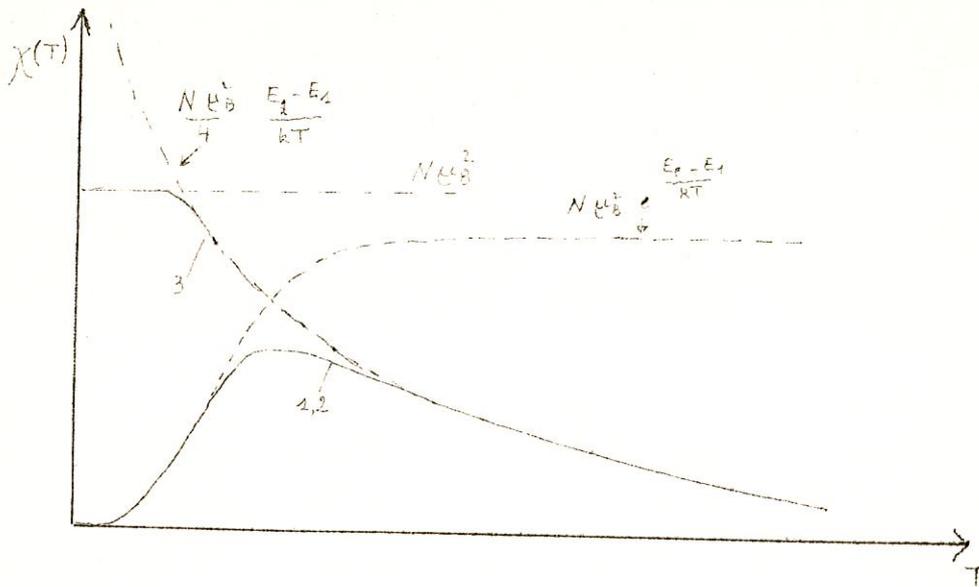


Fig. 22

La figure 22 donne le comportement de $\chi_p(T)$ dans les 3 cas. On retrouve bien que si E_F est proche d'un pic, on obtient un maximum pour $\chi_p(T)$ (cas 1 et 2). Par contre, si E_F est situé dans le pic (cas 3) on n'obtient pas de maximum.

Introduisons maintenant la variation du niveau de Fermi avec la température. Etant donné la forme générale du haut de bande, le niveau de Fermi va se déplacer vers les énergies croissantes. A cause du pic, il se déplacera moins vite dans le second cas et s'il se déplace, cela va réduire $E_1 - E_F$ et $\exp\left(\frac{E_F - E_1}{kT}\right)$ croîtra plus vite, le maximum sera plus important. Par contre, dans le premier cas, $E_F - E_2$ va augmenter et $\exp\left(\frac{E_2 - E_F}{kT}\right)$ croîtra moins vite et le maximum sera plus faible.

c) Comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées.

La décroissance de $\chi_{\text{corr}}(T)$ aux hautes températures est sensiblement la même que celle des valeurs mesurées. On ne peut comparer que

la façon dont $\chi_{\text{corr}}(T)$ varie puisque α a été calculé pour que les courbes s'ajustent le mieux possible.

Par contre, aux basses températures, il y a une nette différence entre les deux valeurs. Pour le platine, en prenant une valeur intermédiaire entre 0.30 et 0.40, on pourrait obtenir une courbe assez proche de la courbe expérimentale. En effet, pour 0.30 trou, on a un maximum, pour 0.40 une courbe décroissante régulièrement et il faut obtenir un palier donc une courbe intermédiaire.

Pour le palladium, les maxima obtenus sont assez écrasés et les valeurs à 0° K sont trop faibles. Il est possible que les résultats soient améliorés en mettant le niveau de Fermi à 0° K plus près d'un pic : la susceptibilité à 0° K variant proportionnellement à $n(E_F)$ va augmenter et le maximum sera plus prononcé.

Remarque :

Dans les calculs qui précèdent, on a pris le moment magnétique égal à μ_B quel que soit le vecteur d'onde considéré. En fait, le moment magnétique $\mu_n(\vec{k})$ doit être calculé pour chaque bande n et pour chaque vecteur d'onde. On l'obtient²⁹ en diagonalisant l'opérateur $-\vec{M} \cdot \vec{H}$ dans le sous-espace des deux états propres dégénérés de la $n^{\text{ième}}$ bande de vecteur d'onde \vec{k} (doublet de Kramers).

III. 2. Chaleur spécifique électronique

III. 2.1. Expression de la chaleur spécifique électronique en fonction de la densité d'états.

La chaleur spécifique électronique est donnée par la relation :

$$C_E = \frac{d}{dT} \langle E \rangle = \frac{d}{dT} \int_{-\infty}^{+\infty} E n(E) f(E) dE \quad (3.20)$$

soit
$$C_E = \int_{-\infty}^{+\infty} E n(E) \frac{df}{dT} dE \quad (3.21)$$

On pose
$$\frac{\partial f}{\partial E} = - \frac{1}{kT} \phi(E)$$

avec
$$\phi(E) = \frac{e^{-\frac{E-E_F}{kT}}}{(e^{-\frac{E-E_F}{kT}} + 1)^2} \quad (3.22)$$

Ainsi
$$\frac{\partial f}{\partial E_F} = \frac{1}{kT} \phi(E)$$

et
$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} (E - E_F) \phi(E) \quad (3.22)$$

(3.23)

$$C_E = \int_{-\infty}^{+\infty} E n(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE + \frac{dE_F}{dT} \int_{-\infty}^{+\infty} E n(E) \frac{\partial f}{\partial E_F} dE \quad (3.24)$$

Il faut calculer $\frac{dE_F}{dT}$: on le fait en dérivant (2.4) par rapport à T

soit
$$\frac{dN}{dT} = 0 = \int_{-\infty}^{+\infty} n(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE + \frac{dE_F}{dT} \int_{-\infty}^{+\infty} n(E) \frac{\partial f}{\partial E_F} dE \quad (3.25)$$

En reportant (3.22) (3.23) et (3.25) dans (3.24) on obtient :

$$C_E = \frac{1}{kT^2} \int_{-\infty}^{+\infty} E^2 n(E) \phi(E) dE - \frac{\left[\int_{-\infty}^{+\infty} E n(E) \phi(E) dE \right]^2}{\int_{-\infty}^{+\infty} n(E) \phi(E) dE} \quad (3.26)$$

C'est sous cette forme que l'on a calculé numériquement C_E pour les électrons à des températures supérieures à 50°K.

Pour les températures inférieures à 50° K, on utilise la formule approchée²².

$$C_E = \frac{\pi^2}{3} k^2 T n(E_F) = \gamma T \quad (3.27)$$

C'est cette formule qui a été également utilisée pour les électrons s mais dans toute la gamme de température : en effet même à 1500° K, kT est faible devant la largeur de la bande s occupée (2 à 3 eV).

III. 2.2. Résultats

Les figures 23, 24 et 25 donnent pour les trois métaux que nous étudions les résultats obtenus. On a tracé également sur les mêmes figures, les courbes expérimentales. Comme pour la susceptibilité magnétique, la courbe de la chaleur spécifique tracée pour le nickel pour des températures inférieures à la température de Curie n'a pas de signification physique car il faudrait tenir compte de l'état ferromagnétique de ce métal pour en calculer la chaleur spécifique dans l'intervalle 0°K - 631 °K.

a) Pour les basses températures, les valeurs de γ (pente à l'origine de $C_E(T)$) sont données dans le tableau VI. Si l'on adopte la valeur 0.36 pour le nombre de trous d dans le palladium, l'accord entre $\gamma_{\text{calc.}}$ et $\gamma_{\text{mesuré}}$ est assez bon ; il le serait beaucoup moins⁹ si l'on prenait 0.55 trou. Pour le platine, la chaleur spécifique calculée est nettement trop forte pour 0.40 trou ; l'accord serait un peu meilleur pour 0.30 trou. Il faut donc conclure que l'amplitude de la densité d'états est trop forte dans le cas du Pd et Pt, d'autant plus que nous n'avons pas tenu compte de la contribution des interactions électron-phonon dans le calcul de C_E ; cette constatation rejoint la remarque que nous faisons en introduction sur l'emploi pour Pd et Pt des intégrales de recouvrement de Ni, emploi qui a pour conséquence de donner une largeur de bande d trop faible donc une densité d'états trop forte.

TABLEAU VI $= C_E/T$ en 10^{-4} x cal x mole⁻¹ x degré⁻²

	Contribution des électrons d	Contribution des électrons s	γ total	γ mesuré
Palladium (0.36 trou)	20.3	0.99	21.3	22.3 ³³
Platine (0.40 trou)	28.3	1.04	29.3	15.3 ³⁴
Nickel ferromagnétique	15.7			17.4 ³²

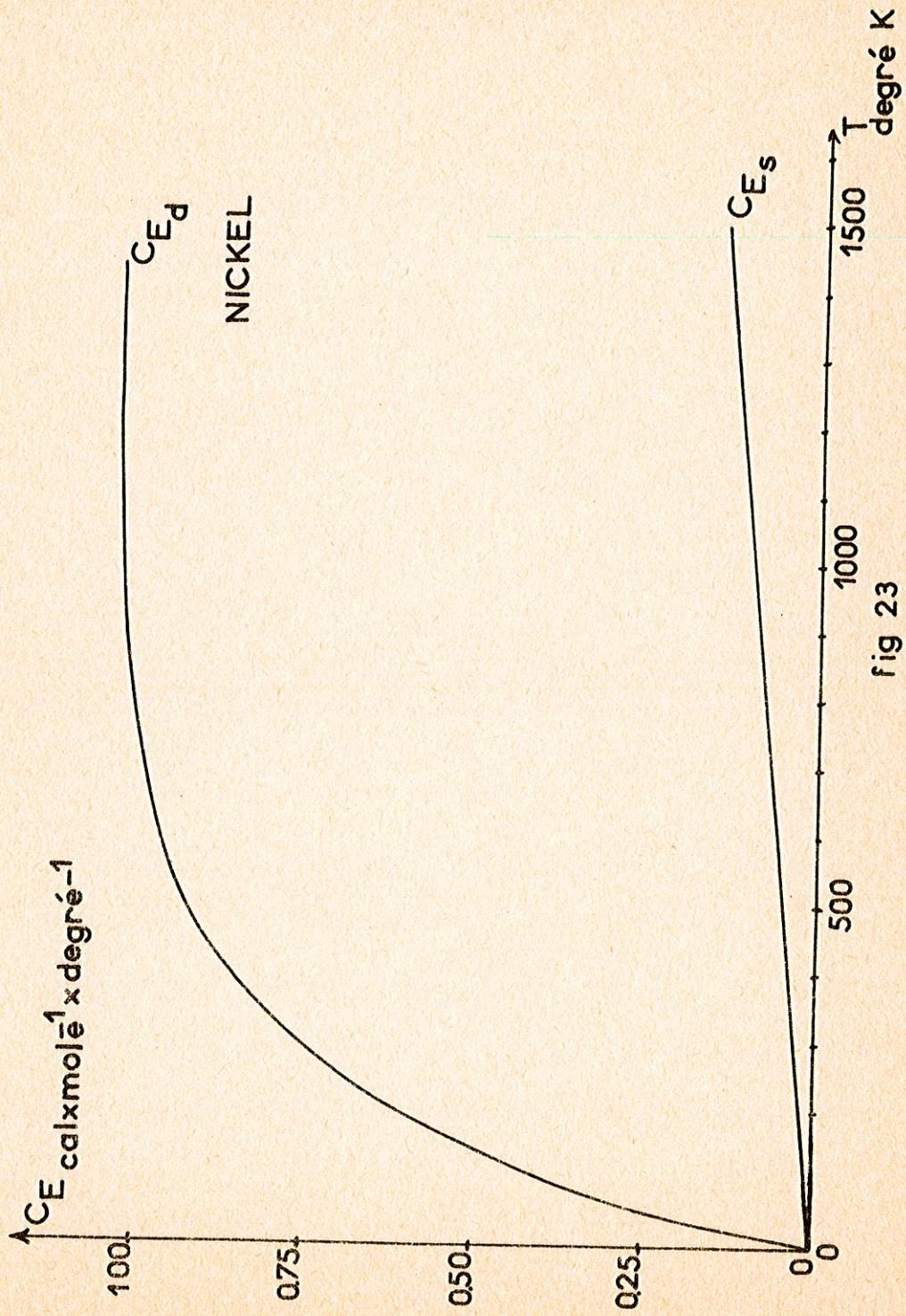


fig 23

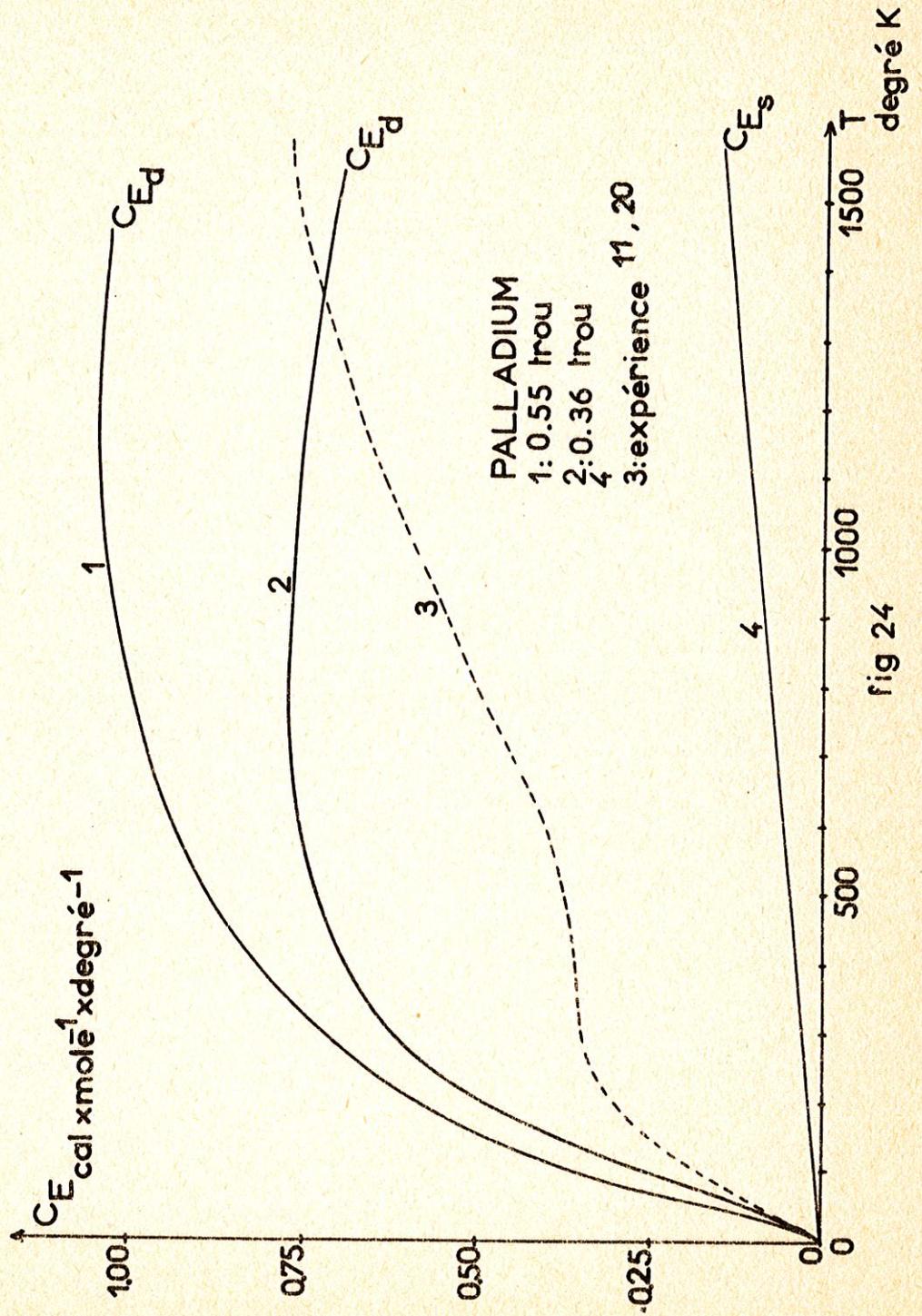


fig 24

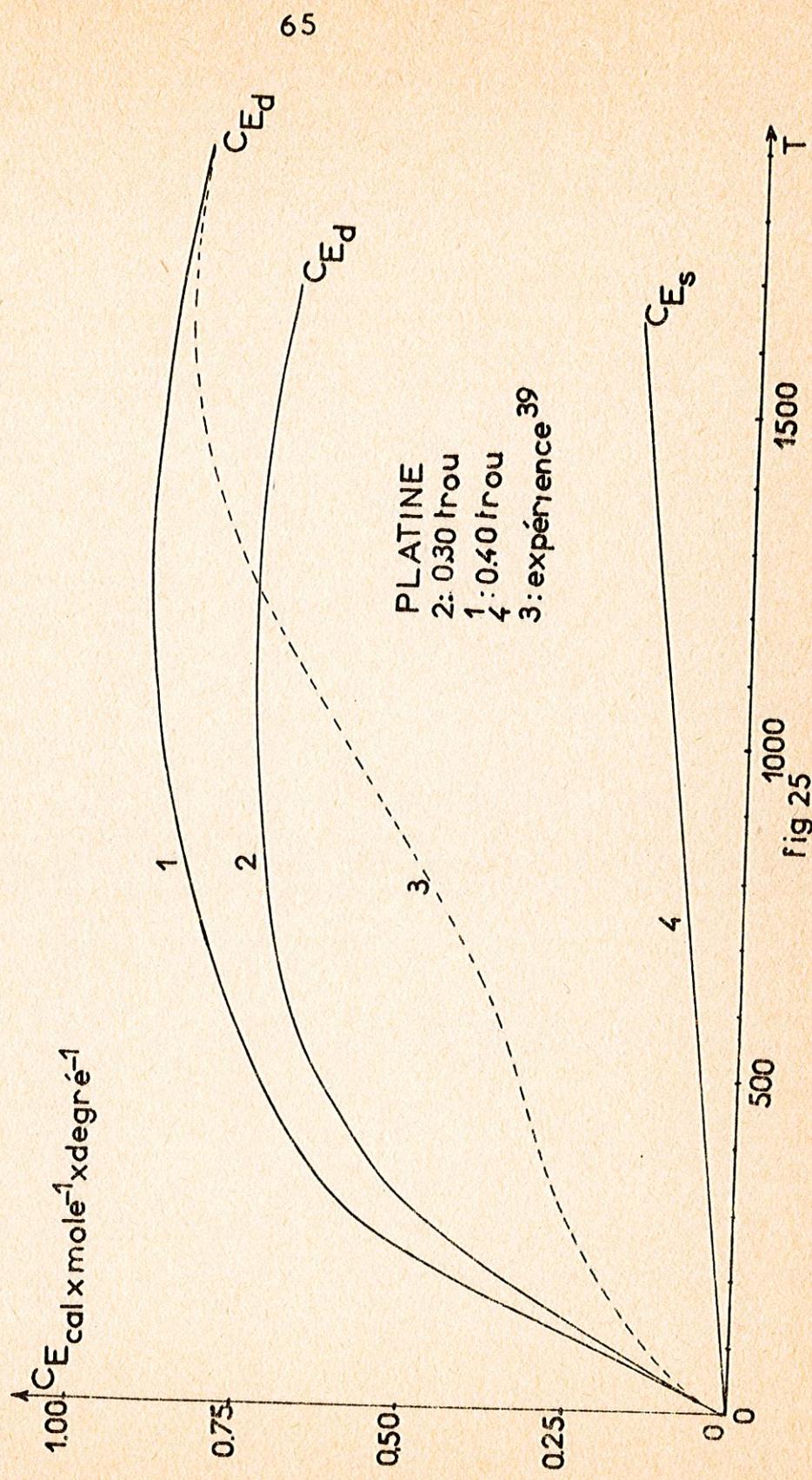


Fig 25

b) Si l'on considère maintenant les figures 23 à 25, on remarque tout de suite que l'on ne retrouve pas les "anomalies" de chaleur spécifique du palladium et du platine, ce qui était aussi le cas d'autres calculs²⁰ faits à partir d'une courbe de densité d'états déduite des mesures de chaleur spécifique d'alliages dans un modèle de bandes rigides. On peut se demander²¹ s'il existe une anomalie dans la chaleur spécifique électronique. En effet on mesure C_p chaleur spécifique à pression constante et on en déduit C_E

$$C_E = C_p - (C_p - C_v) - C_D \quad (3.28)$$

Dans cette formule, C_v est la chaleur spécifique à volume constant et C_D la chaleur spécifique de Debye. On utilise pour le 2ème facteur, la formule empirique

$$(C_p - C_v) = a T C_p^2$$

où a est fonction du volume atomique, du coefficient d'expansion thermique et du coefficient de compressibilité et C_p est évalué à température ordinaire. La chaleur spécifique électronique est faible par rapport à C_p et C_v , aussi l'erreur relative commise sur C_E peut être grande même si l'erreur relative sur C_p est faible.

III. 3. Pouvoir thermoélectrique absolu des électrons s et des trous d .

III. 3.1. Expression du pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de la densité d'états.

Nous utiliserons pour calculer le pouvoir thermoélectrique des électrons s et des trous d la formule suivante obtenue à partir de la diffusion des électrons²⁵

$$s = - \frac{\pi^2 k^2 T}{3 |e|} \left\{ \frac{1}{n(E)} \frac{d n(E)}{dE} + \frac{1}{v^2(E)} \frac{d v^2(E)}{dE} + \frac{1}{\tau(E)} \frac{d \tau(E)}{dE} \right\} \quad (3.21)$$

Dans cette formule, $n(E)$ représente la densité d'états, $\tau(E)$ le temps de relaxation des porteurs de vitesse v et de charge e . Les élec-

trons s sont diffusés vers la bande d et le temps de relaxation est inversement proportionnel à la densité d'états de la bande d²⁴

$$\tau_s(E) \simeq 1/n_d(E) \quad (3.30)$$

De même, on a

$$\tau_d(E) \simeq 1/n_d(E) \quad (3.31)$$

On calcule le pouvoir thermoélectrique des électrons s supposés libres. Dans ce cas, on a

$$\frac{1}{n(E)} \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{v^2(E)} \frac{d v^2(E)}{dE} = \frac{3}{2E_F} \quad (3.32)$$

Ainsi

$$S_s = - \frac{\pi^2 k^2 T}{3 |e|} \left\{ \frac{3}{2E_F} - \left(\frac{1}{n_d} \frac{dn_d}{dE} \right)_{E=E_F} \right\} \quad (3.33)$$

et

$$S_d = - \frac{\pi^2 k^2 T}{3 |e|} \left\{ \frac{1}{n_d} \frac{dn_d}{dE} + \frac{1}{v^2} \frac{dv^2}{dE} - \frac{1}{n_d} \frac{dn_d}{dE} \right\} \quad (3.34)$$

$$S_d = - \frac{\pi^2 k^2 T}{3 |e|} \left(\frac{1}{v^2} \frac{dv^2}{dE} \right)_{E=E_F} \quad (3.35)$$

S_d sera donc beaucoup plus faible que S_s . De plus, le pouvoir thermoélectrique total est donné par²⁶

$$S = \frac{\sigma_s S_s + \sigma_d S_d}{\sigma_s + \sigma_d} \quad (3.36)$$

où σ_s et σ_d sont respectivement les conductivités des électrons s et des trous d. σ_s est très supérieur à σ_d puisque la masse effective des trous d est beaucoup plus grande que celle des électrons s ; Sondheimer²⁷ a estimé que les trous d contribuent seulement pour un dixième du courant total, aux basses températures.

Au total,

$$S \simeq S_s = - \frac{\pi^2 k^2 T}{3 |e|} \left\{ \frac{3}{2E_F} - \left(\frac{1}{n_d} \frac{dn_d}{dE} \right)_{E=E_F} \right\} \quad (3.37)$$

III. 3.2. Résultats

Il faut déterminer la pente de la courbe de densité d'états des trous d au niveau de Fermi pour calculer S . Etant donné les approximations faites, l'erreur que l'on commet sur la pente peut être très importante. De plus, le palladium et le platine présentent à basse température un effet de traînage par les phonons ("phonon drag"). Celui-ci disparaît dès que l'on ajoute une impureté au métal : en effet, à basse température les courbes de pouvoir thermoélectrique du palladium sont identiques pour des concentrations différentes d'impureté²⁸ sauf pour la concentration nulle.

TABLEAU VII. - Pouvoir thermoélectrique à 5°K en $\mu V \times \text{degré}^{-1}$

	$S_{\text{calculé}}$	$S_{\text{expérimental}}$
Palladium	0.86	0.60 28
Platine	0.45	

Les valeurs calculées pour Pd avec 0.36 trou et Pt avec 0.40 trou sont du bon ordre de grandeur mais vue l'imprécision sur $n(E)$, ceci peut être une coïncidence et ne permet pas de tirer de conclusion sur la valeur de la pente de courbe de densité d'états.

D'autre part, pour le palladium, avec 0.36 trou la pente change de signe vers 300° K puisque $E_F(\gamma)$ est situé près d'un minimum de densité d'états et à la température ambiante, $E_F(T)$ a dépassé ce minimum. Le pouvoir thermoélectrique absolu devrait donc s'inverser vers ces températures. On ne retrouve pas ce résultat expérimentalement, la valeur positive du pouvoir thermoélectrique absolu pour des températures inférieures à 120°K étant plutôt due au "phonon drag".

CONCLUSION

En étudiant la structure de la bande d des métaux de transition de fin de série (Ni, Pd, Pt) dans l'approximation des liaisons fortes, nous avons utilisé les mêmes intégrales de recouvrement et tenu compte du couplage spin-orbite, faible pour Ni, moyen pour Pd, relativement fort pour Pt. Cela nous a permis d'étudier directement l'influence de ce couplage sur la structure de bandes. Les résultats sont les suivants :

1) En ce qui concerne les surfaces d'énergie constante dans la bande supérieure, (il y a cinq bandes doublement dégénérées) les surfaces sont surtout translatées en énergie mais relativement peu déformées sauf au sommet de la bande ; ainsi, les singularités de Van Hove se retrouvent à peu près dans les mêmes conditions dans chaque cas mais, au voisinage du centre des faces carrées de la zone de Brillouin, l'assimilation des surfaces d'énergie constante à des cylindres est bonne pour Ni, elle est beaucoup moins pour Pd, elle est mauvaise pour Pt. Par contre, le modèle parabolique au voisinage des centres des faces carrées et des faces hexagonales est d'autant meilleure que le couplage² spin-orbite est plus fort.

2) Les courbes de densité d'états présentent un pic très accusé en haut de bande : ce pic est simplement décalé vers les hautes énergies quand le paramètre de couplage spin-orbite augmente. Il semble provenir des 24 régions voisines des sommets de la zone de Brillouin où le gradient en énergie est faible.

L'influence du couplage spin-orbite se fait surtout sentir par l'étiement de la courbe $n(E)$ au sommet de la bande d. Comme d'autre part, le couplage diminue l'énergie d'échange, nous avons pu montrer en évaluant empiriquement celle-ci que notre modèle peut rendre compte de l'ordre magnétique observé dans Ni ainsi que C_0 , F_e et du paramagnétisme de Pd et Pt.

Signalons par ailleurs que l'élargissement de la bande d, dû au couplage spin-orbite se manifeste dans le platine, par le dédoublement de cette bande en deux parties séparées par une bande interdite de 0.5 eV.

3) L'emploi pour Pd et Pt des intégrales de recouvrement relatives au Ni, donne des largeurs de bande probablement trop faibles et donc des densités d'états trop fortes, c'est ce que suggère la comparaison des valeurs expérimentales et des grandeurs calculées pour la chaleur spécifique électronique surtout dans le cas du platine.

Nous avons calculé aussi la susceptibilité paramagnétique de Pauli et montré que son comportement avec la température pouvait raisonnablement s'interpréter à partir de la forme de la courbe $n(E)$ et de la position du niveau de Fermi.

Il y a d'autres propriétés physiques que l'on pourrait essayer d'interpréter à partir de la structure de bande que nous avons déterminée (spectres optiques, déplacement de Knight, structure des impuretés magnétiques, propriétés des alliages etc). Nous nous contenterons de mentionner, pour conclure, une propriété bien connue des chimistes : le pouvoir catalytique des métaux de transition de fin de série. Il nous semble en effet que l'existence d'un pic élevé de densité d'états au voisinage du niveau de Fermi dans ces métaux n'est pas étrangère aux propriétés catalytiques remarquables manifestées par Ni, Pd et Pt ; et l'influence du couplage spin-orbite sur la position relative de ce pic par rapport au niveau de Fermi et sur la densité des trous d est probablement aussi un facteur non négligeable dans ce domaine. Il serait intéressant d'étudier ces propriétés catalytiques à partir de la structure de la bande d, ce qui implique évidemment une étude préalable de l'effet de la surface sur la courbe de densité des états d dans les métaux de transition.

APPENDICE A

SURFACES D'ENERGIE CONSTANTE

Nous avons groupé dans les pages suivantes les sections des surfaces d'énergie constante de Ni avec couplage, de Pd et de Pt par les plans suivants :

a) d'abord, des plans parallèles au plan $Ok_y k_z$ régulièrement espacés de $\frac{2\pi}{10a}$. Pour chaque plan, on trouvera en regard l'abscisse de son intersection avec l'axe Ok_x sous la forme $\frac{2\pi}{10a} (n \ 0 \ 0)$, $n = 0, 1 \dots 10$.

b) le plan (110) pour lequel l'échelle est double, dans les 3 métaux considérés.

c) la face hexagonale de la zone de Brillouin, c'est-à-dire le plan $\frac{2\pi}{10a} (5 \ 5 \ 5)$.

Dans chaque plan, on a tracé en trait plein les surfaces d'énergie constante de 0.08 en 0.08 eV et aussi en trait discontinu certaines surfaces qui nous ont semblé caractéristiques (surface d'énergie au voisinage d'un col) ou qui permettent de mieux suivre la déformation des surfaces d'énergie constante.

La surface de Fermi est tracée en pointillés pour le Nickel ferromagnétique, le palladium et le platine.

Les singularités de Van Hove sont indiquées de la manière suivante :

m : minimum absolu

M : maximum absolu

S₁ : col de type 1

S₂ : col de type 2

A.1. SURFACES D'ENERGIE CONSTANTE DU NICKEL AVEC COUPLAGE SPIN-ORBITE.

Les sections des surfaces d'énergie constante de 0.08 en 0.08 eV pour Ni avec couplage sont données respectivement :

- pour les plans $\frac{2\pi}{10a}$ (n00) par les figures 26 à 36
- " " " (110) et $\frac{2\pi}{10}$ (555) par les figures 37 et 38.

De plus, nous avons tracé les sections des surfaces suivantes dans certains plans :

- 0.94 eV dans les plans $\frac{2\pi}{10a}$ (700) et (800) (fig. 33 et 34)
- 1.02 eV " " " $\frac{2\pi}{10a}$ (900) et (1000) (fig. 35 et 36)
- 0.92 eV " le plan (110) (fig. 37)
- 0.893 eV " " " $\frac{2\pi}{10a}$ (555), voisinage du col $\frac{2\pi}{10a}$ (753) (fig.38).

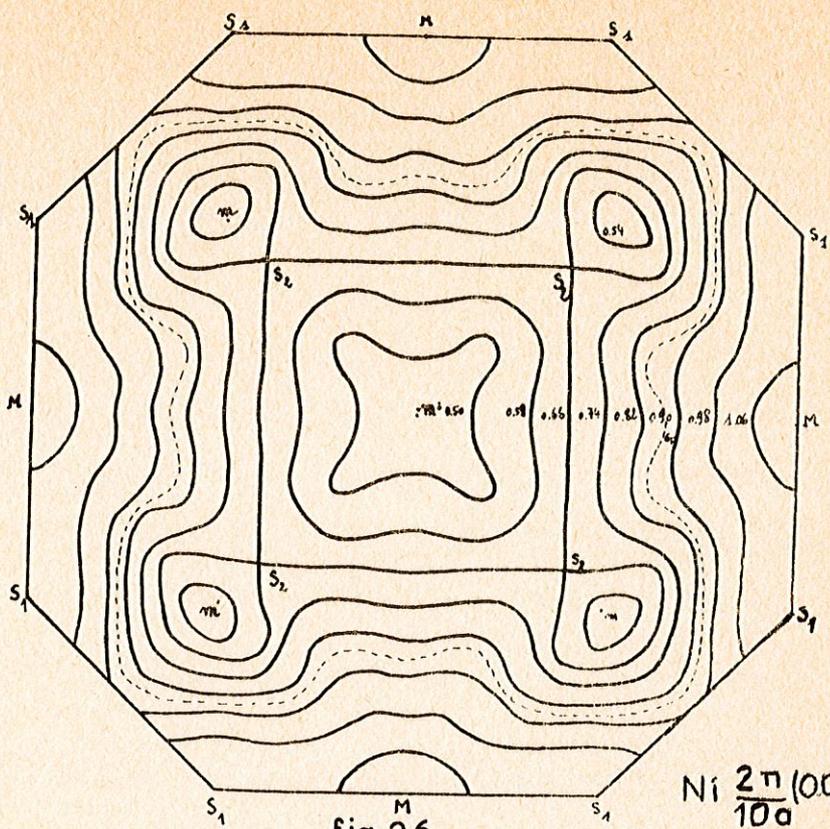


fig 26

Ni $\frac{2\pi}{10a}(000)$

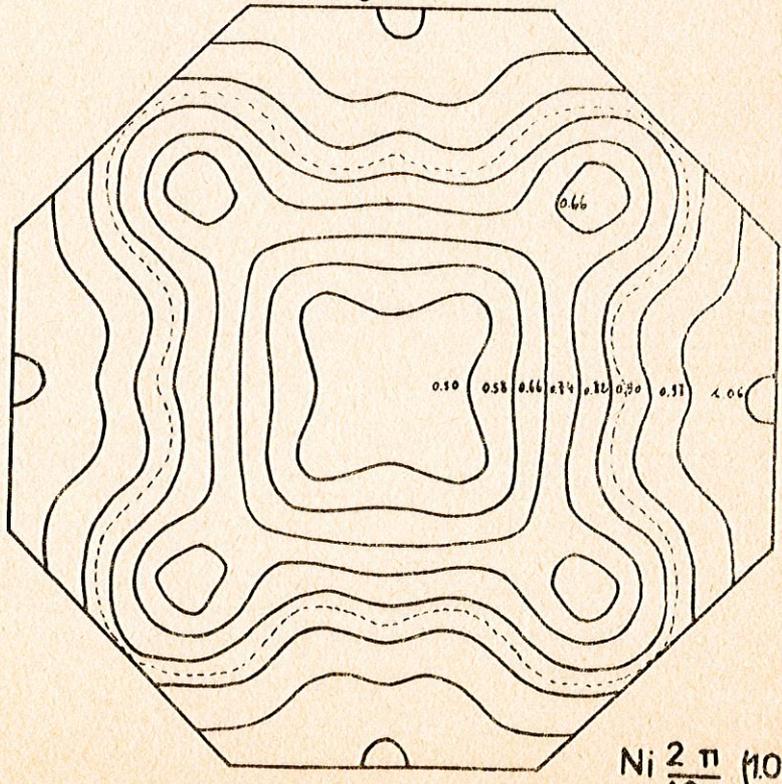


fig 27

Ni $\frac{2\pi}{10a}(100)$

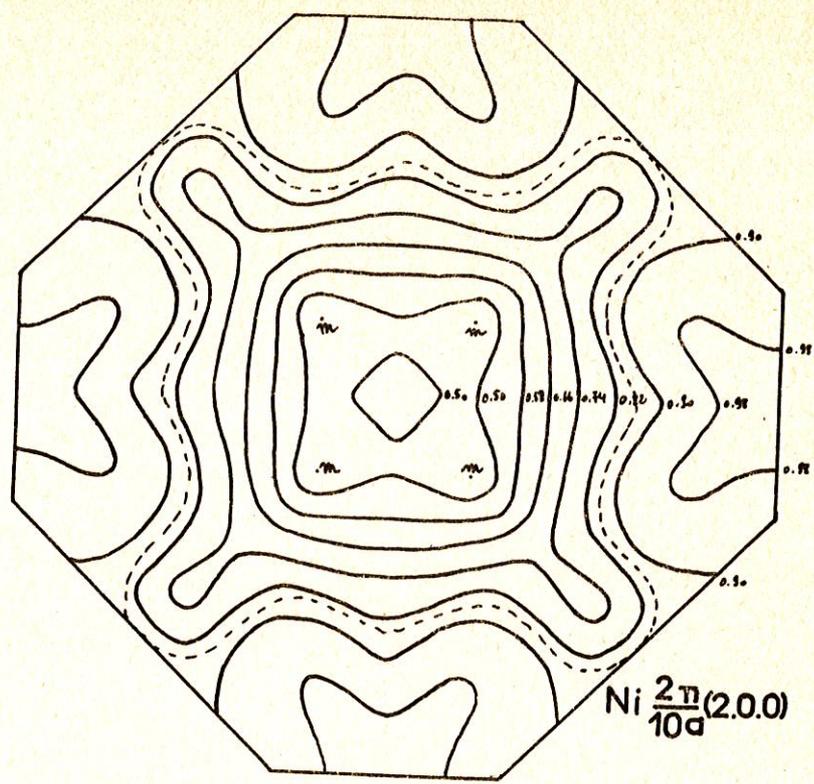


fig 28

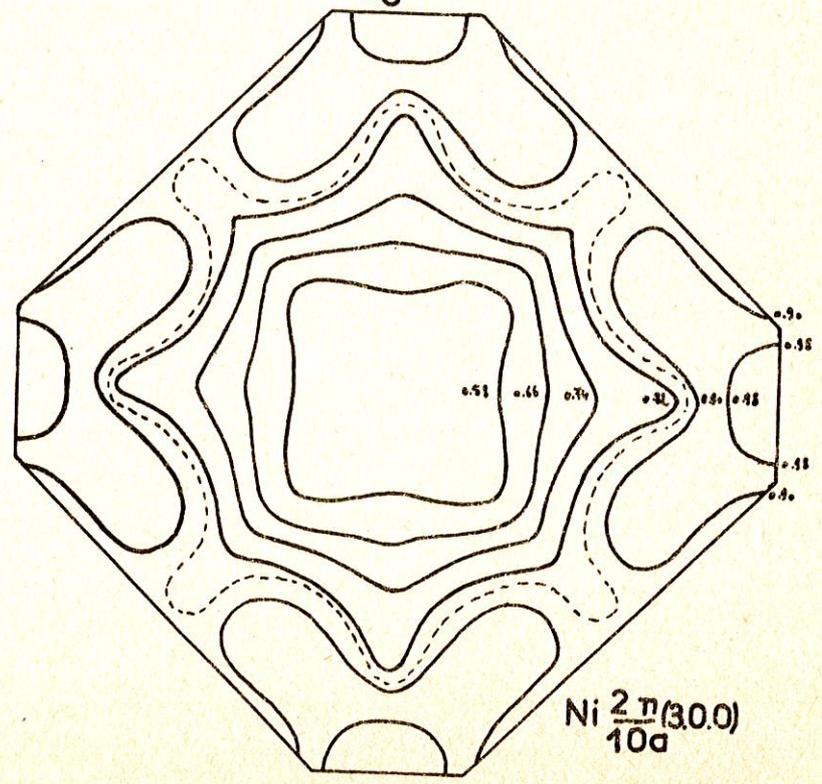


fig 29

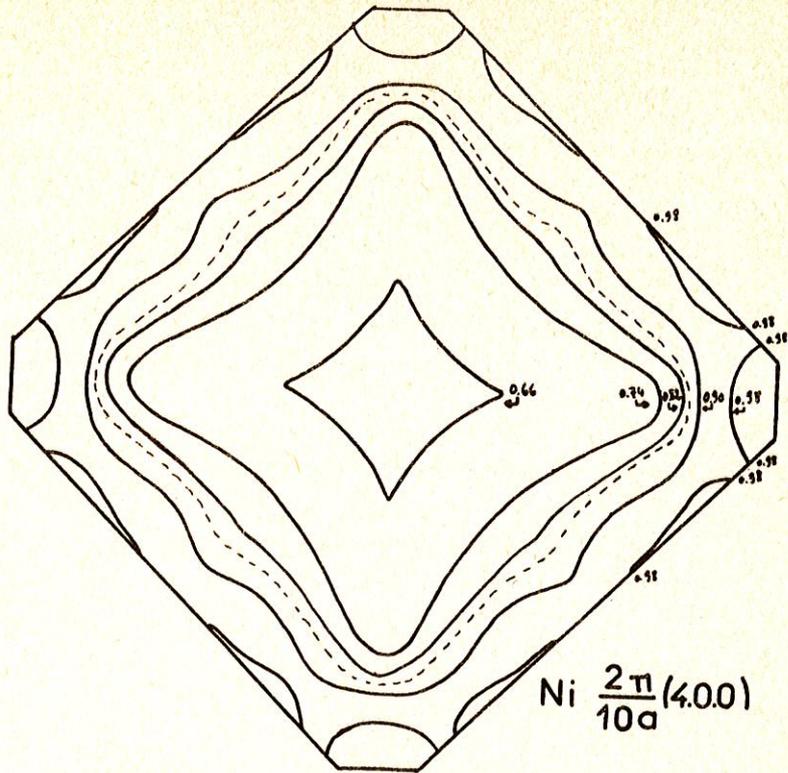


fig 30

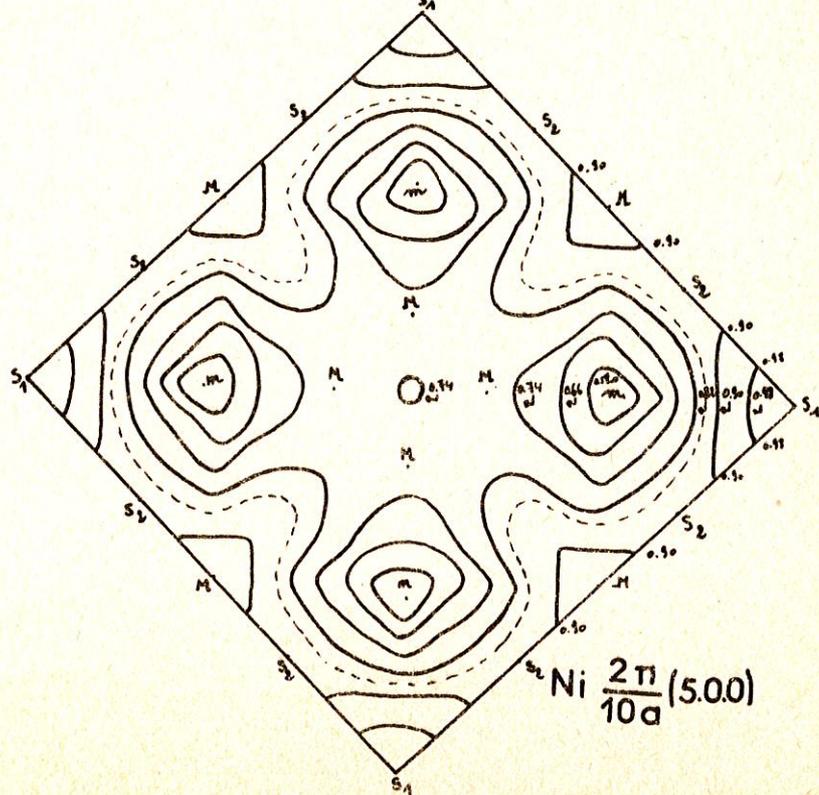


fig 31

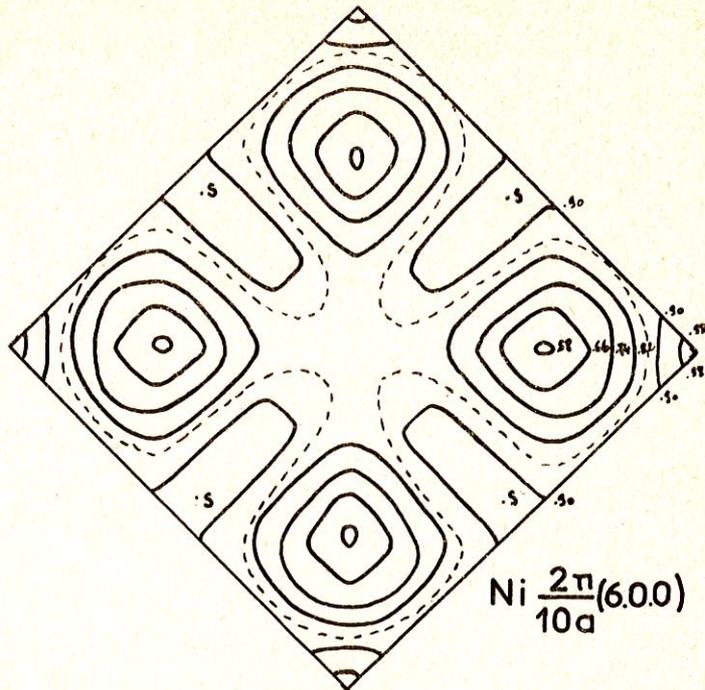


fig 32

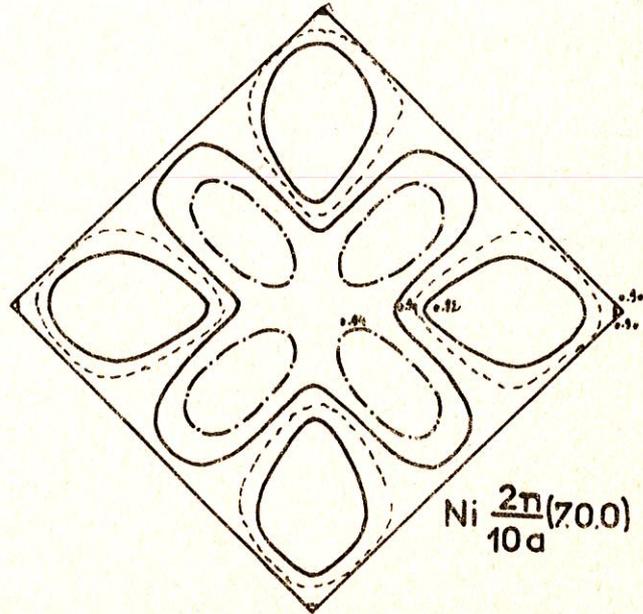


fig 33

77

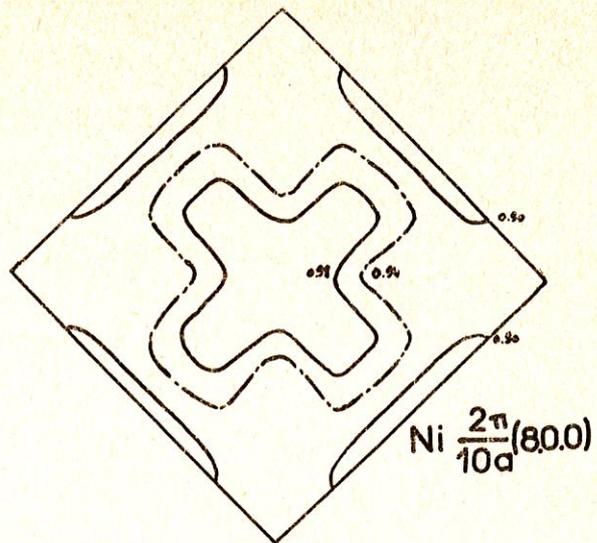


fig 34

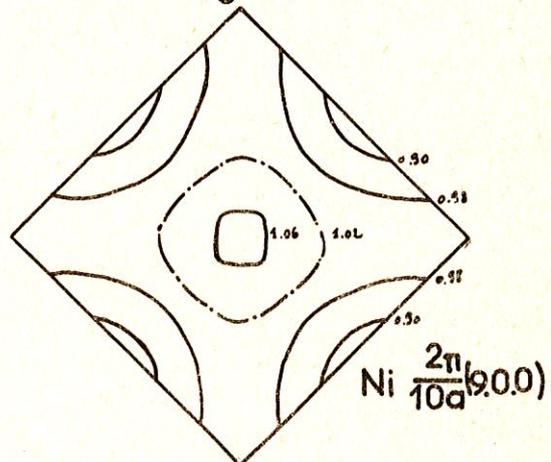


fig 35

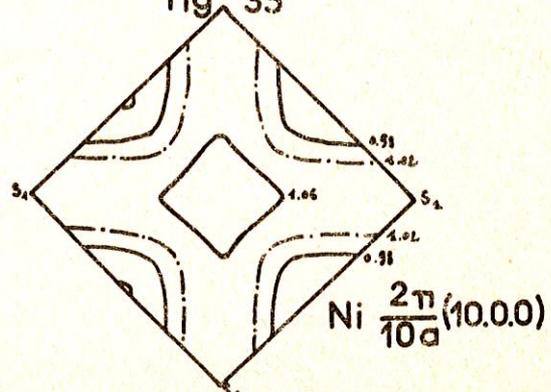


fig 36

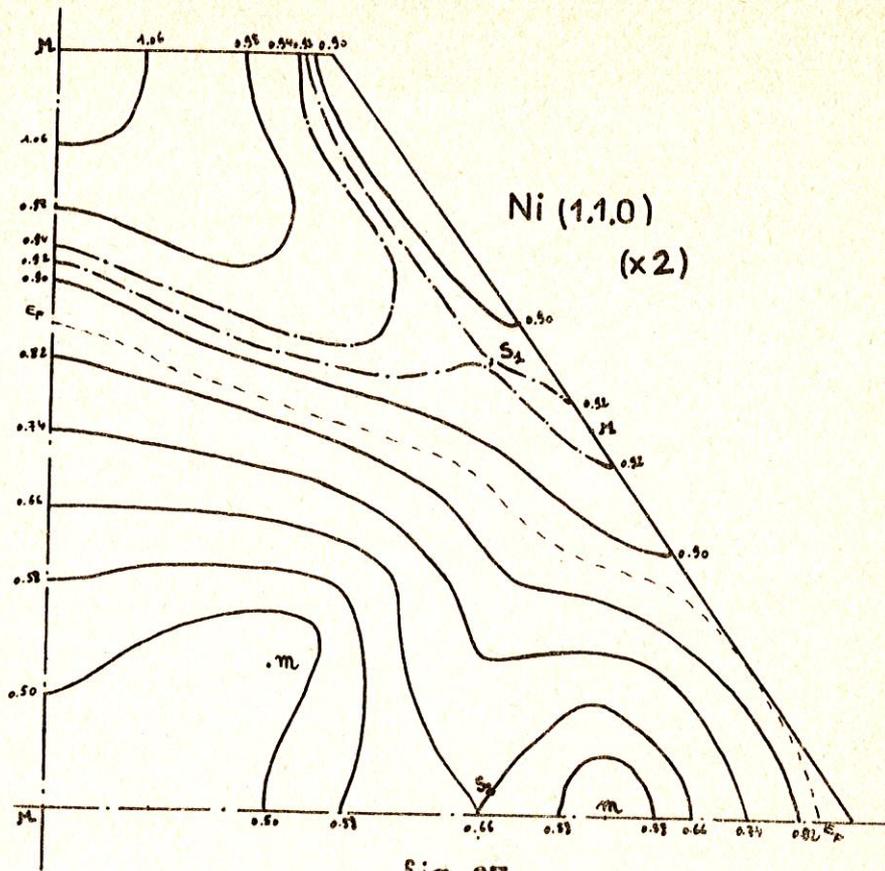


fig 37

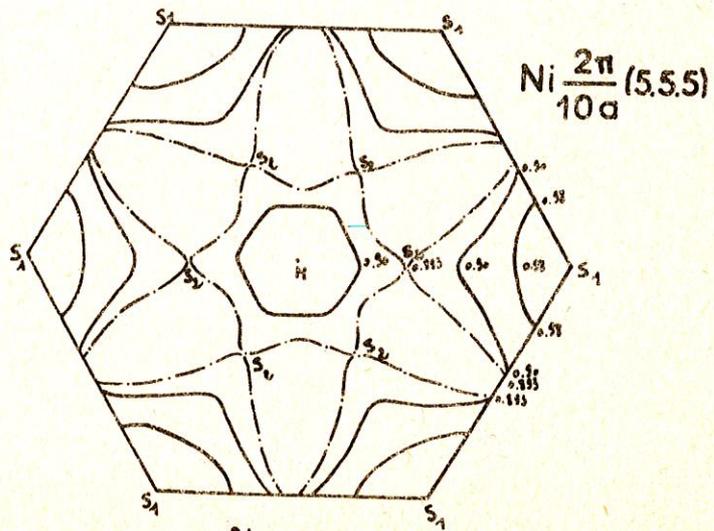


fig 38

A.2. SURFACES D'ENERGIE CONSTANTE DU PALLADIUM.

Les sections des surfaces d'énergie constante de 0.08 en 0.08 eV sont données respectivement :

- pour les plans $\frac{2\pi}{10a}$ (n 0 0) par les figures 39 à 49
- " " " (110) et $\frac{2\pi}{10a}$ (555) pour les figures 50 et 51.

De plus, nous avons tracé les sections des surfaces 0.94 eV dans le plan $\frac{2\pi}{10a}$ (800) (Fig. 47).

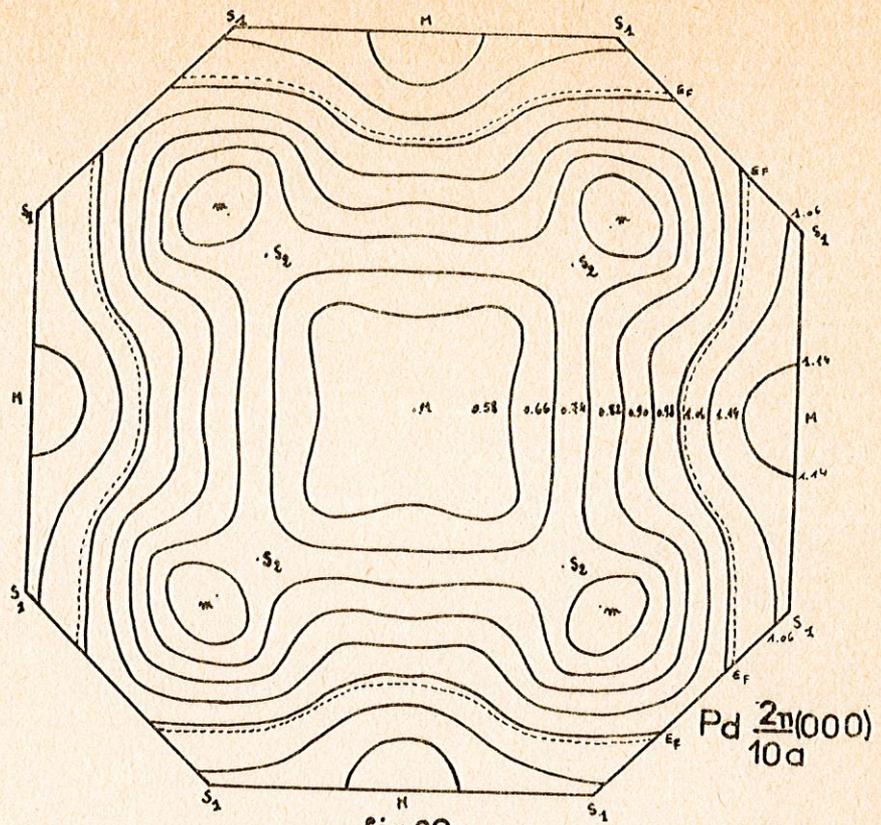


fig 39

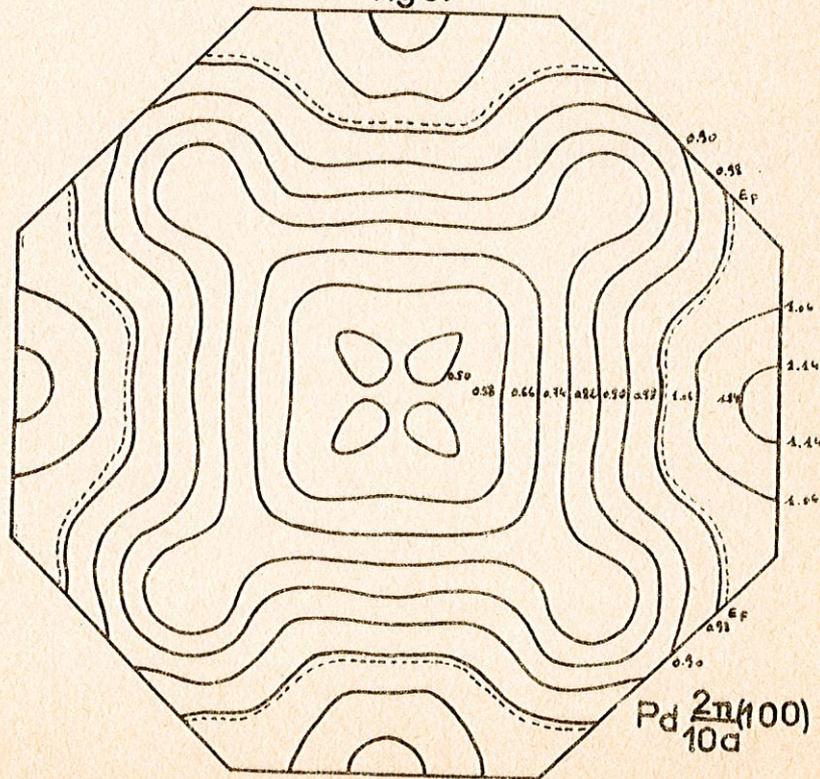


fig 40

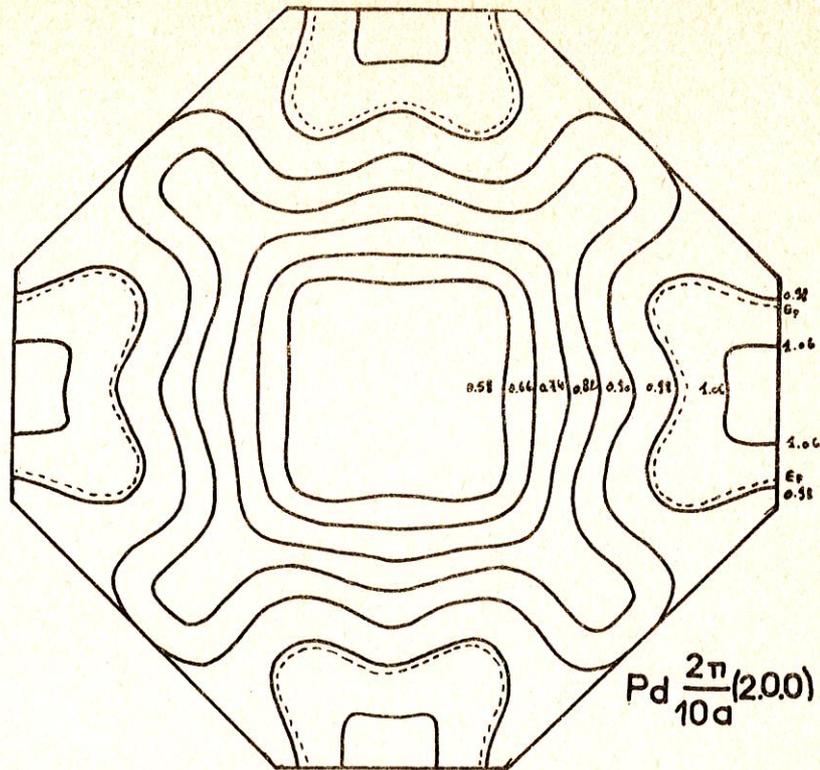


fig 41

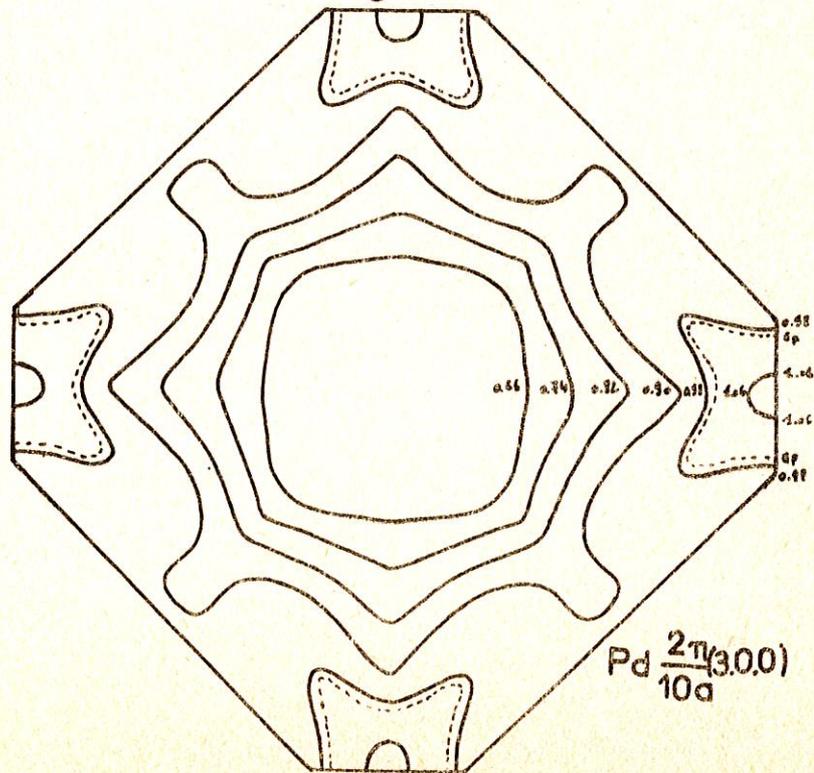


fig 42

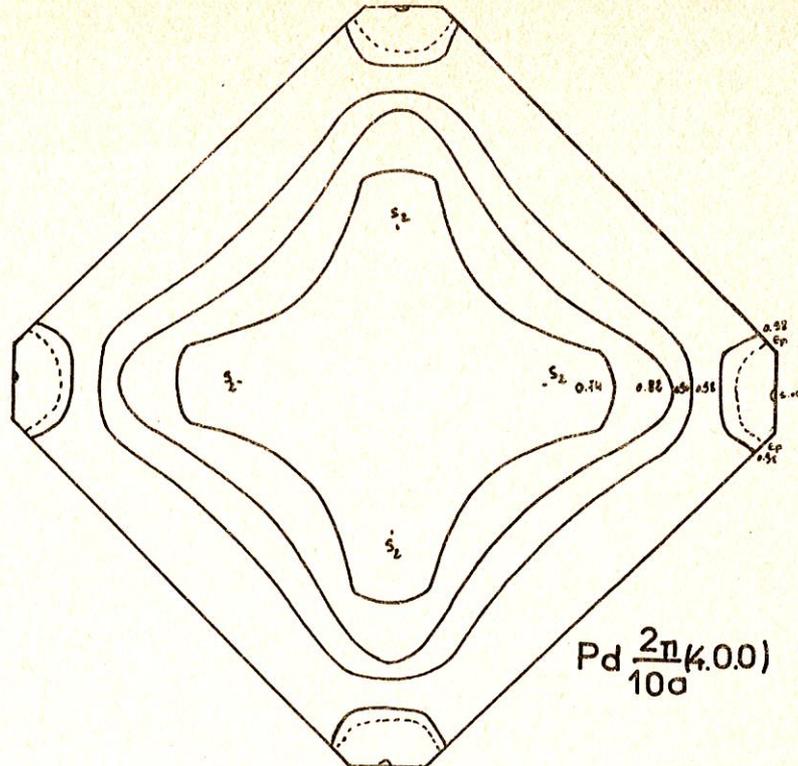


fig 43

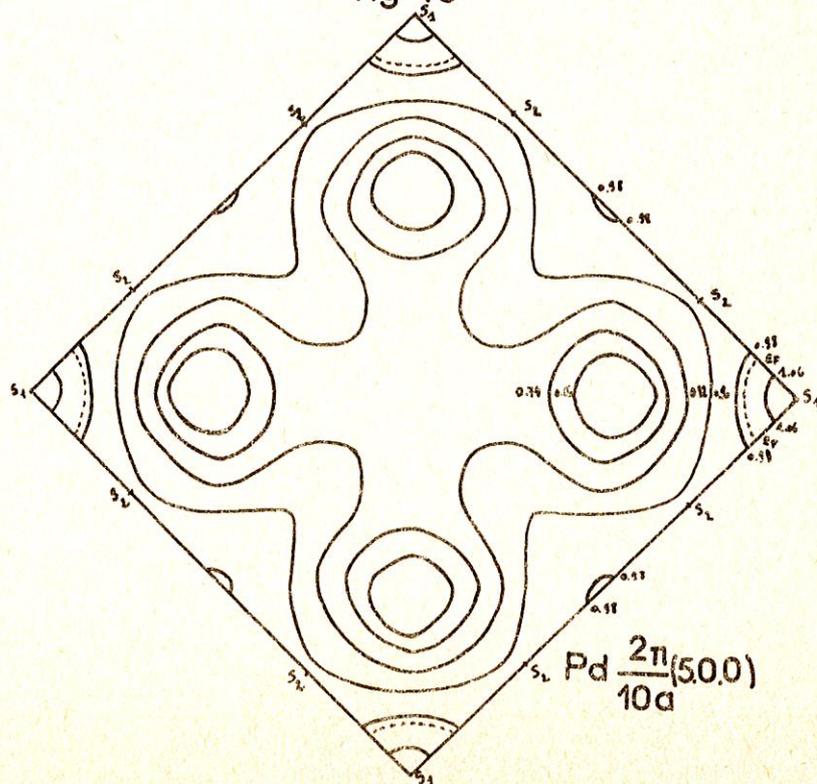


fig 44

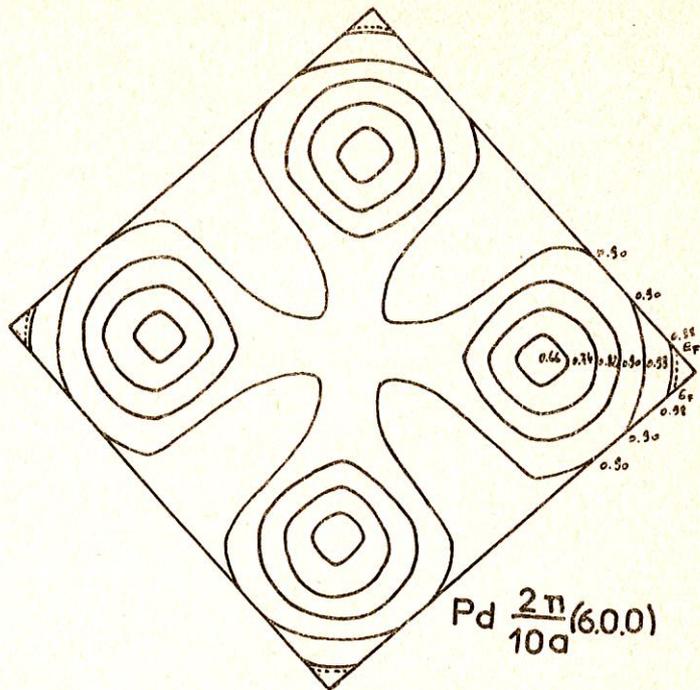


fig 45

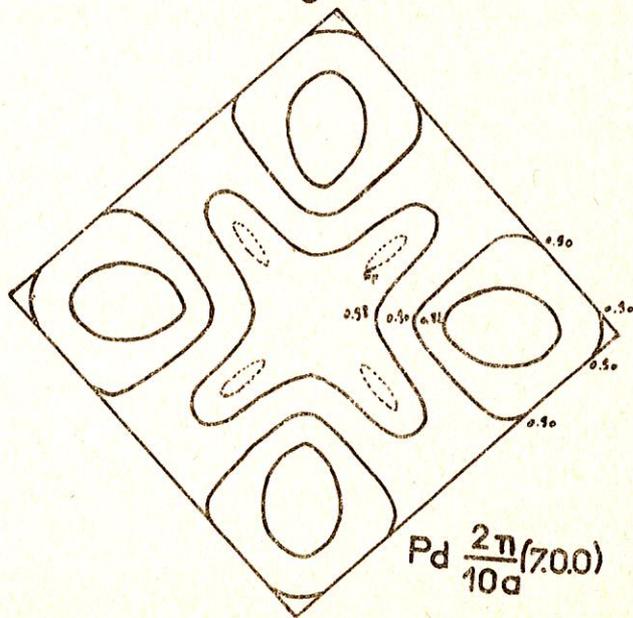


fig 46

84

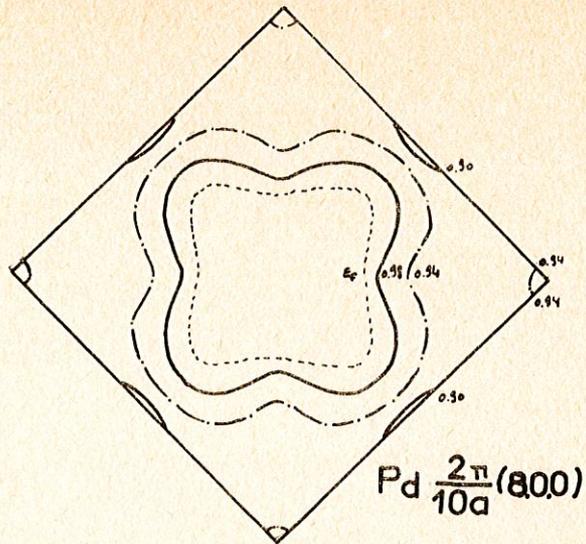


fig 47

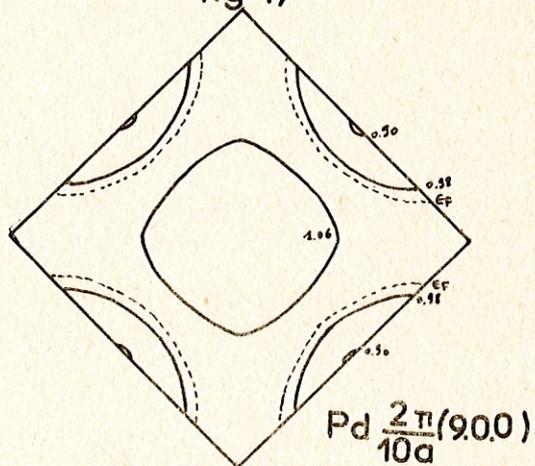


fig 48

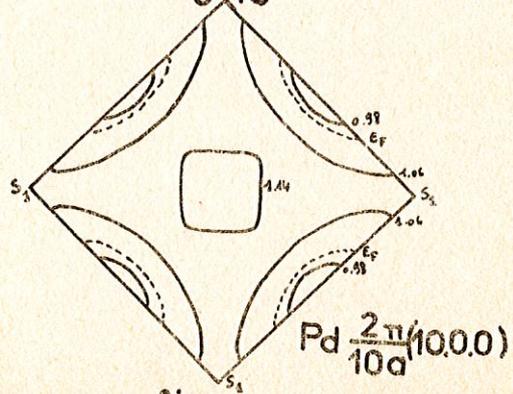


fig 49

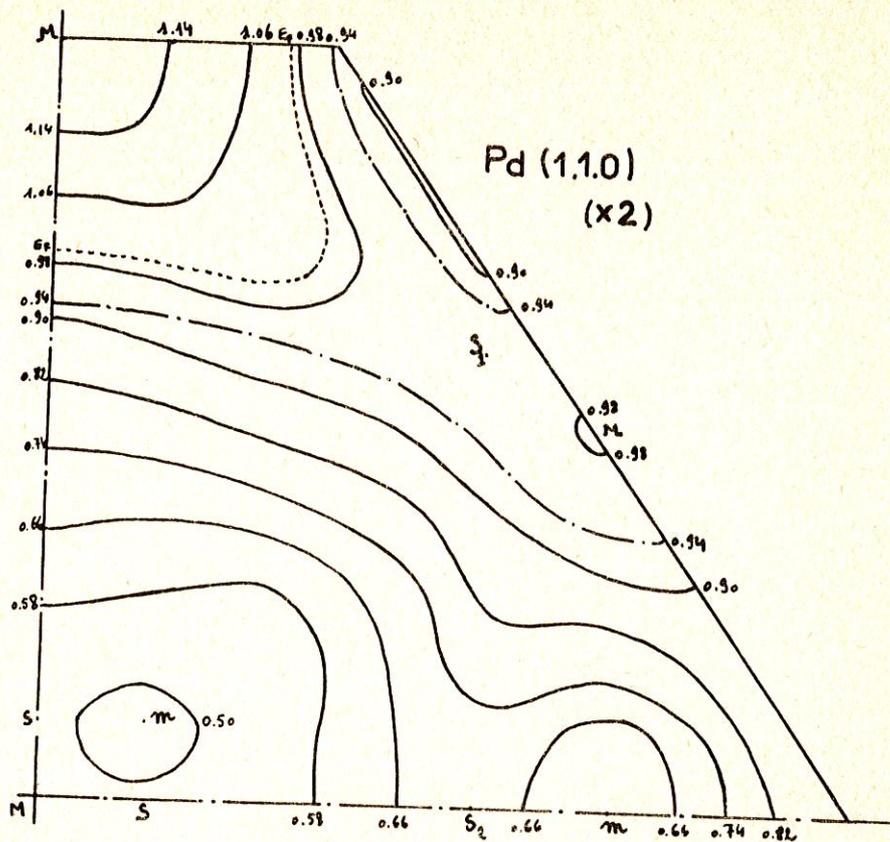


fig 50

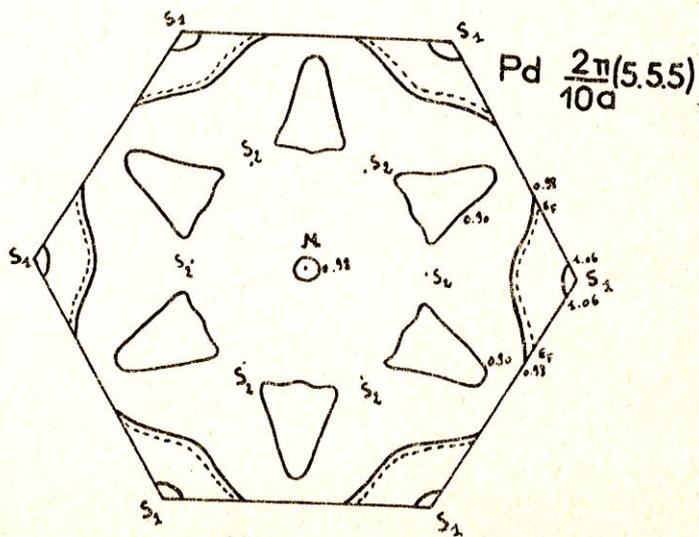


fig 51

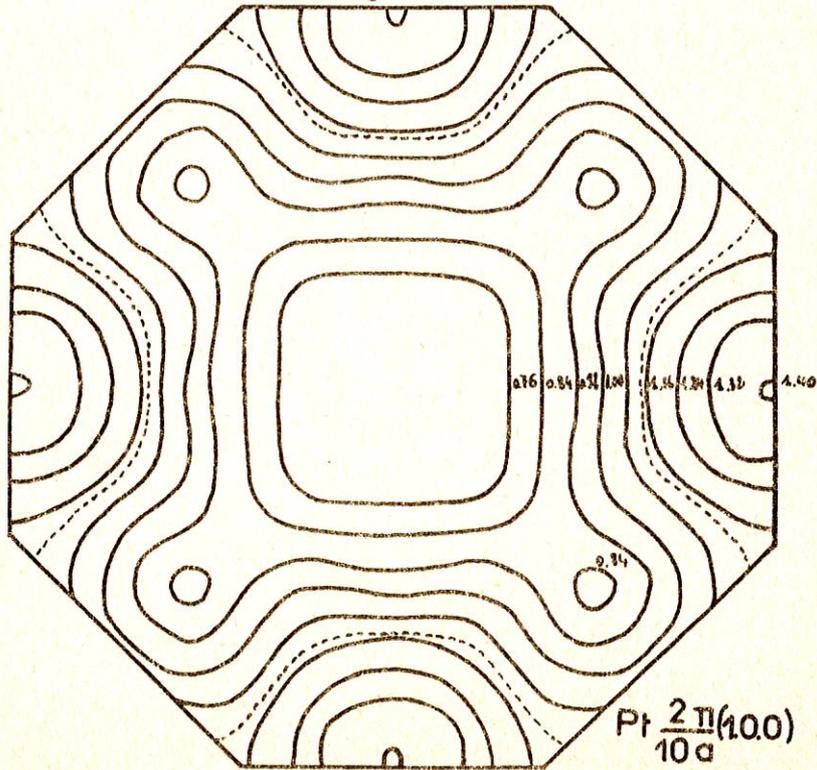
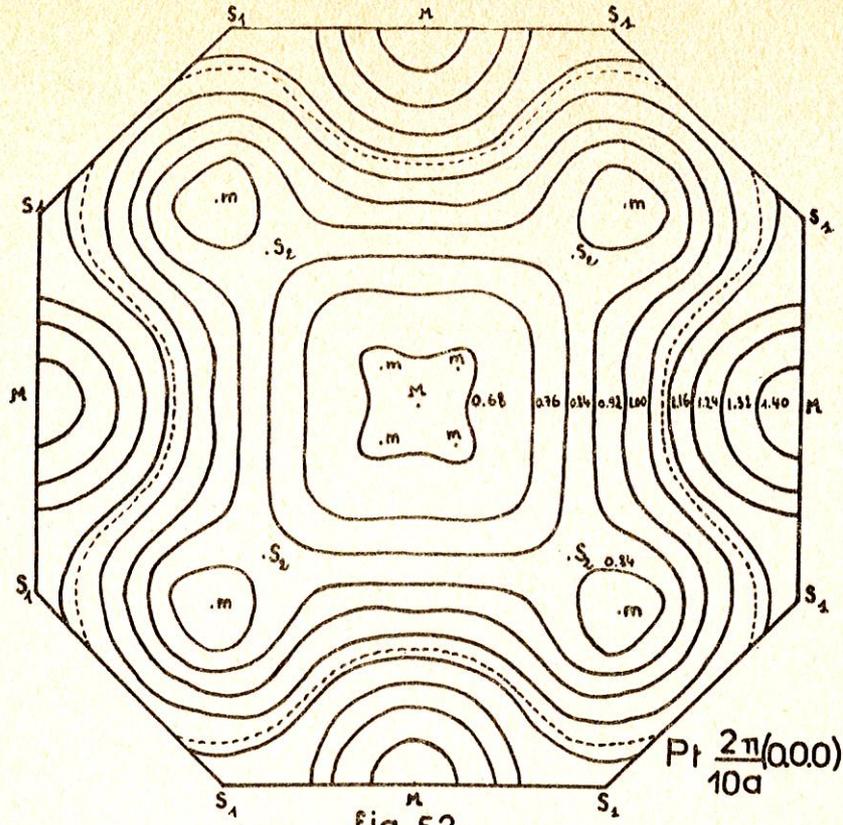
A.3. SURFACES D'ENERGIE CONSTANTE DU PLATINE.

Les sections des surfaces d'énergie constante de 0.08 en 0.08 eV sont données respectivement :

- pour les plans $\frac{2\pi}{10a}$ (n00) par les figures 52 à 62
- " " " (110) et $\frac{2\pi}{10a}$ (555) par les figures 63 et 64.

De plus, nous avons tracé les sections des surfaces suivantes dans certains plans :

- 1.10 eV dans le plan (110) (fig. 63)
- 1.03 eV " " " $\frac{2\pi}{10a}$ (555) (fig. 64).



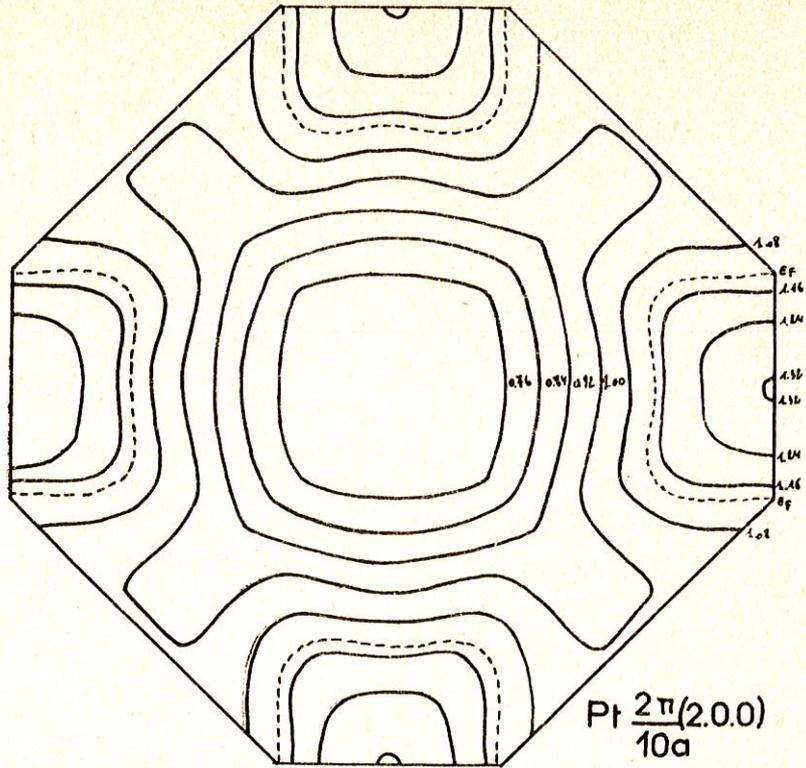


fig 54

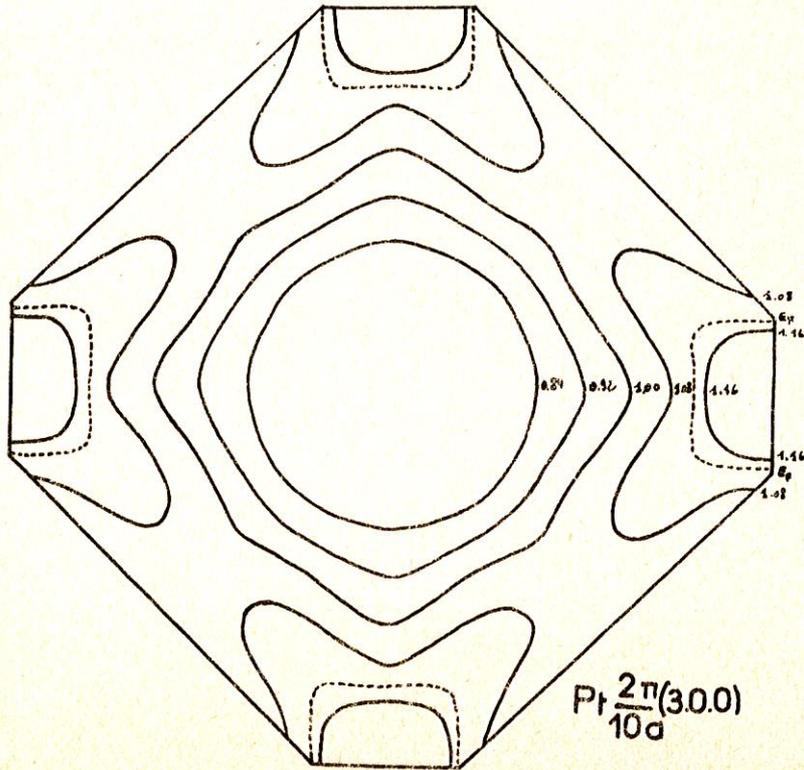


fig 55

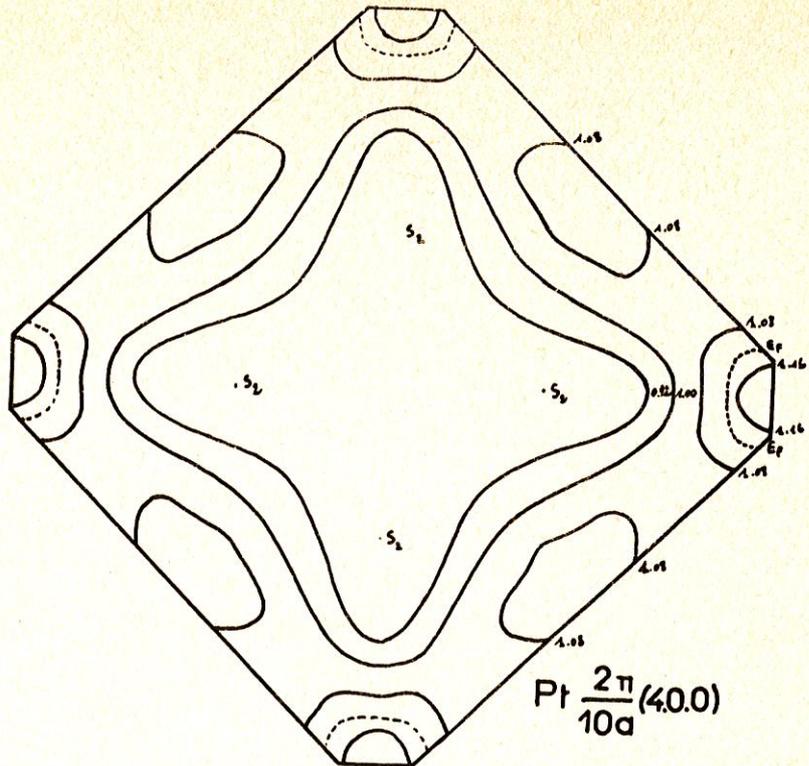


fig 56

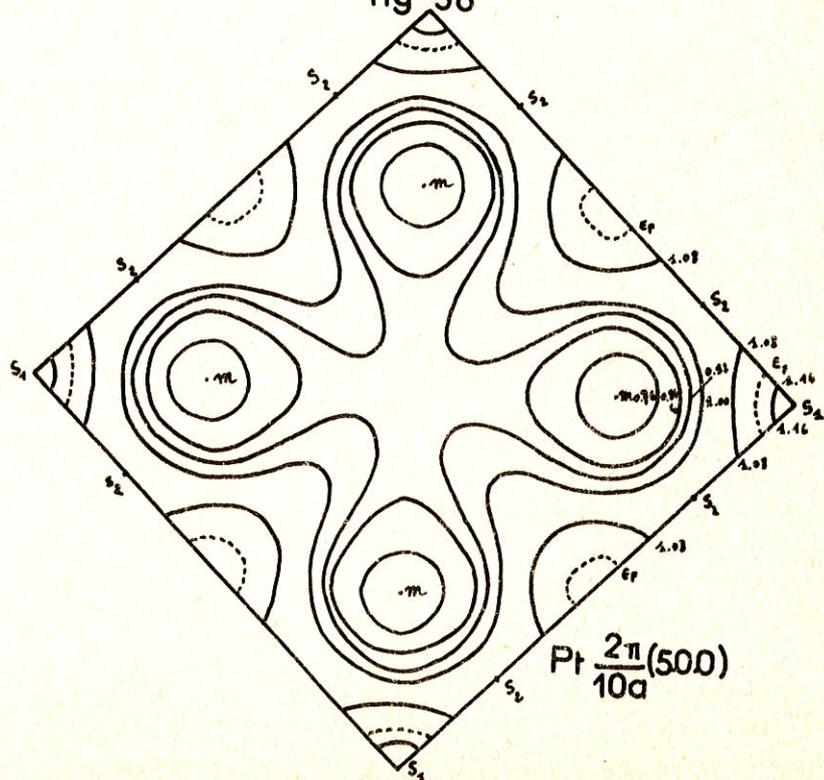


fig 57

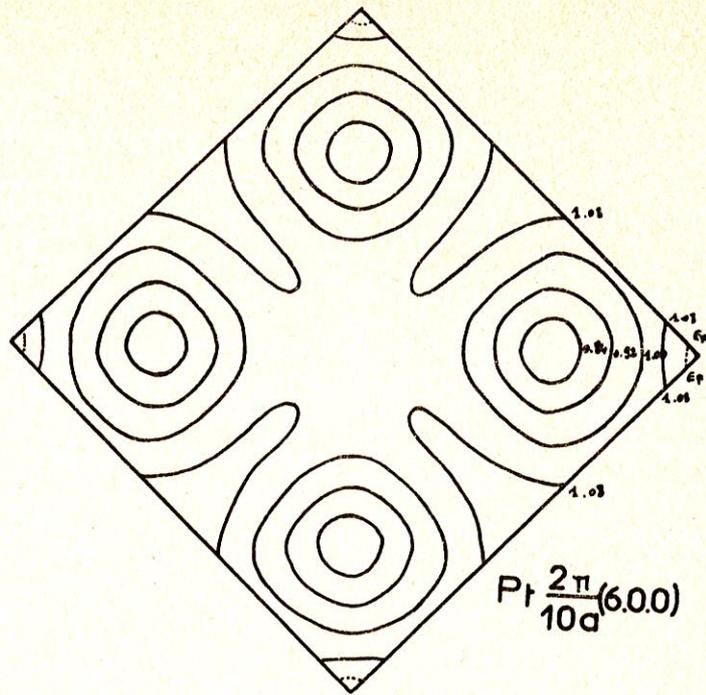


fig 58

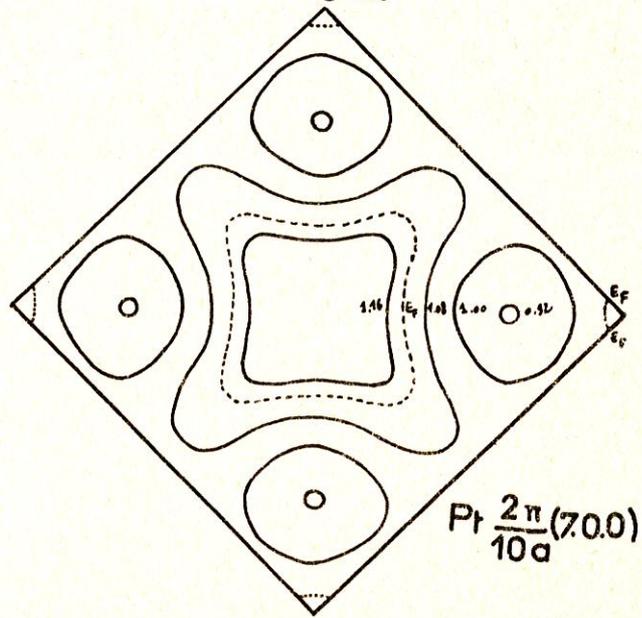


fig 59

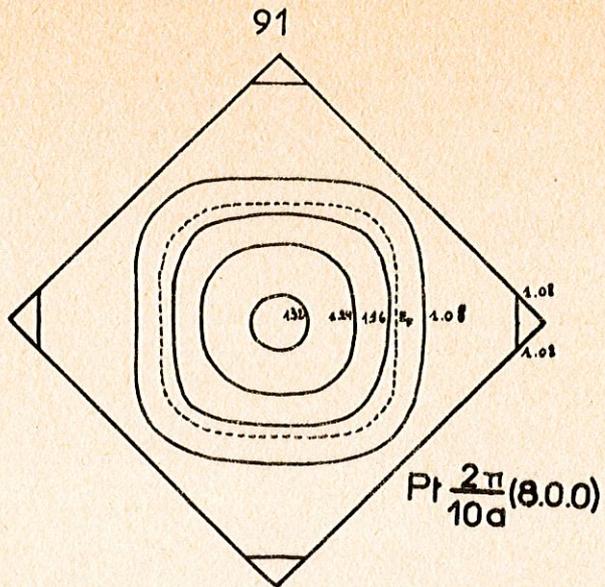


fig 60

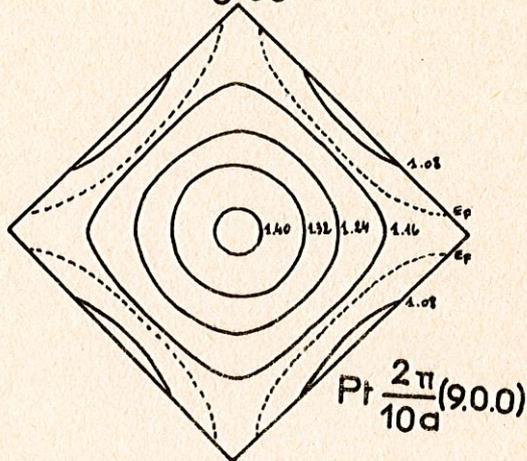


fig 61

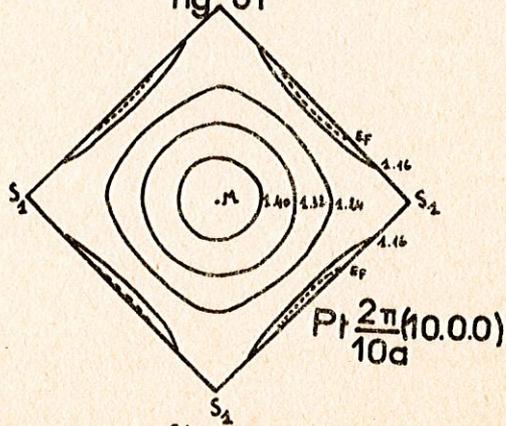


fig 62

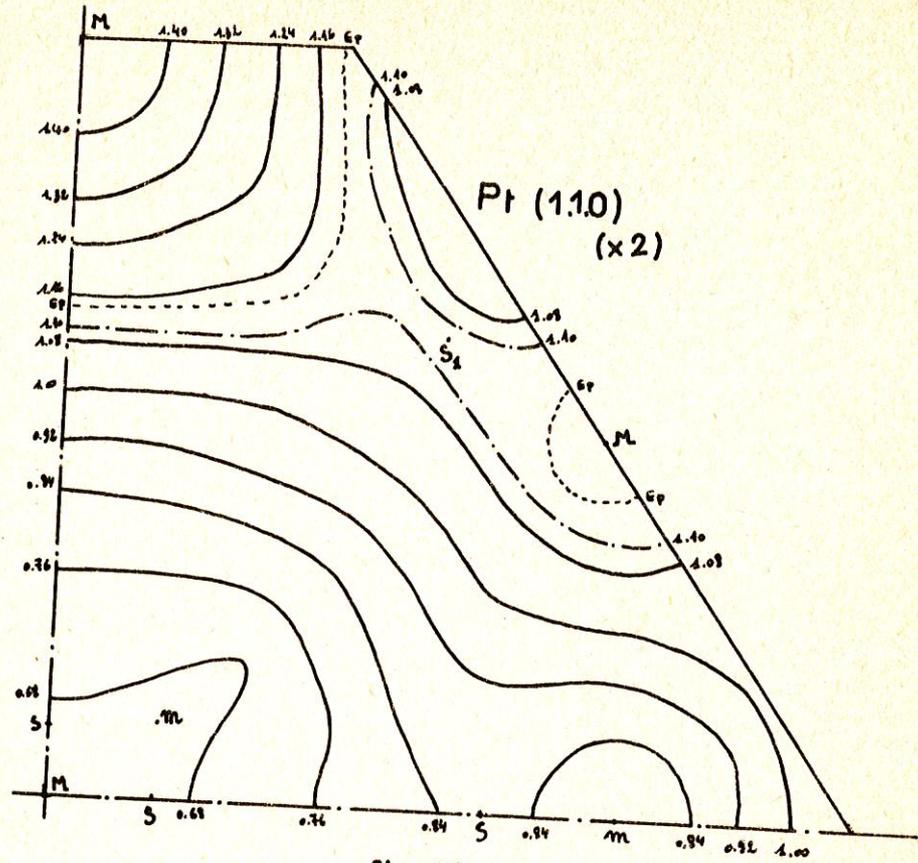


fig 63

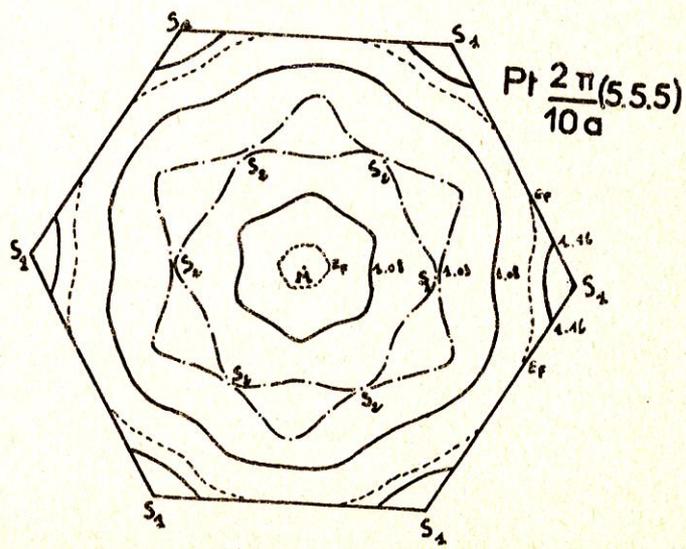


fig 64

APPENDICE B

DENSITES D'ETATS

Pour faciliter l'exploitation éventuelle de nos résultats, nous avons cru bon de donner dans le Tableau VIII la valeur de la densité d'états totale de 0.01 en 0.01 eV dans les cas suivants :

- nickel sans couplage sp'n-orbite
 - densité partielle relative à la représentation irréductible Γ_{12}°
 - densité partielle relative à la représentation irréductible Γ_{25}^{\prime}
 - densité totale (c'est la somme des deux précédentes).
- nickel avec couplage spin-orbite
- palladium
- platine

Nous donnons ensuite les courbes $n(E)$ pour chacune des 4 valeurs de ($\bar{\xi} = 0$ inclus) d'une part pour la bande supérieure seule (fig. 65 à 68), d'autre part pour toute la bande d (fig. 69 à 72).

Dans le cas $\bar{\xi} = 0$, on a également représenté les deux densités partielles relatives à Γ_{12} et Γ_{25}^{\prime} .

Sur les courbes de la première bande, on a indiqué la position des singularités de VanHove et les discontinuités de pente qui leur correspondent pour $n(E)$.

Tableau VIII. Valeurs des densités d'états en $\text{eV}^{-1} \text{atome}^{-1}$.

E	$\xi=0 \Gamma_{12}$	$\xi=0 \Gamma_{25}$	$\xi=0$	Nickel	Palladium	Platine
1.44						0
1.43						0.250
1.42						0.300
1.41						0.350
1.40						0.410
1.39						0.450
1.38						0.490
1.37						0.540
1.36						0.570
1.35						0.610
1.34						0.650
1.33						0.690
1.32						0.730
1.31						0.780
1.30						0.820
1.29						0.870
1.28						0.920
1.27						0.980
1.26						1.040
1.25						1.100
1.24						1.180
1.23						1.475
1.22						1.772
1.21						2.057
1.20						2.452
1.19					0	2.523
1.18					0.500	2.246
1.17					0.743	2.345
1.16					0.800	2.321
1.15					0.919	4.312
1.14					0.919	4.989
1.13					0.998	5.086
1.12					0.998	4.170
1.11					0.998	3.890
1.10					1.204	3.541
1.09				0	1.204	3.541
1.08				0.600	1.180	7.962
1.07				1.104	1.399	12.937
1.06				1.250	1.904	7.027
				1.365	2.314	

1.05				1.781	2.314	13.923
1.04		0	0	2.181	2.141	4.585
1.03		2.951	2.951	2.268	4.132	3.327
1.02	0	4.950	4.950	2.713	4.211	3.401
1.01	0.233	6.099	6.332	3.615	3.581	3.854
1.00	0.563	6.267	6.830	4.735	3.538	3.882
0.99	0.866	4.512	5.378	5.490	3.785	3.854
0.98	1.118	4.306	5.424	3.799	6.333	3.904
0.97	1.287	3.290	4.577	3.679	4.734	3.992
0.96	1.380	2.770	4.150	3.881	4.867	4.816
0.95	1.384	2.790	4.174	6.111	6.968	6.995
0.94	2.017	3.567	5.584	5.825	11.443	7.365
0.93	1.815	3.722	5.537	5.630	9.081	5.292
0.92	1.462	3.724	5.187	6.742	7.839	3.965
0.91	2.203	5.722	7.925	17.852	6.875	3.725
0.90	3.697	13.757	17.454	10.989	7.610	3.617
0.89	2.532	6.018	8.550	7.202	6.481	4.133
0.88	2.868	4.897	7.763	5.798	5.825	4.184
0.87	2.544	4.21	6.572	6.548	5.125	5.221
0.86	2.455	4.054	6.509	6.459	5.311	5.701
0.85	2.383	4.200	6.583	5.513	5.293	6.128
0.84	2.113	3.323	5.436	5.239	4.991	6.216
0.83	2.175	3.163	5.389	5.224	5.237	5.411
0.82	2.155	2.860	5.015	5.416	5.451	5.450
0.81	2.397	3.782	6.179	6.136	6.536	5.250
0.80	1.975	3.938	5.913	5.136	6.510	4.680
0.79	1.797	3.539	5.336	5.469	5.873	4.590
0.78	2.147	3.823	5.970	6.337	5.386	4.441
0.77	3.188	4.193	7.382	6.029	4.860	4.430
0.76	2.826	3.417	6.243	5.869	4.551	4.420
0.75	2.603	3.190	5.793	5.249	4.487	7.250
0.74	2.356	3.040	5.316	4.760	4.541	5.410
0.73	2.030	2.881	4.912	4.177	4.717	4.460
0.72	1.761	2.622	4.383	4.192	5.003	5.010
0.71	1.699	2.514	4.212	4.192	5.392	5.620
0.70	1.787	2.585	4.372	4.719	7.081	5.260
0.69	1.974	2.632	4.606	5.218	8.188	4.730
0.68	2.406	2.734	5.139	5.950	6.385	4.740
0.67	3.372	3.086	6.459	7.432	5.026	4.640
0.66	3.967	3.333	7.300	8.390	4.385	8.150
0.65	4.560	3.637	8.197	5.116	4.183	8.850
0.64	2.258	2.418	4.676	4.674	3.898	8.399
0.63	1.770	2.398	4.169	4.045	3.841	7.071
0.62	1.628	2.264	3.892	3.849	3.810	12.723
0.61	1.511	2.134	3.645	3.701	3.790	10.328
0.60	1.504	2.074	3.578	3.701	3.872	9.361
0.59	1.550	1.966	3.516	3.852	3.724	8.981

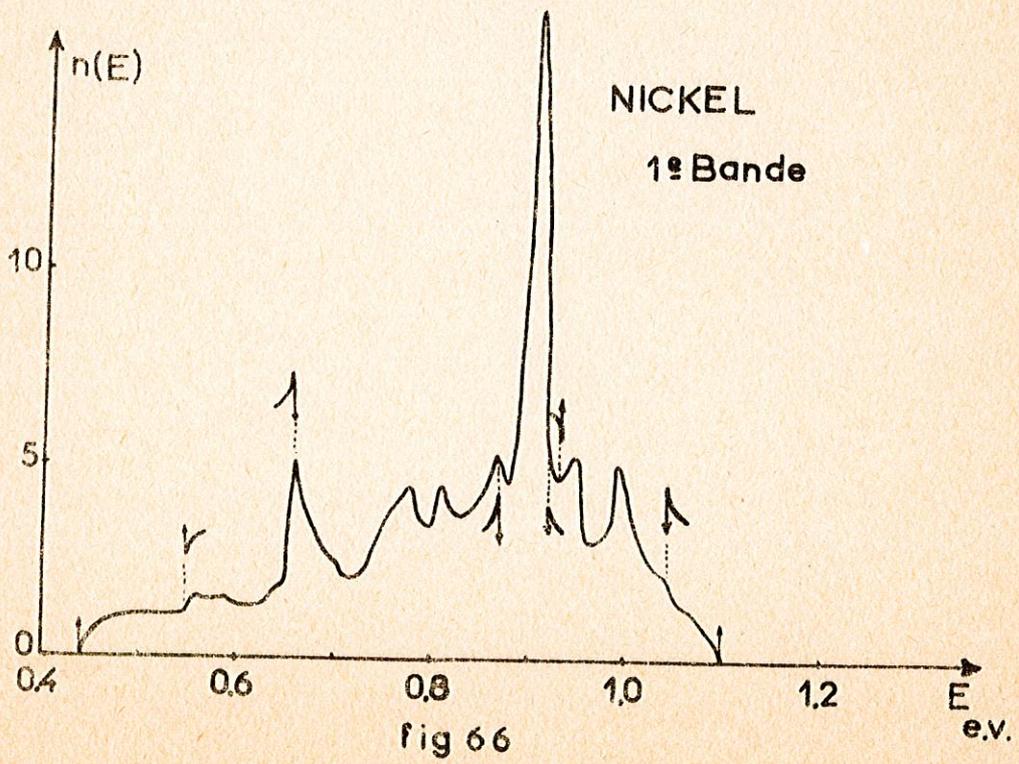
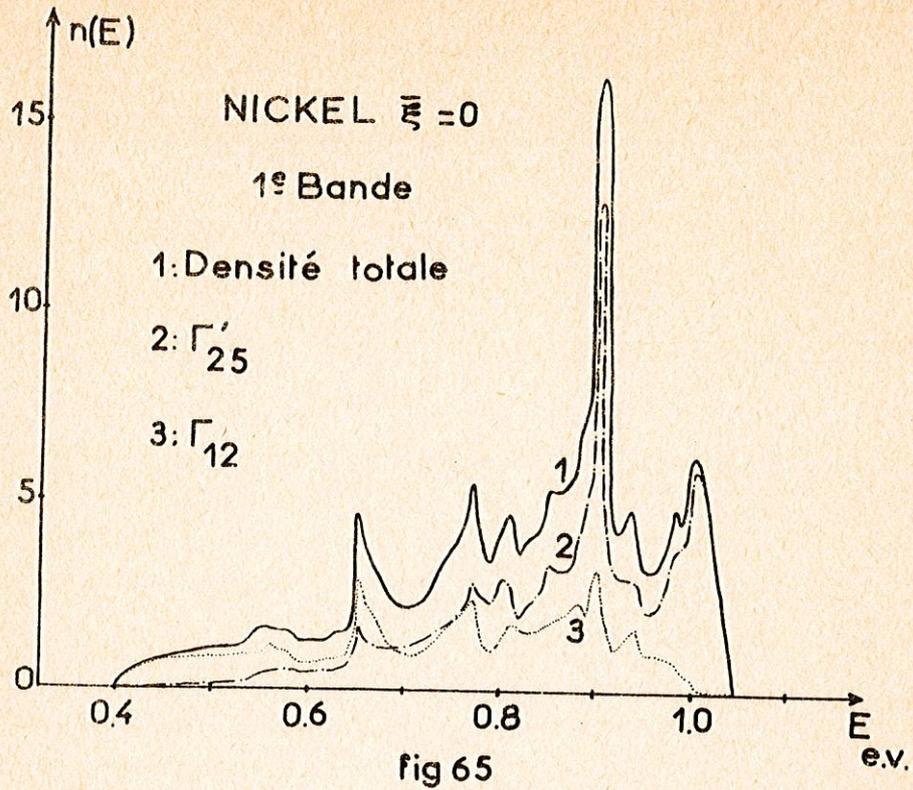
0.58	1.816	1.912	3.808	3.852	4.210	5.921
0.57	1.982	2.002	3.984	3.859	5.535	3.923
0.56	2.140	2.069	4.210	4.501	7.252	3.526
0.55	2.431	2.349	4.780	5.119	7.464	3.324
0.54	2.662	4.329	6.990	6.837	7.231	3.267
0.53	2.694	5.087	7.781	6.370	13.929	3.414
0.52	2.462	3.379	5.841	5.359	7.539	4.197
0.51	2.572	2.674	5.247	6.102	6.539	4.428
0.50	2.853	3.462	6.315	14.552	6.080	4.301
0.49	4.500	6.052	10.552	9.038	4.356	4.090
0.48	3.806	4.179	7.985	7.572	4.582	4.157
0.47	3.332	4.840	8.172	5.066	4.820	3.886
0.46	1.493	3.359	4.852	4.616	4.981	3.577
0.45	1.499	2.980	4.479	4.324	6.024	3.527
0.44	1.499	2.980	4.479	4.658	7.306	4.078
0.43	1.834	3.227	5.062	5.866	9.013	4.131
0.42	2.729	3.942	6.672	6.588	5.322	4.311
0.41	3.835	4.585	8.420	6.666	5.459	3.897
0.40	3.792	3.583	7.376	5.337	4.266	3.424
0.39	2.626	2.415	5.042	4.925	3.779	3.357
0.38	2.215	1.757	3.972	4.643	3.967	3.266
0.37	1.837	1.888	3.725	4.442	4.676	3.171
0.36	1.725	2.037	3.763	4.481	5.826	3.154
0.35	1.788	2.433	4.221	5.004	7.260	3.186
0.34	2.014	3.178	5.192	5.345	4.862	3.118
0.33	2.684	4.081	6.766	5.036	3.771	2.102
0.32	2.094	3.149	5.243	5.865	2.414	1.751
0.31	2.130	3.795	5.924	6.386	2.545	1.751
0.30	2.395	4.222	6.618	3.489	2.675	1.751
0.29	1.809	2.737	4.547	3.017	2.675	1.751
0.28	1.266	1.602	2.867	3.079	2.731	2.909
0.27	1.272	1.612	2.884	2.954	2.626	4.211
0.26	1.234	1.481	2.714	2.882	2.626	5.721
0.25	1.162	1.258	2.420	2.634	2.517	3.638
0.24	1.162	1.258	2.420	2.421	2.519	2.814
0.23	1.238	1.213	2.451	2.421	2.519	2.874
0.22	1.319	1.185	2.504	2.400	2.627	2.874
0.21	1.301	1.170	2.471	2.360	2.619	5.802
0.20	1.264	1.192	2.456	2.360	2.460	5.992
0.19	1.370	1.314	2.684	2.312	2.741	6.913
0.18	1.354	1.511	2.866	2.639	2.472	6.736
0.17	1.413	1.600	3.014	2.639	2.245	7.387
0.16	1.471	1.652	3.123	2.785	1.743	7.489
0.15	1.426	1.753	3.179	3.159	2.362	9.253
0.14	1.426	1.753	3.179	3.489	2.865	9.243
0.13	1.291	2.069	3.361	3.696	2.922	7.285
0.12	1.273	2.092	3.365	4.384	2.922	5.128
0.11	1.230	2.775	4.005	3.963	5.121	3.169

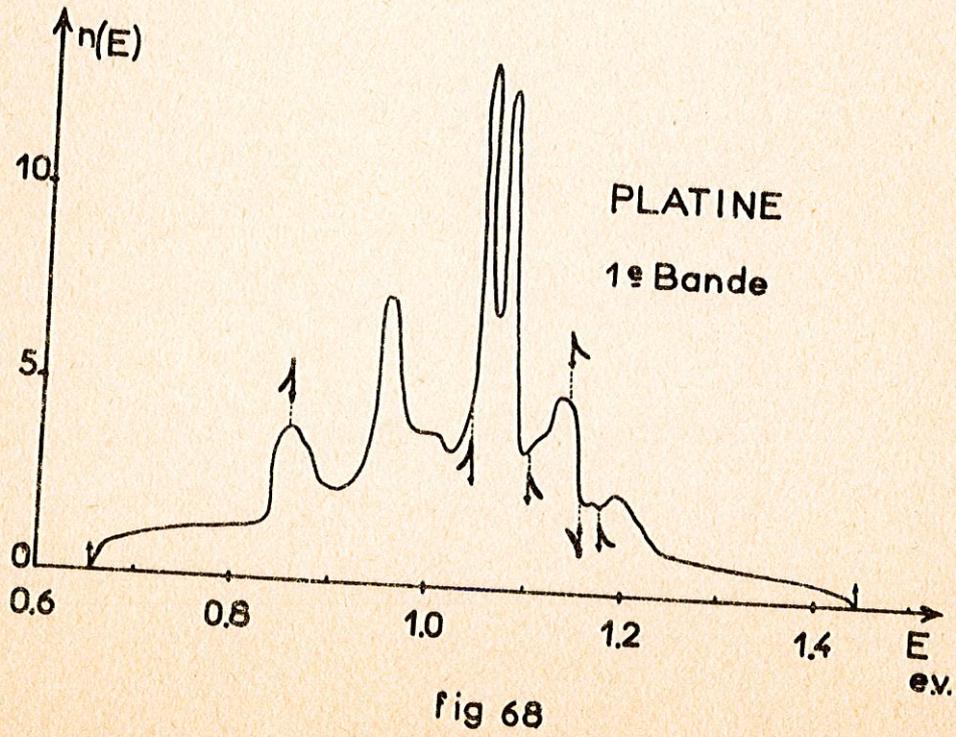
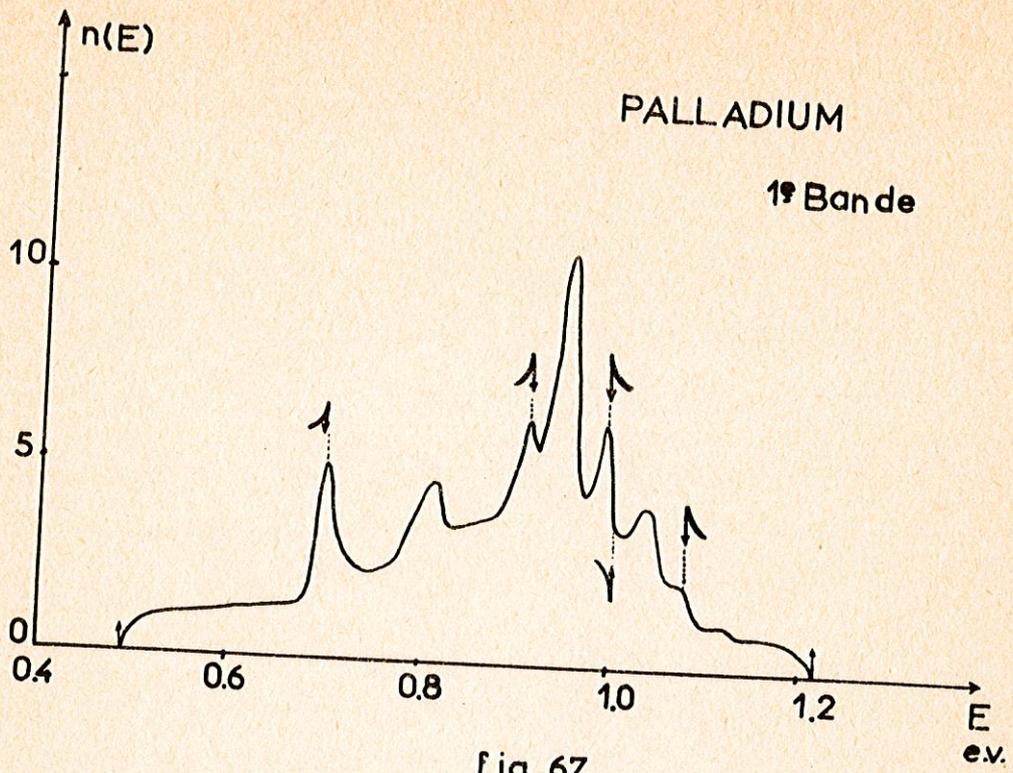
0.10	1.622	3.026	4.647	3.781	6.025	2.932
0.09	2.140	3.224	5.365	4.077	5.087	2.932
0.08	2.513	3.251	5.764	5.892	4.689	3.561
0.07	1.756	2.351	4.106	3.322	3.268	5.173
0.06	1.599	1.943	3.542	3.478	4.432	3.510
0.05	1.956	1.822	3.789	4.652	6.770	2.873
0.04	2.415	1.855	4.270	5.765	6.341	2.513
0.03	2.785	1.874	4.659	3.915	4.168	2.158
0.02	2.518	1.821	4.339	3.431	3.809	2.096
0.01	1.996	1.505	3.501	3.892	3.994	2.415
0.00	2.164	1.579	3.743	5.206	5.639	2.064
-0.01	2.280	1.757	3.743	3.782	4.963	1.871
-0.02	3.200	3.411	4.037	1.851	4.113	1.720
-0.03	1.130	0.690	6.611	1.851	3.711	1.610
-0.04	1.130	0.690	1.820	1.851	4.201	1.530
-0.05	1.150	0.601	1.820	1.851	4.056	1.450
-0.06	1.150	0.601	1.750	1.851	3.467	1.350
-0.07	1.407	0.706	1.750	3.004	2.784	1.250
-0.08	1.407	0.706	2.113	5.572	2.784	1.150
-0.09	2.980	2.127	5.106	6.182	1.983	1.000
-0.10	2.904	2.340	5.244	3.638	1.930	0.700
-0.11	2.456	2.523	4.979	2.344	1.800	0
-0.12	1.971	2.751	4.722	1.740	1.968	
-0.13	1.584	2.723	4.308	1.710	1.968	
-0.14	1.148	2.241	3.390	2.258	2.258	
-0.15	1.025	1.917	2.942	2.458	2.494	
-0.16	1.018	1.725	2.743	2.659	2.404	
-0.17	1.069	1.794	2.863	2.798	1.595	
-0.18	1.142	1.899	3.041	2.931	1.595	
-0.19	1.275	1.871	3.146	3.493	1.502	
-0.20	1.726	2.122	3.848	3.764	1.502	
-0.21	1.805	2.287	4.092	4.396	1.502	
-0.22	2.201	2.732	4.934	4.144	1.285	
-0.23	2.028	3.121	5.148	4.266	0.890	
-0.24	1.593	2.963	4.557	4.173	0.890	
-0.25	1.460	2.794	4.254	4.333	0.890	
-0.26	1.333	2.644	3.977	3.618	1.600	
-0.27	1.248	2.493	3.741	3.089	1.935	
-0.28	1.065	2.296	3.361	3.089	2.110	
-0.29	0.956	2.069	3.025	3.037	1.815	
-0.30	0.56	2.069	3.025	3.509	1.875	
-0.31	1.078	2.090	3.168	3.775	2.015	
-0.32	1.108	2.036	3.143	3.840	2.134	
-0.33	1.205	1.914	3.119	3.790	2.147	
-0.34	1.354	1.765	3.118	3.802	2.333	
-0.35	1.448	1.729	3.178	3.852	2.486	
-0.36	1.437	1.707	3.144	3.355	2.519	
-0.37	2.249	2.090	4.339	3.309	2.609	

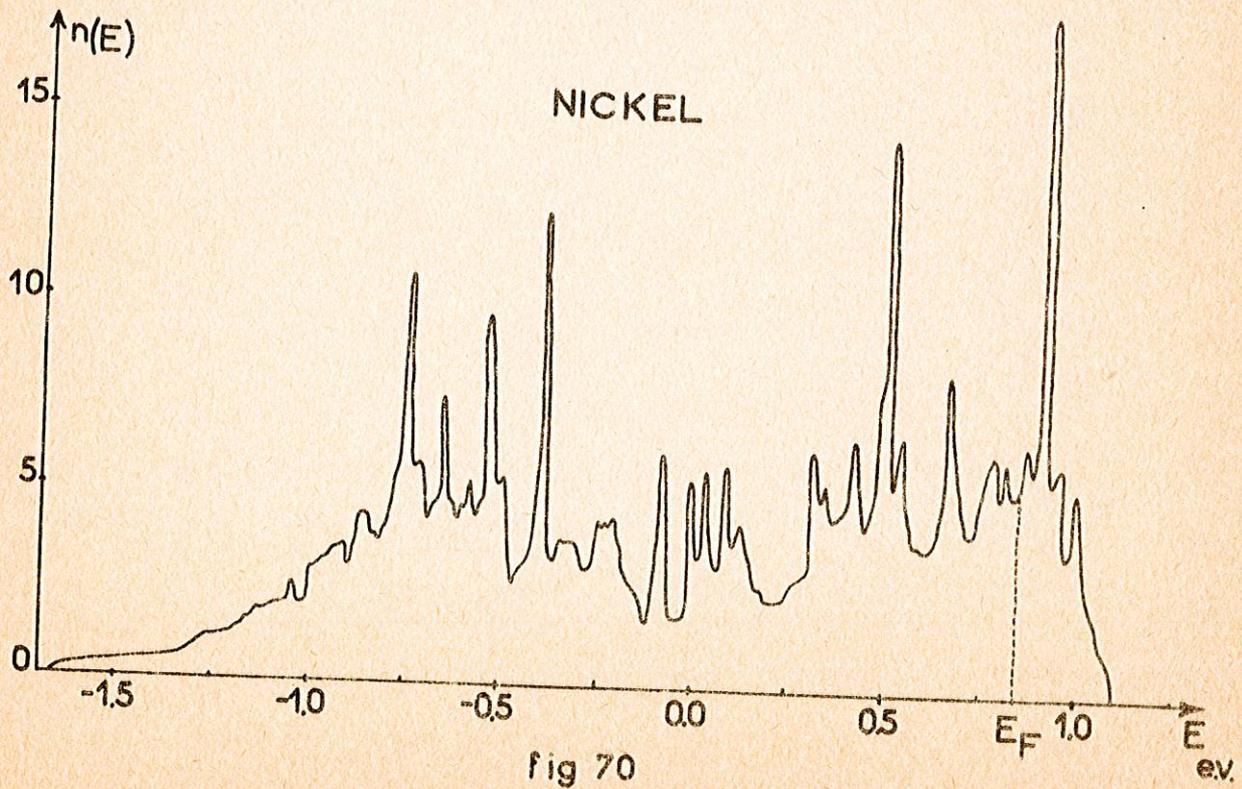
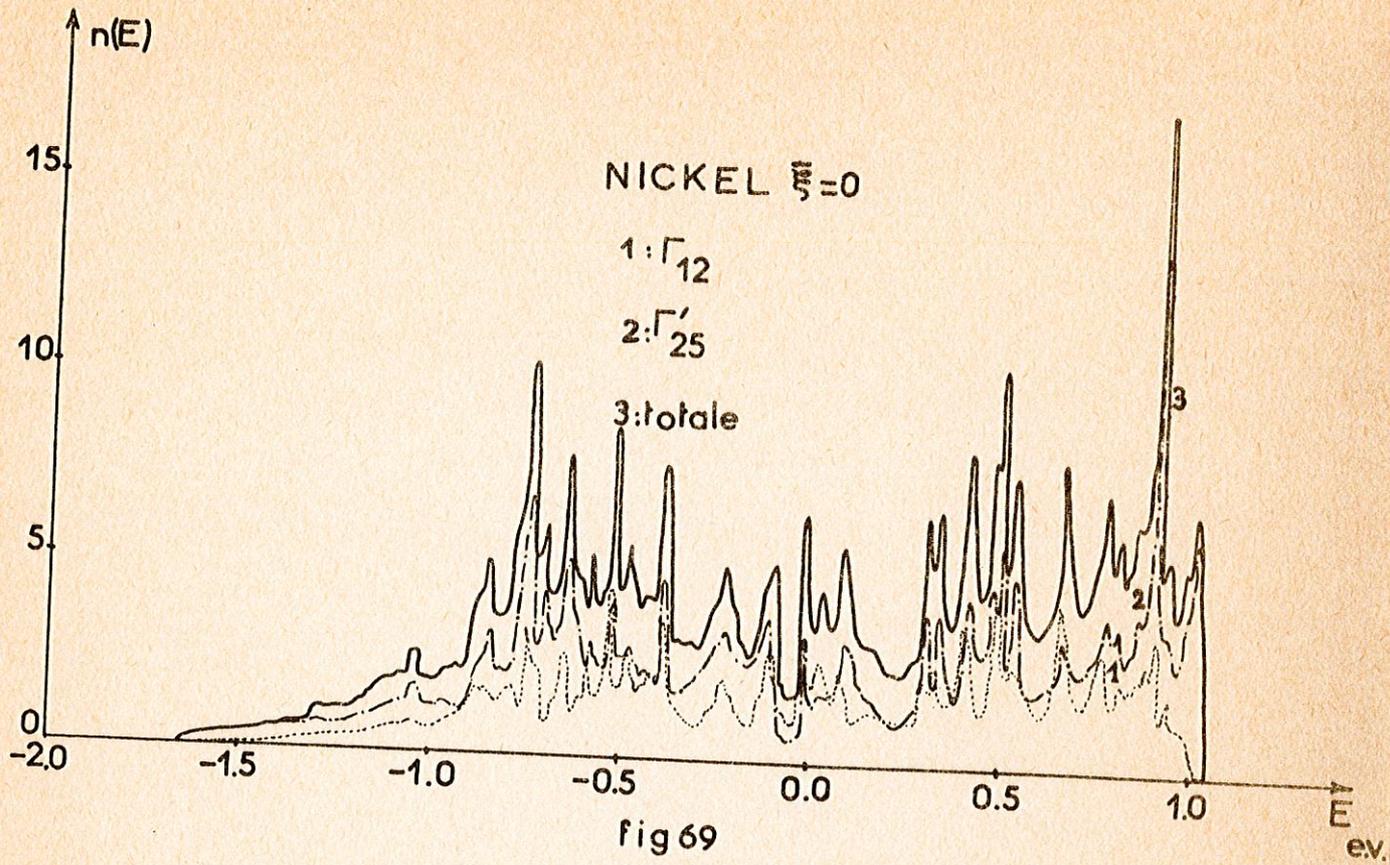
-0.38	3.752	2.926	6.679	3.549	2.989	
-0.39	3.033	4.770	7.803	5.320	3.207	
-0.40	2.174	4.040	6.214	12.430	3.264	
-0.41	2.287	1.912	4.199	5.947	3.634	
-0.42	2.373	2.013	4.386	3.958	4.096	
-0.43	2.033	2.288	4.321	3.420	4.855	
-0.44	2.033	2.288	4.321	3.287	8.798	
-0.45	1.809	2.174	3.983	3.196	9.305	
-0.46	2.094	2.394	4.489	3.133	7.097	
-0.47	2.257	2.481	4.738	2.709	4.324	
-0.48	2.788	2.902	5.690	3.468	3.571	
-0.49	2.033	2.564	4.597	4.602	4.565	
-0.50	1.893	2.560	4.453	5.453	4.395	
-0.51	1.867	2.560	4.428	5.263	4.429	
-0.52	4.648	4.062	8.710	5.638	3.110	
-0.53	4.355	3.897	8.252	8.949	3.218	
-0.54	2.140	2.337	4.477	9.700	3.533	
-0.55	1.847	2.325	4.171	4.909	5.156	
-0.56	1.644	2.339	3.983	4.746	7.220	
-0.57	1.635	2.476	4.111	4.418	7.475	
-0.58	2.408	3.081	5.489	5.010	7.387	0
-0.59	1.681	2.233	3.915	5.343	5.945	0.400
-0.60	1.664	2.995	4.660	4.645	5.631	0.700
-0.61	1.425	2.985	4.410	4.713	6.994	1.147
-0.62	1.174	3.657	4.831	4.307	10.175	1.365
-0.63	1.457	3.803	5.260	4.723	6.962	1.365
-0.64	2.809	5.145	7.983	4.852	5.213	1.365
-0.65	2.396	4.598	6.994	6.060	5.330	1.678
-0.66	1.572	3.532	5.104	7.509	4.142	2.199
-0.67	1.440	2.900	4.339	4.780	4.839	3.187
-0.68	1.027	3.262	4.289	4.688	4.738	4.635
-0.69	0.999	3.337	4.336	4.300	5.325	10.632
-0.70	1.718	4.399	6.118	4.310	7.203	5.903
-0.71	2.443	2.923	5.366	5.603	5.440	5.594
-0.72	2.460	2.768	5.229	5.763	5.288	6.327
-0.73	2.741	3.729	6.471	5.554	5.233	10.101
-0.74	3.472	6.912	10.384	7.166	5.418	9.275
-0.75	1.681	5.978	7.660	10.686	5.303	6.686
-0.76	1.306	5.055	6.361	8.356	6.105	5.321
-0.77	1.694	4.178	5.872	6.531	6.574	11.880
-0.78	1.939	2.632	4.72	5.341	8.768	6.233
-0.79	1.775	2.219	3.994	4.578	13.227	5.136
-0.80	1.686	2.197	3.884	4.175	7.923	9.573
-0.81	1.497	2.136	3.633	4.007	5.639	12.737
-0.82	1.429	2.199	3.628	3.679	4.924	8.532
-0.83	1.538	2.201	3.739	3.795	4.442	7.628
-0.84	1.624	3.032	4.657	3.814	4.046	7.471
-0.85	1.798	3.282	5.081	4.290	3.939	7.382

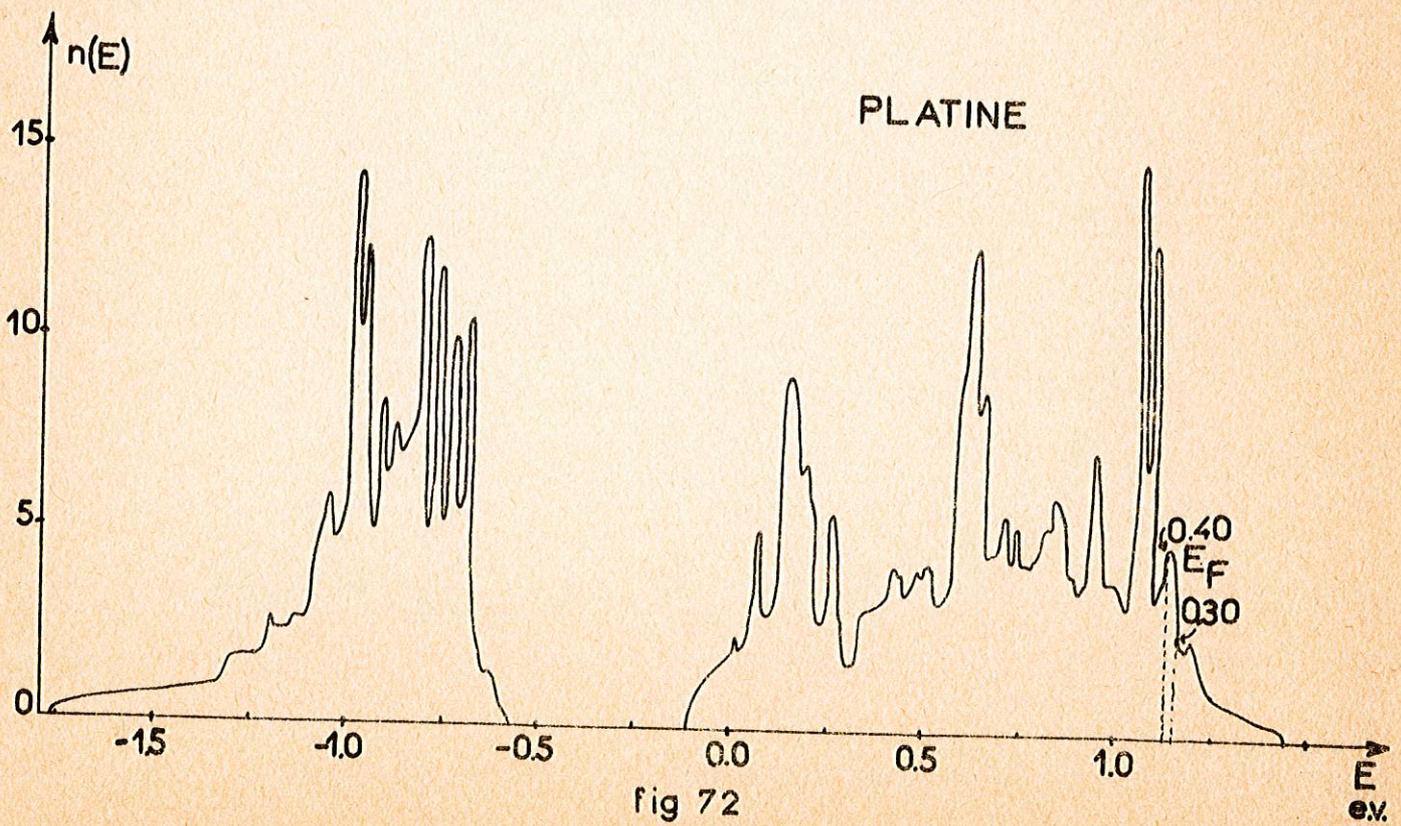
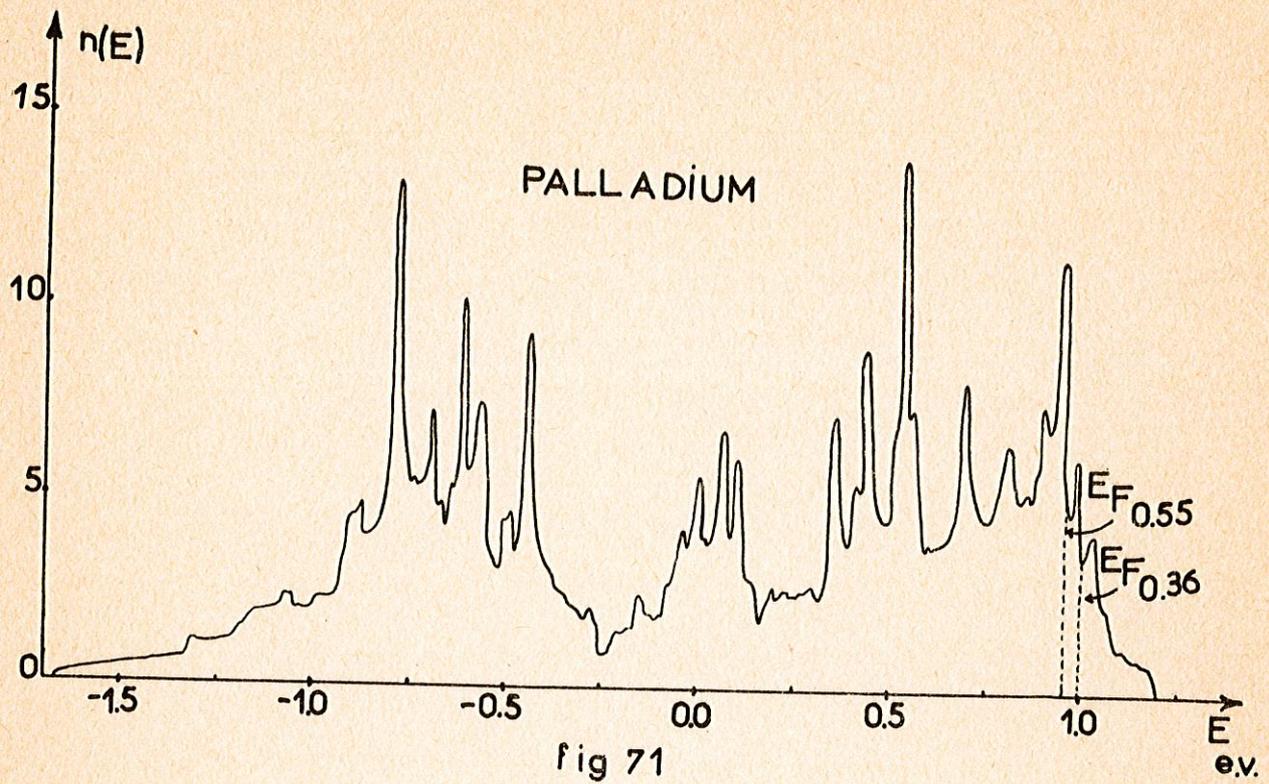
-0.86	1.706	2.619	4.324	4.429	3.982	7.121
-0.87	1.834	2.377	4.211	4.429	3.982	7.728
-0.88	1.737	2.256	3.993	4.336	4.830	7.832
-0.89	1.497	1.601	3.096	3.510	4.524	6.703
-0.90	1.241	1.293	2.533	3.023	4.524	6.501
-0.91	1.123	1.159	2.282	2.558	4.452	8.440
-0.92	1.123	1.159	2.282	2.509	3.641	7.972
-0.93	1.103	1.240	2.349	2.509	3.015	5.082
-0.94	1.049	1.213	2.262	2.559	2.621	6.312
-0.95	1.003	1.261	2.263	2.280	2.373	8.186
-0.96	0.894	1.343	2.237	2.314	2.373	12.409
-0.97	0.829	1.333	2.163	2.223	2.354	10.406
-0.98	0.772	1.186	1.958	2.035	2.377	14.383
-0.99	0.772	1.186	1.958	1.996	2.391	7.153
-1.00	0.751	1.183	1.934	1.996	2.252	6.475
-1.01	0.767	1.211	1.978	2.013	2.056	5.275
-1.02	0.767	1.211	1.978	2.013	2.044	4.952
-1.03	0.882	1.765	2.647	2.013	2.032	4.791
-1.04	0.867	1.761	2.628	2.526	2.079	5.527
-1.05	0.882	1.761	2.644	2.526	2.079	5.939
-1.06	0.781	1.271	2.052	2.047	2.410	5.236
-1.07	0.763	1.270	2.033	2.047	2.372	5.253
-1.08	0.763	1.270	2.033	2.034	2.387	4.489
-1.09	0.787	1.169	1.956	1.943	2.038	3.510
-1.10	0.771	1.167	1.937	1.939	2.017	2.695
-1.11	0.765	1.50	1.915	1.902	2.017	2.695
-1.12	0.759	1.124	1.883	1.876	1.998	2.724
-1.13	0.759	1.124	1.883	1.865	1.955	2.794
-1.14	0.697	1.022	1.719	1.792	1.950	2.774
-1.15	0.619	0.908	1.526	1.592	1.860	2.370
-1.16	0.619	0.908	1.526	1.592	1.860	2.370
-1.17	0.535	0.811	1.346	1.592	1.696	2.370
-1.18	0.535	0.811	1.346	1.394	1.547	2.418
-1.19	0.502	0.735	1.237	1.350	1.527	2.418
-1.20	0.483	0.641	1.124	1.233	1.325	2.704
-1.21	0.466	0.637	1.103	1.214	1.292	2.101
-1.22	0.466	0.637	1.103	1.177	1.174	1.681
-1.23	0.466	0.637	1.103	1.177	1.161	1.681
-1.24	0.466	0.645	1.110	1.176	1.139	1.681
-1.25	0.466	0.645	1.110	1.176	1.139	1.694
-1.26	0.432	0.641	1.073	1.176	1.138	1.694
-1.27	0.428	0.665	1.093	1.136	1.138	1.723
-1.28	0.427	0.698	1.125	1.091	1.138	1.705
-1.29	0.427	0.698	1.125	1.123	1.095	1.606
-1.30	0.424	0.702	1.126	0.755	1.120	1.312
-1.31	0.483	0.662	0.710	0.712	1.153	1.312
-1.32	0.069	0.330	0.400	0.712	1.153	1.068
-1.33	0.048	0.662	0.710	0.712	0.733	0.931

-1.34	0.048	0.662	0.710	0.712	0.733	0.774
-1.35	0.043	0.662	0.710	0.712	0.733	0.774
-1.36	0.034	0.670	0.713	0.684	0.733	0.774
-1.37	0.034	0.648	0.682	0.684	0.733	0.774
-1.38	0.034	0.648	0.682	0.595	0.693	0.765
-1.39	0.020	0.513	0.533	0.534	0.693	0.765
-1.40	0.020	0.513	0.533	0.534	0.603	0.807
-1.41	0.020	0.513	0.533	0.534	0.541	0.807
-1.42	0.020	0.513	0.533	0.534	0.541	0.800
-1.43	0.020	0.513	0.533	0.534	0.541	0.855
-1.44	0.017	0.470	0.488	0.488	0.541	0.793
-1.45	0.017	0.471	0.498	0.488	0.494	0.793
-1.46	0.017	0.471	0.488	0.488	0.494	0.793
-1.47	0.017	0.471	0.488	0.488	0.494	0.795
-1.48	0.017	0.471	0.488	0.488	0.494	0.755
-1.49	0.016	0.446	0.462	0.462	0.494	0.755
-1.50	0.016	0.446	0.462	0.462	0.467	0.660
-1.51	0.011	0.446	0.457	0.462	0.467	0.591
-1.52	0.06	0.430	0.436	0.445	0.467	0.591
-1.53	0.06	0.430	0.436	0.445	0.450	0.591
-1.54	0	0.430	0.430	0.445	0.450	0.591
-1.55		0.385	0.385	0.397	0.450	0.544
-1.56		0.385	0.385	0.397	0.399	0.544
-1.57		0.330	0.330	0.397	0.399	0.544
-1.58		0.330	0.330	0.397	0.399	0.544
-1.59		0.300	0.300	0.333	0.336	0.544
-1.60		0.250	0.250	0.333	0.336	0.518
-1.61		0.200	0.200	0.333	0.336	0.483
-1.62		0.150	0.150	0.333	0.336	0.483
-1.63		0.100	0.100	0.333	0.336	0.483
-1.64		0.050	0.050	0.333	0.300	0.483
-1.65		0	0	0.333	0.200	0.426
-1.66				0.250	0.100	0.426
-1.67				0	0	0.426
-1.68						0.359
-1.69						0.359
-1.70						0.359
-1.71						0.359
-1.72						0.359
-1.73						0.359
-1.74						0.300
-1.75						0.200
-1.76						0.100
-1.77						0









LISTE DES FIGURES

- fig.1 Zone de Brillouin d'un cubique à faces centrées.
- fig. 1 bis. Surfaces d'énergie constante dans le plan $\frac{2\pi}{10a}$ (000) au voisinage de X.
- fig.2,3,4 Courbes de densité d'états de la première bande du palladium par la méthode des créneaux de surface constante :
- fig.2, 150 états par créneau
- fig.3, 200 états par créneau
- fig.4, 250 états par créneau
- fig.5 Début des créneaux de surface constante permettant de calculer la densité d'états.
- fig.6 Elargissement des niveaux atomiques dans le cristal.
- fig.7 Variation du niveau de Fermi avec la température. Cas du nickel.
- fig.8 Variation du niveau de Fermi avec la température. Cas du Palladium.
- fig.9 Variation du niveau de Fermi avec la température. Cas du Platine.
- fig.10 Densité d'états des électrons à spin + et -
- fig.11 $n = f(E_2 - E_1)^{11}$
- fig.12 $E = f(n)^{11}$
- fig.13 $n = f(E_2 - E_1)$. Cas du Cobalt.
- fig.14 $n = f(E_2 - E_1)$. Cas du fer.
- fig.15 $n = f(E_2 - E_1)$. Cas du nickel.
- fig.16 $n = f(E_2 - E_1)$. Cas du platine.
- fig.17 $n = f(E_2 - E_1)$. Cas du palladium.
- fig.18 Susceptibilité paramagnétique de Pauli du Nickel.
- fig.18bis Susceptibilité paramagnétique corrigée et expérimentale ^{35,36} du Nickel
- * fig.19 bis Susceptibilité paramagnétique corrigée et expérimentale ^{37,38} du Palladium.
- fig.20 Susceptibilité paramagnétique de Pauli, corrigée et expérimentale ^{37,38} du Platine.
- fig.21 Densité d'états présentant un pic.
- fig.22 Susceptibilité paramagnétique de Pauli provenant d'une courbe de densité d'états présentant un pic.
- fig.23 Chaleur spécifique électronique du Nickel.
- * fig.19 Susceptibilité paramagnétique de Pauli du Palladium.

- fig.24 Chaleur spécifique électronique du Palladium
fig.25 Chaleur spécifique électronique du Platine
fig.26à36 Surfaces d'énergie constante du nickel dans les plans $\frac{2\pi}{10a}$ (n00)
fig.37 Surfaces d'énergie constante du nickel dans le plan (110)
fig.38 Surfaces d'énergie constante du nickel sur une face hexagonale de la zone de Brillouin.
fig.39à49 Surfaces d'énergie constante du palladium dans les plans $\frac{2\pi}{10a}$ (n00)
fig.50 Surfaces d'énergie constante du palladium dans le plan (110)
fig.51 Surfaces d'énergie constante du palladium sur une face hexagonale de la zone de Brillouin.
fig.52à62 Surfaces d'énergie constante du platine dans les plans $\frac{2\pi}{10a}$ (n00)
fig.63 Surfaces d'énergie constante du platine dans le plan (110)
fig.64 Surfaces d'énergie constante du platine sur une face hexagonale de la zone de Brillouin.
fig.65 Densité d'états totale et partielles de la première bande du nickel sans couplage spin-orbite.
fig.66 Densité d'états de la première bande du nickel.
fig.67 Densité d'états de la première bande du palladium.
fig.68 Densité d'états de la première bande du platine.
fig.69 Densité d'états totale de la bande d du nickel sans couplage spin-orbite.
fig.70 Densité d'états totale de la bande d du nickel.
fig.71 Densité d'états totale de la bande d du palladium.
fig.72 Densité d'états totale de la bande d du platine.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G.C. FLETCHER Proc.Phys. Soc. 65 A, 192 (1952)
- 2 P. LENGART Thèse de doctorat de troisième cycle (non publiée)
- 3 J. FRIEDEL, P. LENGART, G. LEMAN J. Phys. Chem. Solids 25, 781 (1964)
- 4 M. SUPFCZYNSKI Acta Physica Polonia 12, 945 (1961)
- 5 J.C. PHILIPS Phys. Rev. 104, 1263 (1956)
- 6 G. LEMAN, J. FRIEDEL Journal of Applied Physics 33, 281 (1962)
- 7 J.M. ZINAN Principles of the theory of solids. Cambridge University Press P. 269
- 8 J. J. VUILLEMIN Phys. Rev. 144, 396 (1966)
- 9 J.K. KETTERSON, J.J. VUILLEMIN, M.G. PRIESTLEY Bull. Am. Phys. Soc. 11, 10, 1089 (1965)
- 10 P. LENGART; G. LEMAN, J.P. LELIEUR J. Phys. Chem. Solids 23, 377(1966)
- 11 L. HODGES, H. EHRENREICH, N.D. LANG Phys. Rev. 152, 505 (1966)
- 12 M. SHIMIZU Proc. Phys. Soc. 84, 397 (1964)
- 13 J.C. SLATER Phys. Rev. 49, 537 (1936)
- 14 J. FRIEDEL, G. LEMAN, S. OLSZEWSKI Journal of Applied Physics 32, 325 S (1961)
- 15 E.P. WOHLFARTH Proceedings of the international conference on magnetism. Nottingham (1964) P. 51
- 16 C.E. MOORE Atomic Energy Levels. National Bureau of Standards.
- 17 W.M. LOMER The Fermi surface of Palladium (Rapport A.E.R.E. Harwell 1965)
- 18 ALEKSEEVSKI, N.E., KARTENS G.E. and MOZHAEV, V.V. Zh Ekperim. i Teor. Fiz. 46, 1979 (1964) (Trans Soviet Physics JETP 19, 1333 (1964)
- 19 F. GAUTIER J. Phys. Chem. Solids 24, 387 (1963)
- 20 N.F. MOTT, H. JONES The theory of the properties of Metals and Alloys P.186
- 21 SHIMIZU, T. TAKAHASHI, A. KATSUKI J. Phys. Soc. Japan 18, 240 (1963)
- 22 N.K. HINDLEY, P. RHODES Proc. Roy.Soc. 81, 717 (1963)
- 23 Ref. 20 P. 187
- 24 M. SHIMIZU, T. TAKAHASHI, A. KATSUKI. J. Phys. Soc. Japan 17, 1740 (1962)
- 25 Ref. 20 P. 313

25. WILSON Theory of Metals P. 205
26. MAC DONALD Thermoelectricity P. 115
27. SONDHEIMER Proc. Roy. Soc. A193, 484 (1948)
28. R. FLETCHER , D. CREIG Phys. Lett. 17, 6 (1965)
29. P. LENGART (Communication privée)
30. MATTHEISS Phys. Rev. 139, A 1893 (1965)
31. Réf. 20 P. 68
32. American Institute of Physics Handbook (Mc Graw - Hill) Book comp. Inc., New York, 1957) 4, 48
33. F.E. HOARE and B. YATES Proc. Roy. Soc. 240, A 42 (1957)
34. M. DIXON, F.E. HOARE, T.M. HOLDEN and D.E. MOODY - Preprints of the Sheffield Conference on the electronic structure of Alloys Vol.1, 151 (1963)
35. E.M. THERRY Phys. Rev. 9, 2ème série, 394 (1917)
36. M. FALLOT Journal de Physique et le Radium VIII, 6, 153 (1944)
37. H. KOJIMA, R.S. TEBBLE, D.E.G. WILLIAMS, Proc. Roy. Soc. 260, A, 237 1961
38. F.E. HOARE, J.C. MATTHEWS, Proc. Roy. Soc. 212, A, 137 (1952)
39. M. SHIMIZU, A. KATSUKI, J. Phys. Soc. Japan, 19, 1135 (1964)

