



HAL
open science

Sur une loi de répartition discontinue des points de Curie ferromagnétiques - III. Applications

Robert Forrer

► **To cite this version:**

Robert Forrer. Sur une loi de répartition discontinue des points de Curie ferromagnétiques - III. Applications. *Journal de Physique et le Radium*, 1933, 4 (8), pp.427-439. 10.1051/jphys-rad:0193300408042700 . jpa-00233163

HAL Id: jpa-00233163

<https://hal.science/jpa-00233163>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

SUR UNE LOI DE RÉPARTITION DISCONTINUE DES POINTS DE CURIE FERROMAGNÉTIQUES

III. Applications.

Par ROBERT FORRER.

Institut de Physique, Strasbourg.

Sommaire. — Dans un travail antérieur j'ai énoncé la loi des Points de Curie : $\Theta = F \sqrt{N}$, où Θ est le Point de Curie, F un facteur et N le nombre de contacts par atome entre les orbites d'un réseau électronique d'orientation. Ici la loi est appliquée à différents corps avec l'intention de reconstruire, à partir du Point de Curie et de la structure, le réseau électronique d'orientation. Sont traités dans cet article : la transformation du cobalt hexagonal, les Points de Curie des ferrites, de quelques alliages et l'utilisation de quelques Points de Curie paramagnétiques. On montre ensuite que divers phénomènes, comme le changement de la direction de facile aimantation dans le cobalt hexagonal et les domaines de viscosité, sont en liaison avec la loi citée. L'application à la magnétite démontre la liaison particulièrement forte du groupe FeO^4 dans le réseau cristallin.

Les alliages à faux Point de Curie qui, par l'existence d'une température d'anomalie, ont une parenté manifeste avec les ferromagnétiques, possèdent comme eux un réseau électronique d'orientation. Dans les alliages de Heusler, l'existence d'un moment révèle ce réseau électronique.

Le « Point de Curie » du sel de Seignette donne pour le nombre de contacts $N = 1$.

1. Introduction. — J'ai énoncé une loi discontinue ⁽¹⁾ des Points de Curie (Θ)

$$\Theta = F \sqrt{N}$$

où N est le nombre de contacts que les orbites d'un multiplet électronique d'un atome ont avec celles de son voisin, et où F est un facteur qui a la signification de la température nécessaire pour rompre un seul contact. $F = 301$, si l'on admet qu'au P. de C. du fer ($\Theta = 770$) 12 contacts sont rompus. J'ai appelé $F = 301$, le facteur du fer.

Les vérifications que j'ai données dans un travail antérieur me semblent suffisantes pour démontrer la validité de cette loi. Je l'appliquerai ici à diverses questions qui concernent le ferromagnétisme. Je montrerai en particulier comment la seule indication de la température à laquelle, dans un corps solide, un phénomène se produit, peut contribuer efficacement à la compréhension de ce phénomène. On verra que la loi ne s'applique pas seulement aux points de Curie, mais à différents autres phénomènes tels que les températures de transformation, les températures d'anomalie, etc.

Les points de Curie et les températures de transformation dont je me servirai ne sont pas toujours connus avec précision. De plus dans ces questions intervient la variation, d'importance subordonnée d'ailleurs, du facteur F . Il n'est donc pas surprenant que les nombres de contacts calculés ne soient des nombres entiers qu'avec une approximation grossière, surtout quand ces nombres sont élevés.

Mais si l'on admet que le nombre est entier, la valeur numérique du nombre adopté N_a n'est pas douteuse. Les applications que je vais faire consistent principalement dans le rapprochement de N_a avec les propriétés réticulaires et elles comportent effectivement des significations frappantes.

J'expliquerai la méthode d'application en décrivant un exemple en détail, celui de la transformation du cobalt hexagonal en cobalt cubique.

⁽¹⁾ *J. de Phys.*, 4 (1933), p. 109 et 186.

2. Exemple de méthode : Transformation du cobalt hexagonal. — Le cobalt hexagonal cristallise dans le réseau hexagonal compact (type A3, Ewald et Hermann) avec $a = 2,51\text{\AA}$, $c = 4,10\text{\AA}$ et $c/a = 1,63_3$. Il est stable jusqu'à la température de 470°C environ où il se transforme en cobalt γ (cube à faces centrées) avec $a = 3,35\text{\AA}$ et où la distance Co — Co est encore $d = 2,51\text{\AA}$. Dans cette transformation, la distance et le nombre des atomes voisins ($v = 12$) n'ont pas changé. Il n'y a eu qu'une légère modification dans la disposition des atomes voisins.

Je calcule le nombre de contacts correspondant à la température de $t = 470^\circ$ ($T = 743^\circ\text{K}$) au moyen du facteur du fer ($F = 301$) et je trouve ${}^{301}N = 6,1$. J'adopte le nombre entier voisin $N_a = 6$ et je conclus que la température de la transformation est suffisante pour rompre 6 contacts électroniques d'un atome.

Je confronte maintenant le nombre des contacts rompus N_a avec les données du réseau cristallin. Ce qui distingue le réseau hexagonal de celui du cube à faces centrées, c'est qu'un seul des quatre plans avec 6 voisins subsiste. En plaçant une seule orbite dans ce plan perpendiculaire à l'axe sénaire (0001) avec le diamètre égal à la distance des centres des atomes, nous trouvons qu'il y a 6 contacts efficaces. (La figure 1 donne une partie du réseau électronique dans le plan (0001) avec l'atome considéré A). Nous retrouvons donc le nombre de contacts calculés à partir de la température de transformation par l'hypothèse la plus simple, l'existence d'une seule orbite par atome et la liaison de ces orbites dans le plan (0001). La rupture des 6 contacts enlève au cobalt les conditions nécessaires pour le maintien du réseau hexagonal qui est d'une symétrie moindre que le réseau du cube à faces centrées.

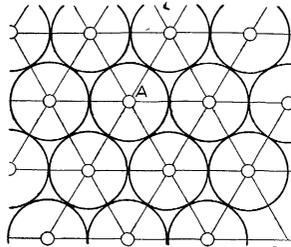


Fig. 1.

La seule connaissance de la température de transformation du cobalt et l'application à cette transformation de la loi valable pour les Points de Curie a donc permis de déceler le phénomène électronique qui est la cause de la transformation. En même temps, la concordance du nombre de contacts calculé ($N_a = 6$) avec le nombre des voisins d'un atome dans un plan, donne une belle vérification de la loi.

3. La magnétite et les ferrites (Fe^2O^3 , MeO). — On sait que les propriétés magnétiques des ferrites sont très compliquées. La plupart d'entre eux cristallisent dans le réseau du spinelle (type H 11, Ewald-Hermann). Le fer trivalent occupe la place de l'aluminium dans le spinelle, tandis que le fer bivalent ou les autres métaux occupent la place du magnésium. On a montré que le ferromagnétisme est attribuable uniquement au fer trivalent. Le plus magnétique parmi les ferrites, est la magnétite ($\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{FeO}$) qui, à la température ordinaire, a une intensité d'aimantation $I = 92\text{ c. g. c.}$ Les Points de Curie des ferrites sont situés entre le zéro absolu et 580°C (\ominus de la magnétite).

On peut essayer de soumettre les ferrites à un examen critique au moyen de la loi des Points de Curie. La magnétite se trouve à l'état bien cristallisé dans la nature. On peut obtenir les autres ferrites par voie artificielle. Il y a lieu de remarquer que l'incertitude expérimentale des Points de Curie est aggravée par le fait qu'une très petite proportion

d'un corps étranger en solution solide, peut modifier notablement le Point de Curie dans les ferrites. Je donne comme exemple le Point de Curie du ferrite de magnésium ($\text{Fe}^{2+}\text{O}^{3-}, \text{MgO}$) qui a été étudié par Forestier (1). Le diagramme des $\text{MgO} - \text{Fe}^{2+}\text{O}^{3-}$ (fig. 2) montre que le Point de Curie de $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{3-}$, MgO pur est à 315°C . Si une petite quantité de $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{3-}$ entre en solution solide, le point de Curie augmente très rapidement et il atteint à la limite 400° . Il serait donc nécessaire avant de se prononcer sur le point de Curie d'un ferrite, de faire une étude aussi détaillée des points de Curie que dans le système $\text{MgO} - \text{Fe}^{2+}\text{O}^{3-}$.

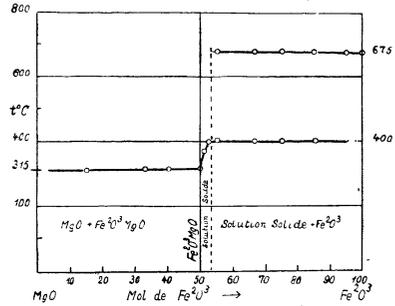


Fig. 2.

Dans le tableau I j'ai réuni les ferrites rangés d'après les températures des Points de Curie. Il semble qu'il faille distinguer surtout deux groupes, l'un qui comprend les ferrites du fer, du nickel, du cobalt et du manganèse, possède comme métal bivalent des métaux de la famille du fer, l'autre groupe des métaux avec des couches électroniques sous-jacentes complètes.

TABLEAU I. — Points de Curie des ferrites.

	$t^\circ\text{C}$	$T^\circ\text{K}$	$\mu\text{01 N}$	Na	
$\text{Fe}^{2+}\text{O}^{3-}, \text{FeO}$	580	853	8,03	8	Weiss et Foëx. Forestier. Dubois. Forestier. Dubois. Hilpert.
— —	570	843	7,85		
— —	555	828	7,57		
— NiO	590	863	8,22		
— CoO	520	793	6,94		
— MnO	510	783	6,77		
$\text{Fe}^{2+}\text{O}^{3-}, \text{CuO}$	455	728	5,85	6	Forestier. Hilpert. Dubois. Forestier. Hilpert. Dubois. Dubois. Hilpert. Dubois. Forestier.
— —	450	723	5,77		
— —	415	688	5,23		
— CaO	425	698	5,38		
— SrO	420	693	5,30		
— —	480	753	6,26		
— BaO	445	718	5,69		
— —	435	708	5,54		
— PbO	435	708	5,54		
— —	435	708	5,54		
$\text{Fe}^{2+}\text{O}^{3-}, \text{PbO}$	330	603	4,0	4	Hilpert. Hilpert. Forestier. Serres.
— SnO	325	598	3,95		
— MgO	315	588	3,82		
— —	339	612	4,14		
instable. $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{3-}, \text{CdO}$	250	523	3,02	3(?)	Forestier.
$\text{Fe}^{2+}\text{O}^{3-}, \text{BeO}$	190	463	2,36	2	Hilpert.
— CaO	170	443	2,16		
instable. { $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{3-}, \text{ZnO}$	75	348	1,34	1	Hilpert. Wologdine.
— —	61	334	1,23		

(1) Thèse, Paris, 1928.

Il réunit les ferrites dans différents groupes qui ont à peu près le même Point de Curie. Les Points de Curie des ferrites du Fe, du Ni, du Co et du Mn sont tous situés au voisinage du Θ de la magnétite (580°). On peut leur attribuer 8 contacts efficaces. Le deuxième groupe, très nombreux, comprend les ferrites du Cu, du Ca, du Sr, du Ba et du Pb. Leurs Points de Curie se groupent autour de celui du ferrite de cuivre à 455° et on peut leur attribuer 6 contacts efficaces.

Un troisième groupe encore assez important comprend les ferrites de plomb, d'étain et de magnésium avec $\Theta = 325^\circ$ environ et $N_a = 4$.

Un quatrième groupe comprend les ferrites de Be et de Ca avec $\Theta = 180^\circ$ environ et $N_a = 2$. Il y a ensuite quelques ferrites qui sont instables, parmi lesquels il faut mentionner surtout le ferrite de cadmium, dont le point de Curie supérieur observé est de 250° , et le ferrite de zinc qui a été observé avec un point de Curie d'environ 70° et un point de Curie situé vers le zéro absolu. Il semble bien que les Θ des ferrites des métaux alcalins se trouvent au voisinage du zéro absolu.

Nous constatons donc que les points de Curie des groupes les plus importants qui sont en même temps les plus stables, sont situés à des températures qui correspondent à des nombres de contacts pairs ($N_a = 8, 6, 4$ et 2).

Dans le réseau de la magnétite un atome de fer trivalent possède 6 voisins de la même espèce à des distances de $2,97 \text{ \AA}$, tandis que le fer bivalent a 4 voisins de la même espèce à des distances de $3,64 \text{ \AA}$. La distance $\text{Fe}''' - \text{Fe}''$ ($2,97 \text{ \AA}$) est à la limite supérieure de la distance ferromagnétique du fer. Il est donc indiscutable (d'ailleurs en accord avec les observations des physico-chimistes) que seul le fer trivalent contribue au ferromagnétisme. Les voisins d'un fer trivalent sont situés sur trois des six axes binaires (voir fig. 3).

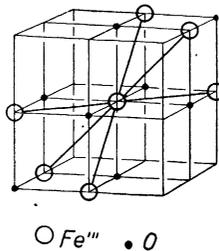


Fig. 3.

Cette situation des voisins ferromagnétiques permet la disposition des orbitales à contacts efficaces dans différents plans. On peut considérer les six voisins comme appartenant aux trois plans perpendiculaires à des axes quaternaires qui contiendront chacun deux voisins (fig. 4). Les orbitales situées dans ces plans auraient deux contacts efficaces et avec une, deux

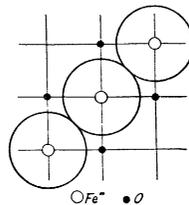


Fig. 4.

ou trois orbitales on pourrait construire deux, quatre ou six contacts. On réalise donc par ces multiplets avec $n = 1, 2$ ou 3 les nombres de contacts des ferrites contenant les métaux

autres que ceux de la famille du fer. Les angles entre les plans des orbites seraient de 90° .

Mais il y a encore d'autres possibilités pour placer les orbites du multiplet électronique. La figure 5 montre la situation des deux voisins ferromagnétiques du fer dans un plan (110),

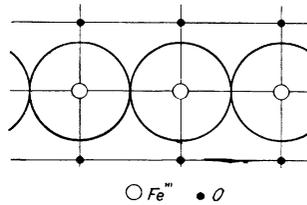


Fig. 5.

une seule orbite réalise donc deux contacts, et puisque trois plans (110) sont occupés, on peut réaliser avec $n = 1, 2$ ou 3 les nombres de contacts $N = 2, 4$ et 6 exactement comme par la disposition des orbites dans les plans (001). Cependant pour ces doublets ou triplets les angles entre les plans seront de 60° , moins probables que ceux de 90° qui sont ceux du multiplet du fer avec leurs plans perpendiculaires à l'axe quaternaire.

Une troisième possibilité pour les orbites des multiplets électroniques d'orientation, est de les loger dans des plans perpendiculaires à l'axe ternaire (111). L'atome considéré aurait quatre voisins à la même distance ($2,97 \text{ \AA}$, fig. 6), chaque orbite pourrait donc réaliser 4 contacts efficaces. Trois des plans normaux à des axes ternaires sont occupés par les atomes trivalents, on pourrait donc loger 1, 2 ou 3 orbites avec 4, 8 ou 12 contacts efficaces. Les ferrites du fer, du nickel, du cobalt et du manganèse, possèdent tous des Points de Curie avec $N_a = 8$. On pourrait donc attribuer à ces corps des doublets situés dans deux plans (111) qui font entre eux un angle de $70^\circ,5$.

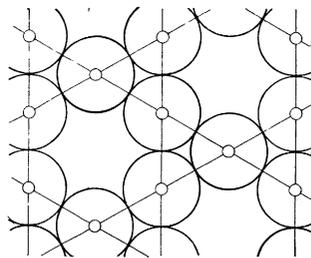


Fig. 6.

Les 8 contacts de la magnétite sont donc impossibles à réaliser par des orbites situées dans des plans perpendiculaires aux axes quaternaires ou binaires. Nous admettons par conséquent le doublet électronique d'orientation ($n = 2$) dont les orbites sont situées dans des plans (111). Si nous logeons le multiplet magnétique dans le réseau avec la même symétrie, le moment des constituants est situé suivant des axes ternaires et leur résultante suivant un axe binaire. Et effectivement P. Weiss a trouvé (Thèse Paris 1896) que l'aimantation dans un disque de magnétite qui contient 3 axes, présente un minimum accentué pour l'axe quaternaire, un maximum pour l'axe ternaire et la valeur dans l'axe binaire est très voisine de celle de l'axe ternaire.

Nous trouvons donc pour le groupe des ferrites avec des métaux de la famille du fer un réseau électronique d'orientation constitué par des doublets $n = 2$ et pour les ferrites avec les autres métaux, des multiplets avec $n = 1, 2$ ou 3 . Le fer peut avoir en somme 1, 2 ou

3 électrons participants, nombres que nous avons déjà trouvés dans le fer, la pyrrhotine et l'azoture de fer (Fe^4N).

Je démontrerai plus tard qu'il y a encore une toute autre manière de réaliser 8 contacts efficaces dans le réseau de la magnétite (1).

4. Les points de Curie de quelques alliages. — a) *Les ferronickels.* — Dans les ferronickels (2) certains alliages (à 33 1/3, 40, 60 pour 100 atomes Ni) se distinguent par le changement d'allure de la courbe des moments aux pourcentages indiqués. On peut chercher le nombre des contacts pour ces alliages et on trouve pour Fe^2Ni $\Theta = 251^\circ$, ${}^{301}N = 3,03$ et $N_a = 3$, pour Fe^3Ni^2 $\Theta = 331^\circ$, $N = 4,02$ et $N_a = 4$, pour Fe^2Ni^3 $\Theta = 584^\circ$, $N = 8,10$ et $N_a = 8$. Parcequ'on peut, en pensée, construire le réseau du cube à faces centrées au moyen de quatre réseaux du cube simple décalés les uns par rapport aux autres, on peut admettre que les alliages à 25, 50 et 75 pour 100 ont également des significations simples. D'après les Points de Curie donnés par Peschard, il semble que Θ s'approche du zéro absolu pour Fe^3Ni γ . Pour FeNi $\Theta = 525^\circ$ (530° , Marian) $N = 7,03$ ($7,11$) $N_a = 7$. Pour FeNi^3 $\Theta = 584^\circ$ (Marian) $N = 8,10$, $N_a = 8$. Il est remarquable que les nombres de contacts calculés pour ces alliages soient situés très près des nombres entiers 3, 4, 7 et 8.

Le nombre de contacts pour FeNi^3 permet de trouver l'espèce du multiplet électrique. Nous avons vu dans le travail sur les multiplets magnétiques (3) que par raison de symétrie on peut, dans le réseau à faces centrées, donner au doublet deux positions normales différentes. Dans l'une les constituants seraient disposés suivant des axes binaires et dans l'autre suivant des axes quaternaires. La première donne 4 contacts efficaces, elle est réalisée dans le nickel pur, la deuxième donne 8 contacts efficaces chaque orbite du doublet faisant 4 contacts avec ses voisins (voir dans fig. 7 les orbites et celles de leurs voisins dans un seul des deux plans (001) occupés). Il est très probable que par suite de la présence de la grande quantité de nickel dans FeNi^3 le doublet du nickel subsiste. En donnant aussi au fer un doublet on réalise les 8 contacts demandés par Θ .

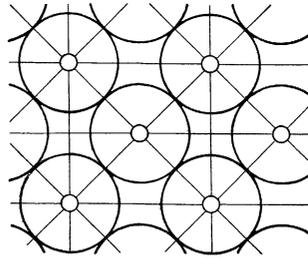


Fig. 7.

Quoique FeNi^3 possède des doublets comme le nickel pur ses propriétés magnétiques doivent se distinguer profondément de celles du nickel parce que la position normale du doublet est complètement changée. En particulier le plan d'une orbite est maintenant situé dans un plan perpendiculaire à l'axe quaternaire.

b) *Les ferrocobalts.* — Les ferrocobalts présentent au voisinage de 50 pour 100 une chute caractéristique de l'aimantation spontanée à la température d'environ 995°C . Cette température correspond au Point de Curie paramagnétique donné par l'extrapolation de la droite de Weiss observée à des températures peu supérieures. Cette température est donc un véritable Point de Curie. Le nombre des contacts calculés est 17,7, le nombre

(1) Voir R. FORRER, *C. R.*, **196**, 1933, p. 1097.

(2) Voir M. PESCHARD, *Thèse*, Strasbourg, (1925) et la discussion dans R. FORRER, *Journ. de Phys.*, **1** (1930); p. 325.

(3) R. FORRER, *J. Phys.*, **3** (1932), p. 408.

adopté 18. Mais il y a ceci de caractéristique que la substance, devenue ferromagnétique au-dessous de cette température, se transforme de telle manière qu'elle possède maintenant un Point de Curie plus élevé. En effet on peut extrapoler la courbe de l'aimantation spontanée vers le Point de Curie ferromagnétique $\Theta_f = 1\ 127^\circ$, $^{301}N = 21,6$, $N_a = 24$. On trouve donc par cette extrapolation le même Point de Curie pour cet alliage que pour le cobalt pur. Les deux états au-dessous et au-dessus de la température de la chute de l'aimantation spontanée, se distinguent donc par le nombre de contacts réalisés.

c) *Le ferrosilicium.* — Fe^3Si a un Point de Curie à 579° ⁽¹⁾, $^{301}N = 8,01$, $N_a = 8$. Comme nous le verrons dans la partie qui traite de la variation des Points de Curie dans une solution solide, une petite quantité de silicium (jusqu'à $6\ 1/4$ atomes pour 100) possède 8 contacts dans le réseau du fer. On peut les attribuer à un doublet électronique du silicium (jusqu'à 25 pour 100). Les conditions d'entourage pour le silicium ne changent pas notablement, mais le fer subit l'influence de plus en plus grande du voisinage du silicium. On peut admettre que le fer s'adapte au silicium et qu'il contribue aussi au réseau électronique d'orientation avec deux orbites. En admettant donc pour toute la substance des doublets dont les constituants sont orientés suivant des axes quaternaires, on réalise en effet 8 contacts efficaces. Le nombre des électrons participants n est égal à 2 pour le fer ainsi que pour le silicium.

d) *Le nickel-silicium.* — Ni^3Si (ou peut-être Ni^4Si) possède un Point de Curie à $1\ 125^\circ$, le même que le cobalt pur. On peut lui attribuer également 24 contacts. En tenant compte de la tétravalence du silicium, on peut admettre que le nickel est ionisé et que Ni^+ possède donc les propriétés du cobalt qui lui-même a un Point de Curie à $1\ 130^\circ$, correspondant à 24 contacts, réalisés par 4 électrons participants.

Pour pouvoir réaliser les 24 contacts dans la substance tout entière, il faut que le Si possède également 4 électrons participants. Et en effet si la composition de l'alliage est Ni^4Si , il a reçu 4 électrons du nickel, $n = 4$ pour le nickel, ainsi que pour le silicium.

5. **Les Points de Curie déterminés par la région paramagnétique.** — On sait qu'à des températures supérieures au Point de Curie ferromagnétique, les corps possèdent un paramagnétisme variable avec la température qui suit la loi de Weiss :

$$\chi \cdot (T - \Theta_p) = C.$$

Ce Point de Curie paramagnétique est en général légèrement supérieur au Point de Curie ferromagnétique, $\Theta_p - \Theta_f = 20^\circ$ pour le nickel, 43° pour le fer. Cette différence est donc de l'ordre de 30° .

Il y a un petit nombre de corps dont la région ferromagnétique n'est pas accessible. On peut trouver le Point de Curie ferromagnétique Θ , qui nous intéresse ici, en retranchant du Point de Curie paramagnétique Θ_p donné par la droite de Weiss une valeur probable de $\Theta_p - \Theta_f$.

Le fer δ est stable de $1\ 410^\circ\text{C}$ au point de fusion ($1\ 530^\circ\text{C}$). On observe un paramagnétisme variable (Weiss et Foëx), dont le Point de Curie paramagnétique est à $1\ 230^\circ$. Si l'on retranche, pour la différence $\Theta_p - \Theta_f$, 43° (valeur observée pour le fer α par L. Néel ⁽²⁾) on obtient comme Point de Curie ferromagnétique pour le fer δ $1\ 187^\circ$ ce qui donne $^{301}N = 23,5$ et $N_a = 24$.

Il est remarquable que l'on trouve ainsi pour la quatrième fois le Point de Curie qui correspond à 24 contacts, mais tandis que l'interprétation a pu être donnée pour Co et Ni^3Si qui cristallisent dans le réseau à faces centrées, elle ne paraît pas possible d'une manière aussi simple pour le fer δ dont le réseau est identique à celui du fer α ⁽³⁾.

Dans les *ferrocobalts* à cube à faces centrées on détermine (par interpolation) ⁽⁴⁾ pour

⁽¹⁾ M. FALLOT, *C. R.*, **194** (1932), p. 1801.

⁽²⁾ Thèse, Strasbourg, 1932.

⁽³⁾ Voir R. FORRER, *C. R.*, **196** (1933), p. 1097.

⁽⁴⁾ A. PREUSS, *thèse*, Zurich, (1912).

l'alliage à 50 pour 100 (FeCo) $\Theta_p = 732^\circ$, $N = 11,6$ et $N_a = 12$. FeCo γ n'a donc que la moitié des contacts du FeCo α (24). On peut le réaliser en admettant, indépendamment de la nature de l'atome, Fe ou Co, un triplet trirectangle où chaque orbite est située dans un plan (1 0 0) du cube à faces centrées (voir fig. 7).

La magnétite. — Weiss et Foëx (1) ont observé différents états dans le paramagnétisme de la magnétite (échantillon pur mais probablement oxydé d'une manière appréciable au cours des mesures). Les droites de $1/\chi$ en fonction de la température, fournissent des Points de Curie paramagnétiques à 581, 558, 433 et 194°C. Puisque dans la magnétite Θ_p et Θ_f coïncident (2), ces températures sont en même temps les Points de Curie ferromagnétiques. On en déduit comme nombres de contacts efficaces 8,05 ($N_a = 8$), 7,62 ($N_a = 8$), 5,50 ($N_a = 6$), 2,40 ($N_a = 2$). Ces Points de Curie sont donc caractérisés par les nombres de contacts 8, 6 et 2, nombres qu'on obtient aussi en partant des Θ_f de différents ferrites. Il est intéressant de constater que le Point de Curie extrapolé de la région qui va de 770 à 900° fournit $\Theta_p = 194^\circ$ et que la magnétite ferromagnétique présente à cette température une anomalie, observée dans les champs faibles à 205° par Renger et dans les chaleurs spécifiques à 175° par Weiss, Piccard et Carrard.

Le ferrite de magnésie. — M^{lle} Serres (3) a observé un Point de Curie ferromagnétique de Fe²O³MgO situé à 339°, $^{301}N = 4,14$, $N_a = 4$. Une première région paramagnétique fournit pour Θ 362° avec $\Theta_p - \Theta_f = 23^\circ$. Une deuxième région donne pour Θ_p 199,5°. En retranchant pour la différence des points de Curie 23°, on trouve pour Θ_f de la deuxième région 176°,5 avec $^{301}N = 2,23$ et $N_a = 2$. Dans la région paramagnétique le ferrite de magnésie existe donc avec 4 ou 2 contacts efficaces.

6. Sur quelques anomalies magnétiques observées entre le zéro absolu et le Point de Curie. — Dans le cobalt hexagonal on observe (Honda) que la direction de facile aimantation est orientée suivant l'axe sénnaire pour l'intervalle des températures allant du zéro absolu jusqu'à 260°C, pour les températures dépassant cette dernière, l'aimantation est facile dans le plan \perp à l'axe sénnaire. La température de 260° est une limite entre deux états bien prononcés. Le nombre de contacts calculés correspondant est 3,44, le nombre adopté 3. Ce nombre est en rapport simple avec le nombre 6 adopté pour la température de transformation à 470°, limite de l'état stable du cobalt hexagonal.

Dans le fer (4), il y a deux régions de vieillissement rapide, l'une entre 130 et 180°C et l'autre à 330°. Le phénomène de vieillissement est probablement lié intimement à la recristallisation, mais la coïncidence de ces deux régions de températures avec les températures (152 et 329) qui correspondent à 2 et 4 contacts, nous démontre que ce phénomène est lié lui aussi à des ruptures de contacts.

Sur la viscosité dans les ferrocobalts. — De Freudenreich (5) a démontré que Fe²Co possède une région de température avec forte viscosité qui commence à 468° ($^{301}N = 6,06$, $N_a = 6$) et qui finit à 790° ($^{301}N = 12,48$, $N_a = 12$). Le commencement et la fin de cette région visqueuse se trouvent donc aux températures correspondant à 6 ou 12 contacts efficaces. De nouveau apparaît ce rapport simple $6/12 = 1/2$. Freudenreich a d'ailleurs constaté que cette région de viscosité est interrompue pour quelques degrés seulement autour de la température de 570°, $^{301}N = 7,85$, $N_a = 8$.

Dans le ferrocobalt à 50 pour 100 j'ai observé (6) également une région de viscosité qui commence à 450° ($N_a = 6$). La viscosité devient faible à 770° ($N_a = 12$), mais elle disparaît

(1) Arch. sc. phys. et nat., 31 (1911), p. 4.

(2) R. FORRER, J. de Phys., 2 (1931), p. 312.

(3) SERRES, thèse, Strasbourg, 1929.

(4) Voir RENER, thèse, Zurich, 1913 et Ch. LAPP, thèse, Strasbourg, 1927.

(5) Thèse, Zurich, 1918 et P. WEISS et DE FREUDENREICH, Arch. d. Sc. phys et nat.

(6) J. de Phys., 2 (1930), p. 312.

seulement au point de la chute brusque de l'aimantation spontanée (995°C, $N = 17,1$ et $N_a = 18$). On rencontre encore les rapports simples de 6 : 12 : 18.

Sur le groupe FeO⁺ dans la magnétite. -- La susceptibilité magnétique montre d'après les expériences de Renger (thèse Zurich 1913) un maximum extrêmement aigu à une température de -138°C (voir fig. 8). Dans la même région j'ai observé ⁽¹⁾ que la variation

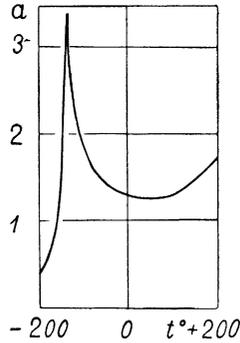


Fig. 8.

thermique de l'aimantation dans un champ constant montre une forte discontinuité (fig. 9) qui est prononcée surtout dans les champs faibles et qui s'explique par une forte différence

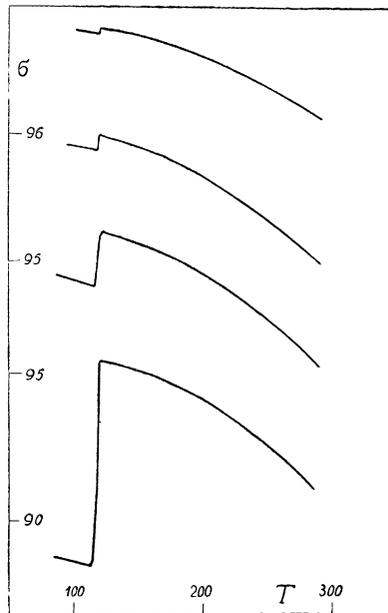


Fig. 9.

du coefficient a de la loi d'approche au-dessus et au-dessous de la température de discontinuité. En effet pour $t < 120^\circ\text{K}$ $a = 160$ et pour $t > 120^\circ$, $a = 17$.

Le maximum aigu de la susceptibilité se trouve d'après Renger à -138°C , $^{30}N = 0,201$,

⁽¹⁾ P. WEISS et R. FORRER, *Ann. d. Phys.*, **12** (1921), p. 332.

$N_a = 1/5$. Puisqu'en réalité un atome ne peut pas avoir moins d'un contact, il faut admettre que $N = 1/5$ s'applique à un groupe d'atomes si fortement lié, qu'il peut être considéré comme une plus grande unité stable. Pour réaliser ce contact il faudrait chercher dans le réseau deux groupes de 5 atomes dont les deux atomes centraux pourraient réaliser un contact efficace entre eux. Et effectivement le fer bivalent Fe^{II} est entouré de quatre atomes d'oxygène en tétraèdre avec la courte distance de 1,82 Å.

Je représente dans la figure 10, 1/8 de la maille de la magnétite qui contient deux de ces groupes à 5 atomes FeO^+ . On voit que les deux tétraèdres formés par les atomes d'oxygène se présentent face à face de sorte qu'il n'y a entre les deux atomes de fer situés au centre, à la distance de 3,64 Å, aucun obstacle à la formation d'un contact efficace.

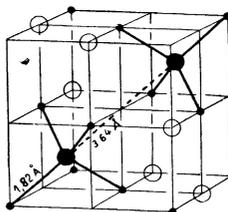


Fig. 10

Si l'on admet que la distance normale qui forme des contacts est de l'ordre de 3 Å, la liaison de contact efficace entre les deux atomes Fe^{II} doit chercher à rapprocher ces deux atomes et avec eux les deux groupes FeO^+ en déformant ainsi le réseau suivant un axe ternaire dans un certain domaine. En réalité chaque atome Fe^{II} possède quatre voisins Fe^{II} , mais le fait que nous trouvons le nombre de contact $1/5$ nous démontre que ces contacts ne se font qu'avec un seul des quatre voisins. L'application de la loi des Points de Curie à ce cas spécial oblige à admettre que le réseau de la magnétite est déformé au-dessous de la température de rupture de ces contacts, mais qu'il retrouve à des températures plus élevées la symétrie cubique. Et en effet nous avons trouvé ⁽¹⁾ que les corps de réseau cubique sont faciles à saturer ; le coefficient a de la loi d'approche

$$\sigma = \sigma_{\infty} (1 - a/H)$$

est petit. Par contre a est grand pour les corps qui ont un réseau de symétrie moindre (Co hex., Cémentite etc.) ou dont le réseau cubique est déformé par des impuretés (aciers). Le grand coefficient $a = 160$ de la magnétite au-dessous de cette température critique s'explique donc par la déformation du réseau. Au-dessus de la température critique le petit coefficient ($a = 17$) démontre l'absence de déformation.

Ainsi l'application de la loi des Points de Curie n'a pas seulement donné le mécanisme de la discontinuité dans l'aimantation de la magnétite à basse température, inexpliqué jusqu'à présent, mais elle a aussi suggéré l'hypothèse de l'existence d'un groupe d'atomes formant un ensemble particulièrement compact dans le réseau du corps solide.

7. Sur la température d'anomalie de quelques alliages non magnétiques. —

Nous avons déjà affirmé plus haut que le Point de Curie est avant tout la température de la destruction du réseau électronique d'orientation. Nous admettons que les autres phénomènes observés sont tous des effets secondaires de cette destruction. L'effet le plus sensible est la disparition du ferromagnétisme, mais d'autres phénomènes comme les anomalies de dilatation, de la résistance électrique, de la force thermo-électrique, etc., dépendent aussi directement de la destruction du champ d'orientation. On sait qu'il y a un certain nombre d'alliages qui possèdent les phénomènes cités plus haut sans le ferromagnétisme auquel

(1) P. WEISS et R. FORRER, *loc. cit.*

d'habitude on les attribue. Le laiton β (CuZn), AgZn, CuSn, Cu^2Zn^8 et CuAl à 9 pour 100 d'Al sont dans ce cas. Ces alliages possèdent donc un Point de Curie, c'est-à-dire un champ moléculaire, sans avoir un moment magnétique.

Nous allons donc soumettre les températures d'anomalie de ces alliages au critérium de la loi des Points de Curie.

Le bronze CuSn possède l'analogie d'un Point de Curie à 187°C manifesté par une anomalie de dilatation, $^{301}N = 2,35$, $N_a = 2$. Son réseau est celui de la pyrrhotine (type B 8, Ewald et Hermann, voir fig. 8 de la partie II); le cuivre occupe la place du Fe, c'est-à-dire qu'il est disposé suivant des chaînes parallèles à l'axe sénaire. Chaque atome de cuivre a deux voisins à la distance de 2,54 Å. Une orbite qui contient l'axe sénaire dans son plan réalise deux contacts.

Dans le cas de la pyrrhotine (ainsi que pour Fe^4N , Mn^4N) nous avons compté le nombre moyen des contacts en ne considérant que les atomes de fer comme participant au réseau d'orientation. Ici il faut probablement compter les contacts obtenus entre Cu-Cu pour tous les atomes de l'alliage. Le fait qu'ils participent à la conductibilité (grande en comparaison de celle de la pyrrhotine) incite à les traiter tous de la même manière. Pour réaliser deux contacts en moyenne, il faut donc donner deux orbites à chaque atome de cuivre (d'ailleurs comme dans la pyrrhotine aux atomes de Fe); $n = 2$. Le réseau d'orientation est donc créé ici par les atomes du cuivre seulement. La distance efficace est de 2,54 Å.

Les Cu-Al, riches en Cu présentent une anomalie de dilatation qui est maximum pour environ 19 atomes de Al pour 100. La température de l'anomalie est 265°, $^{301}N = 3,19$, $N_a = 3$. L'alliage cristallise dans le cube à faces centrées comme le cuivre pur avec $a = 3,63$ Å, $d = 2,57$ Å.

Admettons qu'un atome d'Al occupe un des quatre réseaux cubiques dont est formé le cube à faces centrées (dans Cu, Al à 19 pour 100 quelques atomes de Cu de ce réseau partiel n'ont pas été remplacés par des atomes d'Al). La disposition des atomes dans chaque plan (111) serait celle de la figure 11, où les atomes de Cu ont quatre voisins de Cu ($d = 2,57$ Å). Nous aurons donc avec une seule orbite sur le Cu 4 contacts par atome de Cu ou 12 contacts pour Cu^3Al et 3 contacts en moyenne par atome. Ici le réseau d'orientation est aussi dû au cuivre avec la distance efficace de 2,57 Å, voisine de celle dans CuSn (2,54 Å), $n = 1$. (Les trois atomes de Cu ont peut-être reçu ces trois électrons participants de l'atome d'aluminium trivalent).

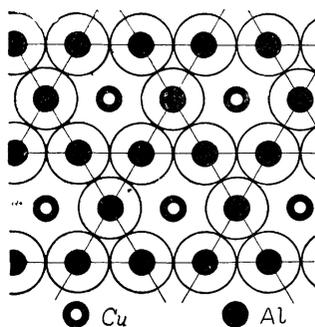


Fig. 11. — (Rectifier la légende en permutant les symboles Al et Cu).

Le laiton β (Cu Zn) a un point de Curie à environ 470°, $^{301}N_a = 6,1$, $N_a = 6$. Il cristallise dans le système du cube centré avec $a = 2,94$ Å, c'est en même temps la distance entre deux voisins dans l'axe quaternaire (type B 2, Ewald et Hermann). La presque-égalité des poids atomiques du cuivre et du zinc empêche de dire, si la répartition des atomes de cuivre et de zinc est statistique, ou si les atomes forment une surstructure. L'analogie avec AgZn et AuZn laisse supposer la surstructure. Si nous donnons à chaque atome un triplet triréc-

tangle comme pour le fer, nous trouvons pour l'ensemble 12 contacts efficaces. Si, par contre, nous admettons la surstructure du type du chlorure de césium et que nous attribuons à une des deux espèces d'atomes seulement le triplet trirectangle, nous trouvons 12 contacts pour cette espèce d'atomes, mais 6 contacts comme moyenne pour l'alliage. La réalisation des 6 contacts fournis par la loi des points de Curie demande donc la surstructure dans le laiton β et le réseau d'orientation n'existe que pour une espèce d'atomes. Son attribution au cuivre ou au zinc est compatible avec la nature du réseau.

La distance efficace (2,94 Å) est nettement supérieure à celle du cuivre dans CuSn (2,54 Å) et dans Cu³Al (2,57 Å), nous attribuerons donc le réseau d'orientation au zinc avec un triplet électronique.

AgZn a un faux point de Curie à 260°C, $^{301}N = 3,13$, $N_a = 3$. Le réseau de cet alliage est le même que celui du laiton β . (cube centré avec $a = 3,15_6$ Å). On devrait s'attendre, en disposant le triplet électrique autour du zinc de la même façon que dans le laiton β , à trouver également 6 contacts. On ne peut réaliser les trois exigés par la loi des points de Curie qu'en admettant que les contacts d'une orbite ne se font qu'avec deux des quatre voisins. La distance plus grande entre atomes de zinc dans ce réseau en est peut-être la cause.

Le laiton γ (Cu⁵Zn⁸) a un faux point de Curie à 280°, $^{301}N = 3,37$, $N_a = 3$. Il a autant de contacts efficaces que AgZn et Cu³Al. Son réseau est du type D.82 (Ewald et Hermann) avec une maille qui contient 52 atomes. La disposition des voisins change d'un atome à l'autre. Le problème qui consiste à rechercher dans le réseau la justification des 3 contacts exigés est difficilement abordable à cause de sa complexité.

Les corps qui possèdent ce réseau électronique d'orientation sont, sans exception, diamagnétiques. *Le moment magnétique n'est donc aucunement nécessaire pour la construction de ce réseau.* Or, les propriétés générales du réseau d'orientation (les diverses anomalies de dilatation, de résistance, de pouvoir thermoélectrique) sont identiques pour les ferromagnétiques et pour les corps à faux Point de Curie. Il n'y a donc aucune raison pour attribuer une différence de propriété à leur réseau d'orientation. On peut en conclure que le ferromagnétisme est une propriété qui résulte de l'action d'un réseau d'orientation sur les moments magnétiques existants.

8. Les alliages de Heusler. — Nous venons de rencontrer des alliages qui ont un champ moléculaire d'orientation sans moments magnétiques, qui possèdent donc un Point de Curie sans être ferromagnétiques. On peut, en pensée, remplacer dans ce réseau un atome sans moment par un *atome avec moment magnétique*. On doit trouver, si le champ d'orientation subsiste, un corps ferromagnétique.

Les points de Curie de ces alliages sont variables parce qu'on peut les considérer comme solutions solides d'un corps magnétique avec un autre non magnétique. Faute de connaître le Point de Curie pour des alliages bien caractérisés au point de vue de leur structure on ne peut utiliser que le Point de Curie le plus élevé, $\Theta = 345^\circ$ pour un alliage de 19,3 pour 100 de Mn, 14 pour 100 d'Al et 66,6 pour 100 de Cu, $^{301}N = 4,2$, $N_a = 4$. Nous trouvons donc un Point de Curie à peu près dans la région de celui du nickel ayant comme lui 4 contacts efficaces.

On a trouvé principalement dans les alliages de Heusler trois différents réseaux, un réseau à cube centré avec $a = 2,9_5$, un réseau à cube à faces centrées et un réseau du type D 83 de Ewald et Hermann avec une maille où l'arête du cube contenant 52 atomes est trois fois celle d'un cube simple. Ces trois types existent aussi comme alliages avec faux Point de Curie, donc sans moment dans CuZn, Cu³Al et Cu⁵Zn⁸.

9. Le point de Curie du sel de Seignette. — Schulwas-Sorokin (¹) ont montré que les propriétés électriques des cristaux du sel Seignette présentent une grande analogie avec les propriétés ferromagnétiques. Ils possèdent au-dessous de 23° un champ

(¹) *Z. f. Physik*, 77 (1932), p. 541.

moléculaire d'orientation. On peut donc appeler cette température un Point de Curie. On trouve d'ailleurs au-dessus de cette température la loi de Weiss $\varepsilon(T - \Theta) = C$. L'analogie avec les ferromagnétiques est complète. On peut calculer le nombre de contacts efficaces $^{301}N = 0,97$, $N_a = 1$. On trouve, dans cet exemple unique de l'orientation s'exprimant par une polarité électrique exactement la température correspondant à un contact efficace.

L'orientation spontanée électrique est donc due à la liaison de 2 atomes par un contact efficace.

10. Conclusion. — La loi des Points de Curie a été appliquée à un grand nombre de corps ferromagnétiques (aux ferrites, à différents alliages et au Point de Curie paramagnétique). Cette application a conduit à la connaissance du réseau électronique d'orientation. En ce qui concerne les propriétés de ce réseau, je renvoie aux conclusions de la deuxième partie (1).

J'ai aussi appliqué la loi des Points de Curie aux alliages qui ne révèlent l'existence d'un réseau électronique que par une température d'anomalie, alliages du type du laiton β . Le diamagnétisme de ces alliages démontre que le réseau d'orientation peut exister sans que les atomes constituants possèdent un moment magnétique.

D'autres applications comme celles à la température de transformation du cobalt hexagonal ou à la température de la limite de déformation dans la magnétite (qui a révélé le groupe fortement lié (FeO^+), ou encore « au Point de Curie » du sel de Seignette, démontrent que le domaine de cette loi n'est pas limité au ferromagnétisme. La loi des Points de Curie se révèle comme une loi de la liaison homéopolaire. Elle trouvera encore de nombreuses applications dans le domaine très étendu du corps solide.

(1) R. FORRER, *J. de Phys.*, 4 (1933), p. 186.