

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 22 (1969)
Heft: 3

Artikel: Étude par résonance magnétique d'alliages à haute susceptibilité
Autor: Dupraz, Jean
Anhang: Appendice B
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739163>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 06.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

APPENDICE B

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES PHASES DE LAVES

Le composé LaRu_2 appartient à l'une des phases de Laves, qui occupent une place particulière parmi les composés intermétalliques. Par simple curiosité, nous avons été amenés à examiner plus en détail leurs propriétés.

Nous considérons essentiellement les composés AB_2 , où A est un élément avec 3 électrons de valence (électrons n'appartenant pas au cœur gaz noble) et B un élément de transition. On reporte sur un tableau similaire à celui des éléments les phases de Laves connues (BECK, 1963, p. 146) en gardant A constant et en faisant varier B . La figure B-1 montre que les composés existants sont groupés dans les colonnes avec B ayant 7 à 10 électrons de valence. Si A est un élément avec 4 électrons, le groupement subsiste mais est déplacé vers la gauche comme le montre la figure B-2. Réciproquement si A n'a que 2 électrons, le groupement est alors déplacé vers la droite comme le montre la figure B-3. Ceci suggère de calculer le nombre moyen d'électrons de valence par site réticulaire et l'on constate que les composés existants sont groupés autour de la concentration de 6 à 7 électrons par site réticulaire.

Si l'on reporte dans les cases les températures connues de transition supraconductrice (MATTHIAS et al. 1963), on constate que les composés formés avec $B = \text{Ru}, \text{Os}$ et Ir sont, à une exception près, supraconducteurs avec une température critique plus élevée que celle de l'élément B correspondant. Le fait que l'élément A soit supraconducteur ou pas ne joue que peu de rôle. Puisque les propriétés électroniques du composé AB_2 sont dictées par l'élément B plutôt que par A , nous calculons le nombre moyen d'électrons de valence par atome B . Nous découvrons alors que les groupements sont centrés sur environ 10 électrons, ce qui suggère l'existence d'une bande d pleine ou presque pleine. Par exemple dans le LaRu_2 le La cède 3 électrons qui participent au remplissage d'une bande d propre aux atomes Ru, lesquels contribuent individuellement à raison de 8 électrons. Si l'on néglige le remplissage de la bande s , on trouve finalement 9,5 électrons de valence par atome de Ru.

Un point remarquable est que le rapport R_A/R_B des rayons atomiques des atomes A et B peut varier dans de fortes limites: 1,05 à 1,68 (BECK, 1963, p. 153). On sait que l'on peut considérer les cristaux métalliques comme résultant de l'empilement de sphères rigides, et que les structures qui réalisent un bon remplissage sont favorisées. Pour les phases de Laves on peut calculer que le remplissage optimum est réalisé avec le rapport $R_A/R_B = 1,225$. Et précisément pour certaines phases de Laves le modèle des sphères rigides est inadéquat, puisque des composés peuvent

PHASES DE LAVES AB_2

A = Sc, Y, La et Lu

B = élément de transition

Ca	Sc	Ti 0,39	V 5,3	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn 0,91
Sr	Y	Zr 0,55	Nb 9,25	Mo 0,92	Tc 11,2	Ru 0,49	Rh	Pd	Ag	Cd 0,56
Ba	La ~ 6	Hf 0,16	Ta 4,48	W	Re 1,67	Os 0,65	Ir 0,14	Pt	Au	Hg ~ 4

température de
transition supra -
conductrice [$^{\circ}$ K]

ScMn ₂	ScFe ₂	ScCo ₂	ScNi ₂
ScTc ₂	ScRu ₂ 1,7	ScRh ₂	
ScRe ₂	ScOs ₂ 4,6	ScIr ₂ 1,0	ScPt ₂

 $Sc B_2$

YMn ₂	YFe ₂	YCo ₂	YNi ₂
	YRu ₂ 1,5	YRh ₂	
YRe ₂ 1,8	YOs ₂ 4,7	YIr ₂ 2,2	YPt ₂ 1,6

 $Y B_2$

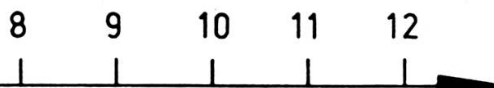
			LaNi ₂
	LaRu ₂ 1,6	LaRh ₂	
LaRe ₂	LaOs ₂ 6,5	LaIr ₂ 0,5	LaPt ₂ 0,5

 $La B_2$

LuMn ₂	LuFe ₂	LuCo ₂	LuNi ₂
	LuRu ₂ 0,9	LuRh ₂	
LuRe ₂	LuOs ₂ 3,5	LuIr ₂ 2,5	LuPt ₂

 $Lu B_2$

nombre moyen
d'électrons de valence
par atome B

FIG. B-1. — Domaine d'existence des phases de Laves AB_2 avec A élément trivalent.

PHASES DE LAVES AB_2

$A = \text{Ti, Zr, Hf et Th}$ $B = \text{élément de transition}$

Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

température de

TiCr ₂	TiMn ₂	TiFe ₂	TiCo ₂
-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

TiZn ₂

transition supra - TiB₂

conductrice [°K]

<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">ZrV₂ 8,8</div>	ZrCr ₂	ZrMn ₂	ZrFe ₂	ZrCo ₂	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-left: 20px;">ZrZn₂</div>
	ZrMo ₂	ZrTc ₂	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">ZrRu₂ 1,8</div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-left: 20px;">ZrB₂</div>
	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">ZrW₂ 2,2</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">ZrRe₂ 6,8</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">ZrOs₂ 3,0</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">ZrIr₂ 4,1</div>	

HfV ₂	HfCr ₂	HfMn ₂	HfFe ₂	HfCo ₂	
	HfMo ₂	HfTc ₂			<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-left: 20px;">HfB₂</div>
	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">HfW₂ 4,8</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">HfRe₂ 2,7</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">HfOs₂</div>		

ThMn₂

ThRu₂
3,6

ThRe₂

ThOs₂

ThIr₂
6,5

nombre moyen.
d'électrons de valence 9 10 11 12

par atome B | | | | | →

ThB₂

FIG. B-2. — Domaine d'existence des phases de Laves AB_2 avec A élément tétravalent.

PHASES DE LAVES AB_2

A = Mg, Ca, Sr et Ba

B = élément de transition

Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

température de
transition supra-
conductrice [°K]

MgCo ₂	MgNi ₂	MgCu ₂	MgZn ₂
-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

MgB₂

CaRh ₂ 6,4	CaPd ₂	CaCd ₂
CaIr ₂ 5,5	CaPt ₂	

CaB₂

SrRh ₂ 6,2	SrPd ₂
SrIr ₂ 5,7	SrPt ₂

SrB₂

BaRh ₂ 6,0	BaPd ₂
	BaPt ₂

BaB₂

nombre moyen
d'électrons de valence
par atome B

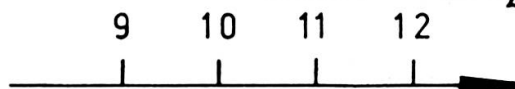


FIG. B-3. — Domaine d'existence des phases de Laves AB_2 avec A élément bivalent.

accepter des atomes dont les rayons diffèrent considérablement du rapport idéal. Ceci montre que pour l'existence d'un composé, le facteur résultant de considérations géométriques est contrebalancé par d'autres facteurs. Pour les phases de Laves considérées ici, un de ces facteurs a donc été identifié comme étant la possibilité de former une bande d liée aux atomes B du composé AB_2 avec environ 10 électrons par atome B .

La considération de la structure cristalline donne un certain support à cette dernière idée. Trois phases de Laves sont connues, la phase cubique type $MgCu_2$ (Strukturbericht C15), la phase hexagonale type $MgZn_2$ (C14) et enfin une autre phase hexagonale type $MgNi_2$ (C36). Cette dernière n'est pas considérée ici, puisqu'elle ne comprend que les composés $ThMg_2$, $ScFe_2$, $MgNi_2$ et $NbZn_2$. Le point commun entre ces composés qui justifie la dénomination phase de Laves est clairement exposé dans le livre d'AZAROFF (1960, p. 298) et nous ne le reprenons pas ici. Nous avons relevé que dans les composés C15 et C14, les atomes B des éléments de transition sont distribués selon des chaînes à haute densité linéaire. Par exemple pour le $LaRu_2$, qui appartient aux composés cubiques C15, nous pouvons à l'aide des données cristallographiques (PEARSON, 1958) dessiner une figure et calculer que les distances Ru-Ru sont toutes égales à $2 \times 1,36 \text{ \AA}$, alors que le rayon métallique déduit du Ru métal pur est de $1,38 \text{ \AA}$. Les distances entre proches voisins Ru sont donc plus petites dans le composé que dans l'élément lui-même. Cette situation présente des analogies avec celle rencontrée dans les composés intermétalliques AB_3 avec la structure β -W, où il est bien connu que les atomes A forment un sous-réseau cubique centré, tandis que les atomes B sont distribués dans un système de trois chaînes dans les directions des arêtes du cube centré des atomes A , et avec 2 atomes B par unité de longueur de maille cristalline. Les distances B-B dans AB_3 peuvent être aussi plus petites que les distances entre plus proches voisins de l'élément B . Ce fait a suggéré à LABBÉ et FRIEDEL (1966) un modèle où l'on ne s'occupe que de ces chaînes à haute densité linéaire. Ces auteurs ont calculé la structure de bande dans l'approximation des liaisons fortes, c'est-à-dire en ne tenant compte que du recouvrement des orbitales de deux atomes B consécutifs de la même chaîne, toutes les autres intégrales de recouvrement étant négligées. On obtient ainsi une structure électronique avec une bande qui ne concerne que les atomes B , et sur la base de ce modèle les auteurs mentionnés ont calculé une densité d'états qui a la particularité de présenter des pics très étroits.

Malheureusement dans les phases de Laves la situation est plus compliquée que dans les structures β -W, où les trois chaînes sont indépendantes, de sorte que chaque atome B n'a que 2 voisins appartenant à la même chaîne. Dans le $LaRu_2$ chaque atome de Ru appartient à 3 chaînes. Le nombre d'intégrales de recouvrement est ainsi plus élevé et il n'est pas permis d'extrapoler les résultats obtenus par Labbé et Friedel. Nous pensons néanmoins que la structure cristalline justifie l'image que nous nous sommes faite d'une bande de conduction liée aux atomes B , et présentant

vraisemblablement un pic dans la densité d'états lorsqu'on a environ 10 électrons de valence par atome B .

On peut encore dire que les phases de Laves considérées ici constituent un cas particulier d'une des règles de Hume-Rothery, qui énonce que deux métaux, tels que le Cu et le Zn, forment une suite de phases dont les limites correspondent à des nombres critiques d'électrons de valence. Il a été montré que ces concentrations critiques correspondent à des situations où la zone de Brillouin est presque pleine. Si l'on ajoute des électrons, il arrive un point où le cristal préfère changer de structure pour avoir une zone de Brillouin plus grande. Il faut cependant noter que, dans la règle de Hume-Rothery, on entend par électron de valence ceux qui n'appartiennent ni au cœur gaz noble, ni à la couche d pleine. Par exemple dans la séquence Ag-Cd-In-Sn il faut compter avec les valences 1-2-3-4.

Les phases de Laves considérées ici obéissent aussi à une situation stable où une bande est presque pleine, mais à la différence des phases de Hume-Rothery, elles font intervenir les électrons d dans les forces de liaison.

RÉFÉRENCES

- AZAROFF, L. V. « Introduction to Solids », McGraw-Hill, New York (1960).
BECK, P. A. (editor). « Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements », Intersciences Publishers, New York (1963).
LABBE, J. et J. FRIEDEL, *Journ. de Phys.* 27, 153 et 303 (1966).
MATTHIAS, B. T., T. H. GEBALLE, and V. B. COMPTON, *Rev. Mod. Phys.* 35, 1 (1963).
PEARSON, W. B. « A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys », Pergamon Press, New York (1958).
-