

MODULES ÉLASTIQUES DES MÉTAUX DE TRANSITION (*)

par F. DUCASTELLE

Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales,
29, avenue de la Division Leclerc, 92, Chatillon

(Reçu le 19 juin 1970, révisé le 19 août 1970)

Résumé. — Les modules élastiques des métaux de transition sont étudiés dans un modèle où l'énergie totale du cristal est écrite comme somme d'une contribution due à la bande d traitée dans l'approximation des liaisons fortes et d'une contribution répulsive de type Born-Mayer. Ce modèle permet de rendre compte de la variation du volume atomique et des modules élastiques au long d'une série de transition. Il permet également d'interpréter les écarts aux relations de Cauchy et les valeurs relatives des différents modules élastiques pour les métaux de structure CFC et HC. Les métaux cubiques centrés sont, par contre, nettement en marge de cette description, leur comportement étant sans doute relié à des détails de la bande d que nous négligeons ici.

Abstract. — The elastic moduli of transition metals are studied in a model which assumes that the total energy of the crystal is given by the sum of a contribution of the d band calculated within the tight binding approximation and of a Born-Mayer repulsive term. This model accounts for the variation of the atomic volume and elastic moduli along a transition series. It gives also the deviations from the Cauchy relations and the relative values of the elastic moduli for the FCC and HCP structures. BCC metals however do not fit with this description ; they show a behaviour which is probably related to details of the d band which are neglected here.

Introduction. — Les modules élastiques des métaux de transition ont des valeurs beaucoup plus importantes que celles des métaux normaux, et présentent une variation d'allure parabolique avec le remplissage de la bande d, comme d'autres grandeurs reliées à la cohésion de ces métaux : énergie de cohésion, tension superficielle, ... [1]. Il est donc naturel de penser que l'existence d'une bande d, partiellement remplie, est à l'origine de ce comportement. De fait, on peut interpréter l'ordre de grandeur et les variations de l'énergie de cohésion avec le remplissage de la bande dans l'approximation des liaisons fortes [2], [3]. Dans ce modèle, le paramètre cristallin est pris comme une donnée expérimentale. Le calcul *a priori* de ce paramètre ainsi que celui des modules élastiques faisant intervenir les premières dérivées de l'énergie relatives aux déplacements petits des atomes nécessite donc une connaissance précise des diverses interactions assurant la cohésion du solide. Inversement, les mesures de modules élastiques peuvent fournir des renseignements sur la nature de ces interactions.

Fréquemment, les modules élastiques et les spectres de phonons d'un cristal sont analysés de façon assez

empirique par un modèle de Born Von Karman faisant intervenir comme paramètres les constantes de force entre paires d'atomes. Ce modèle devient très simple si l'on suppose les forces centrales ; mais il ne peut se justifier que par un calcul *a priori* des variations d'énergie dans une dilatation ou un cisaillement du cristal [4] [5]. Fuchs, le premier, s'est attaqué à ce problème [6] ; il a notamment introduit un terme dans l'énergie qui ne dépend que du volume, non descriptible par conséquent avec des constantes de force. Löwdin [7] a également montré l'importance de termes décrivant des interactions à plusieurs atomes dans les cristaux ioniques, ce qui explique les déviations par rapport aux relations de Cauchy. Dans le cas des métaux normaux, l'énergie peut s'écrire comme somme d'une contribution de volume et d'interactions de paires d'atomes. Pour les déformations à volume constant, l'analyse empirique décrite précédemment est ainsi justifiée théoriquement [8].

La situation des métaux de transition est plus complexe, l'énergie ne pouvant pas s'écrire aussi simplement que pour les métaux normaux. C'est ainsi que Barišić et al. [9, 10] ont montré l'influence des singularités de la densité d'états de la bande d sur le comportement des modules élastiques. Fischer et al. [11] ont étudié, d'autre part, les corrélations

(*) Ce travail fait partie d'une thèse de Doctorat ès sciences physiques qui sera présentée à la Faculté des Sciences d'Orsay.

entre les valeurs des modules élastiques et des propriétés électroniques comme la susceptibilité magnétique. Une étude détaillée des modules élastiques doit donc passer par une étude de la structure de bandes et de sa déformation sous contrainte. Mais, dans l'ensemble, la contribution importante aux modules élastiques semble ne dépendre que du remplissage de la bande d indépendamment des détails de celle-ci. C'est cette contribution que nous étudions ici.

Dans le chapitre I, nous calculons l'énergie totale du cristal. En plus du terme électronique relié à la bande d, nous introduisons un terme répulsif empirique dont les paramètres sont fixés dans les chapitres II et III où nous étudions l'effet des variations de volume. Les déformations par cisaillement sont abordées ensuite dans les chapitres IV et V. Dans ce dernier, nous discutons les valeurs des différents modules élastiques, l'anisotropie de la résistance au cisaillement et les écarts aux relations de Cauchy.

I. Energie totale du cristal. — Dans ce qui suit, nous traitons la bande d dans l'approximation des liaisons fortes en négligeant les effets d'hybridation avec la bande s, et nous nous plaçons à température nulle.

Dans des articles précédents [2] [3], nous avons vu que l'énergie de cohésion E_c d'un métal de transition pouvait s'écrire :

$$E_c \simeq -E_B = \int^{E_F} (E_0 - E) n(E) dE \quad (1)$$

où E_B désigne la somme des énergies des états occupés de la bande d, rapportée à l'origine E_0 , énergie du niveau d de l'atome libre ; $n(E)$ est la densité d'états et E_F le niveau de Fermi.

Prenant pour $n(E)$ une gaussienne ajustée à son second moment, E_B s'écrit simplement [2] [3] [12] :

$$E_B = -10 \sqrt{\frac{\mu_2}{2\pi}} e^{-X_F^2/2} \quad (2)$$

où :

$$X_F = E_F / \sqrt{\mu_2}$$

et

$$\mu_2 = \frac{1}{5} \sum_i n_i [dd\sigma^2(i) + 2dd\pi^2(i) + 2dd\delta^2(i)] \quad (3)$$

$dd\sigma$, $dd\pi$, $dd\delta$ sont les intégrales de recouvrement à deux centres définies par Slater et Koster [13] ; n_i est le nombre de voisins d'ordre i d'un atome donné.

Il est important de remarquer que E_B ne peut pas s'écrire comme une somme de contributions de paires d'atomes bien que μ_2 s'obtienne de cette façon, ceci parce que E_B est proportionnel à $\sqrt{\mu_2}$ et non à μ_2 . En effet, dans le modèle des liaisons fortes, la bande d, sa structure et sa largeur sont reliées globalement à la formation d'un réseau cristallin. Se limiter à des interactions à 2, 3, ..., n atomes reviendrait à

isoler du reste du réseau des agrégats de 2, 3, ..., n atomes. Cette situation est à l'opposé de celle des électrons presque libres où, en première approximation, la densité d'états est indépendante de l'arrangement des atomes, et où un développement en perturbations introduit des interactions à nombre limité d'atomes. L'emploi d'une gaussienne pour $n(E)$ équivaut à supposer une certaine forme pour les interactions à n atomes, fixée par le moment d'ordre n de cette gaussienne. On voit donc que la formule (2) incorpore, quoique de façon imparfaite, des effets à n atomes.

Le terme $-E_B$ représentant bien l'énergie de cohésion, les autres termes $-E_R$ qui interviennent dans cette énergie doivent être négligeables devant E_B en valeur absolue

$$E_c = -(E_B + E_R) \\ |E_R| \ll |E_B| \quad (4)$$

Dans toute la suite, nous calculerons des énergies par atome, E_0 étant pris comme origine des énergies ; l'énergie totale est alors égale à $-E_c$.

E_R est pour l'essentiel un terme répulsif qui assure l'équilibre du réseau, $|E_B|$ étant une fonction monotone décroissante du volume atomique. L'origine physique de E_R est probablement multiple. Une part provient de la bande s, une autre part des interactions entre électrons d qui devrait en principe être incluse dans un calcul self consistant de la structure de bandes ; enfin, il reste la répulsion à courte distance des ions habillés de leurs couches internes et de leurs couches d incomplètes. Nous supposons que le terme E_R s'écrit globalement comme une somme de potentiels de paires, de type Born-Mayer, soit :

$$E_R = \frac{1}{2N} \sum_{i \neq j} A_{ij} e^{-p_{ij} |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|} \quad (5)$$

où N est le nombre d'atomes

et \mathbf{R}_i et \mathbf{R}_j repèrent les atomes du cristal.

$A_{ij} > 0$ et p_{ij} sont des paramètres à fixer ultérieurement.

Ce faisant, nous négligeons les contributions qui ne dépendent que du volume atomique comme celle due aux électrons s par exemple.

II. Volume atomique. — Etudions tout d'abord l'effet d'une dilatation isotrope, et supposons dans un premier temps que nous nous limitons à l'influence des premiers voisins dans (3) et (5). Supposons, en outre, que les intégrales de recouvrement aient toutes la même dépendance avec la distance interatomique, ce qui est raisonnable en première approximation [3]. Alors E_B , qui ne dépend plus que de R , distance entre premiers voisins s'écrit :

$$E_B = -B\beta(R) e^{-X_F^2/2} \quad (6)$$

où

$$\beta(R) = |dd\sigma(R)|$$

et B est une constante positive qui ne dépend plus que de la géométrie du réseau.

Il est facile de voir que X_F ne dépend pas de R quand on maintient constant le nombre d'électrons d .

Les variations de $\beta(R)$ ont été calculées dans un modèle simple (voir [3]). Elles sont compatibles avec le modèle simplifié suivant ⁽¹⁾ :

$$\beta(R) = \beta_0 e^{-qR}. \quad (7)$$

L'énergie totale par atome s'écrit donc :

$$\begin{aligned} E_c &= -(E_R + E_B) \\ &= -A e^{-pR} + B\beta_0 e^{-qR} e^{-X_F^2/2}. \end{aligned} \quad (8)$$

La condition d'équilibre du réseau donne :

$$pE_R(R_0) + qE_B(R_0) = 0 \quad (9)$$

soit :

$$R_0 = \frac{1}{p-q} \left[\frac{X_F^2}{2} + \text{Log} \frac{pA}{qB\beta_0} \right]. \quad (10)$$

Le calcul précédent est analogue à celui effectué par Barisic et al. [10] à quelques détails près. On obtient une variation parabolique du paramètre cristallin avec le remplissage de la bande d , la valeur minimum correspondant à une bande à moitié pleine. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux, à ceci près que le minimum est en fait décalé vers la droite du tableau périodique des éléments, et que le paramètre cristallin est beaucoup plus grand pour une bande vide que pour une bande pleine (voir Fig. 1).

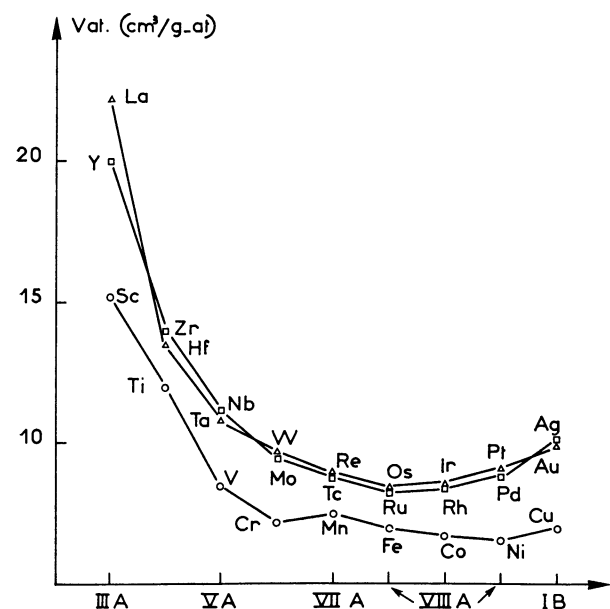


FIG. 1. — Volume atomique des métaux de transition, d'après Gschneidner [1].

⁽¹⁾ Cette approximation est introduite pour la commodité des calculs ; à condition d'utiliser pour $\beta(R)$ une fonction dont les dérivées premières et secondes ont des valeurs comparables autour de la position d'équilibre du réseau, tous les résultats de cet article restent qualitativement valables ; en particulier une variation de $\beta(R)$ en R^{-5} comme celle proposée par Heine [21] conduirait aux mêmes conclusions.

Ceci indique que le terme répulsif doit dépendre du nombre d'électrons d . Il est logique de penser que la portée de ce terme décroît quand le nombre d'électrons, donc la charge nucléaire, croît. Si donc p est une fonction croissante du remplissage de la bande, on voit qu'on obtiendra l'effet observé. L'étude du module de compressibilité nous permettra de préciser l'ordre de grandeur de p . Remarquons, dès à présent, que les équations (4) et (9) impliquent que $p \gg q$.

III. Module de compressibilité. — Gardant les mêmes hypothèses que précédemment, nous calculons le module de compressibilité K :

$$K = - \frac{R_0^2}{2} \frac{\partial^2 E_c}{\partial R^2} \Big|_{R=R_0}. \quad (11)$$

D'après (8) :

$$\begin{aligned} - \frac{\partial^2 E_c}{\partial R_0^2} &= p^2 E_R + q^2 E_B \\ &= pqE_c \end{aligned} \quad (12)$$

et :

$$K = \frac{1}{9} pqR_0^2 E_c. \quad (13)$$

L'équation (13) indique que K doit varier de façon similaire à E_c avec le remplissage de la bande. On sait que qR_0 est une fonction croissante de ce remplissage [3] ; p également comme on l'a vu. Le paramètre R_0 variant relativement peu de son côté, on s'attend encore à voir le maximum de K décalé vers la droite, ce qu'on observe effectivement. Les figures 2 et 3 illustrent le comportement de E_c et K respectivement.

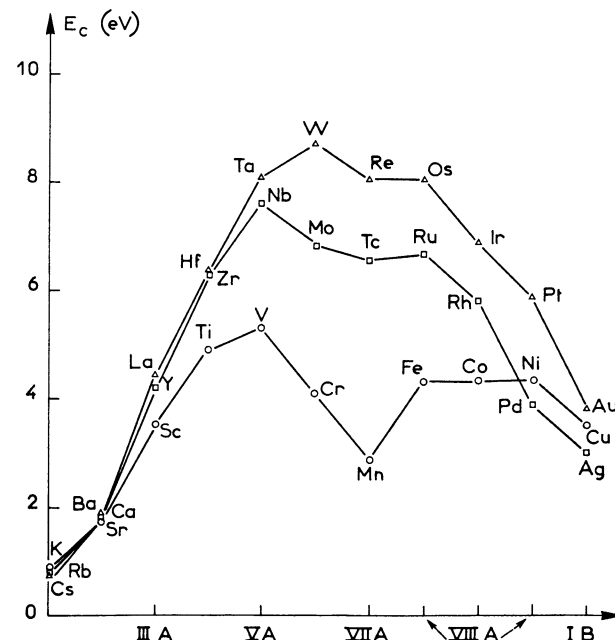


FIG. 2. — Energie de cohésion des métaux de transition, d'après Gschneidner [1].

En nous appuyant sur les valeurs expérimentales de R_0 et K , nous pouvons en déduire les paramètres

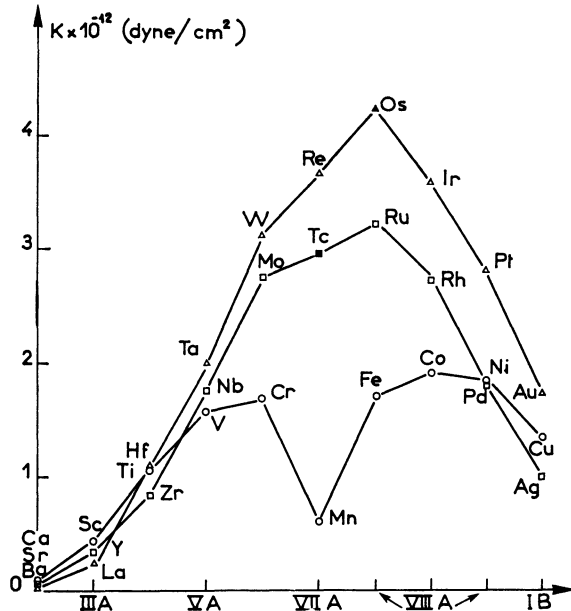


FIG. 3. — Module de compressibilité des métaux de transition ; les points noirs correspondent à des valeurs estimées (voir Gschneidner [1]).

du potentiel répulsif A et p . Comme l'indiquent les figures 2 et 3, on a :

$$K \sim 3 E_c (10^{12} \text{ dyne/cm}^2 \sim 6,3 \text{ eV/atome}).$$

Par ailleurs : $qR_0 \sim 3$ (voir [3]) d'où :

$$pR_0 \sim 3$$

$$p \sim 3q. \quad (14)$$

La valeur de A a moins d'intérêt ; elle se déduirait de l'équation (9).

L'égalité (14) et les équations (9) et (12) indiquent que la partie répulsive E_R diminue l'énergie de cohésion d'environ 30 % ⁽²⁾, et fournit la contribution essentielle de K comme on le voit en écrivant (13) sous la forme :

$$K = K_R(1 - q/p) \quad (15)$$

où K_R est la contribution répulsive

$$K_R = \frac{1}{9} p^2 R_0^2 E_R = \frac{1}{9} pq R_0^2 |E_B|. \quad (16)$$

On retrouve bien, en particulier, que la contribution de la bande d au module de compressibilité est négative [9, 10].

Remarquons que nous pouvons aussi estimer, par un raisonnement simple, la variation du paramètre cristallin. A l'aide de (10), la variation relative de R_0 , quand on passe d'une bande peu remplie (Ti, Zr, Hf) à une bande à moitié pleine (Cr, Mo, W), s'écrit :

$$\frac{\delta R_0}{R_0} \sim \frac{1}{(p - q) R_0} \frac{\delta(X_F^2)}{2}.$$

(2) Ceci est cohérent avec nos résultats antérieurs [3] qui donnaient de trop fortes valeurs pour l'énergie de cohésion.

Dans ce cas

$$\delta(X_F^2) \sim 1.$$

Par ailleurs :

$$pR_0 \sim 3 \quad qR_0 \sim 9$$

d'où : $\frac{\delta R_0}{R_0} \sim 10^{-1}$ ordre de grandeur raisonnable, comme on le voit sur la figure 1.

$$\left(\frac{\delta V}{V} = 3 \frac{\delta R_0}{R_0} \right).$$

Bien entendu, la formule (10) ne doit pas être appliquée aux cas d'une bande vide ou pleine, car alors notre modèle de liaisons fortes n'est plus valable et le paramètre cristallin est fixé par d'autres contributions attractives que nous avons négligées. Enfin, comme nous l'avons déjà remarqué, il faut supposer que p augmente en fin de série de transition pour expliquer la valeur relativement faible du volume atomique pour les métaux correspondants. Pour ces métaux, il faudrait également tenir compte des effets d'hybridation $s - d$.

IV. Modules de cisaillement. — L'étude des déformations à volume constant conduit à introduire les modules d'élasticité (ou constantes de rigidité) C_{ij} , le nombre de constantes indépendantes étant fonction de la symétrie du réseau.

Il est utile également de définir un module moyen de cisaillement μ correspondant à peu près au module qu'on mesure sur des polycristaux. Cela permet de caractériser expérimentalement la résistance au cisaillement indépendamment de la structure cristalline. Nous utiliserons la méthode de Voigt pour effectuer cette moyenne [14].

$$\mu = \frac{A - B + 3C}{5}$$

avec :

$$A = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33}}{3}$$

$$B = \frac{C_{12} + C_{23} + C_{31}}{3}$$

$$C = \frac{C_{44} + C_{55} + C_{66}}{3}.$$

Etudions, à présent, les trois structures cristallines courantes parmi les métaux de transition : structure cubique à faces centrées (CFC), cubique centrée (CC) et hexagonale compacte (HC).

1. CRISTAUX CUBIQUES. — Pour une symétrie cubique, il n'y a que trois modules indépendants, C_{11} , C_{12} et C_{44} . Il est souvent plus commode d'introduire les constantes K , C et C' ainsi définies [15] :

$$K = \frac{C_{11} + 2 C_{12}}{3} \quad \text{module de compression}$$

$$\left. \begin{array}{l} C = C_{44} \\ C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \end{array} \right\} \quad \text{modules de cisaillement}$$

C décrit une distorsion rhomboédrique de la maille cubique et C' une distorsion orthorhombique.

a) *Structure CFC.* — Dans la structure CFC, on peut se limiter à l'influence des premiers voisins quand on évalue E_B ou E_F . Les calculs sont sans difficultés et donnent :

$$\begin{aligned} C &= \frac{1 - 2x}{12} (pR_0)^2 E_R \\ C' &= \frac{1 - 2x}{24} (pR_0)^2 E_R \end{aligned} \quad (18)$$

avec :

$$x = q/p.$$

Rappelons que l'équation (15) donnait :

$$K = \frac{1 - x}{9} (pR_0)^2 E_R. \quad (18')$$

De façon équivalente, on peut écrire :

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{1}{6} \left(1 - \frac{4}{3} x \right) (pR_0)^2 E_R \\ C_{12} &= \frac{1}{12} \left(1 - \frac{2}{3} x \right) (pR_0)^2 E_R \\ C_{44} &= \frac{1}{12} (1 - 2x) (pR_0)^2 E_R. \end{aligned} \quad (19)$$

Dans les équations précédentes, x mesure l'importance de la contribution due à la bande d.

Le module de cisaillement moyen μ est, par ailleurs, égal à :

$$\mu = \frac{3C + 2C'}{5} = \frac{1 - 2x}{15} (pR_0)^2 E_R. \quad (20)$$

b) *Structure CC.* — Dans le cas d'une structure CC, il faut tenir compte de l'influence des seconds voisins qui sont à des distances assez proches de celles des premiers voisins. Les calculs deviennent alors compliqués avec l'introduction de nouveaux paramètres p' et q' relatifs aux seconds voisins. Si l'on suppose que $p' R'_0 \sim p R_0$ et $q' R'_0 \sim q R_0$, les résultats se simplifient partiellement ; en particulier, l'expression du module de compression donnée au Chapitre III et dans l'égalité (18') reste valable, et les modules de cisaillement s'écrivent :

$$\begin{aligned} C &= \frac{8}{9} \left(\frac{1}{8 + 6a} - \frac{2x}{8 + 6b^2} \right) (pR_0)^2 E_R \\ C' &= \left(\frac{a}{8 + 6a} - \frac{2xb^2}{8 + 6b^2} \right) (pR_0)^2 E_R \end{aligned} \quad (21)$$

où a est le rapport des contributions répulsives et b celui des intégrales de recouvrement.

On en déduit μ :

$$\mu = \frac{1 - 2x}{15} (pR_0)^2 E_c$$

c'est-à-dire une expression identique à (20).

2. *STRUCTURE HC.* — Dans le cas d'une structure HC avec un rapport c/a idéal, égal à 1,63, les cinq modules d'élasticité indépendants en symétrie hexagonale sont reliés à ceux de la structure CFC, à condition bien entendu de ne tenir compte que des premiers (ou même des seconds) voisins qui, à volume constant, sont situés à la même distance [16]. Ceci implique deux relations entre les cinq modules de la structure HC dont la vérification expérimentale mesurera le degré de validité de notre modèle (voir Chap. V.2).

Ces deux relations s'écrivent par exemple :

$$C_{13} - C_{33} - 2C_{44} + 4C_{66} = 0 \quad (22)$$

$$C_{11} - C_{33} - C_{44} + C_{66} = 0. \quad (22')$$

Les modules K et μ sont alors donnés par (18') et (20).

3. VARIATION DU MODULE DE CISAILLEMENT MOYEN μ .

— La variation expérimentale du module μ avec le remplissage de la bande d est qualitativement analogue à celle de K ainsi qu'on peut le voir sur la figure 4.

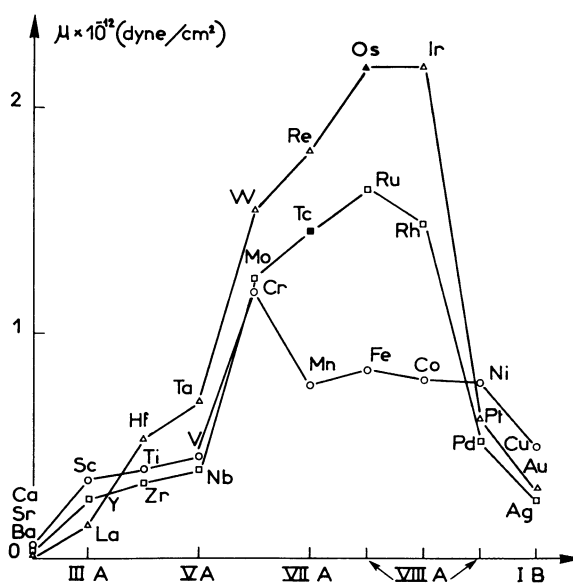


FIG. 4. — Module de cisaillement des métaux de transition ; les points noirs correspondent à des valeurs estimées (voir Gschneidner [1]).

En particulier, on observe le même décalage du maximum par rapport à une bande à moitié pleine. Ceci est en accord avec la formule (20) qui s'est révélée valable pour les trois structures cristallines étudiées ; il suffit de répéter l'argument du Chapitre III appliqué alors au module de compressibilité.

Notons que la contribution du terme de bande n'est pas négligeable ici devant celle du terme répulsif ; avec $x = \frac{1}{3}$ elle représente 67 % en valeur absolue du terme répulsif.

Assurons-nous de la cohérence de notre description en comparant les valeurs théoriques et expérimentales du coefficient de Poisson, directement relié à l'importance relative de K et μ

$$\sigma = \frac{3 K - 2 \mu}{2(3 K + \mu)}.$$

(23)

A l'aide de (18') et (20), nous obtenons :

$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{3 - x}{6 - 7 x}$$

soit pour $x = \frac{1}{3}$, $\sigma = 0,36$. Cette valeur est un peu élevée, σ oscillant autour de 0,30 pour les métaux de transition [1].

Cette dernière valeur est atteinte pour $x \sim \frac{1}{5}$.

La limite $x \rightarrow 0$, qui correspond à une situation où l'énergie ne dépend de la position des atomes que par l'intermédiaire d'interactions de paires, donne $\sigma \sim \frac{1}{4}$.

V. Discussion. — Dans les chapitres précédents, nous avons montré que nous pouvions rendre compte simplement de la variation avec le nombre d'électrons d de grandeurs isotropes comme le module de compression ou le module de cisaillement μ . Il reste à étudier les différents modules C_{ij} et les propriétés qui leur sont reliées.

Dans le tableau I, nous avons compilé les résultats expérimentaux disponibles pour les métaux de transition et les métaux nobles. Pour une même structure cristalline, les différents modules présentent toujours, comme prévu, le même type parabolique de variation avec le nombre d'électrons d. Analysons ces résultats pour chaque structure.

TABLEAU I

Valeurs des modules élastiques à la température ambiante * (en 10^{12} dynes/cm²)

	C_{11}	C_{33} *	C_{12}	C_{13} **	C_{44}	C_{66} **	C^*	C'^*	C/C'^*	C_{44}/C_{12}^*
Ti ^c	1,63	1,82	0,91	0,69	0,47	0,36				
Zr ^c	1,43	1,65	0,73	0,65	0,32	0,35				
Hf ^c	1,81	1,97	0,77	0,66	0,56	0,52				
V ^b	2,28		1,19		0,43		0,43	0,55	0,78	0,36
Nb ^b	2,35		1,21		0,28		0,28	0,56	0,50	0,23
Ta ^b	2,61		1,57		0,82		0,82	0,52	1,58	0,52
Cr ^b	3,50		0,68		1,00		1,00	1,41	0,71	1,47
Mo ^b	4,41		1,72		1,21		1,21	1,34	0,90	0,70
W ^b	5,2		2,05		1,61		1,61	1,59	1,01	0,79
Mn										
Tc ^c										
Re ^c	6,18	6,84	2,75	2,08	1,61	1,71				
Fe ^b	2,33		1,36		1,18		1,18	0,49	2,41	0,87
Ru ^c	5,63	6,24	1,88	1,68	1,81	1,87				
Os ^c										
Co ^c	3,05	3,57	1,65	1,02	0,75	0,71				
Rh ^a										
Ir ^a	5,80		2,42		2,60		2,60	1,69	1,54	1,08
Ni ^a	2,47		1,48		1,25		1,25	0,50	2,50	0,85
Pd ^a	2,34		1,76		0,71		0,71	0,34	2,09	0,40
Pt ^a	3,47		2,50		0,77		0,77	0,49	1,58	0,31
Cu ^a	1,71		1,23		0,76		0,76	0,24	3,17	0,62
Ag ^a	1,24		0,93		0,46		0,46	0,15	3,07	0,49
Au ^a	2,00		1,70		0,45		0,45	0,15	3,00	0,26

a : Structure CFC

b : Structure CC

c : Structure HC

* grandeurs définies pour les structures cubiques.

** modules élastiques pour la structure HC seulement avec :

$$C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}.$$

Pour une structure cubique, $C_{11} = C_{33}$, $C_{12} = C_{13}$, $C_{44} = C_{66}$.

* Toutes les valeurs indiquées dans ce tableau sont tirées des références compilées dans l'article de Fischer et al. [11].

1. CRISTAUX CUBIQUES. — Les grandeurs les plus significatives en symétrie cubique sont, d'une part, le rapport C/C'

$$\frac{C}{C'} = \frac{2 C_{44}}{C_4 - C_{12}} \quad (24)$$

qui caractérise l'anisotropie de la résistance au cisaillement ($C/C' = 1$ pour un corps isotrope), d'autre part, le rapport C_{44}/C_{12} qui mesure l'écart à la relation de Cauchy $C_{44} = C_{12}$.

a) *Structure CFC*. — D'après les égalités (18) et (19),

$$\frac{C}{C'} \quad \text{et} \quad \frac{C_{44}}{C_{12}}$$

s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{C}{C'} &= 2 \\ \frac{C_{44}}{C_{12}} &= \frac{1 - 2x}{1 - \frac{2}{3}x} = 0,43 \quad \text{pour} \quad x = \frac{1}{3} \\ &= 0,69 \quad \text{pour} \quad x = \frac{1}{5}. \end{aligned} \quad (25)$$

Les valeurs expérimentales pour C/C' , portées dans le tableau I, varient entre 1,5 et 3 ; celles pour C_{44}/C_{12} entre 0,3 et 0,9 à la seule exception de la valeur pour l'iridium : 1,1.

Dans notre modèle la valeur de C/C' est un facteur qui ne dépend que de la symétrie du réseau et du nombre de voisins pris en compte. Les valeurs expérimentales sont raisonnablement centrées sur la valeur théorique, si l'on excepte les métaux nobles pour lesquels notre modèle n'est plus valable.

De même, les écarts à la relation de Cauchy sont cohérents avec notre calcul utilisant les estimations précédentes de x ; en particulier, ils sont presque toujours dans le sens prévu par (25).

Remarquons, enfin, que le comportement du palladium et du platine est singulier à plusieurs titres. Tout d'abord, les rapports K/μ sont fort élevés (voir Fig. 3 et 4), ce qui se traduit par de fortes valeurs du coefficient de Poisson, $\sigma \approx 0,38$. De plus, les variations de C et C' avec la température sont inhabituelles [17]. Ces faits sont peut-être en rapport avec le comportement magnétique particulier de ces métaux [11].

b) *Structure CC*. — L'anisotropie C/C' va dépendre ici du choix des paramètres a et b qui mesurent l'importance relative des contributions des premiers et seconds voisins dans les égalités (21).

Supposons $a = b^2 = \frac{1}{2}$ (cette valeur pour b^2 étant celle estimée dans [3]).

Alors $C/C' \approx 1,8$.

De la même façon, on peut calculer C_{44}/C_{12} :

$$0,40 \leq \frac{C_{44}}{C_{12}} \leq 0,66 \quad \text{pour} \quad \frac{1}{3} \geq x \geq \frac{1}{5}.$$

Les valeurs expérimentales de C/C' sont tout à fait

différentes de la valeur calculée. En effet, C/C' est presque toujours inférieur à l'unité. Cela est difficile à comprendre dans notre modèle, car cela signifie que le cisaillement qui fait varier les distances des seconds voisins est plus difficile que celui qui fait varier les distances des premiers voisins. Il semble donc qu'un modèle plus raffiné soit ici indispensable, qui rendrait également compte des caractéristiques très particulières des relations de dispersion des phonons de ces métaux [18].

Quant au rapport C_{44}/C_{12} , il semble dépendre du nombre d'électrons d : faible pour le vanadium, le niobium et le tantale ($0,2 < C_{44}/C_{12} < 0,5$) il est plus élevé pour le chrome, le molybdène et le tungstène :

$$0,6 < \frac{C_{44}}{C_{12}} < 1,5.$$

Remarquons d'ailleurs que les métaux de chacune de ces deux familles isoélectroniques de métaux ont des comportements assez voisins comme on le voit bien sur la figure 4. Ces comportements sont donc sûrement reliés à des caractères de la bande d que notre modèle trop simplifié ne décrit pas. Le niobium représente un cas particulièrement exceptionnel avec une valeur très faible pour le cisaillement C_{44} . Fisher et Dever [19] discutent de façon détaillée le module C' pour ces métaux et concluent également à l'importance du remplissage de la bande d .

2. *STRUCTURE HC*. — De prime abord, il est intéressant de voir si les relations (22) et (22') sont vérifiées. Rappelons que ces relations traduisent le fait que les modules d'élasticité de la phase hexagonale doivent correspondre à des modules d'élasticité de la phase cubique à faces centrées, si l'empilement est tel que $c/a = c/a$ (idéal) = 1,63. La première de ces relations provient des deux égalités suivantes :

$$\begin{aligned} C_{44}^{\text{CFC}} &= 2 C_{66}^{\text{HC}} - C_{44}^{\text{HC}} \\ &= \frac{1}{2} (C_{33}^{\text{HC}} - C_{13}^{\text{HC}}). \end{aligned}$$

Si l'on utilise les valeurs expérimentales, on s'aperçoit que les relations (22) sont assez mal vérifiées ; de plus, les valeurs de C_{44}^{CFC} déduites des modules C_{66}^{HC} et C_{44}^{HC} sont systématiquement les plus faibles. Or, ces modules décrivent des cisaillements dans le plan de base et dans les plans prismatiques de la maille hexagonale ; il est logique de penser qu'ils sont plus sensibles à la valeur exacte du rapport c/a que les modules C_{13} et C_{33} qui sont reliés à des déformations avec variation de volume. En particulier, si $c/a < c/a$ (idéal), ce qui est le cas des métaux de transition hexagonaux, le cisaillement décrit par C_{66} est plus aisé que celui décrit par C_{44} , d'où une diminution de C_{66}/C_{44} et de $2 C_{66} - C_{44}$ (cet argument est détaillé par Fisher et al. [20]). De fait, l'expérience indique que $C_{66}/C_{44} \sim 1$ alors que le calcul pour un c/a idéal donne $C_{66}/C_{44} = 5/4$.

La seconde relation à vérifier a une signification physique moins claire, mais la discussion précédente indique que les trois modules C_{11} , C_{13} et C_{33} de la phase HC, qui doivent peu dépendre de la valeur de c/a , sont ceux qui sont le plus directement reliés aux modules de la phase CFC, comme on peut le vérifier dans le cas du cobalt qui présente les deux structures cristallines [16].

Dans ces conditions, ces trois modules s'écrivent :

$$C_{11} = \frac{5 - \frac{22}{3}x}{24}$$

$$C_{33} = \frac{2 - 3x}{9}$$

$$C_{13} = \frac{1}{18}.$$

Ces formules sont assez bien vérifiées pour $\frac{1}{5} < x < \frac{1}{3}$.

Les relations de Cauchy, pour une symétrie hexagonale, s'écrivent :

$$\begin{aligned} C_{66} &= C_{12} \\ C_{44} &= C_{13}. \end{aligned}$$

Nous trouvons :

$$\frac{C_{66}}{C_{12}} = \frac{1 - 2x}{1 - \frac{2}{5}x} = 0,38$$

$$\text{pour } x = \frac{1}{3}$$

$$\frac{C_{44}}{C_{13}} = 1 - 2x = 0,33.$$

Ces ordres de grandeur sont dans l'ensemble

corrects comme on peut s'en rendre compte d'après le tableau I.

VI. Conclusion. — Pour décrire les constantes élastiques des métaux de transition, nous avons utilisé un modèle dans lequel l'énergie électronique est calculée en fonction des intégrales de recouvrement à deux centres, et où l'énergie répulsive est prise suivant la forme de Born et Mayer, les paramètres de ce terme étant déterminés de façon à retrouver les valeurs expérimentales du volume atomique et du module de compression. Ce modèle nous a permis d'expliquer le comportement des modules élastiques isotropes K et μ et dans une certaine mesure des modules C_{ij} . En particulier, le signe et l'ordre de grandeur des déviations par rapport aux relations de Cauchy sont correctement prédits, et de façon générale les valeurs relatives des différents modules. Les métaux cubiques centrés cependant sont tout à fait en marge de cette description, spécialement les métaux isoélectroniques V, Nb, Ta. L'interprétation de leur comportement nécessiterait une étude plus détaillée de la contribution due à la bande d, qui semble jouer un grand rôle dans d'autres propriétés liées au couplage électron-phonon (supraconductivité, anomalies dans les courbes de dispersion de phonons).

Les métaux nobles sortent également du cadre de notre discussion car nous avons négligé les contributions des électrons de conduction (terme de volume) et les effets d'hybridation $s - d$.

Remerciements. — Je remercie vivement Mme F. Cyrot-Lackmann pour ses encouragements et conseils ainsi que M. P. Costa et M. le Professeur J. Friedel avec qui j'ai eu de fructueuses discussions.

Bibliographie

- [1] GSCHNEIDNER (K. A.), *Solid State Phys.*, 1964, **16**, 275.
- [2] CYROT-LACKMANN (F.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1968, **29**, 1235, *Surf. Sci.*, 1969, **15**, 535.
- [3] DUCASTELLE (F.) et CYROT-LACKMANN (F.), 1970. A paraître dans *J. Phys. Chem. Solids*.
- [4] BORN (M.) et HUANG (K.), *Dynamical theory of crystal lattices*. Clarendon Press, Oxford, 1954.
- [5] Pour une revue d'ensemble sur les propriétés élastiques des solides, voir : HEARMON (R. F. S.), *Advances in Phys.*, 1956, **5**, 323. HUTTINGTON (H. B.), *Solid State Phys.*, 1958, **7**, 213.
- [6] FUCHS (K.), *Proc. Roy. Soc.*, 1936, **A 153**, 622. *Ibid.*, 1936, **A 157**, 444.
- [7] LÖWDIN (P. O.), *Advances in Phys.*, 1956, **5**, 1.
- [8] DEPLANTE (J. L.), Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay, 1969.
- DEPLANTE (J. L.) et BLANDIN (A.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, **26**, 381.
- [9] BARIŠIĆ (S.) et LABBE (J.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1967, **28**, 2477.
- [10] BARIŠIĆ (S.), LABBE (J.) et CYROT-LACKMANN (F.), *J. Physique*, 1969, **30**, 955.
- [11] FISCHER (Ø.), PETER (M.) et STEINEMANN (M.), *Helv. Phys. Acta*, 1969, **42**, 459.
- [12] DUCASTELLE (F.) et CYROT-LACKMANN (F.), 1970. A paraître dans *J. Phys. Chem. Solids*.
- [13] SLATER (J. C.) et KOSTER (G.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1498.
- [14] Cette méthode est décrite dans l'article de HUTTINGTON indiqué dans la référence [5].
- [15] ZENER (C.), *Elasticity and Anelasticity of Metals*, p. 16. University of Chicago Press, Chicago (1948).
- [16] FISHER (E. S.) et DEVER (D.), *Trans. A. I. M. E.*, 1967, **239**, 48.
- [17] RAYNE (J. A.), *Phys. Rev.*, 1960, **118**, 6. MAC FARLANE (R. E.), RAYNE (J. A.) et JONES (C. K.), *Phys. Letters*, 1965, **18**, 91.
- [18] SHARP (R. I.), *J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.)*, 1969, **3**, 421.
- WALTER (C. B.) et EGELSTAFF (P. A.), *Phys. Rev.*, 1969, **177**, 1111.
- WOODS (A. D. B.), *Phys. Rev.*, 1964, **136**, 781.
- CHEN (S. H.) et BROCKHOUSE (B. N.), *Solid State Comm.*, 1964, **2**, 73.
- [19] FISHER (E. S.) et DEVER (D.), *Acta Met.*, 1970, **18**, 265.
- [20] FISHER (E. S.) et RENKEN (C. J.), *Phys. Rev.*, 1964, **135**, 482.
- [21] HEINE (V.), *Phys. Rev.*, 1967, **153**, 673.