

253

THÈSES

(043) D E

PRÉSENTÉES

1954

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René BENOIT

Assistant à la Faculté

1^{re} Thèse. — Etude du paramagnétisme et des liaisons de valence dans les composés binaires.

2^e Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 12 Mars 1954 devant la Commission d'Examen.

MM. FORTRAT

Président.

NEEL

FALLOT

TRAYNARD

Examineurs.

BESANCON

IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND

1955

Centre National de la Recherche

Laboratoire d'Electrostatique
et de Physique du métal

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René BENOIT

Assistant à la Faculté

1^{re} Thèse. — Etude du paramagnétisme et des liaisons de valence dans les composés binaires.

2^e Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 12 Mars 1954 devant la Commission d'Examen.

MM. FORTRAT

Président,

NÉEL
FALLOT
TRAYNARD

} *Examineurs.*

BESANÇON

IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND

1955

A MA FEMME

A MONSIEUR LE PROFESSEUR NÉEL,
Membre de l'Institut

A MON PÈRE

A MONSIEUR LE DOYEN FORTRAT,
Correspondant de l'Institut

TRÈS RESPECTUEUX HOMMAGE

**ÉTUDE DU PARAMAGNÉTISME ET DES LIAISONS DE VALENCE
DANS LES COMPOSÉS BINAIRES**

*Ignis et æstus, rores et pruina,
Glacies et nives...*

Ce travail de thèse comprend deux parties :

La première est consacrée à l'étude magnétique de quelques composés binaires ; la seconde est un essai d'interprétation des propriétés structurales de ces solides.

Ces recherches n'auraient pu être menées à bien sans la collaboration de nombreuses personnes, maîtres, collègues, techniciens et amis.

A tous ceux qui m'ont aidé, je veux dire un très cordial merci collectif.

En particulier, je dois beaucoup à M. FORTRAT, qui m'a appris à aimer la Physique, et à mon maître en magnétisme, M. NÉEL, qui a bien voulu m'encourager de ses conseils particulièrement précieux. Qu'ils me permettent de leur dire ma respectueuse reconnaissance.

M. FALLOT et M. TRAYNARD, professeurs à la Faculté des Sciences, ont bien voulu me faire l'honneur de participer au Jury de thèse. Je les en remercie très vivement.

ÉTUDE PARAMAGNÉTIQUE DES COMPOSÉS BINAIRES

CHAPITRE I

LES SULFURES DE FER

1. Travaux antérieurs.

Les sulfures FeS_n présentent des propriétés physiques très complexes. Des nombreux travaux expérimentaux qu'ils ont suscités, nous pouvons tirer les grandes lignes suivantes, d'abord dans le domaine cristallographique, ensuite dans le domaine paramagnétique.

Les FeS_n appartiennent en première approximation au type B8 d'EWALD (NiAs). HARALDSEN ⁽¹⁾ a montré que FeS présente une surstructure ⁽²⁾ qui peut disparaître de deux façons : soit par addition de soufre, autour de la composition $\text{FeS}_{1,04}$, soit par élévation de température, vers 120° C.

BUERGER ⁽³⁾ et BYSTRÖM ⁽⁴⁾ ont étudié des pyrrhotines naturelles et signalé l'existence d'une surstructure faiblement monoclinique. BERTAUT ⁽⁵⁾ a donné la structure complète d'une pyrrhotine magnétique, et en particulier a décrit la surstructure des lacunes (fig. 1), dont nous verrons plus loin l'importance capitale. Le composé défini correspondant a pour formule Fe_7S_8 . Au delà de $\text{FeS}_{1,150}$, la phase pyrite FeS_2 apparaît sur les diagrammes de rayons X. Entre les compositions FeS et $\text{FeS}_{1,120}$, l'axe sénaire c de ces corps présente une contraction vers 320° C, et la courbe $a(T)$ donnant la variation de l'axe cristallographique a , présente à la même température un coude.

Les propriétés magnétiques sont au moins aussi complexes : FeS est un antiferromagnétique, comme le suggère le fait que K passe par un maximum lorsque T s'élève (*). Le point de NÉEL est situé vers 320° C. La disparition de la surstructure de FeS, autour de 120° C, se traduit dans les courbes de susceptibilités par une discontinuité ⁽¹⁾. Si maintenant nous faisons varier la composition de ces sulfures, nous constatons que l'addition de fer, de soufre, et d'autres corps (Cu, Zn, As...) (MICHEL ⁽⁶⁾,

au sulfure stœchiométrique FeS fait apparaître le ferromagnétisme. On ne sait à peu près rien sur les composés riches en fer. Les composés situés entre FeS et $\text{FeS}_{1,000}$ sont caractérisés par l'apparition autour de 200° C du « pic ν », c'est-à-dire d'une brusque augmentation de χ qui redevient normal vers 300° C. Ce maximum de χ , de plus en plus aigu quand n croît, annonce le ferromagnétisme.

Notre dessein a été de préciser ces études en nous plaçant dans trois cas typiques, et en effectuant les mesures dans un intervalle de température beaucoup plus étendu.

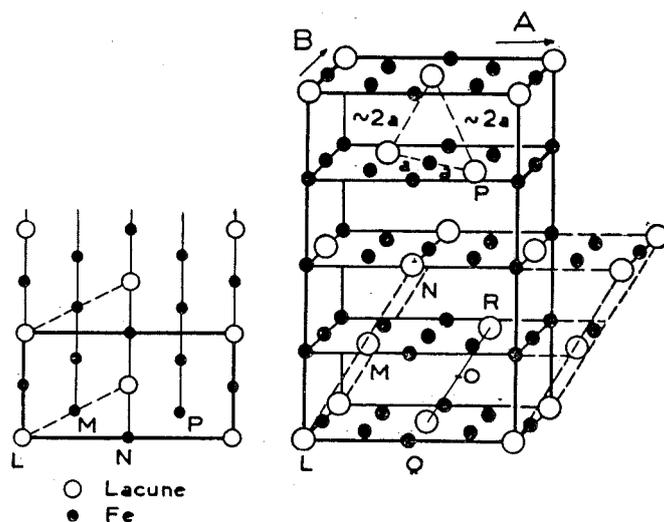


FIG. 1

Les sulfures étudiés ont été préparés par synthèse directe suivie d'un recuit prolongé vers 1000° en ampoule de quartz scellée sous vide.

2. Etude de FeS.

Nous avons effectué des mesures de susceptibilités jusque vers 1.000° C environ, sur un échantillon recuit et un autre trempé. L'utilisation des hautes températures nous a permis une bonne détermi-

(*) V. réf. ⁽⁷⁾, ⁽⁸⁾, ⁽⁹⁾, ⁽¹⁰⁾, ⁽¹¹⁾, ⁽¹²⁾, ⁽¹³⁾, ⁽¹⁴⁾, ⁽¹⁵⁾, ⁽¹⁶⁾, ⁽¹⁷⁾, ⁽¹⁸⁾, ⁽¹⁹⁾, ⁽²⁰⁾, ⁽²¹⁾.

nation des constantes de CURIE. Nous avons retrouvé dans l'état recuit, comme le montre la courbe *a* (fig. 2), à 120° C la brusque augmentation de susceptibilité due à la disparition de la surstructure, et vers 340° C le point de transition antiferromagnétique. Entre 480° et 940° C, $1/\chi$ varie linéairement avec la température, avec une constante de CURIE moléculaire $C_M = 3,44$, en bon accord avec les valeurs habituelles relatives à l'ion ferreux, et un peu supé-

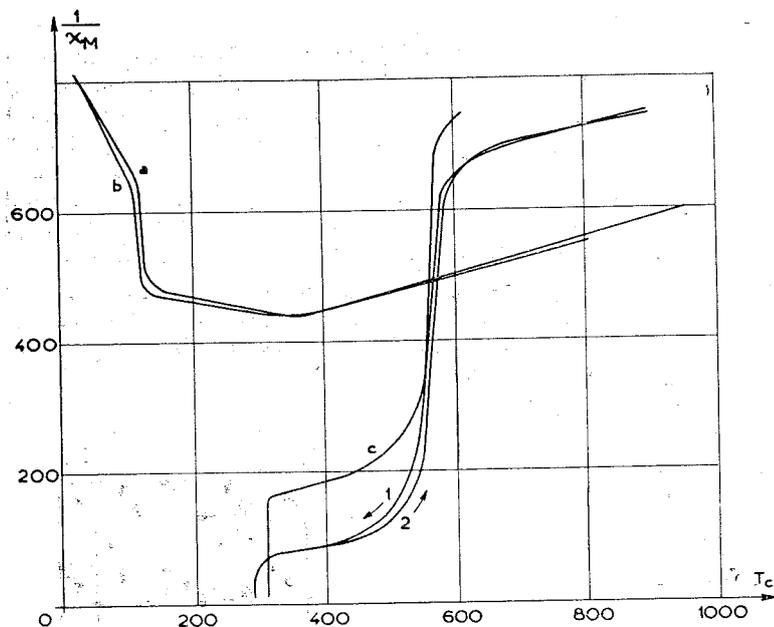


FIG. 2

rieures à la valeur à spin seulement $C_M = 3,0$. Le moment effectif correspondant à C_M est $\mu_{\text{eff}} = 5,25 \mu_B$. Le point de CURIE paramagnétique θ_p situé à -1130°C témoigne d'importantes interactions négatives. La trempe modifie peu les résultats (courbe *b*).

3. Etude de $\text{FeS}_{1,075}$.

Le phénomène d'apparition progressive du ferromagnétisme se traduit par un maximum de χ (pic *v*) de plus en plus aigu, c'est-à-dire par un minimum dans la courbe $(1/\chi, T)$, (fig. 3). Nous donnons plus loin un essai d'explication du mécanisme de cette apparition progressive. A haute température, nous retrouvons la constante de CURIE du fer ferreux : $C_M = 3,34$, ce qui donne un moment effectif de $5,18 \mu_B$, légèrement inférieur à celui obtenu pour FeS. Le point de CURIE paramagnétique est $\theta_p = -1.390^\circ \text{C}$, du même ordre de grandeur que celui relatif à FeS, mais un peu plus bas. La discontinuité de χ n'est plus à 120° mais vers 0°C , ce qui montre que la surstructure FeS tend bien à disparaître quand la teneur en soufre croît.

4. Etude paramagnétique de $\text{FeS}_{1,150}$.

Ce composé appartient au domaine ferromagnétique. On trouve un point de CURIE θ_f à 292°C . Au-dessus de cette température, l'inverse de la susceptibilité $1/\chi$ présente d'abord jusqu'à 450°C l'allure hyperbolique caractéristique des ferrimagnétiques [NÉEL (8), (22), (23)], mais de 550° à 580° , $1/\chi$ augmente brutalement (fig. 2). Les courbes 1 et 2 montrent cette discontinuité de χ , ainsi qu'une légère hystérèse thermique observée en faisant les mesures à température croissante (courbe 2) et décroissante (courbe 1). Nous avons également étudié un monocristal naturel de pyrrhotine de composition voisine. L'allure de $(1/\chi, T)$ est la même (courbe *c*), et la même discontinuité apparaît vers 560° . Des mesures ont été faites en orientant le monocristal, d'abord avec l'axe *c* dans la direction du champ magnétique de mesure, puis en le plaçant perpendiculairement à celui-ci. Les résultats sont extrêmement voisins, ce qui prouve que la très grande anisotropie ferromagnétique disparaît dans le domaine paramagnétique, au moins en première approximation.

5. Propriétés ferromagnétiques.

Les premières mesures effectuées dans le domaine ferromagnétique sur des pyrrhotines sont celles de WEISS (24) qui mit en évidence l'existence d'un plan magnétique contenant un axe de facile aimantation, et un axe de difficile aimantation. L'axe *c* constitue un axe de très difficile aimantation, et on peut considérer les moments mesurés suivant

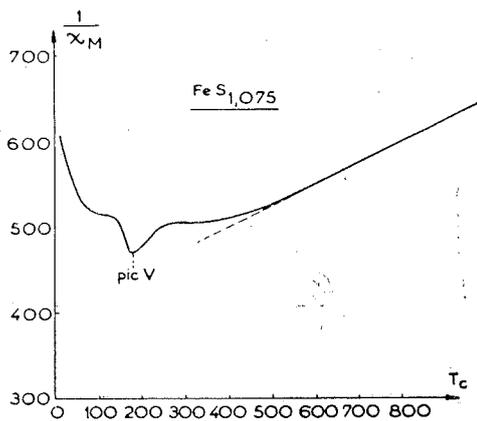


FIG. 3

cette direction comme presque nuls devant ceux obtenus dans le plan de base du prisme hexagonal. WEISS et FORRER (25) ont donné les aimantations à saturation de quelques pyrrhotines naturelles et montré l'existence d'un maximum des moments m (T) vers 160° K. CHEVENARD (26) a mis en évidence l'anomalie de dilatation correspondant au point de CURIE. MICHEL (6) a étudié en détail l'apparition du ferromagnétisme provoqué par de légers excès de Se, As, Te, Ti, W, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sb.

En collaboration avec M. PAUTHENET, nous avons étudié les moments ferromagnétiques m (T,H) de différents sulfures de synthèse en poudre. La figure 4 donne la variation thermique de m pour un champ de 20.000 GAUSS. On remarquera qu'après avoir passé par le maximum de 160° K, m tend vers une limite non nulle vers le zéro absolu. Pour le composé $FeS_{1,075}$, la valeur de m est pratiquement nulle, même dans l'hydrogène liquide. Ce n'est donc pas par abaissement du point de CURIE que se fait la disparition du ferromagnétisme.

6. Influence de la concentration en soufre.

La figure 5 donne l'aimantation spécifique à saturation m ($H = 20.000$ GAUSS) en fonction de la concentration en soufre. Le composé le plus fortement magnétique se situe autour de $FeS_{1,13}$ en bon accord avec la formule proposée par NÉEL, soit Fe_7S_8 . Il est probable que la phase FeS_2 diamagnétique apparaît au-dessus de cette concentration, bien que les autres auteurs situent la limite de la zone pyrrhotine vers $FeS_{1,16}$. Malheureusement, on ne saurait attacher une valeur absolue aux moments ainsi obtenus, car m dépend du traitement thermique, et nous avons obtenu pour des recuits plus ou moins prolongés, avec des températures de cuisson plus ou moins élevées des variations de m dépassant 10 %.

7. Essai d'évaluation de l'aimantation absolue.

Les problèmes se compliquent lorsqu'on désire obtenir l'extrapolation au zéro absolu et aux champs infinis des mesures effectuées sur des poudres synthétiques, et non pas sur un monocristal. La variation m (H) (fig. 6), ne prend pas l'allure hyperbolique à asymptote hori-

zontale aux champs élevés, mais une allure rectiligne inclinée qui suggère l'interprétation suivante :

Une fois la saturation obtenue dans le plan magnétique, aux environs de 12.000 GAUSS, l'augmentation du moment représentée par AB correspond

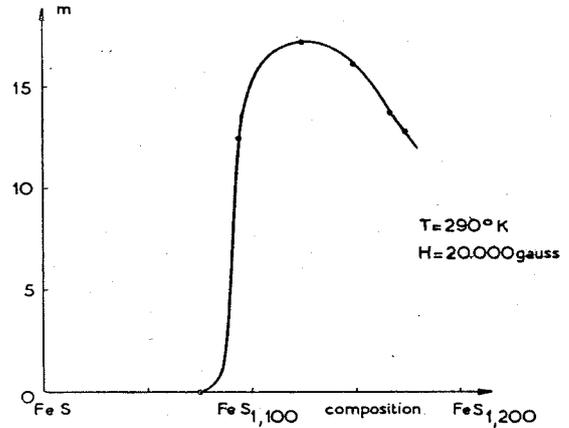


FIG. 5

à la rotation de l'aimantation spontanée, qui s'écarte du plan magnétique pour s'aligner dans la direction du champ appliqué : c'est un pseudo-paramagnétisme. Il faut en tenir compte pour calculer ce que serait l'aimantation spontanée $m(\infty, T)$ d'un monocristal et la susceptibilité χ suivant l'axe c :

$$m(\infty, T) = 3/2 \cdot m(D)$$

L'utilisation du point D permet de corriger m du moment paramagnétique proportionnel au champ H. La multiplication par 3/2 tient compte de la répar-

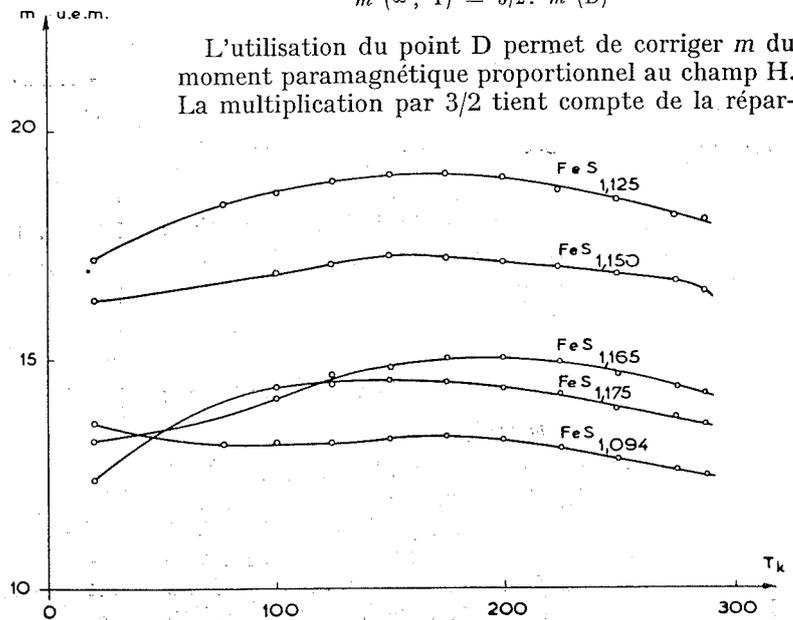


FIG. 4

tition statistique de l'orientation des grains supposés monocristallins, par rapport au champ.

De même :

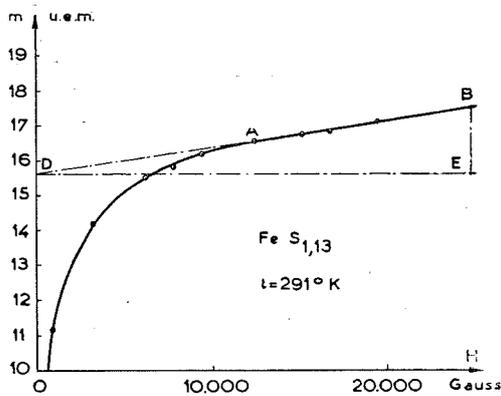
$$\chi(c) = 3 \cdot BE/DE.$$

Avec $FeS_{1,13}$, on obtient pour la température ordinaire :

$$m(\infty, 291^\circ) = 23,4 \text{ uem.}$$

$$\chi_c(291^\circ) = 2,35 \cdot 10^{-4} \text{ uem.}$$

Pour essayer de confirmer les résultats ainsi obtenus, nous avons fait une mesure de moment sur une poudre orientée sous champ dans un bain de paraffine. Le rapport des moments obtenus avant et après l'orientation a été 1,3, en bon accord avec ce qui précède : car le résultat théorique pour tous les grains orientés est 1,5. Le rapport obtenu est légèrement inférieur, et c'est normal, car certains grains peuvent



très bien ne pas être monocristallins, et le contrôle est pratiquement impossible.

A titre indicatif, les résultats de WEISS⁽²⁴⁾ et de WEISS et FORRER⁽²⁵⁾ obtenus sur des cristaux naturels sont les suivants :

$$\chi_c = 0,68 \cdot 10^{-4}$$

$$m = 20$$

PAUTHENET⁽²⁷⁾ a obtenu pour m la valeur maximum :

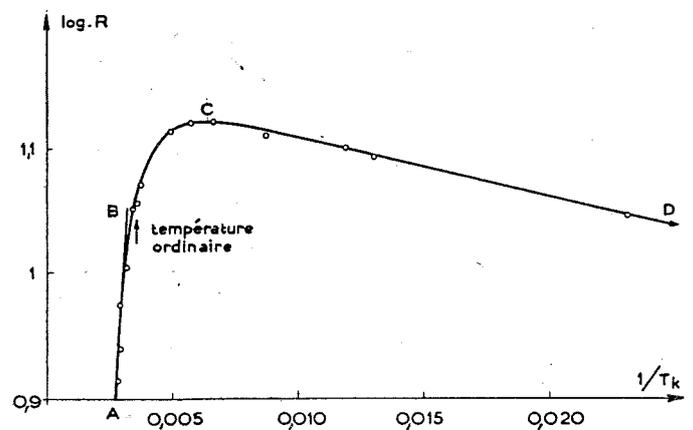
$$m = 17,6.$$

L'extrapolation vers le zéro absolu se heurte à deux difficultés supplémentaires : comme l'a montré PAUTHENET⁽²⁷⁾, au paramagnétisme $\chi(c)$ vient se superposer, quand T décroît vers $0^\circ K$ un ferromagnétisme croissant, avec un maximum vers $50^\circ K$. Il est possible que la direction de facile aimantation s'oriente progressivement du plan vers l'axe.

Comme il est actuellement impossible de tenir compte de l'ensemble de ces faits, nous garderons comme valeur approchée de l'aimantation à saturation, la valeur $m = 23,4$ relative à la température ordinaire, en remarquant que m varie peu avec la température.

8. Etude de la conductibilité.

Le curieux comportement de la pyrrhotine à basse température pose le problème suivant : les anomalies observées sont-elles d'origine purement magnétique, ou bien se produit-il quelque transformation du réseau cristallin et par là des autres propriétés physiques ?



Pour répondre à cette question, il était intéressant d'étudier la conductibilité électrique. Nous avons pu tracer la courbe de la figure 7 donnant comme d'habitude $\log R$ en fonction de $1/T$, depuis la température de l'hydrogène liquide jusque vers $100^\circ C$.

Nous reconnaissons en AB la droite caractéristique des semi-conducteurs. Le maximum et la portion de courbe C ont une allure classique, et ne présentent pas de phénomène particulier autour de $50^\circ K$. Notons simplement que la température du maximum C est à peu près $160^\circ K$, c'est-à-dire qu'il coïncide avec le maximum des courbes $m(H)$. Par conséquent, on peut penser que les anomalies observées sont exclusivement magnétocristallines.

Il est possible que la conductibilité de la pyrrhotine soit du type mixte : conduction par trous d'électrons, grâce aux atomes de fer trivalent ; par excès d'électrons, grâce aux atomes de soufre, qui en excès par rapport au fer, jouent ici le rôle d'impuretés.

9. Interprétation théorique de $m(\infty, T)$.

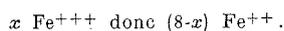
NÉEL (28) a posé les bases d'une interprétation théorique des sulfures de fer à partir d'une description ferrimagnétique de ces composés. Rejetant les modèles de HIRONE et TSUYA (29), de KEI YOSIDA (30), de INGLIS (31), il a proposé de rechercher une dissymétrie des deux sous-réseaux habituels en ordonnant les lacunes de fer sur les plans de fer d'ordre pair, les plans impairs restant compacts. Les deux sous-réseaux sont donc constitués par les plans successifs de fer de spins antiparallèles. Si cette conception est exacte, le pouvoir diffusant des plans réticulaires contenant des lacunes devient différent de celui des plans compacts, et de nouvelles tâches de diffraction doivent apparaître aux rayons X.

Effectivement, BERTAUT a montré par l'étude expérimentale (5) et par le calcul de l'énergie électrostatique des réseaux lacunaires (32) que les trous de fer s'ordonnent dans Fe_7S_8 suivant une surstructure (fig. 1). La destruction de celle-ci, remplacée par une distribution désordonnée, explique la discontinuité de $(1/\chi, T)$ observée vers $580^\circ C$ (fig. 2). De même, l'apparition partielle de cette surstructure, favorisée par l'affaiblissement des interactions magnétiques quand la température atteint 200° ou $300^\circ C$, explique le « pic ν ». Nous avons effectué différents essais de trempe à 600° , 700° et $800^\circ C$. Ils se sont avérés infructueux, ce qui peut s'interpréter par la très facile diffusion des lacunes. Au dessous de 580° ($1/\chi, T$) présente l'allure hyperbolique des ferrimagnétiques. Au-dessus, puisque le désordre rend les deux sous-réseaux équivalents, on doit retrouver une allure de courbe rappelant celle de FeS , ce qui est vérifié par la figure 2. La constante de CURIE a augmenté, à cause de la présence d'ions Fe^{+++} , et passe de 3,44 pour FeS à 4,12 pour $FeS_{1,15}$.

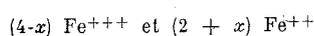
Il nous reste à dire quelques mots du moment de la « molécule » Fe_7S_8 . L'équilibre électrostatique du réseau impose l'existence de deux ions ferriques pour cinq ions ferreux. La pyrrhotine peut donc être décrite par la formule ionique suivante :



L désigne cet élément chimique assez particulier mais fort important qu'est une lacune. Malheureusement, comme l'a indiqué BERTAUT, il n'est pas possible actuellement d'assigner une place connue aux ions ferriques. Dans ces conditions, en considérant huit sites cristallographiques par plan de fer, nous pouvons poser qu'un plan « plein » contient :



Un plan « lacunaire » contiendra :



Nous considérons ici deux « molécules » Fe_7S_8 . En attribuant $4 \mu_B$ à Fe^{++} et $5 \mu_B$ à Fe^{+++} , le moment de ces deux molécules sera :

$$M = [5x + 4(8-x)] - [5(4-x) + 4(2+x)]$$

soit :

$$M = (4 + 2x) \cdot \mu_B$$

La théorie nous donne donc ce résultat important :

L'aimantation à saturation de $2 Fe_7S_8$ doit être comprise entre $4 \mu_B$ et $12 \mu_B$. Le résultat expérimental approximatif donné $m = 23,4$ uem. conduit à $M = 5,5 \mu_B$ pour $2 Fe_7S_8$. M est donc bien compris dans les limites ci-dessus et semble plutôt indiquer une tendance à l'ordre des ions Fe^{+++} . En effet, si tous les ions ferriques se placent sur les plans lacunaires, ($x = 0$) alors, $M = 4$. Si leur place est distribuée au hasard, entre les deux plans successifs de fer, alors : $x = 2$ et $M = 8$. Il semble très improbable que les ions ferriques se placent en majorité sur les plans pleins, le moment M ne dépassant certainement pas $8 \mu_B$.

Nous ne pouvons pas terminer ce paragraphe sans signaler une importante difficulté qui impose des réserves sur la validité des explications proposées ci-dessus : il s'agit du facteur de LANDÉ, mesuré par CÆTERIER (33) et auquel celui-ci attribue la valeur insolite $g = 0,63$. Certains auteurs ont proposé des théories justifiant cette valeur (31) (34). Nous pensons qu'il serait utile que ce résultat soit confirmé, par exemple au moyen de la résonance ferromagnétique.

10. Essai d'interprétation du « Pic ν ».

Nous pouvons essayer de comprendre comment se produit l'apparition d'un ferrimagnétisme partiel, lorsque la température augmente, en tenant compte des données qualitatives suivantes :

— Une surstructure tend à se détruire sous l'action de l'agitation thermique, lorsque T augmente et atteint une « température critique » T_c .

— L'état antiferromagnétique est magnétiquement plus stable que l'état ferrimagnétique. Il faut fournir de l'énergie au premier, par l'intermédiaire de la mise en ordre des lacunes, pour obtenir le second.

— Les composés non stœchiométriques présentent en général une énergie ordre-désordre très inférieure à celle des composés bien définis.

Considérons maintenant le diagramme (a) (fig. 8), relatif au composé défini Fe_7S_8 . Il représente le potentiel thermodynamique Φ en fonction de la température T . AB représente arbitrairement le potentiel de la phase antiferromagnétique, les autres courbes

étant relatives à AB. La contribution due au ferrimagnétisme (1) est décroissante, et s'annule au point de CURIE C. Le potentiel thermodynamique (2) dû à l'ordre des lacunes est de signe contraire et décroît également en valeur absolue jusqu'à zéro (point de transition T_c , correspondant à la disparition de la surstructure (fig. 2).

L'énergie d'ordre étant constamment supérieure à l'énergie ferrimagnétique, le potentiel résultant (3) est constamment inférieur à celui de la phase antiferromagnétique AB. Par conséquent, l'état le plus stable est donné par (3) ; grâce à l'importance relative de l'énergie d'ordre des lacunes, le corps est donc ferrimagnétique.

Considérons maintenant le composé non stoechiométrique $FeS_{1,08}$ (diagramme b). L'énergie d'établissement d'ordre est beaucoup plus faible, et devient inférieure aux basses températures à l'énergie néces-

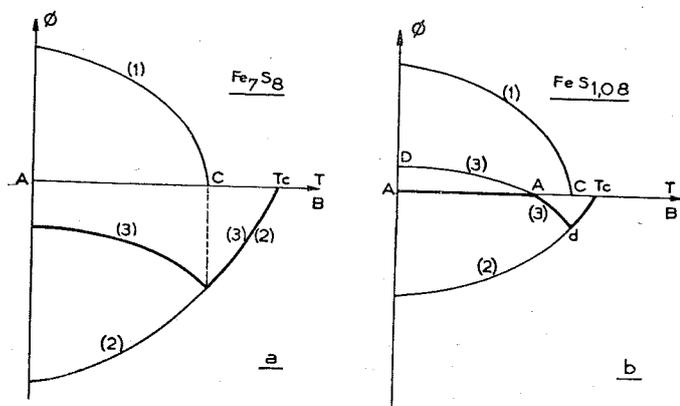


Fig. 8.

saire à l'établissement du ferrimagnétisme. La courbe résultante (3) du potentiel thermodynamique coupe maintenant l'axe AB et dans la portion DA', c'est l'état antiferromagnétique qui devient le plus stable (segment AA'). La courbe $\Phi(T)$ de l'état réel sera donc :

$$A - A' - d - T_c$$

et on peut la décomposer ainsi :

- AA' : le corps est antiferromagnétique, comme FeS.
- A'd : le ferrimagnétisme apparaît en A', et disparaît au point de CURIE C. Le « pic ν » est donc dans cette région.
- dT_c : Nous sommes dans la régions paramagnétique. La surstructure disparaît, c'est-à-dire que les lacunes se mettent en désordre. T_c et C peuvent être très voisins.

Notons que tous ces processus sont réversibles, pourvu que les changements de température ne soient pas trop rapides.

11. Conclusion.

Les sulfures de fer, à travers la complexité de leurs propriétés physiques, et malgré bien des points difficiles à élucider, nous donnent une belle et originale confirmation de la théorie du ferrimagnétisme de NÉEL. Cette base permet de grouper en une synthèse cohérente les lignes maîtresses de leur comportement :

FeS est un antiferromagnétique de structure hexagonale (type B 8). Les deux sous-réseaux sont les plans successifs de fer à spins antiparallèles. Les écarts apportés à la stoechiométrie créent des trous dans le réseau. La mise en ordre de ces lacunes peut déséquilibrer les plans à spins antiparallèles, et créer le ferrimagnétisme. L'ordre complet se fait pour Fe_7S_8 , que nous pouvons désormais considérer comme un composé nouveau de structure bien définie. La disparition de l'ordre dans les lacunes sous l'action de l'agitation thermique s'effectue assez brutalement à haute température, et l'hyperbole $(1/\chi, T)$ caractéristique des ferrimagnétiques cède la place à la droite des antiferromagnétiques.

Le calcul attribue à $2 Fe_7S_8$ une aimantation à saturation comprise entre 4 et 12 magnétrons de BOHR, selon la place des ions ferriques, place qu'il est impossible actuellement de déterminer expérimentalement.

Il resterait bien des détails encore obscurs à élucider, en particulier la structure exacte de FeS stoechiométrique — M. BERTAUT a commencé cette étude — le mécanisme des variations $m(T)$ des moments ferrimagnétiques à basse température, le facteur gyromagnétique, un procédé rigoureux permettant d'obtenir les moments à saturation avec la précision habituelle, etc...

Mais ces problèmes nécessitent avant tout la résolution du difficile problème de la fabrication de gros monocristaux de composition très bien définie. Ce problème reste pour l'instant sans solution.

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS PARAMAGNÉTIQUES DES MONOSULFURES ET DES BISULFURES

CrS, MnS, FeS, CoS sont des antiferromagnétiques. Le tableau suivant résume leurs principales caractéristiques :

	CrS	MnS(a)	MnS(b)	FeS	CoS	NiS
C_M	2,21	4,48	4,48		0,357	0
μ_{eff}	4,22	6,0	6,0		1,70	0
θ_p	- 695	- 910	- 500	- 1130	- 632	-

Les résultats relatifs à $\text{MnS}_{(a)}$ — structure ZnO — et à $\text{MnS}_{(b)}$ — structure NaCl — sont extraits de l'étude de BHATNAGAR, BRAHM, et JARNAIL (35).

Tous ces corps donnent des droites de CURIE-WEISS dans un domaine de température très étendu, sauf CoS qui présente une courbe $(1/\chi, T)$ très particulière (fig. 9).

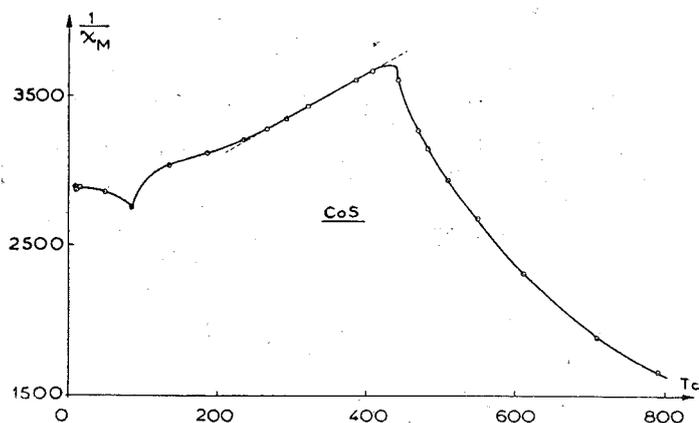


FIG. 9

1. Étude de CoS .

Après un point de NÉEL peu marqué à 85°C , et une région incurvée vers l'axe $1/\chi$ sans doute par les fluctuations du champ moléculaire, la courbe se rectifie entre 250° et 400° environ. Vers 430° un coude apparaît et $1/\chi$ se met à décroître rapidement jusque vers 800°C . Il est délicat de pousser les mesures à plus haute température, à cause des risques d'explosion de l'ampoule scellée.

Peut-être se produit-il un changement de la structure cristalline autour de 430° . Quoiqu'il en soit, on peut penser que cette augmentation progressive et rapide du moment moléculaire est due à une diminution de la valence des atomes Co et S . L'agitation thermique peut rompre un nombre croissant de liaisons Co-S , et les électrons du cobalt, ainsi rendus célibataires, contribuent à l'augmentation du moment. Nous montrerons ailleurs que la théorie de PAULING permet de supposer que les atomes de cobalt ont la valence 4. Par analogie avec le cas de CoSi (v. ch. III), nous pouvons supposer que les atomes de soufre tendent à passer de la valence 4 à la valence 2, les liaisons devenant beaucoup plus ioniques, et le moment de Co passant de $1\mu_B$ à $3\mu_B$. Ce changement de valence, dû à l'excitation des

niveaux électroniques supérieurs sous l'action de l'agitation thermique se traduit par une perturbation dans la courbe des susceptibilités, mais doit aussi se répercuter par une importante augmentation de la maille cristalline, et une diminution de la conductibilité.

2. NiS .

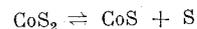
Il présente un paramagnétisme faible, avec $\chi_M = 96.10^{-6}$ à la température ordinaire. Par conséquent, $\mu = 0$.

3. Les bisulfures : Étude paramagnétique.

Nous ne nous intéressons dans ce chapitre qu'aux bisulfures appartenant au système cubique du type C_2 d'EWALD. Il existe aussi les bisulfures de structure MoS_2 , (WS_2) , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, (PtS_2) ; CaC_2 , (SiS_2) dont nous ne nous occuperons pas.

Les échantillons étudiés ont été préparés par synthèse directe à l'exception de MnS_2 pour lequel, pour une raison de pureté, nous avons jugé préférable d'utiliser un très beau monocristal naturel d'hauérite qui nous a été obligeamment prêté par M. le Professeur WYART.

Les courbes de susceptibilité montrent un début de dissociation réversible pour CoS_2 et NiS_2 autour de 700°C . Nous n'avons donc pas poussé les mesures plus haut, les résultats obtenus étant largement suffisants pour l'obtention des constantes de CURIE. MnS_2 a provoqué une explosion vers 580°C , ce qui donne avec une assez bonne précision la température de dissociation, ce qui prouve aussi le caractère plus brutal de celle-ci. L'hauérite est donc beaucoup moins stable que les trois autres bisulfures, et cette simple considération chimique nous fait pressentir une importante différence dans les liaisons de valence. Nous voyons apparaître sur la figure 10 entre 600° et 700° une hystérèse thermique qui traduit une légère irréversibilité de la réaction de dissociation :



FeS_2 possède une très faible susceptibilité positive, et doit pratiquement être considéré comme diamagnétique. Il nous paraît inutile de donner une valeur numérique, celle-ci variant lorsqu'on passe de FeS_2 synthétique à la pyrite, et de celle-ci à la marcassite [v. M^{lle} SERRES (36)].

NiS_2 et MnS_2 suivent une loi de CURIE-WEISS, avec un point de CURIE négatif très éloigné pour le premier (-1500°K) et normal pour le second (-479°K) si on le compare à celui relatif à MnS (fig. 11). La courbure de $(1/\chi, T)$ pour MnS_2 donne à penser qu'il s'agit d'un antiferromagnétique, ce qui le

rapproche encore de MnS étudié par BIZETTE (13). Les constantes de CURIE moléculaires C_M , les moments effectifs μ_{eff} en magnétons de BOHR, et les points de CURIE paramagnétiques θ sont rassemblés dans le tableau suivant :

	MnS ₂	FeS ₂	CoS ₂	NiS ₂
C_M	4,53	—	0,42	1,27
μ_{eff}	5,90	0	1,85	3,19
θ	- 479	—	+ 161	- 1500
n_c	4	0	1	2
$a/\sqrt{2}$	4,31	3,82	3,91	4,02

CoS₂ suit également une loi de CURIE-WEISS, avec un point de CURIE positif, sauf aux hautes températures comme nous l'avons déjà indiqué,

que celle des susceptibilités par la figure 10. Le point de CURIE ferromagnétique est à 110° K, et correspond à une chute brutale des moments. L'extrapolation au zéro absolu fournit un moment moléculaire de 0,84 μ_B . En première approximation tout se passe comme si ce moment était de 1 μ_B , c'est-à-dire correspondait exactement à 1 spin.

Remarquons que la plus courte distance entre deux atomes de cobalt est égale à $a/\sqrt{2}$, soit 3,91 Å, valeur anormalement grande pour une distance ferromagnétique [FORRER (38).]

5. Interprétation théorique [Néel et Benoît, (39).]

L'interprétation théorique de l'ensemble de ces propriétés est délicate. En particulier, il importe d'associer les propriétés magnétiques avec les caractères cristallographiques. Le tableau précédent

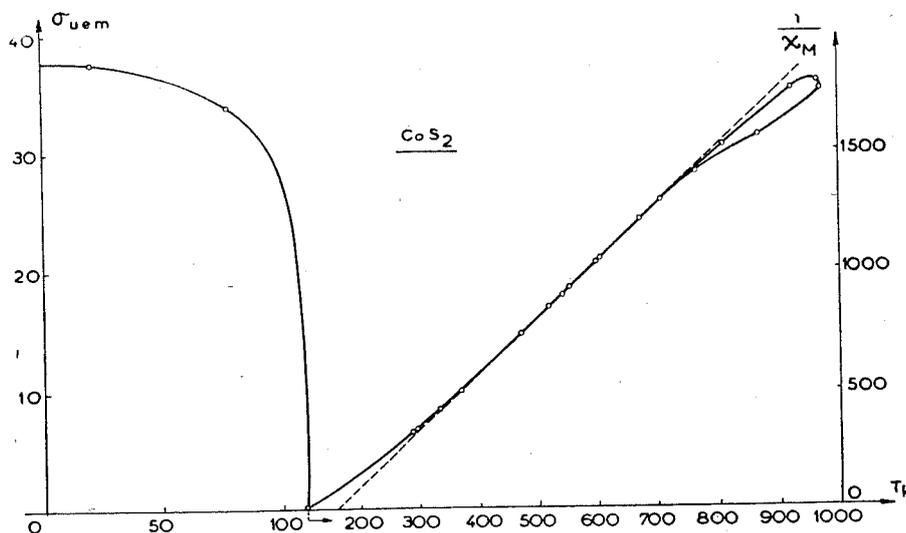


FIG. 10

et aux basses températures où jouent de toute évidence les fluctuations du champ moléculaire [NÉEL (7)].

4. Etude ferromagnétique.

HARALDSEN (37) a étudié, mais incomplètement les bisulfures. Il a signalé en particulier le caractère ferromagnétique de CoS₂ aux basses températures. Nous avons effectué les mesures de moments avec le concours de M. PAUTHENET.

La saturation est pratiquement complète dans un champ de 7.000 GAUSS (fig. 12). La courbe des aimantations spontanées est donnée en même temps

donne les distances M-M, soit $a/\sqrt{2}$, et montre que MnS₂ n'est pas à sa place, la distance Mn — Mn étant anormalement grande. Ce fait suggère une structure électronique très différente de celle des trois autres composés. De plus les atomes de soufre sont associés deux à deux dans le réseau, ce qui implique des liaisons S-S.

Nous verrons comment une étude des liaisons S-S et M-S par la théorie de PAULING permet d'interpréter quantitativement les distances atomiques. Nous nous contenterons ici de raisonner à partir des données magnétiques.

La méthode des orbitales moléculaires montre que, parmi les huit électrons 3 p de la molécule de

soufre, S_2 , six électrons appartiennent aux trois fonctions d'onde symétriques, et constituent les électrons de liaison, avec un spin résultant nul. Les deux autres appartiennent aux fonctions d'onde antisymétriques, et sont susceptibles de former des liaisons covalentes, comme cela se produit pour S_8 .

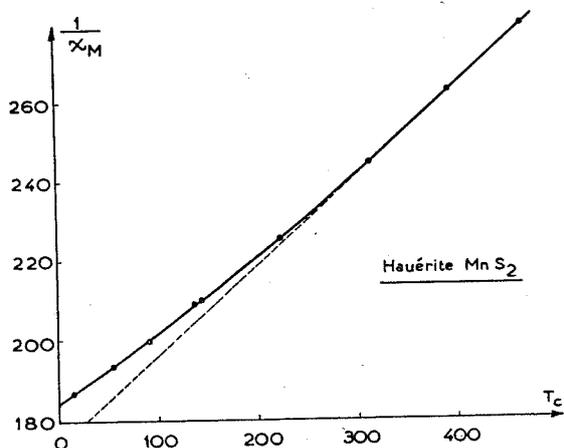


FIG. 11

Dans S_2 , ces deux électrons ont des spins parallèles ; les résultats spectroscopiques indiquent en effet un état fondamental $^3\Sigma$, avec un moment effectif de 2,84 magnétons de BOHR.

Ainsi, dans une molécule MS_2 , les électrons extérieurs ($3d$ et $4s$ de M ; $3p$ de S) se partagent en trois groupes : les électrons $3d$ de M ; les électrons de

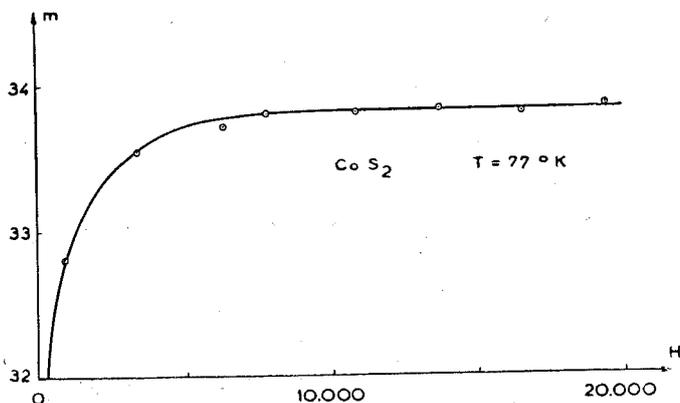


FIG. 12

liaison de S_2 ; et enfin les électrons « communs ». Si nous supposons que la couche $3d$ de M se complète à 10 comme cela semble se produire quand on dissout Ni, Co, ou Fe dans un métal contenant de nombreux

électrons de valence [NÉEL (40)] il reste alors pour NiS_2 , CoS_2 , et FeS_2 respectivement 2, 1, et 0 électrons « communs ». On obtient ainsi un moment effectif de 2,84 pour le premier (comme pour S_2), de 1,73 pour le second, et de 0 pour le dernier, conformément aux résultats expérimentaux. Le très grand champ moléculaire de NiS_2 pourrait se rapprocher du fait que deux molécules S_2 paramagnétiques tendent à former une molécule S_4 diamagnétique.

Dans MnS_2 , au contraire, la couche $3d$ déjà incomplète n'a pas tendance à se remplir, mais plutôt à perdre des électrons pour former la configuration très stable $3d^5$ de l'ion Mn^{++} . Les deux électrons $4s$ iraient ainsi se placer parmi les électrons « communs » et former des liaisons avec les deux électrons de valence de S_2 . Il y aurait ainsi 4 électrons communs pour MnS_2 , et le moment effectif serait de 5,92 μ_B , en accord avec l'expérience. L'hauérite aurait alors un caractère beaucoup plus ionique que les autres bisulfures.

Les dimensions de la maille cristalline dépendent principalement du nombre des électrons communs. En effet, comme le montre la figure 13, le paramètre a varié d'une manière très régulière avec le nombre n_c donné par le tableau, des électrons communs. Il n'en aurait pas été de même si nous avions porté a en fonction du numéro atomique de M . Cette courbe monotone vient donc à l'appui des hypothèses proposées.

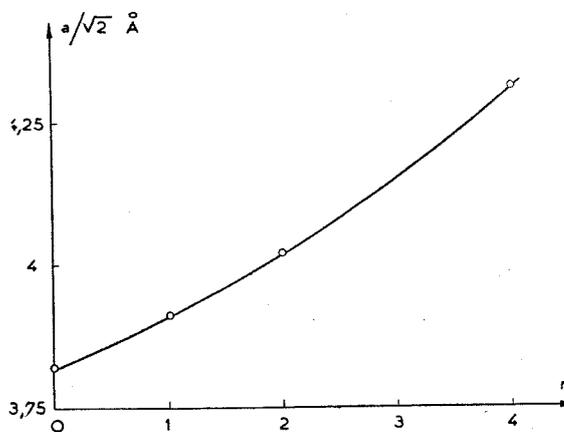


FIG. 13

CHAPITRE III

ÉTUDE PARAMAGNÉTIQUE DES MONOSILICIURES

Les alliages du silicium ont été étudiés dans le domaine ferromagnétique, en particulier par

FALLOT (41). Mais les composés définis sont très mal connus. Dans le domaine paramagnétique, FOEX (42) (43), a étudié quelques siliciures de formule MSi, M₂Si, et MSi₂. Parmi les études cristallographiques récentes, signalons celle de PAULING et SOLDATE (44) sur les monosiliciures et celle de BERTAUT et BLUM (45) sur Co₂Si. Il semble que Fe₂Si et Mn₂Si n'existent pas. Par contre, on connaît Fe₃Si, Mn₃Si, Fe₅Si₃ et Mn₅Si₃ [BLUM (46)]. Les siliciures ont montré des comportements paramagnétiques extrêmement complexes, et nous n'avons effectué qu'une partie de l'étude qui s'imposerait pour éclaircir les problèmes dans leurs détails.

1. Etude de CrSi.

Les mesures de susceptibilités effectuées sur CrSi nous ont montré que c'est un paramagnétique présentant des interactions importantes et négatives ($\theta_p = -1.990^\circ \text{K}$) et une constante de CURIE bien définie : $C = 1,13$, d'où un moment effectif : $\mu = 3,01\mu_B$. Il est très vraisemblable que ce moment correspond à deux électrons célibataires sur l'atome métallique. Cr possède donc quatre électrons de valence, ce qui cadre très bien avec la valence habituelle de Si. La simplicité de ces données permet une discussion précise des distances interatomiques, comme nous le verrons plus loin.

FOEX a trouvé pour MnSi un moment $\mu = 2,36\mu_B$. Il est possible qu'il corresponde à 1 spin non compensé. La courbure de $(1/\chi, T)$ vers OT peut s'interpréter comme dans le cas de CoSi par une augmentation du moment due à une excitation progressive des niveaux 3d. Nous verrons plus loin comment peut se préciser ce phénomène à la lumière des idées de PAULING.

2. Etude de FeSi.

Les expérimentateurs se sont heurtés à la difficulté suivante [FOEX (42)] : la susceptibilité paramagnétique croît avec la température dès la température ordinaire, et les mesures sont assez peu reproductibles. Nous avons pu tourner cette difficulté en effectuant des mesures jusqu'à des températures assez élevées pour que la zone des phénomènes transitoires responsables des anomalies soit largement dépassée. Nous avons ainsi pu avoir une excellente droite de CURIE-WEISS au-dessus de 500° C. Il est exact que les mesures ne sont pas réversibles entre 0° et 500°. La figure 14, montre qu'il s'agit là d'une hystérèse thermique, sans doute due à des modifications structurales, et non à des causes purement magnétiques. Cette hystérèse disparaît parfaitement dans la région linéaire de la courbe.

Le minimum situé vers 170° C'est sans doute un point de NÉEL antiferromagnétique. Les mesures à basse température montrent l'existence d'un maximum de $1/\chi$, qui traduit peut-être un changement de la direction d'antiferromagnétisme.

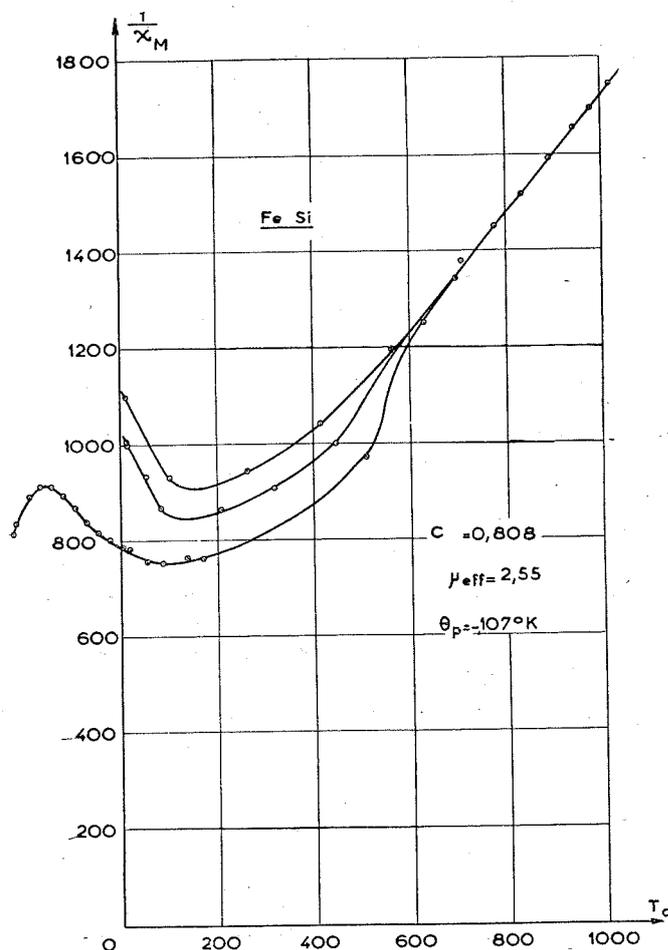


FIG. 14

Les données numériques fournies par la droite sont les suivantes :

$$\begin{aligned} C_M &= 0,808 \\ \mu_{\text{eff}} &= 2,55 \\ \theta_p &= -107^\circ \text{K} \end{aligned}$$

Le moment paramagnétique est probablement dû à 1 électron 3d du fer. Cette valeur, très supérieure à la valeur à spin seulement (1,73), est assez difficile à interpréter rigoureusement à cause de la rareté des résultats expérimentaux relatifs aux constantes de CURIE des solides métalliques. Peut-être faut-il rapprocher cette différence du cas des métaux purs, qui présentent un moment paramagnétique assez différent de celui que l'on s'attendrait à trouver à

partir des données ferromagnétiques. La valeur minimum de μ_{eff} dans le cas de deux électrons magnétiques étant 2,83, il paraît très improbable d'attribuer cette valeur élevée de μ_{eff} à 2 électrons, la droite de CURIE-WEISS étant très bien définie. La précision sur C_M est d'environ 0,5 %.

3. Etude de CoSi.

Après la fabrication de CoSi par synthèse directe et fusion, suivie d'un refroidissement à l'air, nous avons obtenu la courbe *a* (fig. 15). Un recuit prolongé suivi d'un refroidissement lent a donné la courbe *b* bien stabilisée, sauf dans la région des hautes températures où se manifeste une hystérèse thermique marquée par des flèches.

Les mesures à basses températures conduites jusqu'à l'hydrogène liquide ont confirmé l'existence

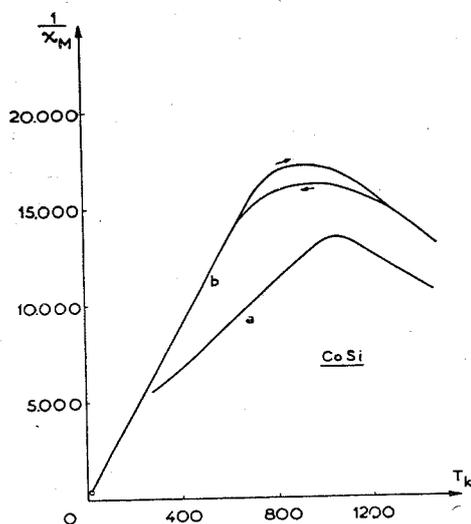


FIG. 15

d'une bonne droite de CURIE passant par le zéro absolu à quelques degrés près. Il lui correspond un moment effectif $\mu = 0,19\mu_B$, avec $C_M = 0,045$ (droite *b*). A la droite *a* correspond un moment de $0,27\mu_B$, avec $C_M = 0,09$, et $\theta_P = -180^\circ \text{ K}$. Vers 750° C , $1/\chi$ passe par un maximum et décroît ensuite rapidement.

Le très faible moment est sans doute dû au mécanisme suivant : le composé parfait CoSi a un moment nul. Les défauts de stœchiométrie et les défauts de réseau provoquent l'apparition d'atomes de cobalt

qui, au lieu d'avoir la valence 5 comme les autres (nous verrons plus loin la justification de $v = 5$) ont une valence inférieure, 4 probablement. Ils sont donc magnétogènes, et leur dilution rend compte de l'absence d'interactions, que l'on reconnaît au fait que la loi de CURIE est suivie à très peu près.

La courbe *b* correspond à une mise en ordre des défauts du réseau (impuretés, atomes en excès, sites anormaux, etc...). Cette mise en ordre rend minimum le nombre d'atomes de cobalt anormaux, c'est-à-dire magnétogènes. La courbe *a* correspond à un état trempé : un nombre environ deux fois plus important d'atomes de cobalt n'occupent pas une position normale, c'est-à-dire ont un voisinage différent du voisinage normal. On peut étayer cette explication par une considération cristallographique :

Les sites Si sont exactement les mêmes que les sites Co, les voisinages sont tout à fait symétriques, et l'agitation thermique peut sans doute créer assez facilement des échanges de positions entre Co et Si. Il est normal que l'état trempé, moins ordonné que l'état recuit, présente un plus grand nombre d'atomes de cobalt perturbés.

Le maximum de la courbe peut s'interpréter soit par une augmentation du nombre de ces atomes mal placés — la température de 750° C correspondrait alors à l'énergie ordre-désordre du système CoSi — soit plutôt par un changement dans la valence du cobalt, qui, rompant progressivement les liaisons avec ses quatrièmes voisins Co, tendrait à devenir quadrivalent.

De toute façon, ces modifications sont étroitement liées à la structure cristalline, et celle-ci se manifeste par une action mal réversible, d'où l'hystérèse thermique dans les régions perturbées.

4. NiSi.

Il semble que ce composé n'existe pas dans la structure FeSi [BLUM (46)].

CHAPITRE IV

LES HEXABORURES DE TERRES RARES

Les hexaborures de terres rares sont des composés binaires particulièrement intéressants à cause de leur structure très simple et très belle, et à cause des importants travaux qu'ils ont déjà suscités. KLEMM, SCHÜTH et STACKELBERG (47) ont étudié les susceptibilités de quelques hexaborures, entre 0° et 400° C . En collaboration avec M. BLUM, nous avons prolongé et précisé cette étude sur les compo-

sés remarquablement cristallisés que M. le Professeur ANDRIEUX a bien voulu nous confier, et qu'il a préparés par électrolyse ignée (48).

1. Etude paramagnétique.

Notre travail (49) a porté sur quelques hexaborures de terres rares, les seuls susceptibles d'être paramagnétiques. Nous avons étudié CeB₆, NdB₆, GdB₆, YbB₆, YB₆ et LaB₆. Les deux derniers ont des moments nuls, ce qui était prévisible, et ce qui confirme la valeur 3 pour la valence de Y et La. Pour les quatre autres borures, on obtient entre 350° et 760° C une droite de CURIE-WEISS (fig. 16) correspondant aux moments effectifs suivants :

	μ _{exp.}	μ _{théor.}	θ _p (°K)
CeB ₆	2,91	2,56	— 344
NdB ₆	3,82	3,68	— 455
GdB ₆	7,63	7,94	— 49
YbB ₆	4,58	4,40	— 2

Ce tableau montre que les μ correspondent à des atomes trivalents.

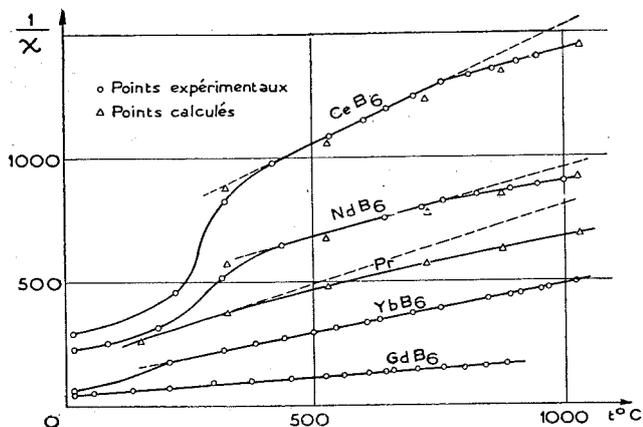


FIG. 16

Entre 0° et 350° C, les courbes s'écartent de la droite par suite de la présence d'inclusions ferromagnétiques, probablement des quantités très faibles de borures de fer. Les points de CURIE de CeB₆ et NdB₆ sont très éloignés du zéro absolu et indiquent des interactions négatives très importantes.

A partir de 760° C, les courbes (1/χ, T) relatives à Nd et Ce descendent au-dessous de la droite de CURIE-WEISS. Il en est de même pour le praséodyme métallique, selon une étude de M^{lle} LA BLANCHE-TAIS (50).

5. Interprétation théorique.

Cette courbure à haute température peut s'interpréter en faisant intervenir, comme VAN VLECK l'a fait (51) dans les cas célèbres de l'euprium et du samarium, l'occupation progressive des niveaux supérieurs du multiplet. La difficulté provient de l'existence d'un champ moléculaire inhabituel avec les terres rares. Nous avons procédé de la façon suivante :

La théorie de VAN VLECK, nous donne l'expression très générale de χ (T, J), pour un champ moléculaire nul. Tirons tout d'abord un développement limité de cette expression, en ne tenant compte que du niveau fondamental et du niveau immédiatement supérieur,

$$\chi = \frac{A_1 \exp(-u_1) + A_2 \exp(-u_2)}{B_1 \exp(-u_1) + B_2 \exp(-u_2)} + N\alpha,$$

avec :

$$A_1 = \frac{N g_1^2 \beta^2 J_1 J_2 (2 J_1 + 1)}{3 k T} \quad A_2 = \frac{N g_2^2 \beta^2 J_2 J_3 (2 J + 1)}{3 k T}$$

$$B_1 = 2 J_1 + 1 \quad B_2 = 2 J_2 + 1$$

$$u_1 = W_{j_1}/k T \quad u_2 = W_{j_2}/k T$$

d'où :

$$\chi = \frac{C}{T} + \frac{D}{T} \exp\left(\frac{-W_{j+1} + W_j}{k T}\right) + N\alpha \quad (1)$$

Nα est un terme indépendant de la température, du même ordre de grandeur que le premier terme correctif. Il provient des termes non diagonaux de la matrice du moment.

Il nous reste à modifier la susceptibilité par le champ moléculaire. Si χ et χ' sont les susceptibilités sans et avec le champ moléculaire, M = χ (H + n M) peut aussi s'écrire M = χ' H d'où :

$$\chi' = \frac{\chi}{1 - n \chi} \quad (2)$$

Avec χ = C/T, on obtient la formule de CURIE-WEISS. Ici, en tenant compte de (1), et en faisant l'approximation du premier ordre, χ' devient :

$$\chi' = \frac{C}{T - \theta} \left[1 + \frac{n D \exp\left(\frac{W_j - W_{j+1}}{k T}\right) + n N \alpha T}{T - \theta} \right] + \frac{D}{T - \theta} \exp\left(\frac{W_j - W_{j+1}}{k T}\right) + \frac{1}{T - \theta} N \alpha T \quad (3)$$

θ et C résultent des courbes expérimentales extrapolées dans la région rectiligne. Les intervalles ($W_j - W_{j+1}$) nous sont inconnus. Nous les avons déterminés, ne prenant pour χ' la valeur qui, à 1.300° K est donnée par la courbe expérimentale. Ce procédé, quoiqu'empirique n'est pas arbitraire ; en effet, les valeurs ($W_j - W_{j+1}$) ainsi calculées nous permettent de remonter aux constantes d'écran σ par la relation approchée [HEISEMBERG et JORDAN (⁵²)] qui attribue aux électrons une action d'écran voisine de celle de l'atome d'hydrogène.

Nous avons ainsi obtenu :

$$\text{Ce} : \sigma = 31 ; \quad \text{Pr} : \sigma = 33,5 ; \quad \text{Nd} : \sigma = 31.$$

Ces valeurs de σ sont très voisines de la valeur $\sigma = 33$ qui, d'après VAN VLECK semble le mieux convenir pour représenter les propriétés magnétiques de Sm et Eu. Ce bon accord légitime l'interprétation proposée. L'utilisation de la formule de SLATER pour le calcul de σ donne des résultats inutilisables.

Cette théorie prévoit pour le premier sous-groupe ($J = L - S$) une concavité dirigée vers OT ; les courbes expérimentales (fig. 16) passent très près des points calculés, en particulier dans le cas du praséodyme métallique. Peut-être les fortes interactions négatives dans les hexaborures produisent-elles un effet coopératif responsable de l'allure en « droite coudée » prise par les courbes de CeB₆ et NdB₆.

Gd étant dans l'état ⁸S_{7/2} doit donner une droite, ce qui est confirmé. Pour le deuxième sous-groupe ($J = L + S$), la courbe doit présenter en principe une très légère concavité vers OT, mais W_j est alors assez grand, à cause de la structure inversée des multiplets pour que $N\alpha$, et *a fortiori* :

$$\frac{D}{T - \theta} \exp \left(\frac{-W_{j+1} + W_j}{kT} \right)$$

soient négligeables. En effet, YbB₆ n'a donné aucune déviation appréciable à 1.300° K.

CONCLUSION

La célébrité du samarium et de l'euporium a fait oublier que les intervalles de multiplets, s'ils sont grands par rapport à kT à la température ordinaire, finissent par être du même ordre de grandeur à haute température. Pratiquement, seul le deuxième niveau intervient autour de 1.000° C pour incurver la droite ($1/\chi, T$) due au premier niveau. Si le praséodyme métallique suit bien la loi de VAN VLECK, les hexaborures présentent une légère déviation qui demeure inexpliquée. Il en est de même des interactions, inhabituelles dans les métaux des terres rares.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) HARALDSEN. — *Z. Anorg. All. Ch.* (1941), **246**, p. 169.
- (2) SIDHER et HICKS. — *Phys. Rev.* (1938), **53**, p. 207.
- (3) BUERGER. — *Arner. Miner.* (1947), **32**, p. 411. *Géol. Arner. Bull.* (1954), p. 1150.
- (4) BYSTRÖM. — *Arkiv for K., Miner. O. Géol.* (1944), **19 B**, n° 8.
- (5) BERTAUT. — *C. R.* (1952), **234**, p. 1295.
- (6) MICHEL. — *Thèse, An. de Phys.* (1936.)
- (7) NÉEL. — *Thèse, An. de Phys.* (1932).
- (8) NÉEL. — *An. de Phys.* (1948), **3**, p. 137.
- (9) BATES. — *Modern Magnetism.*
- (10) SELWOOD. — *Magnetochemistry.*
- (11) BIZETTE, SQUIRE et TSAI. — *C. R.* (1938), **207**, p. 449.
- (12) FOEX et GRAAF. — *C. R.* (1939), **209**, p. 106.
- (13) BIZETTE. — *Colloque de Grenoble* (1950).
- (14) NÉEL. — *Ann. Phys.* (1936), **5**, p. 232.
- (15) BITTER. — *Phys. Rev.* (1938), **54**, p. 79.
- (16) VAN VLECK. — *J. Chem. Phys.* (1941), **9**, p. 85.
- (17) SHULL, STRAUSSER et WOLLAN. — *Phys. Rev.* (1951), **83**, p. 833.
- (18) NÉEL. — *An. Phys.* (1949), **4**, p. 429.
- (19) NÉEL et PAUTHENET. — *C. R.* (1952), **234**, p. 1991.
- (20) PAUTHENET. — *C. R.* (1952), **234**, p. 2261.
- (21) BENOIT. — *C. R.* (1952), **234**, p. 2175.
- (22) NÉEL. — *An. Inst. Fourier* (1949), **1**, p. 163.
- (23) NÉEL. — *Z. Anorg. Chem.* (1950), **262**, p. 175.
- (24) WEISS. — *J. de Phys.* (1905), **4**, p. 469 et p. 829.
- (25) WEISS et FERRER. — *An. Phys.* (1921), **12**, p. 279.
- (26) CHEVENARD. — *C. R.* (1921), **172**, p. 320.
- (27) PAUTHENET. — *C. R.* (1932), **234**, p. 2261.
- (28) NÉEL. — *Proc. Phys. Soc. A. LXV* (1952), p. 869.
- (29) HIRONE et TSYUA. — *Phys. Rev.* (1951), **83**, p. 1063.
- (30) KEI YOSIDA. — *Prog. Theor. Phys.* (1952), **6**, p. 356 ; *ibid.*, **7**, p. 25.
- (31) INGLIS. — *Phys. Rev.* (1934), **45**, p. 118.
- (32) BERTAUT. — *Acta Crist.* (1953), **6**, p. 557.
- (33) COETÉRIER. — *Helv. Phys. Acta* (1933), **6**, p. 483.
- (34) ALEXOPOULOS et THÉODOSIU. — *Proc. Phys. Soc* (1953), **66**, p. 753.
- (35) BHATNAGAR, BRAHM et JARNAIL. — *J. Indian Ch. Soc.* **XVI** (1939), n° 7, p. 313.
- (36) M^{lle} SERRES. — *J. Phys.* (1953), **14**, p. 689.

- (37) HARALDSEN. — *Z. f. Anorg. All. Ch.* (1953), **223**, p. 409.
- (38) FERRER. — *An. Phys.* (1952), **7**, p. 605.
- (39) NÉEL et BENOIT. — *C. R.* (1953), **237**, p. 444.
- (40) NÉEL. — *Conf. Inst. Poincaré*, Paris 1952. *Arch. Orig. Centre docum.* n° 102.
- (41) FALLOT. — *Thèse, Masson* (1935).
- (42) FOEX. — *J. de Phys* (1938), **8**, p. 37.
- (43) FOEX. — *Helv. Phys. Ac.* (1953), **26**, I, p. 199.
- (44) PAULING. — *Acta Crist* (1948), p. 212, I.
- (45) BERTAUT et BLUM. — *C. R.* (1950), **231**, p. 626.
- (46) BLUM. — *Thèse, An Phys.* (1952).
- (47) KLEMM, SCHÜTH et STACKELBERG. — *Z. Phys. Chem.* (1932), **B19**, p. 321.
- (48) ANDRIEUX. — *Thèse, An. Phys.* (1929), **12**, p. 423.
- (49) R. BENOIT et P. BLUM. — *C. R.* (1952), **234**, p. 2428.
- (50) M^{lle} LA BLANCHETAIS. — *C. R.* (1952), **234**, p. 1253.
- (51) VAN VLECK. — *Electric and Magnetic susceptibilities* (Oxford).
- (52) HEISEMBERG et JORDAN. — *Zeit. Phys.* (1926), **37**, p. 263.

LES LIAISONS DE VALENCE DANS QUELQUES COMPOSÉS BINAIRES

CHAPITRE I

LA THÉORIE DE PAULING
APPLICATIONS AUX BISULFURES (*)

1. Les distances interatomiques dans les solides covalents.

Selon les idées de PAULING (1), (2), (3), (4), les cristaux intermétalliques comportent des liaisons de valence du type covalent, avec résonance de ces liaisons entre les différentes positions possibles. La résonance est étendue à tout le réseau, et s'effectue grâce aux orbitales de liaisons vides d'électrons lorsque l'atome est dans l'état fondamental. Les données expérimentales ont permis à PAULING d'établir les relations suivantes :

$$R_1 - R_n = 0,300 \log n. \quad (1)$$

et pour la famille du fer :

$$R(\delta, z) = 1,825 - 0,043 z - (1,600 - 0,100 z)\delta \quad (2)$$

$n = x/N$ désigne le « nombre de valence » et est égal au rapport du nombre x d'électrons échangés dans une liaison au nombre N de voisins liés à l'atome considéré. R_n est le rayon de cet atome correspondant à la liaison étudiée, R_1 son « rayon covalent » pour $n = 1$. z est le nombre d'électrons extérieurs à la configuration de l'argon. δ est le « caractère $3d$ » des liaisons. δ est égal au rapport $f/(a + c)$, avec :

f : nombre d'électrons servant à la liaison ;

a : nombre d'orbitales de liaison à deux électrons compensés.

c : nombre d'orbitales vides servant aux liaisons et assurant la résonance.

2. Méthode d'étude des états de valence.

Pour essayer de préciser les états de valence dans les composés binaires, nous procéderons de la façon suivante :

(*) Dans le même esprit, voir une étude des antimoniures (réf. 18).

a) les propriétés magnétiques nous donnent le nombre d'électrons à spins non compensés. Ce point de départ est fondamental pour la connaissance de la couche $3d$ dans la famille du fer, et il limite le nombre de solutions possibles au problème des états de valence.

b) Connaissant le nombre des électrons $3d$ célibataires, il nous suffit de connaître la valence d'un des éléments (celle du métalloïde est en général bien déterminée, celle du métal est au contraire très variable) pour que nous puissions préciser le nombre d'électrons de l'atome métallique situés sur les orbitales de liaison a et c , c'est-à-dire le nombre d'électrons échangés entre métal et métalloïde. C'est ainsi que dans les siliciures ou les carbures, nous sommes à peu près certains d'avoir quatre électrons de valence. Dans les sulfures, nous en aurons 2 ou 4.

c) En général, nous aurons alors assez de renseignements pour pouvoir calculer δ , le caractère $3d$ des liaisons. Nous pourrions alors avoir R_1 puis R_n , en attribuant des fractions simples aux nombres de valence. Nous serons guidés par des considérations cristallographiques dans le choix de ces nombres de valence. Les rayons R_n nous permettront d'avoir les distances interatomiques calculées d .

d) Ces distances d devront coïncider, pour vérifier la théorie de PAULING, avec les distances d' déterminées expérimentalement par la diffraction des rayons X. Au cas où plusieurs états de valence resteraient encore possibles, nous pourrions choisir celui qui donne le meilleur accord entre les d et les d' . Lorsque deux composés sont très voisins, nous pourrions procéder par analogie, et passer de l'un à l'autre, en ne modifiant dans les états de valence que les détails caractéristiques des deux composés, le nombre d'électrons célibataires par exemple.

3. Application aux bisulfures.

Nous avons donné plus haut une étude détaillée des propriétés magnétiques des bisulfures. Retenons-en seulement les résultats qui vont nous être utiles dans l'étude des valences. Le tableau suivant donne

les moments paramagnétiques en magnétons de BOHR, les distances métal-soufre et les distances soufre-soufre.

	MnS ₂	FeS ₂	CoS ₂	NiS ₂
μ_{eff}	5,90	0	1,85	3,19
M-S	2,59	2,26	2,33	2,39
S-S	2,09	2,13	2,12	2,10

Les distances S-S ont été calculées par interpolation linéaires entre FeS₂ (avec S-S = 2,13) et MnS₂ (avec S-S = 2,09) en s'appuyant sur les faits suivants : la maille varie régulièrement dans l'ordre Fe, Co, Ni, Mn ; la distance S-S varie très peu de Fe à Mn ; le paramètre u du soufre semble n'être connu que pour Fe et Mn. Les distances S-S permettent de déterminer la valeur numérique de u et par suite la distance M-S.

a) FeS₂ : Dans le réseau du type pyrite, chaque atome de soufre est entouré d'un tétraèdre composé de trois atomes de fer et d'un atome de soufre. Chaque atome de fer est entouré de six voisins soufre formant un octaèdre. Nous pouvons maintenant appliquer les idées précédentes, ayant à notre disposition :

— les propriétés cristallographiques de la structure pyrite.

— Les propriétés électroniques de FeS₂ : moment nul, et semi-conductibilité.

— La valence du soufre : en général deux, parfois quatre.

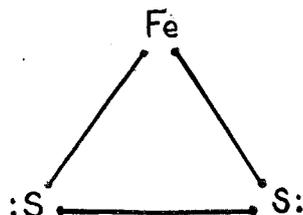
La distance S-S est 2,13 Å, ce qui donne le rayon $R = 1,06$ pour l'atome de soufre. Cette valeur est tout à fait habituelle dans les composés soufrés, et correspond certainement à un nombre de valence $n = 1$ pour la liaison S-S, la valeur moyenne déduite de la structure de nombreux sulfures étant : $R_1 = 1,04$. En tenant compte de ceci, la valeur $\nu = 4$ attribuée à S nous conduit à donner à l'atome de fer : $(4-1) \cdot 2 = 6$ électrons de valence, alors que si $\nu = 2$, il n'en reste que $(2-1) \cdot 2 = 2$. Cette dernière valeur, correspondant à un fer bivalent, est beaucoup plus vraisemblable que la valence 6, et c'est elle que nous retiendrons.

La configuration du fer peut donc être ainsi schématisée :



• représente un électron de Fe ; + représente un électron de S ; 0 représente une orbitale vide.

Deux électrons superposés sont considérés comme constituant une même orbitale, soit de classe a (de liaison), soit de classe b (non partagée). Ils ont donc leurs spins antiparallèles. A ce schéma correspond la formule développée ci-contre, qui résume le bilan des échanges de valences. Le symbole --- représente l'échange de deux électrons sur une ou plusieurs liaisons de valence. Le symbole $:$ rappelle l'existence sur un atome d'une orbitale b non partagée.



Il nous reste à effectuer, à partir du schéma électronique proposé, le calcul des distances interatomiques, pour confirmer l'exactitude de ce schéma. Les nombres de valence n s'obtiennent sans difficulté : pour les liaisons S-S, nous avons vu que $n = 1$, ce qui conduit à la valeur calculée : $d = 2,08$ pour la distance S-S, en bon accord avec la valeur expérimentale donnée plus haut : $d' = 2,13$.

Pour les liaisons Fe-S, $n = x/N = 2/6$, avec : $x =$ nombre d'électrons de soufre liés à un atome de fer. La seule partie délicate est l'évaluation du « caractère d » (δ) des liaisons. δ est égal au rapport $x/(a + c)$ du nombre x d'électrons de liaison $3d$ au nombre d'orbitales pleines ou vides servant aux liaisons. Si nous utilisons toutes les orbitales vides, les deux électrons résonnant entre les six positions vont être très mobiles, et vont donc avoir un caractère métallique prononcé. Le corps étant un semi-conducteur, nous pouvons considérer comme plausible que les orbitales $4p$ ne servent à peu près pas, et que seule l'orbitale vide $4s$ intervient pour assurer la résonance. Nous prendrons ainsi $c = 1$, c'est-à-dire le minimum d'orbitales vides compatibles avec la nécessaire oscillation des liaisons autour de l'atome Fe. Avec $c = 0$, cette oscillation deviendrait impossible.

Dans le langage des bandes, ceci revient à dire que la bande $4s$ est très proche de la bande $3d$, mais est séparée de la bande $4p$ de conduction.

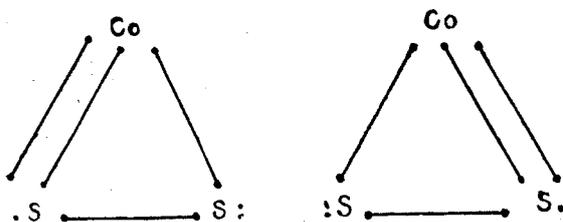
En résumé, $\delta = 2/3$, d'où, en utilisant l'équation (2) le rayon de fer : $R_1(\text{Fe}) = 0,948$. La relation (1) nous permet alors de calculer, en faisant : $n = 2/6$ les rayons de Fe et S. Leur somme donne une distance Fe-S égale à : $d_1 = 2,27$, le résultat expérimental étant : $d'_1 = 2,26$.

Nous constatons un excellent accord des distances calculées, S-S et Fe-S avec les distances expérimentales, ce qui confirme l'état de valence proposé ci-dessus, et ce qui nous permet de nous appuyer sur cette façon de procéder dans l'interprétation des autres bisulfures.

b) CoS_2 : Nous devons attribuer un électron célibataire soit à Co, soit à S_2 , car nous savons [NÉEL (5) et PAULING (1)], que la molécule S_2 est accoutumée à former des « liaisons à trois électrons » à spin non compensé. Nous appuyant sur l'interprétation proposée ailleurs (6), nous proposons le schéma suivant dans lequel le Cobalt a un moment nul, et où le moment équivalent à I spin est dû à une des deux fonctions d'onde antisymétriques du soufre :



Un des deux atomes de soufre garde comme dans FeS_2 la valence 2. L'autre doit perdre un électron de plus pour devenir magnétogène. S_2 échange donc $1 + 2 = 3$ électrons avec Fe. La liaison S-S reste la même pour toute la série des bisulfures, avec $n = 1$. Comme les deux atomes S sont strictement équivalents, CoS_2 est la résultante des deux états en résonance symbolisés par les deux formules suivantes :



Calcul des distances interatomiques :

Nous avons comme précédemment pour la distance S-S : $d = 2,08$, avec le résultat expérimental : $d' = 2,12$. La valence de Co est $v = 3$, d'où $n = 3/6 = 0,5$.

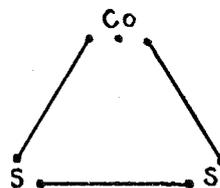
Utilisons comme pour FeS_2 une seule orbitale vide pour assurer la mobilité des liaisons Co-S entre leurs six positions possibles. Alors, $\delta = 2/4$; d'où : $R_1 (Co) = 1,088$.

Nous passons de R_1 à R_n avec $n = 3/6$ pour Co et pour S.

On obtient alors la distance Co-S : $d = 2,31$; en bon accord avec l'expérience : $d' = 2,33$.

Ce calcul justifie le modèle proposé, et nous montre dans quel sens orienter notre recherche pour l'interprétation de NiS_2 . Remarquons pour conclure que d

est inférieur de 1 % à d' ce qui peut laisser supposer une faible participation à la résonance du schéma où l'électron célibataire est sur l'atome de Cobalt :



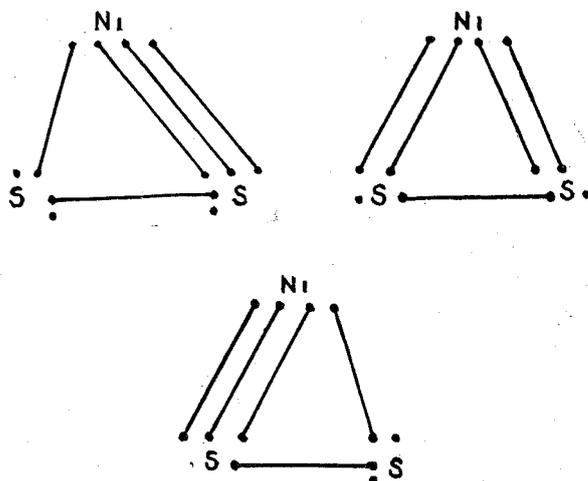
c) NiS_2 : Les deux électrons célibataires peuvent se trouver soit sur Ni, soit sur S_2 . Nous avons vu (6) qu'il y a tout lieu de penser que c'est le groupement S_2 qui, par ses deux fonctions d'onde antisymétriques donne un moment correspondant à deux spins, comme dans la molécule de soufre. Chaque atome S en devenant magnétogène doit perdre un électron qui entre dans une orbitale de liaison a . Donc, chaque S échange :

- 1 électron de valence avec l'autre S,
- 2 électrons de valence avec Ni.

Il reste 1 électron $3p$ célibataire, sans compter les deux électrons $3s$ formant une orbitale de classe b stable. Ni peut donc être représenté ainsi :



NiS_2 résulte de la résonance entre les trois formules suivantes :



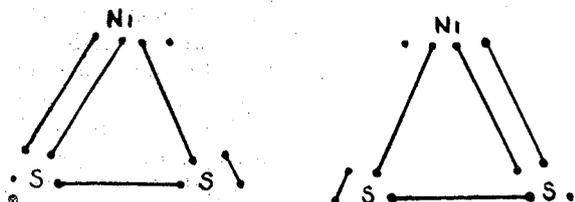
Cette résonance traduit le fait probable de la non-localisation des électrons célibataires du groupement S_2 .

Calcul des distances interatomiques :

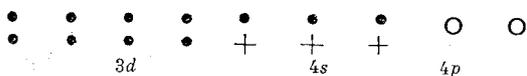
La valence de Ni est ici : $v = 4$, le nombre de valence pour Ni-S est donc : $N = 4/6$. En regardant, comme pour Fe et Co une seule orbitale vide pour assurer la résonance des liaisons Ni-S, le caractère d des liaisons vaut : $\delta = 2/5$.

Nous tirons alors des relations déjà utilisées : $R_2 = 1,155$; et les distances S-S : $d = 1,08$; avec : $d' = 1,10$; Ni-S : $d = 2,30$; avec : $d' = 2,39$.

L'accord avec les distances mesurées est acceptable. Peut-être peut-on ajouter que, la distance Ni-S observée (d') étant supérieure de 4 % environ à la distance calculée d il est possible que les configurations décrites ne soient pas les seules à intervenir, et qu'une contribution notable soit apportée par la résonance avec les états tels que :



Le schéma électronique correspondant de Ni est le suivant :



Ici, le nickel apporte une contribution de 1 spin au moment de la molécule. Si, pour fixer les idées, nous attribuons une probabilité de 50 % à cet état de valence, et une probabilité égale à l'état précédemment décrit, nous trouvons tous calculs faits, une moyenne : $d_m = 2,39$; en excellent accord avec le résultat expérimental : $d' = 2,39$. Notons pour conclure que le schémas attribuant les deux spins à l'atome de nickel conduit à : $d = 2,72$, distance beaucoup trop forte pour qu'on puisse penser que cet état intervienne notablement dans les liaisons de NiS_2 .

d) MnS_2 : Les 5 électrons $3d$ du composé sont responsables du paramagnétisme, et ne sauraient par conséquent former des liaisons de valence. Si les deux électrons $4s$ formaient des liaisons simplement covalentes, on obtiendrait : $\delta = 0$; $v = 2$, d'où : $d = 3,0$. Or la distance expérimentale est : $d' = 2,59$. La théorie précédente ne s'applique donc pas, et la contraction de 3 à 2,59 est certainement due aux forces ioniques. L'hauérite est donc un composé ionique, ce qui a déjà été signalé [PAULING (4) ; NÉEL et BENOIT (7)].

L'analyse précédente nous permet de prévoir pour NnS_2 , d'une part, FeS_2 , CoS_2 , et NiS_2 , d'autre part, un ensemble de propriétés physico-chimiques radicalement différentes. En particulier, MnS doit être du type isolant, et FeS du type conducteur ou semi-conducteur, ce qui implique pour la pyrite un éclat métallique plus ou moins prononcé.

Effectivement, une mesure sommaire des résistivités a donné des résultats de l'ordre de $1 \Omega/cm$ pour FeS_2 et $10^6 \Omega/cm$ pour NnS_2 . Enfin, l'hauérite est rouge brique, mais terne, et se raye aisément ; la pyrite est jaune sombre, mais a l'éclat métallique, peut prendre un très beau poli, et est très dure. Cet ensemble de différences dans les propriétés physiques est très satisfaisant pour le cadre proposé précédemment, et ne semble pas avoir été signalé jusqu'ici.

4. Conclusion.

Notre essai d'interprétation des états de valence dans les bisulfures attribue à ceux-ci des liaisons franchement covalentes avec un faible caractère métallique dû à la mobilité de ces liaisons. Il faut excepter MnS_2 ; il se différencie des autres par bien des aspects, et a un caractère ionique très net.

Nous vérifions ici le fait que les liaisons (s, p) sont en général ioniques (cf. MnS) alors que les liaisons (s, p, d) sont plus ou moins covalentes. Nous retrouverons cette importante constatation dans l'étude des monosulfures. Il semble par ailleurs, que ces cristaux du type pyrite sont à peu près les seuls à posséder des atomes de soufre magnétiques, abstraction faite évidemment de la vapeur de soufre. Peut-être un processus semblable intervient-il dans K_2S_8 , corps mal connu dont la susceptibilité croît brusquement à basse température (8).

CHAPITRE II

LES LIAISONS DE VALENCE DANS LES MONOSULFURES

Ces composés cristallisent dans le système $NiAs$ à des modifications de détails près (9), sauf MnS qui cristallise dans les trois systèmes $NaCl$, ZnO , et ZnS . L'inexistence de MnS dans le système $NiAs$ semble très mystérieuse.

Le fait fondamental et qui ne semble pas avoir été signalé, c'est le caractère nettement covalent de CoS et de NiS , et le caractère au contraire nettement ionique de Vs , CrS , MnS , FeS . En effet, la deuxième série possède des moments paramagnétiques qui imposent une couche $3d$ dépourvue d'élec-

nombres de valence qu'à CoS. Nous trouvons alors les distances interatomiques suivantes :

liaisons Ni-S $n = 5/9$ et $d_1 = 2,35$
 $d'_1 = 2,38$
 liaisons Ni-Ni $n = 1/3$ et $d_2 = 2,60$
 $d'_2 = 2,66$

L'accord est satisfaisant et confirme le schéma proposé.

En utilisant les deux orbitales vides au lieu d'une seule nous aurions eu un accord encore meilleur :

$$d_1 = 2,39 \quad \text{et} \quad d_2 = 2,67$$

Peut-être faut-il attribuer à NiS un caractère plus métallique qu'à CoS, ce qui serait en bon accord avec l'aspect gris argenté des cristaux de NiS, ceux de CoS ayant une teinte plus sombre.

3. Conclusion.

Ainsi VS, CrS, MnS, FeS sont des antiferromagnétiques d'allure classique, ils ont des liaisons de valence nettement ioniques, et, bien que présentant des surstructures, des défauts de stoechiométrie des lacunes ordonnées ou non, ils se rangent dans le système NiAs (à l'exception de MnS) sans présenter d'autres composés définis de composition voisine. Il faut aller jusqu'à la composition MS_2 pour trouver les autres types de sulfures, par exemple Fe_2S_3 n'existe pas.

Au contraire, CoS et NiS ont des liaisons covalentes, et comme dans CoSi, elles apparaissent comme assez labiles. A l'appui de cette thèse, nous pouvons considérer les nombreux sulfures déjà étudiés par les cristallographes :

Le Cobalt donne Co_3S_8 ; CoS ; Co_7S_4 ; CoS_2 . ⁽¹⁰⁾
 Le Nickel donne Ni_3S_2 ; Ni_6S_5 ; Ni_7S_6 ; NiS ; Ni_3S_4 ; NiS_2 ⁽¹¹⁾

L'existence de ces nombreux composés montre la facilité avec laquelle les états électroniques de valence peuvent se modifier dans le cas de Co et de Ni. Ce fait corrobore l'interprétation que nous avons proposée pour l'anomalie de CoS dans le domaine paramagnétique ⁽⁶⁾.

CHAPITRE III

LES LIAISONS DE VALENCE DANS LES SILICIURES

1. Les monosiliciures.

PAULING ⁽⁸⁾ a élaboré une théorie de ces composés qui constitue une belle application de ses idées sur la liaison métallique. Il ne nous reste qu'à

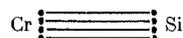
préciser son étude à la lumière des propriétés magnétiques que nous avons mesurées ⁽⁶⁾.

CrSi : présente un moment correspondant à 2 électrons non compensés, c'est-à-dire à une valence $\nu = 4$, valence qui cadre parfaitement avec celle de Si. Nous pouvons donc schématiser ainsi les états électroniques :



Le caractère 3 d des liaisons est ici $\delta = 3/7$, en admettant que toutes les orbitales vides interviennent. Ceci est rendu probable par le caractère nettement métallique des siliciures.

La valeur de Cr correspondant à celle de Si, il ne saurait exister de liaisons Cr-Cr, tous les échanges se font entre Cr et Si. Nous pouvons symboliser ces résultats par la formule suivante :



MnSi : Il est aisé pour MnSi comme pour CrSi, de respecter le moment un spin et la valence 4. Comme nous avons un seul électron magnétique, nous sommes conduits au schéma suivant :



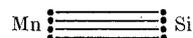
avec $\delta = 3/7$.

Il est possible que la température, excitant progressivement les niveaux 3d, provoque l'apparition d'atomes à 3 spins non compensés, avec :

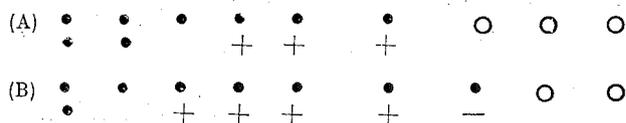
$$\nu = 4$$

$$\delta = 2/6$$

Les distances interatomiques doivent dans ces conditions augmenter notablement. La formule résumant le bilan des échanges est alors :



FeSi : Il ne nous est plus possible, avec FeSi comme avec CoSi de prendre $\nu = 4$. Le paramagnétique étant dû à 1 électron, nous avons le choix entre les deux configurations suivantes avec ν voisin de 4 :



(A) a pour valence 3, donc est à écarter comme incompatible avec la valence 4 de Si, et parce que conduisant à des distances interatomiques énormes.

(B) a pour valence 5, et peut être conservée pourvu que le 5^e électron soit affecté non plus aux échanges

Il nous suffit maintenant d'appliquer les idées de PAULING, pour obtenir les distances interatomiques :

Sur les 8 orbitales de liaison, 4 contiennent des électrons 3d. Le « caractère d » est ainsi : $\delta = 4/8$.

$$R_1(\text{Co}) = 1,088.$$

avec :

$$R_1(\text{Si}) = 1,173.$$

L'indice de valence $n = x/N$ est égal à 6/8, puisque 6 électrons sont échangés avec 8 voisins. D'où :

$$R_n(\text{Co}) = 1,125.$$

$$R_n(\text{Si}) = 1,110.$$

La distance de Co-Si vaut donc : $d = 2,33 \text{ \AA}$. Or, BERTAUT et BLUM ont trouvé par les rayons X : $d' = 2,32 \text{ \AA}$. La théorie est donc vérifiée à 0,5 % près.

4. Etude de Co_2Si .

Ce composé présente des propriétés radicalement différentes selon qu'il est trempé ou recuit. Après une trempe à l'air, par fusion au four à induction, il est faiblement attiré par l'aimant, et la courbe des susceptibilités *a* (fig. 2) montre l'existence d'une très forte susceptibilité jusque vers 300° C. A cette température se trouve une discontinuité qu'on peut vraisemblablement assimiler à un point de CURIE. Au-dessus de 300°, la courbe ($1/X, T$) a une allure incurvée qui laisse supposer l'existence d'interactions négatives entre deux sous-réseaux non équilibrés, comme dans les ferrimagnétiques. Après un recuit de 3 jours à 1.250° C, (courbe *b*) les susceptibilités sont environ 10 fois moindres. Entre 600 et 800° se situe une zone de transition entre les températures moyennes, qui présente comme *a* l'allure ferrimagnétique, et la droite des hautes températures (800 à 1.230° C). Celle-ci correspond à un moment effectif $\mu_{\text{eff}} = 1,84$, c'est-à-dire exactement à un moment moléculaire de 1 spin.

Interprétation.

L'interprétation est délicate, à cause de la complexité des phénomènes en jeu. Il est permis de penser que le cas de Co_2Si est semblable à celui de CoPt ou de MnNi_3 , où l'apparition d'une structure par recuit fait disparaître le ferromagnétisme obtenu par trempe. Ici, nous pouvons supposer qu'il existe 2 sites différents pour le cobalt, et qu'un recuit fait apparaître une surstructure non magnétique. Nous avons ainsi l'hyperbole de NÉEL jusque vers 600° C ; au-dessus, une modification des électrons de valence peut équilibrer les deux sites, et donner ainsi la droite de CURIE-WEISS, par suite d'un changement dans les intégrales d'échange.

De telles modifications des états électroniques sont très fréquentes dans les composés du cobalt, et nous avons vu d'autres exemples avec CoSi et CoS .

L'état trempé, c'est-à-dire désordonné, présente ce même ferrimagnétisme faible, mais les interactions sont sans doute différentes, et le point de CURIE est beaucoup plus haut (300°). L'obtention de la droite de CURIE-WEISS nécessiterait des mesures à très haute température.

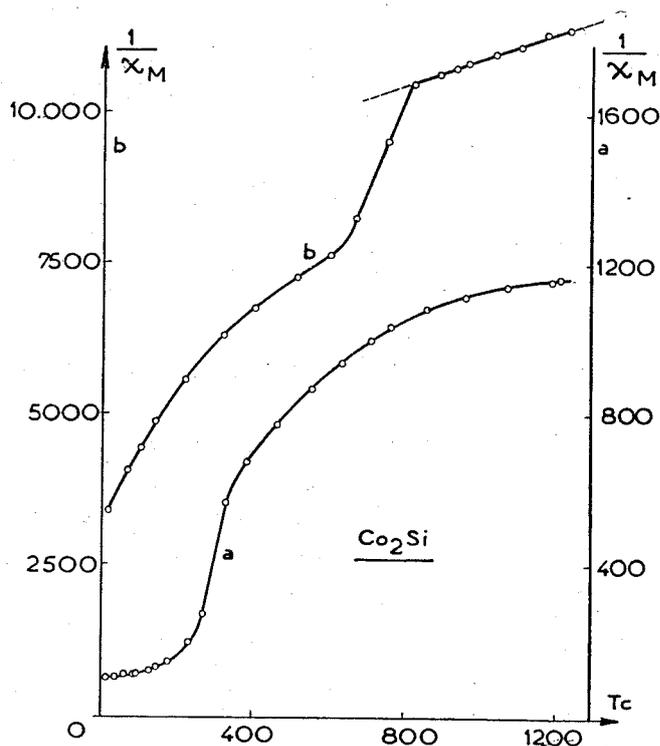


FIG. 2

L'hypothèse de l'existence de deux sites cristallographiques différents n'est pas gratuite, mais est appuyée par l'étude cristallographique (14). Nous pouvons donc essayer d'interpréter les liaisons de valence en considérant que Co_2Si contient deux atomes de moments différents.

Le principal problème est de comprendre comment une « molécule » Co_2Si peut-elle présenter un seul spin. Nous sommes obligés d'imaginer un processus d'échange d'électrons de molécule à molécule. Nous proposons comme hypothèse de travail le schéma ci-dessous, qui attribue un moment de $1 \mu_B$ à Co_2Si , en groupant deux molécules ensemble par des

liaisons résonnantes Co-Co. Les points représentent des liaisons résonnantes de probabilité 1/2 (fig. 3).

Dans le schéma des valences de la « molécule » $(\text{Co}_2\text{Si})_2$ les atomes de Si ont la valence habituelle 4. Les liaisons Co-Co représentées par les pointillés compensent deux à deux les spins qui, sans elles, contribueraient au magnétisme. Il ne reste que 2 électrons célibataires pour les 4 atomes Co, ce qui est imposé par le moment effectif trouvé : $\mu_{\text{eff}} = 1,84$. Nous avons marqué d'une flèche ces deux électrons

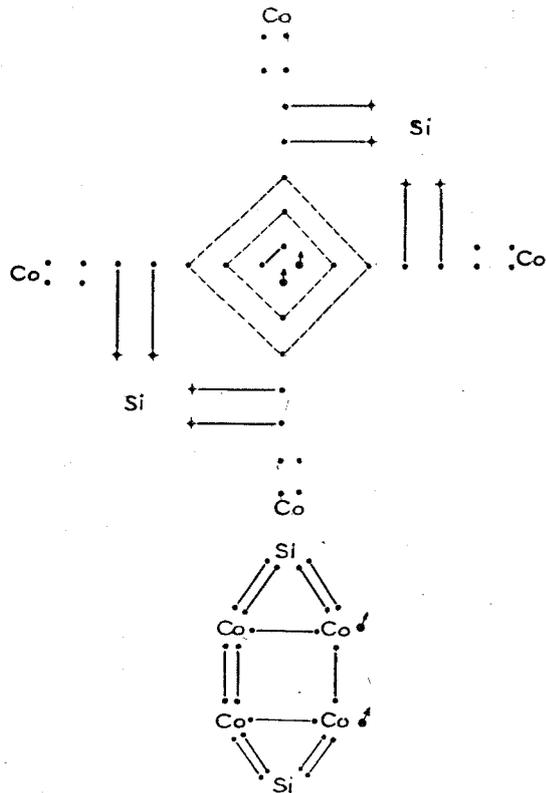


FIG. 3

sur le graphique. La formule développée résume le bilan des échanges de valence. Dans Co_2Si , nous avons donc un atome de moment 1 et un atome de moment nul, ce qui provoque le ferrimagnétisme que nous avons supposé plus haut.

5. Conclusion.

Les composés de formule MSi se comportent comme des alliages à caractère nettement métallique. CrSi et FeSi à 1.000°C semblent garder un état électro-

nique inchangé. Par contre, les moments paramagnétiques de MnSi et CoSi tendent à augmenter quand la température croît.

Il est à remarquer que dans ces composés essentiellement covalents, ces changements de configuration électronique se font progressivement. Nous rapprocherons ce fait des changements brusques obtenus quelquefois dans les composés ioniques, où une transformation des états de valence se traduit par un coude net dans les courbes $(1/X, T)$. Nous donnerons en exemple le ferroferrite de cuivre que nous avons eu l'occasion d'étudier ⁽¹⁵⁾.

Quant aux autres siliciures, nous en retiendrons les caractères suivants qui ressortent de cette étude et qui la résument :

- Les liaisons sont assurées par un grand nombre d'électrons de valence, et sont du type métallique ;
- Il est absolument nécessaire de faire intervenir les liaisons M-M et Si-Si en plus des liaisons M-Si, et de considérer parfois plusieurs « molécules », pour interpréter les propriétés structurales et magnétiques ;
- Les liaisons sont plus ou moins labiles et les élévations de température peuvent les modifier avec perturbation des moments magnétiques ;
- Ces modifications d'états électroniques, et l'apparition des surstructures donnent des allures magnétiques très différentes aux produits trempés et aux produits recuits ;
- La présence de deux sous-réseaux différents peut donner des hyperboles de NÉEL.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES VALENCES DANS LES HEXABORURES

L'étude cristallographique des hexaborures a été effectuée par KIESSLING ⁽¹⁶⁾ et BERTAUT et BLUM ⁽¹⁷⁾. Les uns et les autres ont souligné les difficultés d'interprétation présentées par ces composés lorsque l'on désire étudier les états de valence et les rayons atomiques. Nous allons montrer que l'application précise et détaillée des idées de PAULING permet de cerner le problème, et d'arriver dans la plupart des cas à des conclusions quantitatives précises.

Nous étudierons d'abord l'hexaborure de calcium, dont il est aisé de donner une théorie complète par l'application des règles de PAULING. Ensuite, nous aborderons le cas de SrB_6 et de BaB_6 , dont

découlent logiquement les caractéristiques de YB_6 et de LaB_6 . Les hexaborures des terres rares se rattachent à LaB_6 .

1. Etude de CaB_6 .

Dans tout ce qui suit, nous appellerons R ($A \rightarrow B$) le rayon de l'atome A considéré en tant que voisin de l'atome B . Résumons tout d'abord les résultats expérimentaux :

Les hexaborures MB_6 cristallisent suivant une maille cubique. La structure est décrite par des files d'octaèdres de bore, disposées suivant les trois directions de l'espace, les lacunes entre octaèdres contenant les atomes métalliques qui constituent

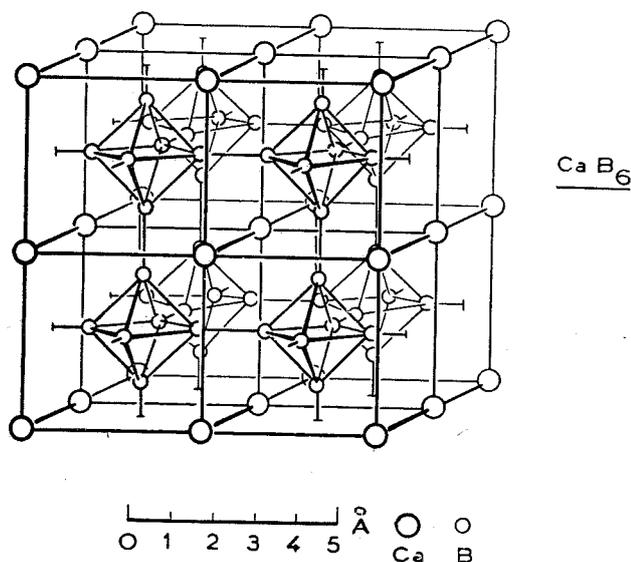


FIG. 4

ainsi un réseau cubique. Chaque cube métallique contient ainsi un octaèdre B_6 . Un Ca a pour voisinage 6 Ca à la distance $a = 4,14$; 12 Ca à la distance $a\sqrt{2} = 5,83$; et 24 B , ou ce qui est préférable ici, 8 groupements B_6 . Le nombre de coordination 24 est inhabituel, aussi utiliserons-nous plutôt les groupements B_6 considérés comme formant un tout, avec le nombre de coordination 8 (fig. 4).

B_6 a pour voisinage 8 atomes de calcium. Un atome de bore est entouré de 5 voisins B équivalents comme l'ont montré BERTAUT et BLUM (17). Quatre d'entre eux font partie du même octaèdre que l'atome considéré, le 5^e est sur le groupement voisin B_6 et cette dernière liaison assure par sa solidité la grande rigidité du squelette de bore.

Les différents atomes métalliques encastrés dans cette trame la déforment peu, malgré leurs importantes différences de rayon. Tout ceci explique que, comme le bore pur, les hexaborures aient une dureté considérable (de l'ordre de 9 unités BRINELL) et un point de fusion très élevé.

Ca est bivalent, nous supposons très simplement qu'un électron assure les liaisons $Ca-Ca$ et un électron les liaisons $Ca-B$. Pour les liaisons $Ca-Ca$ nous appliquerons la règle de PAULING, relative au rapport des nombres de valences : les 6 premiers voisins auront un nombre de valence $n = 0,5/6 = 2/12$; pour les seconds : $n = 0,5/12 = 1/24$.

Le bore est trivalent, grâce à ses électrons $2s^2, 2p$. Le groupement B_6 est entouré de 8 Ca , et échange un électron avec eux. Ceci nous donne un nombre de valence $n = 1/8$. Chaque B garde donc $3 - 1/6 = 17/6$ électrons pour assurer les liaisons $B-B$. Comme il y a 5 voisins $n = 17/6 \cdot 5 = 17/30$.

En résumé, nous pouvons dresser le tableau donnant les nombres de valences n des différentes liaisons. Il leur correspond des rayons atomiques R ($A \rightarrow B$) déduits de la loi déjà utilisée :

$$R(n) = R(I) + 0,3 \log(1/n).$$

Les $R(I)$ sont tirés du tableau donné par PAULING. La dernière ligne du tableau ci-contre donne le rayon R_{exp} ($A \rightarrow B$) déduit des mesures cristallographiques, avec l'hypothèse habituelle des atomes tangents les uns aux autres. Les résultats obtenus coïncident à 1 % près avec les résultats expérimentaux ce qui constitue une belle vérification de la théorie de PAULING. La seule exception est celle des seconds voisins $Ca-Ca$ qui, selon l'habitude ne donnent qu'un ordre de grandeur.

Rayons atomiques dans CaB_6 .

	$A \rightarrow B$	$Ca \rightarrow Ca$	$Ca \rightarrow Ca$	$Ca \rightarrow B_6$	$B_6 \rightarrow Ca$	$B \rightarrow B$
Nombre d'électrons de valence....	x	0,5	0,5	1	1	17/6
Nombre de voisins	N	6	12	8	8	5
Nombre de valence x/N	n	1/12	1/24	1/8	1/8	17/30
	R_1	1,736	1,736	1,736	0,80	0,80
	$R(n)$	2,06	2,15	2,01	1,07	0,87
	R_{exp}	2,07	2,92	1,99	1,07	0,86

Notons en particulier que la distance Ca → B, calculée avec $x = 0,207$ pour le paramètre du bore, est égale à 3,06, cependant que la théorie ci-dessus donne 3,08, attribuant au bore un rayon R (B-Ca) = 1,07 nettement supérieur au rayon R (B → B) = 0,86 ; au contraire le rayon du calcium R (Ca → B) = 2,01 est inférieur au rayon R (Ca → Ca) = 2,06. Cette interprétation quantitative confirme la remarque de BERTAUT et BLUM, suivant laquelle le rayon du bore dans la direction B → M est anormalement élevée dans les composés en MB₂, en MB₆ et dans UB₁₂.

Paramètre des hexaborures [voir (16) et (17)]

Métal.....	Ca	Sr	Y	Ba	La	
a (A).....	4,145	4,198	4,113	4,268	4,157	
(B→B).....	1,72	1,74	1,69	1,78	1,72	
Métal.....	Ce	Pr	Nd	Gd	Er	Yb
a (A).....	4,141	4,129	4,128	4,112	4,110	4,144
(B→B).....	1,71	1,71	1,71	1,71	1,70	1,71

2. Cas de SrB₆, YB₆, BaB₆ et LaB₆.

Parmi toute la série des hexaborures connus SrB₆ et BaB₆ sont les deux seuls dont le rayon de l'atome métallique soit très supérieur à la moyenne. PAULING a montré (4) que l'on pouvait passer des rayons de Ca, Sr et Ba aux rayons de Sc, Y et La non seulement par la contraction des valences (passage de $n = 2/12$ à $n = 3/12$) mais aussi en ajoutant à cette contraction le changement de nature de ces valences. Alors que les alcalino-terreux ont des liaisons hybrides (s, p), Sc, Y et La commencent à présenter un « caractère 3d », et les liaisons sont de la forme : (s, p, d). Avec tous ces atomes, nous nous trouvons donc dans la zone limite où les « caractères 3d » commencent à intervenir plus ou moins pour contracter plus ou moins le réseau.

Il était impossible au squelette de bore de se dilater au point d'admettre les atomes Sr et Ba dans l'état (s, p) initial. Aussi pouvons-nous supposer qu'un apport de « caractère 3d » est venu diminuer suffisamment leurs rayons pour que les réseaux SrB₆ et BaB₆ deviennent possibles. Le calcul montre qu'en prenant à peu près la moitié du « caractère 3d » de leurs voisins immédiats Y et La, les atomes Sr et Ba prennent les dimensions convenables.

Partant de ces données actuellement imprévisibles par une théorie rigoureuse, nous pouvons maintenant donner des conclusions précises :

Remarquons tout d'abord que lorsque l'on passe de Sr à Y et de Ba à La, le rayon B doit croître dans la même proportion que la maille a, soit 2 % environ, ce qui est confirmé. De plus en supposant

que Y et La ont respectivement même « caractère 3d », dans les composés en question, que leurs voisins Sr et Ba, ce qui est une approximation très vraisemblable, la construction suivante permet d'obtenir les rayons atomiques de Y et La :

Soit D (fig. 5) la droite des « rayons covalents tétraédriques » mise en évidence par PAULING, et joignant Sr, Ag, Cd, In, Sn, Sb, etc... L'expérience montre que R_r(z) est de la forme : R_r(δ, z) = A - Bz - (C-Dz)δ ; la variation R_r(z) à δ constant est linéaire. Les droites R_r(z) à δ constant forment donc un faisceau de foyer B, où B est l'intersection de la droite D (δ = 0) des « rayons covalents tétraé-

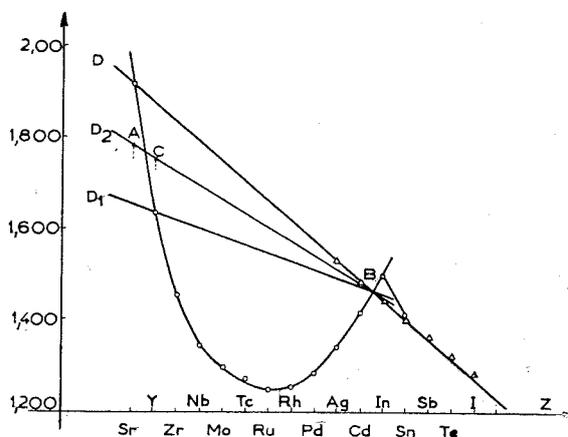


FIG. 5

driques » avec la courbe des rayons métalliques covalents à δ variable. Si nous supposons le « caractère 3d » des liaisons dans SrB₆ égal à la moitié du caractère 3d, soit $\frac{\delta}{2}$, de Y métallique, nous obtenons les rayons R₁(z, $\frac{\delta}{2}$) sur la droite D₂.

En ajoutant à R₁(Y, $\frac{\delta}{2}$) la correction due au nombre de valence $1,5/1^2$ (l'Yttrium est trivalent et non bivalent comme le Strontium) nous obtenons R_n(Y) ; d'où le tableau suivant :

Sr....	1,914	1,785	1/12	2,107	2,099
Y ...	1,635	1,755	1,5/12	2,025	2,056
	R ₁	R ₁ ($\frac{\delta}{2}$)	n	R _n	R _{exp}

Les résultats expérimentaux sont ainsi prévus avec une bonne approximation.

3. Cas du Lanthane et des terres rares.

Partant de BaB_6 , le même raisonnement va nous conduire au rayon de La dans LaB_6 . La droite D (fig. 6) portée les rayons covalents tétraédriques, correspondant aux atomes bivalents : Sr, Eu, Yb pour lesquels $\delta = 0$. Du point A foyer du faisceau des droites $R_1(z)$ à δ constant, partent les 3 droites D ($\delta = 0$), D_1 et D_2 .

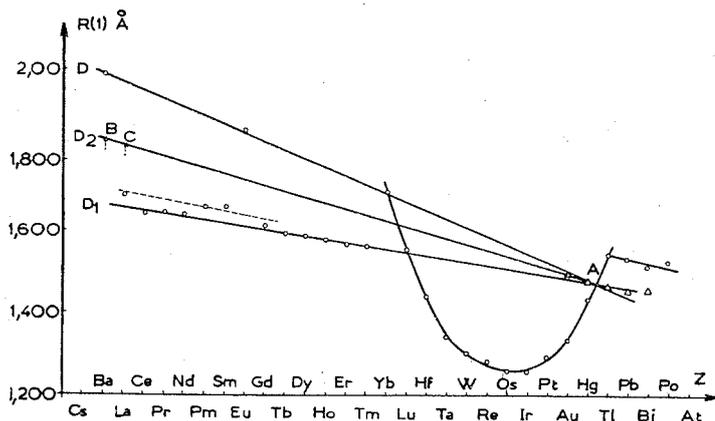


FIG. 6

Toutes les terres rares trivalentes semblent avoir des caractères d voisins, sauf La, Pm, et Sm. Si δ' désigne de caractère d commun attribuons $\delta'/2$ à Ba et à La (droite D_2), comme nous l'avons fait précédemment pour Sr et Y. Alors les R_1 (Ba) et R_1 (La) sont donnés par les points B et C. Il leur correspond les résultats suivants :

Ba...	1,981	1,825	1/12	2,147	2,134
La...	1,690	1,812	1,5/12	2,082	2,078
R	$R_1\left(\frac{\delta}{2}\right)$	n	R_n	R_{exp}	

Nous trouvons un excellent résultat en accord avec l'expérience. Les autres terres rares donnent des hexaborures très voisins de LaB_6 . En particulier, Y donne la même maille que les terres rares trivalentes ce qui suggère la valence trois pour Yb, résultat confirmé par l'étude magnétique (6). On peut penser, à partir de cette constance du paramètre a dans ces composés qu'il se produit une diminution progressive, à peu près linéaire du nombre δ , lorsque l'on passe de La à Lu. Pour LuB_6 , δ serait à peu près nul.

Ainsi à partir d'hypothèses simples sur le nombre d'électrons de valence échangés entre atomes voisins, et sur le caractère hybride de ces liaisons métalliques covalentes, on peut obtenir une explication vraisemblable des propriétés structurales des hexaborures. Pour l'hexaborure de calcium, nous n'avons eu qu'à appliquer les règles données par PAULING, et déjà maintes fois vérifiées. Pour les hexaborures des métaux plus lourds, nous avons dû faire appel à des variations dans le caractère d qui permettent aux atomes métalliques de se caser dans les lacunes du squelette de Bore. Les propriétés de conductibilité électriques et les moments magnétiques sont caractéristiques des métaux, et dans cette perspective, nous devons considérer les hexaborures comme constitués par un empilement cubique d'atomes métalliques, chaque cube élémentaire contenant un groupement B_6 qui dilate le réseau métallique ainsi formé. Au contraire, les propriétés structurales (rayons atomiques, distances interatomiques, points de fusion très élevés, grande dureté) sont à considérer sous l'angle complémentaire d'un squelette de Bore composé de files d'octaèdres solidement organisés et très peu déformables. Dans les lacunes de cette structure en B_6 , les atomes métalliques sont insérés et sont reliés par les échanges électroniques aux groupements voisins et entre eux. Cette dualité structurale permet de mieux comprendre les propriétés curieuses de ces composés apparemment complexes.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) PAULING. — *The nature of the chemical bond*, Oxford (1948).
- (2) PAULING. — *Colloque sur la liaison chimique*, Paris, (1950) (C.N.R.S.).
- (3) PAULING. — *Acta Cris* (1948), 1, p. 212.
- (4) PAULING. — *I. Ann. Chem. Soc.* (1947), 69, p. 551.
- (5) NÉEL. — *C. R.* (1932), 194, p. 2035.
- (6) R. BENOIT. — *J. Chimie Phys.* (1955)
- (7) NÉEL, BENOIT. — *C. R.* (1953), 237, p. 444.
- (8) KLEMM, SODORMAN. — *Z. Anorg. Chem.* (1935), 225, p. 273.
- (9) BERTAUT. — *Comm. pers.*
- (10) LUNDQVIST. — *Z. f. Anorg. All. Chem.* (1938), 239, p. 85.
- (11) LUNDQVIST. — *Arkiv for Kenir*, Stockholm (1947), 24, p. 1.
- (12) FOEX. — *J. Chem. Phys.* (1938), 8, p. 37.
- (13) BERTAUT et BLUM. — *C. R.* (1950), 231, p. 626.
- (14) *Strukturbericht*, III.
- (15) R. BENOIT. — *C. R.* (1950) 231, p. 1216.
- (16) KIESSLING. — *Acta Chem. Scandinavia* (1950), 4, p. 209
- (17) BERTAUT et BLUM. — *C. R.* (1952), 234, p. 2621.
- (18) T. ROSENQVIST. — *NTH. Trykk. Trondheim* (1953).

TABLE DES MATIÈRES

ETUDE DU PARAMAGNÉTISME ET DES LIAISONS DE VALENCE DANS LES COMPOSÉS BINAIRES

Première partie : Etude magnétique

Chapitre I : Les sulfures de fer	7
Chapitre II : Les monosulfures et les bisulfures	12
Chapitre III : Les monosiliciures.....	15
Chapitre IV : Les hexaborures de terres rares	17
Références	19

Deuxième partie : Les liaisons de valence

Chapitre I : La théorie de PAULING. Application aux bisulfures ..	21
Chapitre II : Les liaisons dans les monosulfures	24
Chapitre III : Les liaisons dans les siliciures	26
Chapitre IV : Les liaisons dans les hexaborures.....	29
Références	32

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

LES PHÉNOMÈNES PHYSIQUES RESPONSABLES DU GÉOMAGNÉTISME

Vu : *Grenoble, le 25 février 1954,*

Le Président de la thèse,

R. FORTRAT.

Vu : *Grenoble, le 25 février 1954,*

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

L. MORET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Grenoble, le 26 février 1954.

Le Recteur de l'Académie de Grenoble,

H. PARISELLE.