

# Propriétés magnétiques et répartition des électrons dans quelques alliages et composés définis

Autor(en): **Foëx, G.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **26 (1953)**

Heft III-IV

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112408>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Propriétés magnétiques et répartition des électrons dans quelques alliages et composés définis

par G. Foëx

Laboratoire Pierre Weiss, Faculté des Sciences, Strasbourg.

(4 IV 1953)

### Introduction.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des liaisons chimiques à partir des propriétés magnétiques notamment au sujet de composés de la famille du fer et plus spécialement dans le cas des complexes. Les effets des divers genres de liaisons sur les moments atomiques sont bien connus; il est inutile d'y revenir.

En ce qui concerne les alliages et surtout les alliages paramagnétiques il reste encore beaucoup à faire dans ce domaine. La mesure de la constante de Curie et de la température  $\Theta$  (point de Curie paramagnétique) peuvent donner de précieux renseignements sur la répartition dans l'alliage des électrons extérieurs apportés par les éléments constituants.

La méthode s'applique bien aux alliages binaires contenant un seul élément magnétique, et formant soit une solution solide soit un composé défini.

Dans la famille du fer le moment ionique dépend uniquement du nombre  $N$  d'électrons solitaires  $3d$  présents sur la «couche magnétique» située immédiatement au-dessous des électrons de valence  $4s$ .

Pour la commodité de l'exposé, les moments de spin de quelques ions de la famille du fer sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

Elément	A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$\nu$	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
ions	Ti <sup>IV</sup>	Ti <sup>III</sup>	V <sup>III</sup>	Cr <sup>III</sup>	Mn <sup>III</sup>	Mn <sup>II</sup>	Fe <sup>II</sup>	Co <sup>II</sup>	Ni <sup>II</sup>	Cu <sup>II</sup>	Cu <sup>I</sup>
$n$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$N$	0	1	2	3	4	5	4	3	2	1	0
$\mu$	0	1,73	2,83	3,87	4,90	5,92	4,90	3,87	2,83	1,73	0

Dans ce tableau  $\nu$  représente le numéro atomique de l'élément,  $n$  le nombre d'électrons  $3d$  et  $4s$  ( $n = \nu - 18$ ),  $N$  est le nombre

d'électrons solitaires et  $\mu$  le moment de spin en magnétons de Bohr donné par la formule :

$$\mu = \sqrt{N(N+2)}. \quad (1)$$

Par suite de l'intervention des moments d'orbite le moment observé est parfois assez différent de  $\mu$ . Cela se produit surtout pour les ions compris entre Mn<sup>II</sup> et Cu<sup>I</sup>. Dans cette région le moment expérimental est toujours supérieur à  $\mu$ ; il varie entre des limites bien connues. Il n'existe donc pas d'ambiguïté sur la valeur de  $N$  lorsque le moment mesuré, supérieur à  $\mu$ , reste compris entre les limites habituelles.

Les ions pour lesquels  $n = 0$  ou bien  $n = 10$  (couche magnétique vide ou saturée) présentent un intérêt particulier. Il est utile de pouvoir les reconnaître expérimentalement. Leur moment permanent est nul. Ils sont caractérisés par un paramagnétisme faible et indépendant de la température<sup>1)</sup>, dû probablement à une déformation de l'ion et de son entourage par le champ magnétique.

Quelques valeurs numériques de ce paramagnétisme sont rassemblées dans le tableau II.  $\chi_A$  représente le produit de la masse atomique du métal combiné par son coefficient d'aimantation calculé en tenant compte du diamagnétisme des atomes liés au métal.

Tableau II.

Substance	TiCl <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	VO <sub>3</sub> Na	CrO <sub>3</sub>	MnO <sub>4</sub> K
$\chi_A \cdot 10^6$	25	15	45	40	60	55
Substance	Nombreux complexes du cobalt				Sels cuivreux	
$\chi_A \cdot 10^6$	~ 50				~ 10	

On pourrait craindre ici des confusions avec certains antiferromagnétiques dont la susceptibilité reste faible tant que la température est très inférieure à leur point  $\lambda$  de disparition de l'orientation spontanée.

Par exemple pour NiO à 100° K,  $\chi_A = 470 \cdot 10^{-6}$  <sup>2)</sup>; pour le chrome métallique  $\chi_A = 180 \cdot 10^{-6}$ . Mais ces deux cas sont exceptionnels par la petitesse de  $\chi_A$ ; de plus  $\chi_A$  croît généralement avec le champ et avec la température. On pourra être sûr que le paramagnétisme observé caractérise bien une couche vide ou complète lorsque ce paramagnétisme, très faible, restera constant dans un intervalle notable de température.

Les mêmes propriétés générales existent dans la famille des terres rares.

### Utilisation du ferromagnétisme.

#### *Alliages du nickel avec des éléments diamagnétiques.*

Je rappellerai brièvement ci-dessous les résultats fondamentaux obtenus par CH. SADRON<sup>3)</sup> sur les solutions solides étendues de divers éléments dans le nickel et l'interprétation qui en a été donnée par L. NÉEL<sup>4)</sup>.

Le moment atomique du nickel, déduit de mesures de l'aimantation à saturation, est égal à 0,60 magnétons de Bohr. Lorsqu'on dissout un métal non magnétique dans le nickel, le moment de ce dernier diminue linéairement en fonction de la concentration. La pente de la droite moment-concentration, exprimée en magnétons de Bohr et changée de signe, est égale pour chaque série d'alliages au nombre des électrons de valence de l'élément dissous.

On peut interpréter ces résultats expérimentaux de la manière suivante, dont l'intérêt est de donner une représentation simple des faits observés : le nickel pur contiendrait un mélange en équilibre d'atomes neutres  $3d^{10}$  et d'ions pourvus de moment, par exemple  $3d^8$  à 2 magnétons, baignant dans une atmosphère d'électrons  $4s$  provenant des ions.

NÉEL a montré que les conditions d'équilibre entre atomes et ions en présence de l'atmosphère électronique sont analogues aux conditions d'équilibre entre deux phases solides et une phase gazeuse dans un système à deux constituants. Le système est univariant ; la concentration électronique doit donc avoir, à température donnée, une valeur bien déterminée.

Si l'on dissout dans le nickel un métal étranger possédant  $q$  électrons  $s$  de valence, le maintien de la concentration électronique primitive exige que des électrons  $s$  en nombre équivalent à ceux que le métal apporte soient résorbés par les ions du nickel.

L'introduction de chaque électron de valence a pour résultat de faire disparaître un trou de la couche magnétique et le moment magnétique correspondant à 1 trou, soit un magnéton de Bohr. La droite moment-concentration doit donc bien avoir une pente de  $-1$  magnéton de Bohr par atome dans le cas d'un élément monovalent, de  $q$  magnétons lorsque l'élément introduit possède  $q$  électrons extérieurs. Ce sont bien les résultats de SADRON.

### Utilisation du paramagnétisme.

La seule différence avec le cas précédent est que l'on détermine le moment ionique à partir de la constante de Curie au lieu de le déduire de mesures d'aimantation à saturation. Les mesures du coefficient d'aimantation à diverses températures donnent, en

même temps que la constante de Curie, la température de Curie paramagnétique  $\Theta$ , positive ou négative, qui donne une mesure des interactions du type champ moléculaire.

*Alliage du palladium.* L'atome neutre de palladium possède 10 électrons extérieurs comme celui de nickel dont il est l'homologue supérieur. La constante de Curie du palladium aux températures moyennes, 0,326, est identique à celle du nickel, que l'on peut mesurer lorsque ce métal est paramagnétique à des températures notablement plus élevées que son point de Curie.

Les susceptibilités magnétiques de plusieurs séries d'alliages avaient été mesurées par différents auteurs mais, la plupart du temps à une seule température, constantes de Curie et points de Curie restaient inconnus.

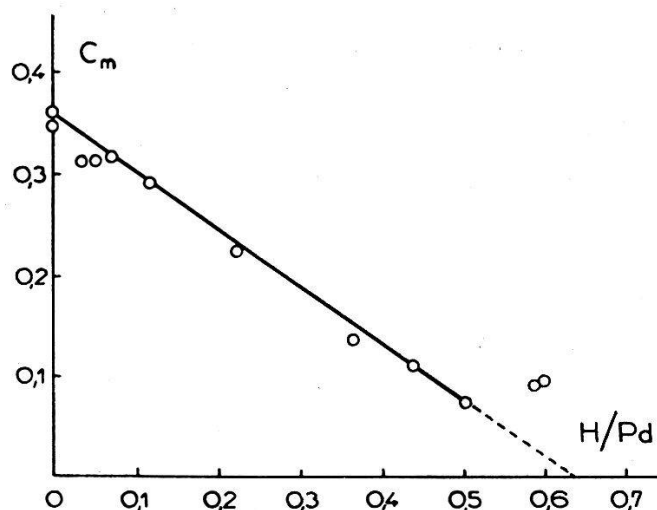


Fig. 1.

Palladium hydrogéné. Constantes de Curie en fonction du rapport H/Pd.

J. WUCHER<sup>5)</sup> a étudié les propriétés magnétiques de nombreuses séries de solutions étendues d'éléments diamagnétiques dans le palladium.

Les principaux résultats de cette étude sont les suivants: dans la série palladium-hydrogène, la constante de Curie varie linéairement avec le rapport H/Pd du nombre d'atomes H au nombre d'atomes Pd, au moins entre 0,07 et 0,5 H/Pd (fig. 1). La constante de Curie s'annule pour  $H/Pd = 0,65$ .

On peut admettre le même système d'interprétation que dans le cas du nickel: la couche magnétique du palladium (électrons  $4d$ ) présente 0,65 trous par atome. Chaque atome d'hydrogène introduit un électron de valence qui provoque la disparition d'un trou. 65 atomes d'hydrogène suffisent à annuler le moment de 100 atomes de palladium.

La température de Curie  $\Theta$  ne varie pas linéairement avec H/Pd mais elle tombe aussi à zéro lorsque ce rapport atteint 0,65.

Dans les alliages du palladium avec les éléments suivants: Cu, Ag, Au, Al, Ga, Sn, Pb, Sb, tant que la concentration électronique  $C_e$  (produit de la concentration atomique par le nombre des électrons de valence) reste inférieure à 20%,  $\Theta$  varie avec  $C_e$ , indépendamment du métal ajouté, suivant la loi:

$$\Theta = -227 - 1600 C_e \quad (2)$$

$\Theta$  est exprimé en degrés KELVIN; pour le palladium pur  $\Theta = -227^\circ\text{K}$ .

L'or et le cuivre obéissent à cette loi à condition qu'on les considère comme bivalents. En solution étendue ils perdent donc deux électrons et deviennent paramagnétiques comme le montrent les valeurs des constantes de Curie de ces solutions.

Dans ses alliages avec Ag, Pb, Al ... qui cristallisent comme lui dans le réseau du cube à faces centrées, le palladium possède une constante de Curie fonction uniquement de la concentration électronique et nullement de la nature du métal introduit.

*Nature de l'ion porteur de moment dans le palladium. Variation de la constante de Curie avec la concentration électronique.*

L'hypothèse de départ est la même que dans le cas du nickel: le palladium est constitué par un mélange en équilibre d'atomes neutres  $d^{10}$  et d'ions de nature inconnue baignant dans une atmosphère d'électrons  $5s$ .

Dans les alliages Pd-H chaque atome d'hydrogène introduit bouche un trou de la couche magnétique; le moment global s'annule pour 0,65 atomes de H introduits. Il existe 65 trous pour 100 atomes de palladium. On peut donc admettre qu'il existe ou bien 65 ions  $d^9$  porteurs d'un trou chacun ou bien 32,5 ions  $d^8$  à deux trous ou encore 21,7 ions  $d^7$  à trois. Il s'agit de choisir entre ces diverses possibilités.

La constante de Curie atomique, dans le cas où seul le spin intervient, est donnée par la formule:

$$C_A = a \frac{B^2}{3R} N (N + 2) \quad (3)$$

dans laquelle  $a$  est le nombre de porteurs,  $B$  le magnéton de Bohr (5585 c. g. s.),  $R$  la constante des gaz et  $N$  le nombre d'électrons solitaires ou, ce qui revient au même, le nombre de trous.

Le tableau suivant donne les valeurs de  $C_A$  calculées pour les différents cas possibles.

La valeur expérimentale de la constante de Curie étant 0,326 on peut admettre que le palladium contient 67,5 atomes neutres et 32,5 ions  $d^8$  pour 100 atomes. Le nombre des électrons  $s$  est de  $2 \cdot 32,5 = 65$  pour 100 atomes.

Les alliages palladium-argent absorbent de l'hydrogène. La quantité de gaz absorbée décroît linéairement lorsque la concentration de l'argent dans le palladium augmente et tombe à zéro pour une concentration atomique de 72,5%<sup>6)</sup>.

Tableau III.

Etat	N	$a$	$C_A$
$d^9$	1	0,65	0,244
$d^8$	2	0,325	0,325
$d^7$	3	0,217	0,407

En admettant que seuls les alliages contenant des ions palladium à l'état  $d^8$  peuvent absorber de l'hydrogène, WUCHER a calculé la loi de variation de la constante de Curie des alliages Pd-Ag en fonction de la concentration électronique en argent. Les constantes de Curie observées dans l'étude des alliages Pd-Ag, Pd-Au, Pd-Al et Pd-Pb se placent bien sur la courbe calculée (Fig. 2).

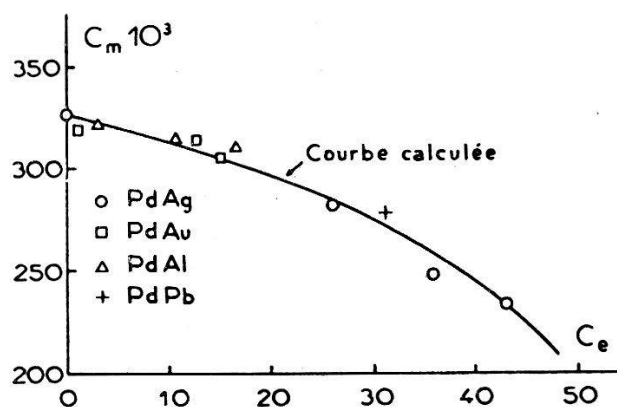


Fig. 2.

Constante de Curie en fonction de la concentration électronique.

Il en résulte que dans ces alliages il faut introduire 72,5 électrons de valence pour annuler les moments de 100 atomes de palladium. Le nombre des électrons  $s$  croît donc légèrement avec la concentration électronique du métal ajouté, ce qui n'a pas lieu dans les Pd-H.

Les solutions solides étendues du rhénium dans le palladium, étudiées par J. WUCHER et N. PERAKIS<sup>7)</sup>, méritent une mention spéciale. Comme pour les alliages Pd-Sn ou Pd-Sb, la constante de Curie change peu avec la concentration. En revanche la variation de  $\theta$  est très rapide.

En utilisant la formule 2 pour le calcul de la concentration électronique on trouve que la valence du rhénium dans ces solutions étendues ne saurait être inférieure à 7. Le rhénium paraît donc céder tous ses électrons périphériques en se dissolvant dans le palla-

dium. Lorsque les 0,65 trous du palladium ont disparu, ce qui a lieu pour une concentration atomique légèrement inférieure à 10%, il y a formation d'une nouvelle phase qui se juxtapose à la solution solide saturée en rhénium. L'ensemble de l'alliage possède alors un paramagnétisme faible, indépendant de la température et légèrement croissant avec la concentration en rhénium.

La solubilité du rhénium semble disparaître au moment où il ne peut plus céder ses électrons de valence au palladium.

*Solutions étendues d'un métal magnétique dans un métal neutre.*

Un exemple très frappant est celui des solutions solides du nickel dans le lanthane<sup>8)</sup>.

Ce dernier métal, qui se trouve au début de la famille des terres rares, ne porte encore aucun électron sur sa couche magnétique 4*f*. Il possède un léger paramagnétisme, lentement décroissant lorsque la température s'élève:  $\chi = 0,85 \cdot 10^{-6}$  à température ordinaire. Les solutions solides contenant moins de 25 pour 100 de nickel possèdent un coefficient d'aimantation identique à celui du lanthane pur. Le nickel dans ces alliages possède donc, comme le lanthane, un coefficient d'aimantation très faible, voisin de  $0,85 \cdot 10^{-6}$  soit, pour l'atome  $\chi_A = 50 \cdot 10^{-6}$ . Les électrons de valence du lanthane ont provoqué la disparition des 0,6 trous de la couche 3*d* du nickel.

Le cobalt, à l'état neutre, possède 7 électrons 3*d* et 2 électrons 4*s*. A l'état métallique il est fortement ferromagnétique avec un point de Curie élevé. Mlle SERRES a observé que, en solution étendue dans le lanthane, il prend, comme le nickel, le paramagnétisme faible, peu variable avec la température, caractéristique des couches saturées.

La couche magnétique du cobalt a donc été complétée à 10 électrons sous l'action du lanthane.

Cette tendance du cobalt à passer à l'état d'ions négatifs  $d^{10}$  mérite d'être soulignée et recherchée dans d'autres composés.

Le nickel, en solution étendue dans le cuivre, possède un paramagnétisme faible et à peu près constant. Ce résultat établi par ALDER (Thèse, Zurich 1916) a été confirmé depuis par WILLIAMS<sup>9)</sup>. Mais les phénomènes sont plus compliqués que dans les nickel-lanthane. Le cuivre paraît céder deux électrons par atome et devenir paramagnétique.

Nous pouvons conclure de cette étude des alliages que le nickel, le palladium et, dans certains cas, le cobalt ont tendance à compléter à 10 électrons leur couche magnétique.

Inversement, le rhénium, en solution étendue dans le palladium, paraît abandonner tous ses électrons 5*d* et 6*s* de manière à conserver une couche externe de 8 électrons.



**Combinaisons définies.**

Les siliciures  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{MnSi}_2$ ,  $\text{FeSi}_2$  et  $\text{CoSi}_2$  possèdent le paramagnétisme faible caractéristique des couches magnétiques saturées<sup>10)</sup>:

Substance	$\text{CrSi}_2$	$\text{MnSi}_2$	$\text{FeSi}_2$	$\text{CoSi}_2$
$\chi_A \cdot 10^3$	30	35	85	< 130

Dans ces composés il ne reste plus aucun électron solitaire sur la couche  $3d$  du métal. Les électrons du silicium ont bouché les trous en formant des doublets avec ceux du métal soit par covalence soit autrement. Il est à remarquer que  $\text{CoSi}_2$  est supraconducteur<sup>11)</sup> et doit donc posséder des électrons libres.

Dans  $\text{NiAs}$  (nickeline) le nickel présente un paramagnétisme faible ( $\chi_A \cdot 10^6 < 100$ ) et indépendant de la température. Il possède évidemment une couche extérieure saturée à 10 électrons; Ni et As sont à l'état d'atomes neutres.

La susceptibilité de la pyrite naturelle  $\text{FeS}_2$  a été mesurée, il y a longtemps par VOIGT et KINOSHITA<sup>12)</sup> à la température ordinaire. De leurs résultats on déduit:  $10^6 \chi_A = 110$ . Ici encore les électrons solitaires du fer ont disparu. Dans la pyrite, le fer possède 6 voisins S à une distance de 2,26 Å. Ces S sont eux-mêmes très rapprochés d'un autre S (2,10 Å) avec lequel on peut dire qu'ils forment une molécule  $\text{S}_2$ . Tout se passe au point de vue magnétique, comme si les deux électrons non compensés du fer formaient des doublets avec une molécule de soufre. Chaque atome de soufre se trouverait ainsi entouré de 8 électrons et le fer de 10. Il reste à voir comment ces liaisons peuvent être distribuées dans le cristal.

Il y a encore de nombreux alliages paramagnétiques et de nombreux composés binaires à étudier par la méthode magnétique. Des recherches de ce genre sont en cours à Strasbourg. Il serait avantageux de les compléter par d'autres mesures fournissant des renseignements sur les électrons de conduction, par exemple de la résistivité et de l'effet HALL.

**Bibliographie.**

- 1) G. FOËX, Le Magnétisme. Réunions de Strasbourg 1939, t. 3, p. 193.
- 2) Mlle CH. HENRI LA BLANCHETAIS, J. Phys. Rad. **12**, 765 (1951).
- 3) CH. SADRON, Thèse Strasbourg et Ann. de Phys. **17**, 371 (1932).
- 4) L. NÉEL, Le Magnétisme, t. 2, p. 103.
- 5) J. WUCHER, Thèse Strasbourg 1950 et Ann. de Phys. **7**, 317 (1952).
- 6) F. KRÜGER et A. SACKLOWSKI, Ann. Physik **78**, 72 (1952).
- 7) J. WUCHER et N. PERAKIS, C. R. **235**, 419 (1952).
- 8) J. WUCHER, J. Phys. Rad. **13**, 278 (1952).
- 9) E. H. WILLIAMS, Phys. Rev. **38**, 828 (1931).
- 10) G. FOËX, J. Phys. Rad. **9**, 41 (1938).
- 11) MATHIAS, Phys. Rev. **87**, 380 (1952).
- 12) VOIGT et KINOSHITA, Ann. Physik **24**, 492 (1907).