

ANNALES DE L'INSTITUT FOURIER

LOUIS NÉEL

Preuves expérimentales du ferromagnétisme et de l'antiferromagnétisme

Annales de l'institut Fourier, tome 1 (1949), p. 163-183

http://www.numdam.org/item?id=AIF_1949__1__163_0

© Annales de l'institut Fourier, 1949, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de l'institut Fourier » (<http://annalif.ujf-grenoble.fr/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

PREUVES EXPÉRIMENTALES DU FERRIMAGNÉTISME ET DE L'ANTIFERROMAGNÉTISME

par Louis NÉEL.

SOMMAIRE

Après avoir précisé la structure cristalline des ferrites et rappelé les hypothèses fondamentales qui forment la base de la théorie des propriétés magnétiques de ces substances, proposée en 1948 par l'auteur, on expose une série de résultats expérimentaux récents qui viennent à l'appui de la théorie. Les premiers se rapportent à la prédiction du moment moléculaire à saturation des ferrites purs : on montre que les écarts avec la théorie proviennent de l'intervention du moment orbital. On étudie le passage des ferrites normaux et inverses à l'état statistique et on applique les résultats au ferrite de cuivre. On donne l'interprétation des variations avec la concentration du moment moléculaire à saturation des ferrites mixtes contenant du zinc et on étudie le rôle des fluctuations du champ moléculaire. On montre comment l'extension à ces substances de la théorie du champ moléculaire permet de décrire d'une manière approchée les variations thermiques de l'aimantation spontanée et de la susceptibilité magnétique au-dessus du point de Curie et on rappelle le rôle éventuel de la variation thermique du champ moléculaire.

Après avoir remarqué que les intégrales d'échange sont toutes *négatives* dans les ferrites, on montre que la structure magnétique atomique de ces corps les rapproche plus des antiferromagnétiques que des ferromagnétiques ordinaires métalliques et on propose de les ranger dans une classe spéciale : celle des *ferrimagnétiques*. On cite des expériences récentes, par diffraction de neutrons, qui

apportent une preuve directe de la décomposition du réseau des antiferromagnétiques en deux sous-réseaux à aimantations spontanées opposées, proposée depuis longtemps par l'auteur à la base de sa théorie de l'antiferromagnétisme.

Enfin, on passe en revue les différents arguments en faveur de l'existence dans les antiferromagnétiques et dans les ferrimagnétiques d'interactions d'échange indirectes, du type superéchange, par l'intermédiaire des atomes d'oxygène : on cite l'exemple crucial du sesquioxyde de fer rhomboédrique dont la structure magnétique atomique est prévue entièrement différente, selon qu'il existe ou non des interactions indirectes d'échange. La structure autrefois proposée par l'auteur, admettant l'existence de ces interactions indirectes, est précisément celle qui vient d'être trouvée par diffraction de neutrons.

1. Les ferrites et leur réseau cristallin.

Les ferrites $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MO}$, à structure de spinelle, où M est un métal bivalent, se rangent, suivant leurs propriétés magnétiques en deux catégories : celle des ferrites paramagnétiques, comprenant les ferrites de zinc et de cadmium, et celle des ferrites ferromagnétiques, comme les ferrites de manganèse, cobalt, nickel, etc... Ces derniers, comme l'a fait ressortir J. L. SNOEK [1], présentent un grand intérêt industriel car ce sont des ferromagnétiques isolants électriques, mais leur intérêt théorique n'est pas moindre étant donné leurs curieuses propriétés : leur moment moléculaire à saturation, de 1 à 5 μ_B ($\mu_B =$ magnéton de Bohr), est beaucoup plus faible que le moment résultant des ions magnétiques contenus dans la molécule qui varie de 10 à 15 μ_B . De même, au-dessus du point de Curie, la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique, étudiée par A. SERRES [2], possède une allure hyperbolique assez extraordinaire, avec concavité dirigée vers l'axe des T et asymptote s'extrapolant vers une température absolue négative, qui la différencie nettement de celle des ferromagnétiques ordinaires, dont l'allure est rectiligne conformément à la loi de Curie-Weiss, avec une faible convexité vers l'axe des T, au voisinage du point de Curie.

Dans le réseau cristallin de ces spinelles, les ions d'oxygène forment sensiblement un empilement cubique compact dans les interstices duquel les ions métalliques peuvent occuper des emplacements appartenant à deux catégories différentes : les sites tétraédriques, ou sites A, entourés de quatre atomes d'oxygène, et les sites octaédriques, ou sites B, entourés de six atomes d'oxygène : on compte, par molécule, 1 site A et 2 sites B. Dans les *ferrites normaux*, les deux ions Fe^{+++} occupent les sites B tandis que l'ion M^{++} occupe le site A. Cependant, BARTH et POSNJACK [3] ont montré qu'il existait aussi des *ferrites inverses* dans lesquels c'est un ion Fe^{+++} qui occupe le site A tandis que l'ion Fe^{+++} restant et l'ion M occupent les deux sites B. De l'étude aux rayons X des

ferrites de Zn, Cd, Mg, Cu, VERWEY et HEILMANN [4] ont conclu que les ferrites ferromagnétiques sont des ferrites inverses tandis que les ferrites paramagnétiques sont des ferrites normaux.

2. Interprétation des propriétés magnétiques. Hypothèse fondamentale.

Pour interpréter les propriétés magnétiques de ces corps, nous avons supposé [5] que les principales interactions magnétiques d'échange se produisent entre les ions placés sur les sites A et les ions placés sur les sites B et que ces interactions, dites interactions AB, sont *essentiellement négatives*. En fait, il existe aussi des interactions AA entre les ions placés sur les sites A, et des interactions BB entre les ions placés sur les sites B, mais comme nous le verrons plus tard, elles sont nettement plus faibles et en général également négatives. L'existence de fortes interactions négatives AB oblige, au voisinage du zéro absolu, les moments magnétiques des ions situés en A à s'aligner parallèlement entre eux pour donner une résultante M_{as} dirigée en sens inverse de la résultante M_{bs} des moments magnétiques des ions situés en B, qui, eux aussi, sont tous parallèles entre eux. On observe ainsi une aimantation spontanée résultante dont la valeur M_s est égale à la différence $M_{bs} - M_{as}$. Comme, dans un ferrite inverse, les deux ions Fe^{+++} sont situés l'un en A, l'autre en B, leurs moments magnétiques sont orientés en sens inverse et se détruisent, de sorte que le moment moléculaire observé est simplement égal au moment magnétique m de l'ion M^{++} .

3. Le moment moléculaire à saturation des ferrites purs.

Le matériel expérimental dont on disposait au moment de la publication de cette théorie était assez maigre et il n'y avait guère que la magnétite qui permit de vérifier les prédictions théoriques de la valeur du moment à saturation. Depuis, de nombreuses expériences ont été entreprises indépendamment dans différents laboratoires pour vérifier ce point [6]. Les cercles noirs de la figure 1 indiquent les moments moléculaires à saturation des ferrites de Mn, Fe, Co, Ni, Cu d'après les déterminations de WEISS et FORRER [7], E. W. GORTER [8] à Eindhoven, C. GUILLAUD [9] à Bellevue, L. WEIL, L. BOCHIROL et R. PAUTHENET [10] à Grenoble. La précision est d'ailleurs bonne : c'est ainsi que pour le ferrite de

nickel les valeurs obtenues concordent à un pour cent près pour des échantillons préparés et étudiés dans trois laboratoires différents, par des méthodes différentes. Du point de vue théorique, si l'on admet que le moment orbital est bloqué par le champ électrique cristallin, M_s doit varier de $5\mu_B$ pour Mn jusqu'à 0 pour Zn, comme

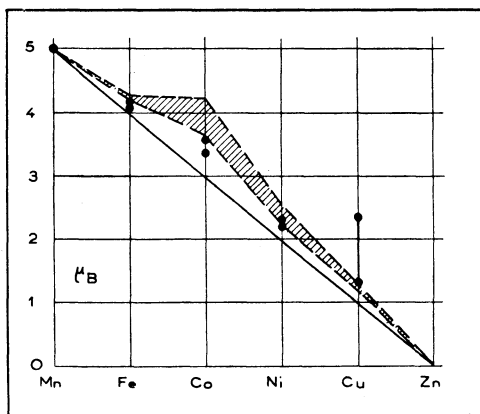


Fig. 1.

le représente la droite en trait plein de la figure 1. Remarquons d'abord que cette droite théorique donne bien l'allure générale des résultats expérimentaux, mais cependant les moments magnétiques observés sont systématiquement plus grands que les moments calculés.

4. Le rôle du moment orbital.

L'origine de ce désaccord doit être probablement recherchée dans l'influence du moment orbital. D'une part en effet, en ce qui concerne l'ion Mn^{+++} qui est dans un état s , le moment magnétique prévu ($5\mu_B$) est égal au moment expérimental; d'autre part, les mesures de résonance magnétique, de BICKFORD [11] pour la magnétite, de BELJERS et POLDER [12] sur le ferrite de nickel, donnent des valeurs de g supérieures à 2 et mettent en évidence l'intervention du moment orbital. Pour obtenir une idée grossière des augmentations du moment magnétique m à attendre de ce chef, j'ai interprété les valeurs des constantes de Curie C des sels de Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Cu^{++} , telles qu'elles ont été rassemblées par

G. FOËX [13], comme étant dues au mélange dans le sel d'une proportion x convenable d'ions à orbitales bloquées avec

$$C = 4\mu_B^2 S(S + 1) : 3R$$

et $1 - x$ d'ions à orbitales libres, à multiplet large, avec

$$C = g^2 \mu_B^2 J(J + 1) : 3R.$$

Chaque sel paramagnétique fournit ainsi une certaine valeur de x à partir de laquelle on peut calculer le moment ferromagnétique correspondant par la formule $m = [2Sx + (1 - x)(2S + L)]\mu_B$. Suivant les sels, on obtient ainsi des moments différents, mais situés dans la région hachurée de la figure 1. On remarque que les moments à saturation des ferrites correspondent avec assez de précision aux moments des sels dans lesquels le moment orbital est le plus énergiquement bloqué. L'explication proposée paraît donc très vraisemblable.

5. Le cas du ferrite de cuivre [6].

Il reste à examiner le cas du ferrite de cuivre pour lequel la figure 1 donne deux valeurs expérimentales du moment, l'une de $1,37 \mu_B$ relative à un ferrite longtemps recuit à 300°C , l'autre de $2,36 \mu_B$ relative à un ferrite trempé depuis 1000°C . Pour expliquer ce phénomène, remarquons d'abord que la nature, normale ou inverse, d'un ferrite dépend de l'affinité de l'ion M pour les sites A ou les sites B. Cette affinité peut se définir par la valeur w de l'énergie à dépenser pour faire passer un ion M d'un site B à un site A, ce passage étant naturellement accompagné du passage en sens inverse d'un ion Fe^{+++} d'un site A à un site B. Si, pour simplifier, nous supposons que, pour n molécules, tous les arrangements possibles des n ions M sur les n sites A et les $2n$ sites B disponibles soient également probables a priori, l'application de la statistique de Boltzmann permet de calculer à chaque température la répartition la plus probable, c'est-à-dire la répartition d'équilibre. Soit y et $1 - y$ les proportions des ions M situés sur les sites A et les sites B, on trouve

$$(1) \quad \frac{y(1+y)}{(1-y)^2} = e^{-\frac{w}{kT}}.$$

A une valeur négative de w correspond au zéro absolu un ferrite

normal ($y = 1$) et à une valeur positive de w correspond un ferrite inverse ($y = 0$).

Ceci posé, dans la série Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, où les ions M sont rangés par numéros atomiques croissants, les 5 premiers ferrites sont inverses tandis que le dernier est normal. Il est donc logique de penser que w d'abord positif pour le manganèse décroisse régulièrement à mesure que le numéro atomique augmente pour devenir négatif avec le zinc. L'énergie w du cuivre, encore positive, doit donc être particulièrement petite. Lorsque w/k est supérieur à 6 ou 7 000 degrés, les valeurs de y , correspondant aux températures accessibles dans les expériences, restent pratiquement nulles : c'est ce qui doit se produire pour Mn, Fe, Co, Ni. Au contraire, si w/k est faible, de l'ordre de 1 000 degrés, comme ce doit être le cas du cuivre, on obtient à haute température des valeurs de y de l'ordre de quelques dixièmes : une telle répartition des ions peut être conservée en faux équilibre à basse température, au moyen d'une trempe énergétique. Le moment moléculaire à saturation M_s est alors une fonction de y donnée par

$$(2) \quad M_s = [m + 2y(5 - m)]\mu_B.$$

Connaissant M_s , on peut ainsi calculer y et, en supposant que cette valeur corresponde à la répartition d'équilibre à la température T , à partir de laquelle la trempe a été faite, on peut calculer la valeur de w/k . Si la théorie est correcte on doit retrouver les mêmes valeurs de w/k , pour différentes valeurs de la température de trempe. Le tableau I résume les résultats obtenus d'après les expériences de L. WEIL, L. BOCHIROL et R. PAUTHENET [10]; des résultats du même ordre ont été obtenus par E. W. GORTER [8]. Effectivement, on obtient des valeurs de w/k sensiblement constantes et voisines de 1 600°. Il semble donc que les variations du moment à saturation du ferrite de cuivre, en fonction du traitement thermique, reçoivent de la sorte une interprétation satisfaisante.

TABLEAU I

T°C	300	400	600	695	800	850	900	995
μ_s	1,37	1,69	1,99	2,01	2,08	2,18	2,26	2,36
w/k	1 700°	1 500°	1 300°	1 600°	1 700°	1 600°	1 600°	1 555°

E. W. GORTER a montré [8] que le ferrite de magnésium se comportait d'une manière analogue. De la même façon, il faut sans doute admettre que le ferrite de zinc ne soit pas tout à fait normal et qu'il contienne en proportions variables suivant la nature du traitement thermique, des ions Zn^{++} sur les sites B. C'est sans doute dans cet ordre d'idées qu'il faut rechercher l'interprétation des variations considérables de la susceptibilité du ferrite de zinc, observées par L. BOCHIROL et R. PAUTHENET [10], suivant qu'il est recuit ou trempé.

6. Moment à saturation des ferrites mixtes.

L'étude des ferrites mixtes Fe_2O_3 , $x\text{ZnO}$, $(1-x)\text{MO}$ a fourni également des résultats fort intéressants. Dans un ferrite pur inverse $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MO}$, remplaçons un atome M par un atome de zinc. Si m est le moment de M, il se produit d'abord une variation de moment égale à $-m$, puisque le moment de l'ion Zn^{++} est nul. Mais l'ion Zn va se placer en A, tandis que l'ion M était placé en B : le remplacement est donc accompagné du passage d'un ion Fe^{+++} d'un site A à un site B. Dans ce passage, le moment de l'ion Fe, égal à $5\mu_B$, doit se retourner, d'où une variation de moment égal à $10\mu_B$. Au total, le remplacement d'un atome M par un atome Zn produit donc une variation de moment égale à $(10-m)\mu_B$. On en déduit que la tangente initiale à la courbe $M_s=f(x)$, représentant la variation avec la concentration du moment moléculaire à saturation, qui part de $M_s=m$ pour $x=0$, doit s'extrapoler vers 10 magnétons de Bohr, pour $x=1$, c'est-à-dire pour le ferrite de zinc pur. E. W. GORTER [8] a constaté qu'il en était effectivement ainsi en prenant successivement Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Li pour jouer le rôle de M.

La figure 4, tracée d'après les valeurs de C. GUILLAUD [9] et de E. W. GORTER [8] permet de comparer l'expérience à la théorie, dans le cas des ferrites mixtes de nickel et de zinc : la tangente initiale théorique est la droite AB. Lorsque x dépasse 0,3, la courbe M_s s'écarte notablement de la tangente initiale et le moment observé devient plus petit que le moment prévu. Nous expliquerons plus loin ce phénomène (§ 12).

Il a été question plus haut du ferrite de lithium : c'est un cas assez exceptionnel. Comme l'a montré E. W. GORTER [8], tout se passe comme si deux ions M^{++} d'un ferrite ordinaire étaient remplacés l'un par un ion Li^+ , l'autre par un ion Fe^{+++} , de sorte que la

neutralité électrique est conservée. L'ion Li^+ étant dépourvu de moment magnétique, on prévoit pour la molécule Fe_2O_3 , $\frac{1}{2} \text{FeO}$, $\frac{1}{2} \text{LiO}$ un moment magnétique de $2,5\mu_B$ conformément à l'expérience.

7. Extension de la théorie du champ moléculaire aux ferrites.

Il s'agit maintenant d'étudier l'influence de la température sur les propriétés fondamentales des ferrites : aimantation spontanée et susceptibilité au-dessus du point de Curie. Signalons d'abord

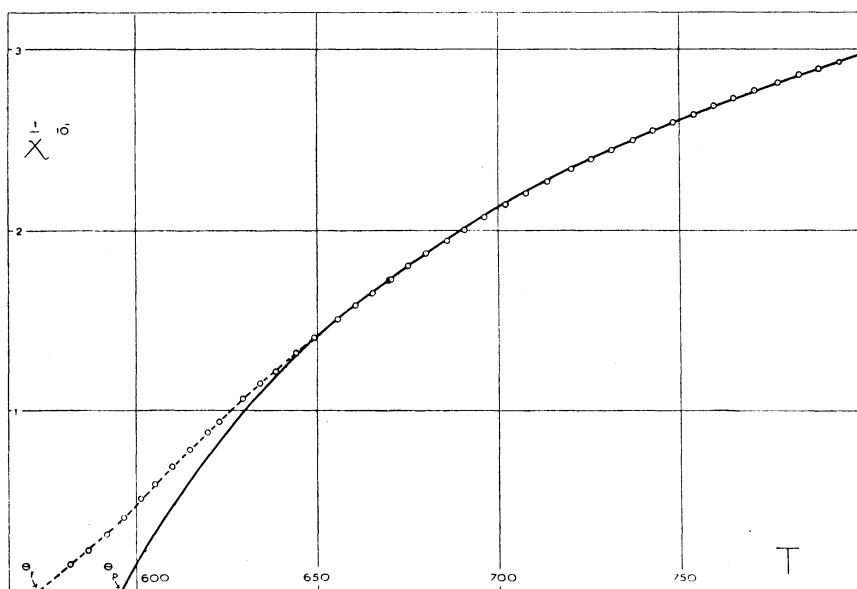


Fig. 2.

l'extrême difficulté du problème en précisant que, dans un ferrite pur où deux sortes différentes d'atomes se répartissent sur deux catégories de sites, il faut introduire 9 intégrales d'échange différentes et que, dans les ferrites mixtes, avec trois sortes d'atomes, il faut en introduire 18 ; de plus, parmi ces atomes, il y en a dont le spin résultant est grand, par exemple $5/2$ pour Fe^{+++} . Si l'on songe que, dans les ferromagnétiques ordinaires, le problème le plus simple, celui des atomes de spin $1/2$ avec une seule intégrale d'échange,

n'est pas encore résolu d'une manière satisfaisante, on conviendra de la nécessité d'introduire ici des simplifications radicales. Pour cela, nous avons généralisé l'hypothèse du champ moléculaire de Weiss, en reprenant une méthode que nous avons jadis utilisée dans l'étude des solutions solides binaires [14].

Désignons respectivement par $\vec{M}_a$ et $\vec{M}_b$ les aimantations, rapportées à une molécule-gramme, des ions situés sur les sites A et les sites B ; nous supposons que l'action, sur un ion quelconque placé en A, de ses voisins situés en A et en B est équivalente à un champ moléculaire $\vec{H}_a$, fonction linéaire de M_a et de M_b :

$$(3) \quad \vec{H}_a = n(\alpha \vec{M}_a - \vec{M}_b).$$

Nous remplaçons de même les actions sur un ion placé en B par un champ moléculaire $\vec{H}_b$ tel que

$$(4) \quad \vec{H}_b = n(\beta \vec{M}_b - \vec{M}_a).$$

Les trois coefficients de champ moléculaire — n , $n\alpha$, $n\beta$ définissent ainsi les interactions AB, AA et BB. L'hypothèse fondamentale énoncée dans le paragraphe 2, se traduit ici en disant que n est essentiellement positif tandis que α et β sont petits devant l'unité.

Désignons alors par C_a et C_b les constantes de Curie, au sens ordinaire du terme, des ions magnétiques situés en A et en B, on trouve alors que la susceptibilité moléculaire χ_M est donnée dans la région paramagnétique par la formule

$$(5) \quad \frac{1}{\chi_M} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta}$$

où les trois constantes χ_0 , σ , θ sont reliées aux coefficients de champ moléculaire par les relations

$$(6) \quad \frac{C^2}{\chi_0} = n(2C_a C_b - \alpha C_a^2 - \beta C_b^2),$$

$$(7) \quad \sigma C^3 = n^2 C_a C_b [(1 + \alpha)C_a - (1 + \beta)C_b]^2,$$

$$(8) \quad \theta C = n C_a C_b (2 + \alpha + \beta),$$

avec

$$(9) \quad C = C_a + C_b.$$

L'expérience montre précisément que la susceptibilité des ferrites est représentable par une formule du type [5], avec une précision de quelques millièmes, pourvu que les points situés au voisinage du point de Curie soient exclus, tandis qu'elle est en désaccord complet avec la loi du paramagnétisme à champ moléculaire

$$(10) \quad \frac{1}{\chi_M} = \frac{T}{C_a + C_b} - n$$

de Curie-Weiss. La figure 2 permet de juger les résultats obtenus, pour la magnétite $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{FeO}$, d'après les mesures de Kopp [15]. On trouve des résultats analogues pour les ferrites de magnésium, de plomb, de cadmium, de nickel [5].

8. Influence des fluctuations du champ moléculaire.

La figure 2 montre qu'au voisinage du point de Curie la susceptibilité, calculée d'après la formule [5], ajustée à haute température, s'écarte de plus en plus de la courbe expérimentale, de manière telle que le point de Curie paramagnétique θ_p , c'est-à-dire la température à laquelle la susceptibilité devient infinie d'après la formule [5], est situé au-dessus du point de Curie ferromagnétique θ_f , défini comme le point d'apparition des propriétés ferro-

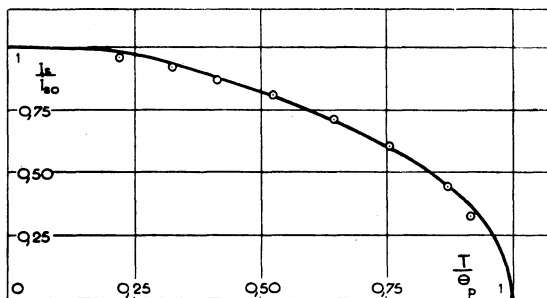


Fig. 3.

magnétiques : la différence $\theta_p - \theta_f$ est de l'ordre de 50 à 100 degrés. Les ferromagnétiques métalliques présentent le même phénomène(16) avec des différences $\theta_p - \theta_f$ qui sont du même ordre de grandeur : 20° pour le nickel, 50° pour le fer. Cette différence est due aux fluctuations du champ moléculaire et elle traduit simplement le fait que l'approximation du champ moléculaire devient mauvaise au voisinage du point de Curie : il n'y a donc rien d'étonnant à la retrouver chez les ferrites. L'intensité des fluctuations varie évidemment en raison inverse du nombre des voisins ; elles seront donc plus grandes dans les ferrites, où par exemple un

atome situé en A ne possède que 4 voisins A, que dans le nickel où chaque atome possède 12 voisins. Dans les ferrites mixtes contenant du zinc, où les ions magnétiques sont dilués par des ions non magnétiques, elles doivent devenir encore plus grandes : l'expérience montre en effet qu'il n'est plus possible de représenter la susceptibilité magnétique de la substance par une formule du type (5).

9. Variation thermique de l'aimantation spontanée.

Nous avons montré antérieurement (5) comment calculer les aimantations spontanées partielles $\vec{M}_{as}$ et $\vec{M}_{bs}$ des deux sous-réseaux en fonction de la température, connaissant les coefficients de champ moléculaire n , α et β ; l'aimantation spontanée observable est égale à la somme géométrique $\vec{M}_{as} + \vec{M}_{bs}$. On peut ainsi interpréter les allures, variant beaucoup d'un ferrite à l'autre, que présente la variation thermique de l'aimantation spontanée de ces corps, allures d'ailleurs très différentes de celles des ferromagnétiques métalliques. Pour la magnétite, la théorie remporte un succès significatif car les mêmes valeurs des coefficients de champ moléculaire permettent de rendre compte en même temps des propriétés au-dessus et au-dessous du point de Curie comme le montre la figure 3 où la courbe d'aimantation spontanée représentée en trait plein a été calculée d'après les valeurs de n , α , et β déterminées dans la région paramagnétique : l'accord avec les valeurs expérimentales de P. WEISS [17] est très bon.

TABLEAU II

SUBSTANCE	C	n	α	β
Fe_2O_3 ; FeO	11,76	184	— 0,51	+ 0,01
Fe_2O_3 ; NiO	9,76	240	— 0,21	— 0,15
Fe_2O_3 ; 0,8 NiO ; 0,2 ZnO	9,56	235	— 0,48	— 0,16
Fe_2O_3 ; 0,4 NiO ; 0,6 ZnO	9,16	284	— 1,16	— 0,15
Fe_2O_3 ; 0,3 NiO ; 0,7 ZnO	9,06	413	— 3,08	— 0,14

Finalement, pour fixer les idées, le tableau II donne les valeurs des coefficients de champ moléculaire de la magnétite, du ferrite de nickel et d'un certain nombre de ferrites mixtes de nickel et de zinc : ces valeurs sont données à titre provisoire, pour fixer les idées, car

les mesures paramagnétiques sur lesquelles elles reposent [18] n'ont pas été poussées à une température suffisamment haute pour que la précision soit très bonne. La valeur de n est toujours rapportée à une molécule gramme.

On remarquera que dans les ferrites mixtes de nickel et de zinc, les valeurs de n et de β restent sensiblement indépendantes de la concentration, tandis que α décroît beaucoup quand la proportion de zinc augmente. Il convient d'attendre d'autres expériences avant d'interpréter ce phénomène.

10. L'énergie de désaimantation.

L'énergie d'aimantation E_m , par molécule gramme, s'écrit avec les mêmes notations que plus haut

$$(11) \quad E_m = -\frac{1}{2}n(\alpha M_{as}^2 + 2M_{as}M_{bs} + \beta M_{bs}^2)$$

En appliquant cette formule à la magnétite, on obtient $-E_m = 2,2 \cdot 10^{11}$ ergs environ. Cette énergie d'aimantation est accessible expérimentalement, par l'étude des anomalies de la chaleur spécifique, car il faut fournir l'énergie supplémentaire $-E_m$ à la substance pour l'amener à l'état paramagnétique. Des diverses mesures effectuées sur la magnétite (19), on peut conclure que cette énergie est de l'ordre de $1,5$ à $2,0 \cdot 10^{11}$ ergs par molécule-gramme, en bon accord avec la valeur théorique. Au contraire, si nous considérons la magnétite comme un ferromagnétique ordinaire, à champ moléculaire positif, obéissant à la théorie de P. WEISS [20] et contenant par molécule un ion magnétique à spin $S = 4/2$, on aurait

$$(12) \quad E_m = -\frac{n}{2}(4\mu_B)^2$$

avec $n = \theta_f/C$, où la constante de Curie C est donnée par

$$(13) \quad C = \frac{4S(S+1)\mu_B^2}{3R}.$$

On trouve alors $-E_m = 0,75 \cdot 10^{11}$ ergs, valeur qui est certainement au moins deux fois plus petite que la valeur expérimentale. Là aussi l'expérience est en faveur du caractère antiferromagnétique de la magnétite.

11. Les difficultés de la théorie.

Le même procédé, appliqué au ferrite de nickel, ne fournit pas d'aussi bons résultats, mais, il ne faut pas trop s'en étonner car les hypothèses de départ de la théorie sont vraiment si simplistes qu'il serait enfantin d'espérer un accord parfait avec l'expérience. En particulier, on traite en même temps les deux catégories différentes d'ions situés en B, en les remplaçant par une seule catégorie d'ions de moment magnétique moyen. Si un tel procédé donne de bons résultats pour la magnétite, où les ions Fe^{+++} et Fe^{++} possèdent des moments voisins, il n'est pas certain qu'il en soit de même pour le ferrite de nickel dans lequel le moment de l'ion Fe^{+++} est deux fois et demi plus grand que celui de l'ion Ni^{++} .

La variation thermique des coefficients de champ moléculaire, que nous avons négligée, peut être aussi une cause de désaccord. Nous avons en effet montré autrefois (21), en ce qui concerne les métaux ferromagnétiques, que les intégrales d'échange varient très rapidement avec la distance qui sépare deux atomes voisins, passant par exemple de zéro à la valeur maximum pour une variation de dix pour cent de cette distance. Par le simple effet de la dilatation, il faut s'attendre à une variation des coefficients de champ moléculaire de l'ordre de quelques dix-millièmes par degré. A cet effet de dilatation se superpose également un effet d'oscillation. Ces mêmes phénomènes doivent se reproduire dans les ferrites.

En particulier, si nous supposons que les coefficients de champ moléculaire sont des fonctions linéaires de la température, l'équation (5) garde la même forme mais la valeur des coefficients change. Par exemple, si nous posons

$$(14) \quad n = n_0(1 + \gamma T)$$

et si α et β restent constants, la nouvelle valeur C' de C s'écrit

$$(15) \quad \frac{1}{C'} = \frac{1}{C_a + C_b} + \frac{\gamma}{\chi_0}.$$

La constante C' n'est plus égale à la constante de Curie théorique. Malheureusement, pour l'instant, nous ignorons complètement la valeur de γ et il est difficile de dire si cette correction de variation thermique du champ moléculaire est importante.

12. Influence des fluctuations du champ moléculaire sur l'aimantation à saturation des ferrites mixtes de nickel et de zinc.

Les précisions que nous venons d'obtenir sur les valeurs numériques des coefficients de champ moléculaire permettent de reprendre la question de l'aimantation à saturation des ferrites mixtes de nickel

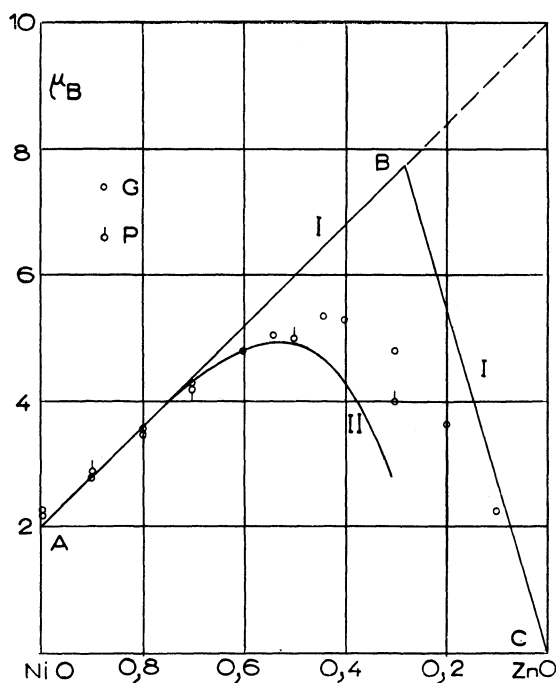


Fig. 4.

et de zinc, riches en zinc. Dans ces ferrites, les moments résultants M_{as} et M_{bs} des ions situés en A et en B sont donnés par les formules suivantes établies en prenant respectivement égaux à $5\mu_B$ et $2\mu_B$ les moments des ions Fe^{+++} et Ni^{++} :

$$(16) \quad M_{as} = 5(1 - x)\mu_B$$

$$(17) \quad M_{bs} = [5(1 + x) + 2(1 - x)]\mu_B$$

M_{as} diminue lorsque x croît, tandis que M_{bs} augmente. Un ion situé en B est soumis de la part des ions A à un champ moléculaire nM_{as} dirigé dans le sens de l'aimantation spontanée résultante et de la

part des ions B à un champ moléculaire βnM_{bs} qui est négatif, puisque β est négatif. Quand x est voisin de 0, l'action du premier champ moléculaire l'emporte sur celle du second, de sorte que la saturation est normale : on a $M_s = M_{bs} - M_{as}$. Mais, avec $\beta = -0,155$, dès que x devient supérieur à 0,715, le champ négatif l'emporte sur le champ positif et la résultante M_b doit diminuer, par retournement du moment magnétique de quelques-uns des ions B, jusqu'à ce que ces deux champs soient égaux en valeur absolue, ce qui donne

$$(18) \quad -\beta nM_b = nM_{as}$$

on passe ainsi du type Q au type R d'aimantation (5). On trouve alors que dans cette région, la saturation M_s est donnée par la formule

$$(19) \quad M_s = -\left(1 + \frac{1}{\beta}\right)M_{as} = -5(1-x)\left(1 + \frac{1}{\beta}\right)\mu_B.$$

Elle est simplement proportionnelle à $(1-x)$. La droite BC de la figure 4 correspond à cette dépendance. Au total, la variation prévue est représentée par le contour en trait plein ABC tandis que les cercles représentent les points expérimentaux d'après Guillaud (G) et d'après E. W. Gorter (P). L'allure générale est respectée, mais le point anguleux est remplacé par un arrondi.

Il est facile de rendre compte de cette différence, car le raisonnement précédent suppose que tous les ions des sites B possèdent le même entourage moyen. Il n'en est rien, car un ion B, par exemple, n'est entouré que de 6 ions A : parmi ces 6 ions, il y a en moyenne $6(1-x)$ ions Fe^{+++} magnétiques et $6x$ ions Zn^{++} qui ne sont pas magnétiques. Si nous supposons ces ions répartis au hasard, il y a une probabilité x^6 de ne trouver que des ions non magnétiques, sur les sites A, dans l'entourage d'un ion B. Cet ion B n'est donc soumis qu'au champ moléculaire de ses voisins B qui est négatif et qui va orienter le moment magnétique de l'ion en question en sens inverse de l'aimantation spontanée résultante. Un effet du même genre se produit lorsqu'il n'y a qu'un seul ion magnétique parmi les six voisins A d'un ion B : pour que la saturation de l'ion B soit franche, il faut qu'il y ait au moins 2 ions magnétiques parmi ces 6 voisins. Un calcul approché, développé sur ces bases fournit la courbe II de la figure 4. On voit que les points expérimentaux sont situés entre cette courbe II, qui tient compte des fluctuations dans la

répartition des voisins, et la courbe I (ABC) établie dans l'hypothèse d'une répartition moyenne.

Dans l'ensemble, la variation avec la concentration du moment à saturation des ferrites mixtes paraît interprétable d'une manière satisfaisante.

13. Preuves expérimentales de la décomposition en deux sous-réseaux du réseau cristallin des antiferromagnétiques.

Pour étudier théoriquement les propriétés magnétiques des substances à intégrales d'échange négatives, j'ai autrefois proposé [23] de subdiviser leur réseau cristallin en deux sous-réseaux A et B, identiques à une translation près, tels que tous les voisins, ou tout au moins le plus possible des voisins, d'un atome situé en A appartiennent au sous-réseau B et réciproquement. Dans ces conditions, les interactions négatives qui s'exercent entre A et B tendent à orienter antiparallèlement les moments de A et de B : à basse température, les moments de A sont tous parallèles et donnent une résultante M_a tandis que les moments de B, dirigés en sens inverse, donnent une résultante M_b . Comme les deux sous-réseaux sont égaux, $M_a = -M_b$ et l'aimantation résultante est nulle. On obtient en somme deux aimantations spontanées partielles, égales mais dirigées en sens inverse. L'action d'un champ magnétique extérieur H déforme légèrement cet assemblage antiparallèle et produit une aimantation proportionnelle à H : la substance est donc simplement paramagnétique. Les deux aimantations spontanées partielles disparaissent à une certaine température critique T_c au-dessus de laquelle la substance se comporte comme un paramagnétique à un champ moléculaire négatif obéissant à la loi classique de Weiss. La température caractéristique T_c se signale par une discontinuité de la dérivée de la susceptibilité magnétique par rapport à la température et par une discontinuité de la chaleur spécifique analogue à celle des ferromagnétiques. Cette théorie, successivement perfectionnée par BITTER [24] et VAN VLECK [25], permet d'interpréter les propriétés magnétiques d'un certain nombre de substances, MnO, FeO, NiO, Fe_2O_3 , etc., connues sous le nom d'*antiferromagnétiques*.

Cette décomposition du réseau cristallin en deux sous-réseaux a été quelquefois considérée par certains théoriciens comme un simple artifice de calcul ne correspondant à aucune réalité physique. Mais des expériences récentes de SHULL et SMART [26], utilisant la diffrac-

tion des neutrons qui est sensible à l'orientation des spins, ont prouvé qu'il s'agit bien d'un phénomène réel. Par exemple, la dimension de la maille cristalline de MnO , mesurée aux neutrons au-dessous du point de transition, est double de celle mesurée aux rayons X, ce qui met directement en évidence l'espèce de surstructure due à l'ordonnance régulière des atomes de spin $+$ et de spin $-$, jouant le rôle d'atomes de natures différentes : les atomes Mn sont disposés par couches successives perpendiculaires à l'axe ternaire, alternativement de spin $+$ et de spin $-$. De même, dans le sesquioxyde de fer rhomboédrique Fe_2O_3 , SHULL et SMART ont montré que les ions ferriques étaient rangés par couches successives, perpendiculaires à l'axe ternaire, alternativement de spin $+$ et de spin $-$, conformément à la structure que j'avais antérieurement prévue d'après les propriétés magnétiques [27]. Les mêmes auteurs ont réussi à suivre l'évolution des aimantations spontanées partielles jusqu'au point de transition où elles s'annulent. Au-dessus de T_c , la surstructure disparaît. Ces expériences confirment ainsi remarquablement la théorie de l'antiferromagnétisme.

14. Antiferromagnétisme et ferrimagnétisme.

Il existe une analogie frappante entre la structure magnétique des ferrites et celle des antiferromagnétiques : dans les deux cas, les ions magnétiques sont partagés entre deux sous-réseaux entre lesquels agissent de puissantes interactions négatives qui créent à basse température des aimantations spontanées partielles orientées en sens inverses, mais, tandis que ces aimantations spontanées partielles sont égales et se détruisent dans les antiferromagnétiques, elle sont inégales dans les ferrites et donnent une résultante observable. Les ferrites sont donc des antiferromagnétiques imparfaits. Il paraît donc justifié de ranger les ferrites dans une catégorie spéciale, celle des *ferrimagnétiques*, pour les différencier des ferromagnétiques ordinaires dont ils se distinguent aussi bien du point de vue théorique que du point de vue expérimental, notamment au-dessus du point de Curie.

15. Interactions directes et indirectes.

L'étude des métaux et alliages ferromagnétiques a permis de montrer que l'énergie d'interaction entre les moments magnétiques, rapportée à des moments égaux à l'unité, se comporte en première

approximation comme une fonction Γ d'une seule variable : la plus courte distance e qui sépare les deux couches magnétiques des deux atomes inter-agissants. D'abord négative aux courtes distances, elle devient positive pour $e = 1,05 \text{ \AA}$, passe par un maximum pour $e = 1,3 \text{ \AA}$ environ, puis décroît [28]. Lorsqu'on essaye d'étendre ces résultats aux antiferromagnétiques et aux ferrites, on se heurte à de graves difficultés. On constate d'abord que dans ces corps les distances mutuelles entre les ions magnétiques correspondent en général à des interactions positives, lorsqu'on se rapporte à la courbe Γ , tandis que l'interprétation des propriétés magnétiques exige, comme nous l'avons montré, des interactions négatives : il n'est pas davantage possible de mettre en évidence une autre relation entre les distances des ions et les valeurs des interactions. D'autre part, dans ces corps, les ions métalliques sont beaucoup plus petits que les ions d'oxygène qui les entourent. A priori les ions d'oxygène paraissent devoir empêcher les interactions : c'est ainsi que dans les ferrites, il résulte des propriétés magnétiques l'existence de très fortes interactions entre un ion placé sur un site A et un ion placé sur un site B, tandis que l'ion A se trouve dans la réalité séparé de l'ion B par un ion d'oxygène presque exactement placé suivant la ligne qui joint leurs centres.

Ces difficultés m'ont amené à supposer que les interactions magnétiques étaient susceptibles de se produire par l'intermédiaire des ions d'oxygène les séparant et jouant un rôle actif : ce serait en somme le superéchange autrefois étudié par KRAMERS [29]. Il y aurait alors dans les antiferromagnétiques et les ferrites deux catégories d'interaction entre les ions magnétiques : 1) des interactions ordinaires d'échange, du type direct, que nous symbolisons par la notation $M - M$, et qui par comparaison avec les métaux ferromagnétiques, seraient vraisemblablement positives ; 2) des interactions indirectes de superéchange, par l'intermédiaire des atomes d'oxygène, symbolisées par la notation $M - O - M$ et essentiellement négatives.

16. La structure de $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$, preuve de l'existence d'interactions indirectes.

L'étude de la structure magnétique de certains antiferromagnétiques confirme cette manière de voir. Prenons comme exemple celle de $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ et supposons d'abord qu'il n'existe que des interactions directes $\text{Fe} - \text{Fe}$ négatives. Comme il est possible de partager les

atomes de fer en deux sous-réseaux tels que les 4 voisins d'un atome de fer d'un des sous-réseaux appartiennent tous à l'autre sous-réseau, les deux sous-réseaux vont évidemment s'aimer en sens inverse, comme le montre la maille élémentaire représentée sur la figure 5B. Au contraire, si il existe des interactions négatives indirectes $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$ superposées à des interactions directes $\text{Fe} - \text{Fe}$ positives, on montre aisément que la disposition la plus stable correspond à des couches de fer successives, perpendiculaires à l'axe ternaire,

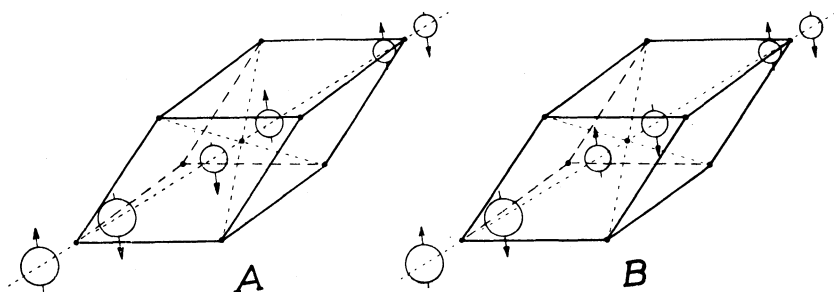


Fig. 5.

séparées les unes des autres par des plans d'oxygène et aimantées alternativement dans un sens et dans le sens opposé. Dans cette disposition, représentée par la maille élémentaire de la figure 5A, chaque atome de fer possède 3 voisins dont le spin est parallèle au sien et 1 voisin à spin antiparallèle. C'est cette dernière disposition qui m'avait paru la plus probable [27] compte tenu des propriétés de l'ensemble des antiferromagnétiques et des ferrimagnétiques. Si on fait diffracter sur le réseau une onde sensible à l'orientation des spins, il est visible que la maille centrée A ne donnera pas de réflexion (111) tandis que la maille B en donnera une : c'est ainsi qu'en utilisant des neutrons Smart et Shull ont montré [30] que la deuxième structure B était bien la structure correcte, ce qui apporte un argument très direct en faveur de l'existence des interactions indirectes $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$. L'étude de MnO aux neutrons conduit à des conclusions identiques.

(Manuscrit reçu en février 1950.)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. L. SNOEK, *Physica*, 1936, 3, 463; *New developments in Ferromagnetic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1947.
- [2] A. SERRES, *Ann. de Physique*, 1932, 17, 53.
- [3] T. F. W. BARTH et E. POSNJAK, *Z. Krist.*, 1932, 82, 325.
- [4] E. J. W. VERWEY et E. L. HEILMANN, *J. Chem. Physics*, 1947, 15, 174.
- [5] L. NÉEL, *Ann. de Physique*, 1948, 3, 137.
- [6] L. NÉEL, *C. R. Ac. Sc.*, 1950, 230, 190.
- [7] P. WEISS et R. FORRER, *Ann. de Physique*, 1929, 12, 279.
- [8] E. W. GORTER, *C. R. Ac. Sc.*, 1950, 230, 192; *Nature* (London), sous presse.
- [9] C. GUILLAUD, *G. R. Ac. Sc.*, 1949, 229, 1133.
- [10] Travaux encore inédits du Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal à Grenoble.
- [11] J. R. BICKFORD, *Phys. Rev.*, 1949, 76, 137.
- [12] H. G. BELJERS et D. POLDER, *Nature* (London), sous presse.
- [13] G. FOËX, *Réunion Internationale sur le Magnétisme*, Strasbourg, 1939.
- [14] L. NÉEL, *Annales de physique*, 1932, 17, 61; *C. R. Ac. Sc.*, 1934, 198, 1311.
- [15] W. KOPP, *Thèse*, Zürich, 1919.
- [16] L. NÉEL, *Annales de Physique*, 1932, 17, 5.
- [17] P. WEISS, *J. de Physique*, 1907, 6, 661.
- [18] L. NÉEL et P. BROCHET, *C. R. Ac. Sc.*, 1950, 230, 280.
- [19] Cf. pour la bibliographie, PASCAL, *Traité de Chimie Minérale*, t. IX.
- [20] P. WEISS et G. FOËX, *Le Magnétisme*, Paris, A. Colin.
- [21] L. NÉEL, *C. R. Ac. Sc.*, 1936, 202, 742, 1936, 202, 1038; *Comm. Soc. Franc. de Phys.*, 1936, Bull. n° 385, p. 45 S; Bull. n° 387, p. 70 S; *Ann. de Physique*, 1937, 8, 237.
- [22] L. NÉEL, *C. R. Ac. Sc.*, 1950, 230, 375.
- [23] L. NÉEL, *C. R. Ac. Sc.*, 1936, 203, 304; voir aussi: L. NÉEL, *Ann. de Phys.*, 1932, 17, 5 et *Ann. de Phys.*, 1936, 5, 232.
- [24] F. BITTER, *Phys. Rev.*, 1938, 54, 79.
- [25] J. H. VAN VLECK, *J. Chem. Phys.*, 1941, 9, 85.
- [26] C. G. SHULL, et J. S. SMART, *Phys. Rev.*, 1949, 76, n° 8 (15 octobre).
- [27] L. NÉEL, *Ann. de Physique*, 1948, 3, 137; 1949, 4, 249.
- [28] L. NÉEL, *Ann. de Physique*, 1936, 5, 232; 1937, 8, 237; *Réunion Internationale sur le Magnétisme*, Strasbourg, 1939.
- [29] H. A. KRAMERS, *Physica*, 1934, 1, 182.
- [30] Communication personnelle que je dois à l'obligeance de M. C. G. SHULL.