



HAL
open science

Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme

Louis Néel

► **To cite this version:**

Louis Néel. Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Annales De Physique*, 1948, 12 (3), pp.137–198. 10.1051/anphys/194812030137 . hal-02888371

HAL Id: hal-02888371

<https://hal.science/hal-02888371v1>

Submitted on 29 Jul 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES FERRITES ; FERRIMAGNÉTISME ET ANTIFERROMAGNÉTISME

Par M. Louis NÉEL,

Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.

SOMMAIRE. — Après une courte introduction (§§ 1 à 5), l'auteur, dans la première partie de ce mémoire (§§ 6 à 15), développe et discute en fonction des différents paramètres la théorie des propriétés magnétiques d'une substance constituée de porteurs de moment magnétique, identiques entre eux, distribués sur deux catégories de sites, A et B, différant cristallographiquement ; pour cela, on généralise l'approximation du champ moléculaire en caractérisant les interactions magnétiques par trois coefficients de champ moléculaire relatifs à des porteurs situés sur des sites de même catégorie ou de catégories différentes. Dans certains cas, on obtient des substances qui, à basse température, présentent les mêmes caractéristiques essentielles que les substances ferromagnétiques ordinaires bien que les trois coefficients de champ moléculaire soient *negatifs* et que par conséquent toutes les intégrales d'échange soient négatives. L'auteur propose de nommer de telles substances des *ferrimagnétiques* : elles sont caractérisées par une aimantation à saturation, au zéro absolu, bien inférieure à la saturation absolue correspondant au parallélisme de tous les porteurs, une variation thermique de l'aimantation spontanée qui peut différer d'une manière considérable de celle des ferromagnétiques ordinaires et une variation thermique hyperbolique de l'inverse de la susceptibilité, au-dessus du point de Curie, bien différente de la loi de Weiss.

Lorsque les porteurs sont également partagés entre les sites A et B, on retrouve sous une forme plus générale la théorie de l'antiferromagnétisme antérieurement proposée par l'auteur (§§ 16 à 19).

Après discussion d'un cas intermédiaire entre le ferro et le ferrimagnétisme (§§ 20 à 22), on montre dans une deuxième partie qu'avec toute la précision des expériences, il est possible de rendre compte des propriétés paramagnétiques et ferromagnétiques des ferrites en utilisant la théorie développée plus haut (§§ 23 à 26). On calcule notamment tous les paramètres caractéristiques du ferrite de cuivre (§§ 27 et 28). Ceci démontre magnétiquement que les ions ferriques des ferrites sont distribués sur deux catégories différentes de sites, en accord avec les idées de Barth et de Posnjak. On donne une interprétation des propriétés anormales des ferrites de zinc et de cadmium (§ 29).

De la même façon, on peut rendre compte de la valeur de l'aimantation à saturation de la magnétite ainsi que de la variation thermique de sa susceptibilité au-dessus du point de Curie (§§ 30 et 31). Les valeurs des paramètres inconnus ayant été complètement déterminées d'après les propriétés paramagnétiques, il est possible de calculer la variation thermique de l'aimantation spontanée, en accord avec les résultats expérimentaux de Weiss. De même, il est possible d'expliquer la valeur de l'aimantation à saturation de la variété cubique du sesquioxyde de fer.

Le même système général d'explication est applicable à l'antimoniure de manganèse Mn_2Sb étudié par Guillaud ; on rend compte notamment de ses propriétés paramagnétiques et on en déduit une variation thermique de l'aimantation spontanée qui s'accorde avec les données expérimentales (§§ 32 et 33).

Dans la troisième partie, l'application de la théorie aux données expérimentales relatives aux ferrites et aux antiferromagnétiques permet de calculer, pour chaque liaison, le coefficient caractéristique de champ moléculaire, proportionnel à l'intégrale d'échange correspondante (§§ 34 à 37). Les valeurs obtenues ne sont pas cohérentes et ne s'accordent pas avec celles qui sont déduites de l'étude des métaux purs ; d'autre part, on est ainsi conduit à la nécessité d'interactions importantes entre atomes très éloignés les uns des autres et séparés par exemple par des ions d'oxygène (§§ 38 et 39). On obtient une interprétation beaucoup plus harmonieuse des faits expérimentaux en admettant la possibilité d'interactions indirectes, par l'intermédiaire des anions, selon le mécanisme de superéchange étudié par Kramers. Dans tous les corps étudiés, ces interactions de superéchange seraient toujours négatives tandis que les actions d'échange ordinaires seraient positives, en accord avec les données fournies par l'étude des métaux purs (§§ 40 à 43). La présence d'états excités des anions, sans lesquels il ne pourrait y avoir de superéchange, est d'ailleurs confirmée par l'existence du paramagnétisme constant des ions à couche magnétique vide ou complète sur lequel G. Foëx a déjà attiré l'attention.

INTRODUCTION

1. Propriétés magnétiques des ferrites. — Les ferrites ont comme formule générale : Fe_2O_3MO où M est un métal bivalent tel que Cu, Ag, Mg, Pb, Ni, ..., etc. La magnétite elle-même peut être considérée comme le ferrite de fer : Fe_2O_3FeO . Ces corps sont ferromagnétiques à la température ordinaire, à l'exception du ferrite de zinc qui est paramagnétique et du ferrite de cadmium qui est tantôt paramagnétique, tantôt ferromagnétique, suivant les conditions de préparation : leur moment magnétique à saturation est faible, de l'ordre de 1 à 2 magnétons de Bohr par atome de fer. Au-dessus de leur point de Curie θ , leur susceptibilité magnétique χ n'obéit pas à la loi de Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (1)$$

même d'une manière approchée. La courbe $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ présente au contraire une forte concavité dirigée vers l'axe des températures. Ces propriétés magnétiques remarquables soulèvent de grosses difficultés d'interprétation. En effet, à l'exception de la magnétite, le fer figure seulement dans les ferrites sous forme d'ions trivalents dont la couche magnétique possède la configuration $3d^5$, avec un moment de 5 magnétons de Bohr bien différent du moment fourni par l'aimantation à saturation. En outre, on s'attendrait à ce que, dans la région paramagnétique, ces corps suivissent la loi de Weiss, avec une constante de Curie égale à celle des sels ferriques, ce qui est loin d'être le cas.

2. Interprétation de Mlle Serres. — Dans son travail fondamental sur les ferrites (¹), Mlle Serres a supposé qu'au paramagnétisme obéissant à la loi de Weiss se superposait un paramagnétisme indépendant de la température, égal à celui du sesquioxyde de fer $Fe_2O_3\alpha$: on rendrait compte ainsi des courbures observées. Théoriquement, il faut objecter que, le paramagnétisme indépendant de la température étant une propriété liée aux distances et aux dispositions mutuelles des atomes de fer, plutôt qu'une propriété atomique, il n'y a aucune raison pour que $Fe_2O_3\alpha$ conserve dans les ferrites, qui sont généralement cubiques, le même paramagnétisme constant que dans le sesquioxyde qui est rhomboédrique. La question reste donc ouverte.

3. Structure cristalline des ferrites. — Des résultats cristallographiques récents paraissent susceptibles de donner la clef des propriétés magnétiques des ferrites.

La magnétite ainsi qu'un grand nombre d'autres ferrites, tels que ceux de magnésium, de zinc, etc., possèdent le même réseau cristallin que les spinelles (type H_{11} de Ewald). Les ions d'oxygène beaucoup plus gros que les autres, forment très approximativement un empilement cubique compact dans les interstices duquel viennent se loger les ions métalliques. Ceux-ci ont à leur disposition deux catégories de sites : les sites tétraédriques, ou sites A, entourés de 4 atomes d'oxygène et les sites octaédriques, ou sites B, entourés de 6 atomes d'oxygène. Par molécule, il existe un site A et deux sites B.

Nous appellerons aussi sous-réseau A l'ensemble des sites A et sous-réseau B l'ensemble des sites B.

Structure normale des spinelles. — Dans la *structure normale*, les sites B sont occupés par les ions du métal trivalent et les sites A par les ions du métal divalent : c'est ainsi que les spinelles Al_2O_3MO avec $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ou Zn appartiennent à ce type (²).

(¹) A. SERRES. *Ann. de Physique*, 1932, 17, 53.

(²) R. C. EVANS. *An introduction to crystal chemistry*, Cambridge, 1946.

Structure inversée. — Mais, on a remarqué (1) que, pour des corps comme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MgO}$, cette structure était en contradiction avec une règle cristallographique généralement vérifiée selon laquelle les cations possèdent un nombre de coordination d'autant plus grand qu'ils sont plus gros. Ici, au contraire, l'ion Al^{III} , beaucoup plus petit que l'ion Mg^{II} , est entouré de 6 atomes d'oxygène tandis que Mg^{I} est seulement entouré de 4 atomes. En fait, Barth et Posnjak (2) ont montré que certains spinelles comme $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MgO}$ ou $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{TiO}$ possédaient la *structure dite inversée* dans laquelle les sites A sont occupés par des ions trivalents tandis que le reste des ions divalents et trivalents se répartit en égales proportions et au hasard sur les sites B (3). La magnétite appartient à ce dernier type (4), comme le montrent à la fois les rayons X et la conductibilité électrique.

Structure mixte. — Ces deux structures doivent correspondre à des énergies libres assez voisines : nous supposons donc d'une manière plus générale que les ferrites possèdent une *structure mixte* dans laquelle une certaine fraction λ des ions trivalents occupe les sites A tandis que l'autre fraction μ occupe les sites B (5). Nous désignerons les premiers sous le nom d'ions A et les seconds sous le nom d'ions B. Par définition, on a :

$$\lambda + \mu = 1. \quad (2)$$

D'après Machatschki (6), $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{MgO}$ appartiendrait à ce type mixte.

La structure normale correspond à $\lambda = 0$, la structure inversée à $\lambda = 0,5$.

Nous nous proposons donc d'examiner les propriétés magnétiques de telles structures, en fonction de λ et de la nature des interactions entre les ions magnétiques. Pour simplifier, nous étudierons d'abord en détail, le cas où seul l'un des deux ions est magnétique, par exemple l'ion trivalent, et nous dirons ensuite quelques mots de cas plus compliqués.

4. Position du problème. — Il s'agit donc, d'une manière générale, d'étudier les propriétés magnétiques d'une substance composée d'ions

(1) T. F. W. BARTH et E. POSNJAK. *J. Wash. Ac. Sc.*, 1931, **21**, 255.

(2) T. F. W. BARTH et E. POSNJAK. *Z. Krist.*, 1932, **82**, 325.

(3) Cf. également le récent et beau travail de VERWEY et HEILMANN, *J. Chem. Physics*, 1947, **15**, 174.

(4) E. J. W. VERWEY et J. H. DE BOER. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1936, **55**, 531.

(5) D'après la notation de VERWEY et HEILMANN (*loc. cit.*), les ferrites mixtes, correspondant au ferrite $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MO}$, s'écriraient par exemple : $\text{Fe}_{2\lambda}\text{M}_{1-2\lambda}(\text{Fe}_{2-2\lambda}\text{M}_{2\lambda})\text{O}_4$.

(6) F. MACHATSCHKI. *Z. Krist.*, 1932, **82**, 348.

magnétiques de même espèce répartis suivant deux groupes A et B de sites différant cristallographiquement. Ces ions sont caractérisés magnétiquement par le nombre quantique interne j et le facteur de Landé g , de sorte que leur moment magnétique élémentaire est égal à $gj\mu_B$, en désignant par μ_B le magnéton de Bohr ⁽¹⁾. Nous désignons par M_j , ou plus simplement par M , la saturation absolue d'un ion-gramme, correspondant au parallélisme de tous les aimants élémentaires. En désignant par N le nombre d'Avogadro ⁽²⁾, on a :

$$M = Ngj\mu_B. \quad (3)$$

En particulier, pour l'ion trivalent Fe^{III} , on a $j = 5/2$ et $g = 2$, d'où $M = 27 \text{ g}20$.

Cas où les interactions sont négligeables. — Les ions magnétiques se comportent dans ces conditions comme des ions libres et l'aimantation \mathfrak{J} d'un ion-gramme est donnée en fonction du champ magnétique H par :

$$\mathfrak{J} = M_j B_j[\mathfrak{z}], \quad (4)$$

où $B_j[\mathfrak{z}]$ est la fonction de Brillouin :

$$B_j[\mathfrak{z}] = \frac{2j+1}{2j} \operatorname{ctgh} \frac{2j+1}{2j} \mathfrak{z} - \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \frac{1}{2j} \mathfrak{z}, \quad (5)$$

et \mathfrak{z} la variable de Langevin :

$$\mathfrak{z} = \frac{M_j H}{RT}, \quad (6)$$

T étant la température absolue et R la constante des gaz ⁽³⁾. Quand \mathfrak{z} est petit devant l'unité, la formule (5) se développe sous la forme :

$$B_j[\mathfrak{z}] = \frac{j+1}{3j} \mathfrak{z} - \frac{[(j+1)^2 + j^2](j+1)}{90j^3} \mathfrak{z}^3 + \dots, \quad (7)$$

En négligeant le deuxième terme, on obtient la loi de Curie :

$$\mathfrak{J} = \frac{C_j H}{T} \quad \text{avec :} \quad C_j = \frac{j+1}{3j} \frac{M^2}{R}. \quad (8)$$

Pour les ions ferriques, on obtient ainsi $C_j = 4,377$. Rappelons que cette valeur est confirmée par l'étude expérimentale de sels ferriques tels que $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ou $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ dans lesquels les ions Fe^{III} sont relativement éloignés les uns des autres.

Cas où les interactions sont notables. — Dans ce cas, comme les sites A et B possèdent des entourages différents, l'aimantation $\vec{\mathfrak{J}}_a$ d'un

⁽¹⁾ $\mu_B = 0,9273 \cdot 10^{-20}$.

⁽²⁾ $N = 6,023 \cdot 10^{23}$.

⁽³⁾ $R = 8,314 \cdot 10^7$.

ion-gramme des ions A diffère de l'aimantation $\vec{\delta}_b$ d'un ion-gramme des ions B. Pour l'ensemble de la substance, l'aimantation moyenne d'un ion-gramme est donc donnée par (1) :

$$\vec{\delta} = \lambda \vec{\delta}_a + \mu \vec{\delta}_b, \quad (9)$$

en désignant par λ et μ les proportions des ions magnétiques réparties sur chacun des deux groupes de sites.

Les interactions à considérer proviennent des actions d'échange de Heisenberg et décroissent très rapidement avec la distance : il suffit de tenir compte des voisins immédiats. Elles sont définies par trois intégrales d'échange, A_{aa} , A_{bb} , A_{ab} , relatives, la première à deux ions voisins placés tous les deux sur des sites A, la seconde à deux ions voisins placés sur des sites B, la troisième à deux ions voisins placés l'un sur un site A, l'autre sur un site B.

5. L'approximation du champ moléculaire. — On sait que dans une substance simple, caractérisée par une seule intégrale d'échange, il n'a pas été possible jusqu'ici de calculer rigoureusement l'effet des interactions, de sorte que l'approximation du champ moléculaire de Weiss reste le procédé de calcul approché le plus simple et fournit néanmoins un meilleur accord avec les résultats expérimentaux que des méthodes de calcul plus raffinées. Dans le cas bien plus complexe qui nous occupe ici, le seul procédé applicable consiste donc à transposer l'hypothèse du champ moléculaire.

Nous procéderons, comme nous l'avons fait autrefois pour les alliages à deux constituants (2), en supposant l'action des voisins d'un ion A équivalente à la somme \vec{h}_a de deux champs moléculaires \vec{h}_{aa} et \vec{h}_{ab} , le premier \vec{h}_{aa} provenant de l'action des voisins A, proportionnel au moment magnétique moyen de ces ions A et à leur nombre λ , le second \vec{h}_{ab} provenant de l'action des ions B, proportionnel au moment magnétique moyen des ions B et à leur nombre μ . D'une manière tout à fait générale, nous écrivons ainsi \vec{h}_a sous la forme :

$$\vec{h}_a = n(\alpha \lambda \vec{\delta}_a + \epsilon \mu \vec{\delta}_b), \quad (10)$$

où n est essentiellement positif et où ϵ est égal à +1 ou à -1. Nous établirons ultérieurement (3) les relations qui lient les coefficients caractéristiques α et n du champ moléculaire, agissant sur un ion A,

(1) Ici, comme dans la suite, nous représentons un vecteur par la notation \vec{X} et sa grandeur par X .

(2) L. NÉEL. *Ann. de Physique*, 1932, 17, 61 ; *C. R. Ac. Sc.*, 1934, 198, 1311.

(3) Cf. § 34.

aux deux intégrales d'échange A_{aa} et A_{ab} qui définissent les interactions d'un ion A avec ses voisins. On trouve de même que le champ moléculaire \vec{h}_b , équivalent à l'action sur un ion B des atomes qui l'entourent, est donné par la formule :

$$\vec{h}_b = n(\beta\mu\vec{\delta}_b + \varepsilon\lambda\vec{\delta}_a). \quad (11)$$

Pour calculer maintenant l'aimantation des ions A, nous les supposons soumis à un champ magnétique total égal à la somme géométrique du champ appliqué \vec{H} et du champ moléculaire \vec{h}_a donné en (10); de même, pour les ions placés en B. Dans la région paramagnétique, on obtient ainsi, en désignant par C la constante de Curie atomique des ions en question, les équations :

$$\left. \begin{aligned} \vec{\delta}_a &= \frac{C}{T} (\vec{H} + \vec{h}_a) \\ \vec{\delta}_b &= \frac{C}{T} (\vec{H} + \vec{h}_b) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

qui, jointes aux équations (9), (10) et (11), permettent de calculer l'aimantation macroscopique $\vec{\delta}$.

Remarque. — Il importe essentiellement de remarquer que l'hypothèse du champ moléculaire sur laquelle repose la validité des équations précédentes, a un sens notablement plus étendu que dans les substances simples, telles qu'un métal pur, car nous supposons ici en outre que tout se passe comme si tous les ions A possédaient chacun le même entourage, c'est-à-dire un nombre de voisins de chaque catégorie égal au nombre moyen. L'approximation devient certainement mauvaise quand λ , ou μ , devient très petit, car le nombre des voisins appartenant à la catégorie correspondante devient aussi très petit et on sait ⁽¹⁾ que l'approximation du champ moléculaire devient d'autant plus médiocre que le nombre des voisins est plus petit. En outre, nous supposons implicitement les ions répartis au hasard sur les sites de chaque catégorie, sans aucune corrélation avec la position des ions voisins : c'est-à-dire qu'il n'y a pas de surstructure.

Il s'agira alors de discuter les propriétés magnétiques du système, suivant les différentes valeurs du coefficient λ , qui fixe la répartition des ions entre les deux sous-réseaux, et les valeurs de n , ε , α et β qui caractérisent les interactions. Dans une première partie, IA et IB, nous supposons que les interactions entre sous-réseaux différents sont *negatives* : le coefficient ε sera donc égal à -1 . Dans une partie IC, nous traiterons le cas où ces interactions sont *positives*, le coefficient ε étant alors égal à $+1$.

(1) NÉEL. *Ann. de Physique*, 1932, 17, 5.

PREMIÈRE PARTIE

A. — Les interactions entre les deux sous-réseaux sont négatives ($\varepsilon = -1$; $\lambda \neq \mu$).

6. La loi de paramagnétisme. — En éliminant $\vec{\delta}_a$, $\vec{\delta}_b$, \vec{h}_a et \vec{h}_b entre les 5 équations (9), (10), (11) et (12), on obtient :

$$\vec{\delta} = \frac{T^2 - nC(\lambda\alpha + \mu\beta)T + n^2C^2\lambda\mu(\alpha\beta - 1)}{T - nC\lambda\mu(2 + \alpha + \beta)} \vec{H}. \quad (13)$$

La susceptibilité atomique χ est égale à $\vec{\delta} : \vec{H}$; il est plus avantageux d'utiliser son inverse $1 : \chi$ soit :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta}, \quad (14)$$

avec les notations :

$$\frac{1}{\chi_0} = n(2\lambda\mu - \lambda^2\alpha - \mu^2\beta) \quad (15)$$

$$\sigma = n^2C\lambda\mu[\lambda(1 + \alpha) - \mu(1 + \beta)]^2 \quad (16)$$

$$\theta = nC\lambda\mu(2 + \alpha + \beta). \quad (17)$$

La loi donnée en (14) diffère de la loi classique du paramagnétisme à champ moléculaire de Weiss par le terme en $\sigma : (T - \theta)$: elle représente une hyperbole au lieu d'une droite. Comme nous le montrerons ultérieurement cette loi (14) représente convenablement le paramagnétisme des ferrites, mais avant d'aborder ce point, il convient de discuter la forme de la courbe $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ en fonction des valeurs des 4 paramètres indépendants n , λ , α et β . Puisqu'en dehors de C , connu et égal à la constante de Curie atomique des ions étudiés, l'expression (14) ne renferme que 3 paramètres χ_0 , σ et θ , il existe une infinité de jeux de valeurs de n , λ , α et β qui conduisent à des courbes identiques pour la variation thermique de la susceptibilité. D'autre part, λ , α et β étant des coefficients sans dimensions, tandis que nC et n possèdent respectivement les dimensions d'une température et de l'inverse d'une susceptibilité, il en résulte que nC et n fixent simplement les échelles des axes des abscisses et des ordonnées sans altérer la forme de la courbe $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$. Il importe donc d'abord d'étudier en fonction de α et β la forme de cette courbe, pour chaque valeur de λ .

7. **Point de Curie asymptotique** θ_a . — L'équation (14) représente une hyperbole asymptote à la droite :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0}. \quad (18)$$

Cette droite extrapolée coupe l'axe des températures en un point d'abscisse :

$$\theta_a = -\frac{C}{\chi_0} \quad (19)$$

que nous nommerons le *point de Curie asymptotique*.

8. **Point de Curie paramagnétique ou point de Curie d'ordre** θ_p . — L'hyperbole (14) représentée schématiquement en H sur la figure 1, coupe l'axe des températures en un point d'abscisse θ_p donnée par :

$$\theta_p = \frac{nC}{2} [\lambda\alpha + \mu\beta + \sqrt{(\lambda\alpha - \mu\beta)^2 + 4\lambda\mu}], \quad (20)$$

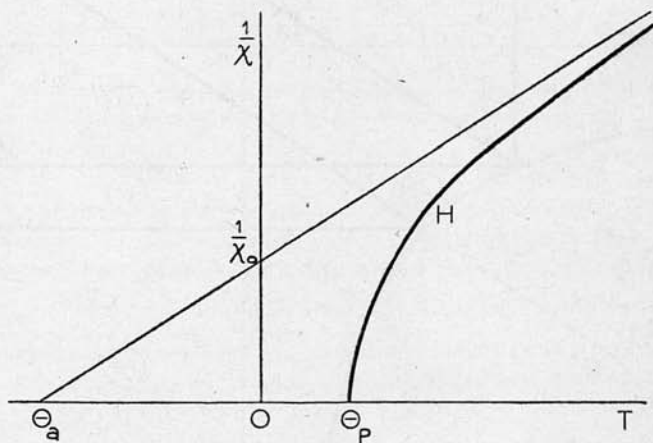


Fig. 1.

que nous nommerons le *point de Curie paramagnétique ou point de Curie d'ordre*. Si θ_p est négatif, la substance reste paramagnétique jusqu'au zéro absolu, mais si θ_p est positif, la susceptibilité devient infinie en ce point. Au-dessous, comme nous le précisons plus loin, apparaît une aimantation spontanée qui reste finie lorsque le champ extérieur tend vers zéro : on a affaire à une sorte de ferromagnétisme. Cependant dans le cas étudié ici où les interactions entre sous-réseaux sont négatives ($\epsilon = -1$), les propriétés de la substance se distinguent suffisamment de celles d'un ferromagnétique normal

pour lui justifier l'attribution d'un nom spécial : nous dirons qu'il y a *ferrimagnétisme*.

Pour qu'il y ait ferrimagnétisme, il faut que θ_p soit plus grand que zéro. Or, d'après l'équation (20), θ_p est nul pour :

$$\alpha\beta = 1; \quad (21)$$

il en résulte que si nous regardons α et β comme les coordonnées rectangulaires d'un point M, la branche négative ACSB (fig. 2) de

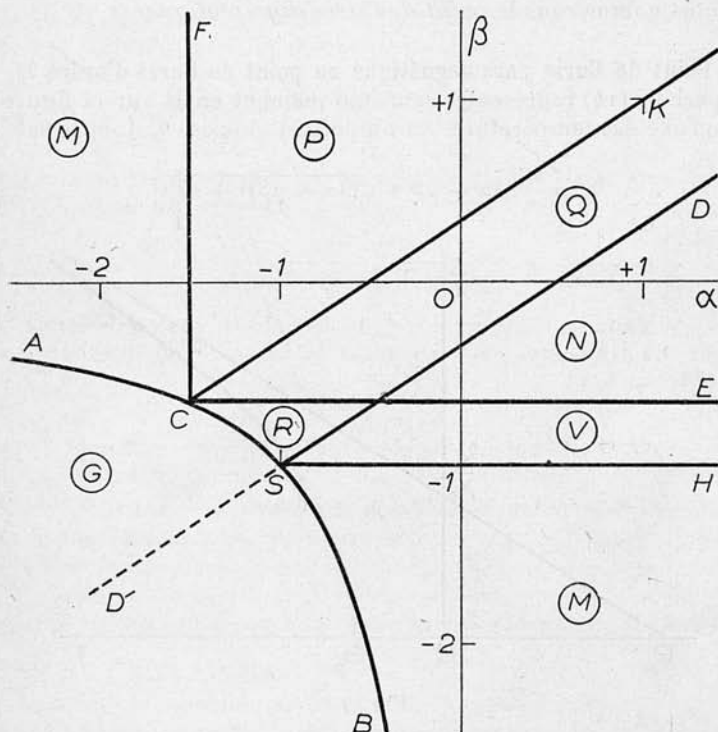


Fig. 2. — Diagramme donnant, en fonction de α et de β , les différents types de lois d'aimantation, pour des interactions négatives entre les sous-réseaux ($\varepsilon = -1$). La figure est tracée pour $\frac{\lambda}{\mu} = \frac{2}{3}$.

l'hyperbole donnée par l'équation (21) partage le plan (α, β) en deux régions : du côté qui comprend l'origine, θ_p est positif et le ferrimagnétisme apparaît à une température suffisamment basse. De l'autre côté, θ_p est négatif, et la substance reste toujours paramagnétique.

9. **Validité éventuelle de la loi de Weiss.** — Lorsque σ est nul, l'équation (14) prend la forme (18) et la substance obéit à la loi de Weiss jusqu'au point de Curie. Cette éventualité se produit pour :

$$\lambda(\alpha + 1) = \mu(\beta + 1). \quad (22)$$

Pour une valeur donnée de λ , cette équation représente la droite D'SD (fig. 2) qui passe par le sommet S de l'hyperbole et qui possède une pente égale à $\lambda : \mu$. Suivant que le point M est sur D'S ou sur SD, la courbe $(\frac{1}{\chi}, T)$ est alors représentée par les figures 3a ou 3b.

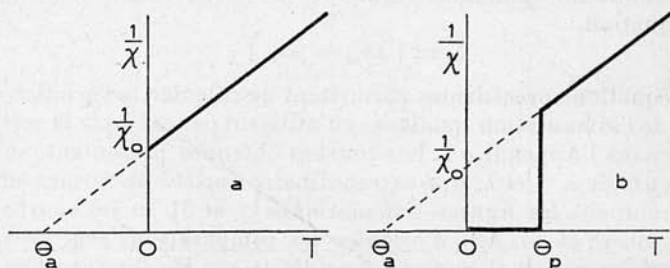


Fig. 3. — Variations thermiques de l'inverse de la susceptibilité correspondant à des points (α, β) situés sur la droite D'S (a) ou sur la droite SD (b).

10. **L'apparition de l'aimantation spontanée.** — Par analogie avec le comportement des ferromagnétiques simples, nous déduisons que les ferrimagnétiques, possèdent au-dessous du point de Curie d'ordre θ_p , une certaine aimantation spontanée $\vec{\delta}_s$ égale à la résultante des aimantations spontanées partielles $\lambda\vec{\delta}_{as}$ et $\mu\vec{\delta}_{bs}$ des ions placés sur les sites A et des ions placés sur les sites B. Ces aimantations spontanées sont créées et maintenues par la seule action des champs moléculaires \vec{h}_a et \vec{h}_b ⁽¹⁾, de sorte que $\vec{\delta}_{as}$ et $\vec{\delta}_{bs}$ sont les solutions des deux équations simultanées :

$$\vec{\delta}_{as} = MB_j \left[\frac{M\vec{h}_a}{RT} \right]; \quad \vec{\delta}_{bs} = MB_j \left[\frac{M\vec{h}_b}{RT} \right]. \quad (23)$$

Comme les interactions entre les deux sous-réseaux sont négatives, il en résulte nécessairement que les deux aimantations spontanées partielles sont orientées *antiparallèlement*, car c'est la position d'équilibre stable.

(1) \vec{h}_a et \vec{h}_b sont alors définis par les équations (10) et (11) dans lesquelles il suffit de remplacer $\vec{\delta}_a$ et $\vec{\delta}_b$ par $\vec{\delta}_{as}$ et $\vec{\delta}_{bs}$.

Les valeurs observables δ_s de l'aimantation à saturation correspondent à la différence arithmétique entre les valeurs absolues des deux aimantations spontanées partielles : on s'explique alors aisément la petitesse relative des valeurs expérimentales. Dans ce cas, les aimantations spontanées partielles sont les solutions des équations :

$$\left. \begin{aligned} \delta_{as} &= MB_j \left[\frac{Mn(\alpha\lambda\delta_{as} + \mu\delta_{bs})}{RT} \right] \\ \delta_{bs} &= MB_j \left[\frac{Mn(\beta\mu\delta_{bs} + \lambda\delta_{as})}{RT} \right] \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

et l'aimantation spontanée résultante est donnée en valeur absolue par l'équation :

$$\delta_s = | \lambda\delta_{as} - \mu\delta_{bs} | . \quad (25)$$

Les équations précédentes permettent de calculer la variation thermique de l'aimantation spontanée en utilisant par exemple la méthode décrite dans l'Appendice I. Les courbes obtenues présentent, suivant les valeurs de α , β et λ , une extraordinaire variété de formes comme en témoignent les figures schématiques 7 et 8L et les courbes des figures 15, 18 et 20. Afin d'orienter les comparaisons avec les résultats expérimentaux, il importe donc de classer les formes obtenues. Trois critères permettent d'effectuer ce classement :

- a) la valeur de l'aimantation à saturation au zéro absolu ;
- b) la comparaison des valeurs de l'aimantation spontanée au voisinage du point de Curie et au zéro absolu ;
- c) l'allure de la variation thermique de l'aimantation spontanée aux très basses températures.

Nous examinerons successivement ces différents points dans les paragraphes 11 à 14 et nous résumerons les résultats dans le paragraphe 15.

11. Aimantation spontanée au zéro absolu. — Elle se détermine directement en écrivant que l'énergie de champ moléculaire W est minimum au zéro absolu. Rapportée à un ion-gramme, elle s'écrit :

$$W = -\frac{1}{2} \lambda \vec{\delta}_{as} \vec{h}_a - \frac{1}{2} \mu \vec{\delta}_{bs} \vec{h}_b, \quad (26)$$

et puisque $\vec{\delta}_{as}$ est orienté en sens inverse de $\vec{\delta}_{bs}$, cette expression se transforme d'après (10) et (11) en :

$$W = -\frac{n}{2} (\alpha\lambda^2\delta_{as}^2 + 2\lambda\mu\delta_{as}\delta_{bs} + \beta\mu^2\delta_{bs}^2), \quad (27)$$

où maintenant δ_{as} et δ_{bs} sont essentiellement positifs, et au maximum égaux à la saturation absolue M . Les valeurs de δ_{as} et de δ_{bs} qui rendent minimum l'expression précédente appartiennent à l'un des quatre groupes suivants de solutions I, II, III et IV :

Solution I. — $\delta_{as} = \delta_{bs} = 0$; l'énergie W_I est alors :

$$W_I = 0. \quad (28)$$

Solution II. — δ_{as} et δ_{bs} sont tous les deux égaux à la valeur maximum M . L'énergie s'écrit :

$$W_{II} = -\frac{nM^2}{2} (\alpha\lambda^2 + 2\lambda\mu + \beta\mu^2). \quad (29)$$

Solution III. — δ_{as} prend la valeur maximum M tandis que δ_{bs} est déterminé par la condition $\partial W_{III} / \partial \delta_{bs} = 0$, ce qui donne :

$$\delta_{bs} = -\frac{\lambda}{\mu\beta} M. \quad (30)$$

L'énergie correspondante s'écrit alors :

$$W_{III} = -\frac{nM^2}{2} \lambda^2 \left(\alpha - \frac{1}{\beta} \right). \quad (31)$$

Solution IV. — δ_{bs} prend la valeur maximum M ; δ_{as} est déterminé par la condition $\partial W_{IV} / \partial \delta_{as} = 0$, ce qui donne :

$$\delta_{as} = -\frac{\mu}{\lambda\alpha} M \quad (32)$$

avec une énergie :

$$W_{IV} = -\frac{nM^2}{2} \mu^2 \left(\beta - \frac{1}{\alpha} \right). \quad (33)$$

Remarquons que dans les cas III et IV, les valeurs calculées de δ_{as} et de δ_{bs} doivent être comprises entre 0 et M . D'autre part, on voit aisément qu'il ne peut pas y avoir de solution d'énergie minimum correspondant à des valeurs de δ_{as} et de δ_{bs} simultanément comprises entre 0 et M .

Une discussion élémentaire permet de déterminer, pour une valeur donnée de λ et en fonction de α et de β , celle des solutions précédentes qui correspond à l'énergie la plus faible ; en voici les résultats.

Supposons d'abord $\lambda < \mu$; le plan (α, β) (voir fig. 2) est alors divisé en quatre régions : par la branche ASB d'hyperbole d'équation $\alpha\beta = 1$, par la demi-droite CF d'équation $\alpha = -\mu : \lambda$ et par la demi-droite CE d'équation $\beta = -\lambda : \mu$. En outre, la droite SH, d'équation $\beta = -1$, divise en deux parties la région BCE. Le tableau suivant résume les types de solution correspondant à chacune des régions du plan, ainsi que les valeurs de δ_{as} , de δ_{bs} et de l'aimantation spontanée totale δ_s dans chaque cas.

TABLEAU I

Région du plan	Solution d'énergie minimum	$\frac{\mathfrak{J}_{as}}{M}$	$\frac{\mathfrak{J}_{bs}}{M}$	$\frac{\mathfrak{J}_s}{M}$	Type de loi d'aimantation
GASB	I	toujours paramagnétique			G
ACF	IV	$-\frac{\mu}{\lambda\alpha}$	1	$\mu\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)$	M
FCE	II	1	1	$\mu - \lambda$	P, Q, N
ECSH	III	1	$-\frac{\lambda}{\mu\beta}$	$-\lambda\left(1 + \frac{1}{\beta}\right)$	R, V
HSB	III	1	$-\frac{\lambda}{\mu\beta}$	$\lambda\left(1 + \frac{1}{\beta}\right)$	M

Lorsque λ est plus grand que μ , la discussion se ramène à la précédente par interversion des rôles de α et de β .

12. Variation de l'aimantation spontanée au voisinage du point de Curie. — Dans cette région, l'aimantation spontanée \mathfrak{J}_s ainsi que les deux aimantations spontanées partielles \mathfrak{J}_{as} et \mathfrak{J}_{bs} sont petites; on peut alors, dans le système des équations (24) développer en série la fonction $B_j[\mathfrak{z}]$ en fonction de \mathfrak{z} et se limiter aux deux premiers termes, puis résoudre le système par approximations successives. Le premier terme du développement en série qui donne \mathfrak{J}_s s'écrit alors (cf. Appendice II) :

$$\mathfrak{J}_s = \lambda\mathfrak{J}_a - \mu\mathfrak{J}_b = FM \sqrt{\frac{\theta_p - T}{\theta_p}} \left(\lambda\sqrt{k} - \frac{\mu}{\sqrt{k}} \right) \sqrt{\frac{\lambda k + \frac{\mu}{k}}{\lambda k^2 + \frac{\mu}{k^2}}}, \quad (34)$$

en désignant par k la racine positive de l'équation :

$$\lambda k^2 + (\beta\mu - \lambda\alpha)k - \mu = 0, \quad (35)$$

et par F une fonction de j , égale à 1,486 pour $j = 5 : 2$.

Au voisinage du point de Curie, l'aimantation spontanée varie comme $\sqrt{\theta_p - T}$, ainsi que dans les ferromagnétiques ordinaires. En

outre, fait plus intéressant, cette aimantation est dirigée dans le même sens que $\vec{\delta}_{as}$ lorsque $\Delta = \lambda\sqrt{k} - \frac{\mu}{\sqrt{k}}$ est positif; elle est au contraire dirigée dans le même sens que $\vec{\delta}_{bs}$ lorsque Δ est négatif. Or Δ change de signe pour $k = \frac{\mu}{\lambda}$ et en reportant cette valeur de k dans l'équation (35) on trouve que Δ change de signe pour :

$$\lambda(\alpha + 1) - \mu(\beta + 1) = 0. \quad (36)$$

Pour λ et μ constants, cette équation représente dans le plan (α, β) la droite SD déjà tracée (cf. § 9). Ainsi, dans la moitié supérieure du plan, celle qui contient l'origine O, Δ est positif tandis qu'il est négatif dans la moitié inférieure.

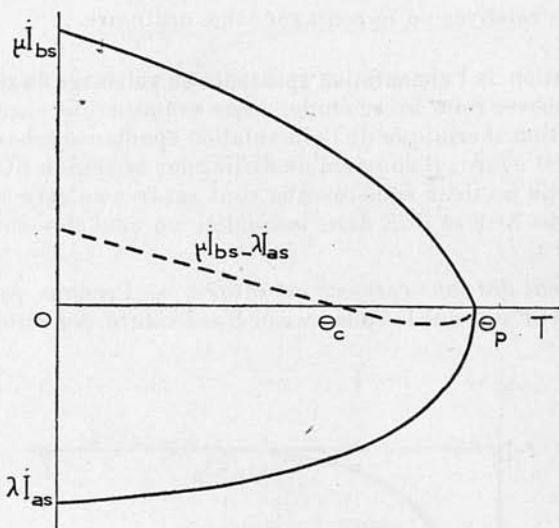


Fig. 4. — Variations thermiques des aimantations spontanées partielles et de l'aimantation spontanée résultante, dans le cas où il existe une température θ_c de compensation.

De la comparaison de ces résultats avec les résultats relatifs aux valeurs de l'aimantation spontanée au zéro absolu, il ressort que dans la région ASD (fig. 2) l'aimantation spontanée reste toujours dirigée dans le même sens que $\vec{\delta}_{bs}$ aussi bien au zéro absolu qu'au voisinage du point de Curie. De même, dans la région BSH, l'aimantation spontanée reste toujours dirigée dans le même sens que $\vec{\delta}_{as}$.

Au contraire, dans la région triangulaire HSD, l'aimantation spon-

tanée est, au zéro absolu, dirigée dans le même sens que $\vec{\delta}_{bs}$ tandis qu'au voisinage du point de Curie elle est dirigée dans le sens de $\vec{\delta}_{as}$. La figure 4 représente schématiquement les variations thermiques de λ_{as} et de μ_{bs} dans ce cas, ainsi que les valeurs de δ_s et permet de comprendre ce qui se passe. Il existe notamment une certaine température θ_c , que nous appellerons *température de compensation*, à laquelle les aimantations spontanées partielles des deux sous-réseaux sont égales et opposées; l'aimantation spontanée résultante qui est seule observable est donc nulle. Finalement, dans cette région HSD, la courbe représentant la variation thermique de l'aimantation spontanée aura donc une allure analogue à celle que représente les figures 7N ou 7V, tandis que dans les régions ASD et BSH il n'y aura rien de tel, les courbes de variation thermique ayant l'allure familière des courbes relatives au ferromagnétisme ordinaire.

13. Variation de l'aimantation spontanée au voisinage du zéro absolu.

— Pour achever cette brève étude, nous examinerons encore l'allure de la variation thermique de l'aimantation spontanée à basse température. A cet égard, il convient de distinguer la région FCE (fig. 2), dans laquelle les deux sous-réseaux sont saturés au zéro absolu, des deux régions ACF et BCE dans lesquelles un seul des sous-réseaux est saturé.

A) *Un seul des sous-réseaux est saturé.* — Prenons par exemple la région ACF où seul le sous-réseau B est saturé. Au zéro absolu, la

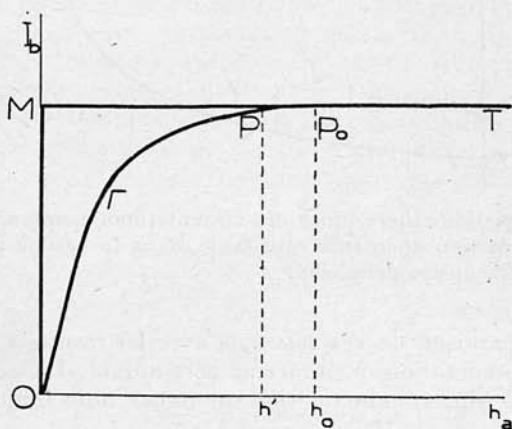


Fig. 5.

courbe d'aimantation correspondant à ce sous-réseau est OMT (fig. 5) et P_0 est le point représentatif de son aimantation sous l'action du

champ moléculaire h_0 . A une température T voisine du zéro absolu, la courbe d'aimantation se déforme et vient en Γ avec une pente initiale qui est de l'ordre de $1/T$. Le champ moléculaire prend d'autre part une certaine valeur h' voisine de h_0 , de sorte que le point représentatif de l'aimantation spontanée vient en P : les variations de l'aimantation spontanée de ce sous-réseau B sont ainsi au moins du second ordre en T , ou en $h_0 - h'$, à cause de la proximité de la courbe Γ avec son asymptote, et sont négligeables devant les variations de l'aimantation spontanée du sous-réseau A, comme nous allons le voir.

En effet, au zéro absolu, la courbe d'aimantation correspondant à

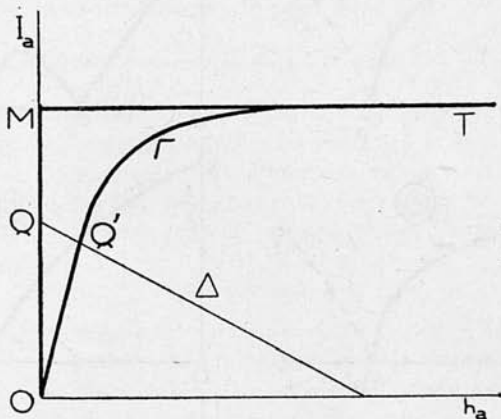


Fig. 6.

celui-ci est la courbe OMT (fig. 6) ; d'autre part, le champ moléculaire agissant sur ce sous-réseau est donné, d'après la formule (10), par :

$$h_a = n(\mu\delta_b + \alpha\lambda\delta_a), \quad (37)$$

où α est essentiellement négatif, car nous sommes dans la région ACF, et où δ_b est pratiquement constant et égal à M comme nous l'avons constaté plus haut. L'équation (37) est représentée sur la figure 6 par une droite Δ qui coupe la courbe OMT en un point Q dont l'ordonnée

$OQ = -\frac{\mu}{\lambda\alpha} M$ représente l'aimantation du sous-réseau A au zéro absolu. A une température T voisine de 0, la courbe d'aimantation vient en Γ ; δ_b reste à peu près constant, de sorte que le nouveau point représentatif de l'aimantation spontanée du sous-réseau A vient en Q' : on voit ainsi que l'aimantation spontanée du sous-réseau A subit une baisse qui est de l'ordre de T :

$$\delta_a = \delta_{a0}(1 - cT + \dots). \quad (38)$$

Ainsi l'aimantation spontanée partielle de celui des deux sous-réseaux qui n'est pas saturé commence par diminuer linéairement avec la température. On en déduit que dans les régions ACF et BSH, dans lesquelles l'aimantation spontanée partielle du sous-réseau non saturé est inférieure en valeur absolue à l'aimantation spontanée partielle du sous-réseau saturé, l'aimantation spontanée totale \mathfrak{A} ,

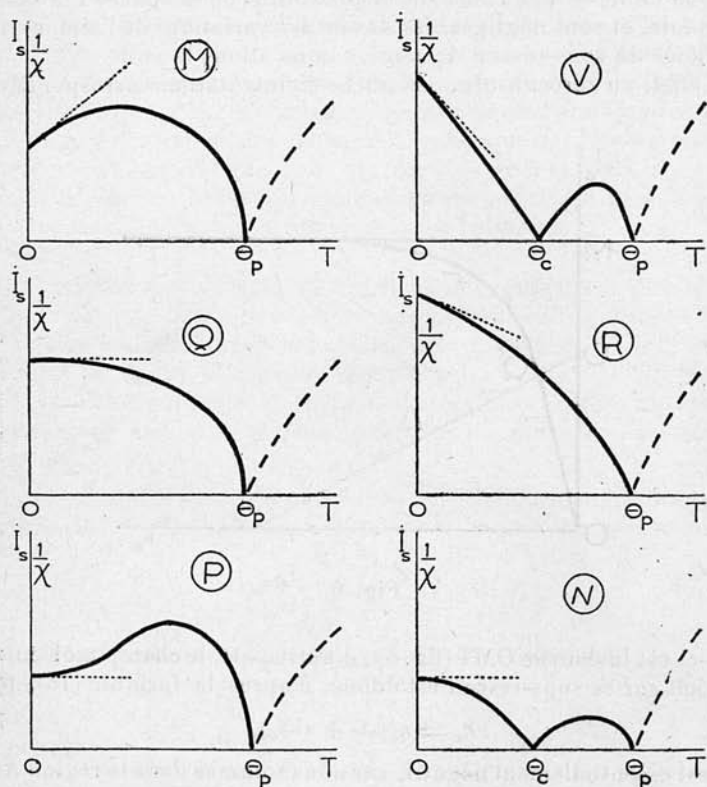


Fig. 7. — Principaux types schématiques possibles de lois d'aimantation (variations thermiques de l'aimantation spontanée et de l'inverse de la susceptibilité).

commence par croître linéairement avec la température de sorte que qualitativement les courbes de variation thermique de l'aimantation spontanée résultante ont l'allure donnée par la figure 7M.

Au contraire, dans la région ECSH, l'aimantation spontanée partielle du sous-réseau non saturé est supérieure en valeur absolue à l'aimantation spontanée partielle du sous-réseau saturé, de sorte que

l'aimantation spontanée totale commence par décroître avec la température; les courbes présentent l'allure des figures 7R et 7V.

B) *Les deux sous-réseaux sont saturés.* — Les deux aimantations spontanées partielles sont infiniment voisines de la saturation de sorte qu'on peut adopter pour la fonction de Brillouin l'expression approchée suivante :

$$B_j[\varepsilon] = 1 - \frac{1}{j} e^{-\frac{\varepsilon}{j}}. \quad (39)$$

D'autre part, les champs moléculaires ont des valeurs infiniment voisines de leur valeur au zéro absolu soit $Mn(\lambda\alpha + \mu)$ pour les ions A et $Mn(\mu\beta + \lambda)$ pour les ions B. On peut donc écrire :

$$\delta_s = M \left[\mu - \lambda + \frac{\lambda}{j} \exp. \left\{ -\frac{Mn(\lambda\alpha + \mu)}{RT} \right\} - \frac{\mu}{j} \exp. \left\{ -\frac{Mn(\mu\beta + \lambda)}{RT} \right\} \right]. \quad (40)$$

L'approche à la saturation en fonction de T dépend donc des deux exponentielles qui figurent au second membre et qui possèdent des coefficients de signes contraires. Pour des valeurs très petites de T, le terme le plus grand en valeur absolue est celui dont l'argument de l'exponentielle est le plus petit en valeur absolue. Ces deux arguments sont égaux pour :

$$\lambda\alpha + \mu = \mu\beta + \lambda. \quad (41)$$

Cette équation représente dans le plan (α, β) l'équation de la droite CK (fig. 2) passant par le point C, par le point K ($\alpha = 1, \beta = 1$) et parallèle à la droite SD. On en déduit aisément que dans la région FCK l'aimantation spontanée *croît avec la température*, au voisinage du zéro absolu (cf. fig. 7P), tandis que dans la région KCE l'aimantation spontanée *décroît avec la température* (cf. fig. 7Q ou 7N) : mais, dans les deux cas, la tangente au zéro absolu doit être horizontale.

14. *Allure comparée de la variation thermique de l'aimantation spontanée des ferromagnétiques normaux et des ferrimagnétiques dans la région FCE.* — La droite CK, définie par le paragraphe précédent, jouit en outre d'une propriété remarquable : lorsque le point représentatif $M(\alpha, \beta)$ est situé sur cette droite, la variation thermique de l'aimantation spontanée est identique à celle d'un ferromagnétique simple normal. En effet, en désignant par r la valeur commune de $\alpha\lambda + \mu$ et de $\beta\mu + \lambda$ on s'aperçoit que les deux équations (24) ont une solution donnée par $\delta_{as} = \delta_{bs} = \delta'$ où δ' est fourni par la relation implicite :

$$\delta' = MB_j \left[\frac{Mnr\delta'}{RT} \right]. \quad (42)$$

L'aimantation spontanée résultante $\delta_s = \mu\delta_{bs} - \lambda\delta_{as} = (\mu - \lambda)\delta'$ est proportionnelle à δ' qui, comme le montre l'équation (42), peut être

considérée comme l'aimantation spontanée d'un ferromagnétique normal de coefficient de champ moléculaire égal à nr .

Dans la région FCK du plan (α, β) , les courbes réduites ⁽¹⁾ représentant la variation thermique de l'aimantation spontanée sont situées *au-dessus* de la courbe du ferromagnétique normal tandis que dans la région KCE elles sont situées *au-dessous*.

15. Les différents types possibles de lois d'aimantation. — Pour résumer les résultats acquis dans les paragraphes précédents, nous sommes amenés ainsi à distinguer six types principaux de variation thermique de l'aimantation spontanée, suivant l'allure de cette variation à basse température et suivant l'existence éventuelle d'une température de compensation, inférieure au point de Curie, à laquelle l'aimantation spontanée est nulle par compensation exacte des aimants

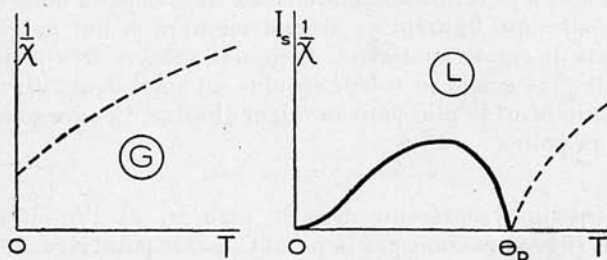


Fig. 8. — En G, variation thermique de l'inverse de la susceptibilité correspondant à des points (α, β) situés du côté négatif de la branche d'hyperbole ASB. En L, type particulier de loi d'aimantation correspondant à $\lambda = \mu = 0,5$ et à $\varepsilon = -1$ (cf. § 16).

tations spontanées partielles des deux sous-réseaux. Ces différents types de variation sont représentés schématiquement par la figure 7 et sont repérés par les mêmes lettres que celles qui figurent dans le tableau I et qui indiquent, dans la figure 2, les régions du plan (α, β) où ces types sont observables. Ces 6 types de variation correspondent à la région du plan (α, β) située, par rapport à l'arc d'hyperbole ASB, du même côté que l'origine O. De l'autre côté, il y a toujours paramagnétisme, c'est le type G avec une simple variation hyperbolique de $1/\chi$ dans tout l'intervalle des températures (fig. 8G).

Naturellement pour d'autres couples de valeurs de λ et de μ , les droites qui limitent les différentes régions du plan (α, β) prennent des positions différentes, à l'exception de la droite SH qui est fixe, de sorte que l'extension relative des différentes régions varie.

⁽¹⁾ C'est-à-dire les courbes qui représentent l'aimantation réduite $\partial_s/\partial_{s_0}$ en fonction de la température réduite $T : \theta_p$.

Il conviendrait de compléter cette étude par l'examen des transitions entre les différents types de lois. Nous ne le ferons pas car l'intérêt en serait assez mince pour l'instant.

B. — L'antiferromagnétisme ($\varepsilon = -1$; $\lambda = \mu$).

16. — Les deux coefficients λ et μ sont égaux. — Jusqu'ici on a supposé λ inférieur à μ . Lorsque λ est supérieur à μ , on retombe dans le cas précédent en permutant α et β . Il reste donc à examiner le cas $\lambda = \mu = 0,5$ correspondant au partage égal des ions magnétiques entre les deux sous-réseaux. Dans ce cas, les deux droites CK et SD vien-

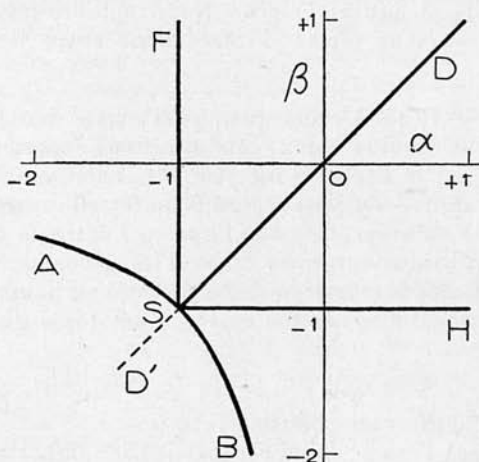


Fig. 9. — Diagramme pour déterminer, en fonction de α et de β , les différents types de lois d'aimantation relatifs à des interactions négatives entre les sous-réseaux et à des valeurs égales de λ et de μ (cf. § 16).

nent se confondre avec la première bissectrice tandis que la droite CE vient en SH. On obtient ainsi le diagramme de la figure 9. Dans les deux régions ASF ou BSH, les courbes d'aimantation spontanée sont du type M avec une aimantation spontanée au zéro absolu égale à $\frac{M}{2} \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)$ ou à $\frac{M}{2} \left(1 + \frac{1}{\beta}\right)$. Dans le quadrant FSH au contraire, l'aimantation spontanée au zéro absolu est toujours nulle par compensation des aimantations spontanées partielles des deux sous-réseaux. Une aimantation spontanée apparaît ensuite par élévation de température, pourvu que α soit différent de β , et on obtient le type I. représenté par la figure 8L.

Enfin, si α est égal à β , c'est-à-dire si le point M est situé sur la droite SD, l'aimantation spontanée reste toujours nulle, quelle que soit la température, car les aimantations spontanées partielles des sous-réseaux, tout en décroissant toutes les deux continuellement avec la température, restent cependant toujours égales et opposées : on reconnaît là les propriétés essentielles de l'*antiferromagnétisme* qui ont fait l'objet des travaux théoriques de Néel ⁽¹⁾, de Bitter ⁽²⁾ et de Van Vleck ⁽³⁾. Il existe une seule différence qui ne se répercute d'ailleurs pas sur les propriétés magnétiques : ici les deux sous-réseaux sont en principe cristallographiquement différents tandis que dans les antiferromagnétiques faisant l'objet des études citées plus haut, les deux sous-réseaux sont fictifs et s'obtiennent en partageant, entre deux catégories différentes, des sites primitivement identiques, de manière à faire figurer le plus grand nombre possible d'interactions négatives sous forme d'interactions entre les deux sous-réseaux.

Remarque. — Il est à remarquer qu'il existe dans les antiferromagnétiques au moins deux configurations macroscopiquement indiscernables : par exemple on peut attribuer le spin + au sous-réseau A et le spin - au sous-réseau B ou faire l'inverse. Au lieu de supposer que la substance possède l'une ou l'autre de ces configurations il est probablement plus exact d'imaginer qu'elles existent simultanément avec le même poids de sorte qu'en l'absence de champ extérieur le moment magnétique moyen d'un atome quelconque soit toujours nul.

17. Cas de l'antiferromagnétisme ($\lambda = \mu = 0,5$; $\alpha = \beta$). — Reprenons rapidement l'étude de ce cas particulier important. Les équations (14) à (17) donnent comme valeur de la susceptibilité paramagnétique :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{n}{2}(1 - \alpha). \quad (43)$$

On obtient une droite de Weiss qui s'extrapole pour $\frac{1}{\chi} = 0$ jusqu'en un point θ_a :

$$\theta_a = -\frac{nC}{2}(1 - \alpha). \quad (44)$$

(1) NÉEL. *Ann. de Physique*, 1932, 17, 5; *J. de Physique*, 1932, 3, 160; *Ann. de Physique*, 1936, 5, 232; *C. R. Ac. Sc.*, 1936, 203, 304.

(2) F. BITTER. *Phys. Rev.*, 1938, 54, 79.

(3) J. H. VAN VLECK. *J. Chem. Phys.*, 1941, 9, 85.

Mais la loi (43) n'est valable que jusqu'au point de Curie θ_p défini par la relation (20) et qui s'écrit ici ⁽¹⁾ :

$$\theta_p = \frac{nC}{2} (1 + \alpha). \quad (45)$$

En ce point, $\frac{1}{\chi}$ est égal à n .

Au dessous de cette température, les deux sous-réseaux prennent des aimantations spontanées partielles $\vec{\delta}_{as}$ et $-\vec{\delta}_{as}$ égales et opposées. Les deux équations (22) se fondent alors en une seule :

$$\delta_{as} = MB_j \left[\frac{Mn(\alpha + 1)\delta_{as}}{2RT} \right] \quad (46)$$

qui permet de déterminer δ_{as} . *L'aimantation spontanée résultante est nulle* de sorte qu'au-dessous du point θ_p la substance n'est pas ferromagnétique, mais reste paramagnétique comme nous allons le voir. Cependant, à cause de l'existence des aimantations spontanées partielles, elle doit présenter celles des anomalies des ferromagnétiques qui dépendent d'une puissance paire de l'aimantation spontanée comme les anomalies de chaleur spécifique ou les anomalies de dilatation : en particulier la chaleur spécifique subira une discontinuité au point θ_p .

18. Calcul de la susceptibilité au-dessous du point de Curie. — Les deux aimantations spontanées partielles sont parallèle et antiparallèle à une certaine direction commune Δ . Supposons d'abord nulle l'énergie magnéto-cristalline de couplage des aimantations spontanées partielles avec le réseau cristallin ; la direction Δ tourne alors librement par rapport aux axes du cristal. On montre alors ⁽²⁾ qu'en appliquant un champ H au système, la direction Δ s'oriente perpendiculairement à H , tandis que les deux vecteurs antiparallèles tournent légèrement l'un par rapport à l'autre en donnant naissance à une composante proportionnelle au champ. La susceptibilité est indépendante de la température et égale à $1 : n$:

$$\frac{1}{\chi} = n, \quad (47)$$

c'est-à-dire précisément égale à la susceptibilité donnée par la formule (43) au point θ_p . L'ensemble de la courbe $(1/\chi, T)$ est représenté par la figure 10A.

Cependant, dans le cas bien plus probable *a priori* où existe une énergie magnétocristalline (cf. § 19) du même ordre de grandeur que

(1) Dans la littérature sur l'antiferromagnétisme, on désigne aussi ce point de Curie sous le nom de *point de transition* et on l'écrit θ_λ .

(2) L. NÉEL. *C. R. Ac. Sc.*, 1936, 203, 304.

dans les ferromagnétiques, la direction Δ reste alors fixe par rapport aux axes cristallins, tout au moins tant que H reste assez petit. Il existe donc des portions de la substance dans lesquelles la direction Δ est parallèle au champ H . Dans ce cas, comme l'a montré Bitter (1), l'aimantation spontanée partielle qui est orientée dans le sens du champ subit un accroissement $\delta\mathfrak{J}_{as}$, tandis que l'autre aimantation spontanée qui est orientée en sens inverse, subit, en valeur absolue, une diminution $\delta\mathfrak{J}_{as}$. On trouve aisément que $\delta\mathfrak{J}_{as}$ est solution de l'équation :

$$\mathfrak{J}_{as} + \delta\mathfrak{J}_{as} = MB_j \left[\frac{2MH + Mn(\alpha + 1)\mathfrak{J}_{as} + Mn(\alpha - 1)\delta\mathfrak{J}_{as}}{2RT} \right], \quad (48)$$

où \mathfrak{J}_{as} a été défini par l'équation (45). La portion considérée de la substance prend ainsi dans la direction du champ une certaine

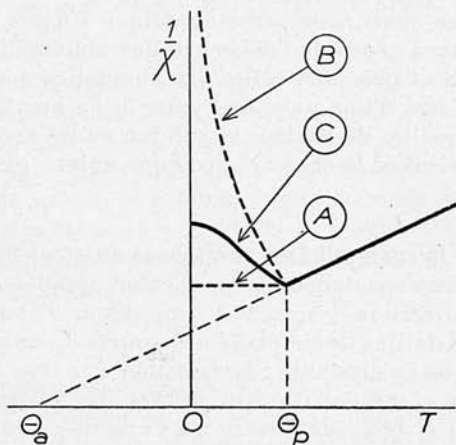


Fig. 10. — Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité pour les antiferromagnétiques. En A, la direction d'antiparallélisme est perpendiculaire au champ appliqué ; en B, elle lui est parallèle ; en C, elle est distribuée au hasard.

aimantation $\delta\mathfrak{J}_{as}$ proportionnelle à H . La susceptibilité correspondante, nulle au zéro absolu croît et tend vers n quand T tend vers θ_p , comme le représente schématiquement la figure 10B. Pour obtenir la susceptibilité de l'ensemble de la substance, avec répartition au hasard des orientations de Δ , il faut (2) faire la moyenne des deux courbes tracées, avec le poids 2 pour le cas où Δ est perpendiculaire

(1) F. BITTER. *Phys. Rev.*, 1938, 54, 79.

(2) J. H. VAN VLECK. *J. Chem. Phys.*, 1941, 9, 85.

à H et le poids 1 pour le cas où Δ est parallèle à H . On obtient la courbe C tracée sur la figure 10. On remarque notamment que la susceptibilité au zéro absolu χ_0 est égale aux $2/3$ de la susceptibilité χ_p en θ_p .

On connaît un certain nombre d'antiferromagnétiques dont la susceptibilité varie comme l'indique la figure 10C, citons MnO , FeO , FeF_2 , MnF_2 étudiés par Bizette et Tsai (¹). Nous en dirons quelques mots plus loin (cf. §§ 36 et 37). Les valeurs correspondantes du rapport $\chi_0 : \chi_p$ sont données dans le tableau XI. Elles varient de 0,69 à 0,82 ; elles sont donc systématiquement plus grandes que la valeur théorique 0,67. Cette discordance est peut-être due aux fluctuations du champ moléculaire qui ont été négligées dans la théorie donnée ici.

19. Les domaines élémentaires des antiferromagnétiques. — La direction d'antiparallélisme Δ joue pour les antiferromagnétiques le même rôle que la direction d'aimantation spontanée pour les ferromagnétiques. En particulier puisque dans un ferromagnétique les énergies de couplage avec le réseau cristallin, dites énergies magnéto-cristallines, ne dépendent que de la *direction* de l'aimantation spontanée et non pas de son sens, il en résulte que dans les antiferromagnétiques la direction d'antiparallélisme, qui n'est en somme que la direction de deux aimantations spontanées de sens opposés, est couplée avec le réseau cristallin exactement de la même façon qu'une simple direction d'aimantation spontanée. Les formules qui donnent l'énergie de couplage, en fonction des cosinus directeurs α , β , γ de la direction d'antiparallélisme, sont donc les mêmes que les formules familières du ferromagnétisme relatives à l'énergie magnétocristalline et les coefficients K qui y figurent doivent être du même ordre de grandeur que pour les ferromagnétiques.

Il existe, en particulier, un certain nombre de directions d'énergie minimum que nous appellerons les *directions privilégiées*. Il est à prévoir qu'un antiferromagnétique doit se subdiviser au-dessous de son point de transition en domaines élémentaires analogues aux domaines de Weiss, à l'intérieur desquels la direction d'antiparallélisme est dirigée suivant une même direction privilégiée. Les différents domaines élémentaires sont séparés les uns des autres par des régions de transition à l'intérieur desquelles la direction d'antiparallélisme tourne graduellement : elles sont donc analogues aux parois de Bloch ; leur théorie est la même et par conséquent, leur épaisseur et leur énergie superficielle sont du même ordre de grandeur, soit respectivement 0,1 micron et quelques ergs par centimètre carré,

(¹) Cf. H. BIZETTE. *Ann. Physique*, 12^e série, 1, 1946, 223, pour la bibliographie.

que l'épaisseur et l'énergie des parois de Bloch des ferromagnétiques.

Cependant les phénomènes observables se présentent d'une manière essentiellement différente car il faut considérer les antiferromagnétiques comme des ferromagnétiques à aimantation spontanée variable et proportionnelle au champ magnétique appliqué H . C'est donc en étudiant les variations en fonction du champ de la susceptibilité δ/H d'un antiferromagnétique qu'on doit trouver des analogies avec les courbes qui représentent les variations avec le champ de l'aimantation des ferromagnétiques : par exemple des variations de la susceptibilité rémanente des antiferromagnétiques doivent correspondre aux variations de l'aimantation rémanente des ferromagnétiques.

Les antiferromagnétiques doivent donc présenter des variations de susceptibilité et des phénomènes d'hystérésis, liés d'une part à des rotations réversibles des directions d'antiferromagnétisme et d'autre part à des déplacements réversibles et irréversibles des parois de séparation entre les domaines élémentaires. Une différence essentielle vient de ce que les énergies qui provoquent ces phénomènes sont par centimètre cube de l'ordre de $\chi_0 H^2$ pour les antiferromagnétiques, en désignant par χ_0 la susceptibilité au zéro absolu, tandis qu'elles sont de l'ordre de grandeur de δH pour les ferromagnétiques. On en déduit donc que les déplacements de paroi, qui dans un ferromagnétique à peu près pur se manifestent dans des champs de 1 à 10 gauss, apparaîtront ici dans des champs de 3 000 à 10 000 gauss ⁽¹⁾, tandis que les rotations, qui se produisent en 100 et 1 000 gauss dans les ferromagnétiques, ne doivent se produire ici qu'entre 30 000 et 100 000 gauss. Ces chiffres ne sont donnés naturellement que pour fixer les ordres de grandeur.

C'est sans doute à une interprétation de ce genre qu'il faut rattacher les variations de susceptibilité avec le champ magnétique observées par Bizette et Tsai sur des antiferromagnétiques au-dessous de leur point de transition, tels que MnO et MnF_2 . Cependant, les données expérimentales sont encore trop fragmentaires pour qu'il soit intéressant pour l'instant de développer à leur propos une théorie systématique.

C. — Les interactions entre sous-réseaux différents sont positives ($A_{ab} > 0$; $\varepsilon = +1$).

20. Propriétés paramagnétiques. — L'étude des formules (10) et (11) montre qu'on passe du cas où ε est égal à -1 au cas où il est égal à $+1$ en remplaçant dans ces formules n , α et β respectivement par

⁽¹⁾ On a pris pour base de comparaison, pour 1 cm³ : $\delta_r = 1\ 700$ et $\chi_0 = 300 \cdot 10^{-6}$.

— n , — α et — β . En particulier, les calculs du § 6 sont valables et l'expression de l'aimantation paramagnétique en fonction du champ, s'écrit sous la forme suivante remplaçant l'équation (13) :

$$\vec{\delta} = \frac{T^2 - nC(\lambda\alpha + \mu\beta)T + n^2C^2\lambda\mu(\alpha\beta - 1)}{T + nC\lambda\mu(2 - \alpha - \beta)} \vec{H}. \quad (49)$$

Naturellement, l'expression générale de $1/\chi$ en fonction de T garde la forme (14), mais les coefficients de cette formule sont maintenant donnés par les formules suivantes :

$$\frac{1}{\chi_0} = -n(2\lambda\mu + \lambda^2\alpha + \mu^2\beta), \quad (50)$$

$$\sigma = n^2C\lambda\mu[\lambda(1 - \alpha) - \mu(1 - \beta)]^2, \quad (51)$$

$$\theta = -nC\lambda\mu(2 - \alpha - \beta). \quad (52)$$

21. Propriétés ferromagnétiques. — Lorsque les sous-réseaux possèdent des aimantations spontanées, le fait de changer le signe de A_{ab}

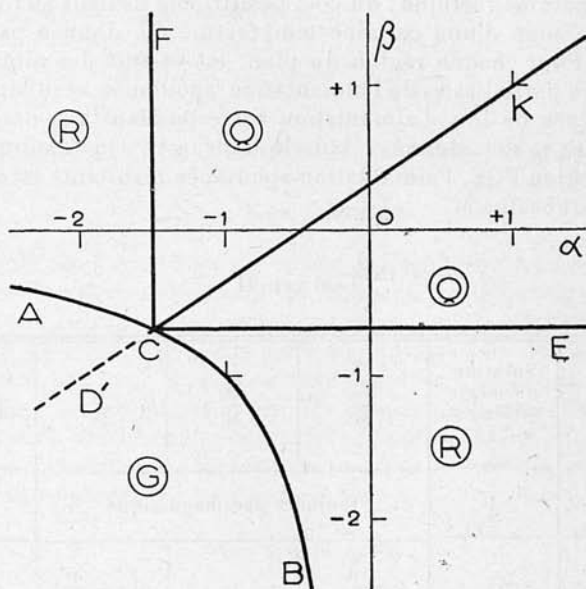


Fig. 11. — Diagramme donnant, en fonction de α et de β , les différents types possibles de lois d'aimantation, pour des interactions positives entre les sous-réseaux ($\varepsilon = +1$). La figure est tracée pour $\frac{\lambda}{\mu} = \frac{2}{3}$.

change simplement l'orientation relative des deux aimantations spontanées partielles. Dans le cas présent, l'aimantation spontanée résulte

tante \mathfrak{J}_s devient alors la *somme* des aimantations spontanées partielles de sorte que l'équation (25) qui définit \mathfrak{J}_s est remplacée par :

$$\mathfrak{J}_s = \lambda \mathfrak{J}_{as} + \mu \mathfrak{J}_{bs} \quad (53)$$

mais les équations (24) restent valables, de sorte que les valeurs de \mathfrak{J}_{as} et de \mathfrak{J}_{bs} ne dépendent pas du signe de A_{ab} , toutes choses égales d'ailleurs.

En particulier, le point de Curie d'ordre θ_p , considéré comme le point d'annulation des aimantations spontanées partielles, est toujours donné par la formule (20), *quel que soit le signe de A_{ab}* .

La discussion des propriétés générales du système, pour une valeur donnée de λ , en fonction de α et β , résulte immédiatement d'une transposition des résultats des §§ 11 à 15. Le plan (α, β) est divisé en quatre régions (fig. 11) par la branche négative ACB de l'hyperbole $\alpha\beta = 1$ et les deux demi-droites CE, d'équation $\beta = -\lambda : \mu$, et CF d'équation $\alpha = -\mu : \lambda$. Du côté négatif de ACB, la substance est toujours paramagnétique; du côté positif, elle devient ferromagnétique au-dessous d'une certaine température θ_p , donnée par l'équation (20). Pour chaque région du plan, les valeurs des aimantations spontanées partielles et de l'aimantation spontanée résultante, ainsi que les types de lois d'aimantation correspondant aux diagrammes de la figure 7, sont données dans le tableau II. On remarquera que dans la région FCE, l'aimantation spontanée résultante est égale à la saturation absolue M.

TABLEAU II

Région du plan	Solution d'énergie minimum cf. § 11	$\frac{\mathfrak{J}_{as}}{M}$	$\frac{\mathfrak{J}_{bs}}{M}$	$\frac{\mathfrak{J}_s}{M}$	Type de loi d'aimantation
GACB	I	toujours paramagnétique			G
ACF	IV	$-\frac{\mu}{\lambda\alpha}$	1	$\mu\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)$	R
FCE	II	1	1	1	Q
ECB	III	1	$-\frac{\lambda}{\mu\beta}$	$\lambda\left(1 - \frac{1}{\beta}\right)$	R

22. Validité éventuelle de la loi du paramagnétisme de Weiss. — Pour que la loi de paramagnétisme (14) prenne la forme de la loi de Weiss, le coefficient σ doit être nul, soit :

$$\lambda(1 - \alpha) = \mu(1 - \beta). \quad (54)$$

Pour une valeur donnée de λ , cette équation représente la droite D'CK (fig. 11) passant par le point C($\alpha = -\mu : \lambda$; $\beta = -\lambda : \mu$) et le point fixe K($\alpha = \beta = 1$). Ainsi, lorsque le point représentatif M(α, β) est situé sur cette droite, $\tau : \chi$ est une fonction linéaire de la température. Dans la région ferromagnétique, c'est-à-dire si le point M est sur la demi-droite CK, la substance jouit en outre d'une propriété remarquable : \mathfrak{J}_{as} et \mathfrak{J}_{bs} sont égaux de sorte que l'aimantation spontanée résultante est solution d'une équation du type (42). En coordonnées réduites $\mathfrak{J}_s : M, T : \theta$, la courbe représentant la variation thermique de l'aimantation spontanée est donc identique à celle d'un ferromagnétique normal. Quand M est en dehors de cette droite, la courbe d'aimantation spontanée est au-dessous de la courbe correspondant au ferromagnétique normal.

DEUXIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

A. — Les ferrites.

23. Le rôle des fluctuations du champ moléculaire; les deux points de Curie. — Il s'agit maintenant de comparer la théorie développée plus haut aux résultats expérimentaux relatifs aux propriétés magnétiques des *ferrites*. Occupons-nous en premier lieu des propriétés paramagnétiques pour lesquelles nous possédons les données expérimentales les plus complètes et les plus précises, grâce aux travaux de Mlle Serres (1). La théorie a montré que la susceptibilité magnétique, rapportée à l'ion-gramme de fer ferrique, s'exprimait en fonction de la température absolue T, par la formule :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta}, \quad (14)$$

où χ_0 , σ , θ sont des constantes et C est la constante de Curie atomique de l'ion ferrique, soit sensiblement 4,4. Un examen sommaire permet de constater qu'une telle formule ne permet de représenter les résultats expérimentaux qu'à la condition de laisser de côté les résultats obtenus au voisinage immédiat du point de Curie ferromagnétique de la substance étudiée.

(1) A. SERRES. *Ann. de Physique*, 1932, 17, 5.

A priori, une telle constatation n'a rien de surprenant. On sait, en effet, que dans les substances ferromagnétiques classiques, la théorie du champ moléculaire prévoit que la variation linéaire de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température s'étend depuis le point de Curie jusqu'aux températures les plus élevées, tandis que l'expérience montre que cette variation linéaire ne débute réellement qu'à une centaine de degrés au moins au-dessus du point de Curie. Plus près du point de Curie, la susceptibilité observée est plus faible que la susceptibilité attendue; ainsi la formule de Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (1)$$

n'est valable qu'à une certaine distance au-dessus du point de Curie, tandis que la constante θ_p qui figure dans cette formule, appelée point de Curie paramagnétique, diffère appréciablement du point de Curie expérimental θ_f , ou point de Curie ferromagnétique, défini comme le point de disparition de l'aimantation spontanée. La différence $\theta_p - \theta_f$ est de l'ordre de 20° pour le nickel et de 50° pour le fer. Dans le langage du champ moléculaire, on attribue cette différence aux *fluctuations* de ce champ : cette différence matérialise ainsi l'écart entre l'approximation du champ moléculaire et une théorie rigoureuse. Or, la théorie développée plus haut n'est en somme qu'une généralisation de la théorie du champ moléculaire à des substances de structure cristallographique plus complexe que celle des métaux purs : il faut donc prévoir l'existence d'anomalies analogues à celles des ferromagnétiques ordinaires. En particulier, l'analogue du point de Curie paramagnétique sera la température θ_p à laquelle devient infinie la susceptibilité χ extrapolée au moyen de la formule (14). Il faut donc s'attendre à ce que cette température θ_p soit notablement supérieure à la température θ_f de disparition de l'aimantation spontanée; la différence $\theta_p - \theta_f$ doit être ici du même ordre de grandeur que pour les métaux purs ferromagnétiques.

24. Calcul des coefficients χ_0 , σ et θ d'après les données expérimentales. — Le procédé le plus simple consiste à écrire que l'équation (14) est satisfaite pour trois couples χ_i, T_i de valeurs expérimentales et à résoudre le système des trois équations ainsi obtenues, ce qui ne présente aucune difficulté. Les trois couples devront naturellement être choisis aussi distants que possible les uns des autres, en veillant simplement à prendre le premier couple à une centaine de degrés au-dessus du point de Curie afin d'éviter la région troublée par les fluctuations. Ce procédé présente l'inconvénient de laisser de côté la plupart des points expérimentaux et ne permet ni d'apprécier la précision obtenue, ni de déterminer la limite à partir de laquelle les fluctuations commencent à se faire sentir.

Il est préférable, après avoir au préalable soigneusement tracé la courbe expérimentale dans la région des hautes températures, de

choisir le point (χ_a, T_a) situé à la plus haute température possible et qui soit cependant encore connu avec précision. En retranchant les deux équations (14) correspondant au point (χ_a, T_a) et au point courant (χ, T) , on obtient :

$$\frac{1}{\frac{\frac{1}{\chi_a} - \frac{1}{\chi}}{T_a - T} - \frac{1}{C}} = \frac{1}{\sigma} (T - \theta)(T_a - \theta). \quad (55)$$

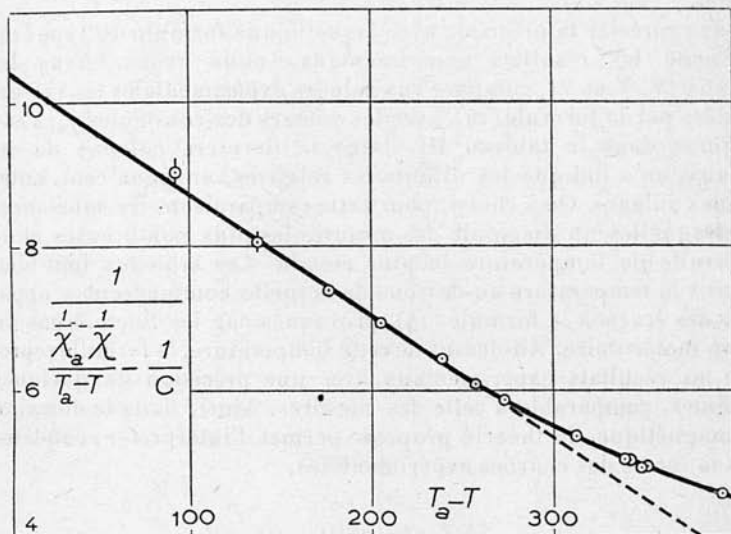


Fig. 12. — Graphique, destiné à déterminer les constantes caractéristiques de l'équation (14), relatif à un ferrite de cadmium ($T_a = 732^\circ$).

En représentant $y = 1 : \left[\frac{\frac{1}{\chi_a} - \frac{1}{\chi}}{T_a - T} - \frac{1}{C} \right]$ en fonction de $x = T_a - T$, on obtient une droite dont les intersections avec les axes des abscisses et des ordonnées fournissent respectivement $T_a - \theta$ et $(T_a - \theta)^2 : \sigma$. On détermine ainsi σ et θ . En reportant ces valeurs de σ et de θ dans (14) on obtient alors autant de déterminations de $1 : \chi_0$ qu'il y a de couples χ, T de valeurs expérimentales ; on prend la moyenne et on apprécie en même temps la dispersion des mesures par rapport à la courbe calculée.

A titre d'exemple, nous avons reproduit sur la figure 12 la droite en question relative à une variété de ferrite de cadmium étudiée par Mlle Serres (1). On notera au voisinage de $T - T_a = 300^\circ$ l'apparition des écarts dus aux fluctuations.

(1) Il s'agit de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{CdO}$, Ip (A. SERRES. *Ann. de Physique*, 1932, 17, 53 ; Cf. Tableau XXIV, 72 ; $T_a = 732^\circ$).

25. Résultats de l'étude des données expérimentales sur les ferrites.

— Le tableau III donne les valeurs de χ_0 , σ et θ correspondant à un certain nombre de ferrites étudiés par Mlle Serres; on y a indiqué également l'intervalle de validité de la formule (14). Dans les sixième et septième colonnes sont reportées les valeurs du point de Curie paramagnétique θ_p et du point de Curie ferromagnétique θ_f , quand celui-ci est connu. Les différences $\theta_p - \theta_f$ sont de 40° à 60° , dans les cas où la précision est la meilleure, donc bien de l'ordre de grandeur attendu.

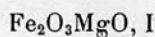
Pour apprécier la précision avec laquelle une formule du type (14) représente les résultats expérimentaux, nous avons, dans les tableaux IV, V et VI, comparé aux valeurs expérimentales les valeurs calculées par la formule (14), avec les valeurs des constantes χ_0 , σ et θ indiquées dans le tableau III. Dans la dernière colonne de ces tableaux, on a indiqué les différences relatives, en pour cent, entre ces deux valeurs. On a choisi, pour cette comparaison, les substances pour lesquelles on disposait des mesures les plus nombreuses et de l'intervalle de température le plus étendu. Les tableaux font bien ressortir la température au-dessous de laquelle commencent à apparaître des écarts à la formule (14), provoqués par les fluctuations du champ moléculaire. Au-dessus de cette température, la formule représente les résultats expérimentaux avec une précision de quelques millièmes, comparable à celle des mesures. Ainsi, dans le domaine paramagnétique, la théorie proposée permet d'interpréter complètement la forme des courbes expérimentales.

TABLEAU III

*Constantes de la loi du paramagnétisme,
relatives à quelques ferrites étudiés par Mlle Serres.*

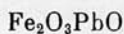
Substance	$\frac{1}{\chi_0}$	σ	θ	Intervalle de validité de la loi (14)	θ_p	θ_f	$\theta_p - \theta_f$
Fe ₂ O ₃ MgO I. . .	296,7	14 700	601,8	420-720° C	635° K	588° K	47°
Fe ₂ O ₃ MgO II. . .	259,3	2 486	705,2	480-720	711	612 ?	99 ?
Fe ₂ O ₃ PbO a. . .	298,2	10 610	750,0	550-720	772	708	64
Fe ₂ O ₃ PbO b. . .	305,8	19 630	708,6	550-750	750	?	
Fe ₂ O ₃ CuO . . .	292,7	9 970	744,1	530-710	766	728	38
Fe ₂ O ₃ NiO . . .	239,9	10 600	881,0	680 740	905	863	42
Fe ₂ O ₃ CdO I _f . . .	139,8	18 600	555,3	450-750	622	523 ?	99 ?
Fe ₂ O ₃ CdO I _p . . .	158,7	37 100	384,0	450 750			
2Fe ₂ O ₃ , CuO, ZnO . . .	291,5	79 200	366,7	400-710			
4Fe ₂ O ₃ , CuO, 3ZnO . . .	238,4	223 000	— 419	370-700			
Fe ₂ O ₃ ZnO . . .	197,0	300 000	— 1 210	30-700			

TABLEAU IV



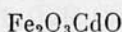
T °K	$\frac{1}{\gamma_m}$ calc.	$\frac{1}{\gamma_m}$ obs.	diff. pour cent
722,1	485,5	481,0	0,9
651,6	461,3	460,8	0,1
607,1	443,9	444,0	0,0
598,4	440,2	439,9	0,1
583,0	433,4	432,9	0,0
573,2	428,9	428,8	0,0
558,8	421,8	421,9	0,0
544,4	414,3	414,1	0,0
521,6	401,1	400,6	0,1
497,5	384,7	385,2	- 0,1
489,0	378,1	378,7	- 0,2
474,4	365,6	366,4	- 0,2
463,7	355,1	355,9	- 0,2
447,9	337,1	336,6	0,1
422,8	298,5	301,6	- 1,0
400,0	243,2	259,5	- 6,7

TABLEAU V



T °K	$\frac{1}{\gamma_m}$ calc.	$\frac{1}{\gamma_m}$ obs.	diff. pour cent
747,5	474,8	474,6	0,0
718,7	461,9	462,3	- 0,1
704,1	454,8	455,6	- 0,2
686,1	445,4	445,8	- 0,1
665,6	433,8	434,8	- 0,2
646,4	421,7	422,1	- 0,1
644,0	420,0	420,3	- 0,1
633,1	412,3	412,0	0,1
620,8	402,9	401,9	0,2
612,7	396,3	395,9	0,1
592,7	377,5	377,5	0,0
578,4	361,8	360,6	0,3
561,7	339,8	339,3	0,1
546,7	315,4	317,8	- 0,8
524,7	266,8	280,0	- 5,0

TABLEAU VI



T °K	$\frac{1}{\chi_m}$ calc.	$\frac{1}{\chi_m}$ obs.	diff. pour cent
732,0	327,3	327,3	0,0
638,8	295,1	295,8	- 0,2
594,9	279,0	279,1	0,0
555,4	263,1	263,1	0,0
528,4	251,7	251,7	0,0
494,0	236,4	236,2	0,1
476,1	228,1	227,1	0,4
459,7	220,0	219,1	0,4
420,3	199,2	198,9	0,1
394,1	183,9	183,9	0,0
390,5	181,7	182,1	- 0,2
382,9	177,0	176,7	0,2
379,9	175,1	176,9	- 1,0
339,5	147,1	152,5	- 3,7
289,4	104,2	117,6	- 12,8

26. Calcul des valeurs des coefficients caractéristiques α , β et n . — Pour aller plus loin, il s'agit maintenant de remonter des valeurs de χ_0 , σ et θ aux valeurs des quantités α , β , n et λ qui achèvent de définir physiquement la substance qui fait l'objet de la théorie proposée. Nous savons déjà qu'il existe une infinité de solutions puisque le système des équations (15), (16) et (17) ou (50), (51) et (52) ne fournit que trois relations entre ces quatre quantités. Supposons donc que ϵ soit négatif et calculons α , β et n en fonction des données expérimentales χ_0 , σ , θ et de λ comme paramètre. Pour résoudre le système des équations (15), (16) et (17), il est avantageux, pour simplifier l'écriture, de mettre en évidence deux quantités ρ et τ , sans dimensions, définies par les relations :

$$\rho = \left(1 + \frac{C}{\chi_0\theta}\right)\lambda\mu; \quad \tau = \frac{\eta}{\theta} \sqrt{\lambda\mu C\sigma}, \quad (56)$$

où η est égal à ± 1 .

On trouve alors, après avoir éliminé n , deux équations du premier degré en α et β , qui, résolues, donnent :

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{-\rho + \mu(1 - 2\tau)}{\rho + \tau(\mu - \lambda)} \\ \beta &= \frac{-\rho + \lambda(1 + 2\tau)}{\rho + \tau(\mu - \lambda)} \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

α et β étant ainsi déterminés, on en déduit n au moyen de l'équation (17).

Les courbes Γ . — Les valeurs possibles de α et de β correspondent dans le plan (α, β) à une courbe composée de deux branches Γ et Γ' , relatives l'une à $\eta = +1$, l'autre à $\eta = -1$. A titre d'exemple, nous avons tracé, sur la figure 13, la courbe relative au ferrite $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{CuO}$; nous nous sommes bornés à représenter les portions de courbes correspondant aux valeurs de λ inférieures ou égales à $1/2$, puisque, d'après la nature physique du problème, le sous-réseau A ne peut contenir au plus que la moitié des ions ferriques. En outre, nous

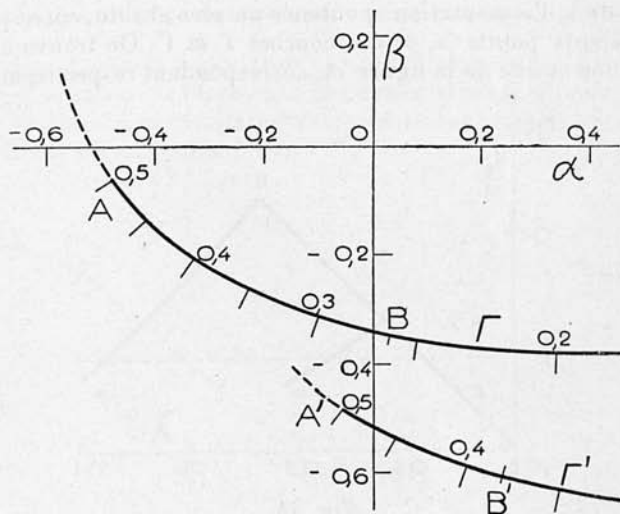


Fig. 13. — Courbes caractéristiques Γ , Γ' du ferrite de cuivre, cotées suivant les valeurs de λ .

avons coté la courbe en y indiquant les valeurs de λ , correspondant à chaque point.

Ainsi l'étude des propriétés paramagnétiques permet simplement de définir sous la forme d'une courbe Γ , Γ' le lieu des positions possibles du point représentatif $M(\alpha, \beta, \lambda)$. Pour aller plus loin, il est nécessaire de faire état des renseignements fournis par l'étude de la substance au-dessous du point de Curie ferromagnétique et en particulier de l'aimantation à saturation au zéro absolu, égale à l'aimantation spontanée résultante à cette même température. En effet, comme nous l'avons vu plus haut, cette aimantation spontanée dépend de λ et du type de la loi d'aimantation.

27. Choix des valeurs de α et de β d'après les valeurs de l'aimantation à saturation; application à $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{CuO}$. — Nous avons discuté plus haut les différents types possibles de lois d'aimantation suivant les valeurs

de α , β et λ . En appliquant ici les résultats de cette discussion, on trouve, en ce qui concerne la branche de courbe Γ , que lorsque λ est compris entre 0,5 et 0,265, entre les points A et B (fig. 13), la courbe d'aimantation est du type Q; lorsque λ est inférieur à 0,265, au delà du point B, elle est du type R. En ce qui concerne la courbe Γ' , la courbe d'aimantation est du type N lorsque λ est supérieur à 0,38, entre les points A' et B'; elle est du type V lorsque λ est inférieur à 0,38, au delà du point B'.

Ceci reconnu, les données du tableau I permettent de calculer, en fonction de λ , l'aimantation spontanée au zéro absolu, correspondant aux différents points (α , β) des courbes Γ et Γ' . On trouve ainsi les courbes *abc* et *ade* de la figure 14. correspondant respectivement aux

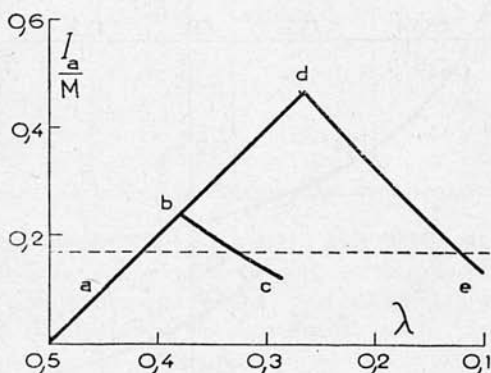


Fig. 14.

courbes Γ' et Γ ; les arcs *ab*, *bc*, *ad*, *de* correspondent respectivement aux types N, V, Q et R de lois d'aimantation. Dans cette figure, les aimantations sont exprimées en prenant comme unité la saturation absolue M ⁽¹⁾, qui correspond à l'alignement parallèle de tous les spins des ions ferriques présents.

D'autre part, que donne l'expérience? M. Fallot a bien voulu me communiquer des mesures inédites, faites par lui, en 1935, à Strasbourg, de l'aimantation à saturation d'un ferrite de cuivre lentement refroidi depuis une température élevée, analogue par conséquent au ferrite étudié par Mlle Serres. Par une double extrapolation au zéro absolu et dans un champ infini, il a trouvé 0,85 magnéton de Bohr, soit 0,17 M . Les solutions possibles correspondent donc aux intersections des courbes de la figure 14, avec la droite d'ordonnée 0,17. Il y a quatre solutions dont les constantes caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant.

(1) A ne pas confondre avec l'aimantation spontanée au zéro absolu.

TABLEAU VII

Type de la loi d'aimantation	λ	μ	α	β
Q	0,415	0,585	- 0,36	- 0,19
N	0,415	0,585	+ 0,14	- 0,58
R	0,12	0,88	+ 1,18	- 0,41
V	0,325	0,675	+ 0,46	- 0,66

En utilisant alors la méthode de calcul indiquée dans l'Appendice I, on calcule la variation thermique de l'aimantation spontanée pour ces quatre solutions. Les courbes obtenues sont reproduites en coordonnées réduites sur la figure 15.

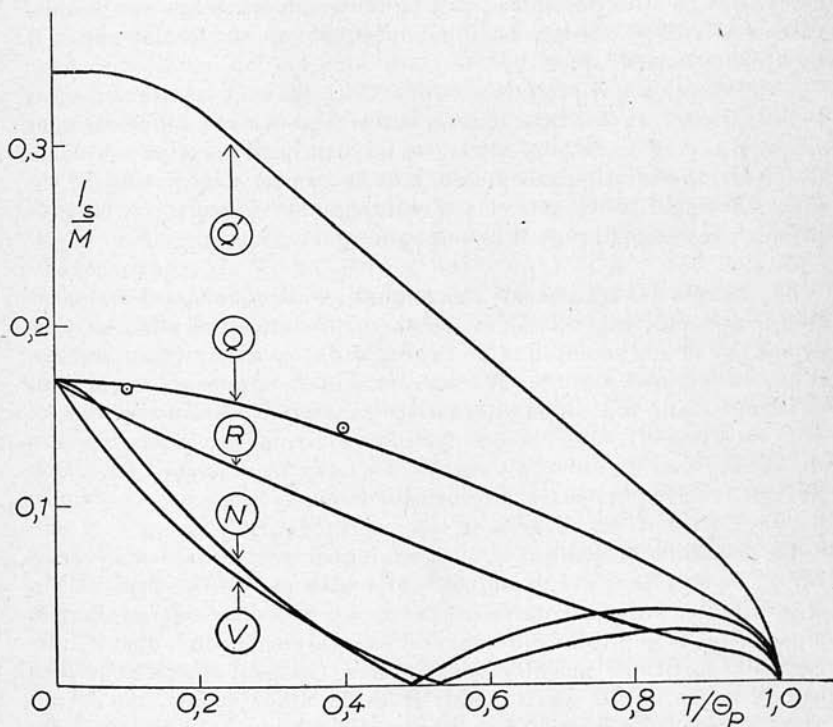


Fig. 15. — En Q, R, V et N, les différentes variations thermiques possibles de l'aimantation spontanée du ferrite de cuivre, déterminées d'après les données paramagnétiques et la valeur de l'aimantation à saturation au zéro absolu. Les cercles sont les points expérimentaux. En Q', courbe calculée pour le même ferrite trempé.

Les quatre courbes sont très différentes les unes des autres. Nous n'avons malheureusement pas à notre disposition la courbe expérimentale complète correspondante, mais seulement deux mesures, l'une à 77° K avec $\delta/M = 0,165$, l'autre à 291° K , avec $\delta/M = 0,142$. Puisque le point de Curie du ferrite est à 728° K , les températures réduites correspondantes sont respectivement égales à $0,106 = 77 : 728$ et $0,400 = 291 : 728$; d'où les deux points reportés sur la figure 15 et entourés par un petit cercle. Ces deux points sont voisins de la courbe Q, tandis qu'ils n'ont aucun rapport avec les autres courbes : il faut donc adopter la solution Q et rejeter les solutions R, V et N.

Il reste encore à déterminer la constante n ; on utilise pour cela la formule 17, avec $\theta = 744$. On trouve alors $n = 480$.

Ainsi, on obtient une représentation satisfaisante de l'ensemble des propriétés magnétiques du ferrite de cuivre lentement refroidi en les attribuant à l'inégale répartition des ions ferriques entre les deux catégories de sites possibles : soit en moyenne 0,415 ion sur le sous-réseau A, aux places tétraédriques, et 0,585 ion sur le sous-réseau B, aux places octaédriques.

La discussion qui précède se rapporte au cas où ε est négatif, c'est-à-dire au cas où les interactions entre sous-réseaux différents sont négatives. Une discussion analogue montre qu'il n'est pas possible d'obtenir une solution acceptable dans le cas où ε est positif : il y a alors incompatibilité entre les renseignements fournis par les propriétés paramagnétiques et ferromagnétiques.

28. Le rôle des traitements thermiques. — *A priori*, cette répartition ($\lambda = 0,415$, $\mu = 0,585$) est assez surprenante. En effet, en désignant par w l'augmentation de l'énergie du système liée au passage d'un ion ferrique d'un site A à un site B et en supposant w constant et indépendant de λ , deux alternatives sont possibles. Au zéro absolu, si w était négatif, tous les ions ferriques devraient occuper les sites du sous-réseau B; on aurait ainsi $\lambda = 0$, $\mu = 1$; si w était positif, on devrait avoir le plus possible d'ions sur le sous-réseau A, soit $\lambda = 0,5$; $\mu = 0,5$. En fait, on observe un cas intermédiaire.

La situation présente d'étroites analogies avec celle des surstructures; on sait qu'il existe maintes surstructures, par exemple FeNi_3 , très difficiles à obtenir parfaites, même au prix de recuits prolongés, à cause des trop faibles différences d'énergie correspondant aux différentes répartitions possibles des atomes. On peut suggérer qu'il en est de même ici : w serait positif et faible. Dans ce cas, on devrait alors s'attendre à ce que des recuits différents conduisissent à des valeurs différentes de λ , c'est-à-dire à des valeurs différentes de l'aimantation spontanée au zéro absolu, égale comme on l'a vu, à $M(1 - 2\lambda)$. C'est précisément le cas : l'expérience montre que l'aimantation à saturation des ferrites en général, et du ferrite de cuivre en

particulier, dépend énormément du traitement thermique. Portons par exemple un ferrite à très haute température : si les deux positions possibles des ions sont à peu près équivalentes énergétiquement, les ions se répartiront au hasard sur tous les sites possibles et, comme les sites B sont deux fois plus nombreux que les sites A, il y aura deux fois plus d'ions ferriques sur le sous-réseau B que sur le sous-réseau A, donc : $\lambda = 0,333$ et $\mu = 0,667$. Par une trempe brutale, il doit être possible de conserver en faux équilibre, à la température ordinaire, une telle répartition qui sera, en particulier, caractérisée par une aimantation spontanée au zéro absolu égale à $0,333 M$. En plein accord avec ces prévisions, l'expérience montre que l'aimantation des ferrites trempés est bien supérieure à celle des ferrites recuits.

M. Falot a ainsi obtenu des aimantations spontanées au zéro absolu atteignant $1,72$ magnétons de Bohr par ion ferrique, soit $0,344 M$, valeur très voisine de la valeur prévue plus haut.

Cette manière de voir est encore confirmée par l'allure de la variation thermique de l'aimantation spontanée à basse température. L'expérience montre que la diminution relative de l'aimantation spontanée depuis la température de l'azote liquide ($77^\circ K$) jusqu'à la température ordinaire ($291^\circ K$) est nettement plus grande ($22,5$ o/o de l'aimantation à saturation au zéro absolu) dans le ferrite de cuivre trempé dans le ferrite lentement refroidi (13 o/o de la saturation). Or, si on suppose en première approximation les valeurs de α et de β indépendantes de λ , on peut calculer la variation thermique de l'aimantation spontanée pour $\lambda = 0,333$ et on trouve que lorsque la température réduite passe de $0,106$ à $0,400$ la diminution relative d'aimantation spontanée est de 26 o/o (cf. fig. 15 Q') tandis qu'elle n'était que de 17 o/o pour $\lambda = 0,415$ dans les mêmes conditions. On obtient ainsi une interprétation simple des résultats expérimentaux. Cet argument suppose l'égalité des températures réduites dans les deux cas, c'est-à-dire l'égalité des points de Curie : en fait, il ne semble pas que d'après les données expérimentales la différence relative des points de Curie des deux variétés atteigne 10 o/o : d'autre part, si on suppose n constant, la variation calculée du point de Curie n'atteint pas non plus 10 o/o, de sorte que qualitativement le raisonnement précédent conserve sa valeur.

29. Les autres ferrites. — *Les ferrites de magnésium et de plomb.*

— On peut interpréter de la même façon les propriétés paramagnétiques du ferrite de magnésium et du ferrite de plomb qui sont très voisines de celles du ferrite de cuivre et qui ont été étudiées par Mlle Serres. La figure 16 permet de comparer leurs courbes Γ caractéristiques. On ne possède malheureusement aucune donnée précise sur leur aimantation à saturation de sorte qu'il n'est pas possible de

préciser le point de la courbe caractéristique qui correspond à leur état réel mais, comme il semble néanmoins que cette aimantation à saturation soit de l'ordre de grandeur de celle du ferrite de cuivre, le paramètre de partage λ doit être, comme dans ce dernier cas, compris entre 0,33 et 0,50.

Les ferrites de cadmium et de zinc. — L'expérience montre qu'il existe un certain nombre de ferrites dont les propriétés diffèrent nettement de celles des ferrites étudiés plus haut. En particulier, leur point de Curie est beaucoup plus bas. Ce sont, par exemple, le ferrite de cadmium, le ferrite de zinc et les ferrites mixtes contenant

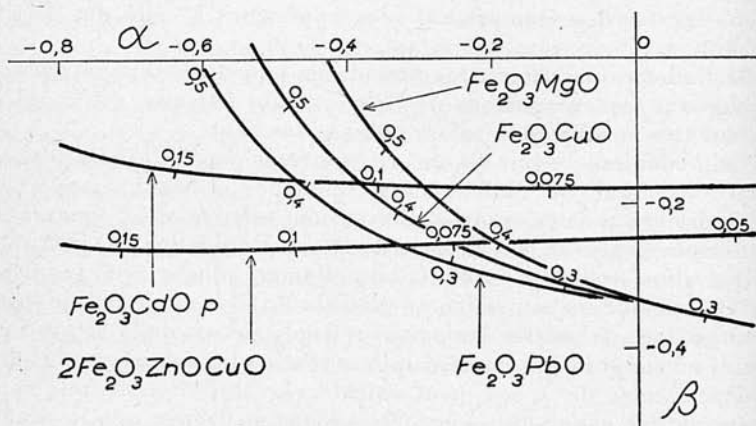


Fig. 16. — Courbes caractéristiques Γ , Γ' de différents ferrites.

du zinc. En outre, pour le ferrite de cadmium, les propriétés sont très différentes suivant l'origine de l'échantillon et le traitement thermique. Sur la figure 16, nous avons représenté par exemple la courbe caractéristique relative à un échantillon de ferrite de cadmium étudié par Mlle Serres; on voit qu'elle diffère beaucoup des courbes étudiées plus haut. Ceci provient peut-être de différences considérables entre les valeurs des constantes α , β et n , correspondant aux diverses catégories de ferrites. Mais, cette interprétation paraît peu vraisemblable car le ferrite de zinc, par exemple, possède le même réseau cristallin que le ferrite de cuivre et les distances interatomiques sont à peu près les mêmes dans les deux cas. Il paraît plus naturel d'attribuer les différences des propriétés magnétiques à des répartitions différentes des ions ferriques. Si nous supposons que les valeurs de α , β et n correspondant au ferrite de cuivre ou au ferrite de cadmium sont peu différentes dans l'un ou l'autre cas, le point représentatif de l'état du ferrite de cadmium dans le plan (α, β) doit

se placer au voisinage du point représentatif de l'état du ferrite de cuivre, par exemple au point correspondant à $\lambda = 0,1$. On a alors $\alpha = -0,362$, $\beta = -0,175$ et $n = 524$. 90 0/0 des ions ferriques seraient alors sur des sites B, c'est-à-dire aux places occupées par les ions trivalents dans les spinelles normaux. On aboutirait à une conclusion analogue dans le cas du ferrite mixte $2\text{Fe}_2\text{O}_3$, CuO , ZnO dont la courbe caractéristique a été également représentée sur la figure 16.

Malgré cet accord réconfortant, il paraît difficile d'insister davantage ici sur l'interprétation des propriétés magnétiques des ferrites de zinc et du ferrite de cadmium. D'une part, en effet, nous manquons de données certaines sur les propriétés de ces corps aux basses températures ; d'autre part et surtout, lorsque λ est petit, les approximations qui sont à la base de la théorie ne sont plus valables, comme nous l'avons précisé dans le § 5, à cause de la grandeur des fluctuations du champ moléculaire.

Ainsi, il ne faut pas s'attendre à ce que la théorie exposée plus haut s'applique aux substances, telles que Fe_2O_3 , ZnO ou $3\text{Fe}_2\text{O}_3$, 2ZnO , CuO , dans lesquelles on s'attend *a priori* à trouver la plupart des ions ferriques placés sur des sites B.

Tout au plus pourra-t-on obtenir au moyen de la formule (14) l'allure approximative des phénomènes à *haute température*, puisqu'on sait *a priori* que c'est dans cette région que l'influence des fluctuations du champ moléculaire est la plus faible. Dans cet esprit, une étude attentive montre que les propriétés magnétiques des deux ferrites mentionnés plus haut (Fe_2O_3 , ZnO ; $3\text{Fe}_2\text{O}_3$, 2ZnO , CuO) semblent s'accorder convenablement avec des valeurs de λ de l'ordre de 0 à 0,05 et des valeurs de α , β et n voisines de celles qui ont été trouvées pour le ferrite de cuivre.

29 bis. Conclusions de l'étude des ferrites. — Nos résultats s'accordent ainsi qualitativement avec ceux de Verwey et Heilmann (¹), basés principalement sur des études aux rayons X : en effet, d'après ces auteurs, tous les ferrites posséderaient des structures inversées (cf. § 3), à l'exception des ferrites de zinc et de cadmium dont les structures seraient normales et des ferrites mixtes de zinc et de cuivre qui posséderaient une structure mixte. Un examen attentif montre cependant quelques différences.

Le cas du ferrite de zinc. — Nous trouvons par exemple dans ce cas qu'il existe un nombre faible mais non nul d'ions ferriques sur des sites A tandis que, d'après les auteurs cités plus haut, il n'y en a pas. Il est possible que cette différence provienne du fait que le ferrite

(¹) E. J. W. VERWEY et E. L. HEILMANN. *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 174.

de zinc particulier dont nous avons interprété les propriétés magnétiques contenait un léger excès de Fe_2O_3 par rapport à la composition idéale, ce qui produit, comme l'a montré Snoëk⁽¹⁾ des modifications considérables des propriétés magnétiques.

Le cas des ferrites inversés. — Les différences sont alors plus profondes, car notre interprétation paraît montrer qu'à haute température les ions ferriques des spinelles inversés sont répartis au hasard sur les sites A et les sites B, tandis que d'après Verwey et Heilmann, tous les sites B seraient occupés par des ions ferriques. En outre, nous attribuons la diminution de l'aimantation à saturation, produite par le recuit à 750°C des ferrites trempés, à un déplacement d'ions ferriques depuis les sites B jusqu'aux sites A, tandis que d'après les auteurs cités il s'agirait de la ségrégation d'une nouvelle phase constituée de $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ non magnétique.

Cette dernière interprétation paraît incontestable lorsqu'il s'agit de ferrites contenant un excès de Fe_2O_3 par rapport à la composition idéale $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MO}$ mais paraît moins certaine lorsqu'il s'agit de la composition correcte et, en tous cas, elle n'exclut pas la possibilité d'un déplacement simultané des ions ferriques. En fait, tout récemment, Verwey, Haayman et Romeijn⁽²⁾ ont interprété les variations de la conductibilité électrique du spinelle Fe_2AlO_4 , produites par un recuit à 850°C , par le passage d'ions ferriques des sites B aux sites A.

A côté de la complexité des phénomènes, les données magnétiques que nous possédons actuellement sont trop incomplètes, trop imprécises et se rapportent à des substances qui ne sont pas assez bien définies pour qu'on puisse donner maintenant à ces problèmes une solution définitive.

B. — La magnétite et le sesquioxyde de fer cubique

30. *Aimantation à saturation.* — Une des caractéristiques magnétiques essentielles du ferrite de cuivre est la prépondérance des interactions entre les deux sous-réseaux : α et β sont petits à côté de l'unité. Il semble bien que ce soit là une propriété générale des ferrites. Ces interactions sont négatives et provoquent finalement, vers le zéro absolu (à moins que λ , ou μ , ne soit très petit), l'aimantation à saturation des deux sous-réseaux dans des sens opposés.

(1) J. L. SNOËK. *New developments in ferromagnetic materials*, p. 98 (Elsevier, Amsterdam, 1947).

(2) E. J. VERWEY, P. W. HAAYMAN et F. C. ROMEIJN. *J. Chem. Phys.*, 1947, 15, 181.

Application à la magnétite. — Si l'on admet, avec Verwey et de Boër⁽¹⁾, que, dans une molécule $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{FeO}$, l'ion ferreux soit placé sur le sous-réseau B, tandis que les deux ions ferriques soient placés l'un sur le sous-réseau A et l'autre sous le sous-réseau B, il en résulte qu'à la saturation le sous-réseau B contient un ion ferrique avec 5 magnétons de Bohr et un ion ferreux⁽²⁾ avec 4 magnétons de Bohr orientés dans un même sens tandis que le sous-réseau A contient un ion ferrique orienté dans le sens opposé; soit au total un moment résultant de 4 magnétons de Bohr par molécule Fe_3O_4 . L'expérience donne⁽³⁾ 22 740 U. C. G. S. soit 4,07 magnétons de Bohr, en bon accord avec les prévisions théoriques: le petit excédent de 0,07 μ_B provient peut-être du moment orbital.

Application au sesquioxyde de fer cubique. — Le sesquioxyde de fer cubique, ou $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$, donne aux rayons X les mêmes raies que la magnétite. On admet généralement⁽⁴⁾ que le réseau cristallin est le même que celui de la magnétite, à cela près qu'un atome de fer sur neuf fait défaut, les réseaux d'oxygène étant identiques dans les deux cas. Les ions ferriques ayant tendance, comme nous l'avons vu plus haut, à occuper les sites A, les huit ions ferriques à distribuer entre les 3 sites A et les 6 sites B occuperont les 3 sites A et 5 sites B, le dernier site B restant vacant. Le moment résultant sera donc de 10 magnétons de Bohr pour 8 ions ferriques, c'est-à-dire de 2,5 magnétons de Bohr par molécule Fe_2O_3 . L'expérience donne⁽⁵⁾ 13 330 U. C. G. S., soit 2,39 magnétons de Bohr. P. Weiss et R. Forrer estiment que leurs mesures sont approchées par défaut; l'accord du calcul avec l'expérience est donc satisfaisant.

31. Propriétés paramagnétiques. — Le sesquioxyde de fer cubique est instable et se décompose au voisinage de son point de Curie de sorte qu'il n'a pas été possible de l'étudier dans la région paramagnétique, mais la magnétite est stable et a été étudiée par Kopp⁽⁶⁾. La courbe ($1/\chi$, T) n'obéit pas à la loi de Weiss mais s'apparente plutôt aux courbes de susceptibilité des ferrites.

La théorie des propriétés paramagnétiques de la magnétite est d'ailleurs notablement plus compliquée que celle des ferrites puisque

(1) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1936, **55**, 531.

(2) D'après D. RAY-CHAUDHURI (*Nature*, 1932, **130**, 891), la valeur de g pour la magnétite est égale à 1,97: pratiquement le moment de spin intervient seul.

(3) P. WEISS et R. FORRER. *Ann. de Physique*, 1929, **12**, 279.

(4) F. KORDES. *Z. f. Kristallogr.*, 1935, **91**, 193; E. J. W. VERWEY. *Ib.*, 65; G. HAGG. *Ib.*, 114.

(5) P. WEISS et R. FORRER. *Loc. cit.*

(6) W. KOPP. *Thèse Zurich*, 1919.

chaque molécule contient trois ions magnétiques : deux ions ferriques de constante de Curie atomique $C_{5/2} = 4,377$ et un ion ferreux de constante de Curie atomique $C_{4/2} = 3,001$ au lieu de deux ions ferriques seulement comme dans les ferrites. En toute rigueur, il faudrait donc introduire 5 intégrales d'échange au lieu de 3 ⁽¹⁾.

Pour simplifier, nous nous contenterons des mêmes intégrales d'échange que dans le cas des ferrites, c'est-à-dire des mêmes coefficients de champ moléculaire $n\alpha$, $n\beta$ et $-n$. Nous supposons ainsi que les coefficients de champ moléculaire qui définissent les interactions entre deux ions ne dépendent que de la nature des deux sous-réseaux sur lesquels ces ions sont placés et ne dépendent pas de la nature de ces ions.

Désignons alors par $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i \dots$ et par $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_i \dots$ les proportions d'ions de constante de Curie égale à $C_1, C_2, \dots, C_i, \dots$ respectivement répartis sur le sous-réseau A et sur le sous-réseau B; on a :

$$\sum_i (\lambda_i + \mu_i) = 1. \quad (58)$$

Il est facile de démontrer qu'en ce qui concerne les propriétés paramagnétiques ⁽²⁾ la susceptibilité se calcule comme si les sous-réseaux A et B contenaient des proportions λ' et μ' d'une même espèce d'ions de constante de Curie C' ; λ' , μ' et C' étant donnés par les formules :

$$C' = \sum_i (\lambda_i + \mu_i) C_i; \quad \lambda' C' = \sum_i \lambda_i C_i; \quad \mu' C' = \sum_i \mu_i C_i. \quad (59)$$

Avec la répartition des ions indiquée dans le paragraphe 3o on trouve pour la magnétite :

$$C' = \frac{2}{3} C_{5/2} + \frac{1}{3} C_{4/2} = 3,92, \quad (60)$$

ainsi que :

$$\lambda' = 0,372; \quad \mu' = 0,628. \quad (61)$$

Nous possédons d'excellentes séries de mesures de la susceptibilité paramagnétique, dues à Kopp ⁽³⁾, qu'on peut représenter avec exactitude par des formules du type (14), avec $C = 3,92$, comme en témoigne la figure 17, relative à sa troisième série de mesures. On voit nettement sur cette figure l'influence des fluctuations du champ

⁽¹⁾ S'il y avait des ions ferreux et ferriques à la fois sur les sites A et les sites B, il faudrait même introduire 9 intégrales d'échange.

⁽²⁾ Naturellement, il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit de calculer l'aimantation spontanée.

⁽³⁾ *Thèse*, Zurich, 1919.

moléculaire : le point de Curie paramagnétique est situé à 596° environ, le point de Curie ferromagnétique à 575°. La différence est de 21°, très voisine de celle du nickel (20° environ). En faisant la moyenne des différentes séries de mesures, on trouve que la suscep-

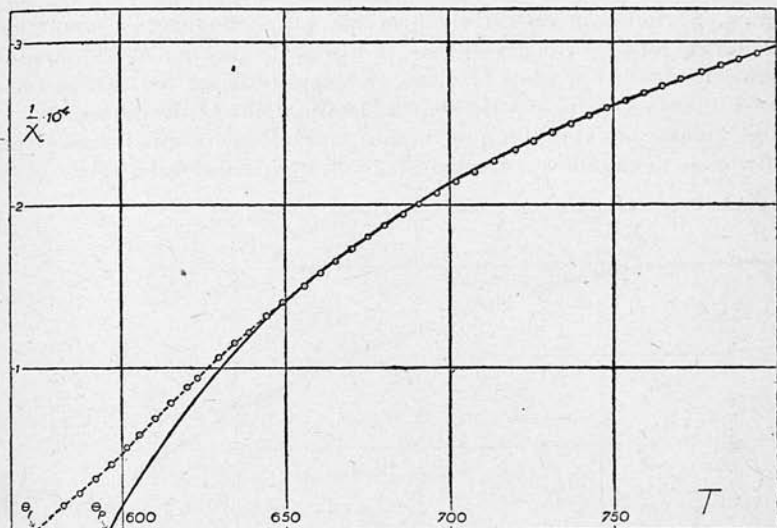


Fig. 17. — *Magnétite*. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité (courbe théorique ajustée et points expérimentaux de W. Kopp).

tibilité χ_m , de la magnétite, rapportée à l'atome-gramme de fer, s'exprime sous la forme :

$$\frac{1}{\chi_m} = \frac{T}{3,92} + 295 - \frac{57\,000}{T - 760}. \quad (62)$$

En reportant les coefficients numériques de cette formule dans les équations (56) et (57), on trouve deux groupes de solutions possibles, pour α , β et n :

TABEAU VIII

	1 ^{re} solution	2 ^e solution
α	- 0,51	+ 0,81
β	+ 0,01	- 0,86
n	553	424

Pour déterminer le bon, il faut avoir recours à la variation thermique de l'aimantation spontanée et la comparer à la courbe expérimentale de P. Weiss (1).

Pour éviter des calculs trop compliqués, nous avons supposé que tous les ions possédaient le même spin $j = 5/2$ et posé : $\lambda = 0,357$; $\mu = 0,643$, afin de retrouver le même rapport entre l'aimantation spontanée au zéro absolu et la saturation absolue M , et appliqué la méthode de l'Appendice I ; l'erreur ainsi commise ne doit pas être considérable. On s'aperçoit ainsi que la deuxième solution ne convient absolument pas tandis que la première fournit une courbe très voisine de la courbe expérimentale, comme le montre la figure 18.



Fig. 18. — *Magnétite*. Variation thermique de l'aimantation spontanée (courbe calculée d'après les données paramagnétiques et points expérimentaux de P. Weiss).

C. — Antimoniure de manganèse, Mn_2Sb .

32. Propriétés magnétiques de Mn_2Sb . — Le composé défini Mn_2Sb possède par atome de manganèse, un moment à saturation de $0,936 \mu_B$ (2), bien inférieur au moment habituel du manganèse. On sait en outre que les atomes de manganèse occupent dans cette substance deux catégories de sites différents cristallographiquement. Comme les distances entre atomes voisins appartenant à des catégories différentes de sites correspondent à des interactions négatives, C. Guillaud a supposé l'existence d'un mélange d'ions $3d^5$ à 5 magné-

(1) P. WEISS. *J. de Physique*, 1907, 6, 661.

(2) C. GUILLAUD. *Thèse*, Strasbourg, 1943.

tons de Bohr et d'ions $3d^7$ à 3 magnétons de Bohr en quantités presque égales et disposés antiparallèlement ; si les quantités de ces deux espèces d'ions étaient égales, le moment à saturation serait de 1 magnéton de Bohr par atome de manganèse. Les mesures de A. Serres (4) sur la même substance au-dessus du point de Curie montrent une courbure accentuée de la courbe $\left(\frac{1}{\gamma}, T\right)$ et confirment donc qualitativement l'hypothèse d'un mélange. Cependant, pour interpréter l'allure anormale de la variation thermique de l'aimantation spontanée, Guillaud suppose en outre qu'il se produit une libération progressive d'électrons à mesure que la température s'élève, autrement dit que la proportion des ions $3d^5$ augmente avec la température. Nous allons montrer que cette hypothèse supplémentaire est inutile et qu'il est possible d'interpréter quantitativement et simultanément les données paramagnétiques et la variation thermique de l'aimantation spontanée.

33. Interprétation des propriétés paramagnétiques. — Nous allons donc supposer cette substance constituée de λ ions à 5 magnétons de Bohr situés sur un sous-réseau A et de μ ions à 3 magnétons de Bohr sur un sous-réseau B. Si les interactions entre les deux sous-réseaux sont négatives et si le point représentatif M est placé dans la région FCE du plan (α, β) , il existe deux manières possibles de retrouver la valeur expérimentale de l'aimantation à saturation en posant soit : $\lambda = 0,258$; $\mu = 0,742$, soit $\lambda = 0,492$; $\mu = 0,508$. Le calcul montre que la première solution ne permet pas d'obtenir des valeurs de n , α et β qui soient compatibles avec les propriétés paramagnétiques et la variation thermique de l'aimantation spontanée ; nous rejetons donc cette solution et adoptons la seconde.

Les propriétés paramagnétiques sont les mêmes que si la substance était constituée d'ions identiques de constante de Curie C' répartis à raison de λ' et de μ' sur les deux sous-réseaux (cf. § 31), λ' , μ' et C' étant définis par :

$$C' = \lambda C_{5/2} + \mu C_{3/2} = 3,11 ; \lambda' = \lambda \frac{C_{5/2}}{C'} = 0,693 ; \mu' = \mu \frac{C_{3/2}}{C'} = 0,307 \quad (63)$$

D'autre part, en appliquant la deuxième méthode du paragraphe 24 aux données expérimentales de A. Serres, on obtient, pour représenter la susceptibilité atomique au-dessus du point de Curie, la formule suivante :

$$\frac{1}{\gamma_m} = \frac{T}{3,11} + 295,2 - \frac{14\,500}{T - 542,4} \quad (64)$$

(4) A. SERRES. *J. de Physique* [8], 1947, 8, 146.

La figure 19 montre que cette formule représente bien les résultats expérimentaux à l'exception de l'habituelle région troublée du voisinage du point de Curie. Le point de Curie paramagnétique est à 297° C environ tandis que le point de Curie ferromagnétique est à 277° C : la différence, qui est de 20° , est de l'ordre de grandeur habituel.

En reportant dans les équations (56), (57) et (17) les coefficients numériques de l'équation (64), on obtient pour α , β et n deux groupes de solution. Le premier conduit à une variation thermique de l'aimantation spontanée incompatible avec les résultats expérimentaux. Le second, au contraire :

$$\alpha = -0,241; \quad \beta = -0,202; \quad n = 526 \quad (65)$$

permet de calculer, au moyen de la méthode décrite dans l'Appendice II, la courbe de variation thermique de l'aimantation spontanée représentée sur la figure 20 en coordonnées réduites, en prenant comme unité l'aimantation à saturation et la température θ_p du point de Curie paramagnétique. Sur cette même figure ont été reportés les points expérimentaux de Guillaud. L'accord avec l'expérience est satisfaisant surtout si l'on songe que de faibles variations dans les valeurs de α et β modifient profondément les valeurs de l'aimantation spontanée. L'allure très particulière de cette variation thermique, comparée à celle des ferromagnétiques normaux, reçoit, comme on le voit, une interprétation satisfaisante.

Conclusion. — Ainsi, on interprète convenablement l'ensemble des propriétés magnétiques de Mn_2Sb en le supposant constitué de $0,492$ ion à $5\mu_B$ et de $0,508$ ion à $3\mu_B$, avec interactions négatives entre ces deux catégories d'ions. Il y a lieu de rapprocher ces nombres du fait que les deux sous-réseaux de manganèse comportent chacun le même nombre de sites de sorte qu'on s'attendrait plutôt à trouver $\lambda = \mu = 0,5$. Je ne pense pas qu'il soit possible d'épiloguer sur cette différence : elle pourrait simplement provenir du moment orbital de l'ion $3d^7$ qui, s'ajoutant au moment de spin de cet ion, diminuerait le moment résultant à saturation en donnant $0,936 \mu_B$ au lieu de $1\mu_B$.

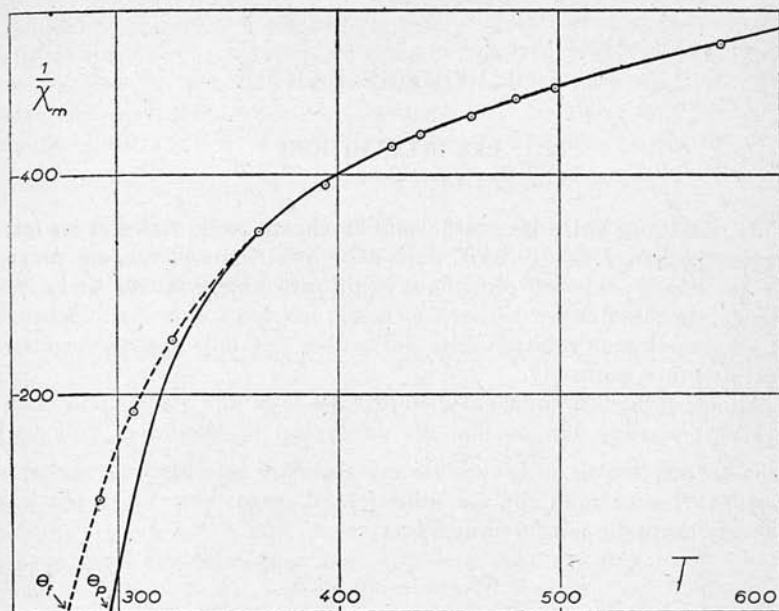


Fig. 19. — Antimoniure de manganèse Mn_2Sb . — Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité (courbe théorique ajustée et points expérimentaux de A. Serres).

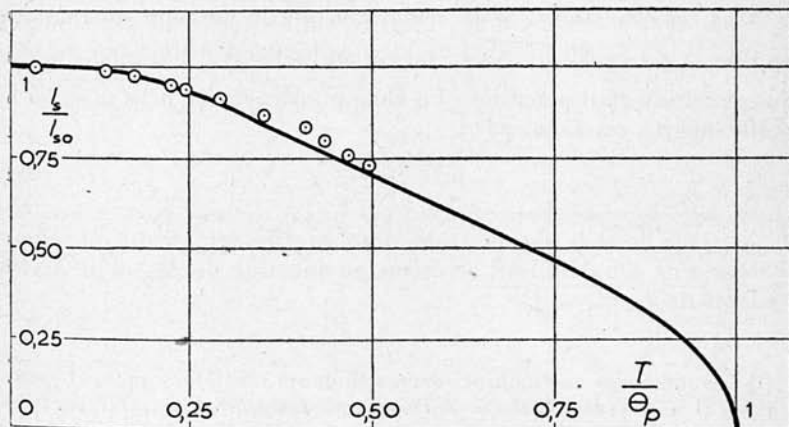


Fig. 20. — Antimoniure de manganèse Mn_2Sb . — Variation thermique de l'aimantation spontanée (courbe théorique calculée d'après les données paramagnétiques et points expérimentaux de Guillaud).

QUATRIÈME PARTIE

LES INTERACTIONS

34. Relations entre les coefficients du champ moléculaire et les intégrales d'échange. — Il s'agit, dans cette quatrième partie, au moyen de la théorie exposée plus haut appliquée aux données de l'expérience, de calculer les valeurs numériques des intégrales d'échange et à les mettre en relation avec la nature des ions interagissants et leur distance mutuelle.

Au préalable, il convient d'établir les relations qui lient les intégrales d'échange aux coefficients de champ moléculaire. Soit deux ions voisins A et B et \vec{S}_a et \vec{S}_b les matrices qui représentent leur spin résultant, avec $h/2\pi$ comme unité (1); d'après Van Vleck (2), leur énergie mutuelle magnétique s'écrit :

$$W_{ab} = -2A_{ab}\vec{S}_a\vec{S}_b \quad (66)$$

où A_{ab} est l'intégrale d'échange classique relative à deux porteurs de spin 1/2. Comme l'a montré jadis Stoner, l'approximation du champ moléculaire consiste à remplacer dans l'expression (66) la valeur instantanée de \vec{S}_b par sa valeur moyenne dans le temps égale par définition (cf. § 4) à $\vec{\mathcal{S}}_b/Ng\mu_B$.

Dans ces conditions, si on remarque que le moment magnétique de l'ion A est égal à $g\mu_B\vec{S}_a$, l'énergie mutuelle W_{ab} a la même valeur que si cet ion était placé dans un champ magnétique fictif $u_{ab}\vec{\mathcal{S}}_b$ où le coefficient u_{ab} est défini par :

$$u_{ab} = \frac{2A_{ab}}{Ng^2\mu_B^2} \quad (67)$$

u_{ab} possède donc la signification d'un *coefficient réduit de champ moléculaire*. On définirait de même en fonction de A_{aa} et de A_{bb} les coefficients u_{aa} et u_{bb} (3).

(1) Les moments magnétiques correspondants sont alors $g\mu_B\vec{S}_a$ et $g\mu_B\vec{S}_b$.

(2) J. H. VAN VLECK, *Electric and magnetic susceptibilities*, Oxford, 1932.

(3) Les coefficients u_{aa} , u_{ab} , u_{bb} , ont la même signification et sont directement comparables au coefficient u ou à la quantité $w/N\mu^2$, définis dans des publications antérieures de l'auteur : *Ann. de Phys.*, 1937, 8, 238, ou *Ann. de Phys.*, 1936, 5, 232.

Valeur du champ moléculaire total. — Désignons maintenant dans les ferrites par p_{aa} et p_{ab} le nombre des ions A et B voisins d'un ion A et par p_{ba} et p_{bb} les quantités correspondantes relatives aux voisins d'un ion B; tout se passe, du point de vue énergétique, comme si les ions A et B étaient respectivement soumis à des champs magnétiques \vec{h}_a et \vec{h}_b , définis par les relations suivantes :

$$\left. \begin{aligned} \vec{h}_a &= p_{aa}u_{aa}\vec{\partial}_a + p_{ab}u_{ab}\vec{\partial}_b \\ \vec{h}_b &= p_{ba}u_{ab}\vec{\partial}_a + p_{bb}u_{bb}\vec{\partial}_b \end{aligned} \right\} \quad (68)$$

35. Application aux ferrites et à la magnétite. — Comme chaque molécule $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MO}$ contient 2 ions Fe^{III} pour 2 sites B et 1 site A, il existe en moyenne 2λ ion Fe^{III} sur chaque site A et μ ion Fe^{III} sur chaque site B.

Comme un site A est entouré ⁽¹⁾ de 4 sites A et 12 sites B, on a :

$$p_{aa} = 8\lambda, \quad p_{ab} = 12\mu; \quad (69)$$

et de même 1 site B étant entouré de 6 sites B et 6 sites A :

$$p_{ba} = 12\lambda, \quad p_{bb} = 6\mu. \quad (70)$$

En comparant les formules (10), (11), (68), (69) et (70) on obtient ainsi :

$$u_{aa} = \frac{n\alpha}{8}, \quad u_{ab} = -\frac{n}{12}, \quad u_{bb} = \frac{n\beta}{6}. \quad (71)$$

Les mêmes formules sont applicables à la magnétite, à condition de multiplier les valeurs obtenues par $2/3$ pour tenir compte du fait qu'il y a par molécule 3 ions magnétiques au lieu de 2.

On obtient ainsi les résultats du tableau IX.

TABLEAU IX

	u_{aa}	u_{ab}	u_{bb}
Ferrite de cuivre	— 22	— 40	— 15
Magnétite.	— 24	— 31	0,6
Distances interatomiques ⁽²⁾ en Å.	3,64	3,49	2,97

⁽¹⁾ EWALD et HERMANN. *Strukturbericht*, 1, 350.

⁽²⁾ Ces distances sont pratiquement les mêmes pour Fe_3O_4 et $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{CuO}$.

Ces valeurs sont à comparer aux valeurs correspondantes relatives aux métaux purs (1) données dans le tableau X.

TABLEAU X

Métal	Cr	Mn	Fe $_{\alpha}$, I	Co	Ni	Fe $_{\alpha}$, II
u	- 179	- 79	0	102	167	138
d en Å	2,49	2,58	2,48	2,49	2,49	2,86

36. Application aux antiferromagnétiques ; calcul de n et de α . — Déterminons maintenant les valeurs des coefficients réduits de champ moléculaire relatives aux antiferromagnétiques. Les formules suivantes déduites des formules (44) et (45) permettent d'abord de calculer n et α en fonction des données expérimentales, θ_a point de Curie asymptotique et θ_p point de transition :

$$n = \frac{\theta_p - \theta_a}{C} ; \quad \alpha = \frac{\theta_p + \theta_a}{\theta_p - \theta_a} . \quad (72)$$

Le tableau XI, dressé d'après les données de Bizette (2), donne les valeurs de ces différentes quantités, pour MnO, MnS, MnF₂, FeO, FeF₂.

A ces données, nous avons ajouté celles qui sont relatives au sesquioxyde de fer rhomboédrique Fe₂O₃ α . En effet, d'après les travaux de A. Serres (3), K. Endô (4) et R. Chevallier (5), ce corps se comporte comme un anti-ferromagnétique, avec un point de transition situé à 950° K. Au-dessus de cette température, sa susceptibilité est compatible avec la constante de Curie atomique de 4,4 caractéristique des sels ferriques et un point de Curie asymptotique de - 2 000° K. Au-dessous de 950° K, Fe₂O₃ α possède en outre un ferromagnétisme très faible, de l'hystérésis et une aimantation à saturation, de l'ordre du centième de celle des ferromagnétiques ordinaires, variable selon les échantillons. Comme l'a montré Snoëk (6), ce ferromagnétisme

(1) L. NÉEL. *Ann. de Physique*, [11], 5, 1936, 232.

(2) BIZETTE. *Thèse*, Paris, 1946.

(3) A. SERRES. *Ann. de Physique*, 1932, 17, 53.

(4) K. ENDÔ. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 1937, 25, 879.

(5) R. CHEVALLIER. *Ann. de Physique*, 1943, 18, 258.

(6) J. L. SNOËK. *Physica*, 1936, 3, 463.

TABLEAU XI

Substance	χ_0/χ_p	θ_a °K	θ_p °K	C	n	α
MnO . . .	0,69	— 610	122	4,4	166	— 0,67
MnS . . .	0,82	— 528	165	4,3	161	— 0,52
FeO . . .	0,75	— 570	198	6,24	123	— 0,48
MnF ₂ . . .	0,76	— 113	72	4,08	45	— 0,22
FeF ₂ . . .	0,72	— 117	79	3,88	51	— 0,19
Fe ₂ O ₃ . . .	?	— 2 000	950	4,4	670	— 0,36

disparaît peu à peu par chauffage prolongé dans l'oxygène à 1 200° C : c'est donc un phénomène secondaire dû probablement à un léger excès d'atomes de fer par rapport à la composition idéale Fe₂O₃.

37. Détermination des coefficients réduits de champ moléculaire. — Puisqu'il s'agit d'antiferromagnétiques, on a :

$$\varepsilon = -1; \quad \lambda = \mu = 0,5; \quad p_{aa} = p_{bb}.$$

En outre, si, pour simplifier, nous ne tenons compte que des actions, supposées identiques entre elles, des proches voisins, tous les coefficients réduits de champ moléculaire sont égaux :

$$u_{aa} = u_{ab} = u_{bb} = u \quad (73)$$

et en comparant les équations (10), (11), (68) et (73), on obtient les relations :

$$-n = 2p_{ab}u_{ab} = 2p_{ab}u; \quad n\alpha = 2p_{aa}u_{aa} = 2p_{aa}u. \quad (74)$$

De ces deux formules, on déduit :

$$\alpha = \frac{p_{aa}}{p_{ab}}. \quad (75)$$

Pour aller plus loin, il faut maintenant préciser le mode de décomposition en sous-réseaux (cf. § 16). Le mode à choisir est celui qui correspond à la plus grande valeur possible de p_{ab} , soit les modes I, III et V indiqués dans le tableau XIII. Le même tableau indique les valeurs correspondantes de p_{aa} et p_{ab} , d'où on déduit : $\alpha = -0,5$ pour MnO, MnS, FeO et $\alpha = 0$ pour MnF₂, FeF₂, Fe₂O₃. La raison de cette différence vient de ce que dans le premier cas les cations sont coordonnés par douze cations tandis qu'ils ne sont coordonnés dans le second cas que par deux ou quatre cations. Ces valeurs de α ne présentent que de vagues rapports avec les valeurs expérimentales données dans le tableau XI.

En utilisant la première des formules (74), nous avons calculé les valeurs de u , données dans le tableau XII et accompagnées des valeurs correspondantes des distances d entre cations voisins.

TABLEAU XII

Substance	MnO	MnS	FeO	MnF ₂	FeF ₂	Fe ₂ O ₃ α
d en Å	3,12	3,68	3,03	3,30	3,36	$\left\{ \begin{array}{l} 2,88 \\ 2,94 \end{array} \right.$
u	- 10,4	- 10,1	- 7,7	- 11,2	- 12,7	- 84

Ces valeurs sont d'un ordre de grandeur comparable à celui des valeurs obtenues pour les ferrites.

38. Critique des résultats précédents. — Les résultats précédents appellent de nombreuses observations.

A) Les intégrales d'échange, qui sont proportionnelles à u (cf. éq. 67), sont ainsi toutes négatives alors qu'on s'attendrait plutôt à les trouver positives d'après les résultats des études antérieures sur le champ moléculaire des métaux (¹). Par exemple, dans Fe₂O₃α, on trouve $u = -84$ pour des distances d entre atomes de fer de 2,88 Å et 2,94 Å, tandis que dans le fer α, on trouve $u = +138$ pour $d = 2,86$ Å. Dans les ferrites, on trouve des valeurs importantes de u , allant de - 20 à - 40, relatives à des distances interatomiques de 3,49 Å et 3,64 Å à côté de valeurs plus faibles, allant de 0 à - 15 pour une distance de 2,97 Å. Il en est de même pour les composés de manganèse; dans MnO, $u = -10,4$ pour $d = 3,12$ Å, alors que les résultats antérieurs, relatifs notamment (²) au ferromagnétisme de MnBi, MnAs, MnSb, feraient plutôt prévoir que u est positif aux distances supérieures à 2,80 Å. Tous ces résultats sont incohérents et le resteraient si on faisait intervenir dans la discussion la distance entre les couches magnétiques à la place de la distance entre les atomes, ce qui serait plus rigoureux (¹).

B) Dans FeF₂, MnF₂ d'une part et Fe₂O₃α d'autre part, les atomes de fer ne possèdent respectivement que 2 et 4 proches voisins. Malgré

(¹) NÉEL. *Ann. de Physique*, [11], 1936, 5, 232.

(²) GUILLAUD. *Thèse*, Strasbourg, 1943.

cette faible coordination, α n'est pas nul, mais égal à $-0,19$, $-0,22$ ou $-0,36$.

C) Dans plusieurs cas, les anions, qui sont beaucoup plus gros que les cations, entourent ces derniers de si près que des interactions entre cations paraissent impossibles : c'est notamment le cas dans les ferrites, où un ion d'oxygène sépare des ions ferriques A et B et où pourtant u_{ab} est encore égal à -40 , valeur considérable.

39. L'hypothèse de la déformation de la couche magnétique. — On pourrait répondre aux objections A) par l'hypothèse d'une déformation de la couche magnétique $3d$, par rapport à la symétrie sphérique, produite par les charges positives des anions, déformation qui rapprocherait l'une de l'autre les couches magnétiques suivant la direction des liaisons Fe — Fe ou Mn — Mn et équivaldrait à un rapprochement des atomes. Cependant les déformations nécessaires paraissent trop grandes pour être très vraisemblables. En outre, les objections B) et C) subsisteraient. Sans rejeter complètement ce mécanisme, qui en tout état de cause doit jouer un certain rôle, il faut donc rechercher une autre explication.

40. L'hypothèse du superéchange. — Devant ces contradictions, il paraît nécessaire d'adopter un point de vue plus révolutionnaire en admettant qu'il existe des interactions entre les cations magnétiques, par l'intermédiaire des anions d'oxygène, de soufre ou de fluor. Depuis longtemps déjà, H. A. Kramers ⁽¹⁾ a montré l'existence théorique de telles interactions, dites de superéchange, et H. Bizette ⁽²⁾ a mis en avant des arguments d'ordre chimique qui justifient cette hypothèse.

Le paramagnétisme des ions à couche vide ou complète. — Il semble bien que de telles interactions exigent que l'anion servant de « relais », tels que F^- , Cl^- ou O^{--} , prenne, tout au moins partiellement, une configuration non saturée comme $(n-1)p^{5n}$, ou perde un électron pour donner $(n-1)p^5$. Un tel effet, que nous nommerons pour abréger une « déformation », paraît se manifester très directement dans un certain nombre d'autres phénomènes : il s'agit du paramagnétisme constant des composés comme TiO_2 , V_2O_5 , CrO_3 , etc., sur les propriétés desquels G. Foëx a attiré l'attention à différentes reprises ⁽³⁾ et dont les ions possèdent une *couche magnétique vide ou incomplète*. Ce paramagnétisme constant est d'autant plus élevé que

⁽¹⁾ H. A. KRAMERS. *Physica*, 1934, 1, 182 ; *Réunion d'Etudes sur le Magnétisme*. Strasbourg, 1939, 3, 45.

⁽²⁾ H. BIZETTE, *Ann. Physique*, 12^e série, 1, 1946, p. 233.

⁽³⁾ G. FOËX. *J. de Physique*, 1938, 9, 37 ; *Réunion d'Etudes sur le Magnétisme*, Strasbourg, 1939, 3, 187.

le degré d'ionisation du cation est plus élevé, ce qui montre que la « déformation » de l'anion est d'autant plus grande que les charges positives qui l'entourent sont plus concentrées; en outre, cette déformation doit être d'autant plus faible que l'anion est plus électro-négatif : effectivement WF_6 est diamagnétique, tandis que WCl_6 possède un paramagnétisme constant. Dans le même ordre d'idées, le paramagnétisme constant superposé que le nickel possède au-dessus de son point de Curie (1), ou lorsqu'il est dilué dans du cuivre, et que l'on est amené à attribuer à la configuration $3d^{10}$, doit provenir du même mécanisme. Ce paramagnétisme, qui est de $130 \cdot 10^{-6}$ par atome gramme, est bien plus élevé que ceux des substances citées par Foëx qui sont de l'ordre de $20 \cdot 10^{-6}$, conformément à la moindre grande stabilité de la configuration $3d^{10}$ du nickel comparée à la configuration $2p^6$ de l'ion O^{--} .

41. Liaisons directes et liaisons indirectes. — Les arguments précédents montrent qu'il n'est pas déraisonnable d'admettre l'existence d'interactions entre les cations M par l'intermédiaire des anions O qui les coordonnent; nous les désignerons par la notation $M-O-M$ et nous les appellerons des *liaisons indirectes* par opposition avec les liaisons ordinaires $M-M$ que nous nommerons des *liaisons directes*. De même que nous avons représenté les interactions d'échange par un coefficient u de champ moléculaire, nous représenterons les actions de superéchange par un coefficient v de champ moléculaire.

La théorie ne précise malheureusement rien sur l'ordre de grandeur de ces interactions et les facteurs dont elles dépendent, au nombre desquels il faut compter sans doute la charge électrique, la disposition géométrique et la distance des cations voisins, ainsi que l'angle des deux liaisons $M-O-M$. Il existe peut-être aussi des actions de super-échange d'ordre supérieur, du type $M-O-O-M$, $M-O-O-O-M$, etc... Si on considère le grand nombre des variables à côté de la rareté des données utilisables, on ne peut pas davantage conserver l'espoir de débrouiller expérimentalement cette question.

Néanmoins, pour apprécier les progrès apportés par ces nouvelles conceptions, nous ferons une hypothèse très simpliste, certainement inexacte : nous supposerons égales entre elles toutes les interactions indirectes simples, du type $M-O-M$ qu'il est possible d'établir entre un cation et ses voisins, par l'intermédiaire des anions qui les coordonnent, et nous négligerons toutes les autres interactions indirectes.

Nous voyons d'abord que l'objection B) disparaît car l'introduc-

(1) L. NÉEL. *Réunion d'Etudes sur le Magnétisme*, Strasbourg, 1939, 2, 65; M. FALLOT. *J. de Physique*, 1944, 5, 153.

tion des liaisons indirectes coordonne un cation avec un plus grand nombre de voisins que si les liaisons directes existaient seules, de sorte qu'il n'y a pas à s'étonner que les valeurs expérimentales de α soient toujours largement différentes de zéro. L'objection C) disparaît aussi, quant à l'objection A), nous admettrons pour la lever que les liaisons directes des ferrites et des antiferromagnétiques correspondent à des valeurs *positives* du coefficient u de champ moléculaire. Puisque les points de Curie asymptotiques des substances en question sont toujours *négatifs*, il en résulte alors nécessairement que le coefficient v , relatif aux liaisons indirectes, est *négatif*.

42. Détermination de u et de v . — Désignons alors respectivement par p_{aa} et q_{aa} le nombre des liaisons directes et indirectes entre un cation et ses voisins appartenant au même sous-réseau, et par p_{ab} et q_{ab} le nombre des liaisons directes et indirectes entre un cation et ses voisins appartenant à l'autre sous-réseau. Les formules (74) se généralisent alors aisément sous la forme :

$$-n = 2p_{ab}u + 2q_{ab}v; \quad n\alpha = 2p_{aa}u + 2q_{aa}v, \quad (76)$$

et permettent de calculer u et v d'après les données expérimentales, une fois connu le mode de décomposition en sous-réseaux. Comme u est positif et v négatif, le mode le plus stable correspondra aux plus grandes valeurs possibles de p_{aa} et de q_{ab} .

Le tableau XIII indique les principaux modes de décomposition possibles correspondant aux antiferromagnétiques étudiés ainsi que les valeurs correspondantes des p et des q . Pour décrire ces modes de décomposition, nous rangeons les cations par plans successifs numérotés, perpendiculaires à un certain axe Δ indiqué dans le tableau. Dans les modes I, II, IV et V, le sous-réseau A est constitué par les plans d'ordre impair, le sous-réseau B par les plans d'ordre pair. Dans les modes III et VI, le sous-réseau A est constitué par les plans $4n, 4n + 1$ et le sous-réseau B par les plans $4n + 2, 4n + 3$ (1).

Les modes à adopter seront alors les modes II, IV et V, car ils sont respectivement plus stables que les modes I, III et VI.

En appliquant les formules (76), on obtient les valeurs de u et de v données dans le tableau XIV et complétées par l'indication des distances d entre cations voisins et des distances d' entre anion et cation voisins. Ces valeurs sont d'un ordre de grandeur très acceptable. Pour $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$, u possède une valeur relativement grande à rattacher probablement à la proximité plus grande des atomes de fer; quant à la grande valeur de $-v$, peut-être faut-il la rapprocher du fait que

(1) Dans le mode III, tous ces plans sont équidistants; dans le mode VI, les plans $4n + 1$ et $4n + 2$ sont plus écartés que les plans $4n + 2$ et $4n + 3$.

les ions d'oxygène sont entourés d'ions trivalents alors que dans les autres antiferromagnétiques, ils sont entourés par des ions divalents : leur déformation doit donc être plus grande.

TABLEAU XIII

Nombre des liaisons directes ou indirectes relatives à la fragmentation des antiferromagnétiques en sous-réseaux.

Type du réseau (Ewald)	B1		C4		D51	
Antiferromagnétiques correspondants	MnO FeO MnS		FeF ₂ MnF ₂		Fe ₂ O ₃ α	
Mode de décomposition en sous-réseaux	I	II	III	IV	V	VI
Axes Δ	quatern.	tern.	quatern.	quatern.	tern.	tern.
<i>paa</i>	4	6	0	2	0	3
<i>pab</i>	8	6	2	0	4	1
<i>qaa</i>	14	12	4	4	6	6
<i>qab</i>	16	18	8	8	12	12

Cas du ferrite de cuivre. — Dans les ferrites, l'oxygène est également entouré d'ions trivalents donc les liaisons indirectes devraient être intenses. En effet l'examen du réseau cristallin des ferrites fait ressortir que la liaison entre deux atomes de fer A et B, égale à -40

TABLEAU XIV

Substance	MnO	MnS	FeO	FeF ₂	MnF ₂	Fe ₂ O ₃ α
<i>u</i>	0	5,9	5,7	4,0	3,2	18,8
. . . .	-4,6	-6,4	-5,4	-3,2	-2,8	-30
<i>d</i> (Å)	3,12	3,68	3,03	3,36	3,30	2,91 ⁽¹⁾
<i>d'</i> (Å)	2,21	2,61	2,14	2,12	2,11	2,03 ⁽¹⁾

(¹) Valeur moyenne.

dans $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{CuO}$, est constituée par une liaison directe $\text{Fe} - \text{Fe}$ et une liaison indirecte $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$. Comme la valeur u de la liaison directe est probablement très faible à cause de la grande distance $\text{Fe} - \text{Fe}$ ($3,49 \text{ \AA}$), la valeur v_{ab} de la liaison indirecte doit être voisine de -40 , valeur élevée comparable à celle de $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$. Quant aux liaisons entre deux atomes de fer B, égale à -15 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{CuO}$) ou à $0,6$ (Fe_3O_4), elles sont égales à la différence entre une liaison directe u_{bb} positive et deux liaisons indirectes négatives v_{bb} . Comme l'entourage des ions O^{--} est très dissymétrique, il n'est pas probable que v_{bb} soit égal à v_{ab} . Enfin, il semble qu'il faille attribuer les interactions AA à des liaisons indirectes du type $\text{Fe} - \text{O} - \text{O} - \text{Fe}$ qui seraient de l'ordre de -4 .

43. Conclusions. — En résumé, l'introduction du superéchange et des liaisons indirectes apporte un peu de clarté dans l'interprétation des propriétés magnétiques des ferrites et des antiferromagnétiques, moyennant l'adoption de valeurs de u et de v d'un ordre de grandeur raisonnable et compatible avec ce qu'on sait par ailleurs. Cependant, on ne pourra faire des progrès dans la discussion de ces phénomènes que lorsqu'on disposera d'une théorie plus détaillée de ce genre d'interactions.

Toutes les liaisons indirectes de superéchange que nous avons rencontrées jusqu'ici étaient des liaisons négatives, favorisant l'orientation antiparallèle des moments magnétiques des deux cations. Il est permis cependant de douter de la généralité de ce résultat : on sait en effet qu'il existe un alliage de Heusler MnAlCu_2 dans lequel le ferromagnétisme est lié à l'existence d'une surstructure où chaque atome de manganèse est directement entouré de 8 voisins de cuivre situés à la distance de $2,57 \text{ \AA}$, tandis que les premiers voisins de manganèse sont situés à une distance de $4,20 \text{ \AA}$, distance telle que les liaisons directes $\text{Mn} - \text{Mn}$ sont certainement négligeables. Le ferromagnétisme provient donc de liaisons indirectes $\text{Mn} - \text{Cu} - \text{Mn}$ positives, dans lesquelles les ions de cuivre qui servent de relais sont dans la configuration $3d^{10}$.

APPENDICE I

Calcul de l'aimantation spontanée.

Soit à calculer numériquement, en fonction de T, les solutions du système (cf. § 10) :

$$\left. \begin{aligned} \delta_a &= M_j B_j \left[\frac{M_j n (\alpha \lambda \delta_a + \mu \delta_b)}{RT} \right] \\ \delta_b &= M_k B_k \left[\frac{M_k n (\beta \mu \delta_b + \lambda \delta_a)}{RT} \right] \end{aligned} \right\} \quad (77)$$

relatif pour plus de généralité à des atomes A et B différents, de nombre quantique interne j et k . Posons :

$$u = \frac{M_j n}{RT} (\alpha \lambda \delta_a + \mu \delta_b); \quad v = \frac{M_k n}{RT} (\beta \mu \delta_b + \lambda \delta_a). \quad (78)$$

Proposons-nous de trouver un point pour lequel :

$$\frac{\delta_a}{\delta_b} = \frac{M_j B_j [u]}{M_k B_k [v]} = \varphi, \quad (79)$$

φ étant un nombre donné *a priori*.

En éliminant δ_a , δ_b , $B_j[u]$ et $B_k[v]$ entre les équations précédentes, on obtient :

$$\frac{u}{v} = \frac{M_j}{M_k} \frac{\alpha \lambda \varphi + \mu}{\beta \mu + \lambda \varphi} = \Psi. \quad (80)$$

Ψ est donc connu en fonction de φ .

En prenant les logarithmes, ces deux dernières équations s'écrivent :

$$\begin{aligned} \log B_j[u] - \log B_k[v] &= \log \frac{M_k \varphi}{M_j} \\ \log u - \log v &= \log \Psi. \end{aligned} \quad (81)$$

Si nous avons tracé préalablement sur un graphique les deux courbes C et C' d'équations :

$$(C) \begin{cases} x = \log B_j[u] \\ y = \log u \end{cases} \quad (C') \begin{cases} x = \log B_k[v] \\ y = \log v \end{cases} \quad (82)$$

il s'agira donc de trouver deux points M et M', respectivement placés sur les courbes (C) et (C'), tels que la différence des ordonnées soit égale à $\log \frac{M_k \varphi}{M_j}$ et la différence des abscisses égale à $\log \Psi$. Cette opération s'effectue très aisément au moyen d'un transparent.

v et $B_k[v]$ ayant été ainsi déterminés, on calcule ensuite T par la formule suivante, déduite de (78) et de (79) :

$$\frac{RT}{M_k^2 n} = (\beta\mu + \lambda\varphi) \frac{B_k[v]}{v}, \quad (83)$$

ainsi que l'aimantation spontanée résultante δ_s :

$$\delta_s = \lambda\delta_a - \mu\delta_b = (\lambda\varphi - \mu)M_k B_k[v]. \quad (84)$$

En choisissant successivement différentes valeurs de φ , on construira ainsi point par point la courbe cherchée.

Point de Curie. — Au point de Curie, u et v sont infiniment petits, donc, d'après les équations (7) et (79) :

$$\varphi = \frac{M_j(j+1)ku}{M_k(k+1)jv}, \quad (85)$$

et en reportant cette valeur dans (80), on voit que φ est racine de l'équation du second degré :

$$\frac{\lambda C_k}{C_j} \varphi^2 + \left(\frac{\beta\mu C_k}{C_j} - \lambda\alpha \right) \varphi - \mu = 0. \quad (86)$$

APPENDICE II

Calcul de l'aimantation spontanée au voisinage du point de Curie.

Dans les équations fondamentales (24), δ_a et δ_b étant très petits, on peut développer en série B_j sous la forme donnée en (7). Posons alors :

$$U = \frac{R}{Mn} (\alpha\lambda\delta_a + \mu\delta_b); \quad V = \frac{R}{Mn} (\beta\mu\delta_b + \lambda\delta_a). \quad (87)$$

En se limitant aux termes en U^3 et V^3 , les équations (24) se transforment en :

$$\left. \begin{aligned} \frac{V - \beta U}{1 - \alpha\beta} - \frac{\lambda CU}{T} &= -\frac{\lambda DU^3}{T^3} \\ \frac{U - \alpha V}{1 - \alpha\beta} - \frac{\mu CV}{T} &= -\frac{\mu DV^3}{T^3} \end{aligned} \right\} \quad (88)$$

en posant pour abrégé :

$$C = \frac{M^2 n}{R} \frac{j+1}{3j}; \quad D = \frac{M^2 n}{R} \frac{[(j+1)^2 + j^2](j+1)}{90j^3}. \quad (89)$$

Quand T tend vers le point de Curie θ , le rapport $U : V$ tend vers une certaine limite k solution des deux équations (88) écrites sans second membre :

$$\frac{1 - \beta k}{1 - \alpha \beta} - \frac{\lambda C k}{\theta} = 0; \quad \frac{k - \alpha}{1 - \alpha \beta} - \frac{\mu C}{\theta} = 0; \quad (90)$$

k est alors la racine positive de l'équation suivante obtenue en éliminant θ entre les deux équations (90) :

$$\lambda k^2 + (\beta \mu - \lambda \alpha) k - \mu = 0. \quad (91)$$

A une température T , inférieure au point de Curie et très voisine de celui-ci, on peut poser :

$$T = \theta - t; \quad U : V = k + \varepsilon, \quad (92)$$

où t et ε sont des infiniment petits.

En substituant ces expressions dans les équations (88), on obtient, en négligeant les infiniment petits d'ordre supérieur à t , deux équations linéaires et homogènes en t , ε et V^2 , d'où on tire notamment, en éliminant ε et compte tenu de (91) :

$$\lambda k + \frac{\mu}{k} = \frac{DV^2}{C\theta t} k \left(k^2 \lambda + \frac{\mu}{k^2} \right). \quad (93)$$

Mais d'autre part, on déduit des équations (87), (90) et (91) qu'en négligeant les infiniment de l'ordre de $t^{3/2}$, l'aimantation spontanée s'écrit :

$$\mathfrak{A}_s = \lambda \mathfrak{A}_a - \mu \mathfrak{A}_b = \frac{RVC\sqrt{k}}{Mn\theta} \left(\lambda \sqrt{k} - \frac{\mu}{\sqrt{k}} \right), \quad (94)$$

et en remplaçant V par sa valeur tirée de (93) :

$$\mathfrak{A}_s = M^{\frac{j+1}{3j}} \left(\lambda \sqrt{k} - \frac{\mu}{\sqrt{k}} \right) \sqrt{\frac{Cl \left(\lambda k + \frac{\mu}{k} \right)}{D\theta \left(\lambda k^2 + \frac{\mu}{k^2} \right)}}. \quad (95)$$

Pour $j = \frac{5}{2}$, on trouve que :

$$\frac{j+1}{3j} \sqrt{\frac{C}{D}} = 1,486, \quad (96)$$

d'où l'expression (34) donnée plus haut.