

T0122
1986 / DU

1986.3
(043) N

THESE
présentée par

NGUYEN MANH DUC

pour obtenir le titre de

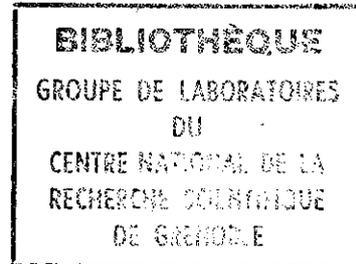
DOCTEUR

de

**L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE**

SUJET

**APPROCHE ELECTRONIQUE DE L'ORDRE LOCAL
DANS LES ALLIAGES A BASE DE
METAUX DE TRANSITION**



Soutenue le 25 juin 1986 devant la Commission d'Examen

Président :

F. GAUTIER

Examineurs :

F. CYROT-LACKMANN

P. DESRE

J.P. GASPARD

Ch. JANOT

G.J. MORGAN

A. PASTUREL



UNIVERSITÉ
SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
DE GRENOBLE



Président de l'Université :

M. TANCHE

Saint-Martin-d'Hères, le

Domaine Universitaire, Bâtiment administratif Sciences
B. P. n° 53
38402 SAINT-MARTIN-D'HERES CEDEX

Année Universitaire 1984-1985

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE SCIENCES

Ne figurent pas dans la liste les professeurs de Médecine-Pharmacie

PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

ARNAUD Paul	Chimie Organique
ARVIEU Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
AUBERT Guy	Physique C.N.R.S.
AYANT Yves	Physique Approfondie
BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
BARBIER Jean Claude	Physique Expérimentale C.N.R.S.
BARJON Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose-Biologie
BARRA Jean-René	Statistiques-Maths Appliquées
BELORISKY Elie	Physique C.E.N.G. - D.R.F.
BENZAKEN Claude	Mathématiques Pures
BERNARD Alain	Mathématiques Pures
BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
BILLET Jean	Géographie
BOEHLER Jean-Paul	Mécanique
BONNIER Jane Marie	Chimie Générale
BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
BRAVARD Yves	Géographie
CARLIER Georges	Biologie végétale
CAUQUIS Georges	Chimie Organique
CHIBON Pierre	Biologie Animale
COHEN ADDAD Jean-Pierre	Physique
COLIN DE VERDIERE Yves	Mathématiques Pures

CYROT Michel	Physique du Solide
DAUMAS Max	Géographie
DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DELOBEL Claude	M.I.A.G. Maths Appliquées
DEPORTES Charles	Chimie Minérale
DESRE Pierre	Electrochimie
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des Plasmas
DOUCE Rolland	Physiologie végétale
DUCROS Pierre	Cristallographie
FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
GASTINEL Noël	Analyse Numérique Maths Appliquées
GERBER Robert	Mathématiques Pures
GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
GIRAUD Pierre	Géologie
IDELMAN Simon	Physiologie Animale
JANIN Bernard	Géographie
JOLY Jea-René	Mathématiques Pures
KAHANE André détaché	Physique
KAHANE Josette	Physique
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques Appliquées
KUPKA Yvon	Mathématiques Pures
LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
DE LEIRIS Joël	Biologie
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOISEAUX Jean-Marie	Sciences Nucléaires I.S.N.
MACHE Régis	Physiologie Végétale
MAYNARD Roger	Physique du Solide
MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie (Géologie)
OMONT Alain	Astrophysique
OZENDA Paul	Botanique (Biologie végétale)
PAYAN J. Jacques détaché	Mathématiques Pures
PEBAY PEYROULA J. Claude	Physique
PERRIAUX Jacques	Géologie
PERRIER Guy	Géophysique

PIERRARD Jean Marie	Mécanique
RASSAT André	Chimie systématique
RENARD Michel	Thermodynamique
RICHARD Lucien	Biologie végétale
RINAUDO Marguerite	Chimie CERMAV
SAKAROVITCH Michel	Mathématiques appliquées
SENGEL Philippe	Biologie Animale
SERGERAERT Francis	Mathématiques Pures
SOUTIF Michel	Physique
VAILLANT François	Zoologie
VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire I.S.N.
VAN CUTSEN Bernard	Mathématiques Appliquées
VAUQUOIS Bernard	Mathématiques Appliquées
VIALON Pierre	Géologie

PROFESSEURS DE 2^{ème} CLASSE

ADIBA Michel	Mathématiques Pures
ANTOINE Pierre	Géologie
ARMAND Gilbert	Géographie
AURIAULT Jean-Louis	Mécanique
BARET Paul	Chimie
BEGUIN Claude	Chimie Organique
BLANCHI J. Pierre	STAPS
BOITET Christian	Mathématiques Appliquées
BORNAREL Jean	Physique
BRUANDET J. François	Physique
BRUN Gilbert	Biologie
CASTAING Bernard	Physique
CHARDON Michel	Géographie
CHIARAMELLA Yves	Mathématiques Appliquées
COURT Jean	Chimie
DEMAILLY Jean Pierre	Mathématiques Pures
DENEUVILLE Alain	Physique
DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
DERRIEN Jacques	Physique
DUFRESNOY Alain	Mathématiques Pures
GASPARD François	Physique
GAUTRON René	Chimie
GENIES Eugène	Chimie

GIDON Maurice
GIGNOUX Claude
GUITTON Jacques
HACQUES Gérard
HERBIN Jacky
HICTER Pierre
JOSELEAU Jean Paul
KERKOVE Claude
LEBRETON Alain
LONGQUEUE Nicole
LUCAS Robert
LUNA Domingo
MANDARON Paul
MASCLE Georges
NEMOZ Alain
OUDET Bruno détaché
PELMONT Jean
PERRIN Claude
PFISTER Jean-Claude détaché
PIBOULE Michel
PIERRE Jean Louis
PIERY Yvette
RAYNAUD Hervé
RIEDJMANN Christine
ROBERT Gilles
ROBERT Jean Bernard
ROSSI André
SARROT REYNAUD Jean
SAXOD Raymond
SERVE Denis
SOUTIF Jeanne
SCHOOL Pierre Claude
STUTZ Pierre
SUBRA Robert
VALLADE Marcel,
VIDAL Michel
VIVIAN Robert

Géologie
Sciences Nucléaire
Chimie
Mathématiques Appliquées
Géographie
Chimie
Biochimie
Géologie
Mathématiques Appliquées
Sciences Nucléaires I.S.N.
Physique
Mathématiques Pures
Biologie
Géologie
Thermodynamique CNRS - CRTBT
Mathématiques Appliquées
Biochimie
Sciences Nucléaires I.S.N.
Physique du Solide
Géologie
Chimie Organique
Biologie
Mathématiques Appliquées
Mathématiques Pures
Mathématiques Pures
Chimie Physique
Physiologie végétale
Géologie
Biologie Animale
Chimie
Physique
Mathématiques Appliquées
Mécanique
Chimie
Physique
Chimie Organique
Géographie



Président de l'Université :

M. TANCHE

Année Universitaire 1984-1985

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'IUT 1

PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

BUISSON Roger	Physique IUT 1
DODU Jacques	Mécanique Appliquée IUT 1
NEGRE Robert	Génie Civil IUT 1

PROFESSEURS DE 2ème CLASSE

ARMAND Yves	Chimie IUT 1
BOUTHINON Michel	EEA IUT 1
BRUGEL Lucien	Energétique IUT 1
CHECHIKIAN Alain	EEA IUT 1
CHENAVAS Jean	Physique IUT 1
CONTE René	Physique IUT 1
GOSSE Jean Pierre	EEA IUT 1
GROS Yves	Physique IUT 1
KUHN Gérard	Physique IUT 1
MARECHAL Jean	Mécanique IUT 1
MICHOULIER Jean	Physique IUT 1
MONLLOE Christian	EEA IUT 1
NOUGARET Marcel	automatique IUT1
PEFFEN René	Métallurgie IUT 1
PERARD Jacques	EEA IUT 1
PERRAUD Robert	Chimie IUT 1
TERRIEZ Jean Michel	Génie Mécanique IUT 1

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président Daniel BLOCH
 Vice-Présidents René CARRE
 Hervé CHERADAME
 Jean-Pierre LONGQUEUE

Année universitaire 1983-1984

Professeur des Universités

ANCEAU	François	E.N.S.I.M.A.G	JOUBERT	Jean-Claude	E.N.S.I.E.G
BARIBAUD	Michel	E.N.S.E.R.G	JOURDAIN	Geneviève	E.N.S.I.E.G
BARRAUD	Alain	E.N.S.I.E.G	LACOUME	Jean-Louis	E.N.S.I.E.G
BAUDELST	Bernard	E.N.S.I.E.G	LATOMBE	Jean-Claude	E.N.S.I.M.A.G
BESSION	Jean	E.N.S.E.E.G	LESIEUR	Marcel	E.N.S.H.G
BLIMAN	Samuel	E.N.S.E.R.G	LESPINARD	Georges	E.N.S.H.G
BLOCH	Daniel	E.N.S.I.E.G	LONGQUEUE	Jean-Pierre	E.N.S.I.E.G
BOIS	Philippe	E.N.S.H.G	LOUCHET	François	E.N.S.E.E.G
BONNETAIN	Lucien	E.N.S.E.E.G	MASSELOT	Christian	E.N.S.I.E.G
BONNIER	Etienne	E.N.S.E.E.G	MAZARE	Guy	E.N.S.I.M.A.G
BOUYARD	Maurice	E.N.S.H.G	MOREAU	René	E.N.S.H.G
BRISSONNEAU	Pierre	E.N.S.I.E.G	MORET	Roger	E.N.S.I.E.G
BUYLE BODIN	Maurice	E.N.S.E.R.G	MOSSIERE	Jacques	E.N.S.I.M.A.G
CAVAIGNAC	Jean-François	E.N.S.I.E.G	PARIAUD	Jean-Charles	E.N.S.E.E.G
CHARTIER	Germain	E.N.S.I.E.G	PAUTHENET	Rene	E.N.S.I.E.G
CHENEYER	Pierre	E.N.S.E.R.G	PERRET	Rene	E.N.S.I.E.G
CHERADAME	Herve	U.E.R.M.C.P.P	PERRET	Robert	E.N.S.I.E.G
CHERUY	Arlette	E.N.S.I.E.G	PIAU	Jean-Michel	E.N.S.H.G
CHIAVERINA	Jean	U.E.R.M.C.P.P	POLOUJADOFF	Michel	E.N.S.I.E.G
COHEN	Joseph	E.N.S.E.R.G	POUPOT	Christian	E.N.S.E.R.G
COLUMES	André	E.N.S.E.R.G	RAMEAU	Jean-Jacques	E.N.S.E.E.G
DURAND	François	E.N.S.E.E.G	RENAUD	Maurice	U.E.R.M.C.P.P
DURAND	Jean-Louis	E.N.S.I.E.G	ROBERT	André	U.E.R.M.C.P.P
FELICI	Noël	E.N.S.I.E.G	ROBERT	François	E.N.S.I.M.A.G
FONLUPT	Jean	E.N.S.I.M.A.G	SABONNADIERE	Jean-Claude	E.N.S.I.E.G
FOULARD	Claude	E.N.S.I.E.G	SAUCHER	Gabrielle	E.N.S.I.M.A.G
GANDINI	Alessandro	U.E.R.M.C.P.P	SCHLENKER	Claire	E.N.S.I.E.G
GRUBERT	Claude	E.N.S.I.E.G	SCHLENKER	Michel	E.N.S.I.E.G
GENTIL	Pierre	E.N.S.E.R.G	SERMET	Pierre	E.N.S.E.R.G
GUERIN	Bernard	E.N.S.E.R.G	SILVY	Jacques	U.E.R.M.C.P.P
GUYOT	Pierre	E.N.S.E.E.G	SOHM	Jean-Claude	E.N.S.E.E.G
IVANES	Marcel	E.N.S.I.E.G	SOUQUET	Jean-Louis	E.N.S.E.E.G
JALINIER	Jean-Michel	E.N.S.I.E.G	VEILLON	Gérard	E.N.S.I.M.A.G
JAUSSAUD	Pierre	E.N.S.I.E.G	ZADWORNY	François	E.N.S.E.R.G

Professeurs Associés

BLACKWELDER	Ronald	E.N.S.H.G	PURDY	Gary	E.N.S.E.E.G
HAYASHI	Hirasu	E.N.S.I.E.G			

Professeurs Université des Sciences Sociales (Grenoble III)

SOLLIER	Louis		CHATELIN	Françoise	
---------	-------	--	----------	-----------	--

Chercheurs du C.N.R.S

CARRE	René	Directeur de recherche	GUELIN	Pierre	Maître de recherche
FRUCHART	Robert	Directeur de recherche	HOPFINGER	Emil	Maître de recherche
JORRAND	Philippe	Directeur de recherche	IOUD	Jean-Charles	Maître de recherche
VACHAUD	Georges	Directeur de recherche	KAMARINOS	Georges	Maître de recherche
ALLIBERT	Michel	Maître de recherche	KLEITZ	Michel	Maître de recherche
ANSARA	Ibrahim	Maître de recherche	LANDAU	Ioan-Dore	Maître de recherche
ARMAND	Michel	Maître de recherche	LASJAUNIAS	Jean-Claude	Maître de recherche
BINDER	Gilbert	Maître de recherche	MERMET	Jean	Maître de recherche
BORNARD	Guy	Maître de recherche	MUNIER	Jacques	Maître de recherche
DAVID	René	Maître de recherche	PIAU	Monique	Maître de recherche
DEPORTES	Jacques	Maître de recherche	PORTESEIL	Jean-Louis	Maître de recherche
DRIOLE	Jean	Maître de recherche	THOLENCE	Jean-Louis	Maître de recherche
GIGNOUX	Damien	Maître de recherche	VERDILLON	André	Maître de recherche
GIVORD	Dominique	Maître de recherche	SLERY	Michel	Maître de recherche

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Directeur : Monsieur M. MERMET
 Directeur des Etudes et de la formation : Monsieur J. LEVASSEUR
 Directeur des recherches : Monsieur J. LEVY
 Secrétaire Général : Mademoiselle M. CLERGUE

Professeurs de 1ère Catégorie

COINDE	Alexandre	Gestion
GOUX	Claude	Métallurgie
LEVY	Jacques	Métallurgie
LOWYS	Jean-Pierre	Physique
MATHON	Albert	Gestion
RIEU	Jean	Mécanique - Résistance des matériaux
SOUSTELLE	Michel	Chimie
FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées

Professeurs de 2ème catégorie

HABIB	Michel	Informatique
PERRIN	Michel	Géologie
VERCHERY	Georges	Matériaux
TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

Directeur de recherche

LESSATS	Pierre	Métallurgie
---------	--------	-------------

Maîtres de recherche

BISCONDI	Michel	Métallurgie
DAYOINE	Philippe	Géologie
FOURDELIX	Angeline	Métallurgie
KOBYLANSKI	André	Métallurgie
LALAUZE	René	Chimie
LANCELOT	François	Chimie
LE COZE	Jean	Métallurgie
TREVENOT	François	Chimie
TRAN MINH	Cann	Chimie

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche

DRIVER	Julian	Métallurgie
GUILHOT	Bernard	Chimie
THOMAS	Gerard	Chimie

Professeur à l'UER de Sciences de Saint-Etienne

VERGNAUD	Jean-Maurice	Chimie des Matériaux & chimie industrielle
----------	--------------	--

Personnel à attribuer des travaux de recherche
(Decision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

ALLIBERT	Colette	DIARO	Jean Paul	NGUYEN TRUONG	Bernadette
BERNARD	Claude	EUSTATHOPOULOS	Nicolas	RAYAINE	Denis
BONNET	Roland	FOSTER	Panayotis	SAINFORT	(CENG)
CAILLET	Marcel	GALERIE	Alain	SARRAZIN	Pierre
CHATILLON	Catherine	HAMMOU	Abdelkader	SIMON	Jean Paul
CHATILLON	Christian	MALMEJAC	Yves (CENG)	TOUZAIN	Philippe
COULON	Michel	MARTIN GABIN	Regina	URBAIN	Georges (Laboratoire des ultra-réfractaires ODELO)

E.N.S.E.R.G.

BARIBAUD	Michel	CHEHIKIAN	Alain	HERAULT	Jeanny
BOREL	Joseph	DOLMAZON	Jean Marc	MONLOR	Christian
CHOVET	Alain				

E.N.S.I.E.G.

BORNARD	Guy	KOFMAN	Walter	MAZUER	Jean
DESCHIZEAUX	Pierre	LEJEUNE	Gerard	PERARD	Jacques
CLANGEAUD	François			REINISCH	Raymond

E.N.S.H.G.

ALEMANY	Antoine	MICHEL	Jean Marie	ROWE	Alain
BOIS	Daniel	OSLED	Charles	VAUCLIN	Michel
DARVE	Félix			WACK	Bernard

E.N.S.I.M.A.G.

BERT	Oidier	COURTOIS	Bernard	FONLUPT	Jean
CALMET	Jacques	DELLA DORA	Jean	SIFAKIS	Joseph
COURTIN	Jacques				

U.E.R.M.C.P.P.

CHARUEL Robert

C.E.N.G.

CADET	Jean	IOUVE	Hubert (LETT)	PERROUD	Paul
COEURS	Philippe (LETT)	NICOLAU	Yvan (LETT)	PELGIN	Jean Claude (LETT)
DELHAYS	Jean Marc (STT)	NIFENECKER	Herve	TAIES	Maurice
DUPUY	Michel (LETT)			VINCENDON	Marc

Laboratoires extérieurs :

C.N.E.T.

DEMOULIN	Eric	GERBER	Roland	MERCKEL	Gérard
DEVINE	R.A.B.			PAULEAU	Yves

I.N.S.A. Lyon

GAUBERT C.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au C.N.R.S. (Grenoble) au sein du Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides (L.E.P.E.S.) dirigé par Madame C. Schlenker, Professeur à l'I.N.P.G.. Je tiens à remercier Madame C. Schlenker pour l'hospitalité qui m'a été offerte.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur le Professeur F. Gautier pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

Monsieur le Professeur P. Desre, directeur du Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Metallurgiques (E.N.S.E.E.G.), Monsieur J.P. Gaspard, Professeur à l'Université de Liège (Belgique), Monsieur le Professeur C. Janot de l'Institut Laue-Langevin ont accepté de siéger dans ce jury. Je les en remercie sincèrement.

Monsieur G.J. Morgan, Professeur à l'Université de Leeds (Grande-Bretagne), m'a fait un grand plaisir en participant au jury. J'ai eu l'occasion de bénéficier de sa compétence sur l'aspect théorique des propriétés de transport dans des matériaux amorphes au cours de son séjour à Grenoble. Ses remarques et ses encouragements m'ont été d'une aide précieuse et je l'en remercie vivement.

Madame F. Cyrot-Lackmann, Directeur de recherche au C.N.R.S. a guidé cette thèse : elle m'a introduit dans ce sujet en me faisant percevoir le problème dans son ensemble et m'a apporté un éclairage nouveau à certains moments difficiles. Son enthousiasme ainsi que sa rigueur intellectuelle et ses conseils toujours fructueux ont été pour moi extrêmement importants tout au long de ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour la formation qu'elle m'a apporté.

La réalisation et l'aboutissement de cette thèse doivent beaucoup à Alain Pasturel, chargé de recherche au C.N.R.S.. J'ai largement apprécié sa compétence, ses encouragements et sa patience au cours de cette étude. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude en lui disant simplement : merci.

C'est un esprit d'équipe qui a rendu ce travail possible. Je remercie vivement Didier Mayou, chargé de recherche au C.N.R.S., de ses discussions efficaces, de ses nombreuses suggestions et d'avoir entretenu une

agréable ambiance de travail. Une collaboration étroite avec les expérimentateurs de l'équipe, en particulier, Monsieur D. Pavuna, m'a permis d'avancer dans la compréhension des mécanismes microscopiques qui régissent les propriétés des matériaux étudiés. Je leur exprime ma reconnaissance. Je tiens aussi à remercier à l'ensemble des membres du L.E.P.E.S. pour leur aide amicale.

Je remercie sincèrement par l'intermédiaire de Monsieur le Professeur D. Bloch, recteur de l'I.N.P.G. et de Monsieur le Professeur J.C. Pariaud, directeur de l'E.N.S.E.E.G. (qui s'est occupé avec dévouement de mes dossiers) pour le soutien matériel que j'ai eu de l'I.N.P.G..

J'exprime ma gratitude au C.R.O.U.S. de Grenoble en particulier au service d'accueil des étudiants étrangers de Madame J. Philibert qui, par son support efficace, m'a permis d'effectuer cette thèse.

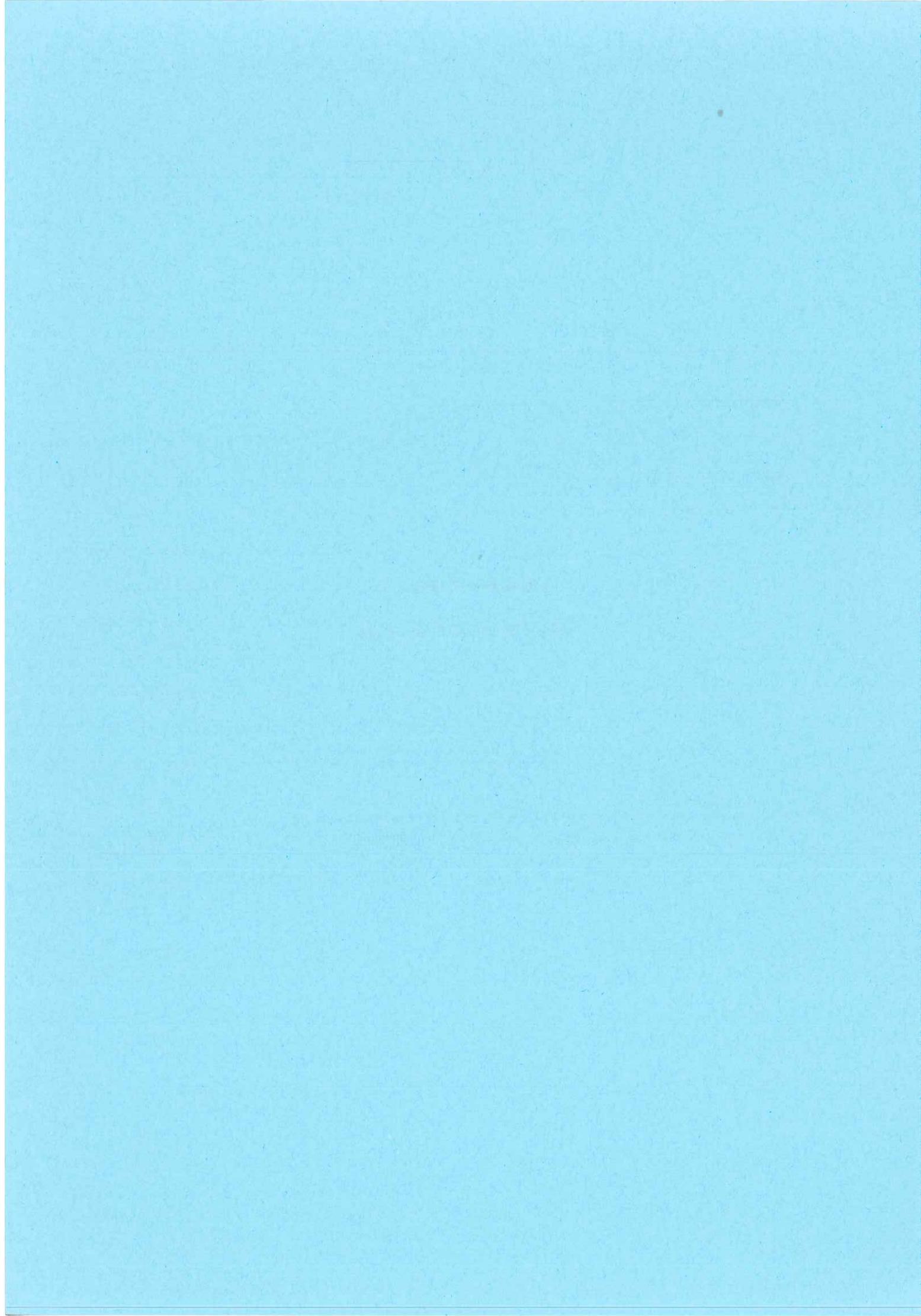
Enfin je remercie tout spécialement Mesdemoiselles S. Foudil, H. Di Martino pour le soin qu'elles ont apporté dans la dactylographie de ce mémoire et pour la gentillesse avec laquelle elles s'en sont acquittées. Je remercie également Monsieur J.C. Grieco pour la réalisation des nombreuses figures et Madame J. Trevisson pour le tirage de cette thèse.

PLAN

	page
<u>CHAPITRE I</u> : INTRODUCTION.....	1
<u>CHAPITRE II</u> : METHODE DES "AMAS-RESEAUX DE BETHE".....	9
II.1. - Revue des caculs des densités d'états électroniques pour les alliages désordonnés.....	9
II.2. - La méthode "Amas-Réseau de Bethe" appliquée aux alliages..	17
II.2.1. - Modèle d'alliage.....	17
II.2.1.1. - Paramètre d'ordre.....	17
II.2.1.2. - L'Hamiltonien.....	20
II.2.1.3. - Transfert de charge.....	22
II.2.2. - La densité d'états électroniques dans la méthode de l'"Amas-réseau de Bethe".....	23
II.2.2.1. - Approximation de Bethe-Peierls.....	23
II.2.2.2. - Présentation de la méthode "Amas-réseau de Bethe".....	25
II.2.2.3. - Comparaison avec la SCBLM (Scalar Cluster Bethe Lattice Methode).....	28
II.2.3. - Détermination du paramètre d'ordre par une méthode thermodynamique.....	30
<u>CHAPITRE III</u> : APPLICATION AUX ALLIAGES AMORPHES DE DEUX METAUX DE TRANSITION.....	37
III.1. - Application aux alliages $Cu_x(Zr,Ti,Hf)_{1-x}$	39
III.1.1. - Choix des paramètres.....	39
III.1.2. - Résultats pour le système Cu_xZr_{1-x}	43
III.1.2.1. - Minimisation de l'énergie libre.....	43
III.1.2.2. - D.O.S. dans la gamme de composition $0.2 \leq x_{Cu} \leq 0.75$	45
III.1.2.3. - Etude des états s au niveau de Fermi.....	51
III.1.2.4. - D.O.S. dans la gamme de composition $x_{Cu} \geq 0.80$	54
III.1.3. - Résultats pour les alliages Cu_xTi_{1-x} et Cu_xHf_{1-x}	57
III.1.4. - Conclusion.....	60
III.2. - Application aux alliages Ni_xZr_{1-x}	61
III.2.1. - Résultats pour les alliages Ni_xZr_{1-x}	62
III.2.1.1. - Choix des paramètres.....	62
III.2.1.2. - Résultats.....	63
III.2.2. - Discussion.....	67
<u>CHAPITRE IV</u> : HYBRIDATION s-d ET EFFET HALL ANORMAL DANS LES ALLIAGES AMORPHES DE METAUX DE TRANSITION.....	73
IV.1. - Les propriétés de transport dans les alliages amorphes de métaux de transition.....	73
IV.2. - Corrélation entre la dispersion anormale et la constante de Hall.....	76

IV.3. - Calcul de la constante de Hall pour l'alliage $\text{Cu Zr}_x\text{1-x}$	80
IV.3.1. - Modèle de Morgan-Howson.....	80
IV.3.1.1. - Formule de la réponse linéaire.....	80
IV.3.1.2. - Résultats.....	82
a) Contribution des états s.....	83
b) Contribution des états d.....	89
IV.4. - Corrélation entre le coefficient de Hall et la dérivée de la densité d'états électroniques.....	94
IV.4.1. - Effet Hall et D.O.S.....	94
IV.4.2. - Dispersion anormale et dérivée de la densité d'états...	99
 <u>CHAPITRE V</u> : EFFETS DE L'HYBRIDATION sp-d DANS LES ALLIAGES METAUX DE TRANSITION - METAUX POLYVALENTS.....	107
V.1. - Introduction.....	107
V.2. - Structure électronique des alliages MT-MP.....	109
V.2.1. - Choix des paramètres.....	109
V.2.1.1. - Expression de la self-énergie.....	109
V.2.1.2. - Paramètres du modèle.....	112
V.2.2. - Densité d'états électroniques.....	114
V.2.2.1. - Minimisation de l'énergie libre.....	114
V.2.2.2. - Densité d'états électroniques.....	115
V.2.2.3. - Discussion.....	126
V.3. - Applications aux grandeurs physiques.....	128
V.3.1. - Grandeurs thermodynamiques.....	128
V.3.2. - Etude systématique de la liaison chimique dans les alliages MT-MP.....	131
V.3.3. - Etude de la résistivité dans les alliages MT-MP.....	136
 <u>CONCLUSION GENERALE</u>	141
Annexe A : Méthode de la matrice de transfert.....	143
Annexe B : Calcul de la matrice de la self-énergie.....	147
Annexe C : Intégration dans le plan complexe.....	151
Annexe D : Formule de réponse linéaire pour la conductivité de Hall	155

CHAPITRE I
INTRODUCTION



CHAPITRE I

INTRODUCTION

De tous temps, les alliages ont joué un rôle essentiel dans nos sociétés. En variant la composition et les constituants, une variété presque sans fin de matériaux peut être ainsi constituée. Récemment, le développement de nouvelles techniques expérimentales telles que la solidification rapide a permis d'étendre le domaine de composition et d'obtenir de nouveaux matériaux "métastables" [1.1]. La plupart de ces alliages sont à des degrés divers désordonnés. Ceci pose un problème, puisque traditionnellement, la physique des solides s'est concentrée sur l'étude des structures cristallines parfaites. En effet, au plan de la théorie, la périodicité permet une grande simplification par l'utilisation du théorème de Bloch. Malheureusement aucune simplification de ce type n'a été trouvée pour les systèmes désordonnés. Depuis les années soixante, le problème de l'importance de la périodicité sur les propriétés de la matière condensée a été posé et étudié. Pour tenter de répondre à la question fondamentale du rôle du désordre, un certain nombre d'approches théoriques ont été développées pour calculer les propriétés des alliages désordonnés, en essayant de tenir compte du désordre de composition et/ou du désordre topologique [1.2]. En réalité, le type de désordre à considérer dépend du matériau étudié : désordre topologique pour les métaux liquides, désordre de composition pour les solutions solides et ensemble des deux pour les alliages amorphes ou liquides. Cependant, si les détails des conséquences du désordre [1.3] diffèrent suivant les propriétés considérées (spectre électronique, spectre de phonon, transport), on s'accorde actuellement sur la grande importance de l'ordre local. L'existence d'ordre chimique éventuel dans un alliage peut donc bouleverser les propriétés que l'on a calculées en le négligeant.

Le but de ce travail est d'essayer de répondre aux questions importantes concernant la formation des alliages à base de métaux de transition et leurs propriétés caractéristiques tout en tenant compte du désordre chimique et topologique. En fait, ces deux questions sont difficilement déconnectables puisqu'il est maintenant bien acquis qu'une variation de l'arrangement atomique local peut avoir des effets importants sur les propriétés des alliages.

Pour répondre à la question de la formation d'un alliage, l'utilisation des grandeurs thermodynamiques est essentielle. A température nulle, l'arrangement stable des atomes dans un alliage est celui qui a la plus basse énergie. L'enthalpie de formation est définie comme étant la différence entre l'énergie du matériau et les énergies des éléments le constituant. Si tous les arrangements atomiques ont une énergie de formation positive, l'alliage ou le matériau ne se forme pas. Pour des températures différentes de zéro, l'entropie devient importante, et la configuration stable est celle de plus basse énergie libre :

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S$$

Si au niveau de la détermination de l'entropie de configuration, les méthodes de la thermodynamique statistique sont puissantes, leur application pour la détermination de l'enthalpie de formation comme de l'entropie d'excès nécessite l'utilisation d'un nombre plus ou moins important de paramètres. Généralement, un point de vue empirique a souvent été adopté pour déterminer ces paramètres, l'utilisation de grandeurs telles que l'électro-négativité, le travail de sortie, la concentration électronique, l'ionocité, etc... étant souvent discutable. En fait, le problème est de relier ces paramètres à des quantités sinon observables, du moins calculables dans un modèle physique réaliste.

Les calculs microscopiques issus de la physique des propriétés énergétiques des alliages sont basés sur ceux du changement de l'énergie

totale des électrons. Classiquement, les électrons sont séparés en deux catégories : les électrons de valence et les électrons de coeur. Les électrons de coeur sont fortement liés et ne sont pratiquement pas affectés par les variations de l'environnement local ; ils ne contribuent donc pas au processus de formation de l'alliage. Les électrons de valence sont faiblement liés et se déplacent dans un potentiel effectif, ou pseudopotentiel, produit par les noyaux atomiques et les électrons de coeur. Les orbitales des électrons de valence sont étendues et recouvrent les sites atomiques voisins, elles sont donc fortement affectées par des variations de l'environnement chimique. Tous les alliages étudiés dans ce mémoire comportent au moins un métal de transition dont les électrons de valence sont de types s et d. Leurs propriétés électroniques sont essentiellement dues à la bande d, relativement étroite comparée à la bande s, et qui possède une forte densité d'états. Ceci résulte de la faible extension spatiale des fonctions d'onde d et justifie de décrire en première approximation les propriétés de ces alliages dans le modèle de liaisons fortes.

Bien que dans les métaux de transition, la densité d'états des électrons s soit beaucoup plus faible que celle des électrons d au niveau de Fermi, l'hybridation des états s et d joue un rôle essentiel dans le mécanisme de transport électronique, comme l'a montré par exemple Mott [1.4]. De plus, dans les alliages de type métal de transition-métal polyvalent, des analyses théoriques semi-quantitatives ont montré toute l'importance de l'hybridation sp-d, que ce soit au niveau des propriétés électroniques ou des propriétés thermodynamiques.

Ces premières études étaient basées sur une description idéale de l'alliage sans possibilité d'introduire les effets d'ordre local. Or, très récemment, l'importance d'un ordre local dans ces alliages [1.5] a pris un

relief croissant, soit au niveau du comportement différent de ces matériaux obtenus par des techniques d'élaboration différentes, soit au niveau d'études structurales permettant d'avoir accès à une échelle de quelques distances interatomiques. Mais les résultats expérimentaux sont encore assez parcellaires et la théorie avait négligé la prise en compte de cet ordre local jusqu'à présent.

L'objectif général de ce mémoire s'inscrit dans cette évolution. Il concerne principalement l'étude des relations entre les propriétés électroniques et l'ordre local dans un large domaine de composition d'alliage. Cela est lié à la recherche d'un formalisme permettant d'étudier les structures électroniques d'alliages à base de métaux de transition possédant un ordre chimique, et plus particulièrement les effets d'hybridation sp-d qui régissent le transport dans ces matériaux.

Dans le chapitre II, après avoir passé en revue les différentes techniques de calcul de densités d'états (D.O.S.) dans l'espace direct, nous présentons notre Hamiltonien modèle qui, pour une configuration atomique donnée, spécifie la distribution des niveaux d'énergie des électrons de valence, ou densité d'états. Nous décrivons ensuite une méthode, dite de l'"Amas-Réseau de Bethe", basée sur une simulation de la structure atomique réelle, à l'extérieur d'un amas, par des treillis de Bethe reproduisant la symétrie ponctuelle qui existe autour d'un atome. Cette méthode nous permet de calculer la D.O.S. en introduisant explicitement l'ordre à courte distance dans un calcul auto-cohérent de transfert de charge et d'étudier son importance.

Dans le chapitre III, nous utilisons cette méthode pour étudier les principales caractéristiques de la structure électronique d'alliages amorphes de deux métaux de transition. Des études systématiques des spectres électroniques (U.P.S., X.P.S., S.X.S., ...) ont été entreprises sur des alliages de métaux

de transition de début (T.E.) et de fin (T.L.) de série. On observe une structure du spectre en deux pics, correspondant aux bandes d des deux éléments si ceux-ci sont suffisamment éloignés dans le tableau périodique. Cette structure est caractéristique de l'effet d'alliage car elle se trouve aussi dans le cas d'alliages complètement désordonnés. Cependant, nous trouvons, en contradiction avec l'hypothèse initiale d'une distribution aléatoire, un rôle important de l'effet d'ordre chimique qui modifie la D.O.S. de ces alliages amorphes. La mise en évidence du côté riche en cuivre de l'apparition d'un fort ordre chimique dans les alliages $\text{Cu}_x(\text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Y})_{1-x}$, ainsi que la présence d'un ordre partiel qui évolue en fonction de la composition dans les alliages $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ permettront de dégager la nature de ce phénomène. Ceci est conforté par des expériences récentes [1.6], notamment des mesures de diffraction de neutrons et d'EXAFS, qui suggèrent l'existence d'un certain degré d'ordre chimique à courte distance dans ces alliages.

Nos résultats de la D.O.S. des alliages amorphes entre métaux de transition serviront de base pour étudier la variation des propriétés de transport électronique en fonction de la concentration dans le chapitre IV. C'est ainsi que nous avons pu non seulement aborder le problème de la constante de Hall anormale (positive) qui est lié à l'effet d'hybridation s-d au niveau de Fermi [1.7], mais aussi attribuer le changement de signe de ce coefficient à la présence d'un ordre local.

Dans le chapitre V, nous présentons nos résultats concernant les densités d'états électroniques d'alliages d'un métal de transition (T) avec un métal polyvalent (P). Dans ce cas, l'effet d'hybridation entre les états d des métaux de transition et les états sp des métaux polyvalents joue un rôle déterminant dans l'étude de la densité d'états électroniques. Pour les composés équiatomiques de structure CsCl, on montre que la structure électronique de ces alliages est caractérisée par l'apparition au sommet de la bande d

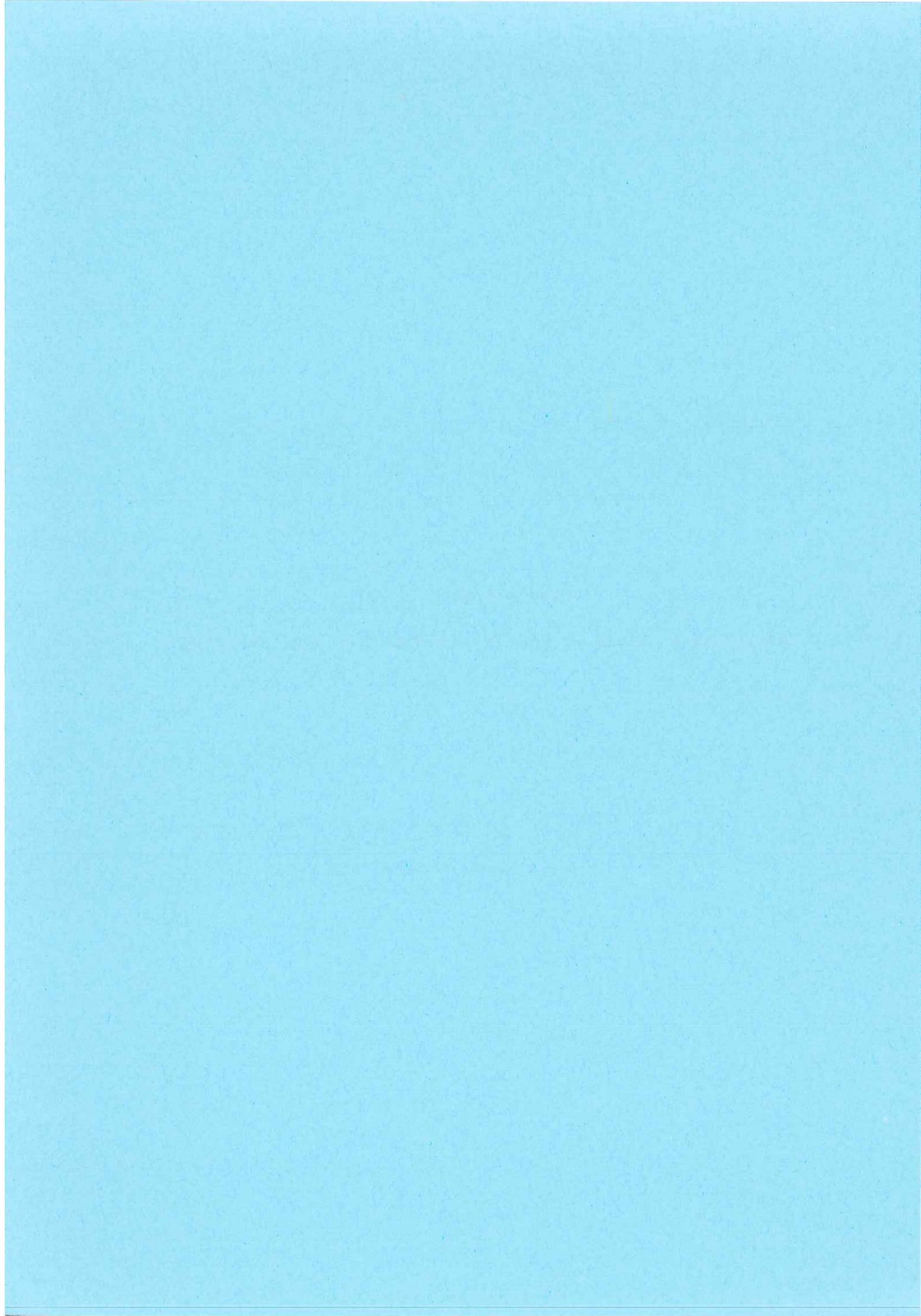
d'un pseudogap dans la densité d'états . Ce pseudogap créé par la forte hybridation entre les états d du métal de transition et les états sp du métal polyvalent nous a permis d'expliquer le comportement anormal de ces alliages autour de la composition équiatomique, tant du point de vue des propriétés de transport que du point de vue des propriétés thermodynamiques [1.8,1.9].

REFERENCES

- [1.1] - H. Beck et H.J. Güntherodt, dans "Glassy Metals I", New-York, Vol. 46, p. 1, 1980.
- [1.2] - J.P. Gaspard, dans "Les amorphes métalliques", Aussois, France, p. 443, 1983.
- [1.3] F. Cyrot-Lackmann et S.N. Khanna dans "Excitations in disordered systems", Ed. M.F. Thorpe, Plenum Press, p. 59 (1982) ;
F. Cyrot-Lackmann, J. Non-Cryst. Sol. 61 & 62, 1027 (1984).
- [1.4] - N.F. Mott, Phil. Mag. 26, 1249 (1972).
- [1.5] - C. Janot dans "Electronic structure of crystal defects and of disordered systems", Ed. F. Gautier, M. Gerl et P. Guyot, Aussois, France, p. 177 (1980).
- [1.6] - J.F. Sadoc et C.W.J. Wagner dans "Glassy Metals II", New-York, Vol. 53, p. 51 (1983).
- [1.7] - G.J. Morgan, M.A. Howson et G.F. Weir, J. Non-Cryst. Sol. 61 & 62, 1131 (1984).
- [1.8] - S.N. Khanna, P. Hicter, F. Cyrot-Lackmann, J. Chem. Phys. 73, 4636, (1982).
- [1.9] - A. Pasturel, Thèse d'Etat, Grenoble (1983).

CHAPITRE II

METHODE DES "AMAS-RESEAUX DE BETHE"



CHAPITRE II

METHODE DU "AMAS-RESEAU DE BETHE"

II.1. - Revue des calculs de densités d'états électroniques pour les alliages désordonnés :

Une configuration donnée d'atomes dans un alliage n'est pas invariante par translation. En l'absence de périodicité du réseau atomique, la notion de structure de bande d'états électroniques disparaît car les états de Bloch ne sont plus les états propres de l'Hamiltonien du système ; cependant on peut toujours parler de la densité d'états électroniques. Les techniques de calcul sont de deux types : méthodes dans l'espace réciproque et méthodes dans l'espace réel. Ces dernières méthodes se sont développées les plus souvent dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes mais peuvent se généraliser à d'autres Hamiltoniens à un électron. Nous allons les exposer brièvement.

La D.O.S. locale pour une orbitale μ du site i s'écrit pour une configuration donnée :

$$n_{i\mu}(E) = - \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left(\langle i\mu | G(z) | i\mu \rangle \right)_{z=E+i\epsilon} \quad (2.1)$$

avec

$$G(z) = (z - H)^{-1} \quad (2.2)$$

qui représente la fonction de Green de l'Hamiltonien H . La moyenne de la D.O.S. sur toutes les configurations du système s'écrit :

$$N_{i\mu}(E) = - \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\langle \langle i\mu | G(z) | i\mu \rangle \right\rangle_{\text{Conf.}} \quad (2.3)$$

Il faut noter que cette moyenne donne lieu à l'apparition de fonctions de corrélation d'ordres supérieures à deux qui ne sont pas accessibles

à l'expérience ; des approximations sont alors requises et découpler l'équation (2.3) en moyennes indépendantes sur l'occupation de quelques sites est alors nécessaire.

La méthode d'alliage la plus simple est le modèle de bande rigide (R.B.M.). Pour une structure cristalline donnée, les densités d'états des éléments et les densités d'états de tous leurs alliages sont supposées identiques. Les propriétés des alliages sont alors déterminées par le nombre moyen des électrons de valence et la forme de la D.O.S. universelle choisie. Ce modèle a été utilisé avec succès pour expliquer les règles de Hume-Rothery qui relie structure cristalline d'un alliage à son nombre moyen d'électrons de valence ; cependant l'expérience et les techniques modernes de calcul ont montré que l'hypothèse de base de ce modèle est mauvaise, la densité d'états des éléments n'étant pas identique ; de plus pour les alliages, la D.O.S. ressemble plus souvent à la superposition des D.O.S. des éléments qu'à une seule bande rigide.

Dans l'approximation du cristal virtuel (V.C.A.) on suppose que chaque site est occupé par un atome effectif de niveau atomique moyen $\epsilon = x \epsilon_A + (1-x) \epsilon_B$. L'invariance par translation n'est pas perdue. La densité d'états d'alliage est identique à celles des constituants A et B mais elle est centrée en ϵ ; en particulier, il n'y a pas d'élargissement de la bande due à l'effet d'alliage. La plus grande approximation faite dans ce modèle consiste à négliger la corrélation des sites successifs et à ne tenir compte que de la corrélation de l'occupation du site avec lui-même.

La première théorie de champ moyen pour les alliages est celle proposée par Soven [2.1] : l'approximation du potentiel cohérent (C.P.A.). C'est une approximation dite "à un site". L'atome du site central est traité exactement et sur tous les autres sites du cristal, on remplace les

niveaux réels d'énergie par un niveau moyen, fonction de l'énergie, souvent appelé potentiel effectif. Afin d'obtenir l'équation caractéristique de la C.P.A. nous allons utiliser l'Hamiltonien de liaisons fortes suivant :

$$H = \sum_i E_i |i\rangle\langle i| + \sum_{i \neq j} t_{ij} |i\rangle\langle j| \quad (2.4)$$

Si les integrales de saut sont supposées indépendantes de la nature des atomes et si on ne considère qu'une orbitale par site, la fonction de Green locale a pour forme :

$$\langle i | G(z) | i \rangle = G_{ii}(z) = g_{ii}^0 + g_{ii}^0 \sum_{j \neq i} t_{ij} G_{ji} \quad (2.5)$$

avec
$$g_{ii}^0 = (z - E_i)^{-1} \quad (2.6)$$

Par itération, l'équation (2.5) est donnée par :

$$G_{ii}(z) = (z - E_i - \Delta_i)^{-1} \quad (2.7)$$

où l'énergie propre du site i , Δ_i , est de la forme :

$$\Delta_i = \sum_{j \neq i} \frac{t_{ji}^2}{(z - E_j)} + \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq j, i} \frac{t_{ij} t_{jk} t_{ki}}{(z - E_j)(z - E_k)} + \dots \quad (2.8)$$

En utilisant la théorie de perturbation généralisée formulée par Watson [2.2], l'expression de Δ_i , s'écrit comme une somme de termes, chaque terme correspondant à un chemin non répété :

$$\begin{aligned} \Delta_i = & \sum_{j \neq i} t_{ij} (z - E_j - \Delta_j^i)^{-1} t_{ji} + \\ & + \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, j} t_{ij} (z - E_j - \Delta_j^i)^{-1} t_{jk} (z - E_k - \Delta_k^{ij})^{-1} t_{ki} + \\ & + \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} t_{ij} (z - E_j - \Delta_j^i)^{-1} t_{jk} (z - E_k - \Delta_k^{ij})^{-1} t_{kl} (z - E_l - \Delta_l^{ijk})^{-1} t_{li} + \dots \end{aligned} \quad (2.9)$$

Un terme tel que $\Delta_1^{(i,j,k)}$ représente la self-énergie du site 1 pour un chemin dont les sites i, j, k sont supprimés et est défini par une série semblable à l'équation (2.9) mais avec ces sites exclus de toutes les sommes, par exemple :

$$\Delta_j^i = \sum_{k \neq i, j} t_{jk} (z - E_k - \Delta_k^{ij}) t_{kj} + \dots \quad (2.10)$$

L'approximation à un site consiste donc à traiter le site i exactement alors que son environnement est traité comme un milieu effectif. La fonction de Green moyenne pour le site i est donnée par :

$$\langle G_{ii}(z) \rangle = \frac{1}{z - E_i - \langle \Delta_i \rangle_i} \quad (2.11)$$

Si on remplace les niveaux réels d'énergie par un niveau moyen, noté $\varepsilon(E)$, dans l'équation (2.11) et si l'on suppose en outre que :

$$\langle \Delta_j^i \rangle_j = \langle \Delta_k^{ij} \rangle_k = \langle \Delta_l^{ijk} \rangle_l = \dots \quad (2.12)$$

$\langle \Delta_i \rangle_i$ prend alors pour expression :

$$\langle \Delta_i \rangle_i = \Delta_i[\varepsilon(z)] = \sum [z - \varepsilon(z)] \quad (2.13)$$

La fonction de Green moyenne est alors la fonction de Green du milieu moyen où chaque site est porteur du potentiel effectif $\varepsilon(z)$. L'équation d'autocohérence est alors donnée par :

$$\frac{1}{z - \varepsilon(z) - \sum [z - \varepsilon(z)]} = \frac{x}{z - E_1 - \sum [z - \varepsilon(z)]} + \frac{1-x}{z - E_2 - \sum [z - \varepsilon(z)]} \quad (2.14)$$

La C.P.A. est reconnue comme étant la meilleure approximation possible à un site. En fait les calculs C.P.A. avec des Hamiltoniens de liaisons fortes ou du type muffin-Tin [2.3] ont grandement amélioré la compréhension des systèmes désordonnés. Malheureusement de par sa nature d'approximation à un site, la C.P.A. est incapable de traiter des questions d'ordre local.

Depuis les années 70, de nombreuses tentatives de généraliser C.P.A. ont vu le jour. Certaines comme la méthode de Kaplan (Travelling Cluster Method) se sont attaquées à la nature même de l'approximation à un site en traitant des Clusters de taille plus au moins importante. Néanmoins les temps de calcul sur ordinateur sont extrêmement grands et limitent pour l'instant l'application de cette méthode [2.4].

Une des premières tentatives de généralisation de la C.P.A. a été développée par Brouers, M. Cyrot et F. Cyrot-Lackman [2.5] dans l'approximation du type Bethe-Peierls (B.P.A.). Cette méthode donne des résultats plus précis que la C.P.A. en ce qui concerne la structure de la densité d'état électroniques d'alliages désordonnés. Le premier calcul de l'effet d'ordre à courte distance dans les alliages de deux métaux de transition a été effectué par M. Cyrot et al [2.6]. Ce calcul est basé sur la détermination de la densité d'états locale d'un atome central en tenant compte de l'influence de l'environnement des atomes premiers voisins. Cet atome est alors placé dans un milieu effectif de type C.P.A., la cohérence entre atome central et milieu effectif n'étant pas assurée. D'autres essais pour généraliser la C.P.A. à des alliages possédant un ordre à courte distance ont été tentés mais sans succès réel [2.7-2.8]. La difficulté centrale est que l'ordre à courte portée (S.R.O.) brise l'invariance par translation du champ moyen que voit l'atome A ou B de l'alliage. Due à cette difficulté, les généralisations de la C.P.A. pour inclure S.R.O. sont des méthodes de perturbation autour des limites que sont l'alliage désordonné ou complètement ordonné [2.9-2.10]. La méthode de perturbation généralisée proposée par F. Gautier et F. Ducastelle a été développée pour étudier les effets d'ordre-désordre dans les alliages de métaux de transition ; elle permet de développer l'énergie d'ordre sous forme d'énergies de amas ; le résultat le plus remarquable est que généralement l'interaction de paires représente la plus forte contribution dans la mesure où l'on tient compte de sa dépendance en concentration ; cependant quelques approximations, notamment le traitement des effets de transfert de charge, font que cette méthode, malgré ses qualités, ne donne pas pour l'instant de bons résultats quantitatifs nécessaires à l'étude thermodynamique des alliages.

Dans le cas de forts désordres topologiques tels que les amorphes métalliques et les liquides il est manifestement impossible d'adapter les théories de calcul de structures de bandes de cristaux. Il est nécessaire de recourir à des méthodes de calcul dans l'espace direct ; ces méthodes peuvent entrer dans deux grandes catégories : celles de type "milieu effectif", qui utilisant les fonctions de corrélation et celles qui opèrent sur des structures atomiques construites sur ordinateur.

Les méthodes du milieu effectif sont apparentées aux théories de champ moyen bien qu'elles ne peuvent guère être considérées que comme une extrapolation à la matière condensée de la phase gazeuse. Parmi ces approches, citons celle de Movaghar [2.11] qui a généralisé l'équation (2.14) au cas des alliages amorphes ou liquides ; cependant cette méthode n'est restée qu'au stade du formalisme.

Les méthodes numériques les plus largement utilisées sont les méthodes de fraction continue [2.12]. A la différence des approximations précédemment développées, l'amas est beaucoup plus important et par voie de conséquence, la détermination du milieu effectif est moins cruciale et on n'exige plus en particulier qu'il soit déterminé par une équation d'auto-cohérence. L'idée physique de base de ces méthodes est donc que l'environnement local d'un site doit déterminer les principales caractéristiques de la densité d'états projetée sur ce site. L'expression mathématique de cette idée se trouve dans les moments de la D.O.S. [2.13] . Le p^{ieme} moment de la D.O.S., $\mu_{i\mu}^p$, projetée sur l'orbitale μ au site i est défini par :

$$\mu_{i\mu}^p = \int_{-\infty}^{\infty} E^p n_{i\mu}(E) dE \quad (2.15)$$

$$= \langle i\mu | H^p | i\mu \rangle \quad (2.16)$$

La dernière relation étant obtenue à partir de l'équation (2.1-2) en développant $[Z-H]^{-1}$ en puissance H/Z ; $\mu_{i\mu}^p$ représente la somme des con-

tributions de tous les chemins fermés de longueur p que l'on peut faire sur la structure atomique proposée.

Quand un grand nombre de moments est connu se pose alors le problème de l'obtention de la D.O.S.. Cette dernière quantité peut être alors calculée à partir de cet élément diagonal de la fonction développée sous forme de fraction continue.

$$G_{i\mu, i\mu}(z) = 1 / \left\{ z - a_1 - b_1 / \left[z - a_2 - b_2 / (z - a_3 - b_3 / \dots) \right] \right\} \quad (2.17)$$

où les coefficients a_i, b_i sont déterminés à partir des moments par des équations non linéaires [2.12].

$$\begin{aligned} a_n &= a_n (\mu_0, \dots, \mu_{2n-2}) \\ b_n &= b_n (\mu_0, \dots, \mu_{2n-2}) \end{aligned} \quad (2.18)$$

A titre d'exemple, les coefficients b_1 et a_2 sont définis par la première couche de coordination de l'atome central, les coefficients b_2 et a_3 par les deux premières couches, etc... Au delà du modèle structural qui est nécessairement fini, on prolonge souvent la fraction continue par des coefficients constants, a, b qui extrapolent les derniers calculés. Ce prolongement par coefficients constants, ou plus sophistiqués quand la D.O.S. présente des singularités [2.14] simule en quelque sorte le milieu extérieur au modèle structural.

L'écriture en fraction continue de la fonction de Green correspond à une tridiagonalisation de l'Hamiltonien dont les éléments diagonaux sont alors les a_i et les éléments des deux diagonales latérales sont $\sqrt{b_i}$. Cette technique, dite méthode de récursion [2.15] est numériquement plus efficace que la méthode des moments mais pour un calcul donné la taille mémoire et le temps de calcul sont identiques. En outre la méthode des moments possède deux avantages : les moments étant linéaires en la densité

d'états, lorsqu'on effectue une moyenne sur les configurations, les moments de la densité d'états moyenne sont les moyennes des moments ; ceci n'est pas vrai pour les coefficients a_i et b_i et cette remarque est importante quand on veut étudier les systèmes désordonnés. En outre les moments sont reliés plus directement à la topologie de la structure atomique étudiée que les coefficients a_i , b_i et sont donc des grandeurs physiquement plus transparentes. Néanmoins, pour les milieux désordonnés ces méthodes en utilisant les techniques de terminaison énoncées ci-dessus sont très coûteuses en temps car elles nécessitent une taille de l'amas relativement importante et donc d'effectuer des moyennes sur un très grand nombre de configurations possibles de l'amas [2.16].

Ces difficultés peuvent être en partie surmontées si une forme physiquement bien adaptée peut être trouvée pour terminer les amas. Pour les systèmes amorphes, la "Cluster Bethe Lattice Method" (CBLM) fournit une telle possibilité de terminaison. Dans cette méthode, un amas de taille moyenne (pratiquement deux ou trois couches de coordination) est traité exactement et à l'extérieur de l'amas, on sature les liaisons pendantes par des treillis de Bethe de coordination appropriée pour éviter l'apparition d'états de surface ; sa topologie particulière qui ne contient pas de circuits fermés bouclés permet des calculs simples dans l'espace direct [2.17]. Cette méthode a été étendue aux alliages désordonnés par Falicov et Yndurain [2.18-2.19], méthode qui permet d'inclure dans la terminaison, que fournit le réseau de Bethe, les effets moyens de désordre mais aussi l'ordre à courte portée ; ceci permet notamment de calculer les transferts de charge liés à l'environnement local de manière autocohérente. Il est évident que l'approximation C.P.A. n'a qu'une base commune avec le modèle de la C.B.L.M., qui est la configuration complètement désordonnée [2.20]. La comparaison montre que les densités d'états locales pour l'orbitale s sont similaires dans

le cas du désordre diagonal. La C.P.A. est cependant plus précise car elle reproduit un moment de plus de la densité d'état. Les résultats du calcul de l'énergie totale sont indiscernables. La méthode de la C.B.L.M., par contre, permet de traiter l'ordre local et son influence sur l'enthalpie de formation ΔH . L'erreur due au remplacement du réseau réel par un réseau de Bethe est difficile à évaluer. Cependant la C.B.L.M. reproduit toujours les quatre premiers moments, même dans le cas de désordre nondiagonal.

Dans ce mémoire le modèle d'alliage dans l'approximation C.B.L.M. est généralisé à l'étude de la structure électronique d'alliages amorphes de deux métaux de transitions en tenant compte du problème de l'hybridation s-d. Cette dernière extension est particulièrement importante pour notre étude des propriétés de transport de ces alliages. La technique sera aussi développée pour étudier le problème très particulier de l'hybridation sp-d dans les alliages métaux de transition-métaux polyvalents autour de la composition équiatomique. Ceci nous permettra d'aborder aussi les propriétés physiques au voisinage de cette concentration pour laquelle l'ordre local joue un rôle important.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la présentation de la C.B.L.M.

II.2. - LA METHODE DU " AMAS-RESEAU DE BETHE" APPLIQUE A L'ALLIAGE :

II.2.1. - MODELE D'ALLIAGE :

II.2.1.1. - Paramètres d'ordre :

Dans un alliage binaire caractérisé par un nombre de coordination moyen entre premiers voisins, il est simple de décrire l'ordre chimique local en introduisant le paramètre d'ordre à courte distance σ et les probabilités de paires.

Une liaison entre premiers voisins dans un alliage $A_x B_{1-x}$ peut avoir quatre configurations A-A, A-B, B-A, B-B. La fraction de liaisons de type (I-J) est notée y_{IJ} . Les conditions de symétrie demandent que $y_{IJ} = y_{JI}$ et celles de normalisation:

$$\sum_{I,J} y_{IJ} = 1 \quad (2.19)$$

Ceci ramène le problème à deux paramètres indépendants. Classiquement l'un est la concentration en atomes A, $x = C_A$ et l'autre, noté σ , permet de décrire le degré de corrélation dans l'occupation des sites voisins. En fonction de x et σ , les probabilités de paires sont données par :

$$\begin{aligned} y_{AA} &= x^2 + x(1-x)\sigma \\ y_{BB} &= (1-x)^2 + (1-x)x\sigma \\ y_{AB} &= y_{BA} = x(1-x)(1-\sigma) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Notons que $\sigma = 0$ correspond à des occupations de sites voisins non corrélées, pour $\sigma > 0$, un atome préfère s'entourer d'atomes de même espèce alors que pour $\sigma < 0$, un atome s'entoure d'atomes d'espèce opposée. La figure 2.1 indique l'espace défini par les paramètres x et σ .

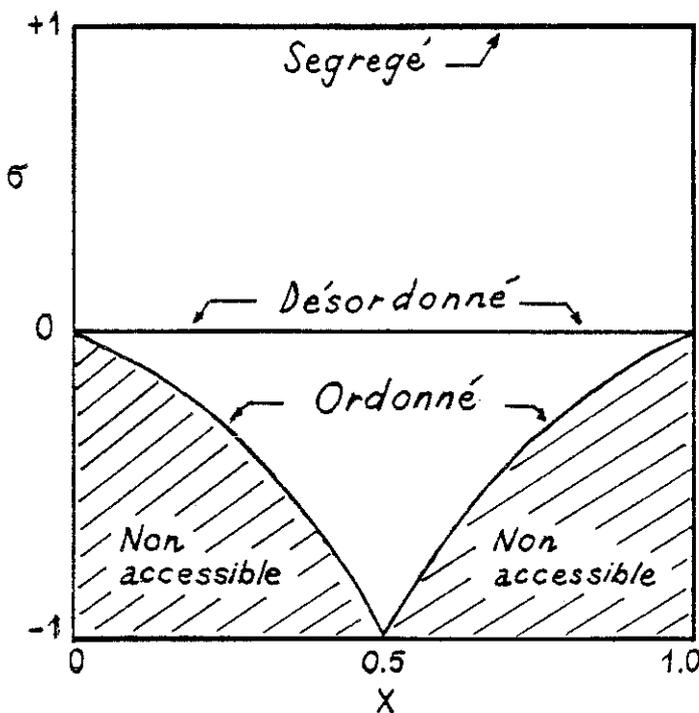


Figure 2.1. - Les domaines de configuration possible dans l'espace (x, σ) .

Dans le domaine de l'hétérocoordination, les valeurs maximales que peut prendre le paramètre σ sont :

$$\begin{aligned} \sigma &= -x / (1-x) & x \leq 1/2. \\ \sigma &= -(1-x) / x & x \geq 1/2. \end{aligned} \quad (2.21)$$

On peut encore définir σ à partir de :

$$\sigma = 1 - P_{AB} / (1-x) \quad (2.22)$$

Où P_{AB} désigne la probabilité de trouver un atome B au voisinage d'un atome A. Cette égalité n'est rien d'autre que la définition du paramètre d'ordre proposée par Warren et Cowley dans le cas d'un alliage substitutionnel sans effet de taille [2.21].

Pour les alliages topologiquement désordonnés, une description de l'ordre local à partir des fonctions de distribution de paires serait mieux adaptée. Le modèle de la C.B.L.M. peut être alors généralisé dans ce cas en remplaçant les probabilités de paires (2.20) par les fonctions de corrélations de paires $g_{AA}(r)$, $g_{AB}(r)$, $g_{BB}(r)$ qui sont accessibles à l'expérience (la diffraction de rayons X ou de neutron) [2.22]. Pour décrire les effets de l'ordre local il est plus avantageux d'utiliser le formalisme Bhatia et Thornton [2.23] avec les facteurs de structure partiels $S_{NN}^{(k)}$, $S_{cc}^{(k)}$, $S_{nc}^{(k)}$. Ces fonctions traduisent respectivement les corrélations entre les fluctuations de la densité (désordre topologique), les corrélations entre les fluctuations de concentration (désordre chimique) et celles entre fluctuations de densité et de concentration (effet de taille) ; ainsi pour des alliages ne présentant pas d'effet de taille $S_{NC}^{(k)} = 0$. Dans l'étude des propriétés électroniques d'alliages amorphes de deux métaux de transition (chapitre III), pour dégager l'effet d'ordre chimique nous allons supposer que la différence de taille des constituants est faible et par

conséquence les désordres topologique et chimique peuvent être considérés comme indépendants. Comme le désordre topologique n'a que peu d'effet dans ces alliages, la description de l'environnement local à partir des probabilités de paires (2.20) peut être considérée comme raisonnable.

II.2.1.2. - L'Hamiltonien :

L'Hamiltonien d'alliage possède trois contributions :

$$H = H_{1e} - H_{e-e} + H_{ion-ion} \quad (2.23)$$

H_{1e} désigne l'Hamiltonien monoélectronique incorporant le potentiel effectif créé par les ions et les autres électrons de valence.

H_{ee} est une correction de l'énergie d'interaction électron-électron, qui a été comptée deux fois dans H_{1e} .

$H_{ion-ion}$ est l'énergie d'interaction ion-ion.

Puisque la CBLM est une méthode développée dans l'espace direct, il est plus commode d'utiliser une base d'orbitales orthogonales localisées, centrées sur chaque atome. Dans cette base, l'Hamiltonien à un électron s'écrit :

$$H_{1e} = \sum_{i\mu} E_{i\mu} |i\mu\rangle\langle i\mu| + \sum_{\substack{i\mu \\ j\nu}} t_{i\mu,j\nu} |i\mu\rangle\langle j\nu| \quad (2.24)$$

Dans nos calculs nous faisons l'hypothèse que les énergies de site $E_{i\mu}$ et les intégrales de transfert $t_{i\mu,j\nu}$ ne dépendent que de l'espèce de l'atome sur le site i et dans le cas des intégrales de transfert, de la position relative des sites i et j . Pour les métaux purs ; on détermine ces paramètres à partir de calculs atomiques [2.24] ou de schémas d'interpolation appliqués à des structures de bandes déjà fournies par des calculs "ab-initio" de type A.P.W. ou K.K.R. [2.25]. Pour décrire l'intégrale de transfert entre deux atomes de nature différente, on utilise l'approximation de Shiba [2.26].

$$t_{A\mu,B\nu}(\vec{\delta}) = \left[t_{A\mu,A\mu}(\vec{\delta}) t_{B\nu,B\nu}(\vec{\delta}) \right]^{1/2} \quad (2.25)$$

Où $\vec{\delta}$ est le vecteur caractéristique de la direction de site i (A) central au site j (B) des premiers voisins. L'écart à cette relation n'apparaît que lorsque les deux espèces ont des tailles très différentes. En outre, si l'effet d'alliage est l'effet majeur sur le spectre électronique [2.27-2.29] on peut alors ne considérer que l'interaction entre premiers voisins situés à la même distance et on néglige la dépendance de l'intégrale de transfert en fonction de la distance.

En fait dans l'alliage, $E_{i\mu}$ représente un niveau effectif, le niveau atomique $E_{i\mu}^0$ étant corrigé par un potentiel effectif de Coulomb :

$$E_{i\mu} = E_{i\mu}^0 + \overline{\Phi}_{i\mu} \quad (2.26)$$

Ce potentiel provient de la redistribution des charges entre les espèces lors de la formation de l'alliage. Le calcul de $\overline{\Phi}_{i\mu}$ ainsi que les deux derniers termes de l'équation (2.23) peuvent être effectués de façon auto-cohérente en relation avec le problème de transfert de charge.

II.1.3. - Transfert de charge :

Le Hamiltonien d'alliage, la composition et le S.R.O. déterminent donc la densité d'états locale moyenne pour chaque orbitale de chaque atome et donc les transferts de charge moyens. Mais il faut remarquer que ces transferts de charge produisent un potentiel coulombien qui doit être alors inclus de manière autocohérente dans le Hamiltonien de l'alliage. Ce potentiel coulombien possède deux contributions : une contribution intrasite ψ_{II} et une contribution intersite ϕ_I qui ne dépend que du type d'atome I. La contribution intrasite a déjà été largement utilisée dans des calculs d'alliage [2.30]. Dans l'approximation de Hartree-Fock, en négligeant les effets de spin, cette contribution s'écrit :

$$\psi_{II} = \sum_{\nu} U_{\mu\nu}^I \frac{1}{2} (n_{\nu}^I - n_{\nu 0}^I) + \sum_{\nu \neq \mu} (U_{\mu\nu}^I - J_{\mu\nu}^I) \frac{1}{2} (n_{\nu}^I - n_{\nu 0}^I) \quad (2.27)$$

Où $U_{\mu\nu}^I$ et $J_{\mu\nu}^I$ sont respectivement les interactions coulombiennes directe et d'échange, $n_{\nu}^I - n_{\nu 0}^I$ traduisant le transfert de charge sur l'orbitale ν de l'atome I. Les deux termes de l'équation (2.27) proviennent respectivement des contribution des électrons à spin antiparallèle et à spin parallèle. Dans notre travail, les indices ν et μ représentent les orbitales s ou p et d. Si l'on suppose que les cinq orbitales d sont également occupées et les interactions directe et d'échange identiques l'équation (2.27) peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \psi_{Is} &= u_{ss}^I (n_s^I - n_{s0}^I) + u_{sd}^I (n_d^I - n_{d0}^I) \\ \psi_{Id} &= u_{ds}^I (n_s^I - n_{s0}^I) + u_{dd}^I (n_d^I - n_{d0}^I) \end{aligned} \quad (2.28)$$

avec

$$\begin{aligned} u_{ss}^I &= U_{ss}^I / 2. \\ u_{sd}^I &= u_{ds}^I = (U_{sd}^I - J_{sd}^I) / 2. \\ u_{dd}^I &= (9 U_{dd}^I - 4 J_{dd}^I) / 2. \end{aligned} \quad (2.29)$$

La contribution moyenne intersite a reçu moins d'attention [2.20]. En fait elle s'annule pour les alliages totalement désordonnés ; dans ce travail, cette contribution est calculée en faisant deux approximations : on suppose que chaque atome d'une espèce voit la même valeur de transfert de charge $e\Delta_I$ et que cette charge est raisonnablement localisée et distribuée sphériquement. A partir de l'équation de conservation de la charge :

$$C_A \Delta_A + C_B \Delta_B = 0 \quad (2.30)$$

le potentiel moyen intersite pour les atomes de type I s'écrit :

$$\bar{\phi}_I = V [\langle \Delta n_{IS} \rangle + \langle \Delta n_{Id} \rangle] \alpha(\sigma) \quad (2.31)$$

Une fonction de distribution de paires approximée a été utilisée pour déterminer la probabilité de trouver chaque espèce à une distance donnée [2.20] d'un atome I. V désigne alors l'interaction entre premiers voisins de deux charges unitaires. $\alpha(\sigma)$ est une fonction du paramètre d'ordre σ indépendante de la composition. Une expression plus détaillée de $\alpha(\sigma)$ sera donnée dans les chapitres III et V.

II.2.2. - LA DENSITE D'ETATS ELECTRONIQUES DANS LA METHODE DU "AMAS - RESEAU DE BETHE"

II.2.2.1. - Approximation de Bethe Peierls :

La formation des équations de la C.B.L.M. pour un alliage est très semblable à l'approximation de Bethe [2.5] utilisée pour les systèmes d'Ising. Dans ce cas pour aller au delà du champ moyen, Bethe remplace l'interaction magnétique d'un réseau infini par un amas central en associant des champs magnétiques effectifs à chaque liaison quittant l'amas ; il impose alors une équation d'autocoherence pour calculer ces champs. La relation est seulement exacte pour certains types de pseudo-réseaux appelés réseaux de Bethe (fig.2.2) où l'arbre d'Husimi.

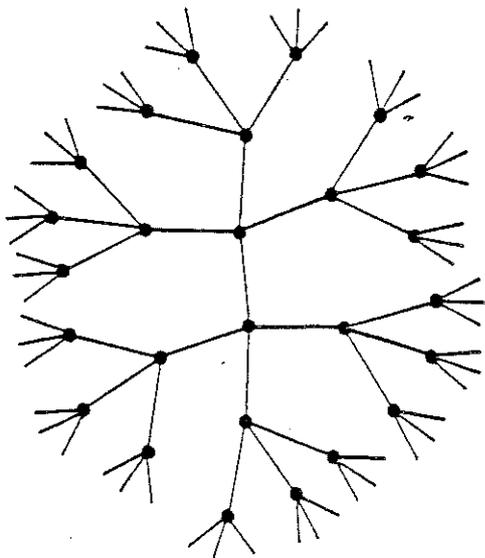


Figure 2.2. - Réseau de Bethe avec $Z = 4$.

Pour appliquer cette idée au calcul de la D.O.S. d'un alliage, on remplace le champ magnétique effectif par une self-énergie. La relation d'autocohérence pour calculer cette self énergie est représentée sur la figure 2.3.

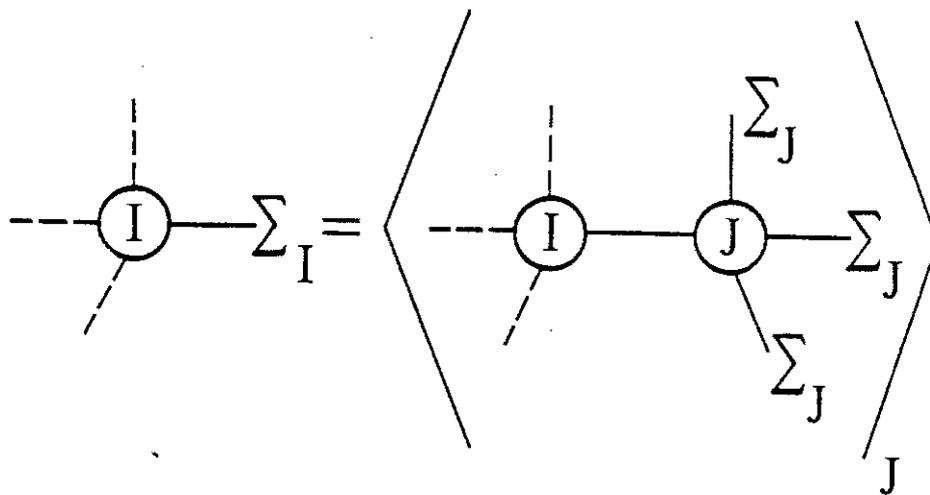


Figure 2.3. - Représentation schématique de la relation autocohérente dans la méthode C.B.L.M..

La self-énergie est nécessaire pour reproduire l'effet de prolonger l'amas par un site et moyenner sur toutes les occupations de ce site. Le poids de ces différentes occupations dépend du degré de S.R.O.. La self-énergie Σ_J dépend de l'atome J lui-même, des espèces au bord du amas à travers les probabilités de paires et les intégrales de transfert.

Nous allons présentés plus particulièrement la formulation mathématique de la relation d'autocohérence au cas où chaque espèce atomique possède plusieurs orbitales.

II.2.2.2. - Présentation de la méthode du "Amas - Réseau de Bethe" :

Dans ce cas les énergies de site et les intégrales de transfert définies dans l'équation (2.24) prennent une forme matricielle dont les éléments de matrice sont donnés par :

$$\begin{aligned} \left[\overleftrightarrow{E}_I \right]_{\mu\nu} &= \langle i\mu | H_{ie} | i\nu \rangle \\ \left[\overleftrightarrow{t}_{IJ}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right]_{\mu\nu} &= \langle i\mu | H_{ie} | j\nu \rangle \end{aligned} \quad (2.32)$$

L'hermiticité du Hamiltonien implique que :

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{E}_I &= \overleftrightarrow{E}_I^\dagger \\ \overleftrightarrow{t}_{IJ}(\vec{\delta}) &= \left[\overleftrightarrow{t}_{IJ}(\vec{\delta}) \right]^\dagger \end{aligned} \quad (2.33)$$

Les matrices d'énergie de site et d'intégrales de transfert sont supposées ne dépendre que de l'occupation des sites concernés. Dans ce cas, \overleftrightarrow{E}_I est invariante dans le groupe de symétrie ponctuelle G du réseau, $\overleftrightarrow{t}_{IJ}(\vec{\delta})$ n'étant invariante que dans le sous groupe $S_{\vec{\delta}}$ qui transforme $\vec{\delta}$ en lui même. Pour chaque jeu d'orbitales de base, les représentations de G peuvent être construites telles que :

$$\overleftrightarrow{U}_I(\mathcal{g}) \overleftrightarrow{t}_{IJ}(\vec{\delta}) \overleftrightarrow{U}_I^\dagger(\mathcal{g}) = \overleftrightarrow{t}_{IJ}(\mathcal{R}_{\mathcal{g}} \vec{\delta}) \quad (2.34)$$

Où $g \in G$, $\overleftrightarrow{U}_I(g)$ sont des matrices unitaires, \overleftrightarrow{R}_g désigne une rotation qui transforme l'orientation du vecteur $\vec{\delta}$. Différentes représentations unitaires, $\overleftrightarrow{U}_I(g)$, sont associées avec chaque espèce car leurs orbitales de base peuvent différer en nombre, en orientation, etc....

Considérons un atome I sur le site i de l'amas qui a une liaison avec un site j situé à l'extérieur du amas dans la direction $\vec{\delta}$. Dans la méthode utilisée, l'effet de cette liaison est remplacé par une self-énergie $\overleftrightarrow{\Sigma}_I(\vec{\delta})$. La valeur de cette self-énergie est calculée de la manière suivante :

- La liaison entre les sites i et j est incluse dans l'amas et les autres liaisons du site j sont simulées par des self-énergies $\overleftrightarrow{\Sigma}_J(\vec{\delta})$.

- La self-énergie $\overleftrightarrow{\Sigma}_I(\vec{\delta})$ est calculée dans une approximation de champ moyen de manière à reproduire l'effet moyen du site j sur les éléments de matrice de la fonction de Green dans l'amas. Comme il a déjà été dit la moyenne sur les occupations possibles du site j inclut les effets de S.R.O. à travers les probabilités de paires qui déterminent la probabilité de trouver un atome J comme premier voisin d'un atome I.

L'équation caractéristique de la fonction de Green du site I de l'amas central s'écrit :

$$[\overleftrightarrow{E}_I - \overleftrightarrow{E}_I] \overleftrightarrow{G}_{ie} = \delta_{ie} \overleftrightarrow{1} + \sum_{\vec{\delta}'} \overleftrightarrow{t}_{IK}(\vec{\delta}') \overleftrightarrow{G}_{Ke} \quad (2.35)$$

Où K est le site à la position $\vec{r}_i + \vec{\delta}'$, $\overleftrightarrow{1}$ est la matrice identité.

Considérons par exemple, à l'extérieur de l'amas central, l'atome J qui a une liaison avec I (Fig. 2.3). L'équation pour la fonction de Green G_{jI} de cet atome s'écrit :

$$(\overleftrightarrow{E}_I - \overleftrightarrow{E}_J) \overleftrightarrow{G}_{je} = \overleftrightarrow{t}_{JI}(-\vec{\delta}) \overleftrightarrow{G}_{ie} + \sum_{\lambda=1}^{z-1} \overleftrightarrow{t}_{JK(\lambda)} \overleftrightarrow{G}_{K(\lambda)e} \quad (2.36)$$

En utilisant la méthode de la matrice de transfert (voir Annexe A),

l'équation (2.36) peut être écrite sous la forme suivante :

$$\left[\vec{E}\vec{I} - \vec{E}_J - \sum_{\vec{\delta}' \neq \vec{\delta}} \vec{\Sigma}_J(\vec{\delta}') \right] \vec{G}_{je} = \vec{t}_{JI}(\vec{\delta}) \vec{G}_{ie} \quad (2.37)$$

Les équations (2.35) et (2.37) donnent alors pour \vec{G}_{j1} :

$$\left[\vec{E}\vec{I} - \vec{E}_J - \vec{\xi}_{IJ}(\vec{\delta}) \right] \vec{G}_{ie} = \delta_{ie} \vec{I} + \sum_{\vec{\delta}' \neq \vec{\delta}} \vec{t}_{IK}(\vec{\delta}') \vec{G}_{ke} \quad (2.38)$$

$$\text{avec : } \vec{\xi}_{IJ}(\vec{\delta}) = \vec{t}_{IJ}(\vec{\delta}) \left[\vec{E}\vec{I} - \vec{E}_J - \sum_{\vec{\delta}' \neq \vec{\delta}} \vec{\Sigma}_J(\vec{\delta}') + \sum_{\vec{\delta}' \neq \vec{\delta}} \vec{t}_{JI}(\vec{\delta}') \right]^{-1} \vec{t}_{JI}(\vec{\delta}) \quad (2.39)$$

$$= \vec{t}_{IJ}(\vec{\delta}) \vec{T}_{JI}(\vec{\delta}) \quad (2.40)$$

Où $\vec{T}_{JI}(\vec{\delta})$ est la matrice de transfert.

La self-énergie est alors obtenue en moyennement $\vec{\xi}_{IJ}$ sur J :

$$\vec{\Sigma}_I(\vec{\delta}) = \sum_J P_{IJ} \vec{\xi}_{IJ}(\vec{\delta}) \quad (2.41)$$

La solution des équations (2.39) et (2.41) peut être grandement simplifiée en utilisant la théorie des groupes, par exemple si on fait l'hypothèse physique raisonnable que :

$$\vec{\Sigma}_J(\vec{R}_J \vec{\delta}) = \vec{U}_J(g) \vec{\Sigma}_J(\vec{\delta}) \vec{U}_J(g)^+ \quad (2.42)$$

Pour tous les g, alors les équations (2.39) et (2.41) se réduisent à :

$$\vec{\Sigma}_I(\vec{\delta}) = \sum_J P_{IJ} \vec{t}_{IJ}(\vec{\delta}) \left[\vec{E}\vec{I} - \vec{E}_J - Z \vec{\Sigma}_J + \vec{\Sigma}_J(\vec{\delta}) \right]^{-1} \vec{t}_{JI}(\vec{\delta})^+ \quad (2.43)$$

Où la self-énergie $\vec{\Sigma}_J$ est définie par la relation :

$$\vec{\Sigma}_J = \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \vec{U}_J(g) \vec{\Sigma}_J(\vec{\delta}) \vec{U}_J(g)^+ \quad (2.44)$$

avec h l'ordre du groupe G.

Les trois premiers termes, $\vec{E}\vec{I}$, \vec{E}_J , $\vec{\Sigma}_J$, sont invariants par rapport aux éléments de symétrie du groupe G, $\vec{\Sigma}_J(\vec{\delta})$ étant invariant par rapport à ceux du sous groupe $S_{\vec{\delta}}$. Il n'est pas difficile de montrer à partir des relations d'orthogonalité dans la théorie des représentations des groupes finis (Annexe B) que les éléments matriciels de $\vec{\Sigma}_J$ peuvent être obtenus en calculant la trace partielle de la matrice $\vec{\Sigma}_J(\vec{\delta})$.

Cette remarque et la combinaison des équations (2.42-2.43) permettent de construire une procédure itérative pour le calcul numérique de l'énergie propre. Pour un amas constitué d'un atome J, l'élément diagonal de la fonction de Green donnée par la C.B.L.M. s'écrit :

$$G_{00}^J(E) = \left(E\overleftrightarrow{1} - \overleftrightarrow{E}_J - Z \overleftrightarrow{\Sigma}_J \right)^{-1} \quad (2.45)$$

et la densité d'états locale moyennée sur les atomes J est égale à la partie imaginaire de cette quantité divisée par π .

II.2.2.3. - Comparaison avec la S.C.B.L.M. (Scalar Cluster Bethe Lattice Method) :

Nous voudrions comparer la technique de la C.B.L.M. utilisée dans ce travail, avec une méthode récemment développée qui permet de simplifier les équations de la C.B.L.M. pour un alliage topologiquement désordonné [2.31].

L'idée principale de la S.C.B.L.M. consiste à supposer que la matrice $\overleftrightarrow{\beta}_J(\vec{\delta})$ définie par :

$$\overleftrightarrow{\beta}_J(\vec{\delta}) = \left[E\overleftrightarrow{1} - \overleftrightarrow{E}_J - Z \overleftrightarrow{\Sigma}_J + \overleftrightarrow{\Sigma}_J(-\vec{\delta}) \right]^{-1} \quad (2.46)$$

a la même symétrie locale que la fonction de Green $G_{00}^J(E)$ définie par l'équation (2.45) ; ceci implique que $\overleftrightarrow{\Sigma}_J(\vec{\delta})$ a la même symétrie que les trois autres termes du membre de droite de l'équation (2.45) d'où on peut écrire :

$$\overleftrightarrow{\beta}_J = \left[E\overleftrightarrow{1} - \overleftrightarrow{E}_J - (Z-1) \overleftrightarrow{\Sigma}_J \right]^{-1} \quad (2.47)$$

Tout revient donc au calcul de l'élément diagonal de la fonction de Green de l'atome J dans un environnement de Z-1 atomes. Pour des atomes qui possèdent au moins une orbitale de chaque type, sp ou d, la fonction

de Green de l'atome J est scalaire à l'intérieur de sous espaces invariants définis par les orbitales de même type, α ; si on note P_α la projection sur le sous espace α , la fonction de Green de l'atome J s'écrit :

$$G_J(E) = \sum_{\alpha(J)} P_\alpha G_\alpha(E) \quad (2.48)$$

soit encore pour la matrice $\overleftrightarrow{\beta}_J$:

$$\overleftrightarrow{\beta}_J = \sum_{\alpha(J)} P_\alpha G'_\alpha(E) \quad (2.49)$$

où G'_α désigne la projection de la fonction de Green sur le sous-espace α calculée avec Z-1 premiers voisins. Cette écriture a l'avantage de pouvoir facilement mettre en évidence le couplage entre différentes orbitales ; en effet notons n_α la dégénérescence du sous espace α . La moyenne arithmétique des éléments de matrice $\overleftrightarrow{t}_{\alpha(I)\beta(J)}^2$ entre l'orbitale du sous espace α du site I et l'orbitale du sous espace β du site J s'écrit :

$$\overleftrightarrow{t}_{\alpha(I)\beta(J)}^2 = \frac{1}{n_\alpha n_\beta} \sum_{\substack{\alpha(I) \\ \beta(J)}} \overleftrightarrow{t}_{\alpha(I),\beta(J)}^2 \quad (2.50)$$

Ceci permet alors de définir le second moment de la D.O.S. pour un état α dû au couplage avec les états β des voisins.

$$\sigma_{\alpha\beta}^2 = \sum n_\beta \overleftrightarrow{t}_{\alpha(I)\beta(J)}^2 \quad (2.51)$$

En général, la matrice $\overleftrightarrow{t}_{\alpha(I)\beta(J)}$ peut être définie en introduisant la fonction de corrélation de paires entre les atomes i et j :

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{t}_{\alpha(E)\beta(J)}^2 &= \overleftrightarrow{t}_{\beta(J)\alpha(I)}^2 = \\ &= \frac{1}{n_\alpha n_\beta Z} \int d\vec{R} g_{ij}(\vec{R}) \text{Tr} \left[\overleftrightarrow{t}_{ij}(\vec{R}) P_\beta \overleftrightarrow{t}_{ij}(\vec{R}) P_\alpha \right] \end{aligned} \quad (2.52)$$

La fonction de Green de l'état α prend alors pour expression :

$$G_{\alpha(I)} = \frac{1}{E - E_\alpha - \sum_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}^2 G'_\beta(E)} \quad (2.53)$$

$$G'_\beta = \frac{1}{E - E_\beta - \sum_\alpha \tilde{\sigma}_{\beta\alpha}^2 \left(\frac{z-1}{z}\right) G'_\alpha(E)} \quad (2.54)$$

Tout revient à considérer que l'hybridation donne à chaque état α une self-énergie :

$$\sum_\alpha (E) = \sum_{\beta \neq \alpha} \tilde{\sigma}_{\alpha\beta}^2 G'_\beta(E) \quad (2.55)$$

et la fonction de Green pour les différents états obeit à :

$$G_\alpha(E) = G_{0\alpha} [E - \sum_\alpha (E)] \quad (2.56)$$

où $G_{0\alpha}$ étant la fonction de Green de l'état α sans hybridation.

La comparaison entre les deux méthodes C.B.L.M. et S.C.B.L.M. pour les alliages amorphes de deux métaux de transition et les alliages de transition métal polyvalent sera présentée respectivement dans les chapitres III et V.

II.2.3. - DETERMINATION DU PARAMETRE D'ORDRE PAR UNE METHODE THERMODYNAMIQUE :

L'avantage de la méthode C.B.L.M. sur d'autres méthodes comme la C.P.A. est donc d'avoir introduit explicitement une description de l'ordre chimique local dans le calcul de la densité d'états. Reste à déterminer le degré d'ordre qui correspond à l'état d'équilibre de l'alliage étudié ; cet état d'équilibre correspond au minimum de l'énergie libre F du système.

$$F(x, \sigma; T) = E(x, \sigma; T) - T S(x, \sigma) \quad (2.57)$$

Nous nous proposons donc de calculer l'énergie libre en fonction du paramètre σ pour une température T et de déterminer le paramètre σ qui correspond à son minimum. Cette évaluation passe par le calcul de l'énergie interne E et de l'entropie S .

Pour déterminer l'entropie S, nous avons utilisé l'approximation de paires donnée par Kikuchi [2.32] ;

$$S(x, \sigma) = k_B \left\{ (Z-1) \left[(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \right] - \frac{Z}{2} \times \right. \\ \left. (y_{AA} \ln y_{AA} + y_{BB} \ln y_{BB} + y_{AB} \ln y_{AB} + y_{BA} \ln y_{BA}) \right\} \quad (2.58)$$

L'expression (2.58) est cohérente avec le choix du modèle de calcul.

L'énergie interne peut être écrite comme la somme de deux termes ; une énergie d'origine ionique $E_{ion-ion}$ et une énergie d'origine électronique E_{el} . Ce dernier terme est donné par le terme de Hartree-Fock auquel on soustrait l'interaction électron-électron qui est compté deux fois dans ce terme ; finalement on obtient :

$$E_T(x, \sigma) = E_{H.F}(x, \sigma) + E_{ion-ion}(x, \sigma) - E_{el-el}(x, \sigma) \quad (2.59)$$

- L'énergie de Hartree-Fock peut être déterminée à partir du calcul de la D.O.S. totale du système, $N(E) = \sum_I c_I N_I(E)$:

$$E_{H.F} = \int_{-\infty}^{+\infty} E f(E) N(E) dE \quad (2.60)$$

$f(E)$ étant la distribution de Fermi :

$$f(E) = \left\{ \exp \left[(E - E_F) / k_B T \right] + 1 \right\}^{-1} \quad (2.61)$$

E_F étant déterminé à partir de la loi de conservation des charges

$$\sum_I c_I n^I = \sum_I c_I n^I_0$$

$$E_{el-el} = \frac{1}{2} \sum_I G_I \sum_{\beta, \gamma} u_{\beta\gamma}^I n_{\beta}^I n_{\gamma}^I + \frac{V.R}{2N} \sum_{ij} \frac{n^i n^j}{r_{ij}} \quad (2.62)$$

R étant la distance entre premiers voisins, n_{β}^I désignant le nombre d'électrons de l'atome I, β et γ désignant les orbitales (du type s, d ou p dans notre cas) :

$$n_{\beta}^I = \int_{-\infty}^{+\infty} f(E) N_{I\beta}(E) dE \quad (2.63)$$

- L'interaction ion-ion s'écrit enfin :

$$E_{ion-ion}(x, \sigma) = \frac{V.R}{2N} \sum_{i,j} \frac{n_o^i n_o^j}{r_{ij}} \quad (2.64)$$

On peut aussi regrouper les deux derniers termes en notant que $\Delta_I = n^I - n_0^I$.

$$E_{ion-ion}(x, \sigma) - E_{el-el}(x, \sigma) = -\frac{1}{2} \sum_I C_I \sum_{\beta\delta} U_{\beta\delta}^I n_{\beta}^I n_{\delta}^I - \frac{VR}{2N} \sum_{i,j} \frac{n_o^i \Delta_j + n_o^j \Delta_i + \Delta_i \Delta_j}{r_{ij}} \quad (2.65)$$

En remarquant que le deuxième terme du membre de droite de l'équation (2.65) est symétrique par rapport à i et j et que le terme $\sum_j \Delta_j \frac{R}{r_{ij}}$ peut être remplacé par le potentiel intersite moyen $\bar{\phi}_I$ on obtient finalement :

$$E_{ion-ion}(x, \sigma) - E_{el-el}(x, \sigma) = -\frac{1}{2} \sum_I C_I \sum_{\beta,\delta} U_{\beta\delta}^I n_{\beta}^I n_{\delta}^I - \sum_I C_I \bar{\phi}_I (n^I - \frac{1}{2} \Delta_I) \quad (2.66)$$

Il est alors possible de calculer l'énergie libre en fonction du paramètre σ en utilisant les équations (2.53-2.66). Nous devons aussi faire remarquer que ce formalisme permet de calculer de manière autocohérente les transferts de charge produits par la formation de l'alliage. Pour cela, nous partons des niveaux atomiques E_I^0 , ce qui permet de calculer les densités (2.63) d'états locales et les charges sur chaque constituant (d'après équation (2.69)). Nous utilisons alors ces valeurs pour corriger les niveaux atomiques d'après l'équation (2.26) et nous reinjectons ces nouvelles valeurs dans un calcul de densités d'états locales. Cette opération est alors répétée jusqu'à ce que l'autocohérence soit obtenue. Notons que dans la pratique les intégrales (2.60) et (2.63) sont calculées dans le plan complexe de l'énergie ce qui nous assure une meilleure convergence des résultats (voir Annexe C).

Pour conclure il faut rappeler que la méthode utilisée dite du "Cluster Bethe Lattice" permet d'inclure l'ordre à courte portée et de calculer les transferts de charge liés à cet environnement local. Dans les chapitres III et V qui représentent les chapitres d'application de cette méthode aux alliages à base de métaux de transition nous utilisons un amas de un atome. Dans le chapitre III, nous utiliserons une symétrie C.F.C. pour simuler l'environnement géométrique local des alliages amorphes de deux métaux de transition. Un potentiel interatomique de Coulomb n'incluant que la contribution des premiers voisins sera utilisé ; ceci est une approximation raisonnable pour les matériaux désordonnés. Dans le chapitre IV, les composés équiatomiques métaux de transition - métaux polyvalents de structure CsCl seront simulés en utilisant naturellement la symétrie B.C.C. ; dans ce cas le potentiel interatomique Coulombien ne sera pas calculé dans une approximation locale, à cause du caractère à longue distance de l'interaction Coulombienne dans les composés cristallisés.

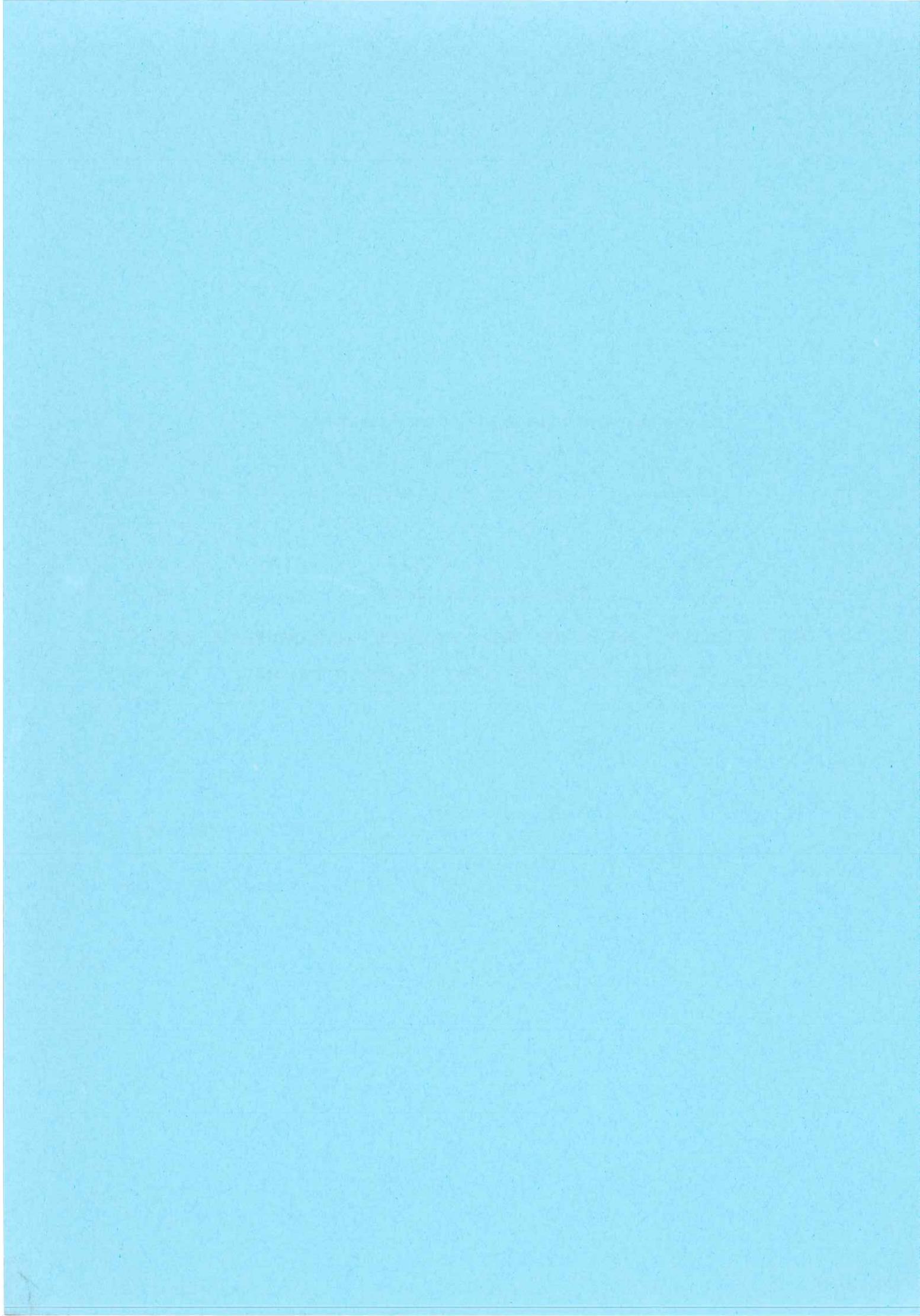
REFERENCE

- (2.1) - P. Soven, Phys. Rev. 156, 809 (1967).
- (2.2) - E.N. Economou, Green's Functions in Quantum Physics Springer, New-York (1979).
- (2.3) - L.M. Schwartz, dans "Excitations in Disordered Systems" (Ed. : M.F. Thorpe) Plenum Press, New-York, 174 (1982).
- (2.4) - T. Kaplan, P.L. Leath, L.J. Gray et H.W. Diehl, Phys. Rev. B, Vol. 21, 4230 (1980).
- (2.5) - F. Brouers, M. Cyrot et F. Cyrot-Lackmann, Phys. Rev. B, Vol. 7, 4370 (1973).
- (2.6) - M. Cyrot, F. Cyrot-Lackmann, M.C. Desjonguères et J.P. Gaspard, J. de Physique, Colloque C7, 285 (1977).
- (2.7) - L.M. Roth, Phys. Rev B, 22, 2793 (1980).
- (2.8) - M. Watabe, Inst. Phys. Conf. Ser. 30, 288 (1977).
- (2.9) - F. Ducastelle, F. Gautier, J. Phys.F. 6, 2039 (1976).
- (2.10) - A. Bieber, F. Gautier, G. Treglia et F. Ducastelle, Sol. State. Commun. 39, 149 (1981).
- (2.11) - B. Movaghar et D. Miller, J. Phys. F. 5, 261 (1975).
- (2.12) - J.P. Gaspard et F. Cyrot-Lackmann, J. Phys. C. 5, 2875 (1972).
- (2.13) - F. Cyrot-Lackmann, Adv. Phys. 16, 393 (1967).
- (2.14) - P. Turchi, F. Ducastelle et G. Treglia, J. Phys. C. : Sol. State. Phys. 15, 2891 (1982).
- (2.15) - R. Haydock, dans Solid. State. Physics. (Eds : H. Ehrenreich, F. Seitz et D. Turnbull) 35, 216 (1980).
- (2.16) - D. Mayou, A. Pasturel et D. Nguyen Manh, J. Phys. C. 19, 719 (1986).
- (2.17) - M.F. Thorpe dans "Excitation in Disordered Systems" (Ed. : M.F. Thorpe) Plenum Press, New-York, p. 85 (1972).
- (2.18) - F. Yudurain et J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. B, 11, 2957 (1985).
- (2.19) - R.C. Kittler et L.M. Falicov, J. Phys. C. 9, 4254 (1976).
- (2.20) - M.O. Robbins, Ph. D. Thesis, University of California Berkeley, (1983).

- (2.21) - C.N.J. Wagner, Rapidly Quenched Metals V,
(Eds. : S. Steeb et H. Warlimont), p. 405 (1985).
- (2.22) - J.F. Sadoc et C.N.J. Wagner, dans Glassy Metals II,
(Eds. : H. Beck et H.J. Guntherodt), p.51 (1983).
- (2.23) - A.B. Bhatia et Thornton, Phys. Rev. B, 2, 3007 (1970).
- (2.24) - O.K. Andersen et O. Jepsen, Physica (Utrecht) 91, B, 317 (1977).
- (2.25) - J. Ziman dans Solid State Physics, Eds. : H. Ehrenreich, F. Seitz,
et D. Turnbull, (Academic, New-York, 1971), Vol. 26, p.1.
- (2.26) - Shiba, Prog. Theor. Phys. 46, 77 (1971).
- (2.27) - J.P. Gaspard dans "Les amorphes métalliques", Aussois, p. 443 (1983).
- (2.28) - R.P. Messner, Phys. Rev. B, Vol 23, 1616 (1981).
- (2.29) - B. Vasvari, J. Phys. F., 13, 69 (1983).
- (2.30) - F. Gautier, J. Van der, Rest et F. Brouers, J. Phys. F. 5, 228 (1975).
- (2.31) - D. Mayou, D. Nguyen Manh, A. Pasturel, F. Cyrot-Lackmann,
Phys. Rev. B, 33, 3384 (1986).
- (2.32) - R. Kikuchi, J. Chem. Phys. 60, 1071 (1974).

CHAPITRE III

APPLICATION AUX ALLIAGES AMORPHES DE
DEUX METAUX DE TRANSITION



CHAPITRE III

APPLICATION AUX ALLIAGES AMORPHES DE DEUX

METAUX DE TRANSITION

Pour étudier les prédictions générales de la C.B.L.M., nous allons tout d'abord aborder les alliages amorphes de deux métaux de transition. Il faut dire que cette classe d'alliages est particulièrement intéressante dans la mesure où ils peuvent être élaborés dans une large gamme de composition. Ceci donne la possibilité d'étudier la dépendance en composition de leurs propriétés physiques telle que les grandeurs thermodynamiques, le transport etc.... Des efforts théoriques ont déjà été faits pour comprendre les propriétés électroniques de ces alliages. Une série de calculs de densités d'états dans des composés cristallisés ont été entrepris pour simuler le comportement des alliages amorphes [3.1]. Dans le cas des alliages à base de zirconium, des calculs non autocohérents pour le transfert de charge ont été faits en utilisant soit un modèle quasipériodique de 90 atomes [3.2] soit des petits amas [3.3]. Pour ce type de calculs, une nette amélioration, tenant compte de l'autocohérence, a été proposée par Fujiwara [3.4] ; pour les alliages Zr_xCu_{1-x} , il a utilisé une méthode basée sur une combinaison linéaire non paramétrisée d'orbitales atomiques en conjonction avec la méthode de récursion [3.5], la topologie de l'amorphe étant simulée par un amas de grande dimension.

Cependant ces méthodes basées sur les premiers principes ne sont pas très transparentes et si elles sont performantes pour les systèmes périodiques, leur application à des systèmes désordonnés est plus contestable. Parallèlement, des méthodes basées sur une approche paramétrisée pour calculer les structures électroniques des métaux liquides ou amorphes ont été développées avec succès [3.6].

Très récemment ce type de méthode a été étendue aux alliages amorphes [3.7]. Malheureusement, dans toutes ces méthodes d'alliages, les effets de l'ordre chimique local sur les propriétés électroniques ne sont pas pris en compte alors que de récentes investigations structurales montrent l'importance du problème.

En effet des déterminations précises des facteurs de structure partiels [3.8] ont montré qu'un certain degré d'ordre chimique existe dans ces alliages. Dans le formalisme de Bhatia-Thornton, cet ordre chimique local se traduit par un facteur de structure partiel $S_{cc}(q)$, (décrivant les fluctuations de concentration) différent de la valeur $x(1-x)$. La figure 3.1 représente la valeur $S_{cc}(q)/x(1-x)$ pour l'alliage amorphe $Ni_{65}Zr_{35}$.

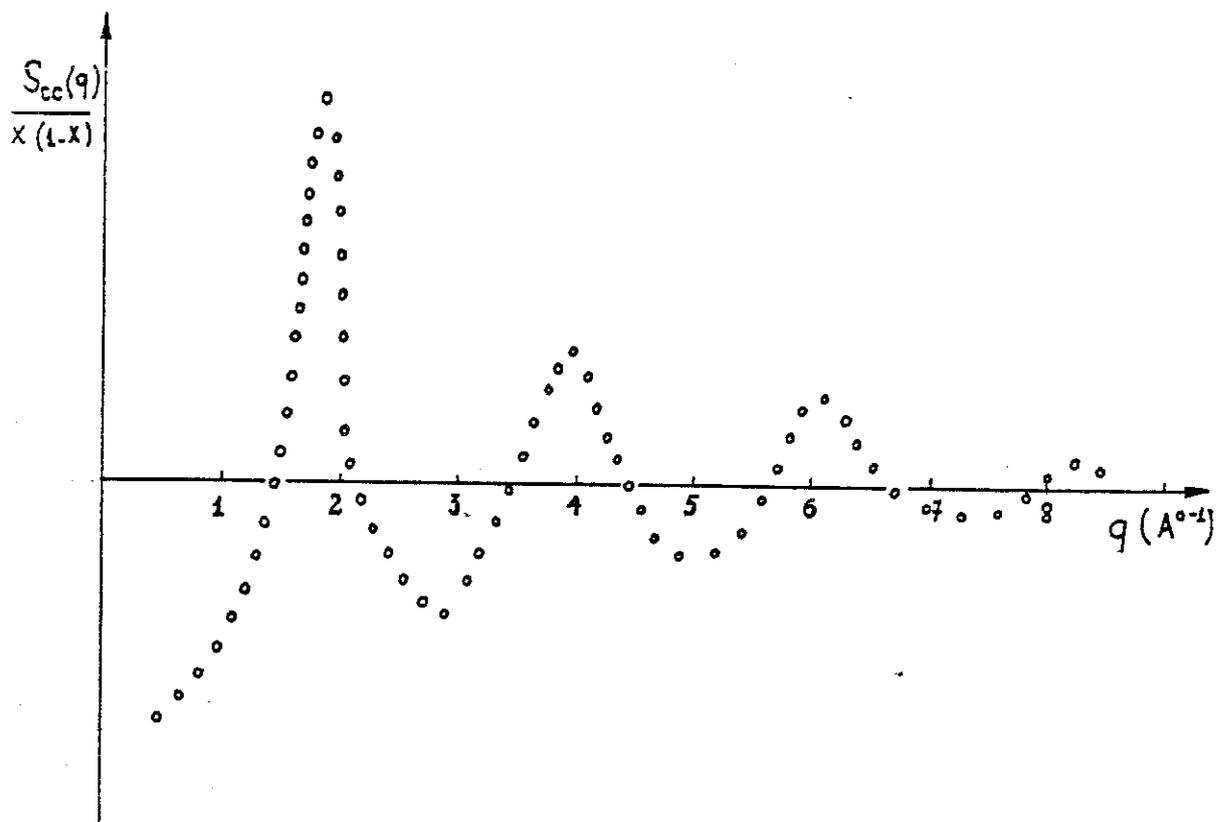


Figure 3-1 : Facteur de structure partiel $S_{cc}(q)/x(1-x)$ de l'alliage amorphe $Ni_{65}Zr_{35}$.

D'après les premiers résultats expérimentaux, il semble que l'importance de cet ordre chimique varie soit avec la composition, soit avec les éléments constituant l'alliage et la C.B.L.M. est bien adaptée pour mettre en évidence une telle dépendance. Enfin pour conclure cette présentation, le rôle de l'hybridation sd a souvent été utilisé dans l'interprétation de certaines propriétés physiques, notamment les propriétés de transport. Nous essaierons aussi de dégager l'importance de ce terme sur la forme des densités d'états locales ou totale [3.9].

III.1. - APPLICATION AUX ALLIAGES $Cu_x(Zr, Ti, Hf)_{1-x}$

III.1.1. - Choix des paramètres :

Avant d'aborder le problème de la détermination des paramètres du Hamiltonien, nous devons préciser le choix de la symétrie locale utilisée dans notre méthode. Des mesures d'absorption de rayon X (EXAFS) [3.9] montrent que le nombre de coordination moyen entre premiers voisins est presque constant et égal à 12. Ces résultats sont présentés dans la table III.1. :

Tableau III.1. : nombres de coordination partiels et total déterminés par EXAFS.

		Cu	Zr	Total
$Cu_{33}Zr_{67}$	Cu	4.6	7.8	12.4
	Zr	4.0	7.8	11.8
$Cu_{50}Zr_{50}$	Cu	5.8	5.6	11.4
	Zr	5.0	5.6	10.6
$Cu_{66}Zr_{34}$	Cu	6.9	4.6	11.5
	Zr	8.6	3.7	12.3

Des simulations de structure atomique [3.2] donne aussi un nombre de premiers voisins sensiblement égal à 12. En outre il existe un très bon accord en général entre les spectres expérimentaux de photoémission et les densités d'états électroniques calculées dans la structure CuAu_3 par la méthode ASW [3.1].

Ces remarques nous conduit à choisir la symétrie cfc pour simuler l'environnement local des alliages amorphes à base de deux métaux de transition.

Les structures de bandes des métaux de transition peuvent être modelisées à partir d'une bande s du type électron libre et de 5 bandes d. Les structures des bandes d sont très semblables pour tous les métaux de transition et certains auteurs [3.11] ont montré qu'elles pouvaient toutes être décrites par des "bandes canoniques". Pour des éléments d'une structure cristallisée donnée, seules la largeur de bande et l'énergie de site dépendent de l'espèce atomique. Les éléments de matrice de transfert peuvent être calculés à partir des paramètres de Slater-Koster [3.12] dans la base de représentation irréductible du groupe de symétrie qui laisse invariant la liaison entre deux sites voisins. Dans un réseau c.f.c., le groupe de symétrie locale de cette direction est le groupe C_{2v} et la forme de la matrice de transfert est alors donnée par :

$$\vec{T}_{IJ}(\vec{\delta}) : \begin{bmatrix} a & b & 0 & 0 & e & 0 \\ c & d & 0 & 0 & g & 0 \\ 0 & 0 & p & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & q & 0 & 0 \\ f & h & 0 & 0 & r & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

avec $a = ss\sigma$, $b = c = \sqrt{3}/2 \text{ sd}\sigma$, $d = 1/4 [3 \text{ dd}\sigma + \text{ dd}\delta]$,
 $e = f = -1/2 \text{ sd}\sigma$, $g = h = \sqrt{3}/4 [\text{ dd}\sigma - \text{ dd}\delta]$, $p = \text{ dd}\delta$, $q = \text{ dd}\pi$,
 $r = 1/4 [\text{ dd}\sigma + 3 \text{ dd}\delta]$, $s = \text{ dd}\pi$.

La bande s du métal de transition est essentiellement du type électron libre et dans les calculs elle est modélisée par une simple bande de largeur [3.13]:

$$W_s = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2m a^2} \quad (3.2)$$

a étant la distance entre premiers voisins. Pour chaque élément, $ss\sigma$ est renormalisé de manière à ce que l'on retrouve la bonne largeur W_s dans le réseau de Bethe :

$$W_s = 4 \sqrt{Z-1} t_{ss\sigma}^{\text{Bethe}} \quad (3.3)$$

Pour les paramètres $\text{ dd}\sigma$, $\text{ dd}\pi$, $\text{ dd}\delta$ nous choisissons les relations classiques [3.14] :

$$\text{ dd}\sigma \approx -2 \text{ dd}\pi, \quad \text{ dd}\delta \approx 0.0 \quad (3.4)$$

et $\text{ dd}\sigma$ est renormalisé de manière à ce que la CBLM donne la bonne largeur de band W_d . Les largeurs W_d sont issues des travaux de Moruzzi et collaborateurs [3.15].

Le terme d'hybridation sd dans le métal de transition peut être déduit des équations de Harrison [3.16].

$$\text{ sd}\sigma = \alpha [ss\sigma, \text{ dd}\sigma]^{1/2} \quad (3.5)$$

où la valeur α est égale à 1.24 [3.17]. Cette valeur semble réaliste pour décrire les effets d'hybridation dans le Zirconium mais un peu moins bonne pour décrire les métaux 3d comme nous le verrons par la suite.

Le choix des énergies de site a déjà fait l'objet d'un long débat et ce n'est pas notre but d'y revenir [3.18]. Nous adopterons la méthode

la plus classique, c'est à dire de considérer que ces grandeurs peuvent être obtenues à partir des niveaux atomiques dans la configuration $d^{n+1}s^1$.

Tous les paramètres utilisés sont regroupés dans le tableau III.2. :

Tableau III.2. : Paramètres électroniques de notre modèle.

	W_d (LT)	W_s (LT)	E_d (LT)	E_s (LT)	W_d (ET)	W_s (ET)	E_d (ET)	E_s (ET)
Cu_xTi_{1-x}	3.06	17.60	-2.62	-0.70	6.10	14.11	2.62	1.26
Cu_xZr_{1-x}	-	-	-2.54	-0.62	8.60	11.64	2.54	1.63
Cu_xHf_{1-x}	-	-	-2.60	-0.68	9.60	12.05	2.60	1.48

Les seuls paramètres restant de notre modèle sont les énergies Coulombiennes. Là encore l'utilisation d'énergie écrantée ou non a été souvent discutée. Il apparaît néanmoins que dans l'alliage, ce sont les énergies Coulombiennes écrantées qui doivent être utilisées [3.17-3.19]. Dans leur calcul de C.P.A., Gautier et al [3.20], ont utilisé la même valeur de $U_{dd} = 1.6$ eV pour les métaux de transition et leurs alliages. Comme la relation U_{dd}/V doit satisfaire la condition de stabilité de charge [3.21] un choix raisonnable est le suivant :

$$U_{dd} = 1.6 \text{ eV}, U_{sd} = 0.75 \text{ eV}, U_{ss} = 0.5 \text{ eV}, V = 0.25 \text{ eV}$$

Enfin un potentiel interatomique de Coulomb n'incluant que la contribution des premiers voisins sera utilisé ; ce type de potentiel est bien adapté pour décrire les milieux désordonnés et a été déjà utilisé par Brouers [3.22] dans son étude sur les alliages liquides. Ceci se traduit par des expressions particulières pour les déplacements de bande et les termes d'énergie, décrivant les interactions électron-électron et ion-ion. Les nouvelles

expressions sont :

$$\begin{aligned} \Delta E_I^s &= U_{ss} \Delta_I^s + U_{sd} \Delta_I^d + VZ (p_{II} \Delta_I + p_{IJ} \Delta_J) \\ \Delta E_I^d &= U_{dd} \Delta_I^d + U_{sd} \Delta_I^s + VZ (p_{II} \Delta_I + p_{IJ} \Delta_J) \end{aligned} \quad (3.6)$$

et le terme énergétique :

$$E_{ion.ion} - E_{el.el} = -\frac{1}{2} \sum_I c_I \sum_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta}^I n_\alpha^I n_\beta^I - \frac{V \cdot Z}{2} \sum_I c_I \sum_J p_{IJ} [n_I n_J - n_I^0 n_J^0] \quad (3.7)$$

III.1.2. : Résultats pour le système $Cu_x Zr_{1-x}$:

Les trois alliages $Cu_x (Zr, Ti, Hf)_{1-x}$ ayant le même comportement, nous présentons les résultats détaillés uniquement pour le système $Cu_x Zr_{1-x}$:

III.1.2.1. : Minimisation de l'énergie libre :

Pour chaque composition x , en utilisant la procédure du calcul de l'énergie libre explicitée au chapitre II, nous calculons l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre à courte distance σ à la température $T = 300K$. Les résultats sont présentés sur la figure (3.2).

Nous constatons que dans la gamme de composition $0.20 < x < 0.75$, les courbes d'énergie libre ne présentent pas de minimum, indiquant ainsi l'absence d'ordre chimique local. A la composition $x = 0.85$, le système se stabilise dans sa configuration d'ordre maximum. Il faut noter que les résultats expérimentaux [3.23-3.24] obtenus à partir de diffraction neutronique indiquent un ordre pratiquement nul pour les compositions classiques d'amorphisation ($0.20 < x < 0.60$).

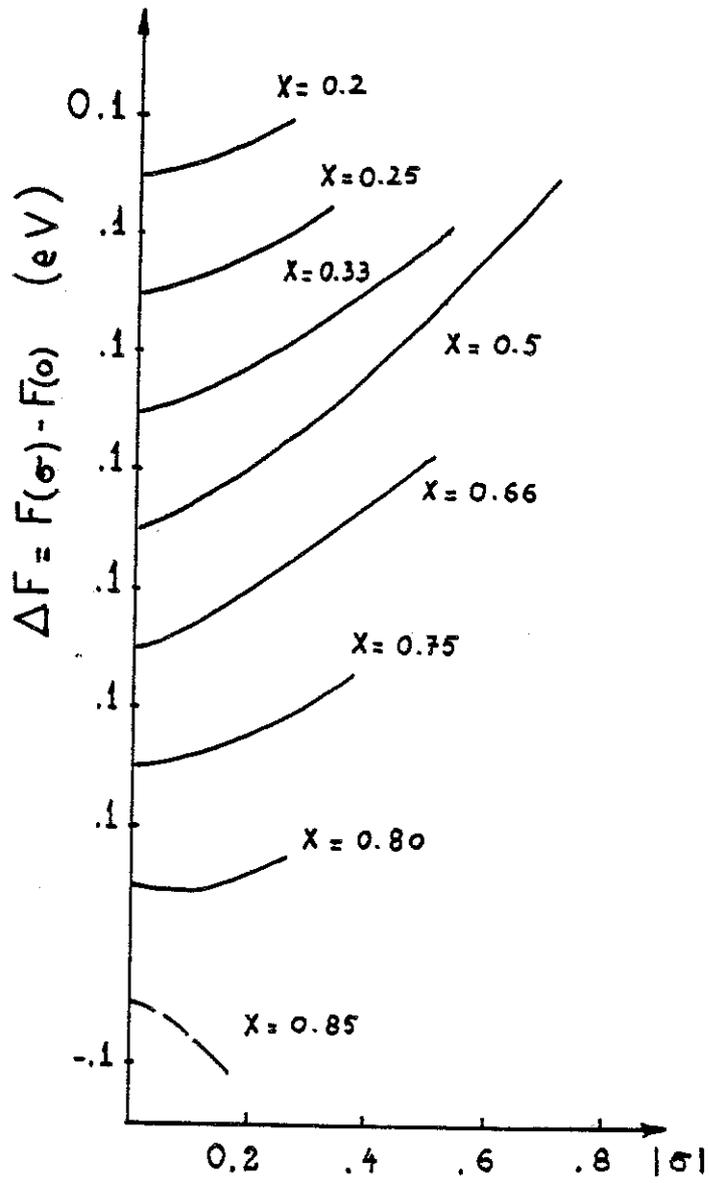


Fig. 3.2. : Evolution de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre σ dans les alliages $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$.

III.1.2.2. - D.O.S. dans la gamme de composition $0.20 < x_{Cu} < 0.75$:

Les D.O.S. obtenues dans la gamme de composition $0.20 < x_{Cu} < 0.75$ sont présentés sur la figure 3.3..

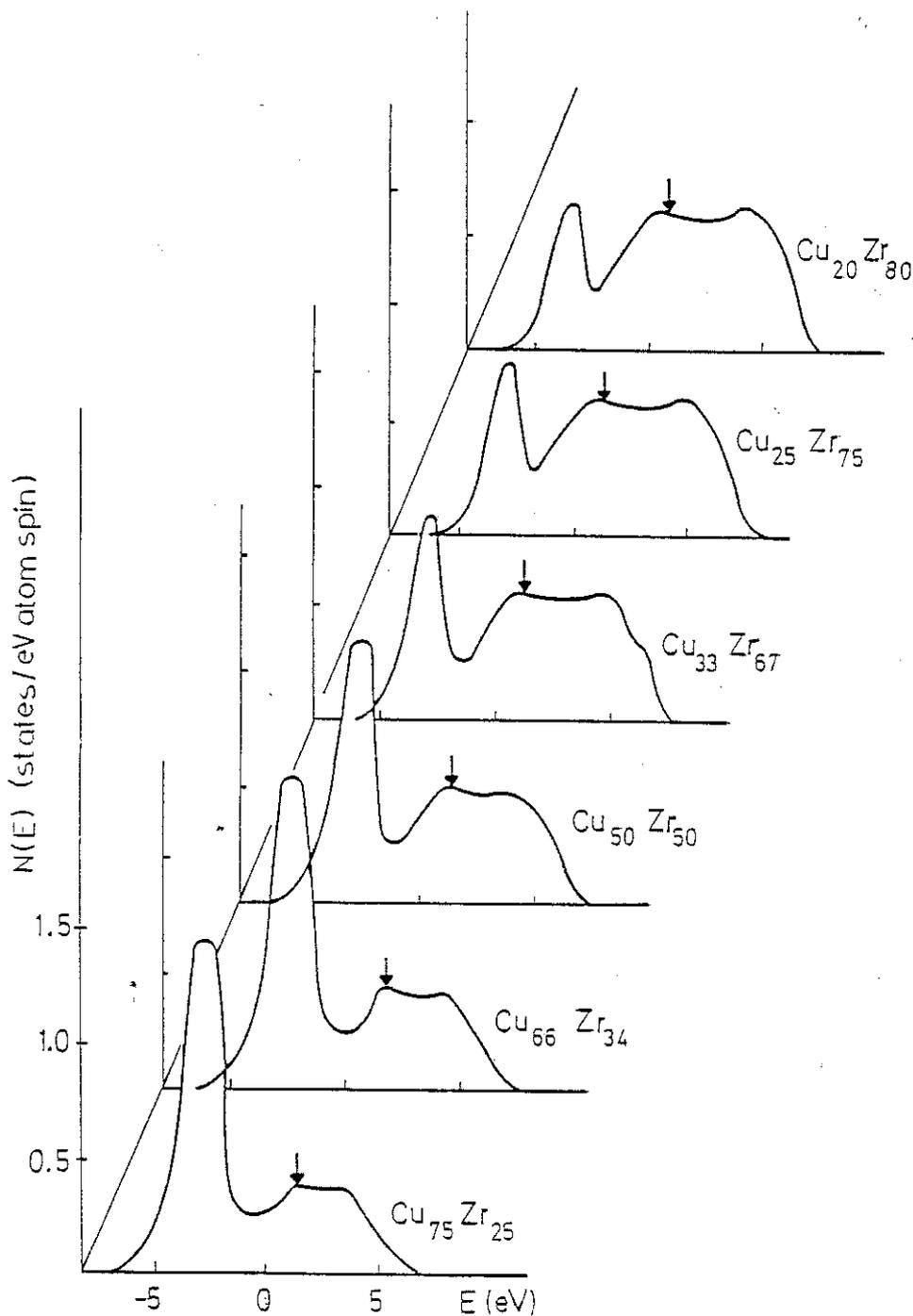


Fig. 3.3. : Densités d'états calculées dans les alliages amorphes Cu_xZr_{1-x} .

La structure à deux pics obtenue expérimentalement en photoémission est bien représentée dans nos calculs : le pic situé aux grandes valeurs d'énergie de liaison décrit essentiellement les états d du métal de fin de série (ici le cuivre) alors que les états situés au niveau de Fermi appartiennent à la bande d du Zirconium. Afin de préciser la répartition exacte des différents états nous présentons les D.O.S. partielles pour l'alliage $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ (Fig. 3.4.).

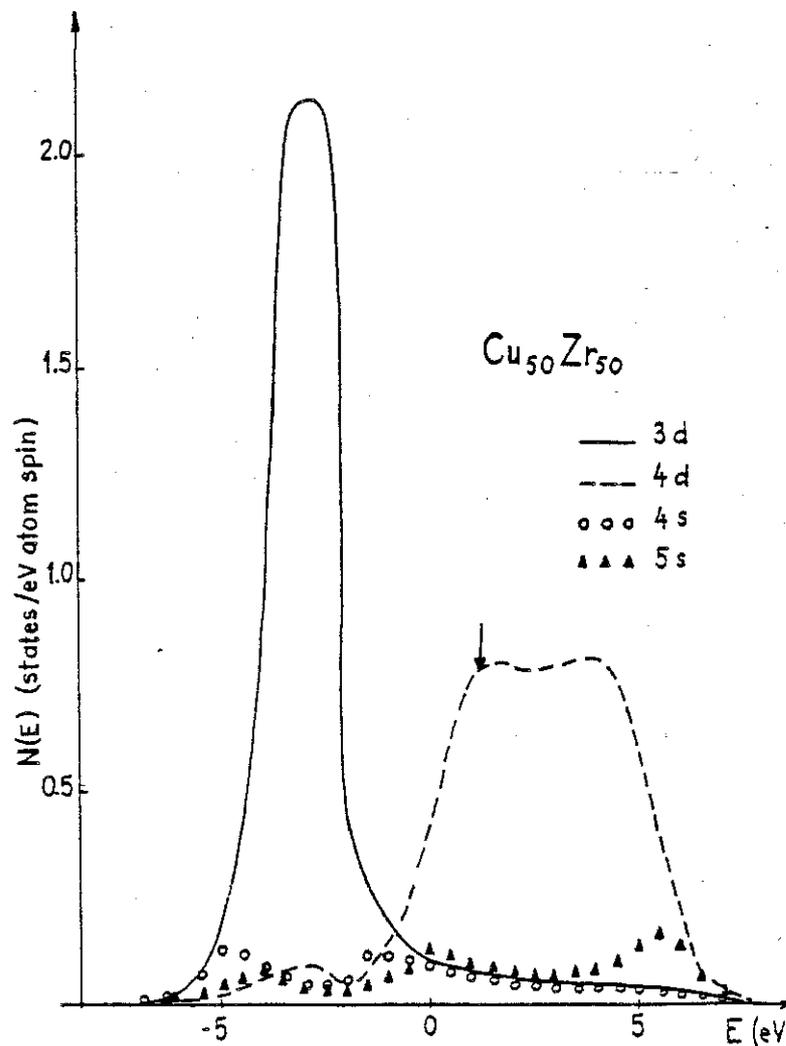


Fig. 3.4. : Densités d'états locales dans l'alliage $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$.

Pour avoir une utilisation quantitative, les modèles doivent prédire au moins correctement les positions relatives des deux sous bandes, le recouvrement entre les différentes contributions locales et les tendances de la D.O.S. au niveau de Fermi. Nous allons discuter les résultats fournis par notre modèle en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux ou théoriques.

a) La position du maximum de la bande d du cuivre par rapport au niveau de Fermi est en très bon accord avec les spectres U.P.S. fournis par Oelhafen. La comparaison est faite dans le tableau où la dépendance en composition de cette quantité est bien mise en évidence.

Tableau III.3. :

Position du maximum de la bande d du Cu par rapport à E_F dans les alliages Cu_xZr_{1-x}

	(Theor.) ΔE_B (eV)		(Exp.) ΔE_B (eV)
$Cu_{33}Zr_{67}$	3.8	$Cu_{30}Zr_{70}$	3.5
$Cu_{50}Zr_{50}$	3.6	$Cu_{40}Zr_{60}$	3.4
$Cu_{66}Zr_{34}$	3.4	$Cu_{60}Zr_{40}$	3.2

b) Le déplacement des états 3d du cuivre vers les plus basses énergies lors de la formation de l'alliage. Nos calculs donnent respectivement pour les compositions $x_{Cu} = 0.66, 0.5, 0.33$ des déplacements ΔE_d égaux à 0.8 eV, 1 eV et 1,2 eV. Ils sont comparables aux valeurs expérimentales qui varient de 1 eV à 1.3 eV.

c) L'évolution de la D.O.S. partielle du Zirconium en fonction de la composition est représentée sur la figure 3.5.. Les faits les plus importants sont que la bande 4d du Zirconium se retrécit au fur et à mesure que la composition en Zirconium diminue (diminution des contacts Zirconium-Zirconium en premiers voisins) et que la position du niveau de Fermi ne varie pratiquement pas en fonction de la composition. L'apparition d'états de plus basse énergie dans la bande 4d du Zr quand la composition en Cu croît, indique que l'interaction 3d-4d est de plus en plus importante.

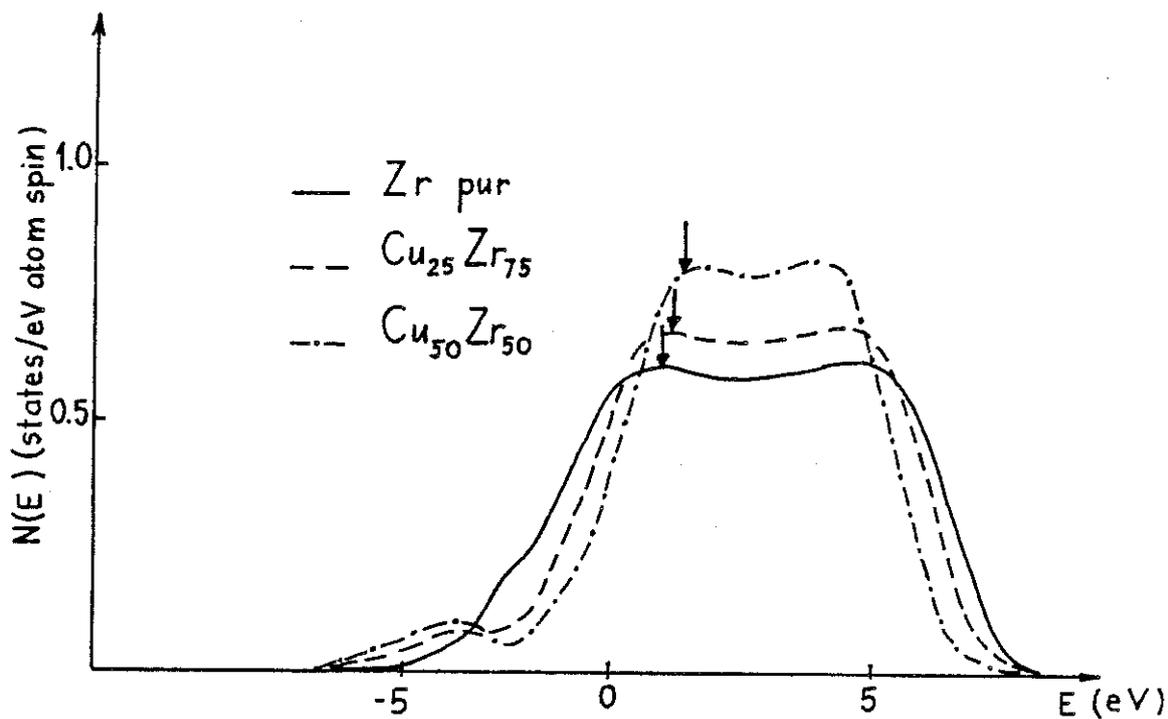


Fig. 3.5. : Densités d'états 4d du Zirconium en fonction de la composition.

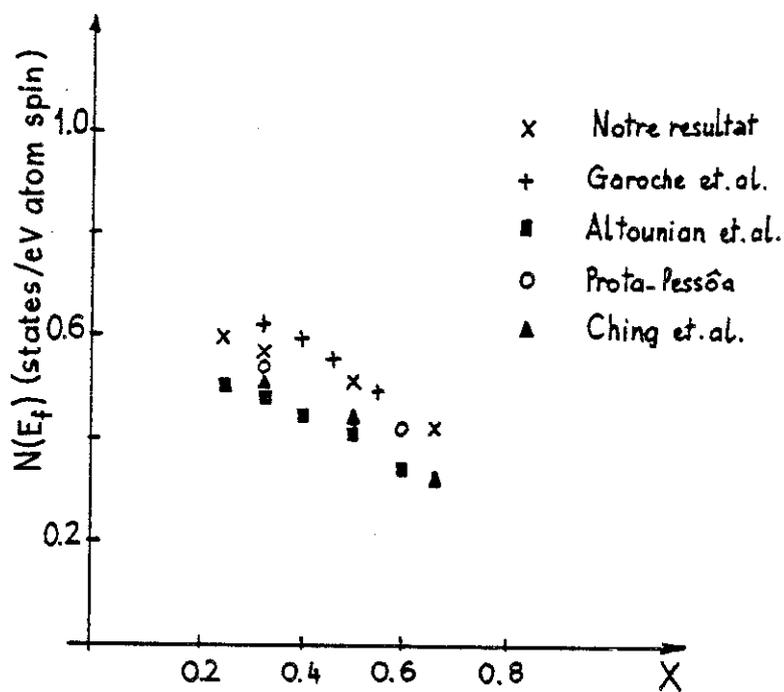


Fig. 3.6. : Comparaison des densités d'états au niveau de Fermi pour les alliages $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$.

d) La figure 3.6 représente la dépendance en composition de la D.O.S. au niveau de Fermi ; nos résultats sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus à partir de la chaleur spécifique [3.25] et dans des mesures de supraconductivité [3.26] ; nous avons aussi incorporé dans cette comparaison les résultats théoriques fournis par Ching [3.2] et par Frota-Pessôa [3.7].

Là encore un bon accord indique que le modèle choisi dans ce travail est bien adapté à la description des D.O.S. dans les alliages amorphes de deux métaux de transition. À noter que les états 4d du Zirconium représentent la contribution principale des états occupés au niveau de Fermi.

e) Le problème du transfert de charge est plus délicat à discuter de part la nature même de la définition du transfert de charge. En effet dans un modèle de liaison forte, la valeur du transfert de charge est essentiellement liée aux valeurs choisies pour les interactions Coulombiennes ; à remarquer que dans les calculs ab-initio, la définition de la charge n'est pas unique non plus. Les résultats obtenus avec le choix des paramètres fait au paragraphe III.1.1. sont présentés dans le tableau III.4..

Ces résultats indiquent qu'il y a un très faible transfert de charge dans le gamme de composition amorphisable, les atomes de Zirconium ayant une légère tendance à donner des électrons aux atomes de cuivre. Cette tendance est dominée par une compensation de charge entre les orbitales s et d des atomes Cu, parce que la bande d du Cu étant pleine, elle ne peut recevoir des électrons. Ainsi, l'effet de transfert de charge dans l'alliage amorphe à base de cuivre montre le rôle important des électrons s dans l'arrangement de charge et en particulier, dans l'apparition de l'ordre chimique du côté riche en Cu que l'on a trouvé pour l'alliage $\text{Cu}_{85}\text{Zr}_{15}$. Notons aussi que ces résultats sont en bon accord avec les calculs de Moruzzi et al [3.1]

Tableau III.4. : Transfert de charge dans les alliages $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$

	$\Delta Q^s/\text{Cu}$	$\Delta Q^d/\text{Cu}$	$\Delta Q^s/\text{Zr}$	$\Delta Q^d/\text{Zr}$
$\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{80}$	0.434	- 0.376	- 0.010	- 0.004
$\text{Cu}_{25}\text{Zr}_{75}$	0.432	- 0.365	- 0.016	- 0.006
$\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$	0.427	- 0.343	- 0.025	- 0.016
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$	0.415	- 0.303	- 0.055	- 0.057
$\text{Cu}_{66}\text{Zr}_{34}$	0.386	- 0.263	- 0.103	- 0.136
$\text{Cu}_{75}\text{Zr}_{25}$	0.359	- 0.241	- 0.144	- 0.210
$\text{Cu}_{85}\text{Zr}_{15}$	0.408	- 0.219	- 0.341	- 0.704

qui utilisent la méthode A.S.W. pour les composés cristallisés de concentration équivalente.

Pour terminer cette discussion, nous pouvons rappeler que dans la gamme classique d'amorphisation, les résultats fournis par nos calculs pour les alliages $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$ sont cohérents avec les résultats issus de la littérature.

Nous avons aussi calculé la densité d'états électroniques des alliages $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$ dans cette gamme de concentration en utilisant la méthode S.C.B.L.M.. La comparaison entre les résultats de la C.B.L.M. et S.B.L.M. est présentée sur la figure 3.7.. On peut constater que la méthode S.C.B.L.M. reproduit bien la structure électronique des alliages amorphes désordonnés. Dans les deux paragraphes suivant, nous voudrions aborder par contre deux problèmes peu discutés jusqu'à présent.

Le premier concerne l'hybridation sd dans les alliages, le deuxième l'apparition d'un fort ordre chimique local pour des compositions riches en cuivre.

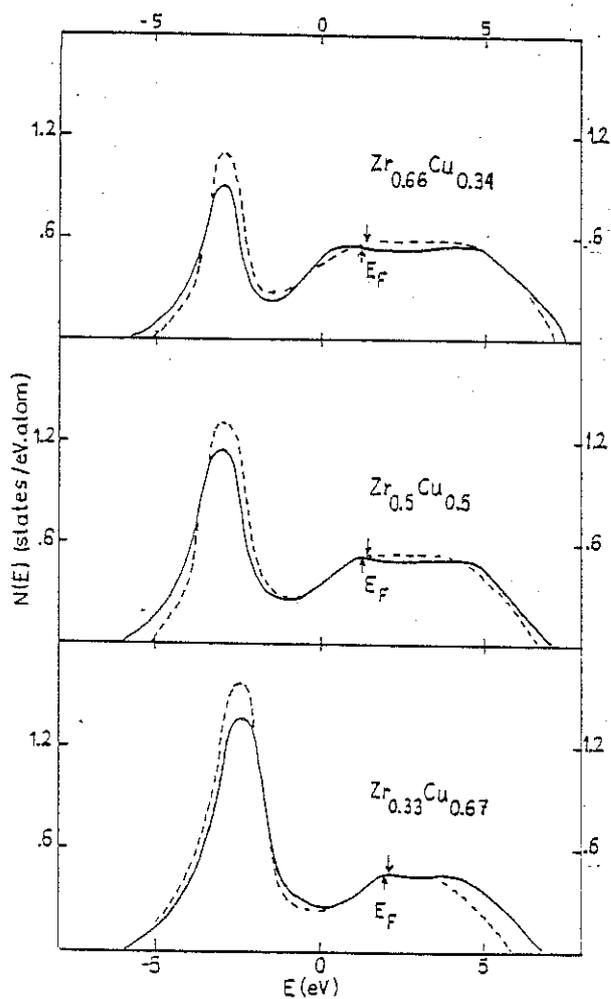


Fig. 3.7. : Comparaison des méthodes C.B.L.M. et S.C.B.L.M. (...) pour des alliages $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$.

III.1.2.3. : Etude des états s au niveau de Fermi :

L'analyse des états s du cuivre et du Zirconium comme celle présentée sur la figure 3.8. indique une diminution de la densité d'états s qui sont situés à l'intérieur de la bande d du Zirconium. Ce résultat peut être interprété à partir de l'effet d'hybridation sd entre une bande s et une bande d.

Considérons deux bandes s et d non hybridées comme sur la figure 3.8.

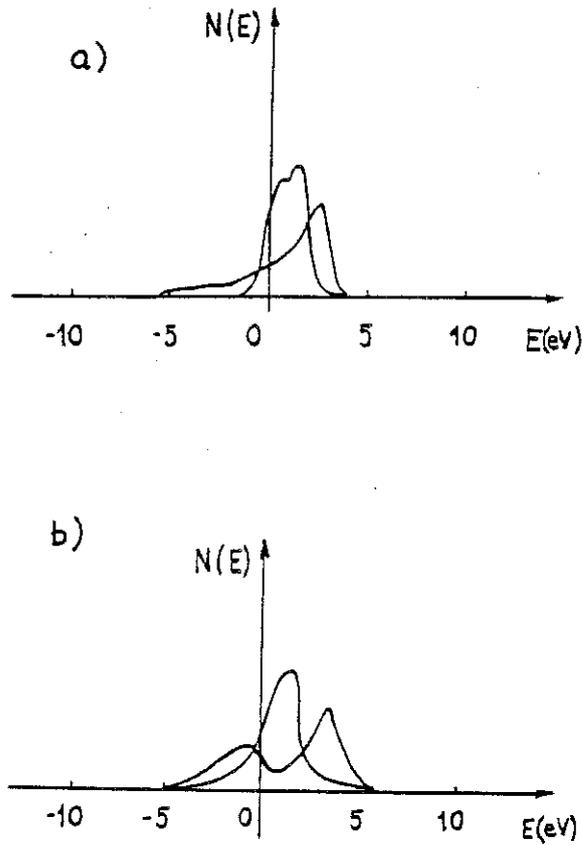


Fig. 3.8. : Effet d'hybridation sd : (a) DOS d et s non hybridées
(b) DOS d et s hybridées (les deux DOS ne sont pas à la même échelle).

En utilisant le formalisme d'hybridation pour un système désordonné décrit au paragraphe III.2.2.3. et en l'appliquant aux deux bandes on obtient pour la fonction de Green de la bande s hybridée :

$$G_s(z) = G_{0s} [z - \sigma_{sd}^2 G_d(z)] \quad (3.8)$$

où rappelons le, G_{0s} désigne la fonction de Green de la bande s non hybridée et $\sigma_{sd}^2 G_d(z)$ la self énergie, due au couplage avec la bande d. La D.O.S. des états s est alors donnée par

$$\begin{aligned} n_s(z) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{0s} [z - \sigma_{sd}^2 G_d(z)] = \\ &= -\frac{1}{\pi} \int n_{0s}(E) \text{Im} \left[\frac{1}{z - E - \sigma_{sd}^2 G_d(z)} \right] dE \end{aligned}$$

$$= \int n_{0j}(E) L_s(z, E) dE \quad (3.9)$$

avec

$$L_s(z, E) = \frac{\sigma_{sd}^2 n_d(z)}{[z - \sigma_{sd}^2 \operatorname{Re} G_d(z)]^2 + [\pi \sigma_{sd}^2 n_d(z)]^2} \quad (3.10)$$

On constate donc que la D.O.S. de la bande s hybridée est la valeur de la D.O.S. de la bande non hybridée pondérée par une Lorentzienne $L_s(z, E)$ de largeur $2\pi \sigma_{sd}^2 n_d(z)$, $n_d(z)$ désignant la D.O.S. de la bande d hybridée.

Si par exemple la D.O.S. de la bande s est calculée à une énergie correspondant au milieu de la bande d, $\operatorname{Re} G_d(z) \approx 0$, on voit que les états s non hybridés sont pondérés par une Lorentzienne centrée sur z et de largeur $2\pi \sigma_{sd}^2 n_d(z)$. Si l'hybridation est suffisamment forte, la largeur de la Lorentzienne est plus grande que celle de la D.O.S. non hybridée et une part importante de la Lorentzienne ne contribue pas dans le calcul de $n_s(z)$ ce qui conduit à une décroissance des états s à l'intérieur de la bande d (figure 8.3.b).

Nous retrouvons des effets analogues dans les alliages $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$ ce qui se traduit en particulier par une pente négative des densités d'états s (celles du Cuivre et du Zirconium) au voisinage du niveau de Fermi. En fait c'est essentiellement l'hybridation entre la bande d du Zirconium et les bandes s des deux constituents qui doit être prise en compte au niveau de Fermi. Les conséquences de cette dérivée négative de la densité d'états s sont importantes pour l'interprétation des propriétés de transport ; nous reviendrons plus en détail sur ce problème dans le chapitre IV où nous discuterons du coefficient de Hall et de son signe.

III.1.2.4. - D.O.S. dans la gamme de composition $x_{\text{Cu}} \geq 0.8$:

Le deuxième résultat remarquable fourni par nos calculs est la dépendance en composition de l'ordre chimique local. En effet si nous avons vu que l'ordre local est nul dans la gamme $0.25 \leq x_{\text{Cu}} < 0.75$, il n'en est pas de même pour les compositions supérieures ou égale à 80 % de Cu. Cette apparition d'ordre chimique implique des changements importants dans la structure électronique des alliages, comme on peut le voir sur la figure 3.9. Elle est caractérisée par une forte diminution de la bande d du Zirconium dans la mesure où l'ordre chimique local impose aux atomes de Zirconium de n'être entourés que d'atomes de cuivre ; la D.O.S. au niveau de Fermi possède maintenant une forte contribution d'états s du cuivre (environ 43 %) et égale à 0.225 états /eV atome-spin alors qu'elle est de 0.384 états /eV atome-spin pour la composition $x_{\text{Cu}} = 0.75$. On peut alors assimiler le comportement du Zirconium à celui d'une impureté dans la matrice de cuivre.

L'origine de cet ordre chimique important peut être recherchée dans la position du niveau de Fermi dans un minimum de D.O.S. et se justifier par un critère de stabilité énergétique. En effet une forte interaction d-d conduit la plupart du temps à la création de niveaux liants et antiliants bien séparés en énergie d'où la formation d'un pseudogap ; du point de vue énergétique, cette situation est particulièrement favorable pour les alliages dont le niveau de Fermi est situé dans le pseudogap puisque seuls les niveaux liants sont remplis. L'ordre chimique local en augmentant les contacts entre atomes d'espèce différente vient renforcer ce phénomène conduisant à des configurations énergétiquement encore plus favorables.

L'utilisation d'une simple règle de somme permet d'obtenir la composition pour laquelle ce phénomène apparaît ; en effet si on écrit que

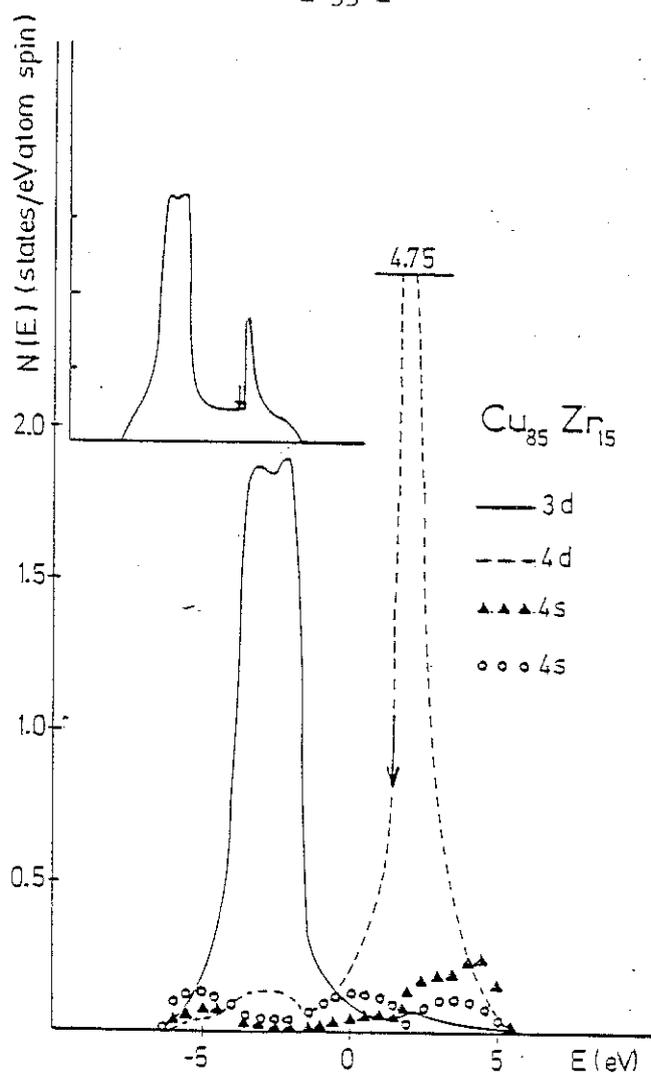
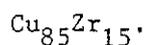


Fig. 3.9. : Densités d'états totale et locales dans l'alliage



cela correspond à la position du niveau de Fermi dans la pseudogap séparant les niveaux liants (essentiellement ceux du cuivre) et les niveaux antiliants (ceux du Zirconium) on obtient :

$$Z_{\text{Cu}} \cdot x + Z_{\text{Zr}} \cdot (1 - x) = 12x \quad (3.11)$$

Z_{Cu} désignant la valence du cuivre, $Z_{\text{Cu}} = 11$, Z_{Zr} celle du Zirconium, $Z_{\text{Zr}} = 4$; cette équation donne $x_{\text{Cu}} = 0.8$ ce qui correspond bien à notre calcul numérique.

Afin d'étudier plus en détail l'apparition de l'ordre chimique nous avons analysé les différentes contributions de l'énergie d'ordre et leurs variations en fonction du paramètre d'ordre. La variation de l'énergie

totale peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} \Delta E_T(x, \sigma) &= E_T(x, \sigma) - E_T(x, 0) = \\ &= \Delta E_c(x, \sigma) + \Delta E_{interact.}(x, \sigma). \end{aligned} \quad (3.12)$$

Le premier terme $\Delta E_c(x, \sigma)$ traduit les variations de l'énergie de Hartree Fock en fonction du paramètre d'ordre σ ; cette contribution peut être positive ou négative et dépend essentiellement de la position du niveau de Fermi dans la bande. La seconde contribution représente les variations des énergies d'interaction ion-ion et électron-électron en fonction de σ . Dans le cas des alliages $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$ ($0.20 \leq x < 0.75$) la contribution intra-atomique à ces énergies d'interaction a une variation très faible et négligeable même devant la variation de la contribution interatomique. En fait comme il est montré sur le tableau 3.5 pour l'alliage $\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$, la présence ou non d'ordre résulte d'une compétition entre le terme de Hartree et la contribution interatomique aux énergies d'interaction qui est toujours défavorable à l'apparition d'ordre chimique local.

Tableau 3.5. : Contribution à l'énergie d'ordre pour l'alliage $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$.

σ	0.0	- 0.15	- 0.30	- 0.45	- 0.60	- 0.75
$\Delta E_c(\sigma)$	0	- 0.114	- 0.290	- 0.501	- 0.684	- 0.702
$\Delta E_{el-el}(\sigma)$	0	- 0.010	- 0.018	- 0.023	- 0.051	- 0.075
$\Delta E_{inter}(\sigma)$	0	0.207	0.409	0.814	1.145	1.289

Pour l'alliage $\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ la variation en fonction de σ des énergies interatomiques est plus importante que celle du terme de Hartree et il n'y a pas d'ordre chimique local. Pour la composition $x_{\text{Cu}} = 0.85$, le niveau

de Fermi se trouvant dans un minimum de densité d'états le terme de Hartree varie de manière plus importante et la configuration ordonnée est alors la plus stable.

III.1.3. - Résultats pour les alliages $\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x}$ et $\text{Cu}_x\text{Hf}_{1-x}$:

L'étude des propriétés électroniques des alliages $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$ est généralisée à deux autres systèmes, $\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x}$ et $\text{Cu}_x\text{Hf}_{1-x}$, caractérisés par une même différence d'électrons de valence entre les constituants ($\Delta n = 7$). Nous obtenons là encore la même évolution des courbes d'énergie libre en fonction de la composition pour la gamme de composition $0.25 \leq x < 0.75$, la configuration la plus favorable correspondant au système désordonné et à partir de $x = 0.8$, il y a apparition de l'ordre chimique local. Les D.O.S. de ces alliages sont présentées sur les figures 3.10 et 3.11 respectivement pour $\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x}$ et $\text{Cu}_x\text{Hf}_{1-x}$. Les valeurs de la D.O.S. au niveau de Fermi sont reportées dans le tableau III.6..

Tableau III.6. : Les valeurs de $N(E_f)$ pour les alliages

$\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x}$ et $\text{Cu}_x\text{Hf}_{1-x}$.

$\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x}$	$N(E_f)$	$\text{Cu}_x\text{Hf}_{1-x}$	$N(E_f)$
$\text{Cu}_{33}\text{Ti}_{67}$	0.746	$\text{Cu}_{33}\text{Hf}_{67}$	0.540
$\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$	0.646	$\text{Cu}_{50}\text{Hf}_{50}$	0.471
$\text{Cu}_{66}\text{Ti}_{34}$	0.525	$\text{Cu}_{66}\text{Hf}_{34}$	0.408
$\text{Cu}_{85}\text{Ti}_{15}$	0.242	$\text{Cu}_{85}\text{Hf}_{15}$	0.221

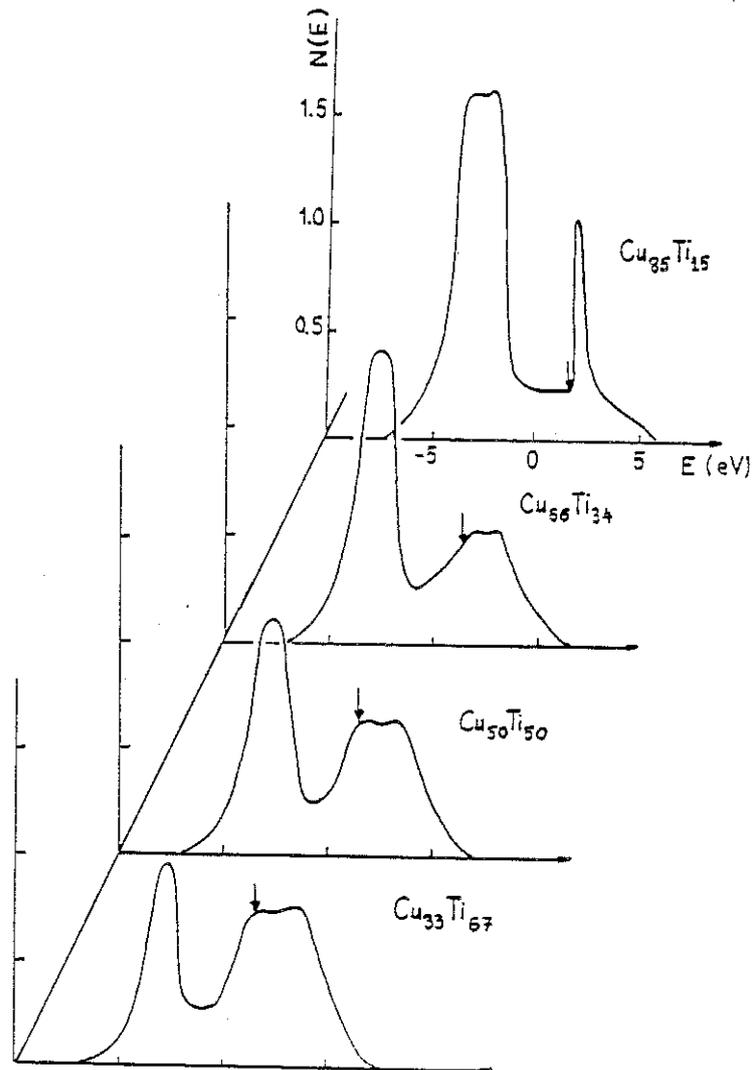


Fig. 3.10 : Densités d'états dans les alliages
amorphes $\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x}$.

La position du pic de la bande 3d du cuivre dans l'alliage $\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x}$ par rapport au niveau de Fermi est en bon accord avec les données expérimentales. La diminution de la densité d'états au niveau de Fermi quand la composition en cuivre augmente, montre qu'il y a toujours une contribution dominante des états d du métal de fin de série (Ti, Hf) au niveau de Fermi. Cependant dans l'alliage $\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x}$, comme la largeur de la bande du Titane est nettement différente de celle du Zirconium, le niveau de Fermi se déplace plus vite vers le pseudogap lorsque la composition en cuivre augmente.

On peut donc s'attendre à une compétition plus forte entre les termes $\Delta E_c(\sigma)$ et $\Delta E_{\text{interact}}(\sigma)$ dans les alliages $\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x}$; en fait expérimentalement on constate déjà un faible ordre chimique dans l'amorphe $\text{Cu}_{66}\text{Ti}_{34}$ [3.27].

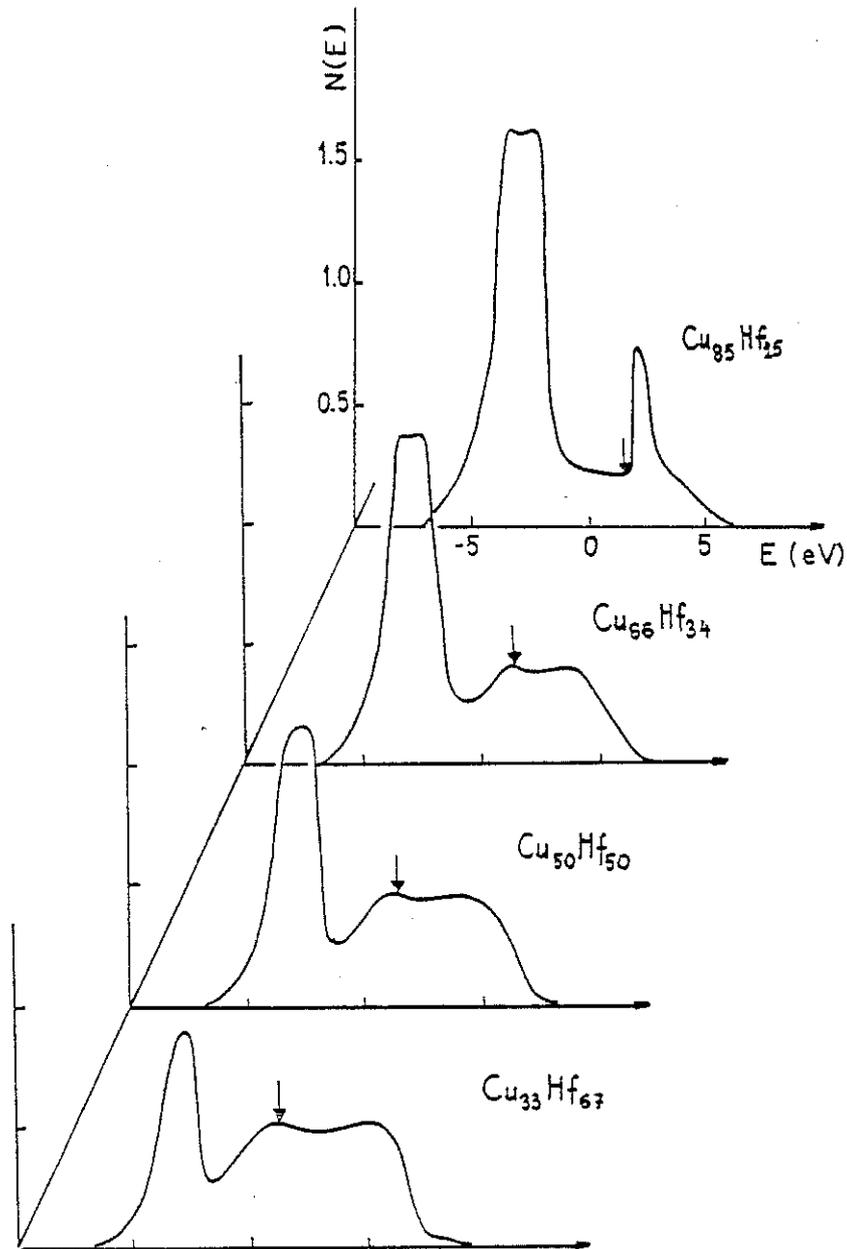


Fig. 3.11 : Densités d'états dans les alliages amorphes $\text{Cu}_x\text{Hf}_{1-x}$.

III.1.4. - Conclusion :

Les résultats des calculs de D.O.S. pour les alliages $\text{Cu}_x(\text{Ti,Hf,Zr})_{1-x}$ montrent que dans la région facilement amorphisable ($0.3 \leq x \leq 0.65$), ces alliages sont caractérisés par une forte densité d'états au niveau de Fermi et ne possèdent pas d'ordre chimique local. Ces résultats sont en complet accord avec la corrélation empirique proposée par Moruzzi [3.28] qui indique que la faisabilité d'un alliage amorphe de deux métaux de transition correspond à une forte D.O.S. de cet alliage. L'absence d'ordre chimique est confirmée expérimentalement tout du moins pour le système $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$. Cependant un des résultats les plus intéressants que nous avons obtenu est l'apparition d'un ordre chimique important dans la région très riche en cuivre. A ce sujet il convient d'indiquer qu' A.M. Flank obtient un ordre chimique maximum pour l'alliage amorphe Cu_9Y [3.29]; à noter aussi qu'elle trouve une évolution de l'ordre chimique en fonction de la composition en cuivre dans ce système pour les compositions en cuivre allant de 66 % at.Cu à 90 % at.Cu. Pour notre part nous avons procédé à quelques calculs pour confirmer la validité de nos prédictions en les comparant avec ces résultats expérimentaux ; nos calculs théoriques montrent que pour $0.35 < x_{\text{Cu}} < 0.60$, ces alliages n'ont pas d'ordre chimique local alors que pour $x = 0.67$ une valeur de σ égale à -0.2 est obtenue ; à partir de $x_{\text{Cu}} = 0.75$ un ordre chimique maximum est obtenu. La figure 3.12 présente un calcul de D.O.S. pour l'alliage $\text{Cu}_{67}\text{Y}_{33}$ en bon accord avec les résultats expérimentaux de photoémission inverse [3.30].

Pour conclure, les alliages amorphes à base de cuivre présentent donc un ordre chimique important pour des tenues en cuivre très élevées. Ceci est prédit par nos calculs et partiellement confirmé par certains résultats expérimentaux. Il reste à analyser quelles peuvent être les consé-

quences sur les propriétés de ces alliages ; ce problème sera abordé dans le chapitre IV.

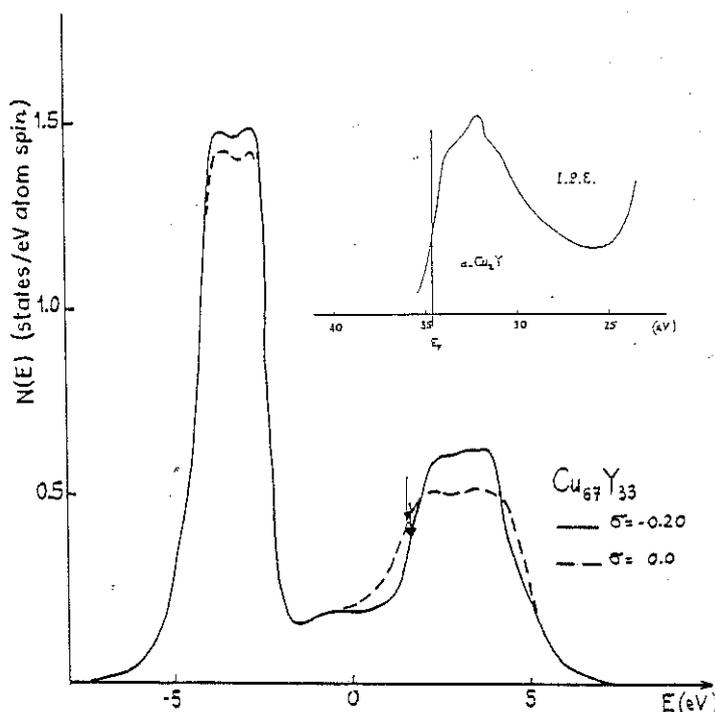


Fig. 3.12 : Densités d'états dans l'alliage $\text{Cu}_{67}\text{Y}_{33}$ pour deux valeurs du paramètre d'ordre.

III.2. - Application aux alliages $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$:

Le système $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ est particulièrement intéressant car la mise en évidence expérimentale de l'ordre chimique local a été faite récemment et de manière très précise. Pour l'alliage amorphe $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$; Lee [3.31] a déterminé les facteurs de structure partiels en utilisant la diffraction de neutron et de rayon X combinées à la technique de substitution isomorphe. Pour les alliages $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ et $\text{Ni}_{65}\text{Zr}_{35}$ les trois facteurs de structure partiels ont été déterminés par diffraction neutronique en utilisant la substitution isotopique [3.32]. La figure 3.13 présente le facteur de structure partiel $S_{cc}(q)$, qui traduit la présence d'ordre local chimique en prenant des valeurs différentes de $x(1-x)$, pour les trois compositions.

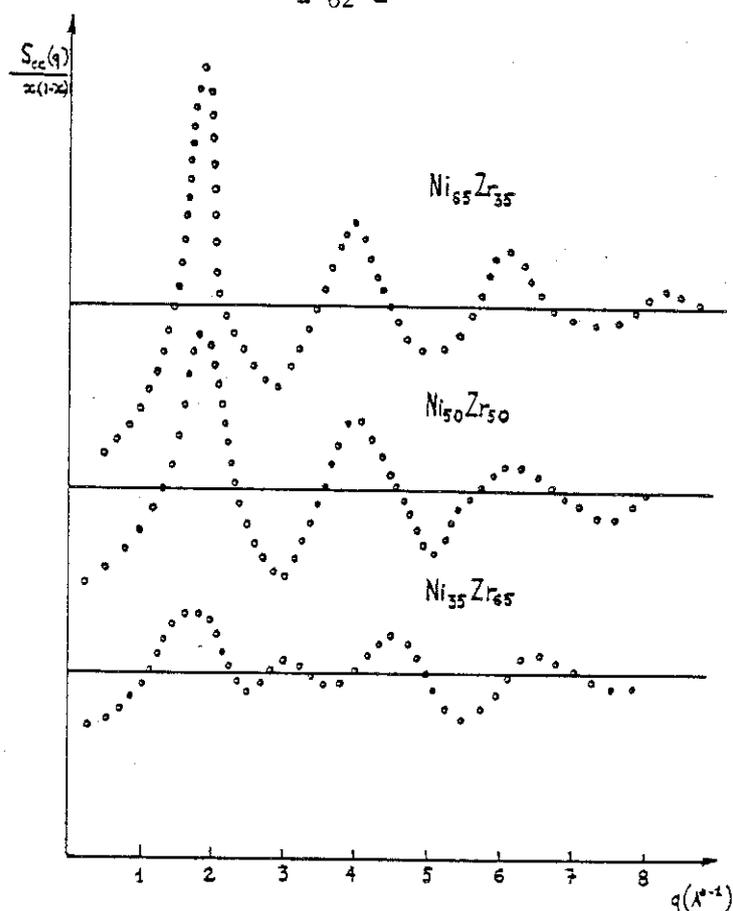


Fig. 3.13 : Evolution du facteur de structure partiel $S_{cc}(q) / x(1-x)$ en fonction de la composition dans les alliages Ni_xZr_{1-x} .

Nous constatons que non seulement l'ordre chimique apparaît pour les trois compositions mais aussi que cet ordre chimique évolue en fonction de la composition, devenant très important dans la région riche en Nickel. Ce système est donc un "candidat" particulièrement intéressant pour tester notre modèle et voir si les calculs sont capables de reproduire cette tendance expérimentale ; cette étude doit aussi nous permettre d'approfondir la connaissance de l'ordre chimique local et de comprendre son mécanisme de formation.

III.2.1. - Résultats pour les alliages Ni_xZr_{1-x} :

III.2.1.1. - Choix des paramètres :

Comme pour les alliages Cu_xZr_{1-x} , notre modèle nécessite comme paramètres les niveaux atomiques et les largeurs de bande des constituants

de l'alliage ; ces paramètres sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau III.7. : Paramètres électroniques d'alliage $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$:

E_d^{Ni}	E_s^{Ni}	W_d^{Ni}	W_s^{Ni}	E_d^{Zr}	E_s^{Zr}	W_d^{Zr}	W_s^{Zr}
- 2.21	0.57	4.10	18.80	2.21	1.30	8.60	11.64

Comme pour les alliages $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$, les interactions Coulombiennes U_{ss} , U_{dd} , U_{sd} et V ont été choisies de manière à reproduire le déplacement de la bande d du métal de transition de fin de série lors de la formation de l'alliage [3.27]. Nous prenons $U_{dd} = 1,6$ eV, $U_{sd} = 0,75$ eV, $U_{ss} = 0,5$ eV et $V = 0,1$ eV.

III.2.1.2. - Résultats :

Les résultats du calcul de l'énergie libre à $T = 300$ K sont présentés sur la figure 3.14..

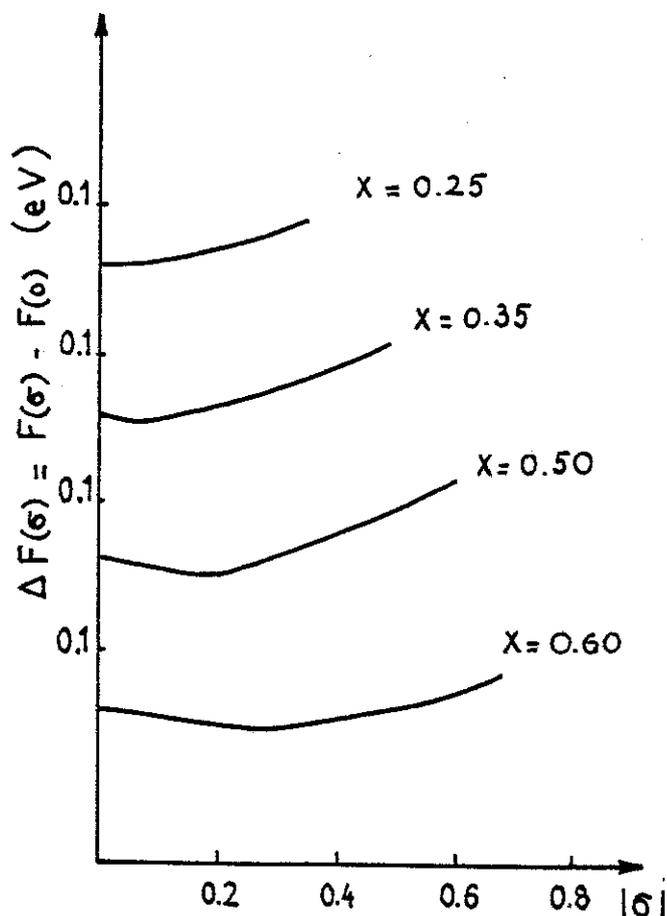


Fig. 3.14. : Evolution de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre dans les alliages $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$:

Pour les compositions $x=0.25, 0.35, 0.5$ et 0.60 nous avons trouvé respectivement le minimum de l'énergie libre à $\sigma=0, -0.05, -0.20, -0.30$. Ces valeurs ne représentent pas les valeurs maximales que peuvent prendre le paramètre σ et donc correspondent à des configurations partiellement ordonnées. Ce n'est seulement qu'à la composition $x=0.65$ que l'ordre maximum est obtenu. Expérimentalement, le paramètre de Warren et Cowley déterminé à partir des trois fonctions de corrélation de paires est de -0.04 pour l'alliage $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$ [3.31] et -0.25 pour l'alliage $\text{Ni}_{63.7}\text{Zr}_{36.3}$ [3.8]. En considérant que notre modèle ne possède aucun paramètre ajustable, nous pouvons considérer que l'accord entre nos résultats numériques et les résultats expérimentaux est très satisfaisant. Nous voyons donc qu'à la grande différence de $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$ un ordre chimique local apparaît dans la gamme classique d'amorphisation du système $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$.

Les D.O.S. pour les compositions $x=0.35, 0.5, 0.60$ sont présentés sur la figure 3.15.

La position du pic 3d du nickel par rapport au niveau de Fermi est de 2.6 eV et 2.2 eV respectivement pour $x_{\text{Ni}}=0.25$ et $x_{\text{Ni}}=0.35$. Bien qu'un peu plus fortes que les valeurs expérimentales : 2.1 eV pour $\text{Ni}_{24}\text{Zr}_{76}$ et 1.8 eV pour $\text{Ni}_{37}\text{Zr}_{63}$, on constate que les valeurs calculées prennent bien en compte l'évolution de cette grandeur en fonction de la composition. Remarquons qu'un calcul non autocohérent [3.3] donne une énergie de liaison pour le pic de nickel de 3.5 eV.

Une autre quantité essentielle pour apprécier l'aspect quantitatif de nos calculs est la D.O.S. au niveau de Fermi $N(E_f)$. Pour $x=0.25, 0.35, 0.50$ et 0.60 , les résultats sont reportés dans le tableau III.8..

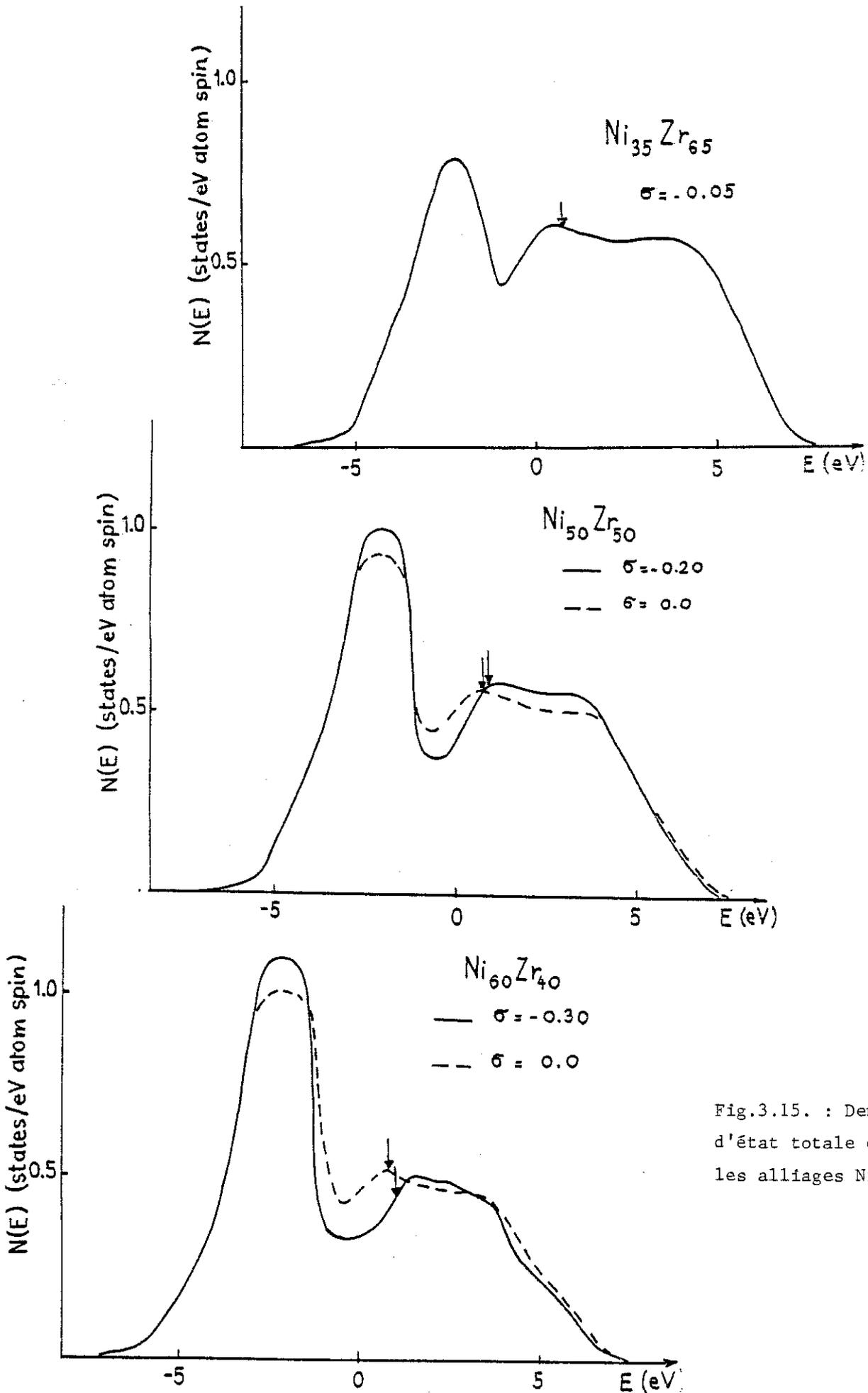


Fig.3.15. : Densité d'état totale dans les alliages Ni_xZr_{1-x} .

Tableau III.8. : Densités d'états au niveau de Fermi pour les alliages Ni_xZr_{1-x} :

x	0.25	0.35	0.50	0.60
σ	0.0	- 0.05	- 0.20	- 0.30
$N(E_f)$	0.62	0.60	0.57	0.44

Les résultats montrent que du côté riche en Zirconium, $N(E_f)$ varie peu en fonction de la composition. Ceci met en évidence l'interaction importante entre les états 3d du nickel et les états 4d du Zirconium comme cela peut être vu sur la figure 3.16 où les D.O.S. partielles de l'alliage $Ni_{50}Zr_{50}$ sont montrées.

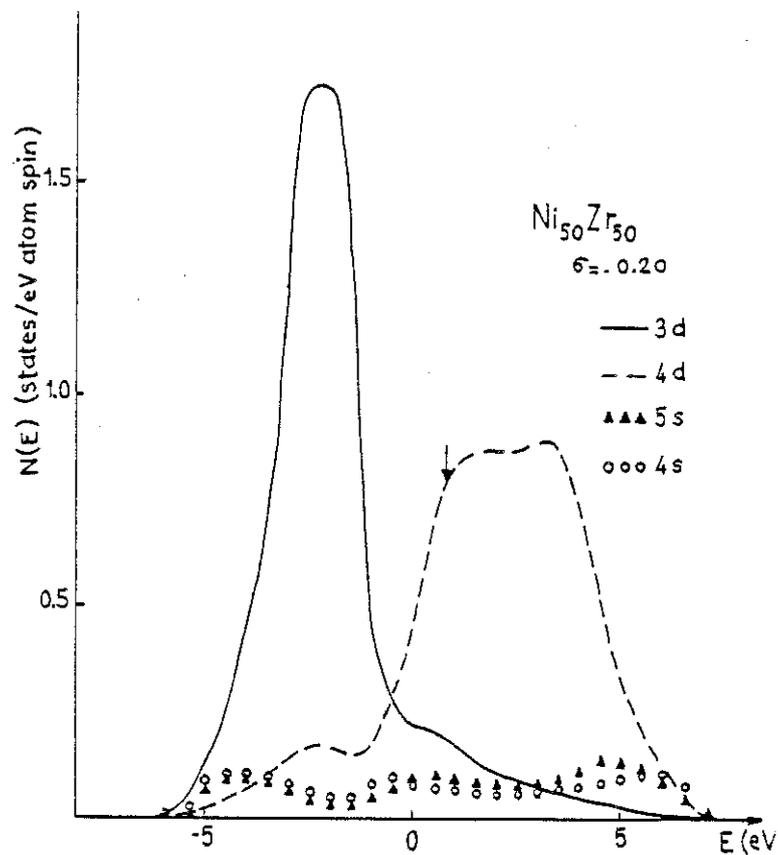


Fig. 3.16. : Densités d'états locales dans l'alliage $Ni_{50}Zr_{50}$.

Notre résultat pour $x = 0.35$ est en accord avec l'étude expérimentale de Kroeger [3.35] qui fournit $N(E_f) = 0.61$ état/ eV spin-atome ; il est comparable aussi à la valeur calculée proposée par Frota-Pessoa qui est de 0.65 état/ eV atome-spin pour l'alliage $Ni_{33}Zr_{67}$. Par contre du côté riche en nickel pour l'alliage $Ni_{60}Zr_{40}$ notre résultat est beaucoup plus proche de la valeur expérimentale fournie par Altounian [3.26], $N(E_f) = 0.35$ état/ eV spin-atome, que celui donné par Frota Pessoa, $N(E_f) = 0.59$ état/ eV spin-atome. Ce dernier auteur ne tient pas compte en fait de l'ordre chimique local ce qui explique ce partiel désaccord ; en effet si l'on néglige l'ordre local dans nos calculs $N(E_f)$ pour l'alliage $Ni_{60}Zr_{40}$ est alors égale à 0.52 état/ eV spin-atome ce qui montre bien la nécessité de prendre en compte les effets de l'ordre chimique local.

III.2.2. - Discussion :

Tout d'abord il nous est paru intéressant de revenir sur l'étude de l'énergie d'ordre et de ses différentes contributions. En effet comme l'ordre chimique apparaît partiellement à partir de la composition $x_{Ni} = 0.35$, le système ZrNi est de ce fait bien différent du système ZrCu. Le tableau III.9. présente nos résultats pour la composition $x = 0.50$ avec aussi les transferts de charge pour chaque orbitale.

Le premier résultat intéressant est que le transfert de charge se fait des atomes de Zirconium vers les atomes de nickel et qu'en valeur absolue il est plus important que celui trouvé dans les alliages Cu_xZr_{1-x} ; le fait que les orbitales d du nickel ne sont pas pleines en comparaison à la bande d pleine de cuivre est essentiel pour comprendre cette différence de comportement. Ceci se traduit surtout par une évolution notable, en fonction du facteur d'ordre, de la contribution intéroatomique des interactions électron-électron dans les alliages Ni_xZr_{1-x} . Comme l'avait

Tableau III.9. : Evolution de transfert de charge et de l'énergie d'ordre pour l'alliage Ni₅₀Zr₅₀ en fonction du paramètre d'ordre :

σ	0.0	- 0.1	- 0.2	- 0.3	- 0.4
$\Delta Q^s/Ni$	- 0.01	0.026	0.063	0.101	0.138
$\Delta Q^d/Ni$	0.219	0.212	0.207	0.201	0.197
$\Delta Q^s/Zr$	- 0.084	- 0.095	- 0.108	- 0.122	- 0.136
$\Delta Q^d/Zr$	- 0.125	- 0.143	- 0.161	- 0.179	- 0.199
$\Delta E_c(\sigma)$	0	- 0.062	- 0.155	- 0.233	- 0.449
$\Delta E_{el-el}(\sigma)$	0	- 0.021	- 0.050	- 0.076	- 0.120
$\Delta E_{inter}(\sigma)$	0	0.089	0.203	0.344	0.509

déjà souligné Giner [3.34] pour les transformations ordre-désordre dans les alliages de métaux de transition de structure CsCl, le rôle du transfert de charge semble important dans l'étude de l'ordre chimique. Il faut noter aussi l'importance de la position du niveau de Fermi dans la D.O.S. D'après la figure 3.16 pour $x_{Ni} = 0.5$, le niveau de Fermi est juste situé à l'extrémité du plateau que constitue la bande d du Zirconium et tend à se déplacer vers le minimum de la D.O.S. quand σ augmente. Cette tendance devient de plus en plus forte quand la composition en nickel augmente et les effets de l'ordre chimique sur la forme de la D.O.S. sont très appréciables pour $x_{Ni} = 0.6$. En utilisant la même règle de somme que celle donnée par l'expression (3.11), on s'attend à un ordre maximum pour $x_{Ni} = 0.65$.

Il est intéressant de noter qu'un calcul récent de l'ordre chimique local a été effectué par A. Pasturel et J. Hafner [3.35] pour les alliages amorphes $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ en utilisant une méthode variationnelle thermodynamique [3.36]. La combinaison de cette méthode avec le modèle S.C.B.L.M., avec seulement deux bandes d, permet de minimiser l'énergie totale du système par rapport à deux paramètres variationnels. L'ordre topologique et chimique sont découplés dans ce modèle et cela permet de définir un paramètre d'ordre chimique à courte distance. Ils ont obtenu des valeurs de σ_{min} égales à 0.0, - 0.10 et - 0.20 pour les alliages $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$, $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ et $\text{Ni}_{65}\text{Zr}_{35}$, respectivement. Ces résultats confirment notre étude sur l'évolution d'ordre chimique en fonction de composition.

Pour conclure cette discussion, il reste néanmoins à souligner que notre modèle ne tient pas compte d'une topologie bien établie et qui peut être présente dans les alliages amorphes de type $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$. En effet le diagramme de phases du système NiZr présente des composés cristallisés très stables dans le domaine d'amorphisation, comportement que l'on ne retrouve pas dans le système Zr-Cu. En outre des valeurs expérimentales de structure atomique [3.37] et de la densité d'états électroniques [3.38] tendent à démontrer l'existence de petits agrégats de topologie bien déterminée. Si ces tendances sont confirmées il s'agirait alors d'aller au delà de l'approximation de amas à un atome pour tenir compte d'une structure atomique bien définie.

Enfin il peut paraître aussi intéressant de comparer l'ordre chimique trouvé dans d'autres alliages à base de nickel ; par exemple Fukunaga [3.39] propose un paramètre de Warren et Cowley égale à - 0.11 pour l'alliage amorphe $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$, ce qui donne un résultat assez voisin de celui obtenu dans le système NiZr, respectivement - 0.05 pour $x_{\text{Ni}} = 0.35$ et [3.31] - 0.20 pour $x_{\text{Ni}} = 0.5$ [3.32] et - 0.06 pour $x_{\text{Ni}} = 0.38$ [3.40]. Par contre pour l'alliage

$\text{Ni}_{33}\text{Y}_{67}$, Maret [3.41] obtient un paramètre d'ordre plus important égal à - 0.14. Ces premiers résultats permettent de penser que la différence chimique entre les constituents de l'alliage est un facteur important pour la détermination de l'ordre chimique local, l'Yttrium étant plus éloigné du nickel dans la classification périodique que le Zirconium ou le Titane. Compte tenu du fait que cet ordre chimique évolue avec la composition, donc le remplissage de la bande d'alliage, nous pouvons obtenir une description de cet ordre chimique à partir d'un jeu de paramètres électroniques assez semblable à celui utilisé par Gautier [3.42] dans sa description de la stabilité des structures ordonnées et de l'ordre local dans les alliages cristallisés de métaux de transition.

REFERENCE

- (3.1) - V.L. Moruzzi, P. Oelhafen, A.R. Williams, R. Lapka, H.J. Güntherodt et J. Kubler, Phys. Rev. B, 27, 2049 (1983).
- (3.2) - W.Y. Ching, L.W. Song et S.S. Jaswal, Phys Rev B, 30, 544 (1984)
- (3.3) - R.H. Fairlie, W.M. Temmerman et B.L. Györfly, J. Phys. F. 12, 1641 (1982).
- (3.4) - T. Fujiwara, J. Phys. F. 12, 661 (1982).
- (3.5) - R. Haydoc, V. Heine et N.J. Kelly, J. Phys. C. Solid. State. Phys. 8, 2597 (1975).
- (3.6) - S.N. Khanna et F. Cyrot-Lackmann, Phys. Rev. B, 21, 1412 (1980).
- (3.7) - S. Frota-Pessoa, J. Phys. F. 15, 287 (1985).
- (3.8) - S. Lefebvre, A. Quivy, J. Bigot, Y. Calvayrac et R. Bellissent, J. Phys. F. 15, L 99 (1985).
- (3.9) - D. Nguyen Manh, D. Mayou, A. Pasturel, F. Cyrot-Lackmann, Soumis à L.A.M. 6 (1986).
- (3.10) - H.S. Chen et Y. Wadesa, Physica Status Solidi (a) 51, 593 (1979).
- (3.11) - O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- (3.12) - J.C. Slater et G.K. Koster, Phys. Rev. 94, 1498 (1954).
- (3.13) - S. Froyen et W.A. Harrison, Phys. Rev. B, 20, 2420 (1979).
- (3.14) - F. Ducastelle dans "Electronic Structure of Crystal defect and of disordered systems." Aussois, France (1983).
- (3.15) - V.L. Moruzzi, J.F. Janak et A.R. Williams "Calculated Electronic Properties of Metals", Pargamon Press, New-York (1978).
- (3.16) - W.A. Harrison dans "Electronic Structure and the Properties of Solids", San Francisco (1980).
- (3.17) - M.O. Robbins et L.M. Falicov, Phys. Rev. B, 29, 1693 (1984).
- (3.18) - W.I. Johnson et M. Tenhover dans "Glassy Metals Magnetic, Chemical and Structural properties", Ed. : R. Hasegawa C.R.C. Press, p.65 (1983).
- (3.19) - L. Hodges R.E. Watson et H. Ehrenreich, Phys. Rev. B, 5 3953 (1972).
- (3.20) - F. Gautier, J. Van der Rest et F. Brouers, J. Phys. F. Metal Physics, 5, 1884 (1975).
- (3.21) - M.O. Robbins et A.L. Falicov, Phys. Rev. B, 25, 2343 (1981).
- (3.22) - F. Brouers, CH. Holzhey et J. Franz dans "Excitation in disordered Systems", Ed. : M.F. Thorpe, New-York, p.85 (1982).
- (3.23) - T. Mizoguchi, T. Kudo, T. Irisawa, N. Nijmura, M. Misawa et K. Suzuki, Rapidly Quenched Metals, Ed. : B. Cantor, p.384 (1978).

- (3.24) - J.F. Sadoc et C.N.J. Wagner dans Glassy Metals II, New-York, Vol. 53, p. 51 (1985).
- (3.25) - P. Garoche, J. Bigot, Phys. Rev. B, 28, 6881 (1983).
- (3.26) - Z. Altounian et J. Ostrom-Olsen, Phys. Rev. B, 27, 4149 (1983).
- (3.27) - P. Oelhafen dans "Glassy Metals II", Eds. : H.J. Guntherodt et H. Beek, New-York p.283 (1983).
- (3.28) - V.L. Moruzzi, P. Oelhafen et A.R. Williams, Phys. Rev. B, 27, 7194 (1983).
- (3.29) - A.M. Flank, K. Raoux, A. Naudon, J.F. Sadoc, J. of Non Crystalline Solids 61 & 62, 445 (1984).
- (3.30) - M. Martin, Tran. M.D., J. Rivory et J.M. Frigerio, Solid State Communication, 55, 683 (1985), et soumis à Phys. Rev. B.
- (3.31) - C.N.J. Wagner et D. Lee, J. Physique Colloque C 8, 242 (1980).
- (3.32) - T. Fukunaga, N. Hayoshi, N. Watanabe et K. Suzuki, Rapidly Quenched metals, Eds. : S. Steeb et Warlimont, p.475 (1985).
- (3.33) - D.M. Kroeger, C.C. Koch, J.O. Scerbrough et C.G. Mc. Kanay, Phys. Rev. B 29, 1199 (1984).
- (3.34) - J. Giner, F. Brouers, F. Gautier et J. Van der Rest, J. Phys. F. 6, 1281 (1976).
- (3.35) - A. Pasturel, J. Hafner, Soumis à Phys. Rev. B.
- (3.36) - A. Pasturel, J. Hafner et P. Hicter, Phys. Rev B 32, 5009 (1985).
- (3.37) - A. Lee, G. Etherington et C.N.J. Wagner, J. Non-Crystalline Solids 61 & 62, 349 (1984).
- (3.38) - F.P. Missell et J.E. Kenn, Phys. Rev. B, 29 5207 (1984).
- (3.39) - T. Fukunaga, N. Watanaba, K. Suzuki, J. Non. Crys. Sol. 61, 343 (1984).
- (3.40) - T. Mizoguchi, S. Yoda, N. Akutsu, S. Yamada, J. Nishioka, T. Suemasa et N. Watanabe, Rapidly Quenched Metals V ; Eds. : S. Steeb, H. Warlimont, p.483 (1985).
- (3.41) - M. Maret, Thèse d'Etat, Grenoble (1986).
- (3.42) - F. Gautier, Electronic Structure, Stability of ordered structures and local order in transition metal alloys (1986).

CHAPITRE IV

HYBRIDATION $s-d$ ET EFFET HALL ANORMAL
DANS LES ALLIAGES AMORPHES DE
METAUX DE TRANSITION

CHAPITRE IV

HYBRIDATION s-d ET EFFET HALL ANORMAL
DANS LES ALLIAGES AMORPHES ENTRE METAUX DE TRANSITION

IV.1. - LES PROPRIETES DE TRANSPORT DANS LES ALLIAGES AMORPHES DE METAUX
DE TRANSITION.

Parmi les propriétés de transport que possèdent les alliages amorphes de deux métaux de transition, il en est deux qui sont particulièrement remarquables : un coefficient de température négatif pour la résistivité, α , et un coefficient positif pour la constante de Hall, R_H [4.1]. Le premier effet apparaît pour les alliages amorphes dont la résistivité est supérieure à $100 \mu\Omega\text{cm}$ comme l'a montré Mooij [4.2] dans sa corrélation. Du point de vue théorique, différents mécanismes de diffusion ont été proposés pour expliquer le signe négatif de α [4.3]. Notons plus particulièrement la forte diffusion due à la présence de résonance d, développée dans le modèle généralisé de Faber -Ziman pour les alliages amorphes, le modèle de diffusion s-d de Mott où les électrons presque libres sont diffusés dans la bande d, la diffusion par un système à deux niveaux essentiellement développée pour interpréter les mesures à basse température et enfin la théorie de faible localisation [4.4]. En règle générale, les tendances de la résistivité et celles du pouvoir thermoélectrique sont assez bien reproduites qualitativement et quantitativement par ces théories . Le tableau IV.1. présente des résultats obtenus par Gallagher et al. [4.5] pour la résistivité et le pouvoir thermoélectrique dans les alliages amorphes de deux métaux de transition, en utilisant les modèles de Mott et de Faber-Ziman généralisé. Le deuxième problème, qui est le signe du coefficient de Hall, semble beaucoup plus délicat à traiter, et aucune théorie jusqu'à présent n'est capable de donner une information quantitative sur cette grandeur.

Tableau IV.1

Valeurs calculées de la résistivité et du pouvoir thermoélectrique d'alliages métalliques amorphes [4.5]

System	Cu ₆₀ Zr ₄₀	Cu ₄₅ Zr ₅₅	Cu _{27.5} Zr _{72.5}	Cu ₄₅ Ti ₅₅	Ni ₆₀ Nb ₄₀	Ni ₃₈ Zr ₆₂
Γ_x (eV)	0.28	0.28	0.28	0.28	0.45	0.45
Γ_y (eV)	1.43	1.43	1.43	1.23	1.18	1.43
Fit $\left\{ \begin{array}{l} W_x \text{ (eV)} \\ W_y \text{ (eV)} \\ (E_F - E_d)_x \text{ (eV)} \\ (E_F - E_d)_y \text{ (eV)} \\ E_F \text{ (eV)} \end{array} \right.$	3.2	3.2	3.2	3.2	4.3	3.8
	8.0	8.0	8.0	6.8	6.0	8.0
	3.4	3.4	3.4	3.2	1.4	1.2
	-1.6	-1.6	-1.6	-1.36	-0.85	-1.5
	6.93	6.81	6.77	7.85	7.41	7.28
z^*	1.34	1.46	1.61	1.45	1.35	1.78
ρ_{Ziman} ($\mu\Omega$ cm)	225	278	336	398	480	337
ρ_{Hall} ($\mu\Omega$ cm)	204	304	370	314	558	675
ρ_{exp} ($\mu\Omega$ cm)	179 \pm 3	173 \pm 3	159 \pm 3	138 \pm 3	151 \pm 4	176 \pm 5
S/T_{Ziman} (nV K ⁻²)	14.8	16.8	18.8	18.1	10.1	10.4
S/T_{Hall} (nV K ⁻²)	7.6	7.6	7.6	8.4	-0.6 (-0)†	7.3 (5.3)†
S/T_{exp} (nV K ⁻²)	8.0 \pm 0.5	9.1 \pm 0.5	8.4 \pm 0.5	4.8 \pm 0.5	1.6 = 0.5	8.0 \pm 0.5

Des études expérimentales systématiques ont permis de dégager trois caractéristiques essentielles de la constante de Hall :

- Des coefficients de Hall positifs sont trouvés dans les alliages à base de métaux de transition [4.1] ;

- Ces coefficients sont presque indépendants de la température [4.6, 4.7] ;

- Une dépendance remarquable en fonction de la composition comme le montre la figure 4.1 [4.8]. Le fait le plus important est le changement de signe du coefficient de Hall dans la gamme de composition 75 % - 85 %.

Une approche théorique pour expliquer ce changement de signe a été développée dans les alliages magnétiques de type Fe_xNi_{1-x} à partir du mécanisme de "skews-scattering" [4.9]. Cependant cette théorie n'est pas capable d'expliquer le changement de signe du coefficient de Hall pour les alliages non magnétiques ; d'une part, elle prévoit que la résistivité de Hall, ρ_H , varie de manière non linéaire avec le champ magnétique, effet qui n'est pas observé expérimentalement [4.10] ; d'autre part, l'étude des propriétés magnétiques et de supraconductivité dans les alliages à base de zirconium [4.11] montre que dans la région riche en zirconium où la constante de Hall est

positive, ces alliages se trouvent dans une phase paramagnétique.

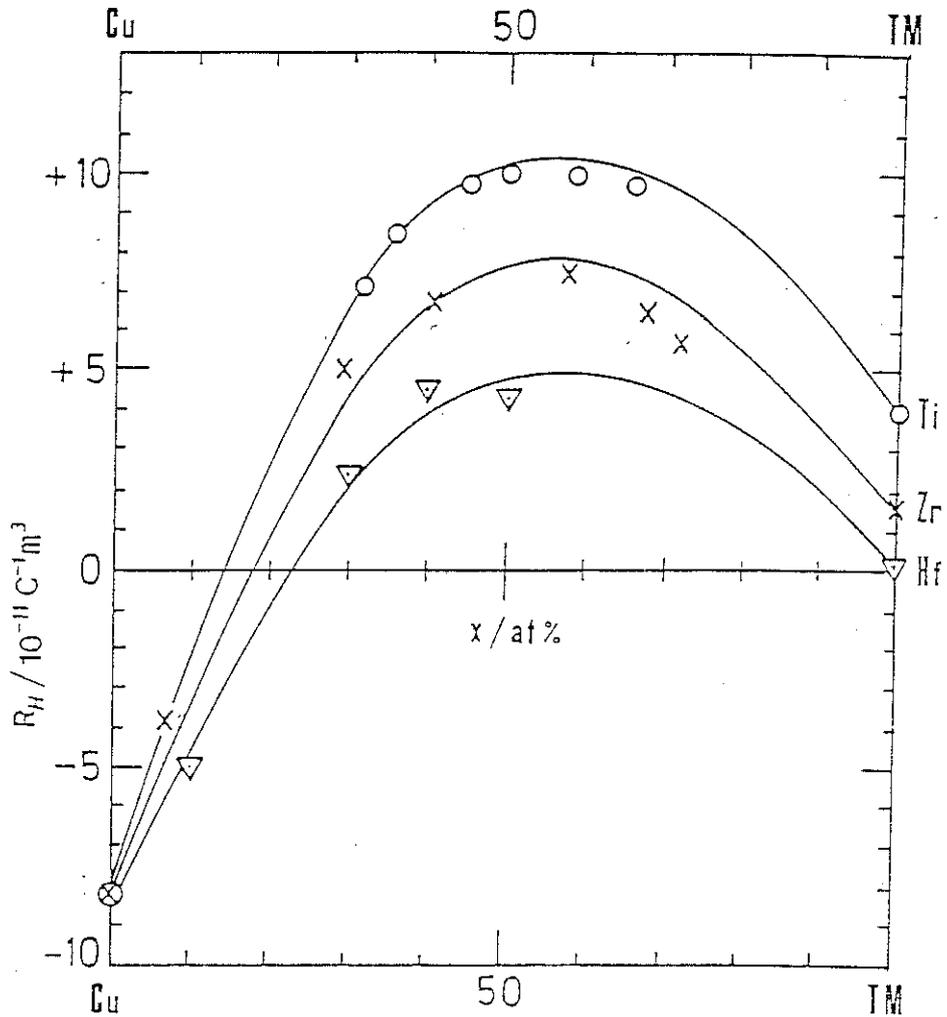


Fig. 4.1

Variation expérimentale de R_H en fonction de la composition pour les alliages Cu_xTM_{1-x} .

Une autre approche développée par Morgan [4.12] utilise un modèle de dispersion anormale pour les électrons de conduction de type s, l'hybridation s-d étant à l'origine du signe positif du coefficient de Hall. Cette approche a été critiquée par Bose [4.13] mais les tout récents travaux de Howson et Morgan [4.14] confirment ses premières hypothèses. Le fait que l'effet Hall soit très sensible aux détails de la structure électronique a déjà été discuté par certains auteurs [4.15,4.16,4.17], mais aucune étude systématique n'a été entreprise pour mettre en évidence une corrélation.

Avant donc d'aborder un calcul quantitatif de l'effet Hall dans le formalisme de Morgan, nous avons utilisé nos résultats de DOS pour entreprendre cette étude systématique dans les alliages de deux métaux de transition.

IV.2. - CORRELATION ENTRE LA DISPERSION ANORMALE ET LA CONSTANTE DE HALL [4.18]

Les résultats autocohérents des DOS des alliages $\text{Cu}_x(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})_{1-x}$ présentés dans le chapitre III vont nous permettre de mieux comprendre quelles peuvent être les conséquences de l'hybridation s-d sur le signe du coefficient de Hall. Pour les métaux non magnétiques, caractérisés par une surface de Fermi sphérique et un mécanisme de diffusion isotrope, la constante de Hall s'écrit [4.19] :

$$R_H = - \alpha / n |e| \quad (4.1)$$

avec $\alpha = \frac{V_F}{|V_F|}$, V_F étant la vitesse de Fermi, n la densité électronique.

Dans les alliages de métaux de transition, la non-dépendance de R_H en fonction de la température est due au fait que l'on garde un mécanisme de diffusion isotrope dans ces alliages [4.20] ; il est alors raisonnable de discuter le signe de l'effet Hall à partir du signe de la vitesse de Fermi V_F .

Nous avons vu au chapitre II que l'énergie de chaque état de la bande s hybridée, $E^{(s)}$, pouvait être analysée à partir de l'équation :

$$E^{(s)} = E_0^{(s)} + \sigma_{sd}^2 \text{Re} G_d(z) \quad (4.2)$$

où $E_0^{(s)}$ représente l'énergie de l'état s non hybridé, $\text{Re} G_d(z)$ la partie réelle de la fonction de Green de la bande d, σ_{sd}^2 la force du couplage s-d.

Le fait majeur est donc que les électrons s acquièrent de par ce couplage une self-énergie Σ_s qui modifie la relation de dispersion $E_0^{(s)} = k^2$,

et peut amener à des vitesses de groupe $V_g = dE/dk|_{E_F}$ négatives. En effet, en tenant compte du couplage s-d, V_g s'écrit :

$$V_g = \frac{2K}{1 - \sigma_{sd}^2 \frac{d}{dE} \operatorname{Re} G_d(z)|_{E_F}} \quad (4.3)$$

et donc le signe de la vitesse de groupe (et celui de la constante de Hall) dépend essentiellement du signe de $1 - \sigma_{sd}^2 \frac{d}{dE} \operatorname{Re} G_d(z)|_{E_F}$

Dans le cas des alliages à base de cuivre, nous savons expérimentalement que la constante de Hall change de signe aux environs de 80 % d'atome de cuivre et théoriquement que l'on observe une forte évolution de la DOS dans cette région. La figure 4.2 montre comment évolue la partie réelle de la fonction de Green de la bande d du zirconium (qui représente pratiquement la bande d de l'alliage au niveau de Fermi) de part et d'autre de la composition critique. On voit clairement que pour l'alliage $\text{Cu}_{66}\text{Zr}_{34}$, $\frac{d}{dE} \operatorname{Re}[G_d^{\text{Zr}}(E)]|_{E_F}$ est de signe positif alors que pour l'alliage $\text{Cu}_{85}\text{Zr}_{15}$, cette grandeur est de signe négatif.

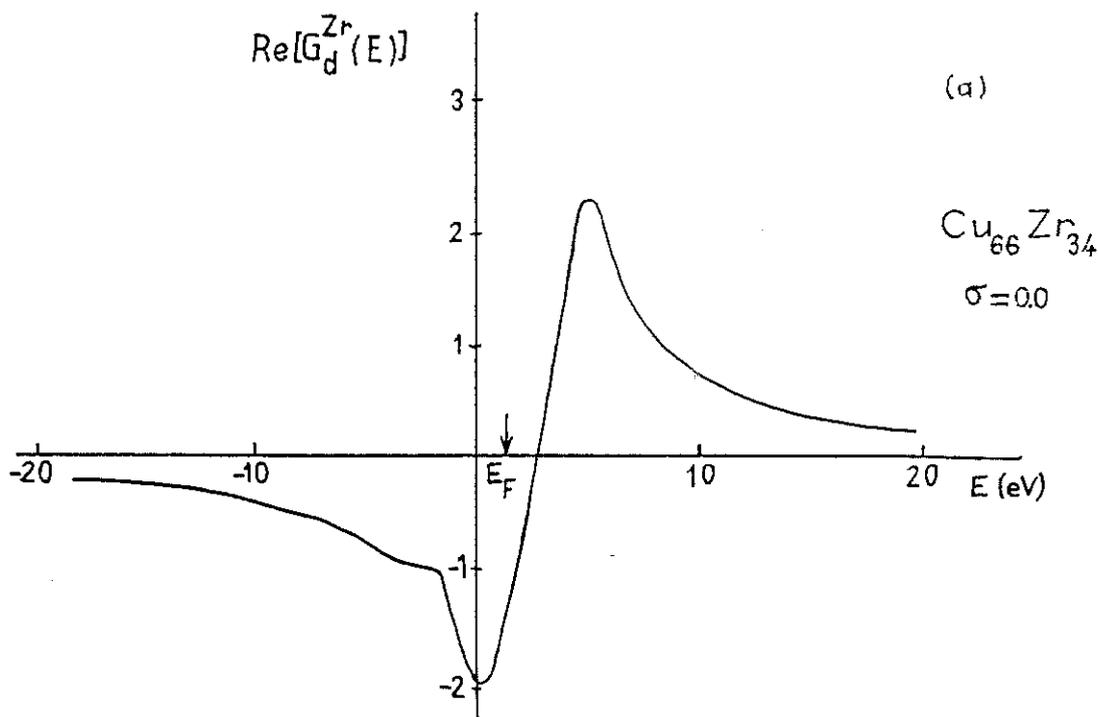


Figure 4.2.a

Partie réelle de $G_d^{\text{Zr}}(z)$ pour l'alliage $\text{Cu}_{66}\text{Zr}_{34}$

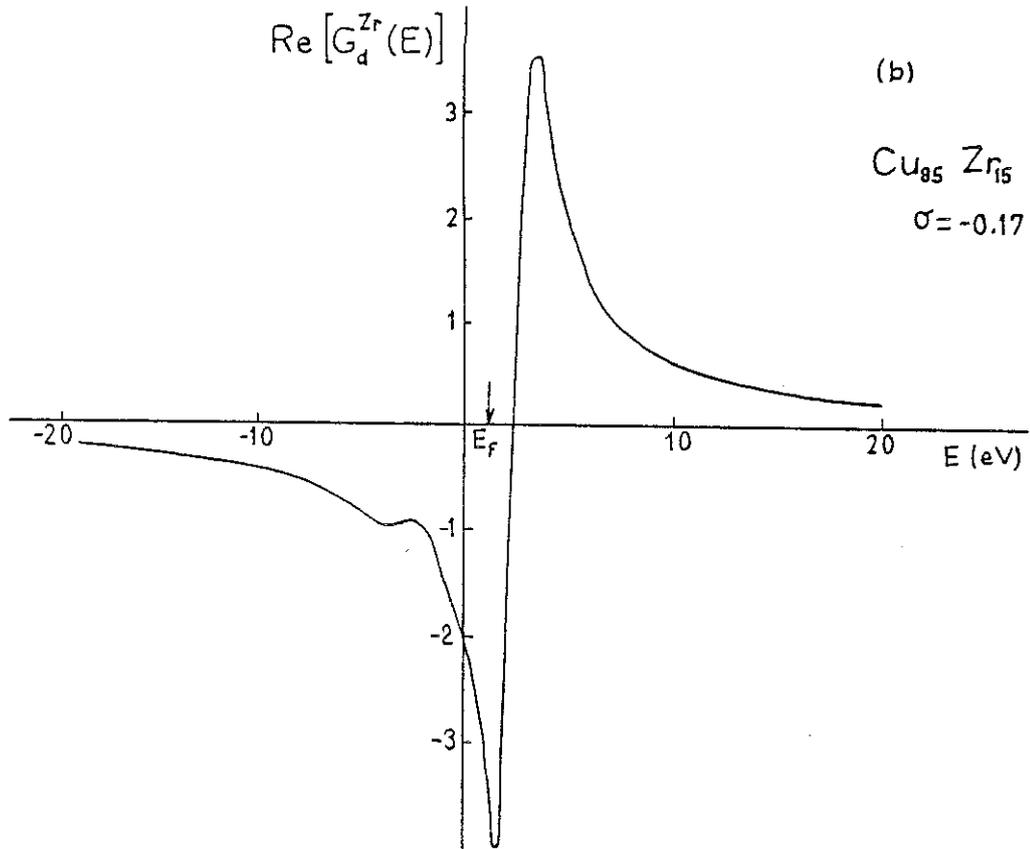


Figure 4.2.b

Partie réelle de $G_d^{Zr}(z)$ pour l'alliage $Cu_{85}Zr_{15}$

Afin d'obtenir une information plus quantitative, nous avons analysé l'expression :

$$\cos \delta = \frac{1 - \sigma_{sd}^2 \frac{d}{dE} \operatorname{Re} G_d(z)}{\left\{ \left[1 - \sigma_{sd}^2 \frac{d}{dE} \operatorname{Re} G_d(z) \right]^2 + \left[\sigma_{sd}^2 \frac{d}{dE} \operatorname{Im} G_d(z) \right]^2 \right\}^{1/2}} \Bigg|_{E_F} \quad (4.4)$$

qui est de même signe que la vitesse de groupe V_g .

La bande s de l'alliage est constituée des états s fournis par les atomes A et d'états s fournis par les atomes B. La self-énergie de la bande s de l'alliage peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$\Sigma_s = x_A \Sigma_s^A + x_B \Sigma_s^B \quad (4.5)$$

Σ_s^A et Σ_s^B étant déterminées par :

$$\begin{aligned} \Sigma_s^A &= (\tilde{\sigma}_{sd}^{AA})^2 G_d^A + (\tilde{\sigma}_{sd}^{AB})^2 G_d^B \\ \Sigma_s^B &= (\tilde{\sigma}_{sd}^{BA})^2 G_d^A + (\tilde{\sigma}_{sd}^{BB})^2 G_d^B \end{aligned} \quad (4.6)$$

G_d^A et G_d^B étant les fonctions de Green locales sur les sites A et B respectivement. Le tableau IV.2 présente les valeurs de $\cos \delta$ calculées pour les trois alliages $\text{Cu}_x(\text{Ti,Zr,Hf})_{1-x}$:

Tableau IV.2

Les valeurs $\cos \delta$ calculées pour les alliages $\text{Cu}_x(\text{Ti,Zr,Hf})_{1-x}$

x	$\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x}$	$\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$	$\text{Cu}_x\text{Hf}_{1-x}$	$\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}^{**}$
0.85	0.999	0.998	0.681	0.993
0.75	- 0.586	- 0.649	0.101	- 0.849
0.66	- 0.873	- 0.997	- 0.837	- 0.959
0.50	- 0.994	- 0.937	- 0.841	- 0.999
0.33	- 0.999	- 0.918	- 0.831	- 0.986
0.25	- 0.994	- 0.881	- 0.865	- 0.959
0.20	- 0.988	- 0.913	- 0.873	- 0.963

** Résultats avec les états 4d du Zr.

Là encore, nous constatons que le terme $\cos \delta$ change de signe à la composition critique de 85 % d'atomes de cuivre pour les alliages $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$ et $\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x}$, et à 75 % pour l'alliage $\text{Cu}_x\text{Hf}_{1-x}$; ces compositions critiques correspondent bien aux compositions pour lesquelles la constante de Hall change de signe ; la dernière colonne du tableau IV.2 présente les résultats obtenus en ne tenant compte que des états d du zirconium au niveau de Fermi ; nous pouvons constater que cela ne modifie en rien les résultats précédemment obtenus, ceci étant dû au fait que les états d du cuivre ne contribuent pratiquement pas à la DOS au niveau de Fermi dans les alliages $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$.

Il faut cependant souligner que cette corrélation utilise comme support la relation de dispersion anormale des électrons s due aux couplages avec les états d. Pour aborder une étude plus fondamentale, le problème est qu'une dispersion anormale s'accompagne inévitablement d'un fort amortissement, c'est-à-dire un temps de vie des électrons qui n'est plus infini [4.21]. Howson et Morgan [4.14] ont examiné ces effets sur un calcul du coefficient de Hall d'un corps pur en utilisant une formule de réponse linéaire ; c'est ce formalisme que nous allons appliquer aux alliages $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$ pour étudier plus quantitativement le coefficient de Hall dans ces alliages.

Nous proposons aussi une nouvelle dérivation des équations de Morgan qui permet de mettre en évidence une corrélation entre le signe de la constante de Hall et la dérivée de la densité d'états au niveau de Fermi. Nous montrons que comme pour la relation de dispersion anormale, l'hybridation s-d est à l'origine du changement de signe de la dérivée de la DOS.

IV.3. - CALCUL DE LA CONSTANTE DE HALL POUR LES ALLIAGES $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$.

IV.3.1. - MODELE DE MORGAN-HOWSON :

IV.3.1.1. - Formule de la réponse linéaire pour R_H :

Dans le cas des matériaux isotropes et dans un régime de réponse linéaire, la constante de Hall est définie par la formule :

$$R_H = \frac{\sigma_{xy}}{\mathcal{H} (\sigma_{xx})^2} \quad (4.7)$$

La conductivité de Hall, $\sigma_H = \sigma_{xy}$, donne le courant dans la direction x quand on applique un champ électrique dans la direction y et un champ magnétique dans la direction z. La formule de réponse linéaire pour le terme σ_{xy} peut être écrite de différentes manières, et il est important de dire que des résultats très différents peuvent être obtenus suivant les approximations

faites dans cette écriture. Notre but n'est pas de faire une revue critique des différentes approximations faites, et nous utilisons la formulation proposée par Morgan [4.22], qui a l'avantage de n'utiliser que les états au niveau de Fermi pour le calcul du coefficient de Hall. Dans ce formalisme, le terme σ_{xy} a deux contributions (Annexe D) :

$$\sigma_{xy} = \sigma_{xy}^c + \sigma_{xy}^{nc} \quad (4.8.a)$$

ou

$$\sigma_{xy}^c = - \frac{2e^2 i \hbar}{\Omega \pi} \int dE \frac{\partial f}{\partial E} \text{Tr} \left[V_x G_I V_y G_I H_M G_I - \right. \quad (4.8.b) \\ \left. - V_x G_I H_M G_I V_y G_I \right]$$

et

$$\sigma_{xy}^{nc} = - \frac{2e^2}{\Omega \pi} \int dE \frac{\partial f}{\partial E} \text{Tr} \left(V_x G_I [H_M, H] G_I \right) \quad (4.8.c) \\ - V_x G_I G_I [H_M, H] G_I$$

Dans l'expression (4.8), Ω désigne le volume du système, $G_I = \pi \delta(E-H_0)$ est la partie imaginaire de la fonction de Green ; H_0 étant l'Hamiltonien sans champ extérieur, H_M l'Hamiltonien magnétique ; f est la fonction de distribution de Fermi et \vec{V} est l'opérateur vitesse en l'absence de champ magnétique.

Le premier terme de (4.8.a) est un terme "classique" dû à l'effet du champ magnétique sur le courant créé par le champ électrique ; quant à la deuxième contribution $\sigma_{xy}^{(nc)}$, on n'a que très peu d'informations sur elle. Elle est strictement nulle pour les électrons libres ou les électrons décrits par les équations de Bloch-Boltzmann. Elle est aussi nulle pour des électrons fortement localisés dans le modèle de phase aléatoire [4.23]. Nous négligerons donc ce terme dans cette discussion. La présence de la partie imaginaire de la fonction de Green dans l'expression (4.8.b), (4.8.c) montre bien que la

conductivité de Hall ne dépend que du comportement des électrons au niveau de Fermi. En utilisant le même formalisme, la formule de Kubo pour la conductivité σ_{xx} conduit à l'expression :

$$\sigma_{xx} = - \frac{2e^2 \hbar}{\Omega \pi} \int dE \frac{\partial f}{\partial E} \text{Tr} [V_x G_I V_x G_I] \quad (4.9)$$

IV.3.1.2. - Résultats :

D'après les équations (4.8) et (4.9), la connaissance de la partie imaginaire de la fonction de Green G_I est nécessaire au calcul des grandeurs σ_{xy} et σ_{xx} ; nous avons utilisé notre Hamiltonien de liaisons fortes afin d'évaluer cette grandeur. Nous tenons à rappeler les deux approximations supplémentaires que donne cette approche :

- d'une part les états s sont traités en liaison forte ;
- d'autre part le couplage σ_{sd} est indépendant de l'énergie.

Bien que les valeurs de conductivité σ_{xy} et σ_{xx} soient sensibles aux valeurs du couplage σ_{sd} , la constante de Hall l'est beaucoup moins, ces effets s'annulant dans ce cas comme nous le montrerons en prenant diverses valeurs du couplage. Enfin, il faut rappeler que jusqu'alors le formalisme de Morgan et al. a été appliqué pour un corps pur [4.14] et nous l'utilisons dans le cadre des alliages.

Pour les alliages $\text{Cu}_x \text{Zr}_{1-x}$, cette approximation n'est pas trop dramatique dans la mesure où nos résultats de DOS indiquent que les interactions entre les états d du cuivre et les états d du zirconium sont très faibles, les états d du zirconium étant les seuls à contribuer au niveau de Fermi. D'un autre côté, pour les alliages $\text{Ni}_x \text{Zr}_{1-x}$, l'effet d'interaction 3d-4d est beaucoup plus fort [4.15] et on ne peut plus considérer que seule la bande d du zirconium contribue au niveau de Fermi ; nous verrons que dans ce cas, nous obtenons de moins bons résultats.

Afin de calculer σ_{xy} et σ_{xx} on écrit G_I sous la forme :

$$G_I = G_I^{(s)} + G_I^{(d)} \quad (4.10)$$

où G_I^s et G_I^d sont les parties imaginaires des fonctions de Green des états s et d hybridés. Ils s'écrivent sous la forme :

$$G_s(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_K \frac{\psi_K^-(\vec{r}) \psi_K^+(\vec{r}')}{E - K^2 - \gamma_K(E)} \quad (4.11.a)$$

et

$$G_d(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_n \frac{\phi_n^-(\vec{r}) \phi_n^+(\vec{r}')}{E - E_n^0 - \gamma_n(E)} \quad (4.11.b)$$

où E_n^0 désigne les énergies des états d non hybridés et $\gamma_n(E)$ correspond à la self-énergie de ces états due au couplage s-d. Les fonctions ψ_k^\pm et ϕ_n^\pm appartiennent aux ensembles biorthonormaux des fonctions d'ondes.. La présence d'opérateurs de vitesse couple les états s et d entre eux dans le calcul de σ_{xy} et σ_{xx} . Pour simplifier la situation, nous ne garderons que les termes dans les expressions (4.8) et (4.9) qui correspondent soit donc au remplacement de G_I par G_I^s , soit au remplacement de G_I par G_I^d . Notons que dans le modèle de phase aléatoire, la contribution des états d dans le calcul de la conductivité σ_{xy} est très petite, $\sigma_{xy}^d, \sigma_{xy}^s \sim 5\%$, et que les autres contributions que nous avons négligées (couplage entre les états s et les états d) sont également très petites.

a) Contribution des états s :

Les contributions des états s aux conductivités σ_{xy} et σ_{xx} s'écrivent donc :

$$\sigma_{xy}^{(s)} = -\frac{2e^2 k}{\Omega \pi} \int dE \frac{\partial f}{\partial E} \text{Tr} \left[V_x G_I^s V_y G_I^s H_M G_I^s - V_x G_I^s H_M G_I^s V_y G_I^s \right] \quad (4.12.a)$$

$$\sigma_{xx}^{(s)} = -\frac{2e^2 t}{\Omega \pi} \int dE \frac{\partial f}{\partial E} \text{Tr} [V_x G_I^S V_x G_I^S] \quad (4.12.b)$$

Utilisant les résultats de Howson et Morgan, nous obtenons comme expression pour les conductivités σ_{xx}^S et σ_{xy}^S :

$$\tilde{\sigma}_{xx}^{(s)} = \frac{e^2 (2m E_F)^{1/2}}{3\pi^2 \hbar^2 N_c^2} [I_{xx}^{(1)} + I_{xx}^{(2)} + I_{xx}^{(3)}] \quad (4.13)$$

avec :

$$I_{xx}^{(1)} = (1 + \cos 2\delta) \Gamma_F^2 \int_0^{x_c} \frac{x^{3/2} dx}{[(x_F - x)^2 + \Gamma_F^2]^2} \quad (4.14.a)$$

$$I_{xx}^{(2)} = -2 \sin 2\delta \Gamma_F \int_0^{x_c} \frac{(x_F - x) x^{3/2} dx}{[(x_F - x)^2 + \Gamma_F^2]^2} \quad (4.14.b)$$

$$I_{xx}^{(3)} = (1 - \cos 2\delta) \int_0^{x_c} \frac{(x_F - x)^2 x^{3/2} dx}{[(x_F - x)^2 + \Gamma_F^2]^2} \quad (4.14.c)$$

et

$$\tilde{\sigma}_{xy}^{(s)} = \frac{|e|^3 \mathcal{E}}{g_c \pi^3 N_c^3 \hbar} \left(\frac{2}{m E_F} \right)^{1/2} [I_{xy}^{(1)} + I_{xy}^{(2)} + I_{xy}^{(3)} + I_{xy}^{(4)}] \quad (4.15)$$

avec :

$$I_{xy}^{(1)} = -(\cos 3\delta + 3 \cos \delta) \Gamma_F^3 \int_0^{x_c} \frac{x^{3/2} dx}{[(x_F - x)^2 + \Gamma_F^2]^3} \quad (4.16.a)$$

$$I_{xy}^{(2)} = 3(\sin 3\delta + \sin \delta) \Gamma_F^2 \int_0^{x_c} \frac{(x_F - x) x^{3/2} dx}{[(x_F - x)^2 + \Gamma_F^2]^3} \quad (4.16.b)$$

$$I_{ry}^{(3)} = 3 (\cos 3\delta - \cos \delta) \Gamma_F \int_0^{x_c} \frac{(x_F - x)^2 x^{3/2} dx}{[(x_F - x)^2 + \Gamma_F^2]^3} \quad (4.16.c)$$

$$I_{xy}^{(4)} = - (\sin 3\delta - 3 \sin \delta) \int_0^{x_c} \frac{(x_F - x)^3 x^{3/2} dx}{[(x_F - x)^2 + \Gamma_F^2]^3} \quad (4.16.d)$$

Les conductivités sont calculées sans correction de vertex, pour la bonne raison que les électrons s sont diffusés de manière isotrope par les états d qui possèdent une faible mobilité.

Dans les expressions (4.13) et (4.15), N_c désigne le facteur de normalisation de la fonction d'onde d'un état s hybridé au niveau de Fermi ; il a pour expression :

$$N_c = \left\{ \left[1 - \tilde{\sigma}_{sd}^2 \frac{d}{dE} \operatorname{Re} G_d(z) \right]^2 + \left[\tilde{\sigma}_{sd}^2 \frac{d}{dE} \operatorname{Im} G_d(z) \right]^2 \right\}^{1/2} \Bigg|_{E_F} \quad (4.17)$$

Les paramètres Γ_F et x_F sont reliés respectivement à la partie imaginaire et la partie réelle de la self-énergie des états s au niveau de Fermi :

$$\Gamma_F = \frac{1}{E_F} \tilde{\sigma}_{sd}^2 \operatorname{Im} G_d(z) \Bigg|_{E_F} \quad (4.18)$$

et

$$x_F = 1 - R_F = 1 - \frac{1}{E_F} \tilde{\sigma}_{sd}^2 \operatorname{Re} G_d(z) \Bigg|_{E_F} \quad (4.19)$$

Dans les intégrales de type I_{xx} ou I_{xy} , nous avons du introduire une borne finie x_c pour compenser le fait que le couplage σ_{sd} est indépendant de l'énergie dans notre formalisme de liaisons fortes ; nous avons utilisé

une valeur $x_c = 1.12$ correspondant à une largeur de bande s de 17 eV, et il faut souligner que les résultats obtenus ne sont pas très sensibles à une variation de 30 % de x_c autour de la valeur choisie. δ est toujours défini à partir de l'équation (4.4) ; il faut remarquer que dans le cas $\delta = -\pi$ ($\cos \delta = -1$ et la vitesse de groupe devient négative) seules les intégrales (4.14.a) et (4.16.a) donnent des contributions pour σ_{xx} et σ_{xy} , respectivement. On sait que dans ce cas particulier, le signe de la constante de Hall est bien positif, malgré le fait qu'une forte valeur de Γ_F rende discutable la notion même de vitesse de groupe. L'analyse de signe pour $\cos \delta$ dans la partie précédente confirme le fait que l'origine physique du coefficient de Hall positif dans $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$ est similaire à celle invoquée pour un modèle du métal amorphe pur.

Nous voyons donc que les paramètres nécessaires au calcul se résument à la connaissance de $G_d(E)$, de son évolution en fonction de E autour du niveau de Fermi, et à la connaissance du couplage σ_{sd}^2 . $G_d(E)$ est issu de nos calculs de densités d'états, et une estimation pour σ_{sd}^2 peut être faite à partir des expressions suivantes :

$$\begin{aligned} (\tilde{\sigma}_{sd}^A)^2 &= P_{AA} (t_{sd}^{AA})^2 + P_{AB} (t_{sd}^{AB})^2 \\ (\tilde{\sigma}_{sd}^B)^2 &= P_{BA} (t_{sd}^{BA})^2 + P_{BB} (t_{sd}^{BB})^2 \end{aligned} \quad (4.20)$$

avec par exemple, t_{sd}^{AB} qui représente le couplage entre les états s de l'atome A et les états d de l'atome B.

Les valeurs calculées des $(t_{ij}^{X-Y})^2$ à partir de nos paramètres de liaisons fortes sont reportées dans le tableau IV.3. Afin d'étudier l'importance de ces paramètres, nous avons comparé nos valeurs obtenues ci-après avec les résultats donnés par la théorie de résonance ; dans ce cas, le

paramètre de couplage est donné par :

$$\tilde{\sigma}_{sd}^2 = \frac{4\pi}{\Omega E_0^{1/2}} \Gamma \quad (u.a.) \quad (4.21)$$

E_0 étant l'énergie de résonance, Γ la largeur.

Tableau IV.3

Valeurs des $(t_{s-d}^{X-Y})^2$ calculées à partir de nos paramètres

$(t_{s-d}^{Cu-Cu})^2$	$(t_{s-d}^{Cu-Zr})^2$	$(t_{s-d}^{Zr-Zr})^2$
5.18	7.06	9.62

A partir des calculs de déphasage faits par Waseda et Chen [4.24] dans l'alliage amorphe $Cu_{60}Zr_{40}$, nous pouvons estimer que $E_0 = 0.7$ Ry, $\Gamma = 0.3$ Ry pour les atomes de Zr, et $E_0 = 0.43$ Ry, $\Gamma = 0.041$ Ry pour les atomes de Cu. Cela donne une valeur de $(\sigma_{sd}^{Zr})^2$ égale à 7.33 (eV)² qui est en bon accord avec les résultats fournis par les formules (4.20), puisque $(\sigma_{sd}^{Zr})^2$ varie de 7.06 (eV)² pour $x_{Cu} = 1$ à 9.62 (eV)² pour $x_{Cu} = 0$. Par contre, il y a un désaccord entre la valeur de $(\sigma_{sd}^{Cu})^2$ égale à 1.06 (eV)² obtenue à partir de la formule de résonance et les valeurs données par les formules (4.20), c'est-à-dire 5.18 (eV)² pour $x_{Cu} = 1$ et 7.06 (eV)² pour $x_{Cu} = 0$. Cette différence pour le cuivre peut provenir de l'utilisation des formules semi-empiriques pour décrire l'hybridation s-d (équations (3.2) et (3.5)) dans notre Hamiltonien de liaisons fortes, approximation qui est sûrement plus importante dans le cas du cuivre que dans le cas du zirconium.

Dans la figure 4.3, nous présentons les valeurs calculées de la contribution des états s à la constante de Hall avec les deux séries de valeur

des paramètres σ_{sd}^2 ; nous pouvons constater que cette contribution n'est pas trop sensible à la différence des valeurs trouvées pour le couplage s-d des atomes de Cu, et que l'accord avec les mesures expérimentales est bon. Comme nous l'avons montré qualitativement dans la partie précédente, l'effet d'ordre chimique local maximise l'interaction 3d-4d, et par conséquent modifie fortement l'hybridation s-d qui est à l'origine de l'effet Hall positif. Le calcul de R_H à $x = 0.85$ avec le couplage original σ_{sd}^2 , définie par l'équation (4.20), confirme que la constante de Hall est fortement négative.

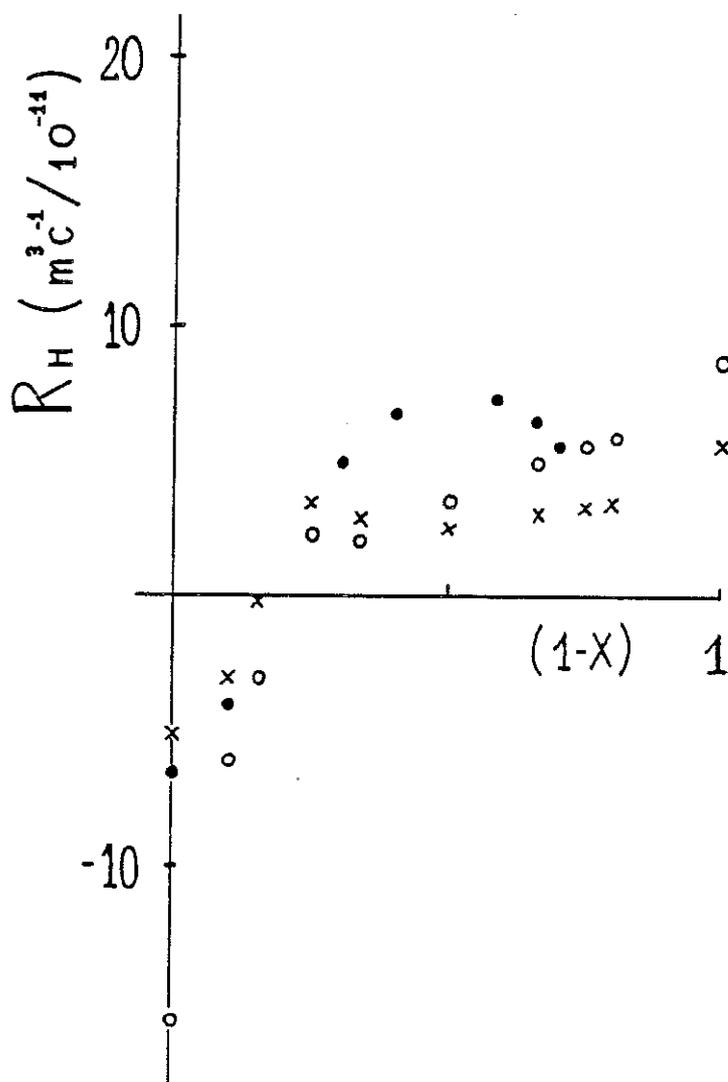


Figure 4.3

Valeurs de R_H calculées pour les états s avec le couplage original (○) et avec le couplage donné par la théorie de la résonance (×) ; résultats expérimentaux (●).

Cependant, cet effet d'ordre chimique n'est pas pris en compte dans le modèle de Howson et Morgan, et une étude quantitative du côté riche en Cu devient alors plus compliquée. En effet, si l'on estime R_H à ces compositions en utilisant les densités d'états électroniques, qui donnent à peu près la même largeur de bande 4d du Zr dans l'alliage que celle fournie par la théorie de résonance (équation (4.21)), on peut obtenir un meilleur accord quantitatif avec les mesures expérimentales.

b) Contribution des états d :

Le bon accord trouvé sous-entend que la contribution calculée représente la contribution essentielle à la constante de Hall ; il est cependant évident que du côté riche en zirconium on ne peut plus négliger la contribution des états d au calcul des conductivités σ_{xx} et σ_{xy} . Morgan et al. [4.22] ont suggéré que les états d ne contribuent pas beaucoup à la valeur de σ_{xy} , mais donnent une large contribution à σ_{xx} pour le zirconium pur ; cette analyse est basée sur un modèle de phase aléatoire où l'on ne considère que les interactions entre premiers voisins pour les intégrales de saut. Nous verrons dans le paragraphe suivant qu'à partir d'une nouvelle formulation de la constante de Hall, le rôle des électrons d dans la conductivité σ_{xy} est effectivement faible, et nous allons donc nous attacher à calculer la contribution des états d à σ_{xx} .

Cette contribution s'écrit dans le modèle de phase aléatoire pour un métal pur amorphe :

$$\tilde{\sigma}_{r.p.m.}^{(d)} = \frac{e^2}{6\hbar} \left(\frac{N}{\Omega} \right) \left[\frac{N_d(E_F)}{5} \right]^2 \frac{1}{Z} r_0^2 \iint V_{mm'}^2(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (4.22)$$

où r_0 est la distance interatomique et $V(\theta, \varphi)$ est l'intégrale de saut entre différentes orbitales d notées m et n. Z est le nombre moyen de coordination.

Morgan a obtenu pour le nickel pur amorphe $\sigma_{rpm}^d = 1.35 \cdot 10^6 (\Omega m)^{-1}$ en utilisant les valeurs des intégrales de transfert et de densité d'états fournies par Khanna ; on peut estimer la contribution des états d du zirconium en utilisant cette valeur, et en écrivant que :

$$\left(\tilde{\sigma}_{r.p.m.}^d \right)^{Zr} = \left(\tilde{\sigma}_{r.p.m.}^d \right)^{Ni} \left(\frac{r_0}{r_0^{Ni}} \right) \left(\frac{-\Omega_0^{Ni}}{\Omega_0} \right) \left(\frac{V_{dd}}{V_{dd}^{Ni}} \right)^2 \left[\frac{N_d(E_F)}{N_d(E_F)^{Ni}} \right]^2 \quad (4.23)$$

En choisissant $(r_0/r_0^{Ni}) = 1.28$ et le rapport des intégrales de transfert comme celui des largeurs de bande, $V_{dd}/V_{dd}^{Ni} = 1.92$, on obtient :

$$\left(\tilde{\sigma}_{r.p.m.}^d \right)^{Zr} = 1.64 \cdot 10^6 (1-x)^2 N_d^2(E_F) (\Omega \cdot m^{-1}) \quad (4.24)$$

Nous utilisons nos résultats de LDOS pour le zirconium (tableau IV.4) pour calculer cette contribution :

Tableau IV.4
Densité d'état locale 4d de l'atome Zr

x	0.75	0.66	0.50	0.33	0.25	0.20	0.00
$N_d(E_F)$	0.965	0.907	0.789	0.709	0.676	0.654	0.605

Dans la figure 4.4, nous présentons les résultats obtenus pour σ_{rpm}^d , et ceux aussi précédemment calculés pour σ_{xx}^s .

La conductivité totale σ_{xx} est aussi comparée à la conductivité expérimentale de l'alliage $Cu_x Zr_{1-x}$ dans la figure 4.5.

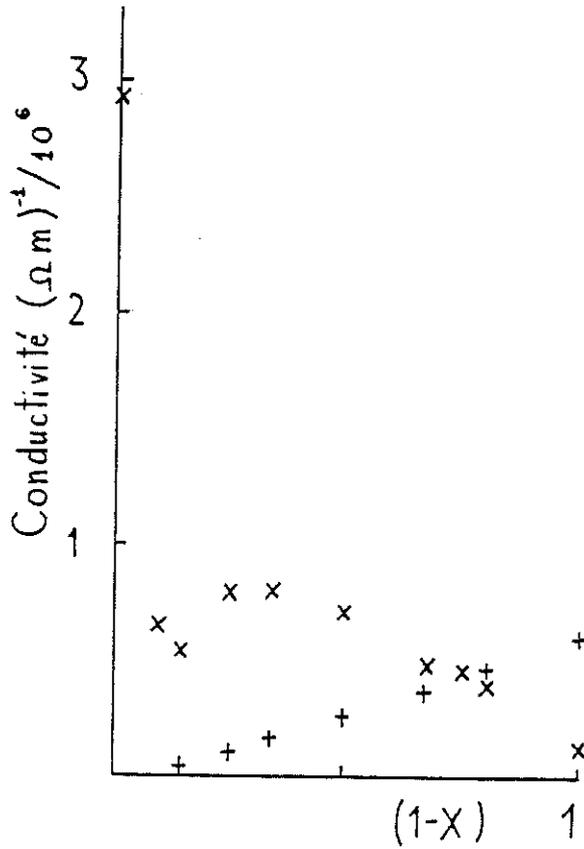


Figure 4.4

Contributions s (X) et d (+) à la conductivité électrique σ_{xx}

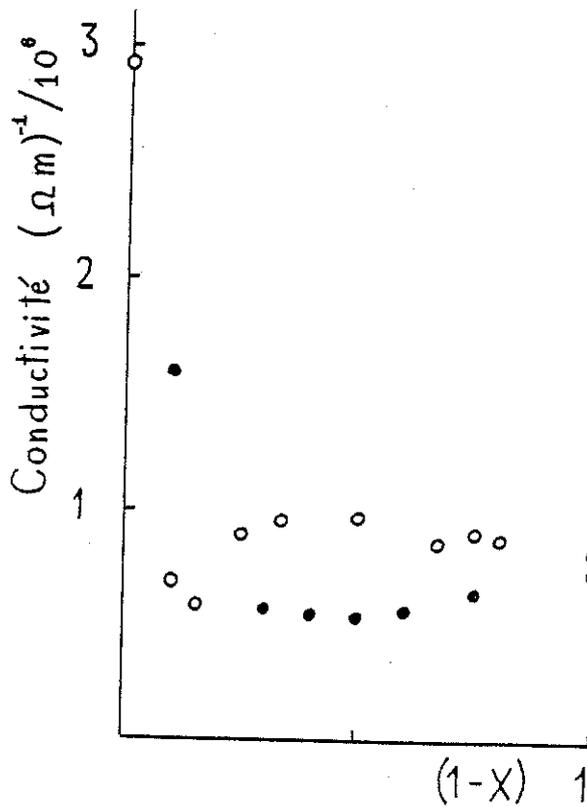


Figure 4.5

Comparaison entre σ_{xx} calculée (O) et la conductivité expérimentale (●)

Pour les métaux purs amorphes, le modèle de phase aléatoire donne des résultats très raisonnables en comparaison de ceux obtenus à partir de simulations numériques : par contre, ils sont probablement trop forts dans l'alliage, la conductivité devant décroître beaucoup plus vite à cause des fluctuations du nombre de premiers voisins. Cependant, on peut penser que le modèle de phase aléatoire fournit une estimation raisonnable de la contribution d du côté riche en zirconium, cette contribution étant beaucoup plus importante dans cette région que dans la région riche en cuivre.

L'effet essentiel des états d, si on néglige leur contribution à σ_{xy} , est donc de modifier la valeur de R_H précédemment calculée par un rapport $(\sigma_{xx}^s)^2 / (\sigma_{xx}^s + \sigma_{rpm}^d)^2$. Si on prend les valeurs présentées dans la figure 4. R_H est considérablement réduit pour $x_{Cu} \ll 0.5$, mais il faut préciser que nos calculs ont été développés plus pour mettre en lumière les différentes contributions à l'effet Hall que pour obtenir un lissage des résultats expérimentaux.

Dans le même état d'esprit, il est aussi intéressant de mettre en évidence les effets de l'hybridation s-d sur la conductivité des états s en comparant nos résultats avec ceux obtenus dans le modèle de Mott [4.25] ; dans ce dernier modèle, la conductivité des électrons libres diffusés par des états d est donnée par :

$$\tilde{\sigma}_{MOTT} = \frac{n e^2 \tau}{m} \quad (4.25)$$

$$\text{avec } n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad \text{et} \quad \tau^{-1} = \frac{8\pi^2 \Gamma}{\Omega E_0^{1/2}} N_d(E_F) \quad (4.26)$$

L'expression (4.26) a été trouvée par D. Brown et al. [4.26] en utilisant un modèle muffin-tin pour incorporer les paramètres de la diffusion résonante, absente dans la formule originale de Mott.

Les paramètres nécessaires au calcul, Γ , $E_0^{1/2}$, E_F sont tirés des résultats de Waseda, et les résultats calculés en supposant que seuls les états du zirconium diffusent les électrons libres sont reportés dans la figure 4.6 ; dans cette même figure, nous avons aussi reporté la valeur de σ_{xx}^S précédemment calculée.

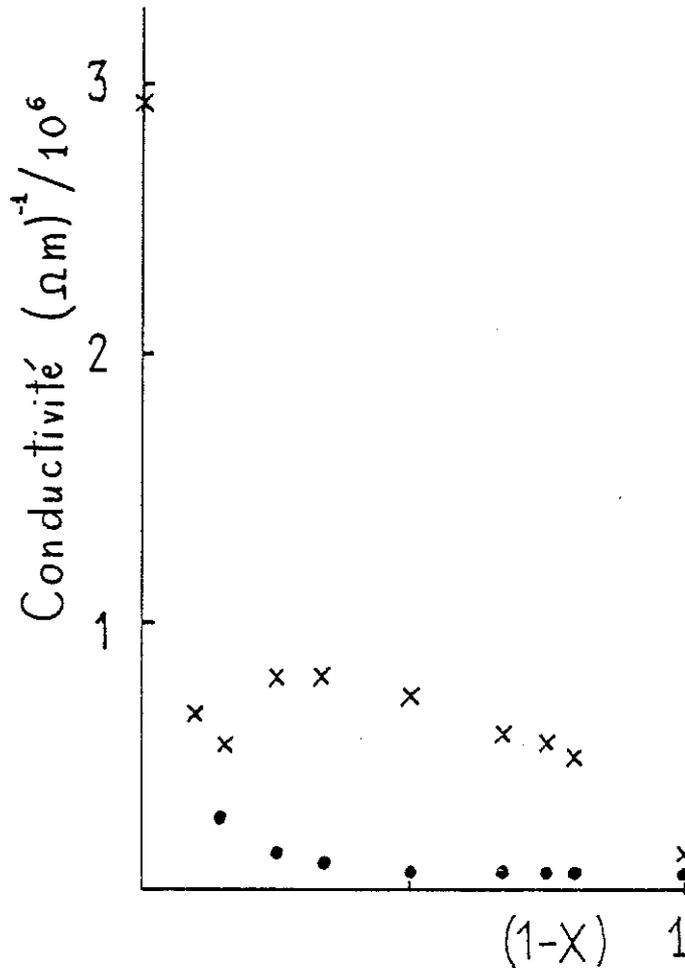


Figure 4.6

Comparaison pour σ_{xx}^S entre nos résultats et ceux obtenus dans le modèle de Mott (•)

Un fait important est que ces deux séries de calcul ne fournissent des résultats voisins que pour de faibles compositions en zirconium, c'est-à-dire quand le nombre d'états diffuseurs est faible.

Pour conclure cette discussion, nous rappellerons donc que les états d contribuent indirectement à la valeur de la constante de Hall, soit

par le biais de l'hybridation s-d dans le calcul de σ_{xx}^s , soit en apportant une large contribution σ_{rpm}^d à la conductivité totale ; à noter que ces deux effets sont plus importants dans la région riche en zirconium, là où l'on constate un signe positif pour la constante de Hall.

IV.4. - CORRELATION ENTRE LE COEFFICIENT DE HALL ET LA DERIVEE DE LA DENSITE D'ETAT.

IV.4.1. - EFFET HALL ET D.O.S.

L'équation (4.8.a) proposée par Morgan et al. peut être présentée sous une autre forme qui permet de relier directement la constante de Hall à la partie imaginaire de la fonction de Green G_I , et aussi à la dérivée G_I' .

En utilisant l'expression de $H_M = -\frac{ie\hbar\mathcal{H}}{2mc} \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right)$, σ_{xy}^c s'écrit :

$$\begin{aligned} \sigma_{xy}^c &= \frac{|e|^3 \hbar^2 \mathcal{H}}{\Omega c \pi} \int dE \frac{\partial f}{\partial E} \text{Tr} \left\{ \left[V_x G_I V_y G_I y V_x G_I - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - V_x G_I y V_x G_I V_y G_I \right] - \left[V_x G_I V_y G_I x V_y G_I - V_x G_I x V_y G_I V_y G_I \right] \right\} = \\ &= \frac{|e|^3 \hbar^2 \mathcal{H} i}{\Omega c \pi} \int dE \frac{\partial f}{\partial E} \text{Tr} \left\{ V_x G_I V_y G_I V_x [y, G_I] + \right. \\ &\quad \left. + V_x G_I V_y [x, G_I] V_y G_I \right\}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

En utilisant la relation : $[A, f(H)]_{mn} = [A, H]_{mn} \frac{f(E_m) - f(E_n)}{E_m - E_n}$
l'expression (4.27) s'écrit :

$$\sigma_{xy}^c = \frac{2 |e|^3 \hbar^2 \mathcal{H}}{\Omega c \pi} \int dE \frac{\partial f}{\partial E} \text{Tr} \left[V_x G_I V_x V_y G_I' V_y G_I \right] \quad (4.28)$$

avec $G_I' = \pi \frac{d}{dE} \delta(E - H_0)$; cette expression montre clairement que σ_{xy}^c ne dépend que de G_I et de sa dérivée G_I' .

Nous allons essayer maintenant d'exprimer σ_{xy}^c en fonction de σ_{xx} (donnée par l'équation (4.9)) en évitant un calcul détaillé des éléments de matrice apparaissant dans l'expression (4.28). Réexprimons σ_{xy}^c et σ_{xx} dans la base des états propres du Hamiltonien à $T = 0$:

$$\tilde{\sigma}_{xy}^c = - \frac{2|e|^3 \hbar^2 \pi^2 \mathcal{L}}{\Omega c} \sum_{n, n_1, n_2, n_p} (V_x)_{n n_1} (V_x)_{n_1 n_p} (V_y)_{n_p n_2} (V_y)_{n_2 n} \delta(E_F - E_n) \times \delta(E_F - E_{n_1}) \delta(E_F - E_{n_2}) \quad (4.29)$$

et
$$\tilde{\sigma}_{xx} = \frac{2 e^2 \hbar^2 \pi}{\Omega} \sum_{n, n_1} |(V_x)_{n n_1}|^2 \delta(E_F - E_n) \delta(E_F - E_{n_1}) \quad (4.30)$$

E_n désignant l'état propre correspondant à $|n\rangle$, $V_{n n_1}$ les éléments de matrice entre les états propres.

Dans cette notation, les termes pour lesquels $n_p = n$ correspondent au module au carré des éléments matriciels. Si l'on fait l'hypothèse de ne conserver que ces termes, cela revient à dire que toutes les autres contributions s'annulent. Cette approximation est dans l'esprit de l'approximation de phase aléatoire de Moraghar [4.28], bien que les résultats concernant σ_{xy}^c soient tout à fait différents, dans notre formalisme ; σ_{xy}^c s'écrit alors :

$$\tilde{\sigma}_{xy}^c \simeq - \frac{2|e|^3 \hbar^2 \pi^2 \mathcal{L}}{\Omega c} \sum_{n, n_1, n_2} |(V_x)_{n n_1}|^2 |(V_y)_{n n_2}|^2 \delta(E_F - E_n) \times \delta(E_F - E_{n_1}) \delta'(E_F - E_{n_2}) \quad (4.31)$$

δ' désigne la dérivation par rapport au niveau de Fermi.

Nous avons vu que dans ce formalisme, la conductivité de Hall ne dépend que de la nature des états au niveau de Fermi ; il est alors intéressant de considérer deux situations extrêmes qui peuvent se produire :

- tous les états au niveau de Fermi ont le même caractère ;
- deux types distincts d'états existent au niveau de Fermi.

Dans la première situation, cela revient à dire que chaque fonction d'onde a la même proportion de caractères s et d, moyennée sur le volume du système :

$$\begin{aligned} \overline{|(V_x)_{nn_1}|^2 |(V_y)_{nn_2}|^2} &= \alpha \overline{|(V_x)_{nn_1}|^2} \overline{|(V_y)_{nn_2}|^2} \\ &= \alpha \overline{|(V_x)_{nn_1}|^2} \overline{|(V_x)_{nn_2}|^2} \end{aligned} \quad (4.32)$$

avec \bar{A} qui désigne la valeur de A moyennée sur tous les états à E_F , et le facteur de corrélation α exprime le fait que la moyenne effectuée dans le terme de gauche implique un état commun $|n\rangle$, et donc que les moyennes $\overline{|v_{nn_1}^x|^2}$ et $\overline{|v_{nn_2}^y|^2}$ ne sont pas complètement indépendantes.

On peut alors exprimer σ_{xy}^c en fonction de σ_{xx} :

$$\sigma_{xy}^c = - \alpha \frac{(\sigma_{xx})^2}{2|e|c} \frac{n'(E_F)}{n^2(E_F)} \quad (4.33)$$

$n'(E_F)$ étant la dérivée de la densité d'états au niveau de Fermi. Dans ce cas, la constante de Hall a pour expression :

$$R_H = - \alpha \frac{n'(E_F)}{2|e|c n^2(E_F)} \quad (4.34)$$

Si nous considérons la limite des électrons libres, $\alpha = 3$ et la constante de Hall est toujours négative. Si l'on suppose maintenant pour les états étendus une relation de type $E_F \sim K_F^{-3\gamma}$ (avec $\gamma > 0$, ce qui correspond à la dispersion anormale), il n'est pas difficile de montrer que $n'(E_F)/n^2(E_F) < 0$, et donc que la constante de Hall est positive, α étant égal à $1/(\gamma+1)$. Notons que dans le cas d'électrons libres où $\gamma = -2/3$, on retrouve $\alpha = 3$. Plus généralement, on peut donc s'attendre à des valeurs de α comprises entre 0 et 3.

Nous abordons maintenant la deuxième situation où nous supposons que deux types distincts existent au niveau de Fermi. La situation que nous avons à l'esprit est naturellement de métaux de transition pour lesquels les états s et d constituent deux types d'états distincts au niveau de Fermi. Si l'on suppose que les éléments de matrice de l'opérateur vitesse entre les deux types d'états sont faibles, la relation (4.34) s'applique pour chaque type d'états, et donc la constante de Hall devient :

$$R_H = \frac{(\tilde{\sigma}_{xx}^s)^2 R_H^{(s)} + (\tilde{\sigma}_{xx}^d)^2 R_H^{(d)}}{(\tilde{\sigma}_{xx}^s + \tilde{\sigma}_{xx}^d)^2} \quad (4.35)$$

Il est évident que les relations (4.34) et (4.35) constituent deux situations extrêmes, et qu'il peut y avoir des situations intermédiaires. Cependant, afin d'avoir une information plus quantitative sur la possibilité d'utiliser ou non les équations (4.34) et (4.35), nous avons fait des calculs pour les alliages $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$ et comparé nos résultats à ceux précédemment calculés, qui représentaient la contribution des états s à la constante de Hall. La figure 4.7 présente les résultats de la contribution des états s à la constante de Hall à partir de l'équation (4.34) et leur comparaison avec les résultats obtenus dans le modèle de Morgan ($\alpha = 3$ pour le cuivre amorphe pur et $\alpha = 0.5$ pour les autres compositions). A l'exception de $x = 1$, on obtient des valeurs positives de $n'_s(E_F)$, et donc des valeurs positives de R_H . Nous pouvons constater que l'accord avec les autres résultats est correct tout en gardant à l'esprit les approximations qui ont été faites.

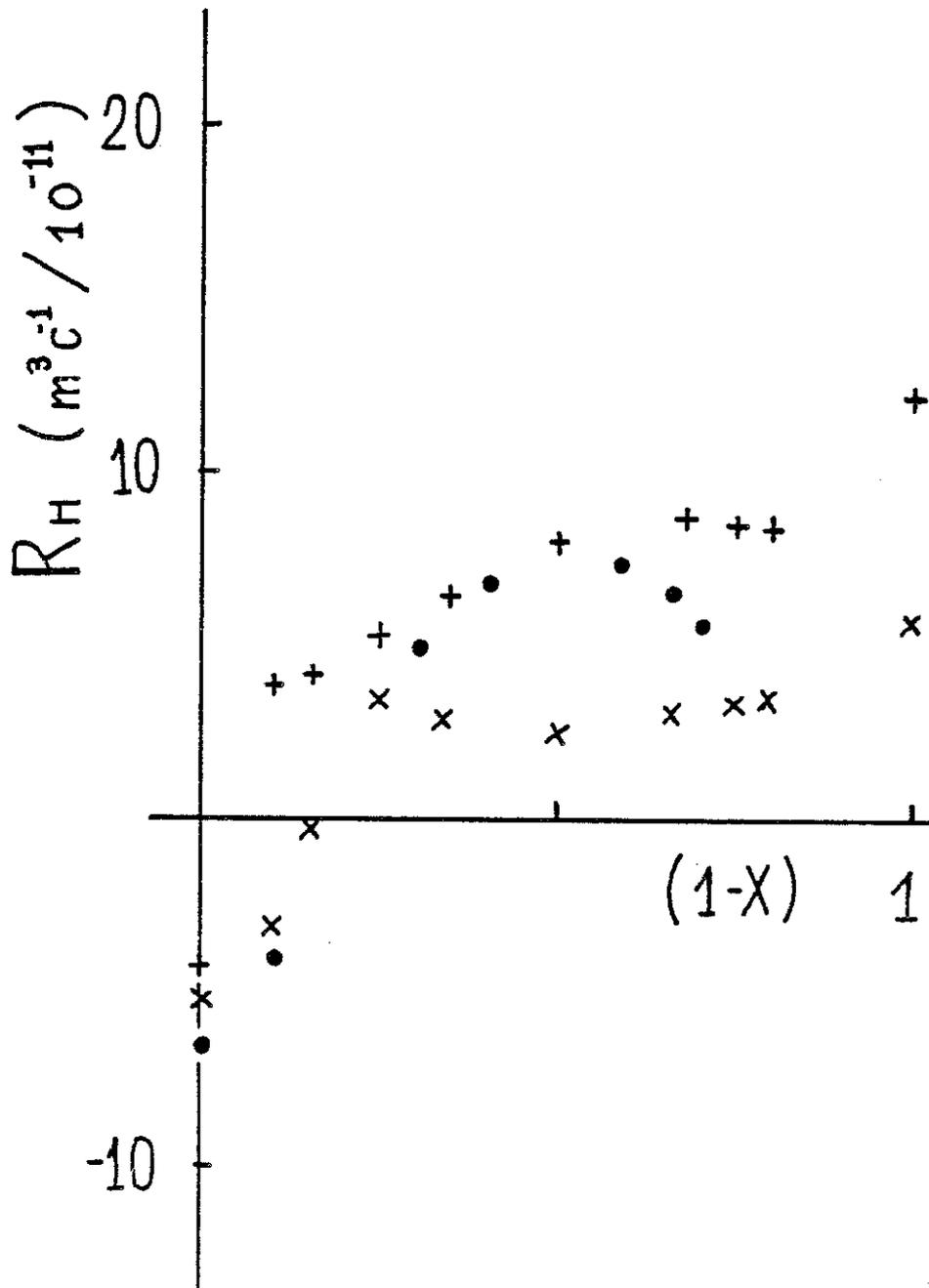


Figure 4.7

Valeurs de R_H calculées par l'équation (4.34) (+),
par le formalisme de M.H. (x) et valeurs expérimentales (•).

De la même manière, nous pouvons évaluer la contribution des états d à la conductivité σ_{xy}^c que nous avons négligée dans nos précédents calculs ; nous présentons les résultats de R_H^d du côté riche en zirconium dans le tableau IV.5 :

Tableau IV.5

Contribution des états d à la constante de Hall
pour les alliages $Cu_x Zr_{1-x}$

(1-x)	0.5	0.67	0.75	0.80	1.00
$(1-x) N_d'(E_F)/N_d^2(E_F)$	0.101	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$- 0.6 \cdot 10^{-2}$	$- 3 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$
$10^{11} R_H^d (m^3 c^{-1})$	- 1.580	- 0.040	0.010	+ 0.005	- 0.02

Les petites valeurs obtenues pour R_H^d donnent une confirmation du rôle direct peu important des états d dans l'estimation de la constante de Hall.

IV.4.2. - DISPERSION ANORMALE ET DERIVEE DE LA DENSITE D'ETAT

Successivement dans ce chapitre, nous avons montré que le signe de la constante de Hall peut être relié soit au signe de l'expression $1 - \sigma_{sd}^2 \frac{\partial}{\partial E} \text{Re } G_d$, qui traduit la relation de dispersion anormale, soit au signe de la dérivée de la densité d'états au niveau de Fermi ; il est intéressant de montrer quel est le lien entre ces deux résultats.

En réalité, malgré le fait que le temps de vie des électrons s peut devenir petit :

$$\tau^{-1} = \left(\frac{2}{\hbar} \text{Im } \gamma \right) = \frac{2\pi}{\hbar} \sigma_{sd}^2 N_d(E_F) \quad (4.36)$$

ce qui correspond à une fonction spectrale importante, la densité d'états s :

$$N_s(E_F) = \frac{1}{\Omega_2 \pi} \sum \frac{\text{Im } \gamma}{(E_F - K^2 - \text{Re } \gamma)^2 + (\text{Im } \gamma)^2} \quad (4.37)$$

peut être raisonnablement approchée par la relation :

$$N_s(E_F) \approx \frac{1}{(2\pi)^2} (E_F - \text{Re } \gamma)^{1/2} \quad (4.38)$$

Cela signifie qu'un changement de signe dans la densité d'états correspond directement à un changement de signe de la vitesse de groupe. Les figures 4.8 confirment ce comportement en comparant la dépendance de $K(E) = (E - \text{Re } \gamma(E))^{1/2}$ et de $N_s(E)$ en fonction de l'énergie, l'hybridation s-d étant prise en compte.

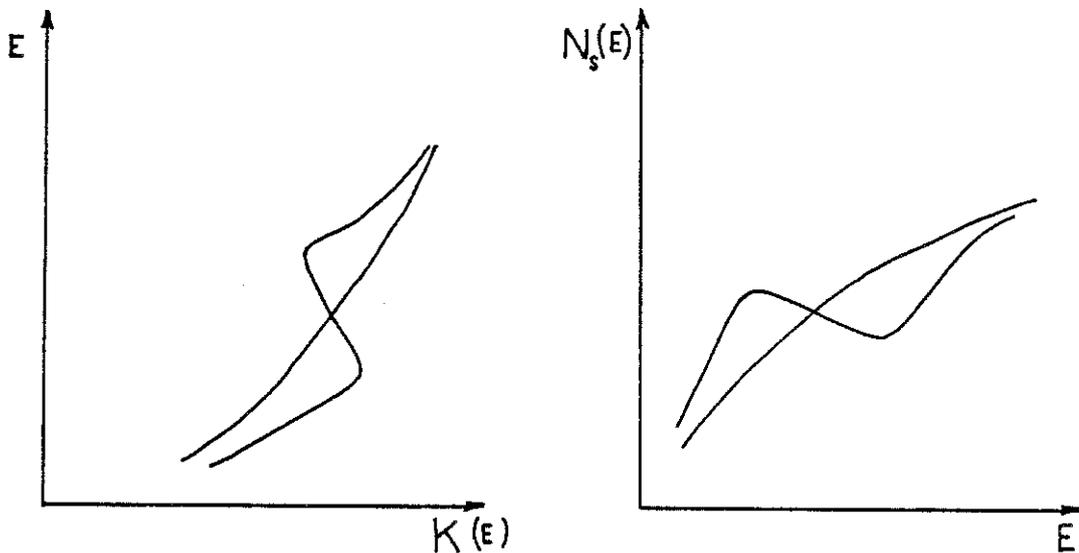
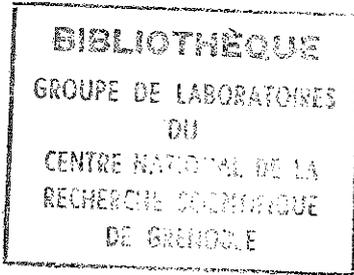


Figure 4.8

Influence de l'hybridation sd sur les évolutions de $N_s(E)$ et $K(E)$ en fonction de l'énergie.



Dans la situation où la self-énergie γ ne dépend pas de k , la relation (4.38) donne :

$$N_S'(E_F) = \frac{1 - \frac{d}{dE} \operatorname{Re} \delta}{2(2\pi)^2 (E_F - \operatorname{Re} \delta)^{1/2}} \quad (4.39)$$

En reliant les expressions (4.3) et (4.39), on voit clairement que la relation de dispersion est donc la raison du changement de signe de la dérivée de la densité d'états, et donc des valeurs de la constante R_H , pourvu bien sûr que la contribution directe des états d soit négligée.

Pour conclure, il est intéressant aussi de présenter et de discuter nos résultats pour d'autres alliages de métaux de transition. Pour les alliages $\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x}$ et $\text{Cu}_x\text{Hf}_{1-x}$, les valeurs de R_H calculées dans le modèle de Howson-Morgan sont présentées dans le tableau IV.6 :

Tableau IV.6
Valeurs de R_H^S pour les alliages $\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x}$ et $\text{Cu}_x\text{Hf}_{1-x}$

x	0.20	0.25	0.33	0.50	0.66	0.75	0.85
$10^{10} R_H^S \text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x} \text{ (m}^3\text{c}^{-1}\text{)}$	1.65	1.61	1.51	1.27	1.58	1.07	-2.40
$10^{10} R_H^S \text{Cu}_x\text{Hf}_{1-x} \text{ (m}^3\text{c}^{-1}\text{)}$	0.53	0.50	0.46	0.31	1.00	-0.07	-1.27

Les résultats indiquent que la constante de Hall change de signe pour le système $\text{Cu}_x\text{Hf}_{1-x}$ à la composition $x = 0.75$, alors que pour le système $\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x}$, le comportement est identique à celui de $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$. Globalement, on peut cependant dire que ces alliages ont le même comportement lié au fait que la contribution directe des états d à la constante de Hall est négligeable. Dans cette optique, le système $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ doit avoir une évolution de la constante

de Hall en fonction de la composition tout à fait différente des systèmes à base de cuivre [4.29] puisque nos calculs de densité d'états montrent un nombre important d'états d du nickel à partir de 40 % d'atomes de nickel, et donc une interaction 3d-4d non négligeable ; cette interaction doit modifier le couplage des états s du système avec les états 4d du zirconium, qui est, nous l'avons vu, la principale cause d'une constante de Hall positive dans les alliages de métaux de transition. Expérimentalement, la constante de Hall change de signe à 45 % d'atomes de nickel [4.15] et notre analyse conduit donc à penser que l'interaction 3d-4d tend à réduire la contribution anormale à la constante de Hall. Pour preuve, nous avons utilisé le modèle de Howson et Morgan pour calculer la valeur de R_H dans les alliages $Ni_{25}Zr_{75}$ et $Ni_{35}Zr_{65}$ et obtenu la constante de Hall positive. Cependant, pour les alliages $Ni_{50}Zr_{50}$ et $Ni_{60}Zr_{40}$, ce modèle ne permet pas de trouver le changement de signe pour R_H . Le désaccord peut être expliqué par le fait que l'effet d'ordre local, en général, joue un rôle important dans une estimation quantitative de la constante de Hall. Afin de détailler un peu plus cette analyse, nous pouvons estimer les contributions des états s et des états d à la constante de Hall à partir de l'expression (4.34). Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7

Comparaison des signes de R_H^s et R_H^d avec celui de $N'_t(E_F)$.

x	R_H^s ($m^3 c^{-1}$)	R_H^d ($m^3 c^{-1}$)	$N'_t(E_F)/N^2(E_F)$
0.25	$0.76 \cdot 10^{-10}$	$- 0.67 \cdot 10^{-11}$	$- 7.76 \cdot 10^{-2}$
0.35	$0.74 \cdot 10^{-10}$	$- 0.18 \cdot 10^{-10}$	$- 6.99 \cdot 10^{-2}$
0.50	$0.72 \cdot 10^{-10}$	$- 0.76 \cdot 10^{-10}$	0.107
0.60	$- 0.63 \cdot 10^{-10}$	$- 1.35 \cdot 10^{-10}$	1.241

En comparant les contributions R_H^s et R_H^d , nous voyons qu'à partir de 50 % d'atomes de nickel, la contribution des états d est loin d'être négligeable. La détermination de la constante de Hall totale passe aussi par la détermination des conductivités σ_{xx}^s et σ_{xx}^d d'après l'équation (4.34). Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'une détermination précise de σ_{xx}^d était délicate, on peut néanmoins estimer que σ_{xx}^d est du même ordre de grandeur que σ_{xx}^s , et donc que la constante de Hall change de signe quand la contribution des états d devient supérieure en valeur absolue à la contribution des états s. Cette analyse est en accord avec la suggestion de Bush et Grüntherodt [4.30] et de Movaghar [4.28] qui ont proposé une corrélation entre le signe de R_H et celui de $\left(- \frac{dN(E)}{dE} \Big|_{E=E_F} \right)$, où $N(E)$ est la densité d'états totale, dans les matériaux amorphes. Notre calcul de la densité d'états totale et de sa dérivée dans les alliages $Ni_x Zr_{1-x}$ confirme cette corrélation (voir colonne 3 du tableau IV.7).

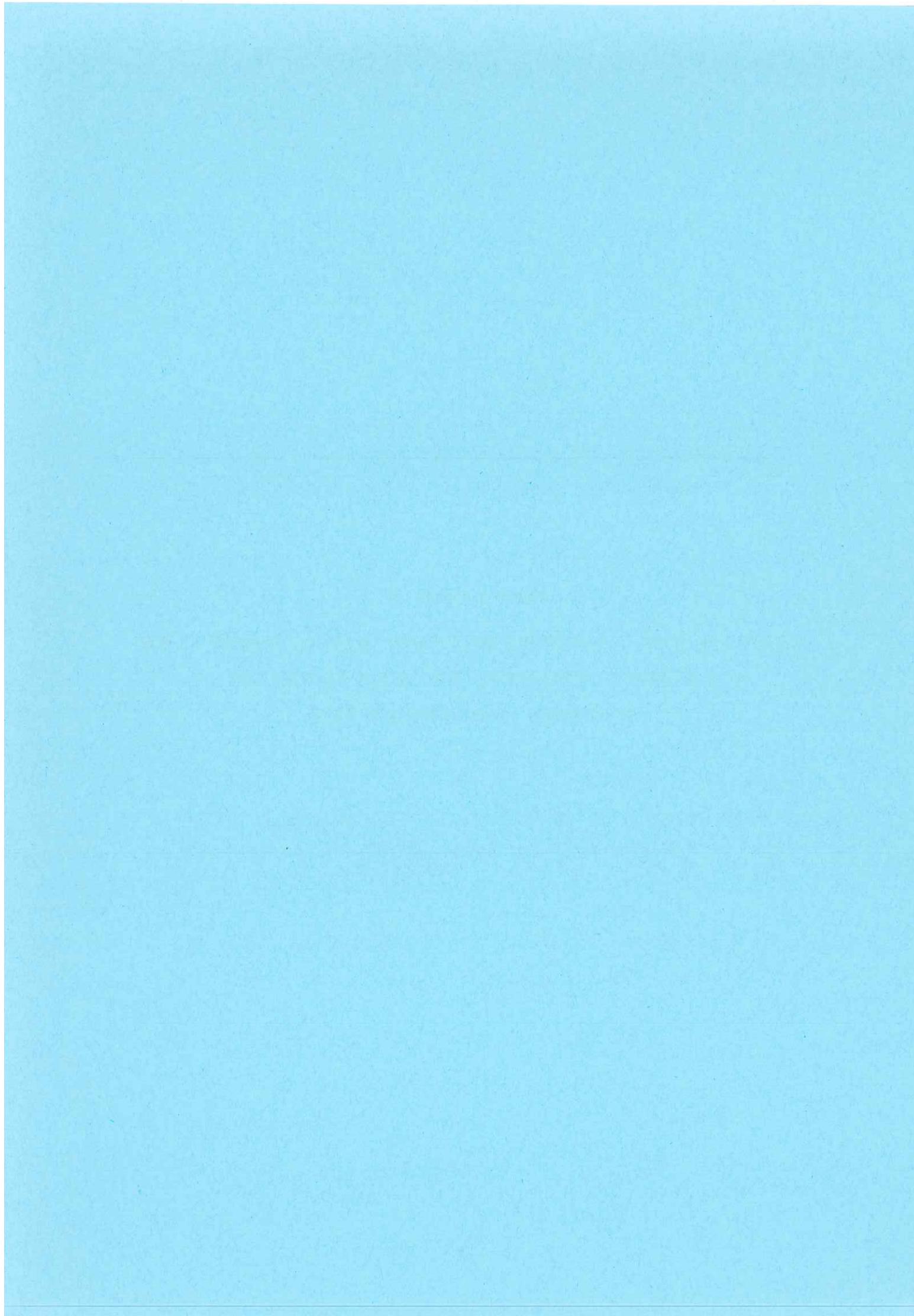
REFERENCES

- [4.1] - A. Tschumi, T. Laubscher, R. Jeker, E. Schüpfer, H.U. Künzi et H.J. Güntherodt, *J. Non Cryst. Solids* 61 & 62, 1091 - 1096 (1984).
- [4.2] - J.H. Mooij, *Phys. Stat. Solids, A* 17, 521 (1973)
- [4.3] - J. Rivory dans "Les amorphes métalliques", Aussois (1983), p. 497.
- [4.4] - M. Kaveh et N.F. Mott, *J. Phys. C* 15, L707 (1982).
- [4.5] - B.L. Gallagher et D. Greig, *H. Phys. F* 12, 1721 (1982).
- [4.6] - B.L. Gallagher, D. Greig, M.A. Howson et A.A.M. Croxon, *J. Phys. F* 13, 113 (1983).
- [4.7] - M.A. Howson, D. Greig, B.L. Gallagher et G.J. Morgan, *J. Non Cryst. Solids* 61 & 62, 1261 (1984).
- [4.8] - D. Pavuna, *Sol. State Commun.* 54, 771 (1985).
- [4.9] - L. Berger et G. Bergmann dans "The Hall effect and Its applications" Eds C.L. Chien et C.R. Westage (New York), p. 55 (1980).
- [4.10] - A. Schulte, A. Eckert, G. Fritsch et E. Lüscher, *J. Phys. F* 14, 1877 (1984).
- [4.11] - Z. Altounian et J.O. Strom-Olsen, *Phys. Rev. B* 27, 4149 (1983).
- [4.12] - G.F. Weir, M.A. Howson, B.L. Gallagher et G.J. Morgan, *Phil. Mag. B* 47, 163 (1983).
- [4.13] - S. Bose, L.E. Ballentine et J.E. Hammerleerg, *J. Phys. F* 13, 2089 (1983).
- [4.14] - M.A. Howson et G.J. Morgan, *Phil. Mag. B* 51, 439 (1985).
- [4.15] - R.W. Cochrane, J. Destry et M. Trudeau, *Phys. Rev. B* 27, 5955 (1983).
- [4.16] - J. Ivkov, E. Babic et R.L. Jacobs, *J. Phys. F* 14, L53 (1984).
- [4.17] - G. Von Minnigerode et H.G. Böttjer, *Z. Phys. B* 60, 351 (1985).
- [4.18] - D. Nguyen Manh, D. Pavuna, F. Cyrot-Lackmann, D. Mayou et A. Pasturel, *Phys. Rev. B* 33, 5920 (1986).
- [4.19] - J.P. Jan, *Amer. J. Phys.* 30, 497 (1962).
- [4.20] - G. Weir et G.J. Morgan, *J. Phys. F* 11, 1833 (1981).
- [4.21] - W. Fembacher et U. Krey dans "Rapidly Quenches Metals", Eds S. Steeb et H. Warlimont, p. 987 (1985).
- [4.22] - G.J. Morgan et G.F. Weir, *J. Non Cryst. Solids* 62, 1319 (1984).
- [4.23] - L. Friedman, *Phil. Mag. B* 41, 347 (1980).
- [4.24] - Y. Wadesa et H.S. Chen, *Phys. Stat. Solidis (b)* 87, 777 (1978).
- [4.25] - N.F. Mott, *Phil. Mag.* 26, 1249 (1972).
- [4.26] - D. Brown, S. Feirbairn et G.J. Morgan, *Phys. Stat. Solidis (b)* 93, 617 (1979).
- [4.27] - D. Nguyen Manh, D. Mayou, G.J. Morgan et A. Pasturel (soumis à *J. Phys. F*).

- [4.28] - B. Movaghar dans "Physics of Disordered Materials" Eds Adler, Fritzsche et Ovshinsky (Plenum, New York), p. 399 (1985).
- [4.29] - R. Harris, J. Phys. F 16, 53 (1986).
- [4.30] - G. Bush et G.J. Guntherodt, Sol. State Phys. 29, 335 (1974).

CHAPITRE V

EFFETS DE L'HYBRIDATION $sp-d$ DANS LES
ALLIAGES METAUX DE TRANSITION -
METAUX POLYVALENTS



CHAPITRE V

EFFET DE L'HYBRIDATION $sp-d$ DANS LES ALLIAGES

METAUX DE TRANSITION - METAUX POLYVALENTS

V.1. - INTRODUCTION.

Les alliages entre des métaux de transition et des éléments dont les électrons de valence sont de caractère sp (alliages T-P) exhibent des propriétés électroniques et thermodynamiques très particulières. Il y a deux types d'approche possibles pour étudier les propriétés physiques de ces alliages. La première à avoir été développée consiste à admettre un remplissage de la bande d du métal de transition par les électrons sp du métal polyvalent. Ce mécanisme permet d'analyser les propriétés thermodynamiques à partir de la densité d'états électroniques des métaux de transition [5.1,5.2]. La deuxième approche prend en compte les larges déformations de la DOS lors de la formation de l'alliage avec la création d'états hybridés entre les états d du métal de transition et les états sp du métal polyvalent ; une première analyse [5.3] a montré que la création de ces états hybridés dépendait fortement de la position relative des états électroniques de départ.

D'un autre côté, Terakura [5.4], dans son étude d'états s en impuretés dans un métal de transition, a montré une profonde modification de la densité d'états locale s due à l'hybridation $s-d$. En particulier, cette LDOS est caractérisée par l'apparition d'états liants et antiliants, et la formation d'un pseudogap (figure 5.1). Cette forte dépression de la LDOS dans une région d'énergie située juste au dessus de la bande d a servi de support à une théorie du magnétisme dans les alliages amorphes de métaux de transition avec un métalloïde [5.5].

Il est évident que dans ces alliages caractérisés par une liaison métallique de type covalent, l'ordre local à courte distance va être primordial et sa prise en compte doit nous permettre d'expliquer un grand nombre de propriétés.

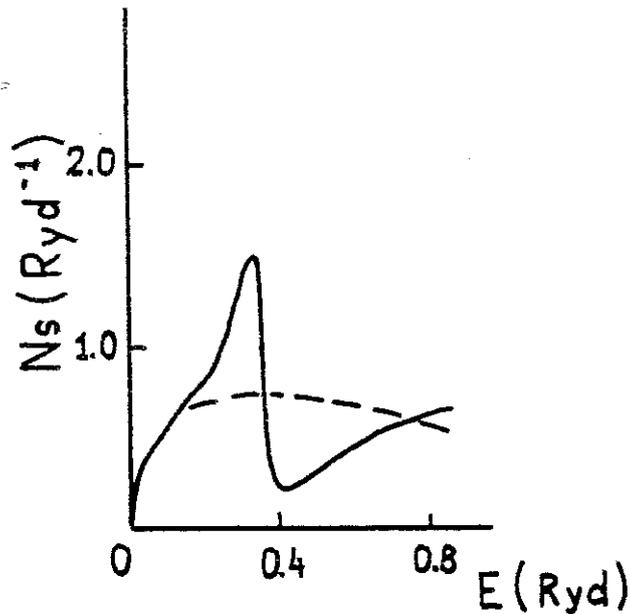


Figure 5.1

Densité d'états locale s avec et sans hybridation [5.4].

En outre, des études expérimentales de propriétés électroniques ont montré un comportement similaire pour ces alliages, qu'ils soient dans l'état cristallisé ou dans l'état amorphe [5.6], ce qui montre là encore l'importance de l'ordre local.

Dans cette partie, nous utilisons la méthode de la CBLM pour étudier qualitativement l'effet d'hybridation dans les alliages T-P ; nous étudierons plus particulièrement les alliages $(\text{Fe,Co,Ni})_x\text{Al}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Ga}_{1-x}$ autour de la composition équiatomique pour laquelle tous ces alliages cristallisent dans la structure B2. A notre connaissance, il n'existe pas de calculs développés dans l'approximation de liaisons fortes pour ce type d'alliage, puisque cette

approximation n'est pas très bien adaptée à priori pour traiter les orbitales de type s et p de l'aluminium ou du gallium ; il faut cependant rappeler que pour ces alliages, l'ordre local et le mélange des états sont essentiels, et nous verrons qu'elle donne une comparaison satisfaisante pour la densité d'états avec les résultats des structures de bande ab initio. En outre, cette approche doit nous permettre d'étudier l'évolution de la structure électronique en fonction de la composition, et de comprendre ainsi comment et pourquoi les propriétés de ces alliages évoluent fortement autour de la composition équiatomique. Le choix de ces alliages a été guidé par la connaissance de nombreuses données expérimentales telles que grandeurs thermodynamiques, propriétés magnétiques et de transport [5.7]. Enfin, nous pensons que ce type d'approche est aussi un bon point de départ pour comprendre les propriétés des alliages amorphes de métaux de transition avec les métalloïdes.

V.2. - STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ALLIAGES T-P [5.8]

V.2.1. - CHOIX DES PARAMETRES :

Les composés intermétalliques CoAl, NiAl, FeAl et CoGa cristallisent dans la structure de type CsCl. Nous choisissons donc d'étudier ces alliages autour de leur composition d'équilibre en remplaçant le réseau B.C.C. par un réseau de Bethe, chaque atome de ce réseau ayant le même environnement que celui fourni par le réseau B.C.C. La symétrie locale de chaque site jouant un rôle important dans nos calculs, nous allons donner une approximation simple mais raisonnable pour l'expression de la self-énergie.

V.2.1.1. - Expression de la self-énergie.

L'utilisation de la théorie des groupes (annexe B) permet de fournir les intégrales de transfert entre deux atomes de métal de transition, entre deux atomes de métal polyvalent, entre un métal de transition et un métal polyvalent :

$$\overleftrightarrow{T}_{TT}(\vec{\delta}) = \begin{bmatrix} a & b & 0 & 0 & 0 & 0 \\ c & d & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e & 0 & f & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e & 0 & f \\ 0 & 0 & f^* & 0 & g & 0 \\ 0 & 0 & 0 & f^* & 0 & g \end{bmatrix} \quad (5.1)$$

Matrice de transfert entre deux atomes de métal de transition .

avec $a = ss\sigma$, $b = c = sd\sigma$, $d = dd\sigma$, $e = 1/3 [dd\pi + 2dd\delta]$, $f = \sqrt{2}/3 [dd\delta - dd\pi]$, $g = 1/2 [2dd\pi + dd\delta]$ dans les notations de Slater Koster.

$$\overleftrightarrow{T}_{PP}(\vec{\delta}) = \begin{bmatrix} h & l & 0 & 0 \\ l^* & k & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m \end{bmatrix} \quad (5.2)$$

Matrice de transfert entre deux atomes de métal P

avec $h = ss\sigma$, $l = sp\sigma$, $k = pp\sigma$, $m = pp\pi$.

$$\overleftrightarrow{T}_{TP}(\vec{\delta}) = \begin{bmatrix} n & q & 0 & 0 \\ r & p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -s^* \\ 0 & 0 & -s & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}s^* \\ 0 & 0 & \sqrt{2}s & 0 \end{bmatrix} \quad (5.3)$$

Matrice de transfert entre un atome de métal de transition et un atome de métal polyvalent

avec $n = (ss\sigma)_{AB}$, $p = (pd\sigma)_{AB}$, $q = (sp\sigma)_{AB}$, $r = (sd\sigma)_{AB}$, $s = 1/\sqrt{3} (pd\pi)_{AB}$.

Il est évident que les propriétés de symétrie imposent que les expressions de $\overleftrightarrow{\Sigma}_{A,B}(\vec{\delta})$ et $\overleftrightarrow{\beta}_{A,B}(\vec{\delta})$ soient de la même forme que les expressions (5.1) ou (5.2) suivant le type d'atome. A la différence des alliages topologiquement désordonnés, où nous l'avons vu les propriétés de symétrie locale ne jouent pas un très grand rôle, il est important de bien traiter cette symétrie directionnelle pour les alliages T-P. Nous essaierons notamment de mettre en évidence l'importance du couplage entre les orbitales de même symétrie, ce qui revient à étudier les matrices $\overleftrightarrow{\Sigma}_{A,B}(\vec{\delta})$ bloc à bloc (chaque bloc regroupe les orbitales de même symétrie). Prenons par exemple la self-énergie d'un atome de métal de transition :

$$\overleftrightarrow{\Sigma}_T(\vec{\delta}) = \begin{bmatrix} \Sigma_a(\vec{\delta}) & \Sigma_b(\vec{\delta}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \Sigma_c(\vec{\delta}) & \Sigma_d(\vec{\delta}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Sigma_e(\vec{\delta}) & 0 & \Sigma_f(\vec{\delta}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Sigma_e(\vec{\delta}) & 0 & \Sigma_f(\vec{\delta}) \\ 0 & 0 & \Sigma_f(\vec{\delta}) & 0 & \Sigma_g(\vec{\delta}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Sigma_f(\vec{\delta}) & 0 & \Sigma_g(\vec{\delta}) \end{bmatrix} \quad (5.4)$$

Les informations de cette matrice 6x6 peuvent s'exprimer en termes des sous-matrices 2x2. De façon similaire, une structure du type (5.2) pour la self-énergie $\overleftrightarrow{\Sigma}_{TP}(\vec{\delta})$ se réduit à une équation matricielle 2x2 et deux équations scalaires. Une décomposition en forme diagonale de ces blocs a été entreprise pour déterminer les éléments de matrice $\overleftrightarrow{\Sigma}_J$ (J = A, B) de la self-énergie (Annexe B) dans l'équation (2.43) que nous rappelons ici :

$$\overleftrightarrow{\Sigma}_I(\vec{\delta}) = \sum_J \rho_{IJ} \overleftrightarrow{t}_{IJ}(\vec{\delta}) \left[\overleftrightarrow{E}_I - \overleftrightarrow{E}_J - Z \overleftrightarrow{\Sigma}_J + \overleftrightarrow{\Sigma}_J(\vec{\delta}) \right]^{-1} \overleftrightarrow{t}_{IJ}^+(\vec{\delta}) \quad (5.5)$$

Cette approximation met en valeur les couplages dans la direction de la liaison, ce qui paraît essentiel pour obtenir des résultats raisonnables avec l'utilisation du réseau modèle de Bethe.

V.2.1.2. - Paramètres du modèle.

Le calcul des matrices de transfert nécessite la connaissance des paramètres de Slater-Koster ; pour les métaux de transition, nous utilisons la même procédure que dans le chapitre III ; pour le choix des paramètres $ss\sigma$, $pp\sigma$, $pp\pi$ et $pp\delta$, nous utilisons les relations de Froyen et Harrison [5.9] :

$$(ll'm) = h_{ll'm} \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad (5.6)$$

Pour le réseau cubique centré, les expressions de $h_{ll'm}$ sont données par :

$$\begin{aligned} h_{ss\sigma} &= -\frac{3\pi^2}{32} & h_{sp\sigma} &= \frac{3\pi}{8} \left[\frac{3}{2} \left(\frac{\pi^2}{4} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \\ h_{pp\sigma} &= \frac{15\pi^2}{32} & h_{pp\pi} &= -\frac{3\pi^2}{32} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Dans notre approche, chaque atome est couplé à ses premiers voisins seulement ; cependant, dans un réseau BBC, le couplage avec les deuxièmes voisins donne une contribution non négligeable au second moment, et pour tenir compte de cet effet, nous effectuons une renormalisation de nos intégrales de transfert, afin d'obtenir correctement ce second moment. Tous les paramètres nécessaires au calcul de la structure électronique des alliages T-P sont reportés dans le tableau V.1.

Tableau V.1
Paramètres électroniques.

Paramètre (eV)	Co _x Ga _{1-x}	Fe _x Al _{1-x}	Co _x Al _{1-x}	Ni _x Al _{1-x}
W _d	5.00	5.30	5.00	4.16
W _s ^(MT)	19.40	20.40	19.40	18.40
t _{AA} ^(MT) = t _{ddσ} ^{Bethe}	0.47	0.50	0.47	0.39
t _{BB} ^(MP) = t _{ssσ} ^{Bethe}	1.05	0.99	0.99	0.99
E _d ^{MT}	-1.91	-1.57	-1.92	-2.27
E _s ^{MT}	-0.85	-0.95	-0.86	-0.76
E _p ^{MP}	1.91	1.57	1.92	2.27
E _s ^{MP}	-4.56	-3.64	-3.28	-2.94

L'origine des énergies est choisie égale à $\frac{1}{2} (E_d + E_p)$

En ce qui concerne les interactions Coulombiennes intrasites pour les électrons de type s et p du métal polyvalent, nous choisissons simplement :

$$U_{ss} = U_{pp} = U_{sp} \quad (5.8)$$

A cause du caractère non local de l'interaction Coulombienne dans les composés cristallisés, nous utilisons ici une expression du potentiel moyen intersite $\bar{\phi}_I$ différente de celle des alliages amorphes de métaux de transition. Nous adoptons le schéma proposé par Robbins [5.10] pour évaluer les contributions à $\bar{\phi}_I$ de tous les sites situés à des distances arbitraires sur le réseau réel de l'alliage ; pour le réseau BCC, $\bar{\phi}_I$ a pour expression :

$$\bar{\phi}_I = V \left[\sum_{\mu} \langle \Delta n_{I\mu} \rangle \right] \alpha(\sigma) \quad (5.9)$$

avec
$$\alpha(\sigma) = 8.245\sigma / (1 - \sigma)^2 - 0.245\sigma + 0.055\sigma^2 \quad (5.10)$$

V.2.2. - DENSITE D'ETATS ELECTRONIQUES.

V.2.2.1. - Minimisation de l'énergie libre.

En utilisant la procédure présentée dans le chapitre II, nous avons calculé la dépendance de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre σ . Les figures 5.2.a et 5.2.b présentent les résultats pour les alliages $\text{Co}_x\text{Ga}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$ respectivement, pour $T = 300 \text{ K}$ ($0.45 \leq x \leq 0.55$) :

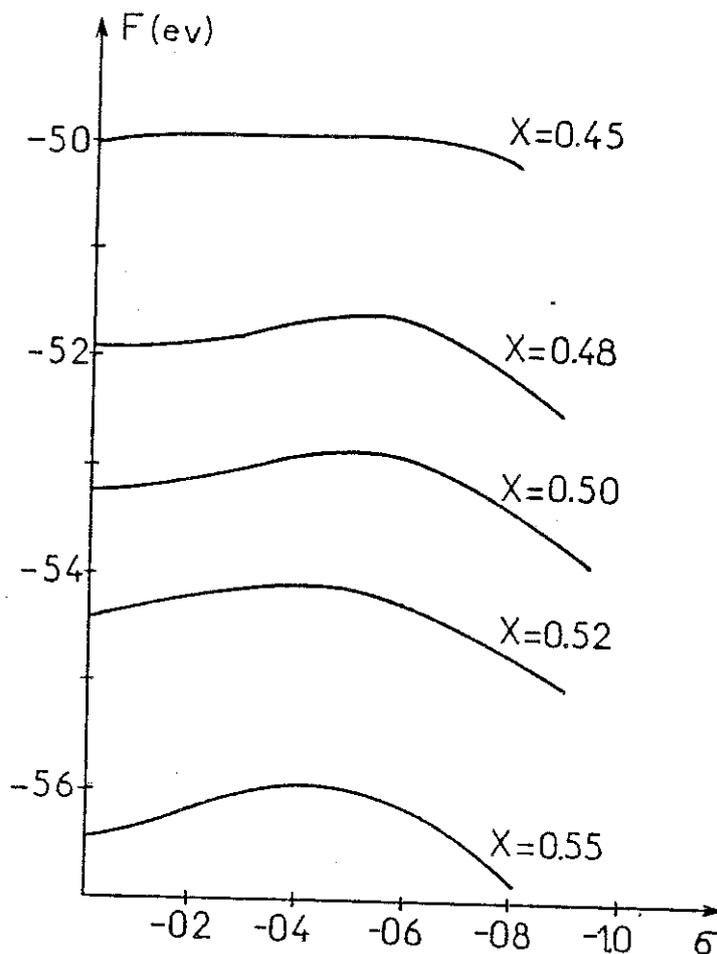


Figure 5.2.a

Evolution de l'énergie libre en fonction de σ
pour l'alliage $\text{Co}_x\text{Ga}_{1-x}$

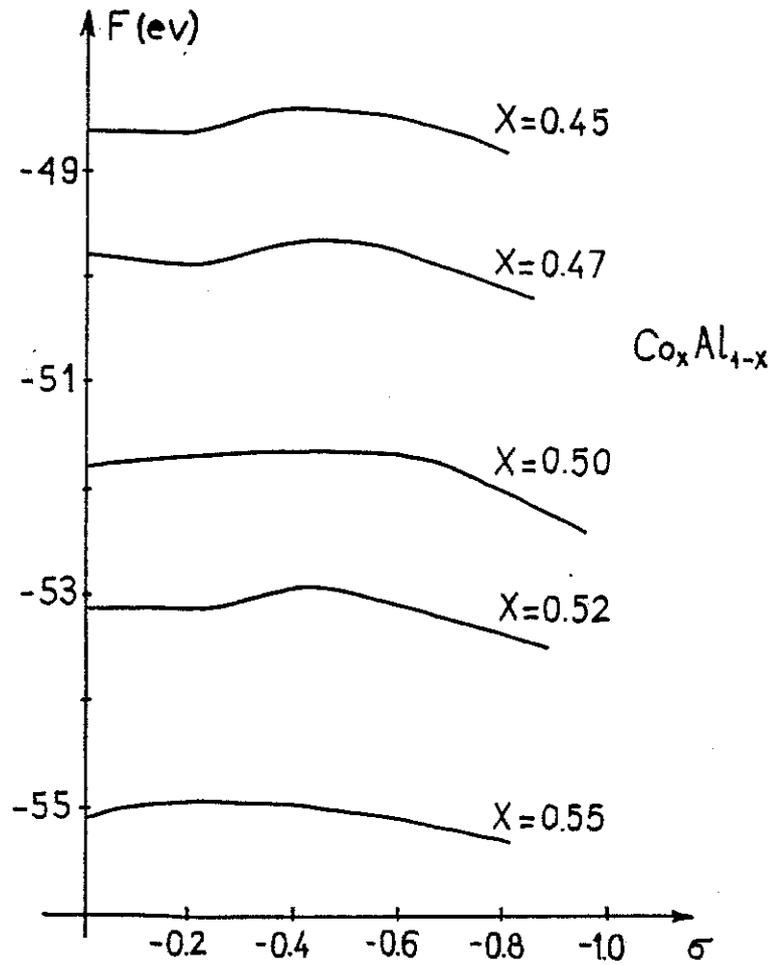


Figure 5.2.b

Evolution de l'énergie libre en fonction de σ pour l'alliage $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$

Pour toutes les compositions, on peut constater que le minimum de l'énergie libre a lieu pour des valeurs maximales du paramètre d'ordre ; pour les autres alliages, $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$, $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}$, le même comportement est observé, à l'exception de l'alliage $\text{Fe}_{45}\text{Al}_{55}$ où $\sigma_{\min} = -0.7$.

V.2.2.2. - Densités d'états électroniques.

Les figures 5.3 à 5.6 montrent les densités d'états calculées pour tous les alliages étudiés dans la gamme de composition $0.45 \leq x \leq 0.55$.

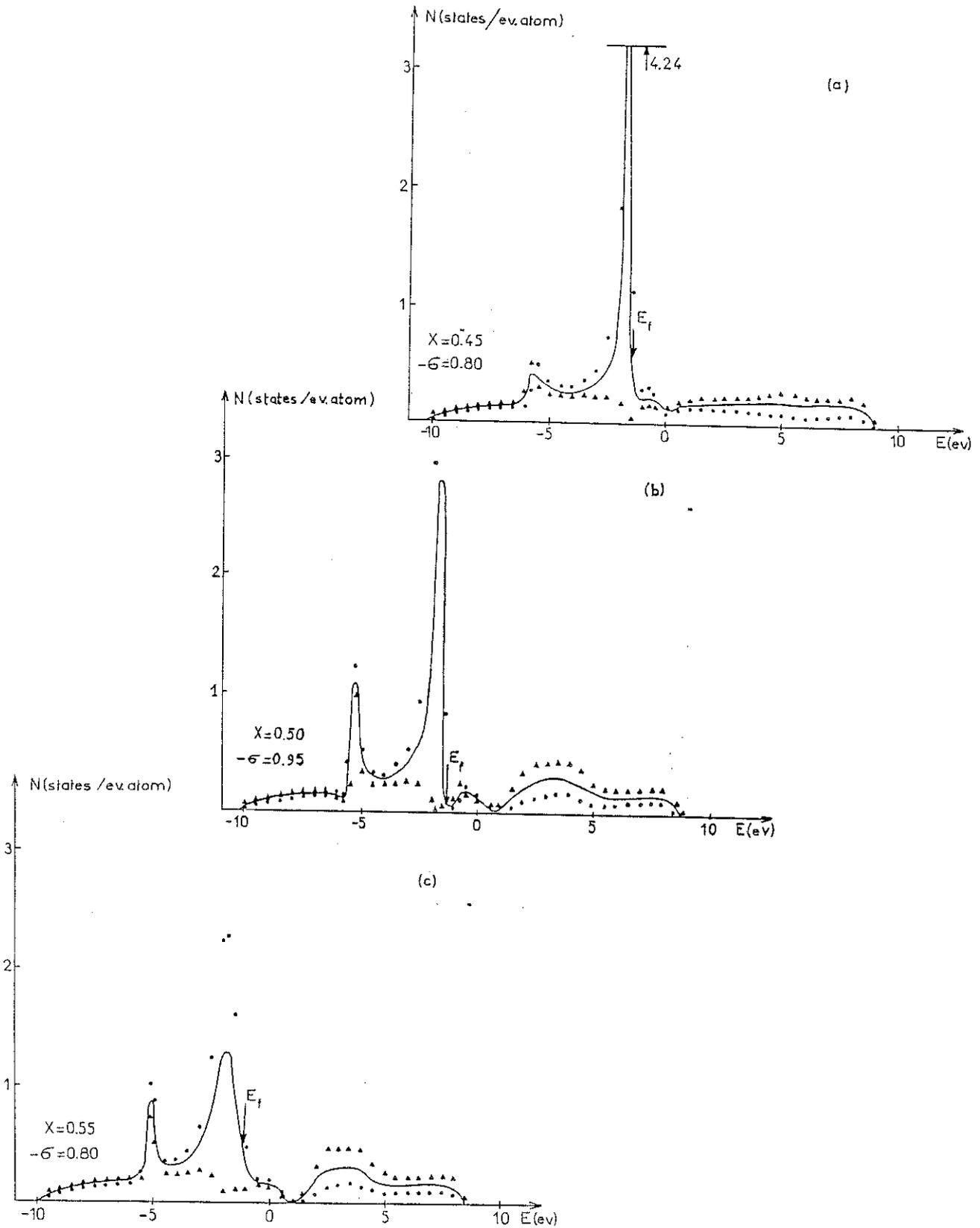


Figure 5.3

Evolution de la DOS en fonction de la composition
 pour les alliages CoGa_{1-x} :
 (—) totale ; (●) partielle de Co ; (▲) partielle de Ga.

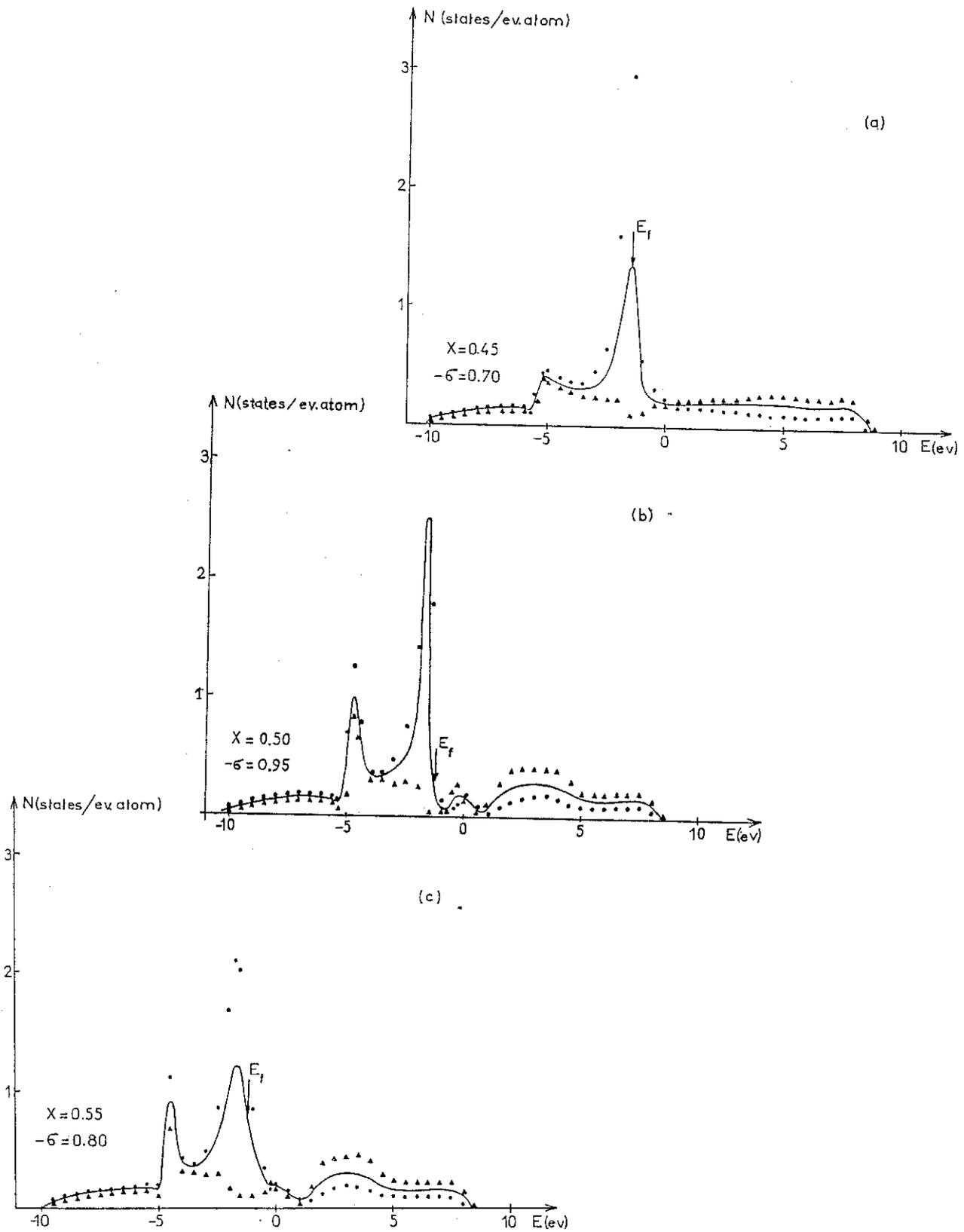


Figure 5.4

Evolution de la DOS en fonction de la composition
pour les alliages $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}$

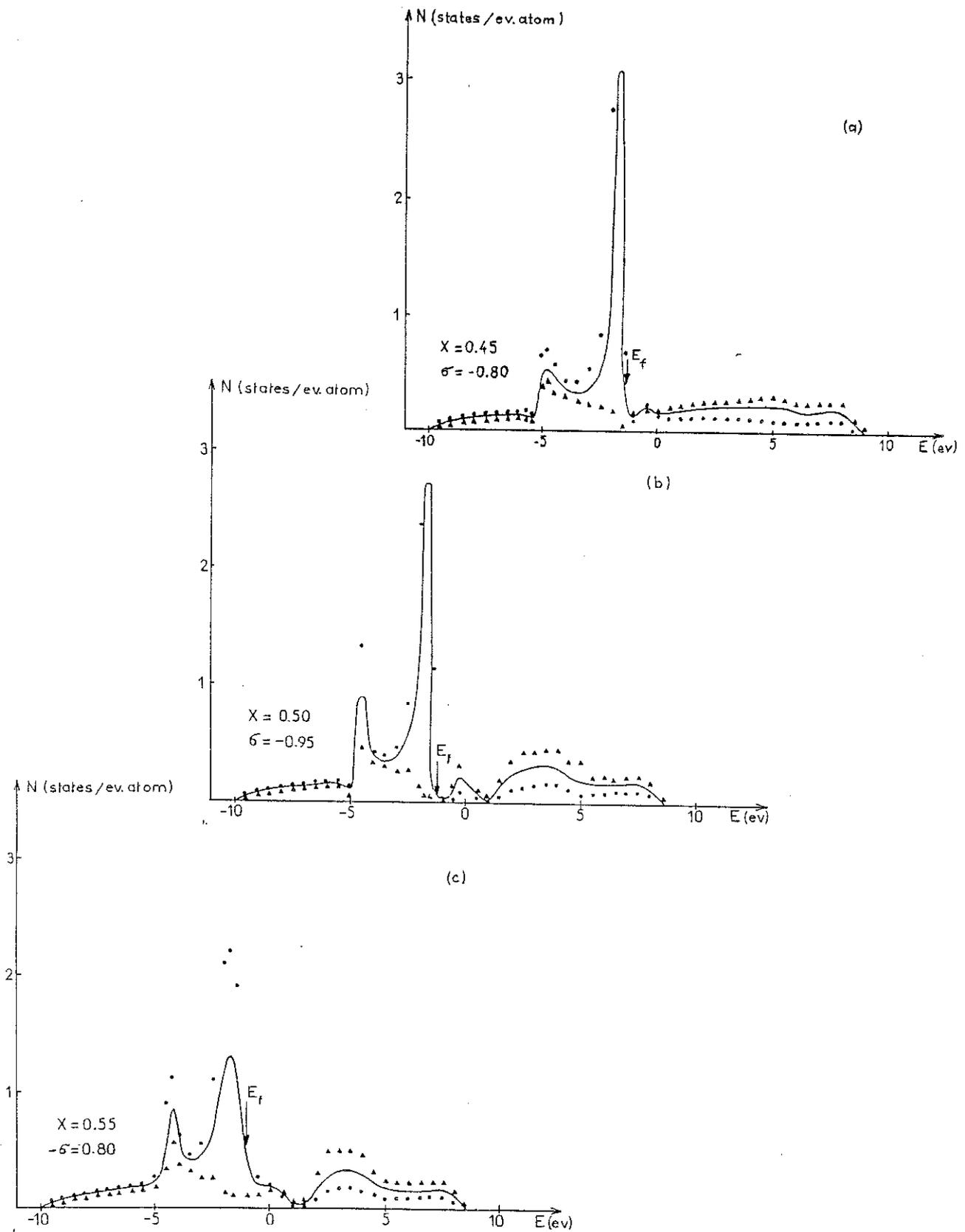


Figure 5.5

Evolution de la DOS en fonction de la composition
pour les alliages $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$

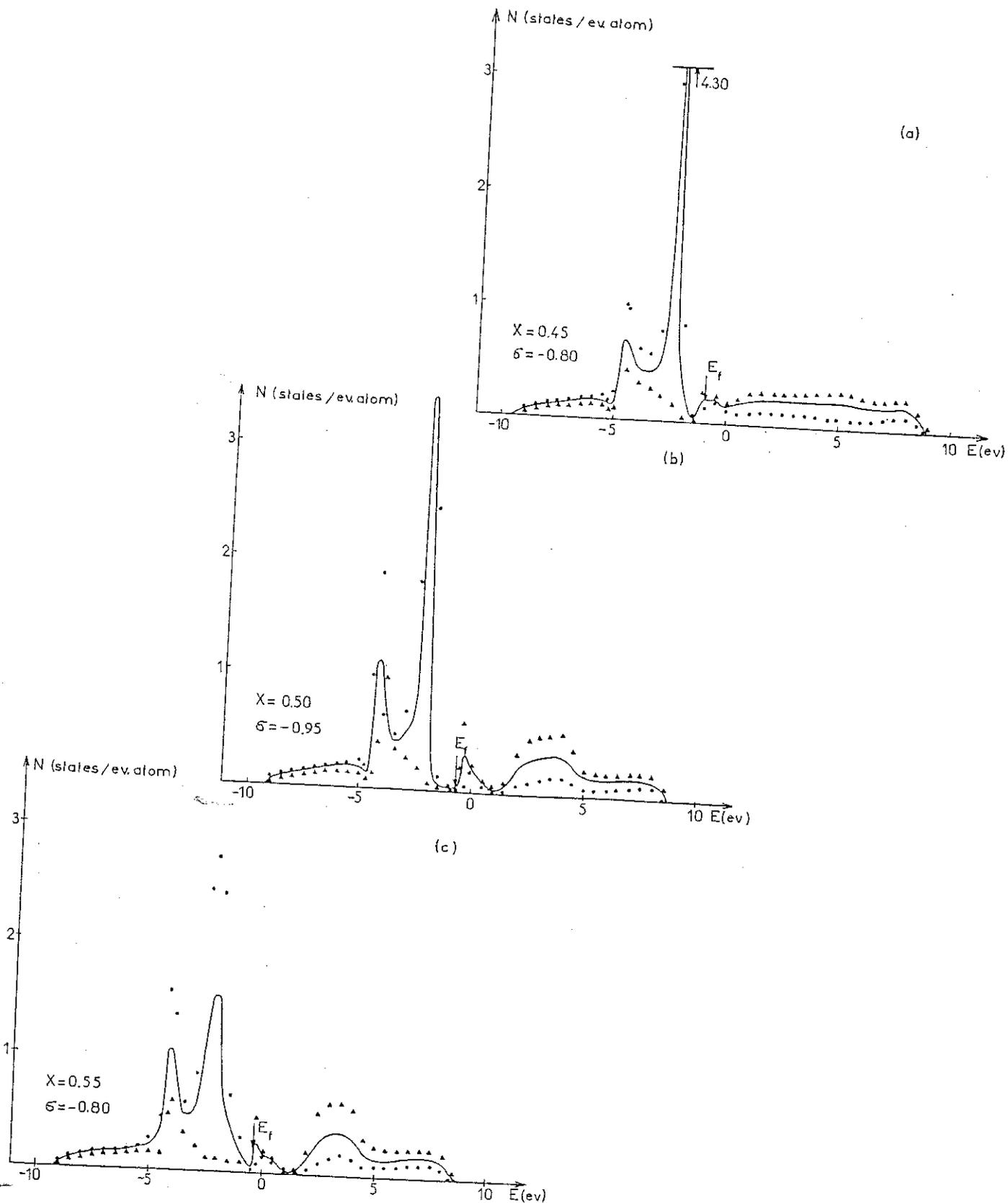


Figure 5.6

Evolution de la DOS en fonction de la composition pour les alliages Ni_xAl_{1-x}

A la composition équiatomique, la densité d'états est caractérisée par la présence d'un pseudogap situé juste au sommet de la bande d ; le comportement général des DOS que nous avons calculées dans ces alliages est très proche de celui obtenu à partir des calculs "ab-initio", en particulier le pseudogap, mais aussi toutes les autres structures. La figure 5.7 présente pour le composé CoAl la comparaison entre la densité d'états obtenue dans le modèle de la CBLM et celle calculée par la méthode ASW de Moruzzi et al. [5.11], où l'on prend également en compte la contribution des états p du Co dans la densité d'états totale.

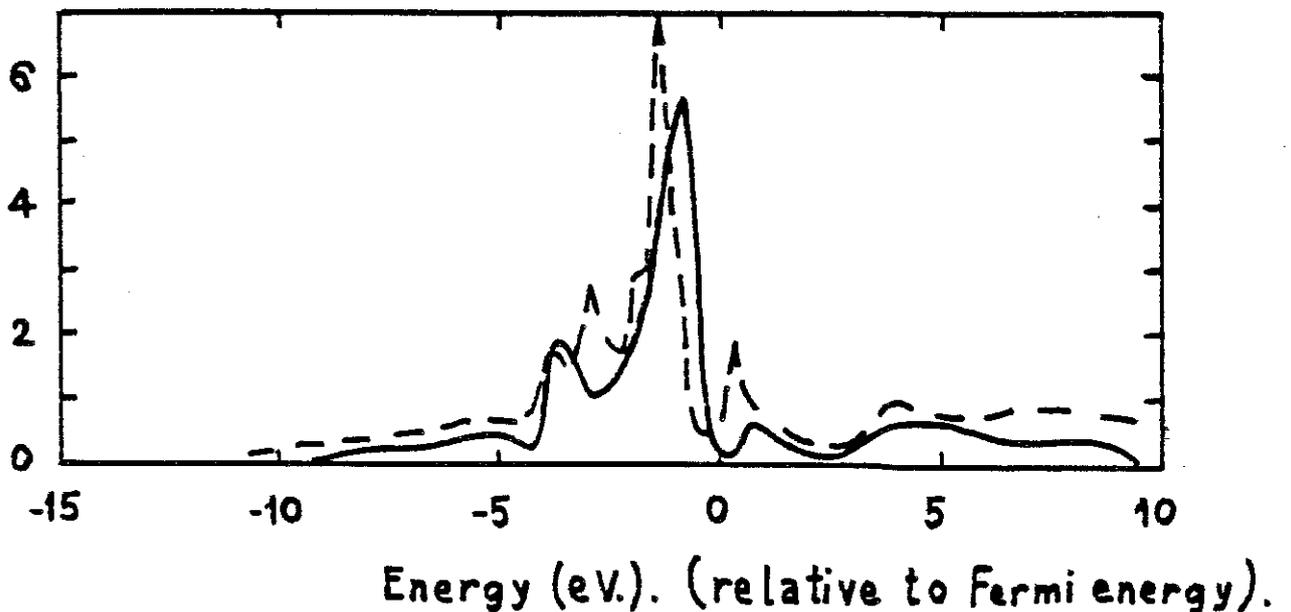


Figure 5.7
Densités d'états calculées
par la méthode ASW et notre méthode (-)

Les densités d'états du cobalt pur calculées sur le réseau de Bethe, sont présentées sur la figure 5.8 ; dans cette figure, nous effectuons aussi une comparaison avec les DOS partielles du cobalt dans le composé CoAl.

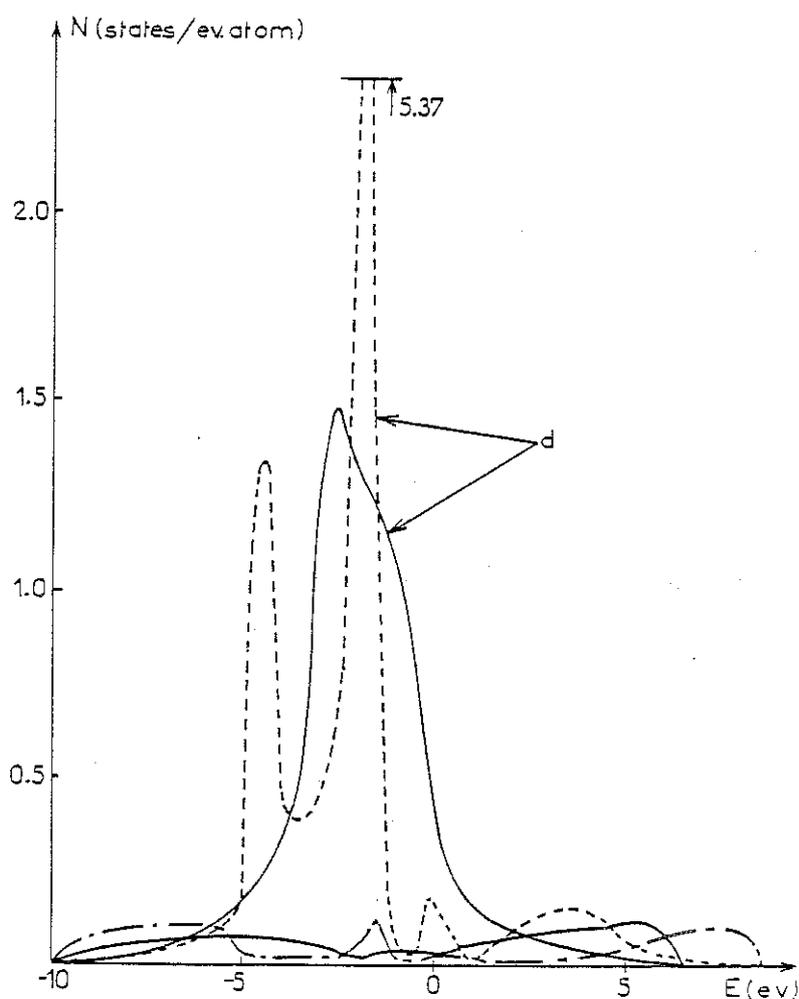


Figure 5.8

Comparaison des DOS partielles du cobalt dans Co pur (-) et dans l'alliage CoAl(---).

Cette comparaison montre clairement que l'hybridation des états sp du métal polyvalent avec les états d du métal de transition est responsable des structures de la DOS. Cette hybridation est favorisée notamment par l'ordre chimique à courte distance, ce qui est confirmé par l'étude de la variation de la DOS en fonction du paramètre d'ordre (voir figure 5.9). A partir de

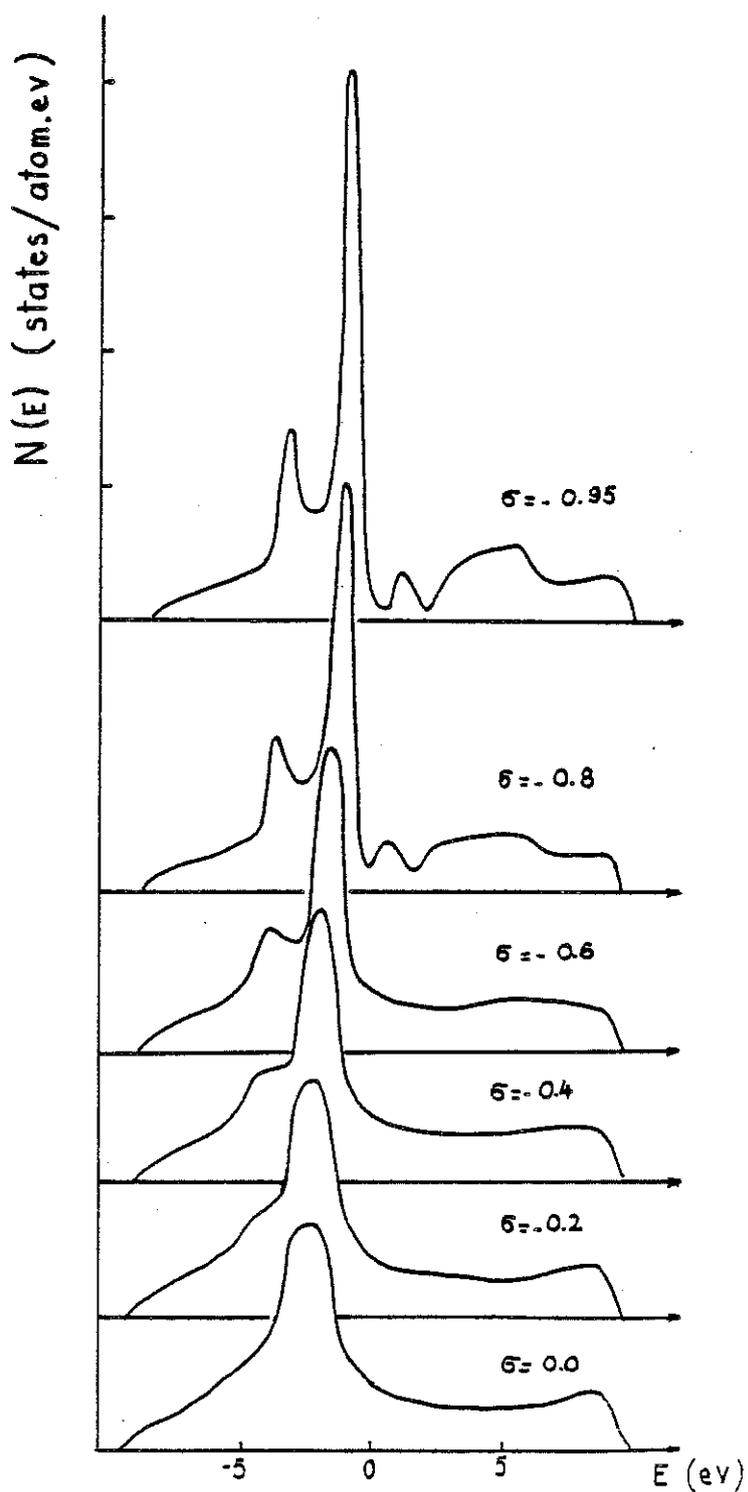


Figure 5.9

Evolution de la DOS en fonction du paramètre d'ordre pour l'alliage $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$

($\sigma = -0.95$ correspond au composé et $\sigma = 0$ à la solution solide)

L'analyse des DOS partielles, on constate que le pic principal observé dans la DOS de ces alliages est dû principalement à des états d qui sont faiblement couplés, la DOS partielle de l'aluminium étant faible dans cette région ; par contre, les structures qui sont observées de part et d'autre de ce pic sont dues à une forte hybridation des états d du cobalt avec les états sp de l'aluminium. Pour la composition équiatomique, le niveau de Fermi se trouve dans le pseudogap pour CoAl et CoGa (en bon accord avec les résultats des calculs "ab-initio" [5.11,5.12]) tandis que pour NiAl et FeAl, le niveau de Fermi se situe respectivement à droite et à gauche de ce pseudogap ; ces positions relatives du niveau de Fermi mettent en lumière la validité approximative d'un modèle de bande rigide, c'est-à-dire une DOS de forme inchangée, mais qui est plus ou moins occupée suivant la valence de l'alliage.

Les figures 5.10 et 5.11 montrent l'évolution, en fonction de la composition, des DOS partielles au niveau de Fermi. Nous constatons que selon le type de l'alliage, le caractère des états au niveau de Fermi peut être différent. Ainsi par exemple, les alliages $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Ga}_{1-x}$ sont caractérisés par une densité d'états d relativement modérée dans la gamme de composition $0.45 < x < 0.55$. Pour les alliages $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$, on a essentiellement des états de caractère sp au niveau de Fermi, alors que pour les alliages $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}$ les états de type d ont une très forte contribution. Ce comportement confirme la tendance au magnétisme observée dans les alliages $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}$, et plus particulièrement la présence de moments magnétiques localisés dus à l'occupation des sites d'aluminium par des atomes de fer pour $x \geq 0.5$ [5.13].

Du point de vue quantitatif, l'accord entre les valeurs expérimentales et calculées est aussi satisfaisant. Par exemple, les DOS calculées pour les alliages FeAl et NiAl, i.e. $N(E_F)^{\text{FeAl}}/N(E_F)^{\text{NiAl}} = 4.53$ est en bon accord avec le rapport $\gamma^{\text{FeAl}}/\gamma^{\text{NiAl}} = 4.29$ [5.13] déduit des mesures de chaleur spécifique.

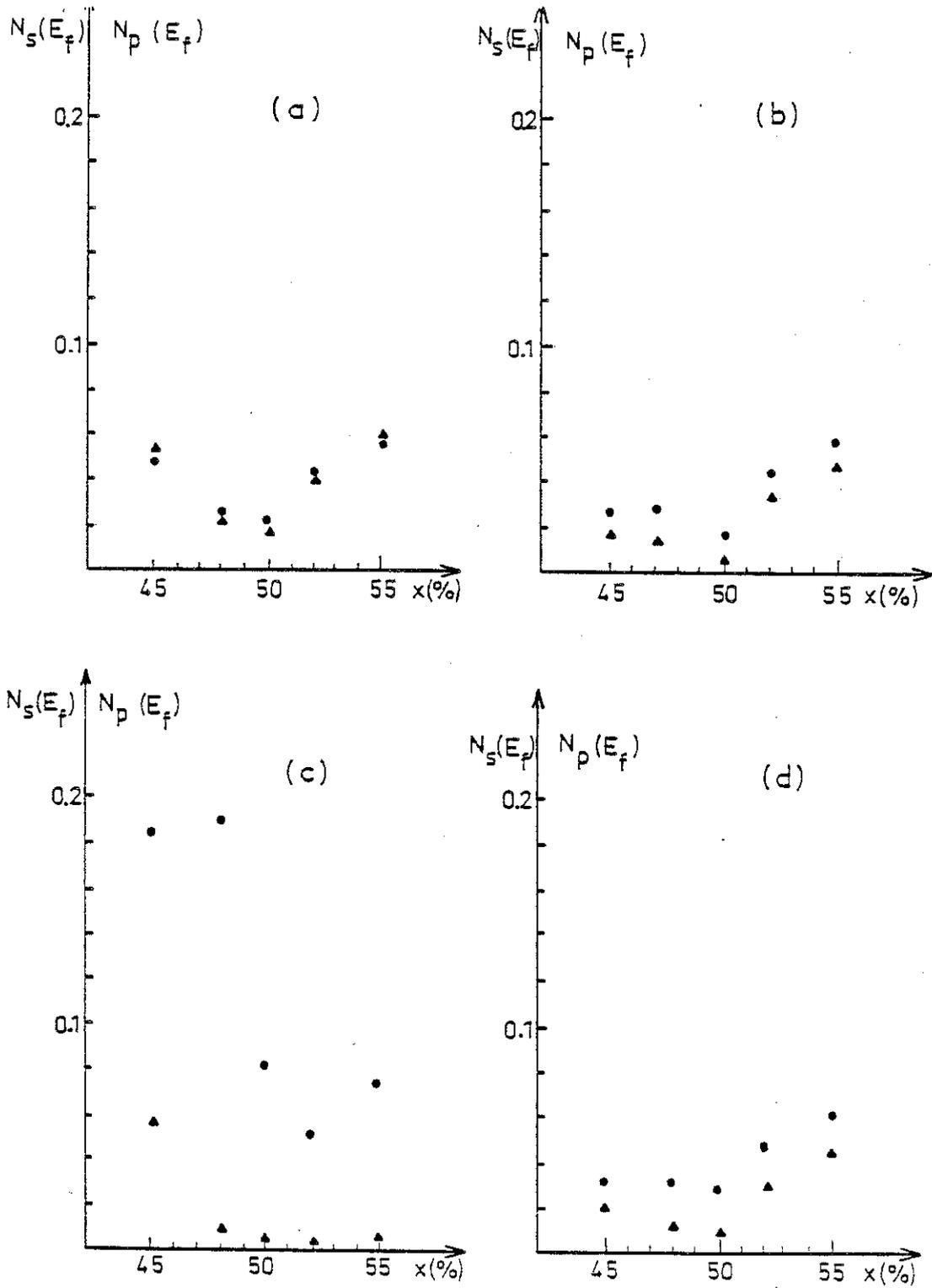
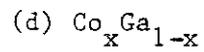
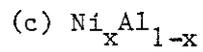
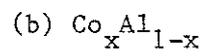
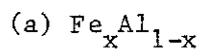


Figure 5.10

DOS partielles $N_s(E_f)$ (●) et $N_p(E_f)$ (▲) de Al et Ga dans les alliages :



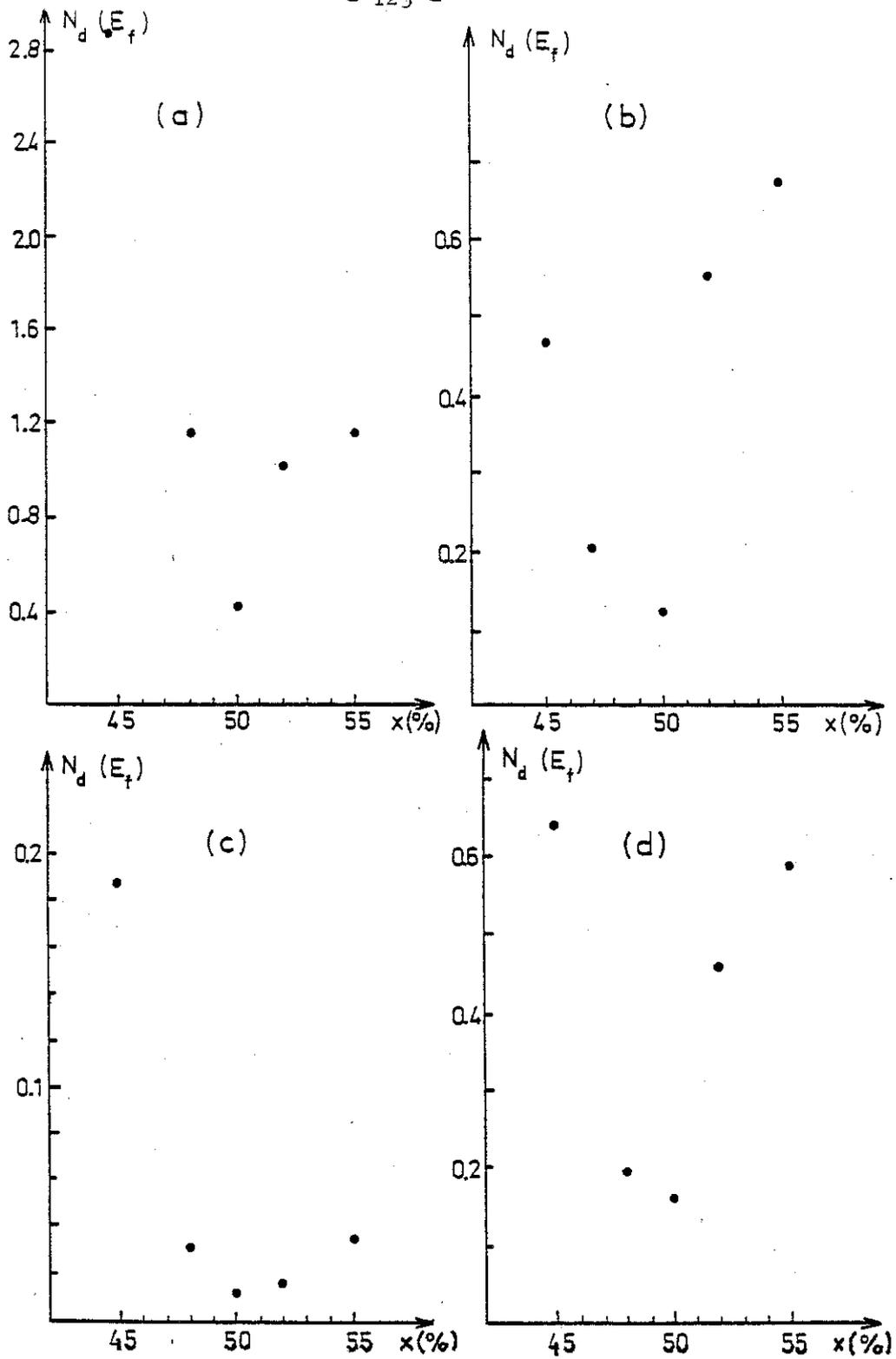
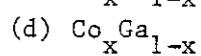
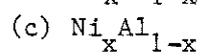
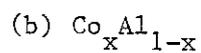
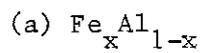


Figure 5.11

DOS partielles $N_d(E_F)$ pour les alliages :



V.2.2.3. - Discussion.

Les alliages étudiés sont caractérisés par une très faible valeur du transfert de charge (- 0.05 pour Co dans CoGa, - 0.18 pour Fe dans FeAl, 0.06 pour Co dans CoAl et 0.16 pour Ni dans NiAl, l'unité étant électron/atome). Ce résultat confirme que la modification de la DOS de l'alliage est essentiellement due à un fort mélange d'états plutôt qu'à des effets électrostatiques. La nature du pseudogap observé dans les alliages T-P est donc totalement différente de celle du pseudogap existant dans les alliages liquides du type AuCs [5.14], ces alliages étant caractérisés par un fort degré d'ionicté autour de la composition équiatomique. Dans les alliages T-P, la création du pseudogap dépend essentiellement de la valeur du couplage σ_{sp-d}^2 entre les états sp du métal polyvalent et les états d du métal de transition. Ceci peut s'étudier aisément dans le cas simplifié d'un système désordonné avec couplage entre deux bandes (une de caractère s, l'autre de caractère d), comme l'ont montré D. Mayou et al. [5.15]. Dans ce cas, la fonction de Green de la bande s peut s'écrire sous une forme analytique permettant d'étudier l'apparition du pseudogap en fonction de la force de couplage :

$$G_s(z) = G_{s0} [z - \tilde{\sigma}_{sd}^2 G_d(z)] \quad (5.11)$$

Si l'on définit E_{\min}^s comme le bord de la bande s sans hybridation, et si l'on suppose que $G_d(z) \approx G_{0d}(z)$, le pseudogap apparaît au sommet de la bande d, où $z \approx E_{\max}^d$, pour une valeur de couplage donnée par la condition :

$$\tilde{\sigma}_{sd}^2 \geq \frac{E_{\max}^d - E_{\min}^s}{G_{0d}^d(z) \Big|_{E_{\max}^d}} \quad (5.12)$$

La situation se présente sur la figure 5.12.

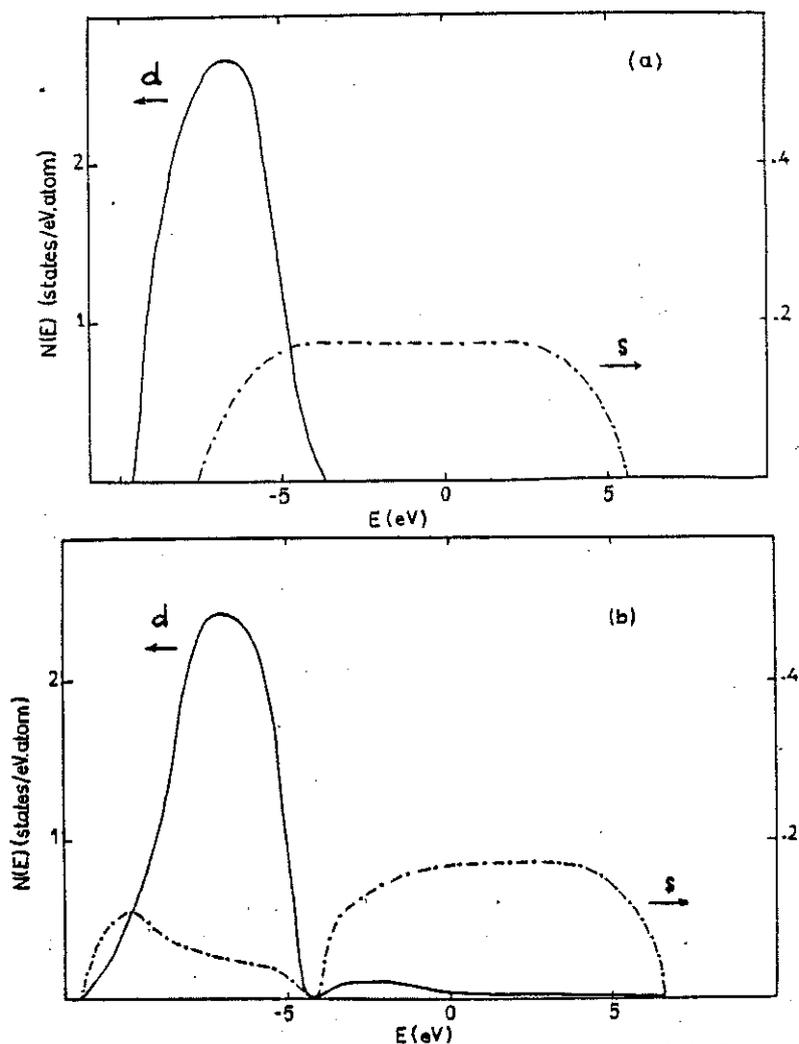


Figure 5.12

s et d DOS (a) sans hybridation et (b) avec hybridation
(Les deux DOS ne sont pas à la même échelle)

Dans le cas de l'alliage T-P, le couplage est en outre renforcé par la symétrie locale de l'interaction entre les orbitales d du métal de transition et les orbitales sp du métal polyvalent. Pour comprendre l'influence de cette symétrie locale, nous comparons les densités d'états partielles calculées pour les sites cobalt et aluminium dans l'alliage CoAl avec les résultats fournis par le SCBLM, qui traite l'environnement local comme étant isotrope (figure 5.13). On constate que, comme prévu, il existe une certaine différence, le modèle SCBLM ne faisant pas apparaître les structures de la DOS dues à l'hybridation.

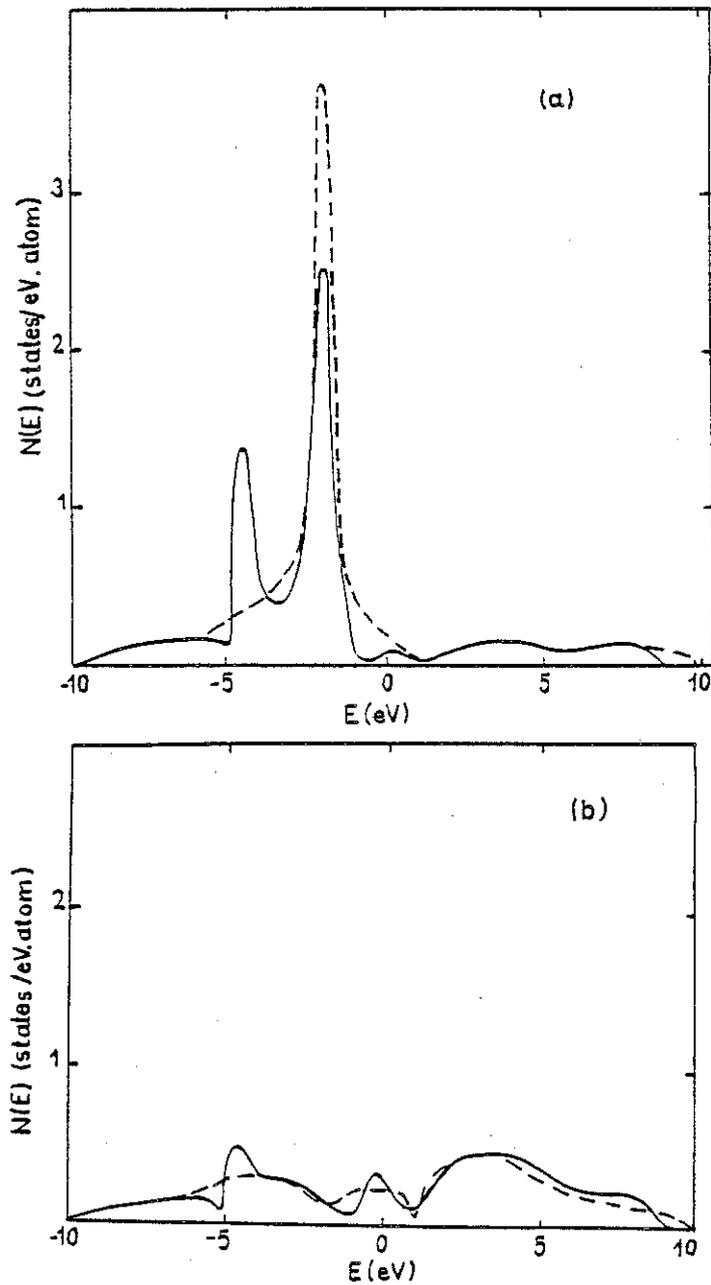


Figure 5.13

Comparaison entre les méthodes CBLM et SCBLM
pour les densités d'états partielles dans l'alliage CoAl
a) d du Co et b) s du Co

V.3. - APPLICATIONS AUX GRANDEURS PHYSIQUES.

V.3.1. - GRANDEURS THERMODYNAMIQUES.

Les alliages TP sont caractérisés par des grandeurs thermodynamiques de formation très négatives qui, comme nous allons le montrer, sont dues à des propriétés électroniques très particulières. Nous avons calculé les enthalpies de formation des alliages $(\text{Fe,Co,Ni})_x\text{Al}_{1-x}$ et $\text{Co}_x\text{Ga}_{1-x}$ dans le

domaine de composition $0.45 < x < 0.55$. L'enthalpie de formation s'écrit :

$$\Delta H = E_T^{all} - x E_T^A - (1-x) E_T^B \quad (5.13)$$

E_T^{all} , E_T^A et E_T^B étant respectivement les énergies totales de l'alliage, du composant A et du composant B. Nos résultats sont présentés dans la figure 5.14.

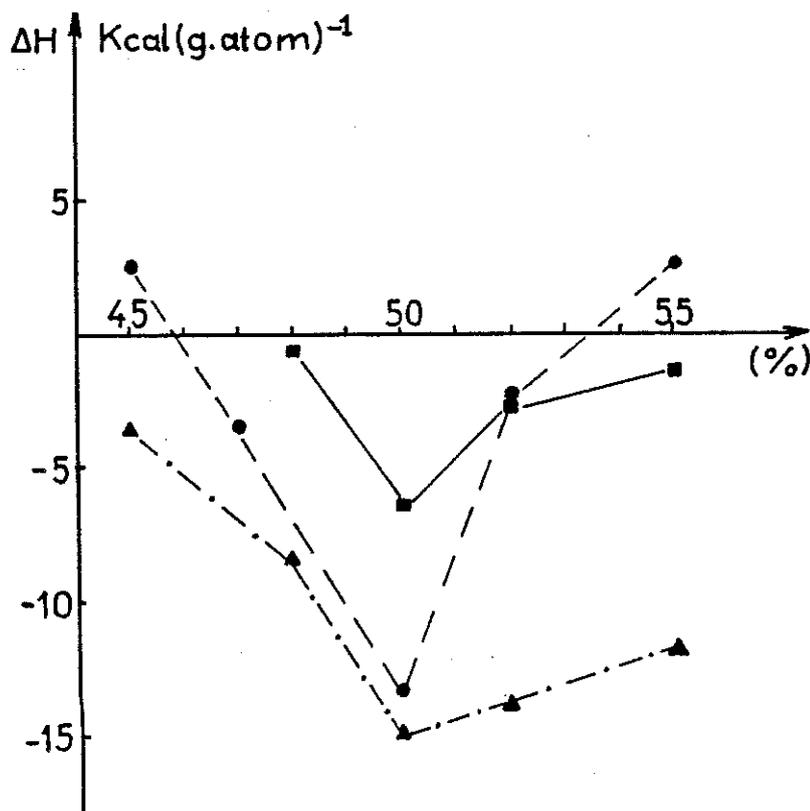
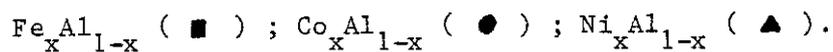


Figure 5.14

Enthalpies de formation en fonction de la composition pour :



A partir de la figure 5.14, on constate que généralement, le minimum de ΔH a lieu pour la composition $x = 0.5$ et que les larges valeurs négatives sont synonymes de grande stabilité pour ces alliages. Il est évident que le minimum de ΔH à $x = 0.5$ est lié directement à la présence du pseudogap et

à la position du niveau de Fermi dans ce pseudogap. Dans le même état d'esprit, NiAl est plus stable que FeAl, la densité d'états au niveau de Fermi étant très faible dans le cas de NiAl. Dans le tableau V.2, nous comparons les résultats calculés pour la composition équiatomique avec les données expérimentales et les résultats fournis par le modèle de bande rigide.

Tableau V.2

Comparaison des résultats calculés et expérimentaux pour les enthalpies de formation des composés NiAl, CoAl, FeAl, CoGa.

[Unité : Kcal(g.atom)⁻¹]

x = 0.50	- ΔH (1)	- ΔH (2)	- ΔH (3)
Co _x Ga _{1-x}	10.0	9.0	10.60
Fe _x Al _{1-x}	6.0	5.20	6.45
Co _x Al _{1-x}	12.90	12.20	13.15
Ni _x Al _{1-x}	14.10	14.30	14.90
(1) Valeur expérimentale (2) Modèle de bande rigide (3) Modèle d' hybridation sp-d			

De la même manière, nous avons calculé la contribution électronique à l'entropie de formation. Khanna et al. [5.16,5.17] ont montré que cette contribution était nécessaire pour expliquer les entropies de mélange fortement négatives trouvées dans les alliages liquides T-Si. Comme l'entropie électronique est directement proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi, $S_{el.} = \frac{1}{3} \pi^2 n(E_F) k_B^2 T$, l'évolution de $\Delta S_{el.}$ en fonction de la composition est le reflet de l'évolution de la DOS au niveau de Fermi de l'alliage (figure 5.15).

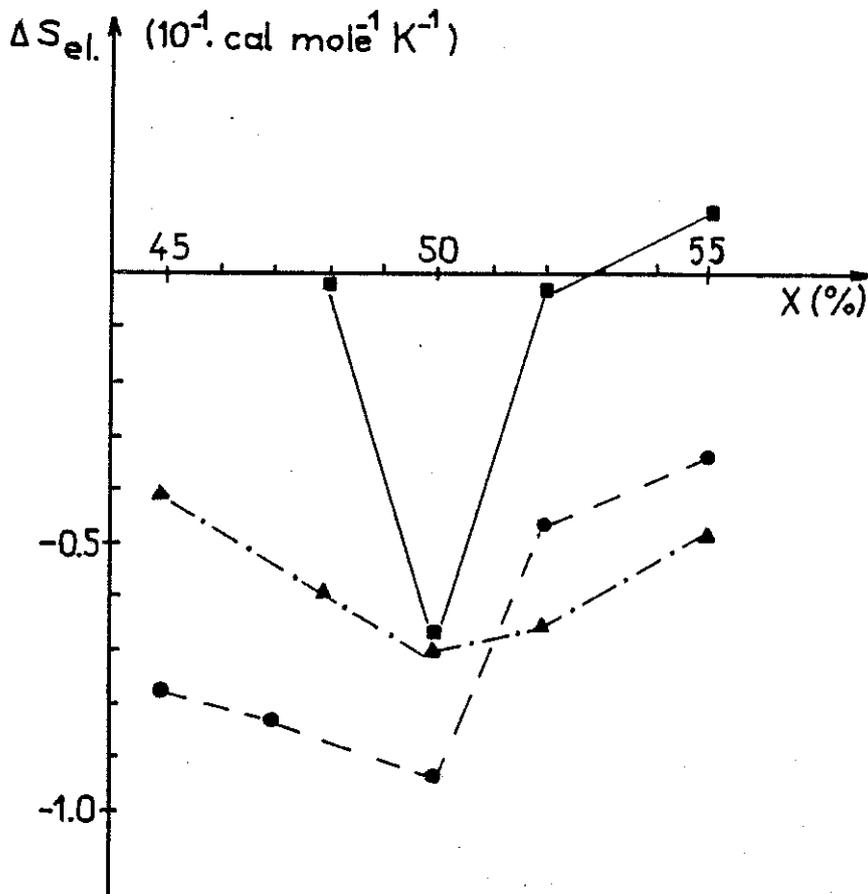


Figure 5.15

Contribution électronique à l'entropie de formation, ΔS_{el} , pour les alliages $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}$ (■), $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$ (●), $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ (▲)

V.3.2. - ETUDE SYSTEMATIQUE DE LA LIAISON CHIMIQUE DANS LES ALLIAGES T-P [5.18]

Le modèle présenté permet aussi d'analyser les tendances chimiques des propriétés de cohésion des alliages T-P. Par exemple, les enthalpies de formation des composés T-Al, lorsque T parcourt la série 3d, sont reportées sur la figure 5.16, et on peut voir clairement que pour les composés de début ou de fin de série, les enthalpies de formation sont très négatives.

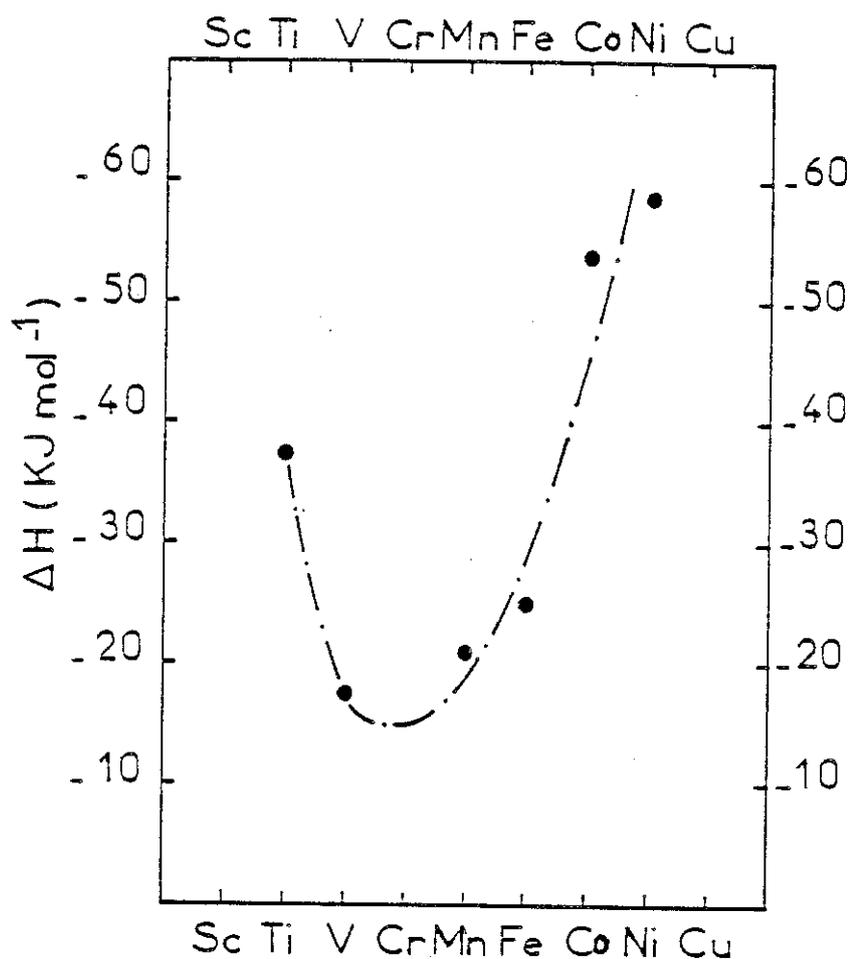


Figure 5.16

Evolution expérimentale des enthalpies de formation des composés T-Al le long de la série 3d.

A part les composés TiAl et CrAl, tous les composés TAl cristallisent dans la structure B₂, et nous avons donc calculé les enthalpies de formation de tous ces composés en utilisant la méthode de calcul précédemment développée. Les résultats sont présentés dans le tableau V.3 et comparés avec les valeurs expérimentales.

Tableau V.3

Comparaison des résultats calculés et expérimentaux pour les composés TAl.

Composé	TiAl	VAl	MnAl	FeAl	CoAl	NiAl
ΔH _{cal} [*]	- 33.8	- 21.9	- 23.1	- 27.0	- 55.0	- 59.8
ΔH _{exp} [*]	- 37.4	- 17.1	- 21.5	- 25.2	- 54.1	- 58.8

* ΔH en KJ mol⁻¹

Nous pouvons constater que l'accord est très satisfaisant et que le comportement parabolique de ΔH dans la série 3d est bien représentée par nos calculs, les composés les moins stables étant obtenus en milieu de série 3d. Afin de comprendre un tel comportement, l'effet des différents paramètres utilisés dans notre Hamiltonien a été examiné ; comme nous étudions l'évolution de ΔH le long de la série 3d, nous avons porté notre attention essentiellement sur les paramètres du métal de transition, c'est-à-dire la largeur de bande W_d et son énergie de site E_d .

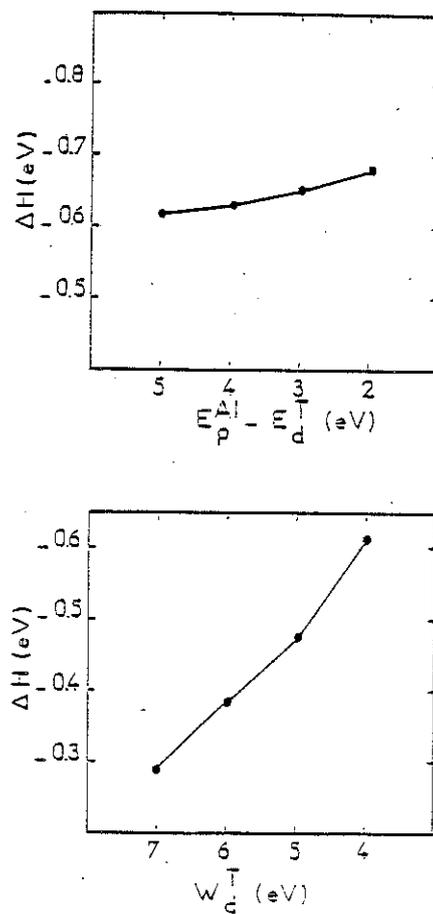


Figure 5.17

Enthalpies de formation du composé NiAl en fonction de :

- a) différences des niveaux d'énergie $E_p^{Al} - E_d^{Ni}$
- b) valeurs de largeur de bande W_d^T

La figure 5.17.a montre l'évolution de ΔH en fonction de W_d , tous les autres paramètres étant fixés ; une augmentation de W_d tend à donner des enthalpies de formation moins négatives. D'un autre côté, les résultats présentés dans la figure 5.17.b montrent que le facteur $\Delta E = E_p^{Al} - E_d^{Ni}$ n'a pratiquement pas d'influence sur ΔH .

De cette analyse, nous pouvons conclure que le transfert de charge ne joue pas effectivement un très grand rôle dans ces alliages, en accord avec sa faible valeur obtenue dans nos calculs ; par contre, l'effet de largeur de bande semble non négligeable. Nous allons montrer que W_d est un facteur essentiel pour comprendre l'évolution de ΔH dans la série 3d.

La figure 5.18 représente les DOS calculées pour les composés VAl et CoAl.

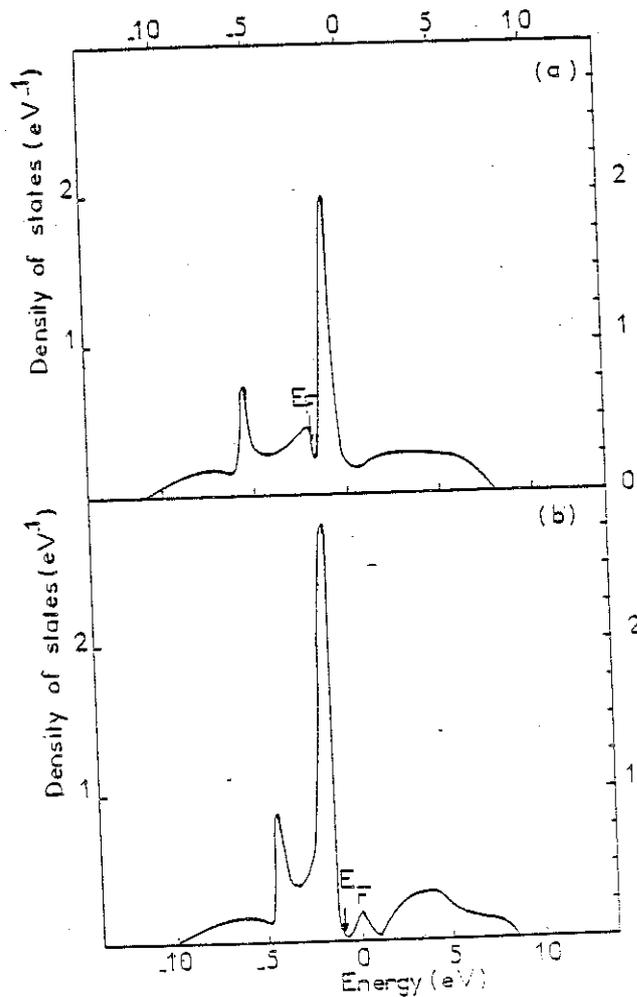


Figure 5.18

Densités d'états : a) composé VAl ; b) composé CoAl.

Nous constatons d'après la figure 5.18 que les niveaux de Fermi des deux composés sont de part et d'autre du pic principal de la DOS, qui est constitué essentiellement d'états non liants. Ce fait particulier permet alors de déterminer qualitativement les deux principales contributions à l'enthalpie de formation [5.3].

La première est due à l'hybridation entre les états d du métal de transition et les états sp de l'aluminium. Comme pour le cas d'une molécule, remplir des niveaux liants ou antiliants augmente ou diminue la cohésion, alors que remplir les niveaux non liants n'a pratiquement pas d'effet.

Dans le cas particulier des composés $VA1 \rightarrow CoAl$, si l'on adopte ce schéma moléculaire, le terme d'hybridation reste constant puisque l'on ne remplit que des niveaux non liants ; ceci permet de mieux comprendre pourquoi dans la formule empirique de Miédema utilisée pour le calcul des enthalpies de formation des alliages métalliques [5.19], un paramètre supplémentaire R (constant pour un métal donné) est introduit pour le calcul des enthalpies de formation des alliages TP.

La seconde contribution provient de l'affaiblissement de la liaison entre atomes de métaux de transition, dû à la présence des atomes d'aluminium. En effet, si les atomes d sont très éloignés, cela conduit dans un schéma de liaisons fortes à une forte diminution de la largeur de bande W_d qui provient du changement du nombre de contacts TM-TM et de leur distance. Nos calculs montrent que cette diminution de W_d est environ de 20 %, en accord avec les résultats XPS. En fait, l'hybridation $sp-d$ joue un rôle important pour déterminer la largeur de bande d dans l'alliage, et le simple raisonnement présenté ci-dessus ne peut plus s'appliquer. Une étude systématique a même montré qu'il y avait une corrélation entre largeur de bande d dans l'alliage et la DOS du métal P dans la région de la densité d'états d [5.20].

V.3.3. - ETUDE DE LA RESISTIVITE DANS LES ALLIAGES TP.

L'interprétation des propriétés de transport dans les alliages TP au voisinage de la composition équiatomique est relativement délicate du fait de la possibilité de former des moments magnétiques localisés pour des concentrations plus riches en métal de transition, ou la possibilité de formation de lacunes pour des concentrations moins riches [5.13,5.21]. En outre, pour expliquer les propriétés magnétiques de certains de ces alliages, les théories ont le plus souvent fait appel à la notion de petits amas magnétiques [5.21,5.22]. Cependant il faut noter que la dépendance expérimentale de la résistivité en fonction de la composition présente un minimum aux environs de $x = 0.5$ pour les alliages $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$ et $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ [5.13]. Dans ces alliages, l'influence des états magnétiques est nettement moins importante que dans les alliages $\text{Co}_x\text{Ga}_{1-x}$ [5.12] et $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}$ [5.13], et en analysant les valeurs des résistivités dans les trois alliages FeAl, CoAl, NiAl, on suggère que le modèle de diffusion s-d de Mott peut être utilisé pour expliquer le comportement de la résistivité dans ces alliages. Nos calculs de densités d'états partielles sont alors particulièrement intéressants pour discuter de la résistivité dans ce mécanisme.

a) En effet, pour les alliages $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$ et $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$, nos calculs de DOS montrent que les états sp dominent au niveau de Fermi, et donc que la conductivité est caractérisée par des états conducteurs de type sp.

b) De plus, la densité d'états partielle des états d dans ces alliages est minimale à la composition équiatomique, ce qui conduit à un minimum de la résistivité dans le mécanisme s-d de Mott, puisque le temps effectif de relaxation des électrons s, τ_{sd} , est inversement proportionnel à $n_d(E_F)$:

$$\tau_{sd}^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \sigma_{sd}^2 n_d(E_F) \quad (5.14)$$

et la résistivité :

$$\rho = \frac{m}{n e^2 \tau_{sd}} \quad (5.15)$$

avec $n = \bar{Z}/\Omega_0$, \bar{Z} étant le nombre d'électrons libres moyen et Ω_0 le volume atomique. Les valeurs de \bar{Z} pour CoAl et NiAl sont obtenues à partir de mesures de diffusion Compton [5.24] ($\bar{Z}_{\text{CoAl}} = 5.3$, $\bar{Z}_{\text{NiAl}} = 4.7$) et $\Omega_0^{\text{CoAl}} = 23.445 \text{ \AA}^3$, $\Omega_0^{\text{NiAl}} = 24.067 \text{ \AA}^3$

Le couplage σ_{sd}^2 peut être obtenu à partir de la formule de résonance :

$$\sigma_{sd}^2 = \frac{4\pi}{\Omega_0} \frac{\Gamma}{k_F} \quad (5.16)$$

avec $\Gamma_{\text{Ni}} = 0.9 \text{ eV}$ et $\Gamma_{\text{Co}} = 1.19 \text{ eV}$ tirés des tables de Harrison [5.25].

Les résistivités obtenues à partir de notre densité d'états d calculée au niveau de Fermi et leurs dépendances en fonction de la composition sont comparées avec les valeurs expérimentales dans la figure 5.19. Nous pouvons considérer à la vue de cette figure que, compte tenu des approximations faites dans nos calculs, l'accord entre grandeurs calculées et expérimentales est acceptable. Là encore, le minimum de la résistivité dans ces alliages est la conséquence de la position du niveau de Fermi dans le pseudogap.

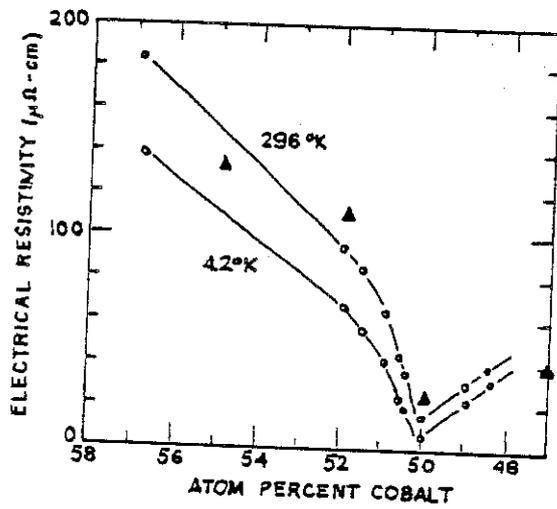
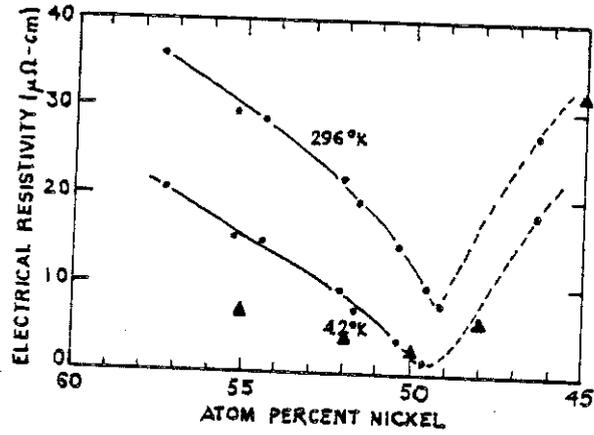


Figure 5.19

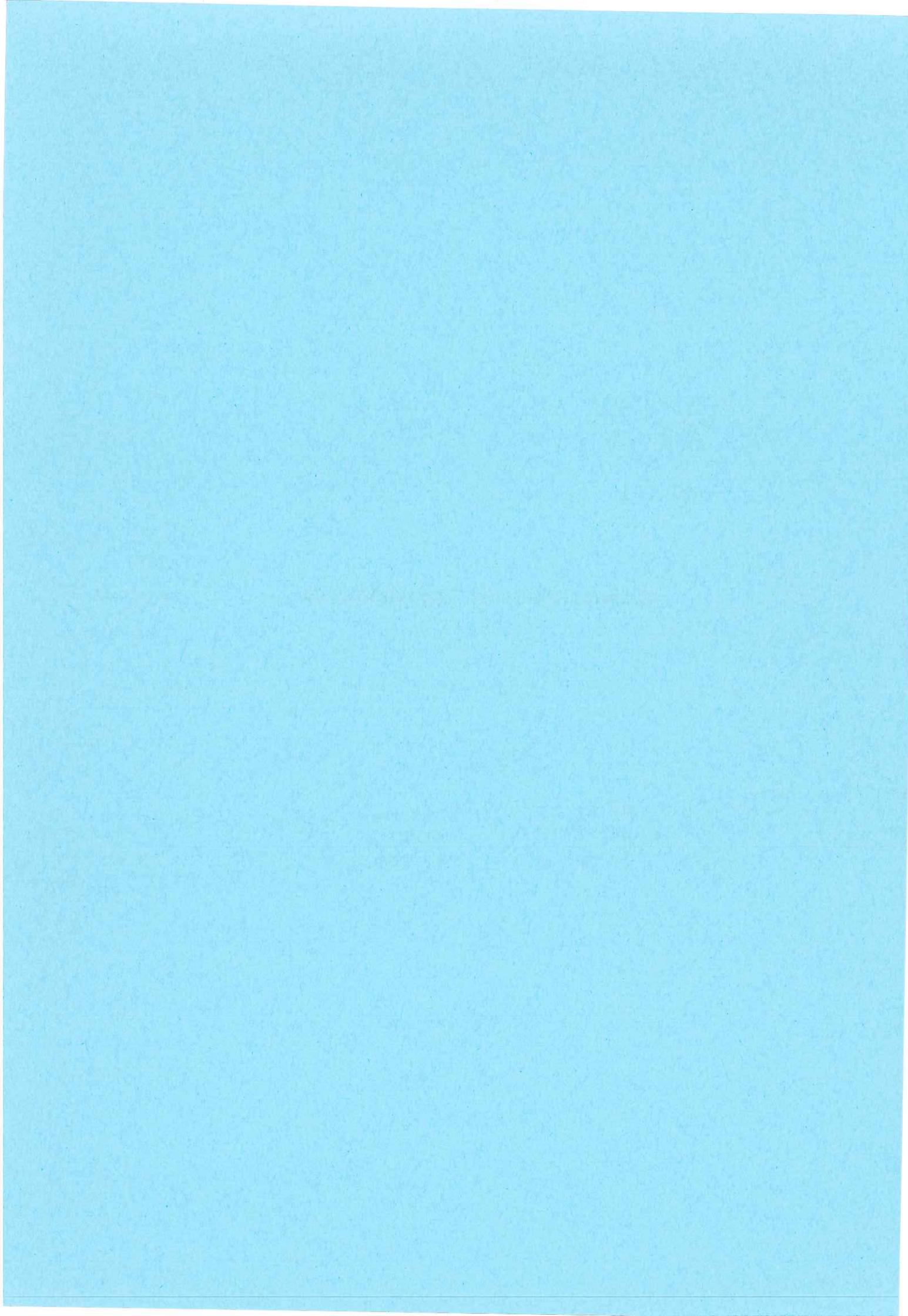
Comparaison des résistivités calculées et expérimentales pour : a) $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$; b) $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$.

(▲) : valeurs théoriques

REFERENCES

- [5.1] - F. Cyrot-Lackmann, J. Non Cryst. Solids, 61-62, 1027 (1984).
- [5.2] - A. Pasturel, P. Hicter, F. Cyrot-Lackmann, J. Less. Cons. Mat., 86, 181 (1982).
- [5.3] - Jr. C.D. Gelatt, A.R. Williams, V.L. Moruzzi, Phys. Rev. B 27, 2005 (1983).
- [5.4] - K. Terakura, J. Phys. F : Met. Phys. 7, 1773 (1977).
- [5.5] - A.P. Malozemoff, A.R. Williams, V.L. Moruzzi, Phys. Rev. B 29, 1620 (1984).
- [5.6] - M.J. Kelley et D.W. Bullett, J. Phys. C 12, 2531 (1979).
- [5.7] - D.J. Sellmyer, Solid State Physics, Eds : H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Vol. 33, 83 (1978).
- [5.8] - D. Nguyen Manh, D. Mayou, A. Pasturel, F. Cyrot-Lackmann, J. Phys. F 15, 1911 (1985) ; N.C.M.3, J. Phys. C 8, 403 (1985).
- [5.9] - S. Froyen et W.A. Harrison, Phys. Rev. B 20, 2420 (1979).
- [5.10] - M.O. Robbins et F.M. Falicov, Phys. Rev. B 29, 1833 (1984).
- [5.11] - V.L. Moruzzi, A.R. Williams et J.F. Janak, Phys. Rev. B 10, 4856 (1974).
- [5.12] - G.L. Whittle, G.C. Fletcher, P.E. Clark, R. Cywinski, J. Phys. F 12, 303, (1982).
- [5.13] - G.R. Caskey, J.M. Franz, D.J. Sellmyer, J. Phys. Chem. Solids, 34, 1179 (1973).
- [5.14] - F. Brouers, Ch. Holzhey, J. Franz, dans : "Excitation in Disordered System", Eds : M.F. Thorp, Plenum, New-York, p. 263 (1982).
- [5.15] - D. Mayou, D. Nguyen Manh, A. Pasturel, F. Cyrot-Lackmann, Phys. Rev. B 33, 3384 (1986).
- [5.16] - A. Pasturel, Thèse d'Etat (Grenoble, 1983).
- [5.17] - S.N. Khanna, F. Cyrot-Lackmann, P. Hicter, K. Chem, Phys. 73, 4636, (1980).
- [5.18] - A. Pasturel, D. Nguyen Manh, D. Mayou, J. Phys. Chem. Solids 47, 325, (1986).
- [5.19] - A.R. Miedema et P. De Chatel : "Theory of Alloy Phase Formation", Ed. L.H. Bennett, New-York (1980).
- [5.20] - J.C. Fuggle, F.U. Hillebrecht, R. Zeller, Z. Zolmierenk, P.A. Bennett et Ch. Freiburg, Phys. Ref. B 27, 2145 (1983).
- [5.21] - D.J. Sellmyer, G.R. Caskey, J. Franz, J. Phys. Chem. Solids 33, 561, (1972).
- [5.22] - A. Amamou et F. Gautier, J. Phys. F 4, 563 (1974).
- [5.23] - J.V. Yakhmi, J. Phys. F 13, 659 (1983).
- [5.24] - S. Mannien, B.K. Sharma, P. Paakkari, S. Rundquist et M.W. Richardson, Phys. Stat. Sol. (b) 107, 749 (1981).
- [5.25] - W.A. Harrison dans : "Electronic Structure and the Properties of Solids" Freeman, San Francisco, p. 484 (1980).

CONCLUSION GENERALE



CONCLUSION GENERALE

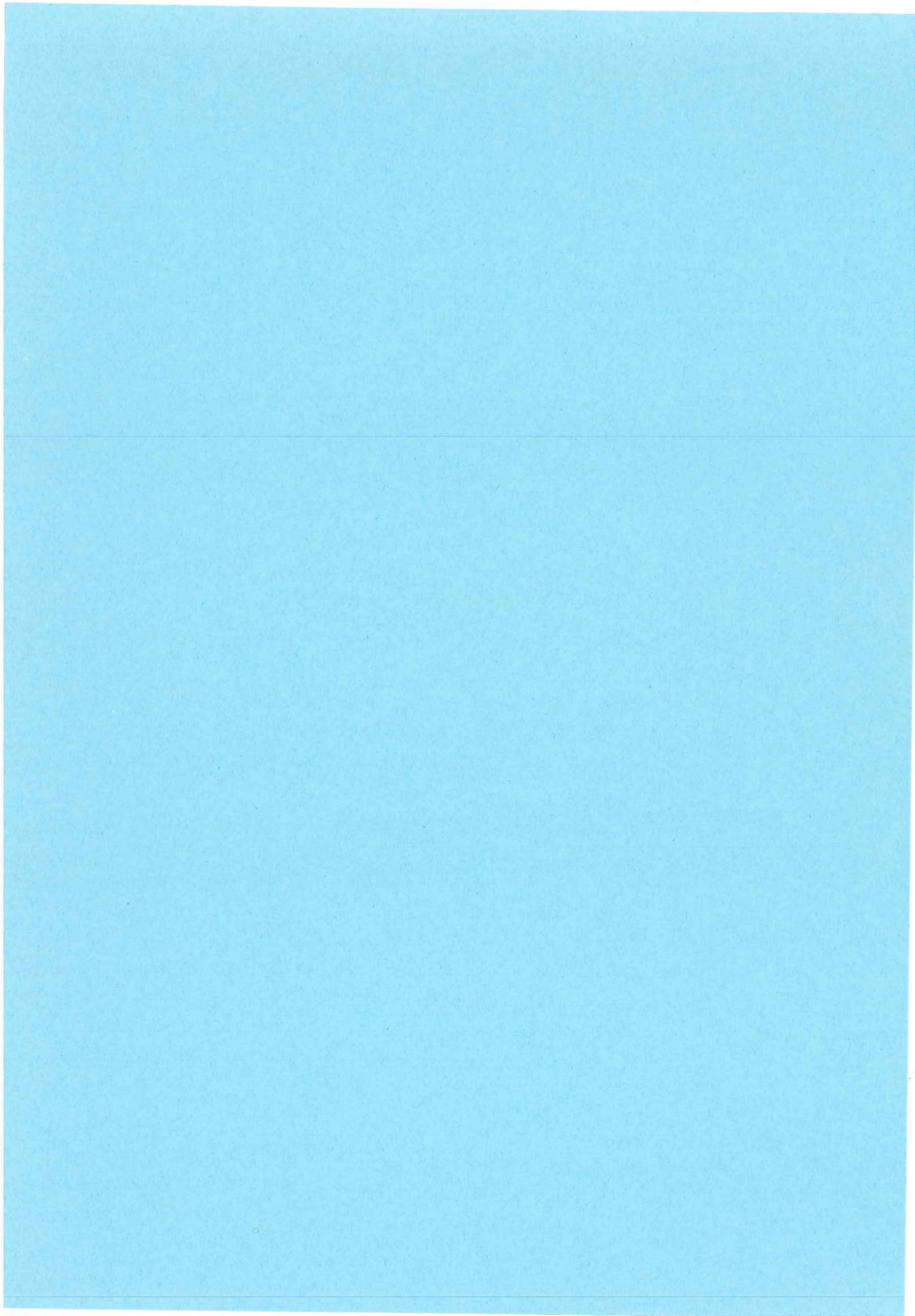
L'Hamiltonien modèle de liaisons fortes et la méthode dite du "Amas-Réseau de Bethe" présentés au chapitre II nous fournissent une méthode pour calculer de manière autocohérente les densités d'états électroniques et les énergies de formation des alliages à base de métaux de transition, en fonction de la composition et de l'ordre local.

Dans le chapitre III, nous avons utilisé ce modèle pour étudier les propriétés électroniques des alliages amorphes de deux métaux de transition. Nous montrons que dans ces alliages, il peut exister un certain ordre local chimique qui évolue en fonction de la composition et des éléments constituant l'alliage. Le degré d'ordre chimique local ainsi que la stabilité des alliages amorphes peuvent être discutés à partir de la position du niveau de Fermi dans la densité d'états électroniques. Un niveau de Fermi situé au voisinage d'un pseudogap est favorable à l'apparition d'un ordre chimique local. Notre méthode permet aussi de montrer comment évoluent les densités d'états en fonction de ce facteur. Nous avons observé une pente négative de la densité d'états partielle des états s au niveau de Fermi pour les alliages amorphes de type $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$ et $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ ($0.25 < x < 0.35$). Ce phénomène est lié aux effets d'hybridation s-d dans les systèmes désordonnés. Il nous permet de confirmer dans le chapitre IV le rôle essentiel des effets d'hybridation s-d pour expliquer le comportement anormal de l'effet Hall dans ces alliages. Une corrélation remarquable entre le signe de la constante de Hall et la vitesse de groupe nous a permis en outre de calculer quantitativement le coefficient de Hall à partir d'une formule de réponse linéaire.

Dans le chapitre V, le même type d'approche a été appliqué à l'étude des alliages Métaux d - Métaux polyvalents cristallisant dans la structure CsCl. On observe une densité d'états d'alliage très différente de celle des constituants due à une forte hybridation des états sp du métal polyvalent avec les états d du métal de transition. En particulier, cette densité d'états d'alliage est caractérisée par la présence d'un pseudogap juste au sommet de la bande d. Ceci nous a permis d'expliquer le comportement anormal des propriétés thermodynamiques et de transport de ces alliages : les valeurs très négatives des enthalpies de formation et des contributions électroniques des entropies de formation sont directement liées à la position du niveau de Fermi dans le pseudogap. De même, l'utilisation du modèle de diffusion de Mott, basé sur le couplage s-d, permet d'interpréter les minima de résistivité dans $\text{Co}_x\text{Al}_{1-x}$ et $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ autour de la composition équiatomique.

La méthode "CBLM" que nous avons utilisée dans ce mémoire comporte certains niveaux d'approximations, notamment la topologie du réseau modèle de Bethe. Néanmoins, nous sommes persuadés que cette méthode constitue un moyen efficace de relier l'ordre local avec des grandeurs physiques qui en dépendent fortement, par le biais d'un calcul de densité d'états. Ce type d'étude peut être ainsi étendu aux alliages amorphes métaux de transition - métalloïdes. De la même manière, des prédictions détaillées pour des alliages possédant des structures atomiques plus complexes peuvent être envisagées ; ceci nécessite des tailles d'amas plus grandes, des définitions de paramètres d'ordre plus complexes, mais représente une direction excitante pour une future recherche.

ANNEXES



ANNEXE A

Méthode de la matrice de transfert.

Il est préférable d'illustrer cette méthode à partir d'un calcul de fonction de Green sur un réseau de Bethe avec une orbitale par site. Pour définir l'élément de matrice de la fonction de Green sur le site 0, on écrit l'équation de Dyson :

$$E G = 1 + H G \quad (A.1)$$

A partir de (A.1), il n'est pas difficile de trouver les équations suivantes :

$$\begin{aligned} (E - E_0) G_{0,0} &= 1 + Z t G_{1,0} \\ (E - E_0) G_{1,0} &= t G_{0,0} + (Z - 1) t G_{2,0} \\ &\dots \dots \dots \\ (E - E_0) G_{n,0} &= t G_{n-1,0} + (Z - 1) t G_{n+1,0} \end{aligned} \quad (A.2)$$

où E_0 et t sont les paramètres du modèle de liaisons fortes, Z est le nombre de premiers voisins sur le réseau de Bethe.

L'ensemble des équations (A.2) peut être résolu en introduisant la matrice de transfert T :

$$G_{n,0} = T G_{n-1,0} \quad (A.3)$$

pour tous les $n \geq 1$. Les équations (A.2) nécessitent alors que la matrice de transfert T obéisse à l'équation suivante :

$$(E - E_0) T = t + (Z - 1) t T^2 \quad (A.4)$$

et l'élément diagonal de la fonction de Green est donné par :

$$G_{0,0} = [E - E_0 - Z t T]^{-1} \quad (A.5)$$

Dans un alliage, les équations (A.2) dépendent des occupations spécifiques de tous les sites. Considérons un atome J sur la n^{ième} couche d'un réseau de Bethe relié à un atome I sur la (n-1)^{ème} couche. L'équation $G_{n,0}^{JI}$... devient :

$$(E - E_J) G_{n,0}^{JI\dots} = t_{JI} G_{n-1,0}^{I\dots} + \sum_{\lambda=1}^{z-1} t_{J\kappa(\lambda)} G_{n+1,0}^{\kappa(\lambda)JI\dots} \quad (\text{A.6})$$

où λ désigne les (z-1) voisins de l'atome J sur la couche (n+1). Pour l'alliage, on peut adopter un schéma semblable à celui donné par (A.3) :

$$G_{n,0}^{JI} = T_{JI} G_{n-1,0}^{I\dots} \quad (\text{A.7})$$

et l'équation exacte pour définir T_{JI} s'écrit :

$$(E - E_J) T_{JI} = t_{JI} + \sum_{\lambda=1}^{z-1} t_{J\kappa(\lambda)} T_{\kappa(\lambda)J} T_{JI} \quad (\text{A.8})$$

qui dépend de l'occupation spécifique des sites sur la (n+1)^{ème} couche.

Kittler et Falicov ont estimé des matrices de transfert approchées à partir d'une moyenne de configuration du dernier terme de l'équation (A.8), moyenne effectuée sur toutes les occupations des sites λ . On trouve :

$$T_{JI} = t_{JI} \left[E - E_J - (z-1) \sum_K \left(\frac{y_{JK}}{c_T} \right) t_{JK} T_{KJ} \right]^{-1} \quad (\text{A.9})$$

où la moyenne de configuration est écrite explicitement en utilisant les probabilités de paires définies dans le chapitre II. L'ordre à courte distance est aussi introduit dans les matrices de transfert. Les quatre équations autocohérentes (A.9) peuvent être réduites à deux équations en notant que :

$$\beta_J = T_{JI} t_{JI} \quad (\text{A.10})$$

est indépendant de I. En combinant les équations (A.7) et (A.9), l'expression de la fonction de Green pour l'amas d'un atome I s'écrit :

$$G_{00}^I = \left[E - E_I - \sum_{\lambda=1}^z t_{IJ}(\lambda) T_{J(\lambda)I} \right]^{-1} \quad (\text{A.11})$$

et le résultat final de la méthode d'alliage CBLM pour l'amas à un atome s'écrit :

$$\langle G_{00}^I \rangle_{C.B.L.M.} = \left[E - E_I - Z \sum_J \left(\frac{V_{IJ}}{C_I} \right) t_{IJ} T_{JI} \right]^{-1} \quad (A.12)$$

avec T_{IJ} défini à partir de l'équation (A.9). Pour un amas de plus d'un atome, une énergie propre :

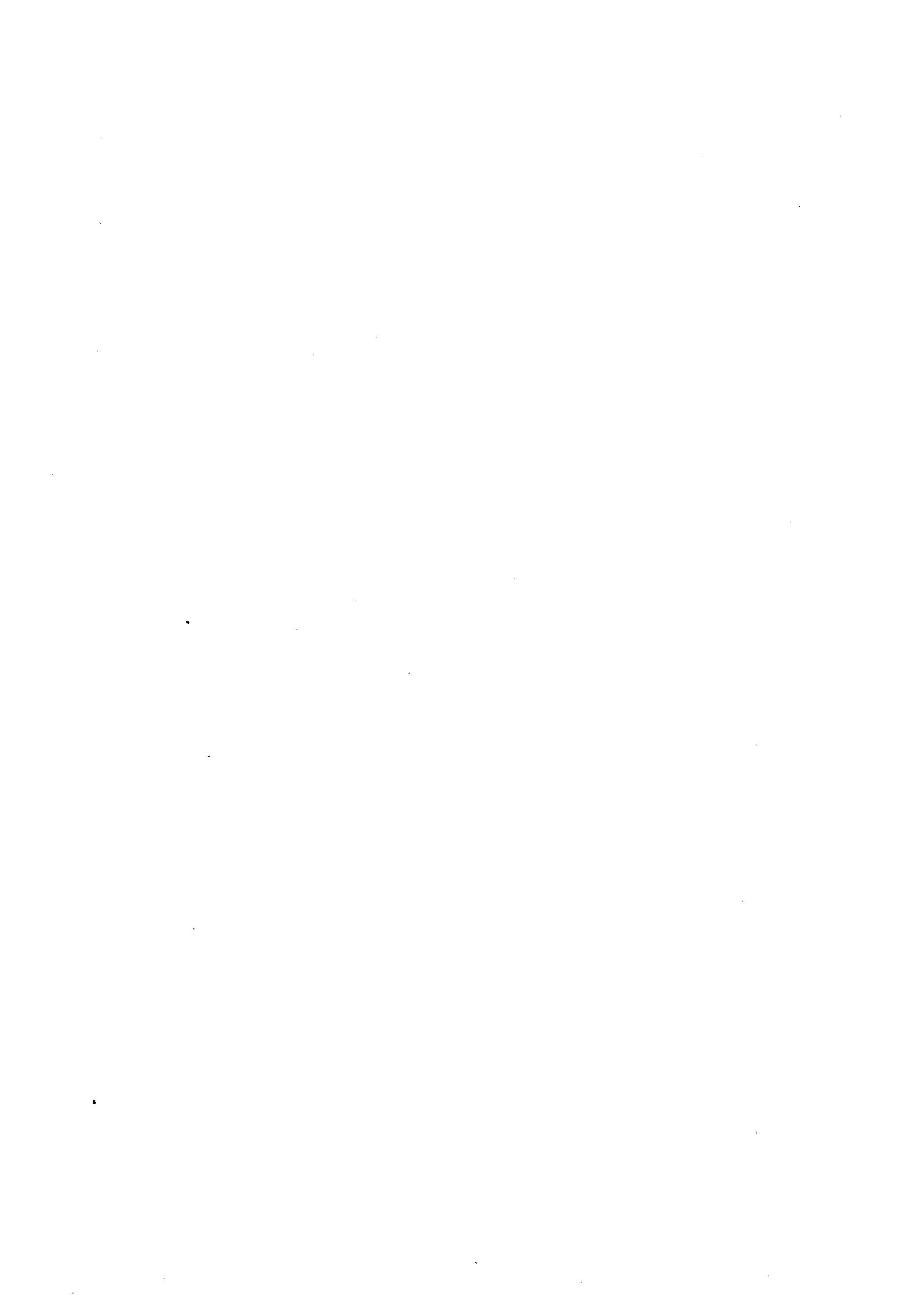
$$\sum_I = \sum_J \left(V_{IJ}/C_I \right) t_{IJ} T_{JI} \quad (A.13)$$

est associée à chaque liaison pendante de l'amas.

Il faut remarquer que dans la méthode CBLM, on ne tient pas compte des problèmes de fluctuation de densité, car l'on introduit une approximation de type champ moyen pour traiter le désordre. Cette approximation se retrouve dans les équations (A.9) et (A.12) où l'on remplace la moyenne de configuration de l'inverse d'une quantité par l'inverse de sa moyenne de configuration. Une meilleure approximation est :

$$T_{JI} = \left\langle \left[E - E_J - \sum_{\lambda=1}^{Z-1} t_{J\kappa(\lambda)} T_{\kappa(\lambda)J} \right]^{-1} t_{JI} \right\rangle_{\{K(\lambda)\}} \quad (A.14)$$

Les fluctuations sont très importantes pour les alliages unidimensionnels. Pour les alliages tridimensionnels, pour $Z \geq 8$, on peut considérer que les approximations développées ci-dessus sont suffisantes pour obtenir des calculs réalistes d'énergie totale et de transfert de charge.



ANNEXE B

Calcul de la matrice de la self-énergie

La matrice $\overleftrightarrow{\Sigma}_J$ définie par :

$$\overleftrightarrow{\Sigma}_J = \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \overleftrightarrow{U}_J(g) \overleftrightarrow{\Sigma}_J(\vec{\delta}) \overleftrightarrow{U}_J^+(g) \quad (\text{B.1})$$

est invariante par rapport au groupe de symétrie G de chaque site du réseau, car elle satisfait la relation :

$$\overleftrightarrow{U}_J(g') \overleftrightarrow{\Sigma}_J = \overleftrightarrow{\Sigma}_J \overleftrightarrow{U}_J(g') \quad (\text{B.2})$$

pour tous les éléments g' du groupe G. Dans la base des orbitales locales qui transforment suivant les représentations irréductibles du sous-groupe $S_{\vec{\delta}}$, la matrice $\overleftrightarrow{\Sigma}_J(\vec{\delta})$ est réduite à une forme diagonale en blocs ; d'un autre côté, la matrice $\overleftrightarrow{\Sigma}_J(-\vec{\delta})$ peut être obtenue par la transformation suivante :

$$\overleftrightarrow{\Sigma}_J(-\vec{\delta}) = \overleftrightarrow{U}_J(-1) \overleftrightarrow{\Sigma}_J(\vec{\delta}) \overleftrightarrow{U}_J^+(-1) \quad (\text{B.3})$$

où g = -1 désigne l'élément du groupe G qui transforme $\vec{\delta}$ en $-\vec{\delta}$. Comme $\vec{\delta}$ et $-\vec{\delta}$ se trouvent sur le même axe de symétrie, $S_{\vec{\delta}} = S_{-\vec{\delta}}$ et par conséquent, la matrice $\overleftrightarrow{\Sigma}_J(-\vec{\delta})$ est aussi invariante par rapport au sous-groupe $S_{\vec{\delta}}$. Si les orbitales locales sont les vecteurs propres de l'opérateur inversion, la matrice $\overleftrightarrow{U}_J(-1)$ est diagonale, ses éléments diagonaux étant égaux à 1 ou -1 pour les orbitales paires ou impaires.

Les orbitales qui transforment suivant les représentations irréductibles du sous-groupe $S_{\vec{\delta}} \in G$ transforment aussi suivant les représentations irréductibles du groupe G. Elles peuvent être ordonnées de manière à ce que $\overleftrightarrow{U}_J(g)$ soit aussi diagonale en bloc :

$$\overleftrightarrow{U}_J(g) = \begin{bmatrix} \overleftrightarrow{u}_1(g) & 0 & \dots \\ 0 & \overleftrightarrow{u}_m(g) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (\text{B.4})$$

où $\overleftrightarrow{u}_1(g)$, $\overleftrightarrow{u}_m(g)$ sont les éléments des représentations irréductibles l, m de G . La structure de la matrice $\overleftrightarrow{\Sigma}_J(\vec{\delta})$ peut alors se décomposer dans cette base en blocs rectangulaires, chacun s'écrivant sous la forme :

$$[\overleftrightarrow{\Sigma}_J(\vec{\delta})]_{l,m} = \overleftrightarrow{a}_{lm} \quad (\text{B.5})$$

L'équation (B.1) est donnée par l'expression suivante :

$$[\overleftrightarrow{\Sigma}_J]_{l,m} = \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \overleftrightarrow{U}_l(g) \overleftrightarrow{a}_{lm} \overleftrightarrow{U}_m(g) \quad (\text{B.6})$$

A partir du théorème de l'orthogonalité des représentations irréductibles d'un groupe, on peut conclure que :

$$\begin{aligned} \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \overleftrightarrow{U}_l(g) \overleftrightarrow{a}_{lm} \overleftrightarrow{U}_m(g) &= 0, (l \neq m) \\ &= C \overleftrightarrow{1} (l=m) \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

est la matrice unité avec une dimension égale à celle de la représentation irréductible l : d_l . La constante C peut être calculée en tenant compte que la trace d'une matrice est invariante par rapport aux transformations unitaires :

$$C = \frac{1}{d_l} \text{Tr}(\overleftrightarrow{a}_{lm}) \quad (\text{B.8})$$

Par conséquent, les éléments de la matrice $\overleftrightarrow{\Sigma}_J$ peuvent être calculés à partir des éléments de la matrice $\overleftrightarrow{\Sigma}_J(\vec{\delta})$.

Pour illustrer l'application de cette procédure, nous considérons le cas d'un réseau c.f.c avec des orbitales s et d sur chaque site. Nous avons donc $G = O_h$, $S_{\vec{\delta}} = C_{2v}$, et les éléments de la matrice $\overleftrightarrow{U}(-1)$ sont

égaux à 1. La décomposition du singulet A_1 (orbitale s), du triplet T_{2g} et du doublet E_g (orbitales d) dans le groupe O_h en représentations irréductibles dans le sous-groupe C_{2v} s'écrit :

$$\begin{array}{lcl}
 A_1 (s) & \longrightarrow & A_1 \\
 T_{2g} (xy, yz, zx) & \longrightarrow & A_1 + A_2 + B_1 \\
 E_g \left(x^2 - y^2, \frac{3z^2 - r^2}{\sqrt{3}} \right) & \longrightarrow & A_1 + B_2
 \end{array} \quad (B.9)$$

La matrice $\overleftrightarrow{\Sigma}_J$ est invariante par rapport au groupe O_h et a pour forme générale :

$$\overleftrightarrow{\Sigma}_J = \begin{bmatrix} \sigma_J^s & & & & \\ & \sigma_J^{xy} & & & \\ & & \sigma_J^{xy} & & \\ & & & \sigma_J^{xy} & \\ & & & & \sigma_J^{x^2-y^2} \\ 0 & & & & & \sigma_J^{x^2-y^2} \end{bmatrix} \quad (B.10)$$

Dans le sous-espace du groupe de symétrie de la direction $\vec{\delta}$ (dans notre cas C_{2v}), on peut construire une nouvelle base de vecteurs propres qui transforment suivant les représentations irréductibles de ce groupe :

$$\begin{array}{ll}
 \{s\} & \rightarrow A_1 \\
 \{xy\} & \rightarrow A_1 \\
 \left\{ \frac{1}{\sqrt{3}} (3z^2 - r^2) \right\} & \rightarrow A_1 \\
 \frac{1}{\sqrt{2}} (xz - zy) & \rightarrow A_2 \\
 \frac{1}{\sqrt{2}} (xz + zy) & \rightarrow B_2 \\
 (x^2 - y^2) & \rightarrow B_1
 \end{array} \quad (B.11)$$

Dans cette base, la matrice de l'intégrale de transfert a une forme donnée par l'équation (3.1), et de même pour $\overleftrightarrow{\Sigma}_J(\vec{\delta})$. Si l'on désigne par a'_j , b'_j , c'_j , etc. les éléments matriciels de cette dernière, nous avons alors comme relations :

$$\begin{array}{l}
 \sigma_J^s = a'_j \\
 \sigma_J^{xy} = \frac{1}{3} (d'_j + p'_j + q'_j) ; \quad \sigma_J^{x^2-y^2} = \frac{1}{2} (r'_j + s'_j)
 \end{array} \quad (B.12)$$



ANNEXE C

Intégration dans le plan complexe.

Pour déterminer les grandeurs physiques importantes telles que le niveau de Fermi ou l'énergie interne de l'alliage, il est nécessaire d'effectuer une intégration numérique de la densité d'états. Du fait de la précision voulue, ces intégrations numériques sont souvent très longues, et un moyen efficace pour contourner ce problème est de noter que la structure électronique possède de moins en moins de structure quand on s'éloigne de l'axe réel pour se situer dans le plan complexe. Les intégrations se feront alors avec plus de précision et plus rapidement. Pour une énergie complexe $z = E + i\gamma$, la fonction de Green du site 0, $G_{00}(z) = G(0,0,z)$ peut être exprimée en termes de partie imaginaire de la fonction de Green sur l'axe réel à partir de la relation de Kramers-Kronig :

$$\begin{aligned} G_{00}(z) &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE' \frac{\text{Im } G_{00}(E')}{z - E'} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dE' \frac{N_0(E')}{z - E'} \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

Si l'on prend un contour d'intégration déformé dans le plan complexe, il n'est pas difficile de calculer l'intégrale de la fonction $G_{00}(z)$:

$$\begin{aligned} \oint G_{00}(z) dz &= \oint dz \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{N_0(E') dE'}{z - E'} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} N_0(E') dE' \oint \frac{dz}{z - E'} = 2\pi i \int_{-\infty}^{+\infty} N_0(E) dE \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

L'énergie de Fermi est alors déterminée à partir de la relation suivante :

$$\int_{-\infty}^{E_F} N(E) dE = \frac{\text{Im}}{2\pi} \oint_{C_F} G(z) dz \quad (\text{C.3})$$

où $N(E)$ et $G(z)$ sont respectivement la densité d'états et la fonction de Green totales de l'alliage, C_F désignant un contour qui possède une terminaison au voisinage du niveau de Fermi (confère fig. 1). De façon analogue, l'énergie de bande est donnée par :

$$\int_{-\infty}^{E_F} E N(E) dE = \frac{\text{Im}}{2\pi} \oint_{C_F} z G(z) dz \quad (\text{C.4})$$

La propriété analytique de la fonction de Green suivante, $G(z^*) = G^*(z)$, nous permet de simplifier les équations (C.3) et (C.4) en ne tenant compte par exemple que de la partie du contour située dans le demi-plan inférieur.

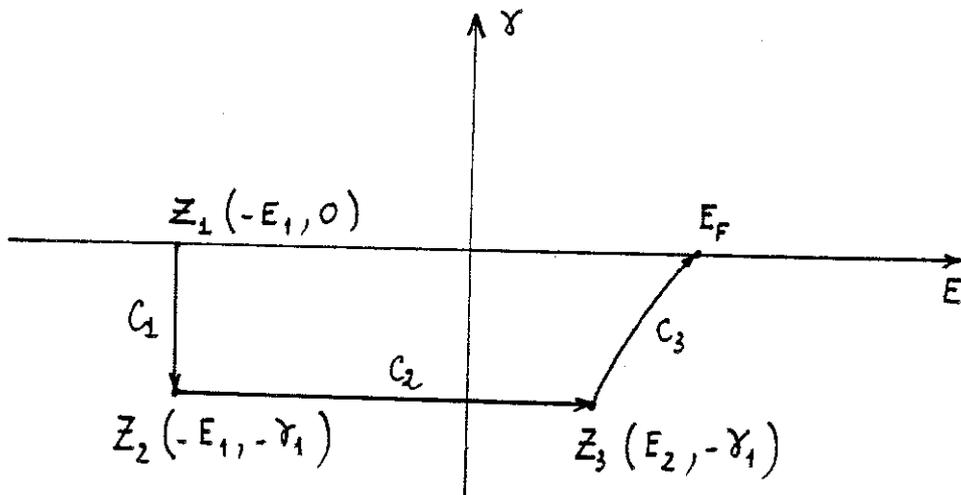


Figure 1
Forme d'un contour d'intégration.

On a alors :

$$\int_{-\infty}^{E_F} N(E) dE = \frac{\text{Im}}{\pi} \int_{C_F/2} G(z) dz \quad (C.5)$$

et

$$\int_{-\infty}^{E_F} E N(E) dE = \frac{\text{Im}}{\pi} \int_{C_F/2} z G(z) dz$$

Puisque le niveau de Fermi n'est pas connu à priori, nous avons proposé d'opérer comme suit : le contour représenté sur la figure 1 se décompose en trois chemins C_1, C_2, C_3 ; le premier chemin démarre au point z_1 où la densité d'états est nulle ; la valeur γ_1 détermine le point z_2 , et le point z_3 obéit à la condition :

$$\frac{\text{Im}}{\pi} \int_{C_1+C_2} G(z) dz = \frac{N}{z} \quad (C.6)$$

où N est le nombre total d'électrons de valence de l'alliage.

Le troisième chemin doit alors obéir à la relation :

$$\frac{\text{Im}}{\pi} \int_{C_3} G(z) dz = 0 \quad (C.7)$$

soit encore que $\oint_{C_3} G(z) dz$ soit un nombre réel ; cette condition impose alors que $dz = -\frac{G^*(z)}{|G(z)|} dt$, où dt est réel positif, ce qui impose la forme du troisième chemin.

ANNEXE D

Formule de réponse linéaire de la conductivité de Hall.

La conductivité de Hall dans un système désordonné peut être obtenue à partir de l'équation de mouvement pour la matrice densité d'un électron :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} \left[\left(H + H_E(t) + H_M(t) \right), \rho \right] = 0 \quad (D.1)$$

où H est l'Hamiltonien du mouvement de l'électron dans un potentiel V(r), $H_E(t)$ et $H_M(t)$ désignent les Hamiltoniens des champs électrique et magnétique respectivement. Pour calculer la conductivité de Hall dans le régime linéaire, il suffit de considérer les termes de la matrice densité qui sont linéairement proportionnels au produit $(E \times \mathcal{K})$. La solution de (D.1) s'écrit alors avec la condition initiale $\rho_{t=-\infty} = \rho_0(H)$:

$$\rho = \rho_0(H) + \rho_1 \exp(\epsilon t) + \rho_2 \exp(2\epsilon t) + \dots \quad (D.2)$$

Le troisième terme du membre de droite de l'expression (D.2) est lié directement au calcul de la conductivité de Hall. Utilisant la représentation dans laquelle H est diagonal, nous avons :

$$(\rho_1)_{ij} = [i\epsilon t - (E_i - E_j)]^{-1} [H^{(1)}, \rho_0(H)]_{ij} \quad (D.3)$$

$$(\rho_2)_{ij} = [2i\epsilon t - (E_i - E_j)]^{-1} [H^{(1)}, \rho_1]_{ij} \quad (D.4)$$

où E_i désigne l'énergie propre de l'opérateur H, et $H^{(1)} = H_E + H_M$. Nous choisissons le champ électrique dans la direction y, et donc $H_E = -|e|yE$, et le champ magnétique dans la direction z ; le potentiel vecteur s'écrit :

$$A = \frac{1}{2} (-y \mathcal{K}, x \mathcal{K}, 0) \quad (D.5)$$

Le terme linéaire par rapport au champ magnétique \mathcal{H} est donné par l'expression :

$$H_M = - \frac{ie\hbar\mathcal{H}}{2mc} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (D.6)$$

La conductivité de Hall est définie comme :

$$\tilde{\sigma}_H = - \frac{2|e|}{E\Omega} \text{Tr} (V_x \rho_2) \quad (D.7)$$

où $e = -|e|$ et V_x est l'opérateur de vitesse de l'électron dans la direction x ; le facteur 2 tient compte de la dégénérescence des spins d'un électron. Utilisant les expressions (D.3) et (D.4), il n'est pas difficile d'obtenir :

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{xy} = \tilde{\sigma}_H &= - \frac{2|e|}{E\Omega} \sum_{ij} (V_x)_{ij} (\rho_2)_{ji} = \\ &= - \frac{2|e|}{E\Omega} \sum_{ijk} (V_x)_{ij} (E_j - E_i - i\varepsilon)^{-1} \\ &\cdot \left\{ H_{jk}^{(1)} (E_k - E_i - i\varepsilon)^{-1} [H_{ij}^{(1)}, \rho_0]_{ki} - (E_j - E_k - i\varepsilon)^{-1} [H_{ij}^{(1)}, \rho_0]_{jk} H_{ki}^{(1)} \right\} \end{aligned} \quad (D.8)$$

La matrice densité d'équilibre peut être remplacée par la distribution de Fermi $f(H)$ et (D.8) peut alors être développée en utilisant le commutateur :

$$[A, f(H)]_{m,n} = [A, H]_{m,n} \frac{f(E_m) - f(E_n)}{E_m - E_n} \quad (D.9)$$

En écrivant que $[x - i\varepsilon]^{-1} = p(\frac{1}{x}) + \pi\delta(x)$, la partie réelle de σ_{xy} est définie soit à partir de la contribution due au produit des deux fonctions δ , soit à partir du produit des deux parties principales. Morgan et al. ont

montré que la dernière contribution est proportionnelle à ϵ et donc est négligeable. Par conséquent, la conductivité de Hall est donnée par l'expression :

$$\begin{aligned} \sigma_{xy} = & \frac{2e^2 i \hbar}{\Omega} \sum_{i,j,k} (G_I)_{ji} \left\{ (H_M)_{jk} (G_I)_{ki} (V_y)_{ki} \frac{f(E_k) - f(E_i)}{E_k - E_i} - \right. \\ & - (G_I)_{jk} (V_y)_{jk} \frac{f(E_j) - f(E_k)}{E_j - E_k} (H_M)_{ki} \left. \right\} (V_x)_{ij} + \\ & + \frac{2e^2}{\Omega} \sum_{i,j,k} (G_I)_{ji} \left\{ (y)_{jk} (G_I)_{ki} [H_M, H]_{ki} \times \right. \\ & \times \frac{f(E_k) - f(E_i)}{E_k - E_i} - (G_I)_{jk} [H_M, H]_{jk} \frac{f(E_j) - f(E_k)}{E_j - E_k} (y)_{ki} \left. \right\} \times \\ & \times (V_x)_{ij} \end{aligned} \quad (D.10)$$

où $G_I = \pi \delta(E-H)$ désigne la partie imaginaire de la fonction de Green ; utilisant les propriétés de permutation des traces des matrices, on obtient finalement :

$$\sigma_{xy} = \sigma_{xy}^{(1)} + \sigma_{xy}^{(2)} \quad (D.11)$$

avec

$$\sigma_{xy}^{(1)} = - \frac{2e^2 i \hbar}{\Omega \pi} \int dE \frac{\partial f}{\partial E} \text{Tr} \left[V_x G_I V_y G_I H_M G_I - V_x G_I H_M V_y G_I \right] \quad (D.12)$$

$$\sigma_{xy}^{(2)} = - \frac{2e^2}{\Omega} \int dE \frac{\partial f}{\partial E} \text{Tr} \left(V_x G_I [H_M, H] G_I y G_I - V_x G_I y G_I [H_M, H] G_I \right) \quad (D.13)$$

Le terme σ_{xy}^S donne une contribution "classique" due à l'effet du champ magnétique sur le courant créé par le champ électrique. La conductivité σ_{xy}^S correspond à une contribution "non classique" qui donne l'effet du champ électrique sur les états créés par le champ magnétique.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

DOCTORAT 3ème CYCLE, DOCTORAT-INGENIEUR, DOCTORAT USMG

Vu les dispositions de l'arrêté du 16 avril 1974,

Vu les dispositions de l'arrêté du 5 juillet 1984,

Vu les rapports de M. *JANOT*

M. *GASPARD*

M. ... *Duc Nguyen Manh* est autorisé
à présenter une thèse en vue de l'obtention du *nouveau doctorat en*
..... *Physique de B. Matière et Rayonnement*

Grenoble, le *12* 1980

Le Président de l'Université Scientifique
et Médicale



M. Tanche

M. TANCHE

RESUME

Un modèle pour calculer l'énergie électronique des alliages à base de métaux de transition a été développé. Ce modèle est basé sur un Hamiltonien de liaisons fortes qui prend en compte les effets d'hybridation s-d. La densité d'états électroniques et les énergies de cohésion sont calculées à partir de cet Hamiltonien en utilisant la méthode de l'"amas réseau de Bethe". Cette méthode permet d'inclure les effets d'ordre local et un calcul autocohérent du transfert de charge. Pour les alliages amorphes de deux métaux de transition, un ordre chimique local est établi ; son existence est discutée et ses conséquences sur la densité d'états électroniques (D.O.S.) sont étudiées. La corrélation entre la structure électronique et le signe du coefficient de Hall dans ces alliages est justifiée à travers la détermination des signes de la dérivée de la densité d'états et de la vitesse de groupe au niveau de Fermi E_F . Un calcul de R_H dans les alliages $Cu_x Zr_{1-x}$ est également effectué en utilisant le mécanisme d'hybridation s-d. Pour les alliages entre métaux de transition et métaux polyvalents, une forte hybridation sp-d est mise en évidence. La conséquence la plus importante de cet effet est la présence d'un pseudogap dans la D.O.S. Les grandeurs thermodynamiques et de transport sont discutées en corrélation avec la position de E_F dans ce pseudogap.

MOTS CLES

Alliage binaire, Approximation de Bethe-Peierls, Modèle de liaisons fortes, Densité d'états électroniques, Ordre local, Hybridation sp-d, Calcul autocohérent, Métal de transition, Métal polyvalent, Amorphes, Composés cristallisés, Grandeurs thermodynamiques, Effet Hall anormal.

