

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 39 (1966)  
**Heft:** 4

**Artikel:** Vitesse du son dans les alliages Pd-Rh et Pd-Ag  
**Autor:** Belmahi, O. / Merck, M. / Perréard, E.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-113689>

### **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:** 15.01.2026

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

## Vitesse du son dans les alliages Pd-Rh et Pd-Ag

par O. Belmahi, M. Merck, E. Perréard, M. Peter, E. Walker

Institut der Physique Expérimentale, Université de Genève

et J. R. Schrieffer

University of Pennsylvania

(4 IV 66)

*Abstract.* By means of an impulse method using piezoelectric and magnetostrictive transducers, we have measured the transverse, torsional, longitudinal and extensional speeds of sound at  $T = 77^\circ\text{K}$  and  $T = 300^\circ\text{K}$  as a function of the mean atomic number  $\bar{M}$  in the alloys  $\text{Rh}_x\text{Pd}_{1-x}$ , and  $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$ . These alloys show a maximum in the electronic contribution to the specific heat  $\gamma$  and in the susceptibility  $\chi_d$  as a function  $\bar{M}$  at the composition  $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$ . At this same composition the bulk modulus  $\alpha$  shows a slight minimum, its temperature increment  $\Delta\alpha = \alpha(300^\circ\text{K}) - \alpha(77^\circ\text{K})$ , a broad maximum, and the temperature increment of the shear modulus  $\Delta G = G(300^\circ\text{K}) - G(77^\circ\text{K})$  shows a narrow peak in good correlation with the temperature increment  $\Delta\chi_d$  of the susceptibility. A discussion of the observed correlation between elastic and electronic properties is given.

### I. Introduction

Les alliages Rh-Pd et Pd-Ag présentent certaines anomalies qui résultent d'une très haute densité d'états des électrons itinérants 4  $d$ .

La chaleur spécifique électronique  $C_v = \gamma T$ , qui est liée étroitement à la densité d'états à la surface Fermi, passe par un maximum dans les alliages  $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$  et tombe ensuite vers une valeur faible dans les alliages  $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$  avec  $x < 0,4$ . On voit ceci dans la figure 1a où  $\gamma$  est porté en fonction de la masse atomique moyenne  $\bar{M}$  caractérisant les alliages  $\text{Rh}_x\text{Pd}_{1-x}$  et  $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$ . On admet que les grandes valeurs sont dues aux trous dans la bande 4  $d$ , et que cette bande est essentiellement pleine pour  $\bar{M} > 107,3$ . A ces anomalies de  $\gamma$  mesurées par HOARE et al. [1, 2]<sup>1)</sup> s'ajoutent des anomalies de la susceptibilité [3] (Fig. 1b) et de la résonance paramagnétique ionique [4].

Nous montrons dans ce travail l'existence d'anomalies semblables dans les propriétés élastiques de ces alliages et que leur corrélation avec les anomalies de susceptibilité et de chaleur spécifique nous permet de les attribuer à la contribution électronique au comportement élastique. Plusieurs travaux théoriques [5, 6] traitent de la contribution des électrons itinérants à l'élasticité métallique. Les mesures de  $\theta_{\text{Debye}}$  de HOARE et al. [1, 2] (Fig. 1c) laissaient prévoir que de tels effets, s'ils existent, ne sont pas grands. Cependant nous croyons avoir identifié expérimentalement, pour la première fois, la contribution des électrons d'une bande déterminée (la bande 4  $d$ ) aux constantes élastiques.

<sup>1)</sup> Les chiffres entre crochets renvoient à la Bibliographie, page 354.

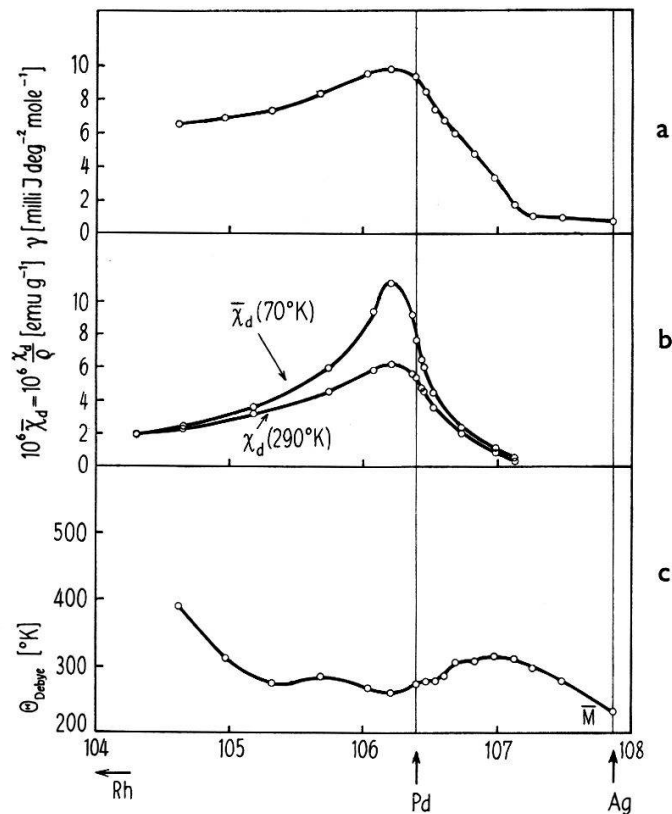


Figure 1

- a) Coefficient  $\gamma$  de la chaleur spécifique électronique  $C_v = \gamma T$  en milli Joules par (degré)<sup>2</sup> et par mole d'après les mesures des réf. 1 et 2.
- b) Susceptibilité par unité de masse  $\chi_d = \chi_d/\rho$  en  $e m u/g$  pour 290°K et 70°K d'après les mesures des réf. 2 et 3.
- La susceptibilité des trous  $\chi_d$ , a été obtenue à partir de la susceptibilité totale en soustrayant de celle-ci les parties orbitales et diamagnétiques estimées sur la base du travail de SEITCHIK [24].
- c)  $\theta_{Debye}$  en °K d'après les mesures réf. 3. L'abscisse pour toutes les courbes est la masse atomique  $\bar{M}$  des alliages  $Rh_x Pd_{1-x}$  et  $Pd_x Ag_{1-x}$ .

II. Méthodes de mesure

Les vitesses de propagation d'ondes ultrasonores longitudinales et transversales ont été mesurées par la méthode des impulsions sur deux séries d'alliages métallurgiquement différents. Dans la première expérience les échantillons avaient la forme de cylindres épais, excités par quartz; dans le second cas nous avons pris des cylindres minces excités à l'aide d'un fil magnétostrictif.

a) Excitation par quartz

La figure 2 montre le premier dispositif expérimental qui comprend:		
Une horloge à quartz	Tektronix	180 A
Un générateur d'impulsions	Tektronix	162 A-163
Une alimentation	Tektronix	160 A
Un oscilloscope	Tektronix	1 A 1-547
Un préamplificateur Arenberg		PA 620 SN

Un amplificateur à large bande Arenberg

WA 600 D

Une alimentation Philips

GM 4561

Un amplificateur d'impulsions développé par nous-mêmes.

Les échantillons avaient une forme cylindrique de 1 cm de diamètre et de 2 cm de longueur. Les extrémités de ces cylindres ont été rôdées avec de la pâte de diamant de façon à ce qu'elles soient planes et parallèles à deux microns près. Des quartz «coupe X» excitaient des ondes longitudinales et des quartz «coupe Y», les transversales. Afin de n'exciter que le type d'ondes désiré, nous avons utilisé des quartz ayant un diamètre légèrement inférieur à celui de l'échantillon (voir réf. 7, page 98). Pour le collage, nous avons employé de la glycérine (ondes longitudinales à 300°K et 77°K, ondes transversales à 77°K) et du salol (ondes transversales à 300°K).

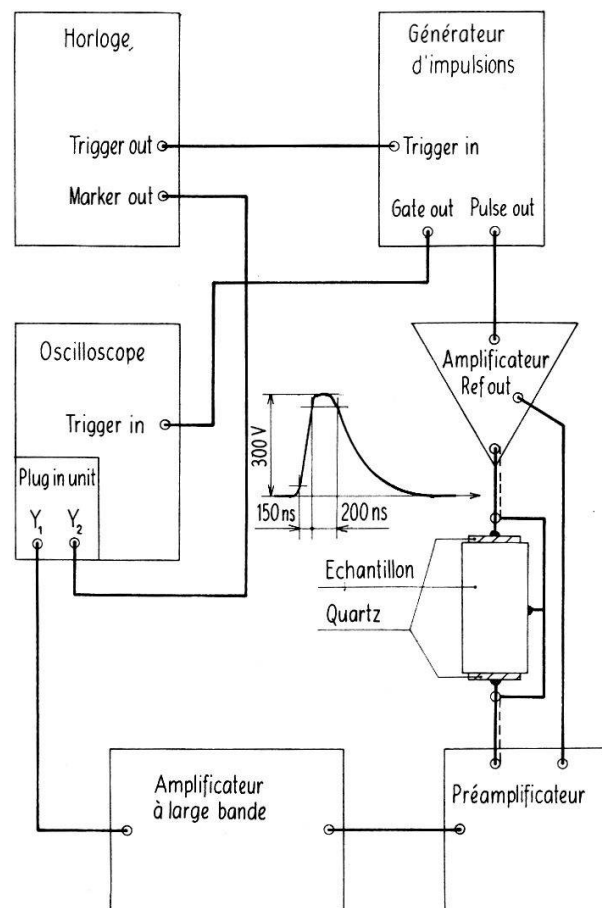


Figure 2

Diagramme schématique pour les mesures par excitation par quartz.

La dispersion relativement faible de nos signaux et l'accord avec les valeurs déjà existantes nous indiquent que l'approximation du milieu infini est valable. Dans ce cas la relation entre vitesse du son et constantes élastiques est donnée par:

$$\rho v_{t1}^2 = \alpha + \frac{4}{3} G \quad (1)$$

$$\rho v_{t1}^2 = G = \frac{E}{2(m+1)} \quad (2)$$

où

$v_{l1}$  = vitesse de propagation d'ondes longitudinales dans un milieu infini

$v_{t1}$  = vitesse de propagation d'ondes transversales dans un milieu infini

$G$  = module de cisaillement

$E$  = module de Young

$\alpha$  = module de compression

$m$  = coefficient de Poisson

(ces formules sont valables pour un milieu isotrope).

La méthode de mesure décrite ici diffère des méthodes courantes par le fait que nos pulses n'étaient pas modulés, ce qui introduisait une incertitude sur la fréquence de mesure. Cependant la dispersion était suffisamment faible pour éviter des ambiguïtés dans la détermination de la vitesse.

Les mesures faites à l'aide de ce dispositif n'ont pourtant pas été concluantes pour tous les échantillons. La détermination des densités par pesée hydrostatique a montré des variations qui étaient preuve de l'inhomogénéité mécanique de nos cylindres. De ce fait résultaient des réflexions parasites qui rendaient difficiles surtout les mesures transversales. Ces difficultés nous ont conduits à développer un deuxième procédé de mesure.

#### b) *Excitation par magnétostriction*

Cette méthode de mesure, suggérée par le Professeur D. MAEDER [8], permet d'étudier des échantillons minces, donc à la fois meilleur marché et de propriétés mécaniques plus facilement contrôlables. Les échantillons ont dans cette méthode la forme de fils de 10 cm de longueur et de 1,8 mm de diamètre. La figure 3a montre le procédé d'excitation d'ondes torsionnelles par fil magnétostrictif, la figure 3b, le procédé d'excitation d'ondes longitudinales et la figure 3c, un schéma du générateur d'impulsions construit spécialement. L'observation des signaux et la mesure du temps se font au moyen de l'oscilloscope et de l'horloge utilisés dans la première expérience. Pour faciliter la mesure, nous avons construit un préamplificateur à transistors qui possède un gain de 100.

Les bobines d'émission et de réception dont les dimensions sont données dans la figure 3a ont respectivement 150 et 200 spires; elles ont été fournies par la maison Ebauches S.A. (Neuchâtel).

Avec la disposition de la figure 3a l'onde élastique longitudinale excitée dans le fil magnétostrictif par la bobine émettrice induit une onde torsionnelle dans l'échantillon. Cette onde est réfléchiée aux extrémités de la barre et excite à son tour une onde longitudinale lors de son passage au point où est collé le fil. Cette dernière produit un signal dans la bobine réceptrice qui, après amplification, est envoyé dans l'oscilloscope. Comme on a plusieurs ondes torsionnelles qui se propagent dans l'échantillon, on obtient un système de 3 échos (Fig. 4).

La vitesse est obtenue en divisant la longueur totale du parcours par le temps qui s'écoule entre 2 échos semblables, par exemple les échos (1 + 2); de ce fait la position de collage du fil n'intervient pas dans les mesures. Signalons que le fil a une forme de U afin de permettre d'immerger l'échantillon dans un gaz liquéfié pour les mesures de vitesse à basse température. Le fil magnétostrictif a un diamètre de 0,3 mm, il est

fabriqué par Vacuumschmelze (Hanau) sous la désignation «Vacoflux». La multiplicité des modes que l'on rencontre dans les barres épaisses n'existe pas pour les fils (ou barres minces) où les seuls modes de propagation sont: le mode extensionnel, le mode torsionnel et le mode transverse [9]. La vitesse de l'onde torsionnelle  $v_{t2}$ , est indépendante du rayon de l'échantillon; elle est donc sans dispersion et égale à

$$v_{t2} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} . \quad (3)$$

(Nous admettons que les constantes élastiques ne dépendent pas de la fréquence pour nos fréquences de mesure). Nous avons effectivement obtenu des échos sans distorsion, ce qui nous a permis de mesurer ces vitesses avec une bonne précision (entre 0,5‰ et 1‰ suivant les cas). Indiquons encore que le fil a été collé sur l'échantillon avec une goutte de salol pour les mesures à la température ambiante et avec de la graisse à vide (silicon) pour les mesures dans l'azote liquide.

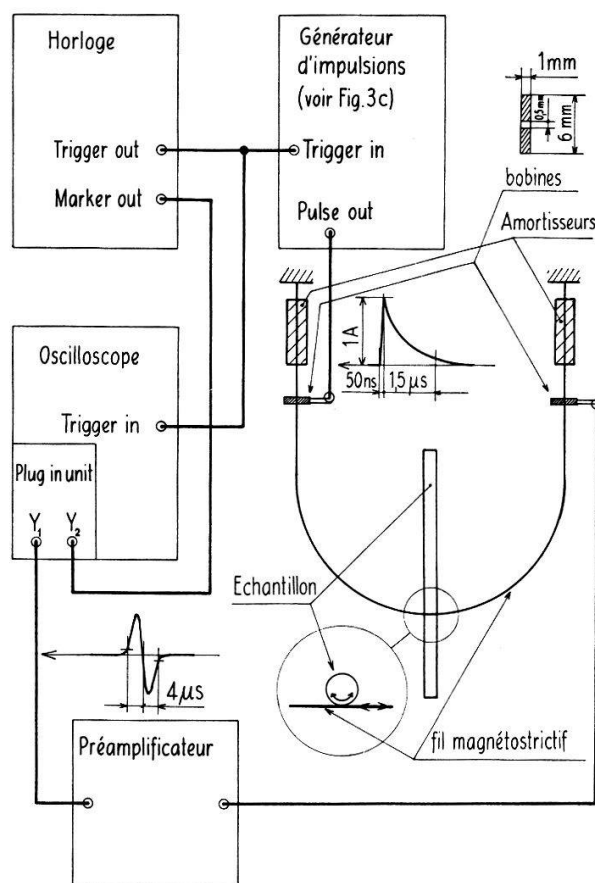


Figure 3a

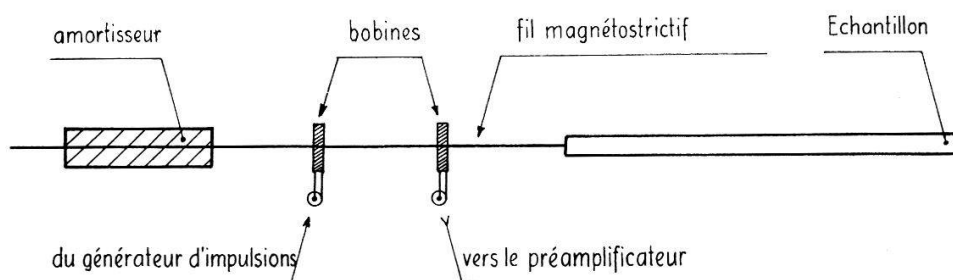


Figure 3b

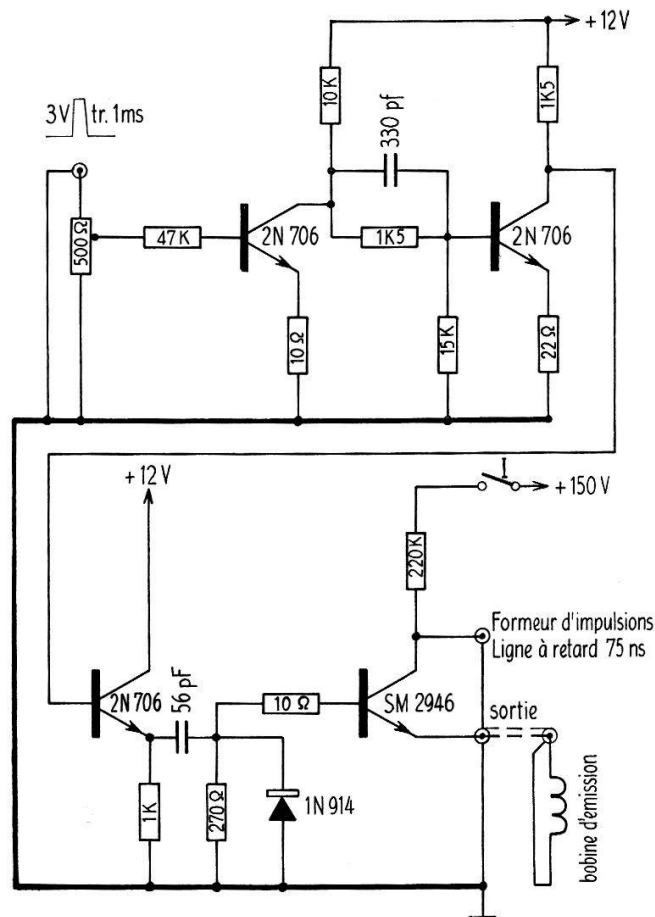


Figure 3c

Diagramme schématique du dispositif de mesure avec excitation magnétostrictive.

- a) Dispositif pour excitation d'ondes torsionnelles.
- b) Dispositif pour excitation d'ondes extentionnelles.
- c) Générateur d'impulsions.

On peut exciter des ondes extentionnelles au moyen du dispositif de la figure 3b. L'échantillon et le fil placés bout à bout sont légèrement pressés l'un contre l'autre. La largeur des signaux reçus étant de l'ordre de  $4\mu\text{s}$ , cela nous indique que les fréquences maximums importantes qui interviennent sont de l'ordre de 250 kHz, ce qui correspond, pour une vitesse de 3000 m/s, à une longueur d'onde  $\lambda$  de 1,2 cm.

Dans la limite où  $a/\lambda \ll 1$  ( $a$  = rayon de la barre) la vitesse extentionnelle  $v_{l2}$  est donnée par

$$\rho v_{l2}^2 = E = \frac{9 \alpha G}{3 \alpha + G}. \quad (4)$$

Une meilleure approximation serait

$$v'_{l2} = v_{l2} \left( 1 - \frac{\pi^2 m^2 a^2}{\lambda^2} \right). \quad (4')$$

En calculant le module de Young à l'aide de l'expression (4), nous avons donc négligé une légère correction de l'ordre d'un pour cent, difficile à évaluer avec précision en raison de la forme complexe de nos impulsions. La formule pour  $v'_{l2}$  prédit en outre des distorsions dispersives pour la propagation de nos impulsions. A cause de la faible

valeur de  $a/\lambda$  ces distorsions ne se faisaient remarquer qu'à partir de la 15<sup>e</sup> réflexion. L'utilisation de la formule (4) est donc compatible avec la précision de nos mesures. Remarquons enfin que l'excitation par magnétostriction a de grands avantages par rapport à l'excitation par quartz :

- simplification considérable de l'appareillage
- économie de matière (échantillons de 3 g au lieu de 20 g)
- simplification dans la préparation des échantillons, car il n'est pas nécessaire d'avoir des faces extrêmement planes et parallèles
- économie sur les quartz coûteux et fragiles.

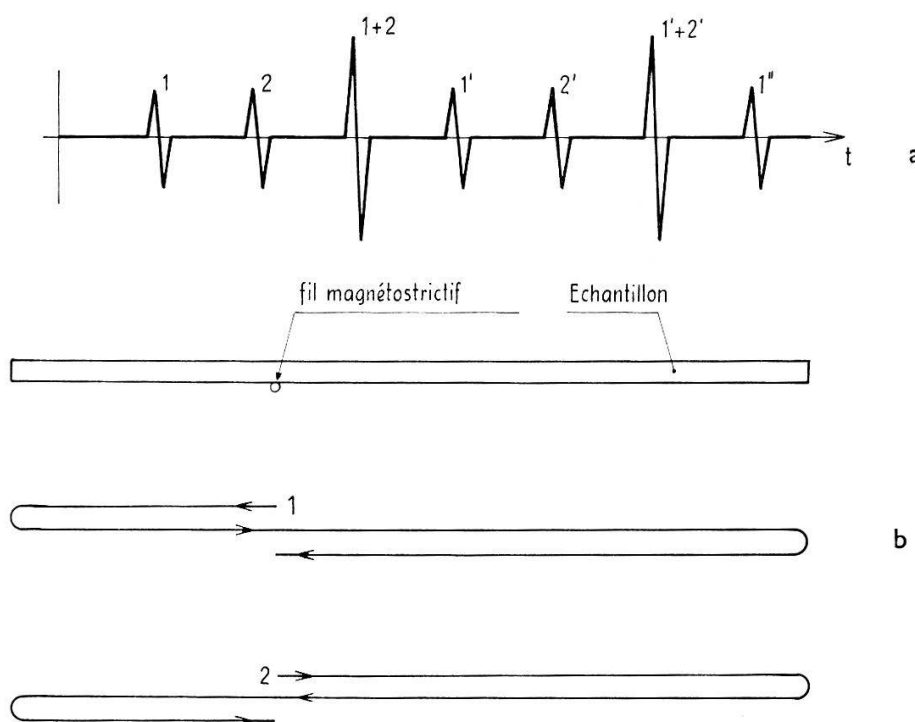


Figure 4

a) Forme d'onde obtenue dans les mesures par excitation magnétostrictive.

b) Chemin parcouru par les impulsions 1 et 2.

Elle présente néanmoins des inconvénients puisqu'elle est limitée à des fréquences relativement basses et elle n'est pas facilement applicable à l'étude d'échantillons monocristallins.

### III. Préparation des échantillons

Les cylindres épais ont été préparés par « Métaux Précieux S.A. » (Neuchâtel) à partir de Pd, Ag et Rh d'une pureté garantie de 99,90%. La forme désirée a été obtenue par tournage des lingots pour les alliages Pd-Ag et par étirage pour les alliages Pd-Rh. Malheureusement nous n'avons pas eu de contrôle sur la préparation métallurgique de ces échantillons.



La deuxième série d'alliages a été réalisée par nous-mêmes avec les éléments suivants

$\left. \begin{array}{l} \text{Pd} \\ \text{Rh} \end{array} \right\} \text{ pureté } > 99,99\% \text{ fourni par Heraeus, Hanau,}$   
 $\text{Ag} \text{ pureté } > 99,999\% \text{ fourni par Engelhard, Zürich.}$

Les alliages ont été faits au four à arc, la forme finale étant obtenue par laminage et étirage à froid avec plusieurs recuits intermédiaires à 1000 °C sous vide. Pour cette série nous ne sommes pas allés au-delà de 20% de Rh parce que d'une part les alliages devenaient beaucoup trop durs pour notre procédé de fabrication et d'autre part nous savions des premières mesures que nous sortions de la zone intéressante pour ce travail.

A titre de comparaison, indiquons encore la préparation des alliages Pd-Rh utilisée par HOARE [2] pour mesure de  $\chi$ ,  $\gamma$  et  $\theta_{\text{Deb}}$ : ces alliages étaient fondus dans des creusets en alumine (four à induction). Ils étaient ensuite homogénéisés par rétreinte en onze étapes avec recuits intermédiaires d'une heure suivis de trempe, et recuit final sous vide de plusieurs heures.

Les échantillons Pd, Ag pour mesure de  $\chi$  ont été déshydrogénés sous vide pendant trois heures [3].

#### IV. Résultats des mesures

Dans les figures 5 à 8, nous donnons les résultats de nos mesures ainsi que certaines données à titre de comparaison. L'abscisse dans ces quatre figures est toujours la masse atomique moyenne  $\bar{M}$  des alliages binaires  $\text{Rh}_x\text{Pd}_{1-x}$  et  $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$ .

La figure 5 résume les mesures sur les échantillons épais. En plus de la vitesse longitudinale  $v_{l1}$  (77 °K) (Fig. 5a) et la vitesse transversale  $v_{t1}$  (77 °K) (Fig. 5b) nous donnons  $\Delta v_{l1} = v_{l1}(77^\circ\text{K}) - v_{l1}(300^\circ\text{K})$  (Fig. 5c). On remarque la dispersion considérable des points de mesure due aux difficultés indiquées dans la section II.

Les résultats des mesures faites avec la méthode magnétostrictive sont donnés par la figure 6. En plus des vitesses extensionnelles  $v_{l2}$  (Fig. 6a) et torsionnelles  $v_{t2}$  (Fig. 6b) à 77 °K nous donnons:

$v_{l2}(77^\circ\text{K}) - v_{l2}(300^\circ\text{K}) = \Delta v_{l2}$  (Fig. 6c) et  $v_{t2}(77^\circ\text{K}) - v_{t2}(300^\circ\text{K}) = \Delta v_{t2}$  (Fig. 6d).

La figure 7a donne la masse spécifique mesurée par pesée hydrostatique des barres minces. La régularité de cette courbe prouve que ces barres étaient de bonne qualité métallurgique, ce qui explique pourquoi les mesures magnétostrictives étaient de meilleure qualité que celles faites par excitation piézoélectrique sur les cylindres épais.

La dureté Vickers (Fig. 7b) a été mesurée à l'aide d'un microduromètre Reichert. Pour ces mesures, une série spéciale d'échantillons avait été préparée au four à arc. Le traitement thermique de ces échantillons était le même que celui appliqué aux fils (Section III).

Comme c'est souvent le cas [10], cette dureté est minimum pour l'élément pur, c'est-à-dire au Pd. On note cependant un léger déplacement de ce minimum du côté du Rh; ce déplacement pourrait être lié à la plus grande densité d'états (et à la plus grande constante diélectrique électronique) qu'on a dans ce domaine de concentration.

Dans nos mesures, les vitesses  $v_{l1}$  et  $v_{t2}$  qui devraient être toutes les deux égales à  $\sqrt{G/\rho}$ , ont des différences allant jusqu'à quelques pour cents. Cette différence apparaissait même sur un échantillon de 10 mm de diamètre, sur lequel nous avons déterminé simultanément  $v_{l1}$  et  $v_{t2}$ .

La cause de ces différences est due à une orientation préférentielle des cristallites dans nos échantillons [11]. Un examen aux rayons X nous a montré une corrélation entre les effets de texture et les écarts de vitesse  $v_{t2} - v_{t1}$ .

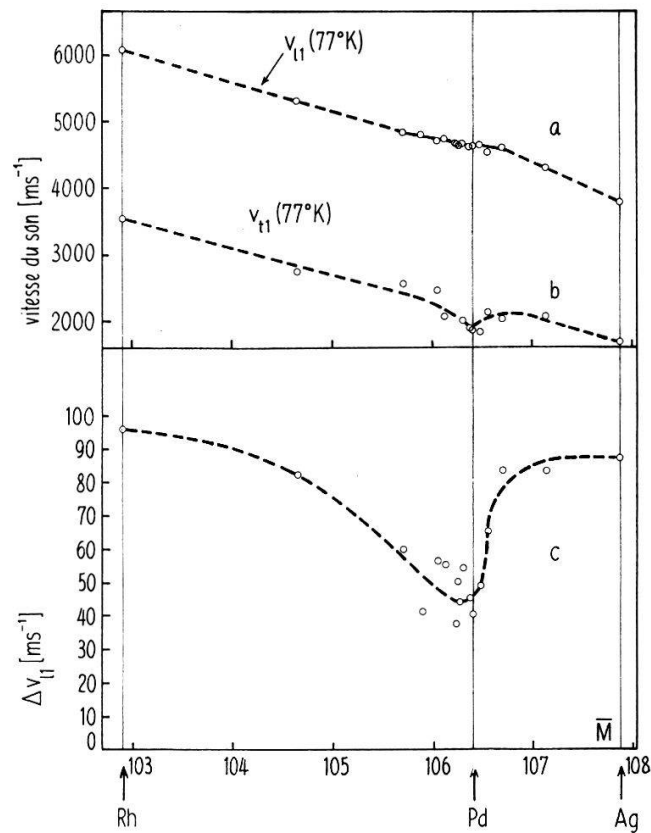


Figure 5

Résultats des mesures par excitation piézoélectrique

a) vitesse longitudinale  $v_{l1}$  en  $m/s$  (à  $77^\circ K$ )

b) vitesse transversale  $v_{t1}$  en  $m/s$  (à  $77^\circ K$ )

c)  $\Delta v_{l1} = v_{l1}(77^\circ K) - v_{l1}(300^\circ K)$

C'est un fait bien connu que les cristallites des fils étirés à froid ont une direction privilégiée. Dans le cas des métaux cubiques à faces centrées, la texture des fils est généralement double, les directions [111] et [100] étant de préférence parallèles à l'axe. La proportion des cristaux des deux espèces varie d'un métal à l'autre.

Dans nos alliages c'est le Pd qui présente la texture la plus prononcée; elle disparaît progressivement avec l'addition de Rh ou de Ag et pour une concentration de 20% de ces derniers on a un alliage parfaitement isotrope; la texture réapparaît cependant dans le cas de l'argent pur;

L'hypothèse que les écarts de vitesse observés sont liés aux effets de texture est encore confirmée par la très forte anisotropie des monocristaux de Pd. Les propriétés élastiques d'un monocristal cubique sont données par les 3 constantes  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{44}$ , l'anisotropie pouvant être caractérisée par le rapport

$$A = \frac{C}{C'}$$

avec

$$C = c_{44} \quad \text{et} \quad C' = \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) . \quad (5)$$

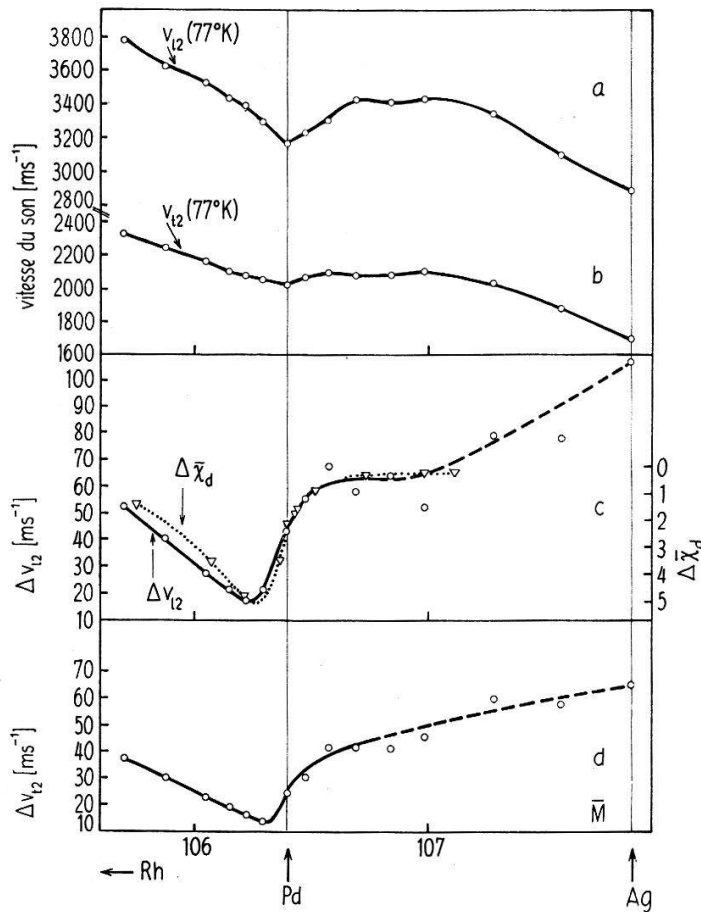


Figure 6

Résultats des mesures par excitation magnétostrictive

a) vitesse extensionnelle  $v_{l2}$  en m/s (à 77°K)

b) vitesse torsionnelle  $v_{t2}$  en m/s (à 77°K)

c)  $\Delta v_{l2} = v_{l2}(77^\circ\text{K}) - v_{l2}(300^\circ\text{K})$

et, en ligne pointillée,  $-\Delta\chi_d = \chi_d(300^\circ\text{K}) - \chi_d(77^\circ\text{K})$  en unités arbitraires pour montrer la coïncidence du maximum de cette dernière avec le minimum de  $\Delta v_{l2}$ . Les valeurs de  $\Delta\chi_d$  sont tirées des références 2) et 3) par interpolation.

d)  $\Delta v_{t2} = v_{t2}(77^\circ\text{K}) - v_{t2}(300^\circ\text{K})$ .

Dans le cas du Pd nous trouvons  $A \cong 2,8$  à 300°K à l'aide des constantes élastiques déterminées par RAYNE [12].

La figure 8 contient la synthèse de nos résultats de mesure.

Les grandeurs  $\alpha$ ,  $G$ ,  $a$ ,  $g$ , sont respectivement le module de compression, le module de cisaillement, et leurs incréments logarithmiques par rapport à la température  $a = 1/\alpha \Delta\alpha/\Delta T$  et  $g = 1/G \Delta G/\Delta T$ . Ces quantités sont déterminées à partir des valeurs mesurées pour  $\rho$ ,  $v_{l1}$ ,  $v_{l2}$ ,  $\Delta v_{l1}$  et  $\Delta v_{l2}$ , à l'aide des équations (1) et (4). La quantité  $\Delta\rho/\Delta T$  a été déterminée à partir des coefficients de dilatation linéaire des éléments Pd, Ag, Rh [15] et en admettant une variation linéaire en fonction de la concentration des alliages.

$$\Delta G = G(300^\circ\text{K}) - G(77^\circ\text{K}) \quad \text{et} \quad \Delta\alpha = \alpha(300^\circ\text{K}) - \alpha(77^\circ\text{K}) ;$$

Les incréments logarithmiques sont donc les moyennes des dérivées logarithmiques pour le domaine de température en question.

Les grandeurs  $\alpha'$ ,  $G'$ ,  $a'$ ,  $g'$ , sont définies de façon analogue, mais ont été déterminées à partir des valeurs mesurées pour  $v_{l1}$ ,  $v_{l2}$ ,  $\Delta v_{l1}$  et  $\Delta v_{l2}$  à l'aide des équations (1) et (3).

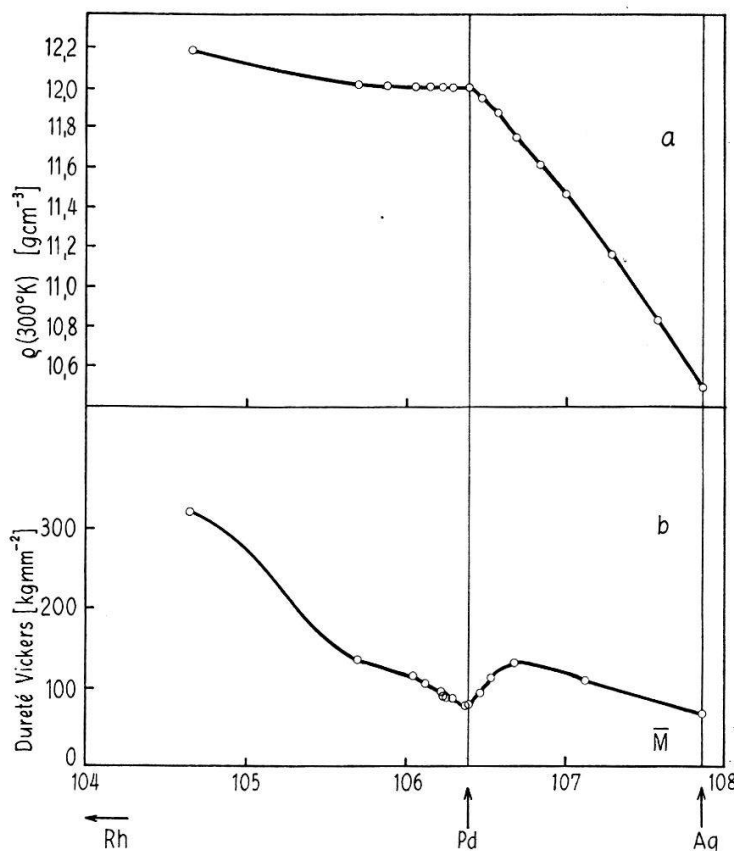


Figure 7

- a) densité des cylindres minces (section IIb) par pesée hydrostatique  
 b) dureté Vickers. Les deux courbes en fonction du poids atomique moyen  $\bar{M}$  pour les alliages  $\text{Rh}_x\text{Pd}_{1-x}$  et  $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$  (voir section IV).

Les grandeurs  $\alpha$  et  $\alpha'$  sont données dans la figure 8a, les grandeurs  $G$  et  $G'$  dans la figure 8b; toutes ces valeurs sont calculées pour  $T = 77^\circ\text{K}$ . Dans la figure 8a les carrés indiquent les valeurs pour  $\alpha$  déduites des mesures de monocristaux pour le Pd [12] et pour l'Ag [13], à l'aide de la relation  $\alpha = 1/3 (c_{11} + 2c_{12})$ .

De même, dans la figure 8b nous avons indiqué par des carrés les valeurs de  $G$  déduites des constantes élastiques de monocristaux et, par des cercles, les valeurs indiquées dans la réf. [15] pour le Pd et l'Ag polycristallins.

Nous avons renoncé à l'évaluation de  $\alpha''$  et  $a''$  à partir de  $v_{l2}$ ,  $v_{t2}$ ,  $\Delta v_{l2}$  et  $\Delta v_{t2}$  parce que  $v_{l2}$  donne directement le module de Young  $E$ . Or celui-ci ne dépend que faiblement de  $\alpha''$  (voir équation (4)), et de ce fait, l'évaluation de  $\alpha''$  à l'aide des équations (3) et (4) est trop incertaine.

Les valeurs de  $G$  sont liées aux valeurs monocristallines  $C$  et  $C'$  introduites dans l'équation (5) par la relation approximative [14]

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{5} \left( \frac{3}{C} + \frac{2}{C'} \right)$$

pour des échantillons isotropes polycristallins.

Dans la figure 8c nous donnons les valeurs pour  $a$  et  $a'$ , ainsi que les valeurs monocristallines déduites des constantes pour Pd et Ag (marquées par des carrés), et finalement, en figure 8d les valeurs pour  $g$  et  $g'$ , avec également les valeurs monocristallines marquées par des carrés.

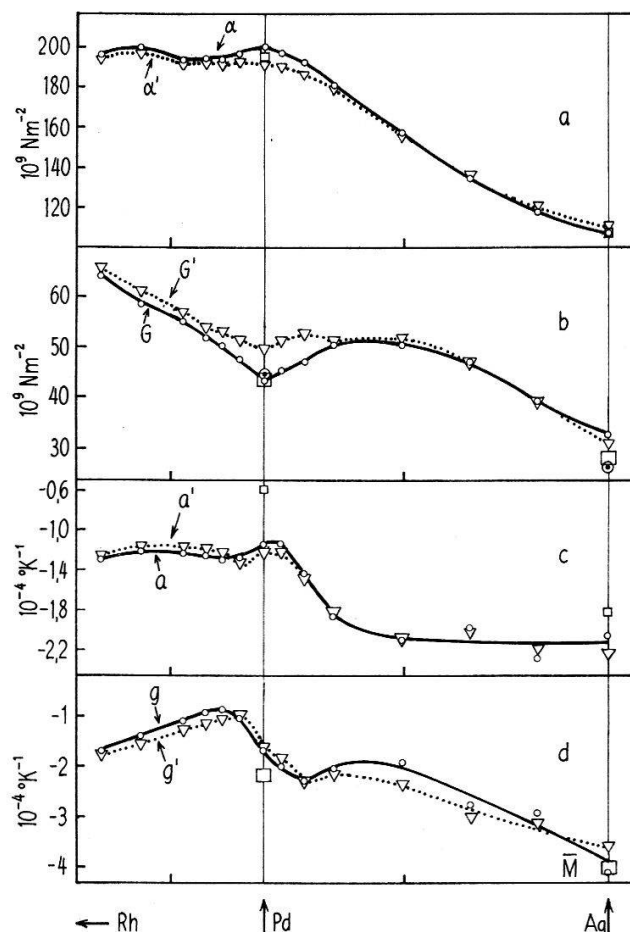


Figure 8

- valeurs déduites des constantes monocristallines [12] [13]
- valeurs observées par d'autres auteurs [15]
- a) trait plein: module de compression  $\alpha$  calculé à partir de  $v_{l1}$ ,  $v_{l2}$   
trait pointillé: module de compression  $\alpha'$  calculé à partir de  $v_{l1}$ ,  $v_{t2}$
- b) trait plein: module de cisaillement  $G$  calculé à partir de  $v_{l1}$ ,  $v_{l2}$   
trait pointillé: module de cisaillement  $G'$  calculé à partir de  $v_{t2}$
- c) trait plein:  $a = 1/\alpha \Delta\alpha/\Delta T$  en  $(^\circ\text{K})^{-1}$   
trait pointillé:  $a' = 1/\alpha' \Delta\alpha'/\Delta T$  en  $(^\circ\text{K})^{-1}$
- d) trait plein:  $g = 1/G \Delta G/\Delta T$  en  $(^\circ\text{K})^{-1}$   
trait pointillé:  $g' = 1/G' \Delta G'/\Delta T$  en  $(^\circ\text{K})^{-1}$

Nous n'avons pas tenu compte des mesures de  $v_{t1}$ . Les vitesses transversales étaient difficiles à observer en raison de la qualité des échantillons épais, de sorte que nous n'avons pu faire que des mesures à basse température et ne sommes par conséquent pas renseignés sur  $\Delta v_{t1}$ .

Entre les valeurs de  $G$  et  $G'$  nous trouvons des écarts qui sont de l'ordre de grandeur des différences entre les valeurs monocristallines et polycristallines trouvées dans la littérature. Nous reviendrons sur l'origine de ces écarts dans la discussion, mais il

est évident que nos courbes sont remarquablement lisses et que les déviations ne sont donc pas dues à la précision de nos mesures. Cette précision est comparable à celle atteinte par RAYNE [12] et NEIGHBOURS et ALERS [13] dans leurs études mono-cristallines.

## V. Influence des électrons itinérants sur les constantes élastiques des métaux

Ce travail a été entrepris dans l'espoir de mettre en évidence des anomalies sur les constantes  $\alpha$  et  $G$  dans la région des alliages  $\text{Rh}_5 \text{Pd}_{95}$  afin d'étudier l'influence des trous  $4d$ , dont la densité d'états atteint son maximum dans cette région. Avant de discuter les résultats obtenus, considérons l'influence des électrons itinérants sur les constantes élastiques des métaux. Une discussion complète de ces effets nécessiterait un calcul exact de l'énergie interne  $U$  de nos alliages et des dérivées de  $U$  par rapport au volume  $V$  et à la température  $T$ , calcul trop compliqué pour être développé ici. Nous adaptons donc un modèle qui sépare l'énergie  $U$  en deux parties,  $U = U_1 + U'_d$  où  $U'_d$  est l'énergie due aux électrons dans la bande  $4d$ . Un tel modèle a été appliqué avec succès par Borelius qui a montré que, dans les métaux alcalins, on peut séparer  $U = U_1 + U_e$ , où  $U_e$  est l'énergie cinétique des électrons de conduction, et qu'on peut déterminer  $U_e$  par des mesures à haute pression.

La contribution des électrons  $4d$  au module de compression devient :

$$\alpha'_d = V \frac{\partial^2 U'_d}{\partial V^2}.$$

RAYNE [12] a montré que pour  $\alpha'_d$  on obtient  $\alpha'_d \cong n_d'^2 / N'_d(E'_F)$  où  $n'_d$  est le nombre des électrons  $d$ ,  $N'_d(E')$  leur densité d'états, et  $E'_F$  leur énergie de Fermi. Pour obtenir ce résultat, RAYNE a cependant négligé la dépendance de  $N'_d(E)$  du volume. On voit facilement que ceci n'est pas justifié pour une bande presque pleine ; en effet,  $\alpha'_d$  devient infini si  $E'_F$  approche  $E_{\max}$ , l'énergie du sommet de la bande, où  $N'_d(E'_F)$  devient nul.

Or, dans nos alliages la bande  $d$  est presque ou totalement remplie (voir introduction). Ceci nous amène à introduire le nombre des trous  $4d$ ,  $n_d$ , l'énergie de ces trous  $E = E_{\max} - E'$ , la densité d'états  $N_d(E) = N'_d(E_{\max} - E')$ , et l'énergie Fermi des trous :  $E_F = E_{\max} - E'_F$ . Avec ces transformations nous obtenons une expression pour l'énergie des trous  $U_d$  qui est analogue à celle pour les électrons,  $U'_d$ .

En effet, on a :

$$U = U_1 + U'_d = U_0 + U_d$$

$U'_d$  est l'énergie cinétique des électrons  $d$  :

$$U'_d = \int_{-\infty}^{+\infty} E' f'(E') N'_d(E') dE'$$

où

$$f'(E') = \left\{ \exp \left[ \frac{E' - E'_F}{k T} \right] + 1 \right\}^{-1}$$

est la fonction de Fermi-Dirac des électrons :

$$U_0 = U_1 + U_p - n_d E_{\max}$$

$$U_p = \int_{-\infty}^{+\infty} E N'_d(E) dE$$



est l'énergie cinétique de la bande pleine

$$f(E) = 1 - f'(E') = \left\{ \exp \left[ \frac{E - E_F}{k T} \right] + 1 \right\}^{-1}$$

est la fonction Fermi-Dirac des trous; avec ces définitions on obtient  $U_d = \int_{-\infty}^{+\infty} E f(E) N_d(E) dE$  comme contribution cinétique des trous à l'énergie totale  $U$ .

En négligeant de nouveau la dépendance explicite de  $N(E)$  du volume, on obtient

$$\alpha_d = V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \cong \frac{n_d^2}{N(E_F)}$$

comme contribution des trous au module de compression. La divergence pour  $E_F \rightarrow 0$  ( $E'_F \rightarrow E_{max}$ ) a maintenant disparu puisque la dépendance de  $N(E_F)$  du volume peut être considérée comme traitée correctement en  $U_p$ , donc dans toute la partie remplie de la bande.

Puisque dans nos alliages nous nous trouvons près de l'origine de la bande des trous, nous pouvons supposer une dépendance parabolique de l'énergie  $E(k)$  en fonction du moment cinétique cristallin des trous  $k$ . L'espérance mathématique de l'énergie  $U_d$  devient dans l'approximation HARTREE-FOCK [17]:

$$U_d = \sum_{k,s} n_{ks} E(k) - \frac{1}{2V} \sum_{k,k'} \frac{4\pi e^2}{|k - k'|^2} n_{ks} n_{k's}$$

où  $s = \pm 1/2$ ,  $n_{ks}$  est le nombre d'électrons de spin  $s$  et d'énergie  $E(k)$ .

Pour la bande parabolique, et avec  $Z = n_d V$ , on évalue facilement cette expression dans la limite d'écran fort (admissible à grande densité d'états) où on remplace l'énergie coulombienne écrantée,  $4\pi e^2/[|k - k'|^2 + \alpha]$  par une constante d'échange  $J$ . On trouve alors, puisque  $\sum_{ks} n_{ks} = Z$

$$U_d = \frac{3}{5} Z E_F - \frac{J Z^2}{4V}$$

et, puisque  $E_F \sim V^{-2/3}$ , on a

$$\alpha_d = V \frac{\partial^2 U_d}{\partial V^2} = \frac{2Z E_F}{3V} - \frac{J Z^2}{2V^2}$$

ou encore, avec  $N_d(E_F) = 3 n_d / 2 E_F$ ,

$$\alpha_d = n_d^2 \left( \frac{1}{N_d(E_F)} - \frac{J}{2} \right).$$

Avec les approximations utilisées ici, on peut écrire la susceptibilité paramagnétique comme

$$\frac{1}{\chi_d} = \beta^{-2} \left( \frac{1}{N_d(E_F)} - \frac{J}{2} \right) \quad (6)$$

$$\alpha_d = \beta^2 \frac{n_d^2}{\chi_d}. \quad (7)$$

Dans ces calculs, nous avons négligé la dépendance de  $J$  du volume. Une estimation de cette dépendance peut être faite à l'aide d'un travail de WOHLFARTH [18]. On y

trouve  $\vartheta' = n_d J/2$  pour les alliages Ni-Pd. La variation dans ces alliages est attribuée à la variation du volume spécifique, et on obtient  $(\partial \ln J / \partial \ln V) \cong -0,92$ , ce qui pourrait tripler l'influence de  $J$  sur  $\alpha_d$ . Cependant l'essentiel est que l'interaction d'échange ne fait qu'une contribution additive qui varie lentement pour nos alliages. Ce dernier fait a été établi par comparaison de  $\chi_d$  avec  $\gamma$  à l'aide de l'expression (6) où une valeur de  $J$  constante a été utilisée pour les alliages Rh-Pd et Pd-Ag (voir réf. [19], Fig. 1).

Notre modèle simple montre qu'il faut s'attendre à une corrélation entre  $\chi_d$  et le module de compression dans le sens que le premier devient petit là où  $\chi_d$  et par conséquent  $N(E_F)$  deviennent grands, ceci pour le cas des trous, comme pour le cas des électrons. Cette corrélation n'est quasiment pas influencée par les effets d'échange qui sont importants dans nos alliages.

Pour pouvoir discuter l'influence électronique sur le module de cisaillement, il faut abandonner le modèle simple sphérique et tenir compte de la structure de bande réelle de nos alliages. Il existe des études théoriques des métaux de transition 3d [20, 21] ainsi que des études expérimentales de la structure de bande du Pd [22, 23]. Il en ressort que la structure de bande de nos alliages est très complexe, cependant l'existence de trous  $d$  surtout aux surfaces quadratiques indiquées dans le modèle de FLETCHER [20] apparaît aussi dans les déterminations plus complètes.

LEIGH [5] a montré qu'une telle distribution de trous tend à diminuer le module de cisaillement puisque, sous une déformation torsionnelle, les électrons peuvent «s'évaporer» d'une région de la surface Brillouin à une autre, énergétiquement plus favorable. On s'attend donc à une réduction de  $G$  proportionnelle à  $-N(E_F)$ . Le module de cisaillement, tout comme le module de compression, diminue là où la densité d'états et la susceptibilité augmentent.

Le problème du parallélisme entre  $\alpha$ ,  $g$  et  $\chi_d$  a été traité par BERNSTEIN [6] dans l'approximation de Stoner. De cette étude il ressort que les dérivées par rapport à la température des contributions électroniques aux constantes élastiques sont données par certains facteurs qui déterminent aussi, *mais avec le signe inverse*, la dérivée par rapport à la température de la susceptibilité  $\chi_d$ .

## VI. Discussion des résultats

Dans les figures 8a et surtout 8b, on remarque que l'accord entre  $\alpha$  et  $\alpha'$ ,  $G$  et  $G'$  est satisfaisant. Il existe néanmoins une différence entre les valeurs correspondantes qui atteint un maximum à  $\bar{M} = 106,4$ . L'attribution de cette différence à la texture a été discutée dans IV. La texture et la variation de pureté des matériaux doivent aussi être à l'origine des différences qu'on trouve entre les valeurs citées par la littérature [15] et nos valeurs, plus particulièrement pour le palladium et l'argent.

Probablement la microstructure des alliages influence les constantes  $\alpha$  et  $G$  même dans des échantillons isotropes, et de ce fait il sera difficile de considérer les valeurs de ces constantes déduites des données monocristallines comme les «vraies» valeurs.

Cependant, pour chaque série de mesures nous avons obtenus des courbes cohérentes qui nous permettent l'étude des constantes élastiques en fonction de  $\bar{M}$  et, par conséquent, de la densité électronique.



D'après la discussion précédente, nous nous attendons à des valeurs minimum pour  $\alpha$  et  $G$  lorsque la concentration électronique est maximum, soit à  $\bar{M} = 106,23$ .

Un minimum peu prononcé apparaît pour  $\alpha$  et  $\alpha'$  à cet endroit. Par contre  $G$  et  $G'$  n'y présentent pas d'anomalies mais ont un minimum prononcé à  $\bar{M} = 106,4$ , ce qui correspond au Pd pur.

Il arrive fréquemment que dans une série d'alliages on obtienne des valeurs extrêmes pour les éléments purs (voir, e.g. les alliages Pd Au, Pd Ir, Pd Ag, Cu Ag, Cu Sn, Cu Al dans réf. [10]). Nous devons admettre que surtout pour le coefficient de cisaillement, nous n'avons observé que des effets communs à beaucoup de métaux et sans corrélation valable avec les propriétés des trous 4  $d$ . Ces effets, s'ils existent, sont masqués par les effets du réseau. Il est cependant intéressant de comparer les courbes pour  $G$  et  $G'$  de la figure 8b avec les valeurs pour  $\theta_{\text{Debye}}$  données dans la figure 1c.

Le carré de  $\theta_{\text{Debye}}$  est essentiellement proportionnel à une certaine moyenne des valeurs de  $G$  sur les fréquences des phonons thermiques. Pour cette moyenne nous ne trouvons pas le minimum à  $\bar{M} = 106,4$ , mais plutôt un minimum large et peu profond dans la région de la densité électronique maximum. De ce fait il résulte que le minimum de  $G$  pour le Pd pur est un effet de réseau qui n'apparaît qu'aux fréquences basses par rapport à une fréquence de phonons correspondant à une énergie de quelques degrés Kelvin. D'autre part on ne s'attend à des effets dispersifs pour l'influence électronique sur les constantes élastiques que pour des fréquences de phonons dont l'énergie est comparable à  $k \theta_{\text{Debye}}$ . Puisque  $\alpha$  et  $G$  varient de quelques pour cents en fonction de  $\bar{M}$  dans la région du Pd pur, on s'attend à une variation du même ordre des contributions du réseau aux constantes  $a$  et  $g$ . Or  $a$  et  $g$  sont anormalement grands dans la région de haute densité électronique (Fig. 8c). La contribution négative du réseau est en grande partie compensée par la contribution des trous 4  $d$ , qui doit être positive d'après  $V$  et puisque  $\chi_d$  diminue fortement entre 77°K et 300°K.

Nous expliquons le maximum large et peu prononcé de  $a$  et  $a'$  par le fait que  $\alpha$  est influencé par l'énergie cinétique des électrons dans toute la partie occupée de la bande 4  $d$ . Par contre, le maximum prononcé de  $g$ , en bonne corrélation avec  $-\Delta\chi_d = \chi_d(300^\circ\text{K}) - \chi_d(77^\circ\text{K})$  s'explique par la contribution à  $G$  de l'évaporation des électrons 4  $d$  d'une partie de la surface de Fermi à une autre.

Cette contribution est directement proportionnelle à  $N(E)$  et donne ainsi lieu à une corrélation entre  $g$  et  $\Delta\chi_d$ . La figure 6c met en évidence cette corrélation remarquable qui permet une estimation expérimentale de l'influence des trous 4  $d$  sur  $g$ . Le coefficient  $a$  est également anormal dans la région de haute densité d'états mais la corrélation est, comme nous l'avons vu, moins directe.

Les incréments  $a$  et  $g$  ne sont que les moyennes des dérivées de  $\alpha$  et  $G$  par rapport à la température. Il sera intéressant d'étudier la variation des dérivées en fonction de la température et leur corrélation avec la dérivée de  $\chi_d$ , qui varie considérablement avec  $T$ . On voit à partir des mesures de RAYNE [12] qu'il existe une corrélation entre les variations en fonction de la température des constantes monocristallines et de  $\chi_d$ .

On peut se demander dans quelle mesure les valeurs des incréments  $a$ ,  $a'$ ,  $g$ ,  $g'$  que nous avons mesurées ont été influencées par les effets de texture. Il est cependant facile de voir à partir de la discussion que Leigh donne sur la géométrie des différentes déformations, que  $g$  et  $g'$  auraient des valeurs différentes si l'influence de la texture

sur ces effets était importante. Ceci, et la variation lente de la texture en fonction de  $\bar{M}$  nous permet de conclure que les anomalies observées ne peuvent pas être dues à la texture.

On n'aura plus à s'occuper de ces effets de texture dès que l'on connaîtra les constantes monocristallines pour les alliages discutés ici. Des mesures dans cette direction sont actuellement en cours. De plus, la connaissance de  $C$ ,  $C'$  et  $\alpha$  facilitera l'interprétation des effets observés à partir de la structure électronique. Cependant, en raison de l'incertitude dans la relation entre les constantes élastiques monocristallines et les modules élastiques des matériaux polycristallins, les mesures polycristallines garderont leur intérêt.

Les auteurs tiennent à remercier les professeurs C. ENZ, J. M. JAUCH, D. MAEDER, J. MULLER et S. STEINEMANN pour leurs suggestions et discussions, et l'atelier de l'Ecole de Physique pour sa collaboration.

L'aide du Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique a, en large mesure, rendu possible cette recherche.

### Références

- [1] F. E. HOARE and B. YATES, Proc. Roy. Soc. *A* **240**, 42 (1957).
- [2] D. W. BUDWORTH, F. E. HOARE, and J. PRESTON, Proc. Roy. Soc. *A* **257**, 250 (1960).
- [3] F. E. HOARE, J. C. MATTHEWS, and J. C. WALLING, Proc. Roy. Soc. *A* **216**, 502 (1953).
- [4] M. PETER, D. SHALTIEL, J. H. WERNICK, H. J. WILLIAMS, J. B. MOCK and R. C. SHERWOOD, Phys. Rev. **126**, 1395 (1962).
- [5] R. S. LEIGH, Phil. Mag. **42**, 139 (1951).
- [6] B. T. BERNSTEIN, Phys. Rev. **132**, 50 (1963).
- [7] W. P. MASON, *Physical Acoustics and the Properties of Solids Van Nostrand* (1958).
- [8] D. MAEDER, communication privée.
- [9] D. MAEDER, K. JAUCH et M. PETER, Helv. phys. Acta **38**, 635 (1965).
- [10] Pour la dureté et pour la vitesse du son dans des systèmes d'alliages, voir par exemple: LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen*, 6<sup>e</sup> édition, tome 4, partie 2b (Schwermetalle), Springer, Heidelberg (1964).
- [11] S. STEINEMANN, communication privée.
- [12] J. A. RAYNE, Phys. Rev. **118**, 1545 (1960).
- [13] J. R. NEIGHBOURS et G. A. ALERS, Phys. Rev. **111**, 707 (1958).
- [14] C. S. BARRETT, *Structure of Metals*, McGraw-Hill, New York (1952).
- [15] *Handbook of Physics and Chemistry*, 44<sup>e</sup> édition, Chemical Rubber Publishing Co. Cleveland, Ohio (1962).
- [16] G. BORELIUS, Arkiv för Fysik **28**, 499 (1965).
- [17] C. KITTEL, *Quantum Theory of Solids*, John Wiley, New York (1963).
- [18] E. P. WOHLFARTH, J. Phys. Chem. Solids **7**, 35 (1956).
- [19] M. PETER, S. KOIDÉ, B. GIOVANNINI, Proceedings of the international conference on Magnetism, Nottingham, September 1964; published by the Institute of Physics and the Physical Society, London (1964).
- [20] G. C. FLETCHER, Proc. Phys. Soc. **65**, 192 (1952).
- [21] L. F. MATTHEISS, Phys. Rev. **134**, A970 (1964).
- [22] J. J. VUILLEMIN, M. G. PRIESTLY, Phys. Rev. Letters **14**, 307 (1965).
- [23] N. E. ALEKSEEVSKII, G. E. KARSTENS, V. V. MOZHAEV, Soviet Physics JETP **19**, 1333 (1964).
- [24] J. A. SEITCHIK, V. JACCARINO, and J. H. WERNICK, Phys. Rev. **138**, a148 (1965).