

MONOGRAFIAS DE FÍSICA

XIII

MAGNÉTISME

par

J. C. Barbier

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Av. Wenceslau Braz, 71

RIO DE JANEIRO

1963

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS  
BIBLIOTECA

## ÍNDICE

	Page
I.. Introduction .....	1
II.. Théories classiques de paramagnétisme. Aimantation spontanée des ferromagnétiques .....	3
III. Théorie quantique de paramagnétisme. Fonctions de Brillouin .....	9
IV. Domaines élémentaires .....	15
V. Phénomène d'hystérésis .....	30
VI. Antiferromagnétisme .....	41
VII. Ferrimagnétisme .....	58
VIII. Magnétostriction .....	86

\* \* \*

# MAGNÉTISME

## I. Introduction

Le magnétisme peut d'abord se caractériser par la propriété qu'ont certaines substances d'acquérir un moment magnétique sous l'influence d'un champ magnétique externe.

Du point de vue macroscopique l'état magnétique sera caractérisé par l'intensité d'aimantation  $\mathcal{J}$  par unité de volume ou  $\sigma$  par unité de masse.

On peut relier l'aimantation au champ par une relation de la forme:

$$\mathcal{J} = \chi H \quad \chi \text{ est la susceptibilité}$$

H représente le champ efficace; c'est à dire qu'il ne faut pas oublier de faire la connection souvent très importante du champ démagnétisant de forme.

On peut diviser les corps magnétiques en plusieurs groupes:

Diamagnétiques:  $\chi < 0$  - ordre  $10^{-6}$  - indépendant de H et de T.

Paramagnétiques:  $\chi > 0$  - ordre  $10^{-4}$  - indépendant de H - dépend T.

Ferromagnétiques:  $\chi > 0$  - ordre de 1 ou plus - dépend de H et de T.

La dépendance avec H est compliquée et est liée à toute l'histoire magnétique antérieure de la substance.

Aux ferromagnétiques, il faut rattacher les antiferromagnétiques

## et les ferrimagnétiques

Nous ne nous occuperons pas du diamagnétisme, mais il faut se rappeler que le diamagnétisme existe dans toutes les substances, mais qu'en général il est masqué par le para ou le ferromagnétisme.

### Origine du magnétisme

Une première caractéristique commune, à l'échelle atomique, est la présence d'un moment magnétique même en l'absence de champ externe. La nullité de l'aimantation à l'échelle macroscopique vient d'une compensation de tous ces moments. Elle se fait de façon différente suivant les groupes.

Ces moments élémentaires viennent du mouvement des charges qui constituent l'atome - pour chaque mouvement on fait apparaître le rapport gyromagnétique  $\gamma = L \frac{\mu}{p}$  rapport du moment magnétique au moment cinétique.

Au mouvement de l'électron sur l'orbite correspond une valeur de  $\gamma$  égal à  $\frac{e}{2m} \left( \frac{e}{m} = 1,76 \cdot 10^7 \text{ uem.cgs} \right)$  - tandis qu'au spin de l'électron correspond un rapport gyromagnétique double soit  $\frac{e}{m}$ . Le spin a un moment cinétique  $\frac{h}{2}$ , donc un moment magnétique  $\mu = \frac{eh}{2m}$ . Cette grandeur très importante est appelée magneton de Bohr, noté  $\mu_B$ .

Sa valeur est  $0,93 \cdot 10^{-20}$  uem.cgs - Si on la multiplie par le nombre d'Avogadro cela donne 5585 uem.cgs.

Le moment magnétique de spin étant en général prépondérant, l'aimantation, à saturation d'un atome gramme divisée par 5585 don

ne le nombre d'électrons efficaces, par atome, pour le magnétisme. Le noyau peut avoir un moment cinétique comme le spin, mais sa masse étant plus élevée et son rapport gyromagnétique par suite beaucoup plus petit, dans les expériences de magnétisme classique la contribution magnétique du noyau est négligeable.

Partant de cette idée que chaque atome est porteur d'un moment magnétique le problème est d'étudier comment on peut arriver aux processus macroscopiques de variation d'aimantation dans les corps paramagnétiques et dans les corps ferromagnétiques. Nous reprendrons les anciennes théories classiques que ont été peu à peu modifiées pour arriver aux modèles utilisés aujourd'hui.

## II. Théories classiques de paramagnétisme. Aimantation spontanée des ferromagnétiques.

### Théorie statistique de Langevin. Loi de Curie.

Hypothèses: chaque atome porte un moment  $\mu_A$  (ordre de grandeur  $\mu_B$ ) - tous ces moments élémentaires sont indépendants - en l'absence de champ externe toutes les orientations sont également probables par suite de l'agitation thermique.

Soit une direction de référence  $\Delta$ .

Il y a  $n_\theta d\theta$  moments faisant avec  $\Delta$  un angle compris entre  $\theta$  et

$\theta + d\theta$

$$n_\theta d\theta = K d\Omega = K \cdot 2\pi \sin \theta d\theta$$

K étant donné par  $\int_0^\pi n_\theta d\theta = N$  nombre total de moments par unité de volume.

Le moment résultant dans la direction  $\Delta$  est:

$$N \mu_A \overline{\cos \theta} = 0$$

Lorsqu'on applique un champ H, chaque moment élémentaire subit un couple et il lui correspond l'énergie de couplage  $\omega = - \vec{\mu}_A \cdot \vec{H}$  où  $\omega = - \mu_A H \cos \theta$  en appliquant le champ suivant la direction de référence  $\Delta$ . La répartition des orientations des moments est modifiée et suivant la statistique de Boltzmann il y a maintenant  $n'_\theta d\theta$  moments faisant avec  $\Delta$  un angle compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$

$$n'_\theta = n_\theta \exp - \frac{\omega}{kT} = n_\theta \exp \frac{\mu_A H \cos \theta}{kT}$$

Par suite  $\overline{\cos \theta}$  devient différent de zero

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int_0^\pi n'_\theta \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi n'_\theta d\theta}$$

En posant  $\cos \theta = u \quad \frac{\mu_A H}{kT} = a$

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int_{-1}^{+1} u \exp(au) du}{\int_{-1}^{+1} \exp(au) du}$$

L'intégration se fait facilement par parties

$$\overline{\cos \theta} = \coth a - \frac{1}{a} = L(a) \text{ fonction de Langevin}$$

Le moment résultant par unité de volume est:

$$\mathcal{J} = N \mu_A L(a)$$

L'aimantation varie en fonction du champ comme  $L(a)$  en fonction de  $a$ . Il est bien évident que l'aimantation ne peut en aucun cas dépasser  $N\mu_A$  qui correspond à l'alignement de tous les moments élémentaires.

Ordres de grandeur dans des conditions normales d'expérience:

$$\mu_A \sim 0,93 \cdot 10^{-20} \quad H \sim 10\ 000 \quad T \sim 300^\circ\text{K} \quad k = 1,38 \cdot 10^{-16}$$

donne  $a \sim \frac{1}{400}$

$a$  étant très petit on peut remplacer  $L(a)$  par un développement limité au premier terme.

$$L(a) \sim \frac{a}{3}$$

ce qui donne

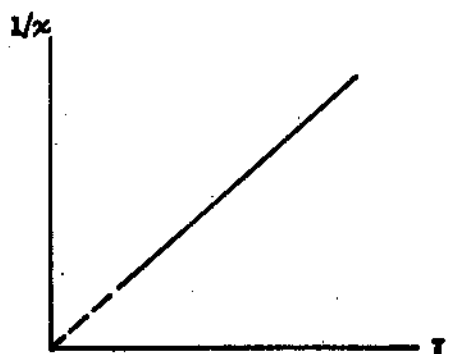
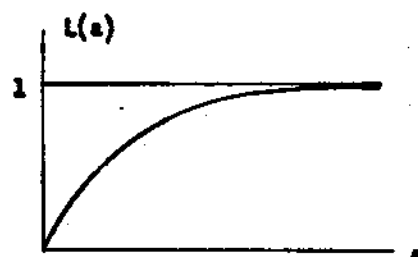
$$\mathcal{J} = \frac{N \mu_A^2}{3kT} H$$

ce qui s'écrit encore  $\mathcal{J} = c \frac{H}{T}$

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C}$$

C'est la loi de Curie du paramagnétisme.

Dans des mesures à basse température, l'approximation n'est plus valable et on peut éventuellement observer la courbure de  $\mathcal{J}(H)$  et



même approcher le phénomène de saturation.

Par exemple: avec du sulfate de Gd, à  $1,3^{\circ}$  K, saturation à 10% près dans un champ de  $1000^{\circ}$  gauss.

### Champ moléculaire de Weiss

L'expérience a montré qu'en général  $1/\chi$  était bien une fonction linéaire de la température, mais que la droite  $1/\chi(T)$  ne passait pas par l'origine.

Les résultats étaient mieux représentés par la loi de Curie-Weiss

$$\mathcal{J} = \frac{CH}{T-\theta} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{\theta}{C}$$

Pour l'expliquer Weiss a introduit la notion de champ moléculaire - notion extrêmement fructueuse comme on le verra par la suite. Il a supposé qu'il existait des interactions entre les moments magnétiques élémentaires et qu'on pouvait représenter leur action en ajoutant au champ externe un champ interne, le champ moléculaire, proportionnel à l'aimantation:

$$H_m = n\mathcal{J}$$

$n$  est un coefficient que l'on peut admettre indépendant de  $\mathcal{J}$  et de  $T$ . La loi de Curie s'écrit alors:

$$\mathcal{J} = \frac{C(H + H_m)}{T} = \frac{C(H + n\mathcal{J})}{T}$$

$$\mathcal{J} = \frac{CH}{T-\theta} \quad \text{avec} \quad \theta = nc$$



en admettant la même approximation que précédemment dans la loi de Langevin.

$\theta$  est la température de Curie paramagnétique. Elle est directement proportionnelle au coefficient de champ moléculaire  $n$ .

### Ferromagnétisme. Aimantation spontanée.

Le modèle précédent a permis de comprendre le comportement paramagnétique dans les conditions d'approximation qui consistent à remplacer la courbe de Langevin  $L(a)$  par la tangente à l'origine.

La loi de Langevin s'écrit: 
$$\frac{y}{y_0} = \frac{\sigma}{\sigma_0} = L(a) \quad (1)$$

$y_0$  et  $\sigma_0$  sont les aimantations par unité de volume ou de masse lorsque tous les moments élémentaires sont alignés.

$$a = \frac{\mu_A H}{kT} = \frac{N \mu_A H}{RT} = \frac{M \sigma_0 H}{RT}$$

$N$  désigne le nombre d'Avogadro et  $M$  la masse moléculaire.  $H$  est la somme du champ externe et du champ moléculaire.

$$H = H_e + n'\sigma$$

L'équation de Langevin s'écrit:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = L \left[ \frac{M \sigma_0}{RT} (H_e + n'\sigma) \right]$$

Dans certaines conditions de température, cette équation a une solution  $\sigma \neq 0$  même si le champ appliqué  $H_e = 0$ .

Cette solution est l'aimantation spontanée, caractéristique du

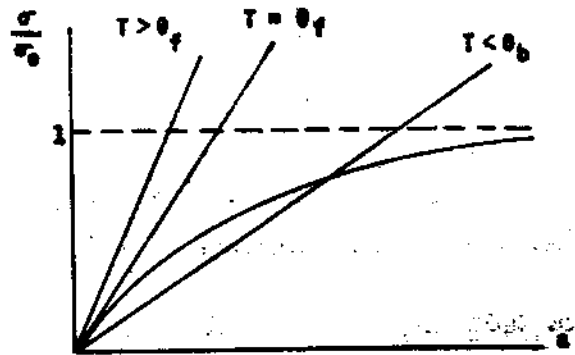
ferromagnétisme. Elle correspond à l'ordre spontané des moments élémentaires dû à leur interaction.

Si  $H_e = 0$

$$a = \frac{M \sigma_0 n' T}{RT}$$

ce qui donne

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{RT}{M n' \sigma_0^2} a \quad (2)$$



L'aimantation spontanée est donnée par l'intersection de la courbe de Langevin (1) et de la droite (2).

Il y a aimantation spontanée si  $T < \theta_f$ .

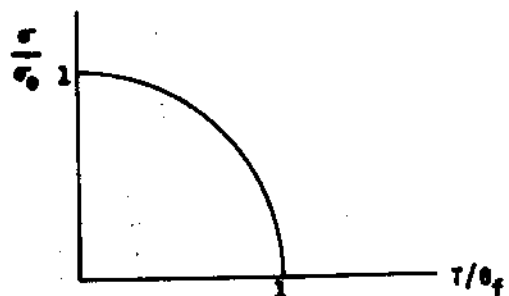
Si  $T > \theta_f$ , l'aimantation spontanée est nulle. On est dans le domaine paramagnétique.

Il est clair que des relations précédentes on peut déduire les variations de l'aimantation spontanée en fonction de la température.

Il est intéressant de passer en coordonnées réduites:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = L \left( 3 \frac{\sigma/\sigma_0}{T/\theta_f} \right)$$

Cette relation fait disparaître les caractères spécifiques d'une substance ( $M, n'$ ).



Elle doit donc présenter un caractère très général. Elle n'est qu'en accord approximatif avec les résultats expérimentaux.

### III. Théorie quantique de paramagnétisme. Fonctions de Brillouin.

La mécanique quantique montre que l'hypothèse de départ de Langevin n'est pas correcte. Les moments magnétiques élémentaires ne peuvent pas prendre n'importe quelle orientations dans un champ magnétique.

L'expérience de Stern et Gerlach par exemple on donne la preuve expérimentale. Un jet d'atomes d'argent émis suivant un direction  $\Delta$  rencontre une plaque d'observation P en O. On soumet, le faisceau à un champ magnétique

avec un fort gradient  $\frac{\partial H}{\partial z}$

normal au faisceau  $S = \mu_H$

est la composante d'un moment suivant le champ la

force subie est  $\mu_H \frac{\partial H}{\partial z}$ . Si

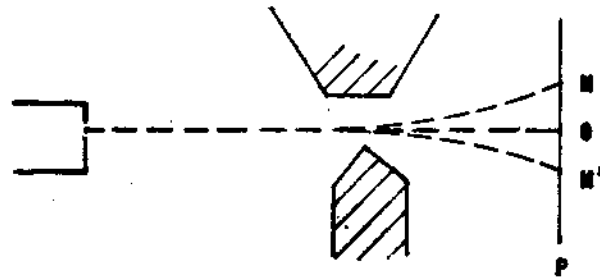
toutes les orientations  $\underline{e}$

étaient possibles on devrait observer une tâche étalée - on n'ob-

tient cependant que deux tâches M et M' symétriques par rapport à O

et qui correspondent à deux orientations seulement possibles dans

le champ, soit parallèlement soit antiparallèlement.



### Règles quantiques pour la compositions des moments élémentaires.

Le moment angulaire d'une orbite est déterminé par le nombre quantique  $l$ . Le moment cinétique associé à une certaine valeur de  $l$  est .

$$h \left[ l(l+1) \right]^{\frac{1}{2}}$$



Landé g.

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2j(j+1)}$$

D'autre part les règles quantiques montrent que seules les couches incomplètes peuvent contribuer au moment magnétique de l'atome.

$j = L - S$  pour une couche moins qu'à moitié occupée

$j = L + S$  pour une couche plus qu'à moitié occupée.

Mn, Fe, Co, Ni les électrons magnétiques sont sur 3d (10 électrons).

Métaux de terres rares: il sont sur 4 f (14 électrons)

### Théorie quantique du paramagnétisme

C'est en réalité une théorie classique et seule intervient la quantification des composantes du moment dans la direction du champ.

Les composantes possibles sont:

$$M_j g \mu_B$$

où  $M_j$  peut prendre les  $2j + 1$  valeurs  $j, j-1, \dots, 0, \dots, -(j-1),$

$-j$ . L'énergie d'un moment élémentaire dans le champ est donc:

$$- M_j g \mu_B H$$

L'aimantation due au champ H est donné par:

$$\chi = \frac{\sum_{-j}^{+j} g \mu_B M_j \exp(M_j g \mu_B H / kT)}{\sum_{-j}^{+j} \exp(M_j g \mu_B H / kT)}$$

$$1) \quad M_j g \mu_B H/kT \ll 1$$

$$\exp(M_j g \mu_B H/kT) \sim 1 + \frac{M_j g \mu_B H}{kT}$$

Ce qui conduit au résultat:

$$\chi = \mathcal{Y}/H = N g^2 j(j+1) \mu_B^2 / 3kT$$

résultat identique à celui donné par la théorie classique parce que le moment magnétique total associé à  $j$  est  $\mu_j$ :

$$\mu_j^2 = g^2 j(j+1) \mu_B^2$$

2) Aux basses températures et dans les champs magnétiques intenses

$$\mathcal{Y} = N g j \mu_B B_j(x)$$

où  $B_j(x)$  est la fonction de Brillouin obtenue après quelques transformations algébriques:

$$B_j(x) = \frac{2j+1}{2j} \coth \left[ \frac{(2j+1)x}{2j} \right] - \frac{1}{2j} \coth \frac{x}{2j}$$

avec  $x = g j \mu_B H/kT$ .

On retrouve la loi classique quand  $j \rightarrow \infty$ .

### Champ moléculaire. Aimantations spontanée.

Comme dans la théorie classique, on peut encore schématiser les interactions par un champ interne proportionnel à l'aimantation.

En ce qui concerne le paramagnétisme, on retrouve la loi de Cu-

rie - Weiss - Seule la valeur de la constante de Curie est changée.

De même la fonction de Brillouin conduit à la notion d'aimantation spontanée en l'absence du champ extérieur si la température est inférieure à une certaine température critique.

$$T < \theta_c$$

$$3 k \theta_c = N_n g^2 \mu_B^2 j(j+1)$$

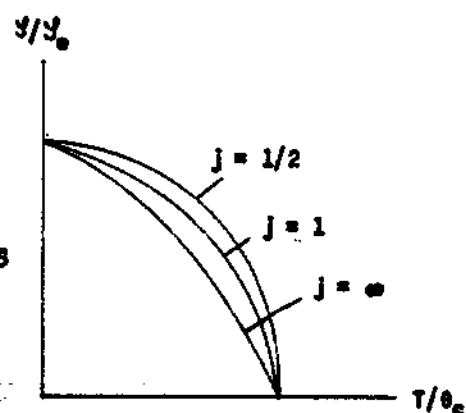
n désignant le coefficient de champ moléculaire.

En désignant par  $J_0$  l'aimantation à saturation absolue

$$J_0 = N g j \mu_B$$

on obtient l'équation générale, en coordonnées réduites,

$$\frac{J}{J_0} = B_j \left\{ \frac{3j}{j+1} \frac{J/J_0}{T/\theta_c} \right\}$$

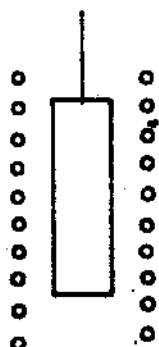


qui exprime la variation théorique de l'aimantation spontanée  $j = \infty$  correspond à la théorie de Langevin.

Les points expérimentaux du Fer et du Nickel se placent bien par rapport à la courbe  $j = 1/2$ . Cela indique que l'aimantation du Fer et du Ni est essentiellement associée au spin de l'électron et la contribution orbital est négligeable. Ce résultat a été confirmé par les expériences gyromagnétiques. Dans l'expérience de Einstein de Haas, par exemple, un barreau ferromagnétique est librement suspendu. On le soumet à un champ vertical qui le sature. On inverse

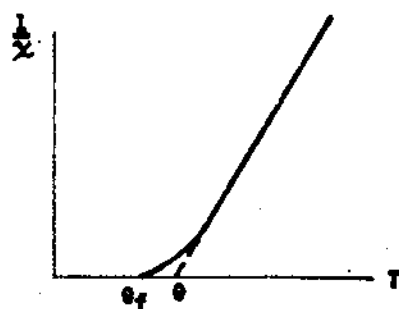
brusquement l'aimantation en inversant le champ et on déduit le rapport gyromagnétique du mouvement de rotation pris par le barreau.

Dans la région paramagnétique des expériences très soignées sur le Fe, le Co et le Ni ont été faites par Suchsmith et Pearce (1938) et Fallot (1944). Sauf au voisinage du point de Curie,  $1/\chi$  est proportionnel à  $T$  avec une très bonne précision.



L'extrapolation de la droite ( $1/\chi, T$ ) donne la température de Curie paramagnétique  $\theta$ , tandis que la température de disparition de l'aimantation spontanée est  $\theta_f$

	Fe	Co	Ni
$\theta_f$	1043	1393	631
$\theta$	1093	1428	650



Cela peut s'expliquer de la façon suivante. Le champ moléculaire, comme l'a montré Heisenberg, représente des interactions à courte distance. Mais malgré la commodité du schéma, il est difficile d'admettre que ce champ puisse être uniforme et comme l'a montré Néel il doit subir des fluctuations dans le temps et dans l'espace. C'est aussi la raison pour laquelle l'anomalie de chaleur spécifique se prolonge au delà de point de Curie, par suite d'une certaine persistance d'un ordre ferromagnétique à courte distance. Dès 1932 il est apparu qu'il conviendrait d'apporter de sérieuses modifications à la théorie du champ moléculaire pour tenir compte du



caractère local des interactions magnétiques.

Les perfectionnements dus à Néel lui ont permis de prévoir et d'expliquer les propriétés des antiferromagnétiques et des ferrimagnétiques. Les théories quantiques qui ont permis de résoudre le problème du moment atomique doivent beaucoup à Stoner et surtout à Van Wleck. Quant aux interactions entre les moments élémentaires, c'est Heisenberg qui en a découvert l'origine.

#### IV. Domaines élémentaires

La conclusion des théories précédentes est l'apparition d'une aimantation spontanée en l'absence de champ extérieur. Mais elles ne nous fixent pas sur la direction de cette aimantation et n'expliquent les processus macroscopiques des variations d'aimantation. Pour pousser plus loin l'analyse de ces phénomènes, il est nécessaire d'introduire la notion de domaines élémentaires et pour cela il faut récapituler quelles sont les contributions magnétiques dans un ferromagnétique.

##### A. Energie d'échange dans le modèle atomique

Les mesures de l'aimantation à saturation du fer et du nickel donnent respectivement 2,2 et 0,6 magneton de Bohr par atome, alors que dans un modèle atomique on devrait s'attendre à 4 et à 2. Pour l'expliquer on est obligé d'introduire des modèles collectifs plus compliqués. Nous nous contenterons cependant du modèle atomique suffisant pour la suite.

En chaque point du réseau est situé un atome de nombre quantique de spin total  $S$ .  $2S$  est le nombre entier égal au nombre de spins non appariés de l'atome.

Le résultat applicable du traitement par la mécanique quantique de ce problème peut être résumé en disant qu'il y a un terme d'énergie électrostatique, qui n'apparaît pas dans la dynamique strictement classique, pour l'énergie d'interaction entre deux atomes voisins. Ce terme tend à orienter les spins des électrons soit parallèlement soit antiparallèlement les uns aux autres suivant le signe d'une certaine intégrale d'énergie  $A$  connue comme l'intégrale d'échange.

Si  $A$  est  $>0$  l'énergie pour l'orientation parallèle est plus petite que pour l'orientation antiparallèle d'un montant égal à  $2A$  pour un spin  $1/2$ .

La mécanique quantique conduit au résultat fondamental suivant (Van Vleck) = le couplage effectif entre les spins, causé par l'effet d'échange, est équivalent à une énergie potentielle de la forme:

$$V_{ij} = -2 A_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

ou  $A_{ij}$  est l'intégrale d'échange entre atomes  $i$  et  $j$  de moments angulaires  $S_i$  et  $S_j$  évalués en multiples de  $\hbar$ .  $A$  correspond à une forme d'interaction qui diminue très rapidement avec la distance = négligeable pour 2 ou 3 distances interatomiques.

Si l'on suppose que les seules interactions importantes sont des interactions entre proches voisins, si ces voisins ont le même

moment de spin et si  $\varphi$  est l'angle entre ces moments:

$$V = 2 A S^2 \cos \varphi$$

Si  $\varphi$  est petit,  $\Delta W = A S^2 \varphi^2$  représente alors la variation d'énergie d'échange quand on passe de la position où les moments sont parallèles à celle où ils font un angle  $\varphi$  entre eux. L'énergie d'échange garde la même valeur quand tous les moments tournent ensemble.

Elle est évidemment liée au champ moléculaire et on peut déduire A de celui ci. Supposons que les spins des électrons d'un atome donné et ses z plus proches voisins soient orientés dans la même direction, l'énergie d'échange est:

$$2 z A S^2$$

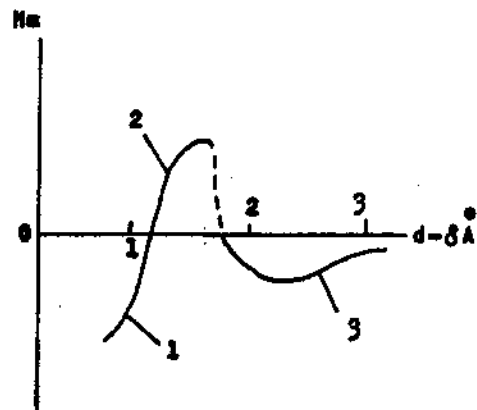
Le champ moléculaire est défini de telle sorte que l'énergie d'interaction est  $- 2 S \mu_B H_m$ .

$$\text{Il en résulte } H_m = \frac{z S A}{\mu_B} .$$

Il y a proportionnalité entre A et  $H_m$ . A augmente avec le point de Curie comme  $H_m$ .

D'après de nombreux résultats expérimentaux, des tentatives ont été faites pour représenter le champ moléculaire en fonction de la distance  $d - \delta$ . d distance entre proches voisins.  $\delta$  diamètre ionique.

La partie 1 de la courbe, interactions négatives, correspond au domaine antiferromagnétique; la partie 3 au ferrimagnétique. La partie 2



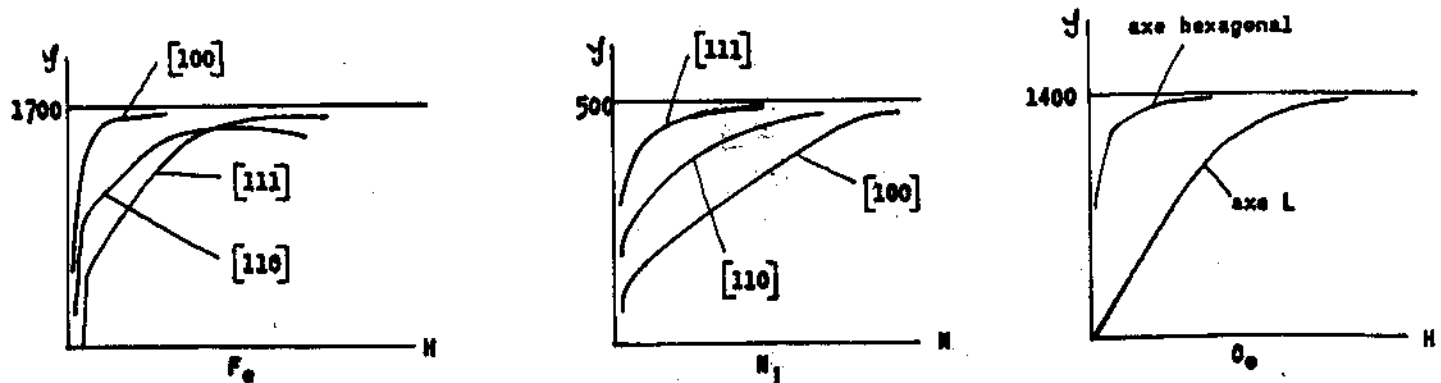
de la courbe représente le domaine ferromagnétique (Ni, Fe, Co, alliages Ni Fe etc...).

Cette représentation n'a probablement pas une signification fondamentale, mais elle a le mérite de montrer que le domaine ferromagnétique est assez étroit, limité aux distances comprises entre 1,1 et 1,5 Å.

Pour interpréter la partie 3, comme nous le ferons plus tard, il est nécessaire de faire intervenir des interactions de super-échange par l'intermédiaire des ions oxygènes qui se trouvent entre ions magnétiques.

#### B. Energie d'anisotropie magnétocristalline.

Dans un monocristal, l'aimantation a tendance à s'aligner suivant certains axes cristallographiques privilégiés dits de facile aimantation, tandis que les autres directions sont de plus difficile aimantation. Il faut plus d'énergie pour aimanter un cristal dans une direction de difficile aimantation que dans une direction de facile aimantation.

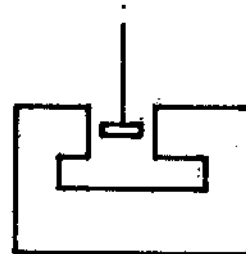


Sur le graphique sont représentées les courbes d'aimantation à la température ambiante suivant différentes directions, pour des monocristaux de Fe, de Ni et de Co.

Pour le Fe les axes quaternaires sont de facile aimantation et pour le Ni ce sont les axes ternaires et pour le cobalt l'axe hexagonal. Ces courbes dépendent beaucoup de la température. Par exemple pour le cobalt, au voisinage des  $400^{\circ}$  l'axe hexagonal devient de difficile aimantation. A la température ordinaire, pour le fer, l'énergie d'aimantation suivant l'axe  $[1\ 1\ 1]$  est supérieure de  $1,4 \cdot 10^5$  ergs/cm<sup>3</sup> à l'énergie d'aimantation suivant l'axe  $[100]$ .

#### Mesure de l'énergie d'anisotropie.

On peut tracer point par point une courbe d'aimantation et ensuite déterminer l'énergie d'aimantation  $\int H d J$  en planimétrant. Il y a des difficultés d'ordre expérimental, notamment par éliminer les champs démagnétisants de forme des échantillons. Mais surtout il est difficile de déterminer  $\int H d J$  avec précision car l'aimantation tend asymptotiquement vers la saturation. On utilise de préférence une balance de torsion. L'échantillon a la forme d'un disque découpé, par exemple, dans le plan (110) d'un monocristal. Il est suspendu à un fil de torsion et il est soumis à un champ magnétique parallèle à son plan, mais dont on peut faire varier la direction. Si le champ est appliqué suivant un axe



de facile aimantation, il n'y a pas de couple, mais s'il fait un certain angle avec cet axe, il y a un couple

$$\Gamma = - \frac{dE}{d\theta}$$

$\theta$  est l'angle entre la direction de l'aimantation et l'axe de facile aimantation. Pour utiliser cette relation, il faut connaître la direction de l'aimantation. On admet que c'est celle du champ quand le champ est infini on mesure la valeur du couple pour différentes valeurs du champ et on extrapole pour un champ infini.

### Expression mathématique de l'énergie d'anisotropie.

Cas du Cobalt. Il y a un seul axe de facile aimantation. L'énergie d'aimantation dans une certaine direction ne dépend que de l'angle  $\theta$  que fait cette direction avec l'axe hexagonal. On peut la mettre sous la forme d'un développement en série.

$$E_k = \sum_n K_n \sin^{2n} \theta$$

Il n'y a que des termes pairs car l'énergie dépend de la direction mais pas du sens. On a une bonne représentation en prenant:

$$E_k = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta$$

avec  $K_1 = 4,1 \cdot 10^6$  ergs/cm<sup>3</sup>

$K_2 = 1,0 \cdot 10^6$  ergs/cm<sup>3</sup> - a 300° K

Cas du fer. On a des axes de plus ou moins facile aimantation. On prend trois axes quaternaires comme axes de référence et on caractérise une direction par ses cosinus directeurs  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ .

Pour des raisons de symétrie, l'énergie doit être invariante quand on permute deux  $\alpha_1$ .

D'autre part:

$$\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$$

$$\left(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2\right)^2 = 1 = \alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4 + 2\left(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2\right)$$

Il en résulte finalement que l'énergie d'anisotropie prend la forme:

$$E_K = K_1 \left(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2\right) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2$$

A la température ambiante:

$$K_1 = 4,2 \cdot 10^5 \text{ ergs/cm}^3 \quad K_2 = 1,5 \cdot 10^5 \text{ ergs/cm}^3$$

On trouve facilement que:

$$\begin{cases} E_{110} - E_{100} = \frac{K_1}{4} \\ E_{111} - E_{100} = \frac{K_1}{3} + \frac{K_2}{27} \end{cases}$$

d'où l'on tire

$$\begin{cases} K_1 = 4(E_{110} - E_{100}) \\ K_2 = 27(E_{111} - E_{110}) - 36(E_{110} - E_{100}) \end{cases}$$

### Origine physique de l'énergie d'anisotropie

L'énergie d'échange ne conduit par elle même à aucune anisotropie en rapport avec l'anisotropie géométrique de la structure du cristal. L'opérateur énergie d'échange ne fait intervenir que l'angle des spins entre eux et non pas l'angle que font les spins par rapport au réseau.

L'interaction des moments magnétiques dipolaires ne donne aucune anisotropie dans un réseau cubique non déformé. Dans les cristaux uniaxes l'interaction dipôle-dipôle peut contribuer seulement pour une faible part à l'énergie d'anisotropie. Dans un réseau cubique déformé, l'interaction dipolaire donne des valeurs très petites d'énergie d'anisotropie.

Les constantes d'anisotropie sont très sensibles aux variations de la température et il arrive même que le signe des constantes change. Ces variations sont difficiles à interpréter.

On pense que l'énergie d'anisotropie est le résultat des effets combinés de l'interaction spin-orbite et du blocage partiel du moment orbital par des champs électriques cristallins inhomogènes et par l'interaction d'échange orbitale avec les atomes voisins. La théorie est très compliquée avec beaucoup d'approximations.

Un résultat cependant d'ordre général est à retenir: l'énergie d'anisotropie magnétique doit être d'une valeur élevée pour les cristaux où le réseau des ions magnétiques possède une faible symétrie tandis qu'on peut s'attendre à une énergie d'anisotropie assez faible dans l'ensemble pour les réseaux cristallins de grande symé-



trie.

### C. Domaines élémentaires.

La notion de domaine élémentaire dans un ferromagnétique a été introduite par P. Weiss pour expliquer le fait que l'énergie de désaimantation du fer est environ  $10^7$  fois plus petite que l'énergie d'interaction magnétique. Weiss supposa, ce qui a été vérifié plus tard, qu'un échantillon ferromagnétique était fragmenté en domaines élémentaires, possédant chacun une aimantation uniforme égale en intensité à l'aimantation spontanée, mais de direction différente d'un domaine à l'autre: Ces domaines sont petits devant les dimensions du corps étudié, mais grands devant les dimensions atomiques.

#### Justification énergétique du fractionnement en domaines.

En négligeant l'énergie magnétoélastique, il y a trois termes d'énergie à considérer.

L'énergie d'échange  $w_e = 2 A S^2 \cos \varphi^2$

L'énergie magnétocristalline  $w_a = K_1 \sum \alpha_i^2 \alpha_j^2 + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2$  dans une substance cubique.

L'énergie magnétique  $-\frac{1}{2} \mathcal{J} H$  si  $\mathcal{J}$  est l'aimantation due à H.

Dans un champ extérieur nul, seule intervient alors le champ démagnétisant de forme  $-D \mathcal{J}$ .

$$W_m = \frac{1}{2} D \mathcal{J}^2 \text{ par unité de volume}$$

Considérons un parallélépipède monocristallin de fer, d'arêtes

parallèles aux axes quaternaires.

Dans la structure a:  $\omega_e = 0$   
 $\omega_a = 0$  mais  $\omega_m$  est considérable.

Dans b et c,  $\omega_m$  est sensiblement divisée par 2 et par 4.

Dans d et e  $\omega_m = 0$  car tous les pôles libres ont disparu.

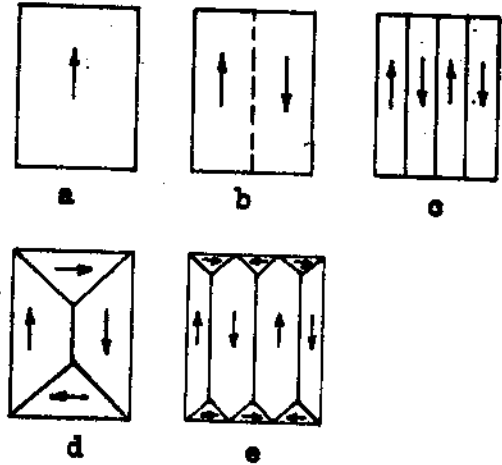
Dans toutes ces structure

$\omega_a = 0$  mais il est bien évident qu'a part dans a,  $\omega_e$  doit être différent de zéro. Mais si l'accroissement de  $\omega_e$  est en module inférieur à la diminution de  $\omega_m$ , cela justifie une subdivision en domaines se poursuit jusqu'à ce que l'énergie nécessaire pour établir une nouvelle frontière séparant deux domaines aimantés en sens inverse soit plus grande que la diminution d'énergie due au champ magnétique qui résulte d'une subdivision plus poussée.

Dans les structures d et e se forment ce qu'on appelle des domaines de fermeture. Il n'est pas évident à priori que la configuration e soit énergétiquement plus favorable que c. Pour en discuter il faut déterminer l'énergie nécessaire pour établir une paroi puisque les forces d'échange tendent à orienter les moments parallèlement et s'opposent à une orientation antiparallèle.

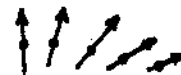
### Energie d'une paroi de Bloch.

Le terme "paroi de Bloch" désigne une couche de transition qui sépare deux domaines aimantés dans des directions différentes. L'idée



de base est que le changement de direction du spin ne se produit pas en un seul saut discontinu à travers un seul plan atomique mais s'étale graduellement sur le nombreux plans atomiques. Ce comportement se comprend ainsi.

$W_e = A S^2 \varphi^2$  représente l'énergie d'échange entre deux spin qui font entre eux un petit angle. Soit  $\varphi_0$  la rotation totale désirée ( $\pi$  ou  $\frac{\pi}{2}$  dans les schémas précédents). Si elle s'étale sur une chaîne de  $N+1$  atomes, on aura  $N$  sauts successifs de  $\varphi$   $N\varphi = \varphi_0$ .



Pour la chaîne l'énergie d'échange sera:

$$\omega_e = N \cdot A S^2 \frac{\varphi_0^2}{2} = \frac{A S \varphi_0^2}{N}$$

Ce terme sera d'autant plus petit que  $N$  sera plus grand. Mais alors, à l'intérieur de la paroi, le moment du spin n'est plus suivant un axe de facile aimantation et on introduit un terme d'énergie d'anisotropie dont l'ordre de grandeur par unité de volume est la constante d'anisotropie  $K$ . Raisonnons par unité de surface de paroi en admettant que l'aimantation tourne en restant parallèle au plan de la paroi.

L'énergie totale est  $= \omega_e + \omega_a$ .

Par unité de surface il y a  $\frac{1}{a^2}$  rangées d'atomes si  $a$  est la distance interatomique.

$$\omega_e = \frac{\pi^2 A S^2}{N a^2} \quad \omega_a = K N a$$

$$\omega_t = \frac{\pi^2 A S^2}{N a^2} + K N a$$

L'énergie sera minimale si  $\frac{d\omega}{dN} = 0$ , ce qui donne:

$$\frac{\pi^2 A S^2}{N a^2} = K N a \text{ c'est à dire } \omega_e = \omega_a$$

Les deux types d'énergie ont une contribution égale dans la formation d'une paroi.

Avec les données numériques du fer on trouve que  $N$  est de l'ordre de 300, c'est à dire que l'épaisseur de paroi est de l'ordre de 300 à 1000 Å

$$\omega_t \approx 1 \text{ erg/cm}^2$$

On peut faire un calcul un peu plus rigoureux. L'énergie magnétostatique d'une couche double de 1000 Å d'épaisseur avec une densité superficielle de pôles  $\pm \mathcal{Y}_s$  est de l'ordre de 100 ergs/cm<sup>2</sup>. C'est beaucoup plus que l'énergie calculée précédemment et cela justifie que la rotation des spins se fasse de telle sorte que la composante normale de l'aimantation reste constante au travers de la paroi.

Soit  $Z'Z$  normal au plan de la paroi et  $\theta$  l'angle qui caractérise l'orientation d'un spin d'abscisse  $Z$ . L'angle entre deux spins successifs est

$$\delta\theta = \frac{d\theta}{dz} a$$

$$d\omega_e = A S^2 (S\theta)^2 = B \left( \frac{d\theta}{dz} \right)^2$$

Le terme d'énergie d'anisotropie est une fonction de  $\theta$ :  $f(\theta)$ .

L'énergie de paroi, par unité de surface, que l'on désignera par  $\gamma$ , est donnée par:

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ f(\theta) + B \left( \frac{d\theta}{dz} \right)^2 \right\} dz$$

$\theta$  est une fonction de  $z$  qui minimise l'intégrale. On va exiger que la variation  $\delta\gamma$  soit identiquement nulle pour toute variation très petite  $\delta\theta$

$$\delta\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ f'(\theta) \delta\theta + 2B\theta' \frac{d(\delta\theta)}{dz} \right\} dz = 0$$

On intègre par parties en remarquant que:

$$\theta' \frac{d(\delta\theta)}{dz} = \frac{d(\theta' \delta\theta)}{dz} - \delta\theta \frac{d\theta'}{dz}$$

et que  $\theta' \delta\theta$  s'annule aux deux limites de l'intégrale.

$$\delta\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ f'(\theta) - 2B \frac{d\theta'}{dz} \right\} \theta dz = 0$$

qui ne peut être identiquement satisfaite quelque soit  $\theta$  que si

$$f'(\theta) - 2B \frac{d\theta'}{dz} = 0$$

$$f'(\theta) = B \frac{(d\theta)^2}{dz} \quad \text{car } \theta' = 0 \text{ quand } z = -\infty.$$

Cette relation montre qu'en chaque point de la paroi, la densité locale d'énergie d'anisotropie est égale à la densité locale d'é

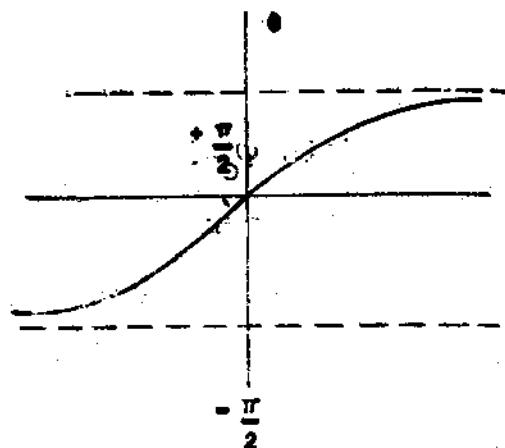
nergie d'échange: il en résulte que dans les directions de grande énergie d'anisotropie les spins voisins font les uns avec les autres des angles plus grands que dans les directions de faible anisotropie.

Dans le cas du fer, si l'on étudie une paroi perpendiculaire à un axe quaternaire, on a:

$$f(\theta) = K \sin^2\theta \cos^2\theta$$

Le calcul montre alors que l'épaisseur de la paroi est théoriquement infinie. En pratique les 3/4

de la rotation se font sur une distance de 500 Å et la difficulté précédente est levée si l'on tient compte de la magnétostriction. L'énergie de paroi pour le fer est de 1,4 ergs/cm<sup>2</sup> selon Néel et de 1,8 ergs/cm<sup>2</sup> selon Kittel. Les écarts proviennent de la façon dont ils déterminent l'intégrale d'échange.



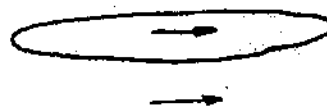
### Forme et dimensions des domaines.

La forme et la dimension des domaines ne sont pas des constantes des substances, mais elles varient avec les dimensions et l'orientation des surfaces limites des cristaux ainsi qu'avec l'état des contraintes et bien entendu avec l'intensité du champ magnétique. La cause essentielle de leur formation vient de ce que, en général, elle réduit l'énergie de champ magnétique.

Mais il n'est pas évident qu'une division en domaines s'impose toujours: par exemple dans le cas d'un ellipsoïde très allongé a-

vec un axe de facile aimantation parallèle au grand axe on a seul domaine.

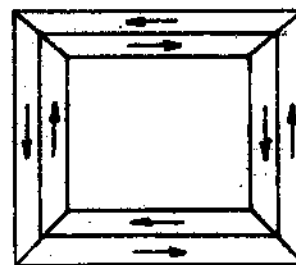
C'est aussi le cas lorsque l'on a des grains fins de diamètre inférieur à 100 Å.



La mise en évidence expérimentale des structures en domaines peut se faire par plusieurs méthodes.

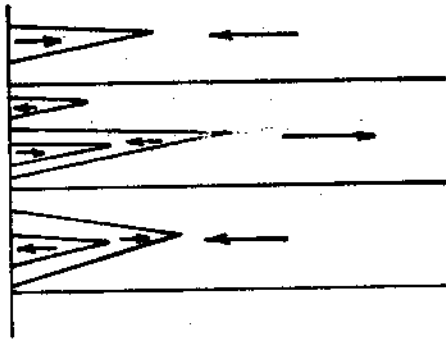
La plus ancienne et la plus générale est la méthode des poudres de Bitter. On laisse déposer sur la surface soigneusement polie de la substance ferromagnétique une suspension, dans un liquide de viscosité convenable, de grains ferromagnétiques très fins, de l'ordre du micron, par exemple de grains de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$ : l'expérience montre que les grains se rassemblent sur les frontières des domaines, en lignes fines bien visibles sous le microscope avec un grossissement modéré.

Sur les lames minces ( $25 \mu$ ) transparentes à la lumière visible, on peut utiliser l'effet Faraday en lumière polarisée. Les rotations des plans de polarisation sont différentes pour les différentes orientations des aimantations dans des domaines voisins. Si les échantillons ne sont pas transparents, on peut utiliser l'effet Kerr par réflexion.

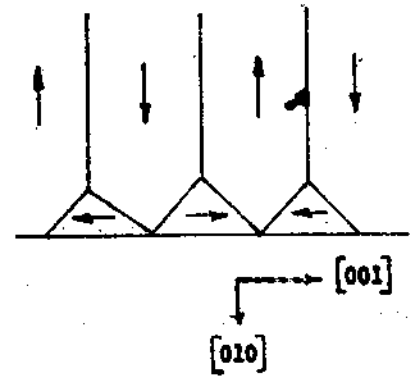


Domaines élémentaires dans un cadre monocristallin de  $\text{Fe-S}$ . Les côtes du cadre sont parallèles aux axes quaternaires.

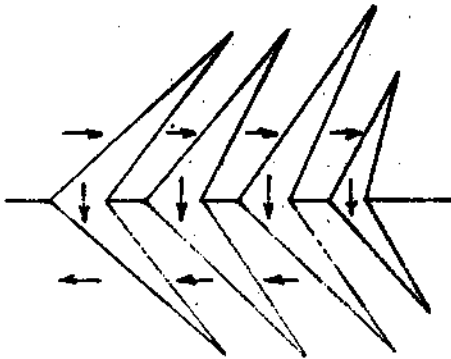
Voici quelques exemples des figures les plus typiques observées.



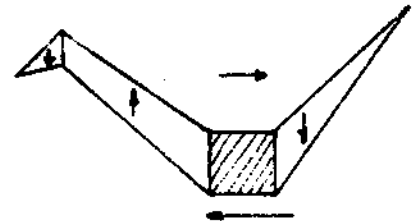
Domaines de fermeture dans un monocristal de cobalt au voisinage d'une face taillée perpendiculairement à l'axe.



Domaines de fermeture dans un cristal cubique.



Arborescences observées quand la face examinée n'est pas rigoureusement perpendiculaire à un axe quaternaire.

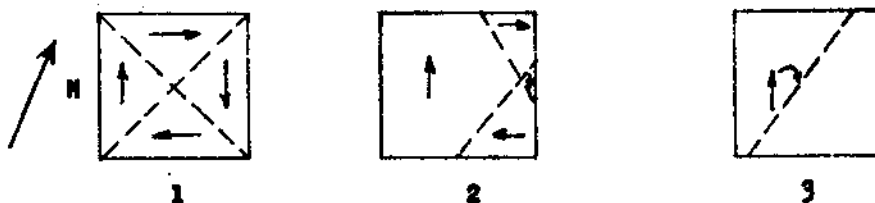


Domaine élémentaire au voisinage d'une cavité.

## V. Phénomène d'hystérésis.

### Processus à l'origine des variations d'aimantation.

Lorsqu'on applique à un échantillon initialement désaimanté un champ magnétique croissant, les variations d'aimantation sont dues à deux processus successifs.





1) dans les champs relativement faibles, processus de déplacement des parois de Bloch. Les domaines les plus favorisés énergétiquement grossissent aux dépenses des autres. Passage de 1 à 2 sur le schéma.

2) dans les champs plus intenses processus de rotation de l'aimantation à l'intérieur des domaines uniques obtenus, au cours duquel l'aimantation a tendance à s'aligner selon la direction du champ -  
Schema 3.

Dans la réalité ces processus, comme les propriétés magnétiques caractéristiques (perméabilité initiale, champ coercitif, etc...), sont très sensibles à toutes les imperfections de structure: cavités, inclusions, tensions internes, etc...

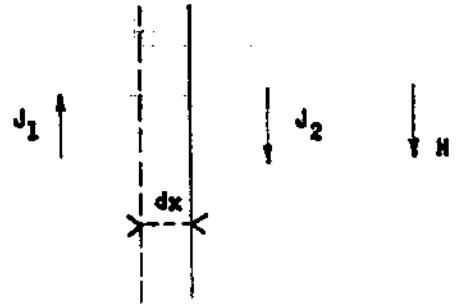
Ce sont ces défauts qui sont à l'origine des phénomènes d'hystérésis.

### Effet des inclusions.

Notre connaissance des défauts et de leur répartitions dans la matière n'est pas très étendue, et l'on est bien obligé de faire des hypothèses simples pour analyser leurs conséquences. Si sous l'influence d'un champ appliqué, une paroi se déplace de  $dx$ , son déplacement entraîne une diminution d'énergie  $d\omega_H = (J_2 - J_1) \vec{H} S dx$  due au changement de direction de moments magnétiques qui d'antiparallèles deviennent parallèles au champ appliqué.

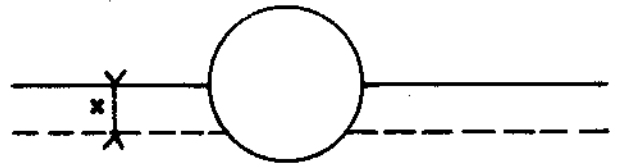
Tout se passe donc comme si le paroi était soumise à une pression hydrostatique  $P = (\vec{J}_2 - \vec{J}_1) \vec{H}$ .

L'énergie potentielle qui fait intervenir l'énergie de paroi (énergie magnetocristalline + énergie d'échange) est indépendante de la position de la paroi.



Dans les matériaux réels il existe des obstacles au déplacement des parois qui sont à l'origine des forces de rappel. Kersten a émis l'hypothèse simplificatrice d'inclusions sphériques, de rayon  $\rho$ , distribuées périodiquement aux sommets de cubes d'arêtes  $s$ . Il a supposé que la paroi se plaçait normalement de manière que sa surface et par suite son énergie soit minimale. Si la paroi contient un plan diamétral son énergie est diminuée de  $\pi\rho^2\gamma$  ( $\gamma$  énergie de paroi par unité de surface).

Si on la déplace de  $x$ , l'énergie n'est plus diminuée que de  $\pi(\rho^2 - x^2)\gamma$ .

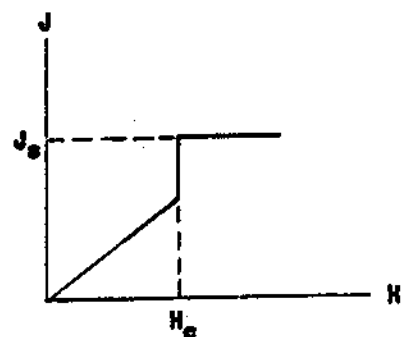


Il en résulte une force de rappel  $f$  quand la paroi se déplace.

$$f = - \frac{\partial W}{\partial x} = -2\pi\gamma x$$

La position d'équilibre dans un champ  $H$  sera définie par:  
 $2\gamma_s H s^2 = 2\pi x \gamma$  tant que  $x < \rho$ , c'est à dire tant que le champ est inférieur à un champ critique  $H_c$

$$H_c = \frac{2\pi\gamma\rho}{2\gamma_s s^2}$$



$H_c$  a des propriétés analogues à un champ coercitif. Quand le champ atteint cette valeur, l'aimantation va brusquement à la saturation.

Si  $\alpha$  est le rapport du volume des inclusions au volume total:

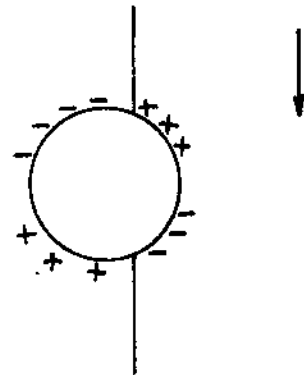
$$H_c = \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{-2/3} \frac{\pi \gamma}{\gamma_s \rho} \alpha^{2/3}$$

Cette théorie simple semblait donner des valeurs en accord avec les résultats expérimentaux des aciers au carbone. Une grave objection a été présentée par Néel. Dans la théorie précédente on néglige l'énergie de champ démagnétisant.

Pour  $x = \rho$  elle vaut

$$\omega_0 = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} \gamma_s \frac{4\pi\rho}{3}^3 \gamma_s$$

$$\omega_0 = \frac{16 \pi^2}{18} \rho^3 \gamma_s^2$$

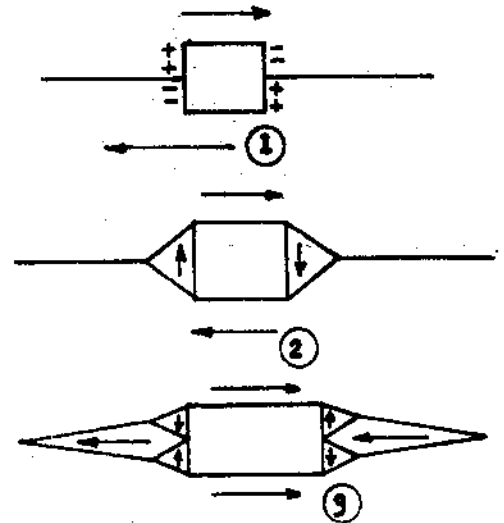


Pour  $x = 0$  elle vaut  $0,46 \omega_0$ . Donc la variation est de l'ordre de  $0,5 \omega_0$  à comparer à  $H P^2 \gamma$ . En prenant  $\rho = 5 \mu$  on trouve que l'effet du champ démagnétisant est 1300 fois plus grand que celui dû à la diminution de surface de paroi.

Mais si l'on prend le même modèle en tenant compte de l'effet du champ démagnétisant pour le calcul des forces de rappel, on trouve un champ coercitif beaucoup trop grand.

L'aimantation ne peut pas être rigide au voisinage des inclusions. Il est facile de calculer que pour le fer, par exemple, la structure (2) avec des domaines de fermeture conduit à une énergie

100 fois plus petite que la structure (1). Lorsqu'une cavité se trouve loin d'une paroi, dans un milieu uniformément aimanté, il se forme des structures avec domaines de fermeture par exemple du type (3).



Ces structures secondaires sont très sensibles à l'action du champ magnétique.

Une théorie correcte de ces phénomènes est très complexe. Cependant on a pu montrer que le champ coercitif croît avec les dimensions des inclusions, passe par un maximum du diamètre de l'ordre de  $0,1\mu$  et décroît ensuite. Le champ coercitif varie aussi avec le volume relatif  $\lambda$  des inclusions.

### Influence des tensions internes

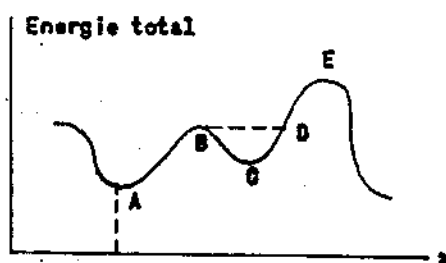
Dans un ferromagnétique à magnétostriction isotrope  $\lambda_s$  (voir chapitre VII), si l'on applique une tension  $T$  faisant l'angle  $\theta^s$  avec  $J_s$ , il faut ajouter à l'énergie un terme de déformation magnétoélastique  $\frac{3}{2} \lambda T \sin^2 \theta \cdot C = \frac{3}{2} \lambda T$  joue un rôle analogue à une constante d'anisotropie. L'énergie de paroi  $\gamma_0$  sans tensions internes devient  $\gamma$  avec des tensions internes. Si ces tensions internes varient à l'intérieur du matériau, ces variations seront à l'origine de forces de rappel sur les parois.

Becker avait proposé une distribution périodique sinusoidale

des tensions internes. Mais rien ne justifie une distribution de ce type et aucune donnée expérimentale précise ne peut fournir une loi de distribution.

### Hystérésis - Variations irréversibles d'aimantation.

Il résulte de ce qui précède que l'énergie totale d'un échantillon donné varie avec la position d'une paroi en raison de défauts locaux dus aux inclusions, aux contraintes internes etc ... Ces variations sont très complexes et on peut les imaginer comme sur le schéma ci-contre où  $x$  désigne l'abscisse de la paroi.



En l'absence de champ, la paroi se situe en position d'énergie minimale, en A par exemple. Lorsqu'on applique un champ  $H$ , une variation d'énergie est liée à la réorientation de l'aimantation locale  $J_s$  dans le champ. La paroi se déplace sous l'influence de la pression qu'elle subit. Jusqu'en B ce déplacement est réversible. Si l'on supprime le champ la paroi revient en A.

Mais si le champ  $H$  devient suffisant pour que la paroi atteigne B, alors elle saute brusquement en D. On a une variation discontinue d'aimantation qui correspond au phénomène observé par Barkhausen. Si l'on supprime alors le champ, la paroi ne revient pas en A, mais se fixe au minimum C. Il y a eu un déplacement irréversible. C'est le phénomène d'hystérésis.

L'hystérésis macroscopique représente un effet moyen pour l'ensemble des parois de l'échantillon.

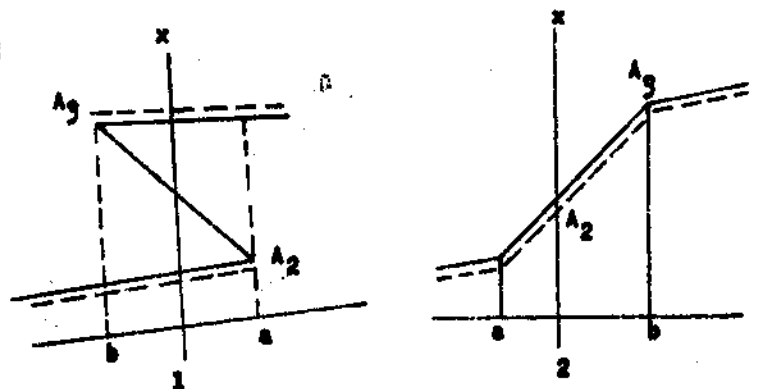
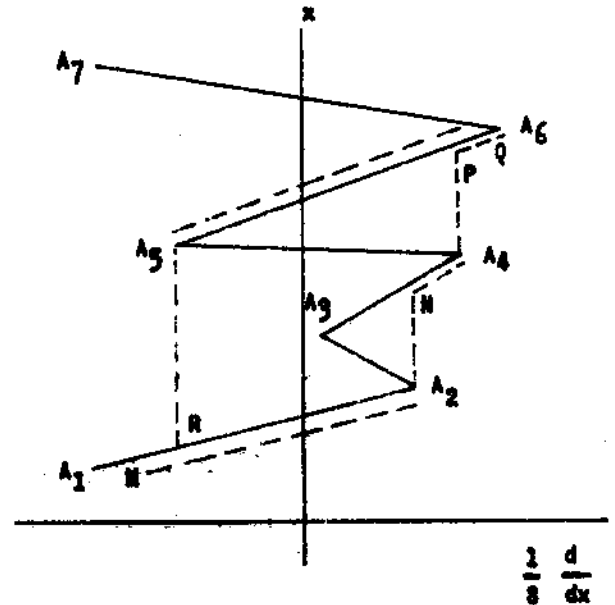
Dans les substances réelles, l'énergie  $\omega$  est une fonction compliquée de  $x$  qui varie au hasard autour d'une valeur moyenne  $\omega_0$ . Dans un champ  $H$ , la position d'équilibre est défini par:

$$2 \gamma_s H = \frac{1}{S} \frac{d\omega}{dx}$$

La quantité  $\frac{1}{S} \frac{d\omega}{dx}$  représente l'opposition au mouvement de la paroi. Pour obtenir un modèle commode de l'hystérésis, Néel a proposé de représenter la courbe  $\left( \frac{1}{S} \frac{d\omega}{dx}, x \right)$  sous la forme d'une ligne brisée, dont les segments ont la même projection  $2l$  sur l'axe des  $x$  et dont les ordonnées des extrémités sont données par une distribution gaussienne autour de la valeur moyenne zéro.

Dans un champ  $H$ , la paroi est en équilibre au point  $M$ . Quand le champ croît puis décroît on décrit le cycle  $M A_2 N A_4 P Q A_5 R$ , qui fait apparaître l'hystérésis.

Dans les champs magnétiques faibles ces cycles peuvent se réduire à deux cycles élémentaires. Le premier est caractéristique de variations irréversibles, le second de variations réversibles. Ces cycles sont caractérisés par les deux champs



critiques a et b. En considérant que les propriétés d'un ensemble de parois pouvaient s'analyser par un assemblage de tels cycles élémentaires Néel a pu expliquer un certain nombre de propriétés caractéristiques de l'hystérésis en particulier la loi de Rayleigh. Dans les champs magnétiques faibles, la courbe de première aimantation a pour équation  $J = a H + b H^2$ .

Le modèle précédent permet de montrer que le premier terme du second membre correspond aux processus réversibles et le deuxième aux processus irréversibles.

#### Susceptibilités différentielles réversibles et irréversibles.

Les propriétés macroscopiques d'une substance ferromagnétique donnée d'hystérésis au voisinage d'un point d'aimantation  $J_A$ , dans le champ  $H_A$  peuvent être définies au moyen de deux quantités: la susceptibilité réversible  $S_R$  et la susceptibilité irréversible  $S_A$ .

La variation d'aimantation produite par une certaine variation de champ est la somme de deux termes: un terme réversible toujours égal à  $S_R \delta H$  quelque soit le signe de  $\delta H$ , et un terme de signe opposé à la grande variation de champ ayant amené le champ à sa valeur actuelle  $H_A$  et égal à  $S_A \delta H$  quand  $\delta H$  est du même signe. Nous considérons que dans ce dernier cas  $\delta H$  est  $>0$  et qu'il est  $<0$  dans le cas contraire. Dans ces conditions:

$$J(H_A + \delta H) - J(H_A) = (S_R + S_A) \delta H$$

$$J(H_A - \delta H) - J(H_A) = - S_R \delta H$$

Le terme irréversible  $S_A \delta H$ , produit par une valeur  $>0$  du champ additionnel, est acquis et conserve la même valeur quelques soient les variations ultérieures du champ additionnel pourvu qu'il reste inférieur algébriquement à  $\delta H$ . Au contraire si le champ additionnel prend ultérieurement une valeur  $\delta H' > \delta H$ , le terme irréversible prend une nouvelle valeur  $S_A \delta H'$ .

Si partant de l'état  $(J_A, H_A)$  on donne successivement au champ additionnel les valeurs  $\delta H_1, \delta H_2, - - - - \delta H_n$ .

L'aimantation finale  $J_n$  est donnée par:

$$J_n = J_A + S_R \delta H_n + S_A \delta H_m$$

où  $\delta H_m$  est le plus grand champ positif de  $\delta H, \delta H_2, - - - - \delta H_n$ .

Les propriétés que l'on vient de décrire s'interprètent aisément à partir du modèle utilisé pour expliquer l'hystérésis.

Un cas particulièrement intéressant est celui où le champ additionnel est une variable purement aléatoire prenant les  $n$  valeurs successives indépendantes

$$\delta H_1, \delta H_2 - - - - \delta H_n$$

On suppose que  $\delta H$  est donné par une loi de Gauss

$$\langle \delta H \rangle = 0 \quad \langle \delta H^2 \rangle = \delta H_r^2$$

L'aimantation finale est:

$$J_n = J_A + S_R \delta H_n + S_A \delta H_m$$



où  $\delta H_m$  est le plus grand des  $\delta H_1, \dots, \delta H_n$ .

Supposons que nous recommencions un très grand nombre de fois les  $n$  tirages au sort ayant permis de définir une valeur de  $J_n$ , on aura

$$\langle J_n \rangle = J_A + S_A \langle \delta H_m \rangle$$

Le terme en  $S_R$  disparaît puisque  $\langle \delta H \rangle = 0$   $\delta H_m$  ne dépend que de  $\delta H_r$  et de  $n$ .

$$\langle \delta H_m \rangle = x_n \delta H_r$$

$x_n$  est un nombre pur que Néel a calculé et qui, quand  $n$  est grand, varie à peu près comme  $(\log n)^{\frac{1}{2}}$ . Les notions précédentes permettent d'analyser un certain nombre de phénomènes d'hystérésis. Nous en citerons un à titre d'exemple.

### Trainage de fluctuations thermiques

Sous l'influence de l'agitation thermique, les fluctuations de direction de l'aimantation spontanée peuvent aider les parois à franchir les obstacles. En effet les aimantations spontanées correspondant aux différents points d'un même domaine élémentaire ne sont pas exactement parallèles à une direction commune, comme le montre d'ailleurs la diminution de l'aimantation spontanée macroscopique quand la température s'élève. Cette non uniformité donne naissance à un champ interne qui varie irrégulièrement avec le temps, s'ajoute ou se retranche au champ extérieur. Le carré moyen de ce champ est donné par  $h_{\Gamma}^2 = \frac{4\pi kT}{3V}$  où  $V$  est le volume affecté par les discontinuités de Barkhausen. Les valeurs instantanées de ce champ

sont probablement réparties selon une loi de Gauss. Désignons par  $\theta$ , une constante de temps de réorganisation de l'ordre de  $10^{-10}$  s, égale au plus petit intervalle de temps, devant séparer deux observations du champ en un même point pour que les deux valeurs puissent être considérées comme indépendantes. Pendant un intervalle de temps, le champ thermique prend donc  $n = \frac{t}{\theta}$  valeurs indépendantes.

La plus grande valeur  $h_t$  du champ thermique est  $x_n h_r$ , ce qui finalement conduit à :

$$h_t = S(Q + \log t)$$

si  $t$  ne varie pas trop autour d'une certaine valeur moyenne.  $Q$  est une constante qui vaut environ 40.

Il s'en suit que l'aimantation variera spontanément en fonction du temps suivant la loi

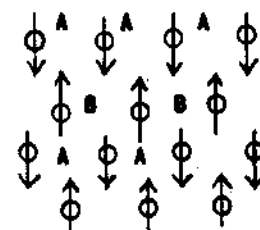
$$J_t = J_A + S_A S(Q + \log t)$$

C'est le phénomène du traînage magnétique qui a été étudié en détail théoriquement et expérimentalement.  $S$  est à peu près constant dans tout le domaine d'hystérésis et varie avec la température à peu près comme  $T^{3/4}$ . Ce traînage se produit dans toutes les substances ferromagnétiques avec un ordre de grandeur comparable. La constante caractéristique  $S$ , homogène à un champ magnétique, varie de  $H_c/200$  pour les substances magnétiquement dures à  $H_c/500$  ou  $H_c/1000$  pour les substances douces.

Par des méthodes comparables d'autres phénomènes d'hystérésis ont été analysés avec le même succès.

## VI. Antiferromagnétisme.

C'est en 1932 que Néel a suggéré la formation à basse température d'assemblages antiparallèles des moments atomiques. Le réseau cristallin primitif se décompose en deux sous réseaux A et B, avec les moments des atomes A dirigés dans un certain sens et ceux de B en sens inverse. Pour des raisons énergétiques, un atome du sous réseau A possède le maximum possible de ses voisins dans le sous réseau B et vice versa. Les sous réseaux sont par exemple des plans alternés. C'est le cas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\alpha$  ou des plans de Fe alternés sont séparés par des plans d'oxygène. Pour analyser les propriétés de ces substances particulières, dès 1936 Néel a étendu la théorie du champ moléculaire de Weiss.



### Théorie du champ moléculaire local.

La base de la théorie est la différenciation des champs moléculaires. Un atome A aura deux types de voisins: voisins appartenant au réseau A et appartenant au réseau B. On ne considèrera que les proches voisins.

Le champ moléculaire agissant en A aura deux composantes, représentant les deux types d'interactions:

$$\vec{h}_a = \vec{h}_{aa} + \vec{h}_{ab}$$

de même  $\vec{h}_b = \vec{h}_{bb} + \vec{h}_{ba}$ .

Nous allons raisonner pour un atome gramme de substance magné

tique.

$\frac{1}{2}$  at. g. sur A et  $\frac{1}{2}$  sur B.

Pour un atome A on peut écrire les composantes du champ moléculaire suivant le formalisme de Weiss étendu:

$$\vec{h}_a \begin{cases} \vec{h}_{aa} = n_{aa} \frac{1}{2} \vec{J}_a \\ \vec{h}_{ab} = n_{ab} \frac{1}{2} \vec{J}_b \end{cases}$$

de même  $\vec{h}_b \begin{cases} \vec{h}_{bb} = n_{bb} \frac{1}{2} \vec{J}_b \\ \vec{h}_{ba} = n_{ba} \frac{1}{2} \vec{J}_a \end{cases}$

Si les plans A et B sont identiques, les interactions ne dépendent que de la distance, on:

$$n_{aa} = n_{bb} = n'$$

$$n_{ab} = n_{ba} = n$$

$$\vec{h}_a = \frac{n'}{2} \vec{J}_a + \frac{n\epsilon}{2} \vec{J}_b$$

$$\vec{h}_b = \frac{n}{2} \vec{J}_a + \frac{n'}{2} \vec{J}_b$$

L'hypothèse fondamentale de l'antiferromagnétisme est

$$\begin{cases} \epsilon = -1 & n > 0 \\ |n'| & \text{petit} \end{cases}$$

Les interactions entre voisins d'un même plan sont supposées faibles. Pour chaque sous réseau on peut utiliser les lois classi-

ques établies pour le ferromagnétisme.

A haute température, la loi de Brillouin peut se représenter par un développement en série.

$$\vec{y} = C \frac{h}{T} \quad C = \frac{J+1}{J} \frac{y_0^2}{R}$$

Si l'on appelle  $H_e$  le champ extérieur:

$$\begin{cases} \vec{y}_a = \frac{C}{T} (\vec{H}_e + \vec{h}_a) \\ \vec{y}_b = \frac{C}{T} (\vec{H}_e + \vec{h}_b) \end{cases} \quad \text{même } C \text{ puisque les atomes A et B sont identiques.}$$

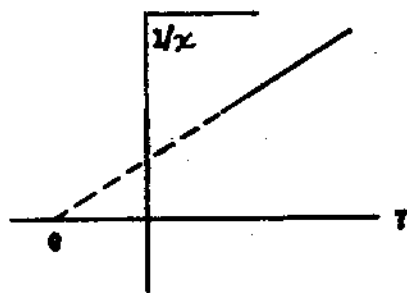
$$\begin{cases} \vec{y}_a = \frac{C}{T} \left( \vec{H}_e + \frac{n'}{2} \vec{y}_a - \frac{n}{2} \vec{y}_b \right) \\ \vec{y}_b = \frac{C}{T} \left( \vec{H}_e - \frac{n}{2} \vec{y}_a + \frac{n'}{2} \vec{y}_b \right) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \vec{y}_a \left( 1 - \frac{C}{T} \frac{n'}{2} \right) + \frac{C}{T} \frac{n}{2} \vec{y}_b = \frac{C}{T} \vec{H}_e \\ \frac{C}{T} \frac{n}{2} \vec{y}_a + \left( 1 - \frac{C}{T} \frac{n'}{2} \right) \vec{y}_b = \frac{C}{T} \vec{H}_e \end{cases}$$

d'autre part  $\vec{y} = \frac{1}{2} \vec{y}_a + \frac{1}{2} \vec{y}_b$  d'après les conventions de donc finalement:

$$\vec{y} = \frac{C}{T + \frac{n-n'}{2} C} \vec{H}_e$$

donc aux températures élevées  $\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{n-n'}{2}$ .



C'est une loi de Curie-Weiss avec une température paramagnétique  $\theta$  négative.  $\theta = -C \frac{n - n'}{2}$ .

### Aimantation spontanée.

Essayons de déterminer dans quelles conditions on peut avoir une aimantation spontanée:

$$\begin{cases} \vec{y}_a = y_0 B_J \left\{ \frac{y_0}{RT} \left( \vec{H}_e + \frac{n'}{2} \vec{y}_a - \frac{n}{2} \vec{y}_b \right) \right\} \\ \vec{y}_b = y_0 B_J \left\{ \frac{y_0}{RT} \left( \vec{H}_e - \frac{n}{2} \vec{y}_a + \frac{n'}{2} \vec{y}_b \right) \right\} \end{cases}$$

Les aimantations spontanées sont les solutions de cette équation pour  $H_e = 0$ . Cherchons s'il en existe à une température assez élevée pour que l'on puisse remplacer la loi de Brillouin par l'approximation linéaire.

$$\begin{cases} \vec{y}_{as} = \frac{C}{T} \left( \frac{n'}{2} \vec{y}_{as} - \frac{n}{2} \vec{y}_{bs} \right) \\ \vec{y}_{bs} = \frac{C}{T} \left( -\frac{n}{2} \vec{y}_{as} + \frac{n'}{2} \vec{y}_{bs} \right) \end{cases}$$

En ordonnant, on voit que pour qu'il y ait des solutions différentes de zéro, il faut:

$$\left( 1 - \frac{C}{T} \frac{n'}{2} \right)^2 - \left( \frac{C}{T} \frac{n}{2} \right)^2 = 0$$

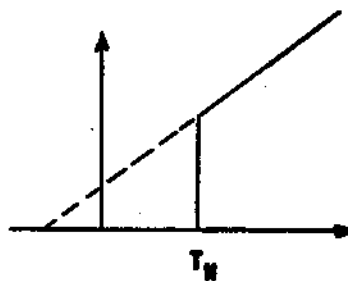
$$T = -C \frac{n - n'}{2}$$

C'est le point de Curie paramagnétique  $< 0$  qui ne nous intéresse pas.

et

$$T = \frac{n - n'}{2}$$

C'est la température de Néel  $T_N$ . Au dessus de  $T_N$  on a le comportement paramagnétique déjà décrit. Aux dessous ce c'est plus valable. Chacun des sous réseaux possède une aimantation spontanée. Quelles sont les directions de ces aimantations spontanées? Négligeons l'énergie d'anisotropie magnétocristalline. Il reste l'énergie d'échange:



$$w = -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} \vec{y}_{as} \right) \left( \frac{n'}{2} \vec{y}_{as} - \frac{n}{2} \vec{y}_{bs} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} \vec{y}_{bs} \right) \left( -\frac{n}{2} \vec{y}_{as} + \frac{n'}{2} \vec{y}_{bs} \right)$$

$$= -\frac{n'}{8} \left( y_{as}^2 + y_{bs}^2 \right) + \frac{n}{4} \vec{y}_{as} \vec{y}_{bs}$$

n'étant  $>0$ , on doit donc avoir  $\vec{y}_{as} \vec{y}_{bs}$  négatif avec le plus grand module possible. Donc les aimantations spontanées sont antiparallèles.

Cette direction d'antiparallélisme est liée aux axes cristallographiques. C'est une direction privilégiée d'antiferromagnétisme. En l'absence de champ extérieure, l'aimantation sera nulle.

### Antiferromagnétique dans un champ extérieur.

a) Champ perpendiculaire à la direction d'antiferromagnétisme.

Négligeons l'énergie magnétocristalline pour le moment.

$$\begin{aligned}
W &= -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} \vec{y}_{as} \right) \left( \frac{n'}{2} \vec{y}_{as} - \frac{n}{2} \vec{y}_{bs} \right) - \left( \frac{1}{2} \vec{y}_{as} \right) \vec{H} \\
&\quad - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} \vec{y}_{bs} \right) \left( -\frac{n}{2} \vec{y}_{as} + \frac{n'}{2} \vec{y}_{bs} \right) - \left( \frac{1}{2} \vec{y}_{bs} \right) \vec{H} \\
&= -\frac{n'}{8} \left( y_{as}^2 + y_{bs}^2 \right) + \frac{n}{4} \vec{y}_{as} \cdot \vec{y}_{bs} - \frac{1}{2} \left( \vec{y}_{as} + \vec{y}_{bs} \right) \cdot \vec{H} \\
&= -\frac{n'}{4} y_s^2 + \frac{n}{4} y_s^2 \cos 2\theta - y_s H \cos \theta
\end{aligned}$$

A l'équilibre  $\frac{dW}{d\theta} = 0 \quad -\frac{n}{2} y_s^2 \sin 2\theta + y_s H \sin \theta = 0.$

Cela donne

$$y_{//} = \frac{H}{n}$$

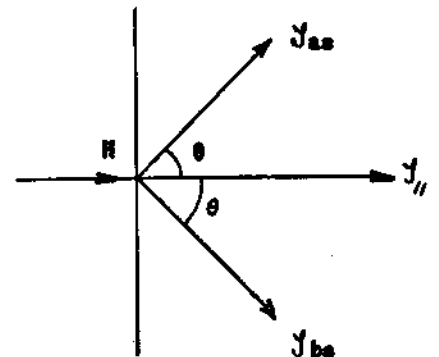
La susceptibilité perpendiculaire à la direction d'antiferromagnétisme est  $\chi_{\perp} = \frac{1}{n}$ .

La susceptibilité paramagnétique à la température de Néel est donnée par:

$$\frac{1}{\chi_n} = \frac{T_N}{C} + \frac{n-n'}{2} = \frac{n+n'}{2} + \frac{n-n'}{2} = n$$

On a donc le schéma ci centre.

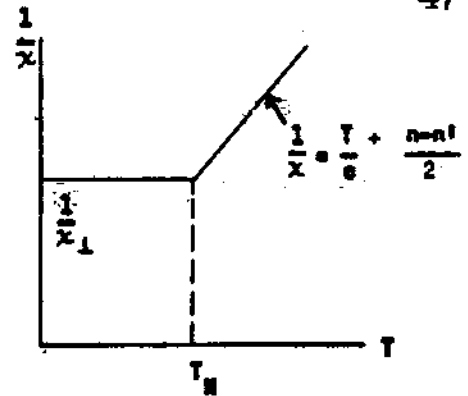
b) Champ parallèle à la direction d'antiferromagnétisme.



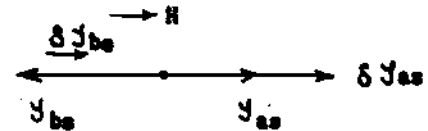
Sous l'influence du champ  $y_{as}$  va croître



tre de  $S\gamma_{as}$ . Les variations sont données par la courbe de Brillouin. Mais le champ appliqué  $H$  étant très petit par rapport au champ moléculaire on peut assimiler la portion de courbe à considérer à sa tangente.



Dans ces conditions  $|\delta\gamma_{as}| = |\delta\gamma_{bs}|$ .



La loi de Brillouin donne:

$$\vec{\gamma}_{as} + \delta\vec{\gamma}_{as} = \gamma_0 B_j \left\{ \frac{\gamma_0}{RT} \left( \vec{H} + \frac{n'}{2} \vec{\gamma}_{as} + \delta\vec{\gamma}_{as} \right) - \frac{n}{2} \left( \vec{\gamma}_{bs} + \delta\vec{\gamma}_{bs} \right) \right\}$$

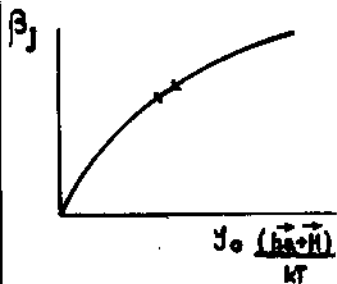
avec  $\vec{\gamma}_{as} = -\vec{\gamma}_{bs}$   $\delta\vec{\gamma}_{as} = \delta\vec{\gamma}_{bs}$

Ce qui donne:

$$\gamma_{as} + \delta\gamma_{as} = \gamma_0 B_j \left\{ \frac{\gamma_0}{RT} \frac{n+n'}{2} \gamma_{as} + \frac{\gamma_0}{RT} \left( H + \frac{n'-n}{2} \delta\gamma_{as} \right) \right\}$$

En développant en série et en se limitant au premier terme pour calculer l'accroissement:

$$\delta\gamma_{as} = \frac{\gamma_0^2}{RT} \left( H + \frac{n-n'}{2} \gamma_{as} \right) B_j'$$



$$\chi = \frac{\delta\gamma_{as}}{H} = \frac{\frac{\gamma_0^2}{RT} B_j'}{1 + \frac{n-n'}{2} \frac{\gamma_0^2}{RT} B_j'}$$

Formule de Bitter

Au zéro absolu  $\chi_{as} = \chi_{bs} = \chi_0$  quelque soit H, donc  $\chi_{//} = 0$ .

Au point de Néel  $T_N = C \frac{n+n'}{2} \frac{\chi_0^2}{R} B_j' = C$

$$\chi_{//} = \frac{\frac{C}{T_N}}{1 + \frac{n-n'}{2} \frac{C}{T_N}} = \frac{1}{\frac{T_N}{C} + \frac{n-n'}{2}} = \frac{1}{n}$$

On a donc finalement le schéma ci-contre pour représenter les variations de susceptibilités.

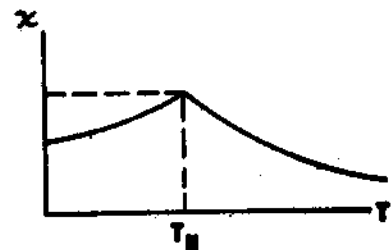
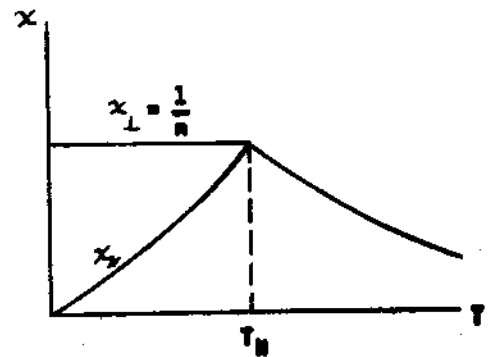
En général une substance antiferromagnétique se présente sous forme de poudre. Il faudrait calculer  $\chi$  pour un angle quelconque  $\psi$  entre le champ et la direction d'antiferromagnétisme. En fait on se limite au premier terme, en remarquant qu'on aura deux orientations  $\perp$  pour une orientation  $//$ .

On aura donc:

$$\chi = \frac{2\chi_{\perp} + \chi_{//}}{3}$$

En particulier au zéro absolu on aura  $\chi_{\text{moy}} = \frac{2}{3} \frac{1}{n}$ .

Van Vleck a fait le calcul de la courbe  $(\chi, T)$  moyenne lorsque les directions d'antiferromagnétisme sont réparties au hasard par rapport à la direction du champ magnétique. Des propriétés antiferromagnétiques ont été découvertes successivement à Mn,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , MnS, FeO, CoO, NiO - et



Les expériences de Schull de diffraction de neutrons ont permis de vérifier la présence de deux sous réseaux aimantés antiparallèlement. Elles ont permis également de préciser les directions d'antiferromagnétisme.

Découplage de la direction d'antiferromagnétisme. Etude de l'hématite.

Comparons énergétiquement les comportements suivant la direction d'antiferromagnétisme et la direction perpendiculaire.

$$W_m = -\frac{1}{2} \chi_{\perp} H^2 \qquad W_{m//} = -\frac{1}{2} \chi_{//} H^2$$

donc  $W_{m\perp} < W_{m//}$

Si la direction privilégiée d'antiferromagnétisme est libre de tourner dans le plan magnétique, elle se place perpendiculairement au champ H.

Dans l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que l'on trouve à l'état naturel sous forme de monocristaux, il y a superposition d'un ferromagnétisme faible (de l'ordre de  $\frac{1}{2000}$  du ferromagnétisme habituel) et d'un antiferromagnétisme que l'on peut séparer expérimentalement.

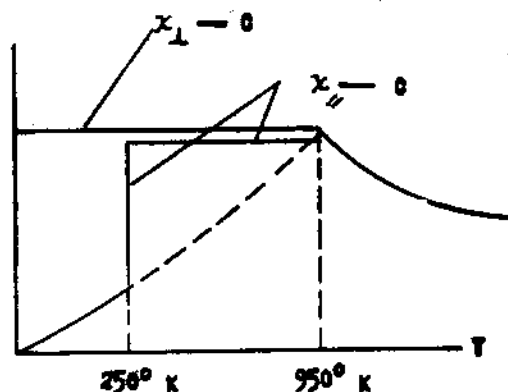
$$\sigma = \sigma_s + \chi H$$

Le ferromagnétisme faible est peut être dû à des défauts de stoechiométric.

L'antiferromagnétisme est probablement dû à des fortes interactions négatives de superéchange Fe-O-Fe. Les atomes de fer sont disposés sur des plans  $\perp$  à l'axe ternaire (structure rhomboédrique)

et les courbes successives sont aimantées alternativement dans des directions opposées. Cette disposition a été confirmée au moyen de la diffraction de neutrons. Les résultats expérimentaux de l'antiferromagnétisme sont schématiquement représentés ci-contre. La température de Néel est à  $950^{\circ}$  K.

A basse température, la direction d'antiferromagnétisme est suivant l'axe ternaire. Mais à  $250^{\circ}$  K elle passe dans le plan perpendiculaire avec liberté d'orientation aux températures supérieures.



Ce changement d'orientation est à rapprocher de ceux que subit la direction de facile aimantation de corps ferromagnétiques uniaxiaux comme Co ou Mn - Bi.

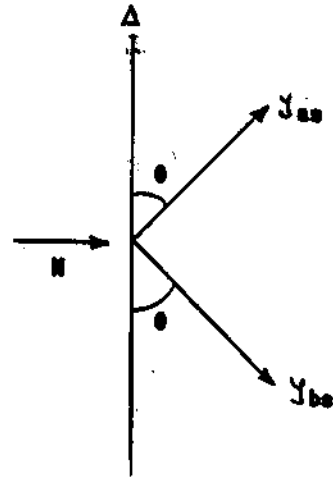
### Interactions de superéchange.

On peut faire quelques remarques sur les interactions dans certains antiferromagnétiques comme MnO (structure  $N_2$ ). D'après les expériences de diffraction de neutrons de Shull et Smart, il a été établi que la plus forte interaction négative pour un ion  $Mn^{++}$  ne venait pas de ses plus proches voisins  $Mn^{++}$  mais de ceux qui étaient à une distance  $\sqrt{2}$  fois plus grande. En fait les interactions négatives avaient lieu entre des ions  $Mn^{++}$  séparés par un ion O. Néel a pensé qu'il n'y avait pas échange direct mais un superéchange du type proposé par Kramers par l'intermédiaire des ions O. Cette théorie a été discutée par Anderson et Van

Vleck. Ce type d'interactions joue également un rôle important dans les ferrites.

### Métamagnétisme.

Dans la théorie précédente de l'antiferromagnétisme nous avons négligé le terme d'énergie d'anisotropie magnétocristalline.



Nous allons en tenir compte maintenant, en supposant dans une théorie simplifiée que la substance est uniaxe et que les aimantations spontanées des deux sous réseaux font le même angle  $\theta$  avec la direction privilégiée. Le terme d'énergie introduit a la forme

$$W_a = K_1 \sin^2 \theta \quad K_1 > 0$$

### Champ magnétique perpendiculaire à la direction privilégiée.

On suppose toujours  $\frac{1}{2}$  ion sur le sous réseau A et  $\frac{1}{2}$  ion sur le sous réseau B.

$$W = W_a + W_e + W_{\text{magn.}}$$

$$= K_1 \sin^2 \theta - \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{1}{2} \vec{y}_{as} \right) \left( \frac{n'}{2} \vec{y}_{as} - \frac{n}{2} \vec{y}_{bs} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} \vec{y}_{bs} \right) \left( -\frac{n}{2} \vec{y}_{as} + \frac{n'}{2} \vec{y}_{bs} \right) - H \vec{y}_s \sin \theta$$

$$W = K_1 \sin^2 \theta - \left( \frac{n'}{8} y_s^2 + \frac{n}{8} y_s^2 \cos 2\theta \right) \times 2 - H y_s \sin \theta.$$

La position d'équilibre stable correspond à  $\frac{\partial W}{\partial \theta} = 0$

$$\frac{\partial W}{\partial \theta} = 2 K_1 \sin \theta \cos \theta + \frac{2n}{4} y_s^2 \sin 2\theta - H y_s \cos \theta = 0$$

Comme  $\theta$  est différent de  $\frac{\pi}{2}$ , on obtient:

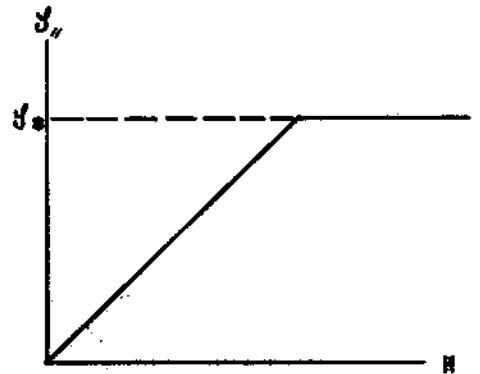
$$\sin \theta = \frac{y_s}{2K_1 + n y_s^2} H$$

$$y_{//} = y_s \sin \theta = \frac{1}{n + \frac{2K_1}{y_s^2}} H$$

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{n + \frac{2K_1}{y_s^2}}$$

Si l'énergie d'anisotropie est beaucoup plus petite que l'énergie d'échange

$$K_1 \ll \frac{1}{2} n y_s^2$$



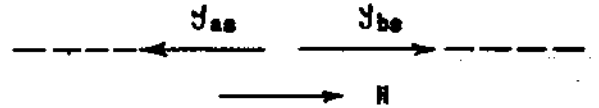
on est ramené au cas traité de l'antiferromagnétisme. La transition entre les substances antiferromagnétiques et métamagnétiques n'est pas très nette.

Expérimentalement, on trouve souvent que  $\chi_{\perp}$  augmente avec la température. Près du point de Néel,  $K_1 \rightarrow 0$ ,  $y \rightarrow 0$  mais  $\frac{2K_1}{y_s^2}$  décroît.

Champ magnétique parallèle à la direction d'antiferromagnétisme.

Nous admettrons à priori trois situations possibles dont nous discuterons ensuite les conditions d'existence.

(1) C'est le cas déjà étudié de l'antiferromagnétisme. Pour des champs magnétiques faibles du type Bitter.



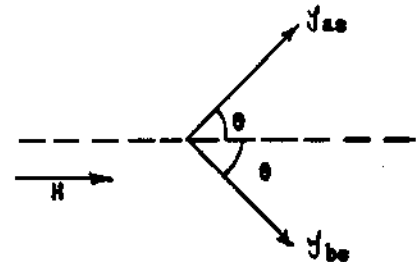
Pour calculer l'énergie correspondant à cette situation, on peut admettre que les aimantations spontanées restent sensiblement constantes. Les termes magnétocristallins et magnétiques sont nuls:

$$W_1 = - \frac{n + n'}{4} y_s^2$$

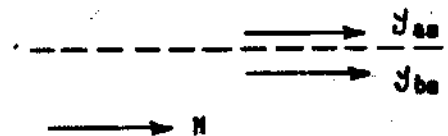
(2) Lorsque le champ magnétique augmente, on admet que les aimantations tournent et font chacune l'angle  $\theta$  avec H pour respecter la symétrie.

Il est facile de calculer alors que:

$$\cos \theta = \frac{y_s}{n y_s^2 - 2 K_1} H \quad y_s = \frac{1}{n - \frac{2K_1}{y_s^2}} H$$



$$W_2 = K_1 - \frac{y_s^2 H^2}{2(n y_s^2 - 2 K_1)} - \frac{n + n'}{4} y_s^2$$



(3) Les aimantations spontanées sont alignées et parallèles au champ.

$$W_3 = -\frac{n'}{4} y_s^2 - \frac{n}{4} y_s^2 - y_s^H$$

Pour discuter des conditions d'équilibre possibles, comparons les trois termes d'énergie calculés.

$$A - 2 K_1 < n y_s^2$$

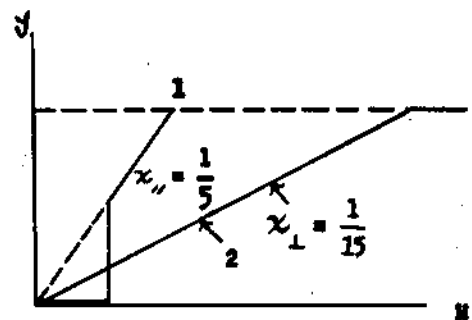
Pour que  $W_2$  soit  $< W$ , il faut:

$$K_1 < \frac{y_s^2 H^2}{2(n y_s^2 - 2 K_1)} \quad H^2 > 2K_1 \left( n - \frac{2K_1}{y_s^2} \right)$$

Donc à partir d'une certaine valeur  $H_s$  du champ  $H$ , on passe brusquement de la situation 1 à la situation 2. La susceptibilité devient  $x_{//} = \frac{1}{n - \frac{2K_1}{y_s^2}}$  j'usqu'à ce que l'aimantation devienne égale

à l'aimantation à saturation pour un champ  $H = n y_s - \frac{2K_1}{y_s}$ , valeur à partir de laquelle on a d'ailleurs  $W_3 < W_2$ . Pour fixer les idées on peut prendre  $n = 10$ ,  $\frac{2K_1}{y_s^2} = 5$ . Dans ces conditions  $x_{\perp} = \frac{1}{15} x_{//}$  dans la situation 2 est égal à  $\frac{1}{5}$ . On a la situation représentée sur le schéma.

La courbe 1 correspond au cas du champ parallèle à la direction d'antiferromagnétisme. La courbe 2 au cas du champ  $\perp$  à la direction d'antiferromagnétisme.

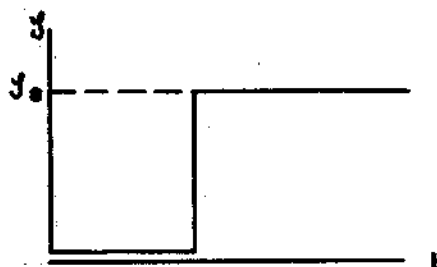
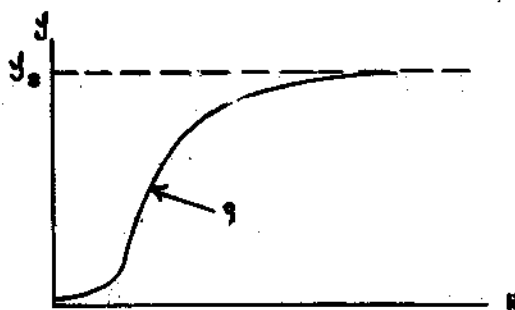




La courbe 3 correspond au cas d'une poudre avec des grains orientés au hasard. On a alors sensiblement  $\chi_p = \frac{2}{3} \chi_1 + \frac{1}{3} \chi_{//}$ .

Cette théorie marche bien pour  $\text{Co Cl}_2$ ,  $\text{Ni Cl}_2$ ,  $\text{Fe Cl}_2$

$$\underline{B} - \underline{n y_s^2} < 2 K_1$$



La situation 2 n'est plus possible et on a passage direct de 1 à 3 quand  $H > \frac{n y_s}{2}$ .

La discontinuité très importante observée pour  $\text{Fe O}_2$  semblerait rattacher cette substance à ce groupe.

En réalité ces théories sont approximatives et en particulier pour les poudres, il faudrait tenir compte d'interactions entre les cristallites. D'autre part les phénomènes sont plus compliqués quand le champ est appliqué obliquement par rapport à la direction d'antiferromagnétisme.

Enfin ces transitions peuvent dépendre fortement des conditions de température à cause la variation thermique de  $K_1$ .

### Antiferromagnétisme incliné.

C'est le cas du cristal de  $\text{Ni F}_2$  (type cristallographique du rutile) élucidé par Moriya. Les atomes de nickel sont repartis sur deux sous-réseaux équivalents, mais la symétrie des atomes de fluor

entourant les atomes de nickel est différente pour les deux sous réseaux = elle tend, par l'intermédiaire des forces magnétocristallines, à orienter les aimantations des deux sous réseaux dans deux directions perpendiculaires l'une à l'autre. L'assemblage antiparallèle réalisé par les forces d'échange est donc déformé: les aimantations spontanées des deux sous réseaux ne restent plus antiparallèles, mais s'inclinent l'une par rapport à l'autre d'un petit angle  $\alpha$ , avec apparition d'une aimantation spontanée résultante. Le phénomène est possible et relativement important parce que l'augmentation de l'énergie d'échange  $w_e$ , qui est de l'ordre de  $w_e \alpha^2$ , est compensé par la diminution de l'énergie magnétocristalline de l'ordre de  $w_a \alpha$ , bien que le rapport  $\frac{w_e}{w_a}$  soit généralement grand.

La même antiferromagnétisme incliné a été évoqué par Dzjaloshinski pour expliquer le faible ferromagnétisme de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### Structures spiralées: hélimagnétiques.

Elles ont été découvertes par Yoshimori sur  $\text{MnO}_2$ , puis par Villain sur  $\text{MnAu}_2$ . Il semble que ce soit un type de structure assez général. C'est, par exemple, aussi celui du dysprosium et de l'holmium à basse température et très probablement du chrome.

Supposons une substance uniaxe dans laquelle les atomes magnétiques seraient rangés par plans réticulaires successifs perpendiculaires à l'axe, avec interactions magnétiques positives entre atomes d'un même plan: chaque plan prend ainsi une certaine aimantation spontanée  $J_i$  (i numéro d'ordre du plan) - que nous suppo-

sons orientée dans le plan. Il faut maintenant tenir compte des interactions entre plans consécutifs  $i$  et  $i+1$ ; la substance est ferromagnétique ou antiferromagnétique suivant le signe des interactions.

Il n'en est plus de même lorsqu'il existe des interactions entre plans non consécutifs, par exemple entre les plans  $i$  et  $i+2$ .

S'il existe un couplage positif  $n_1$ , entre les plans  $i$  et  $i+1$  et un couplage négatif  $-n_2$  entre les plans  $i$  et  $i+2$ , on peut montrer que la structure la plus stable des moments  $\mathcal{J}_i$  est spiralée; les moments  $\mathcal{J}_i$  tournent perpendiculairement à l'axe, toujours dans le même sens, d'un angle  $\varphi$  lorsqu'on passe du plan  $i$  au plan suivant  $i+1$ .

L'équilibre correspond à la condition  $n_1 = 4 n_2 \cos 2\varphi$  où  $4 n_2$  doit être plus grand que  $n_1$  pour qu'il y ait une solution: c'est la structure spiralée ferromagnétique.

Supposons maintenant qu'il existe un couplage négatif  $-n_1$  entre deux plans consécutifs et un couplage positif  $n_2$  entre les plans  $i$  et  $i+2$ . Dans ce cas les aimantations des plans  $i+1, i+2, i+3$  tournent par rapport à l'aimantation du plan des angles  $\pi+\varphi, 2\varphi, \pi+3\varphi, 4\varphi$  etc ... où  $\varphi$  est donné par la même relation que précédemment; il s'agit d'une structure spiralée antiferromagnétique.

La structure spiralée ferromagnétique doit se rencontrer plus souvent que la structure spiralée antiferromagnétique, car les interactions entre les plans  $i$  et  $i+2$ , qui sont des interactions à relativement grande distance et qui doivent être assez grandes,

doivent être des interactions de superéchange, donc très probablement négatives.

La variété des propriétés observables est considérable, surtout lorsque la symétrie du réseau est basse. Les phénomènes se compliquent d'ailleurs encore lorsque les énergies d'échange sont assez faibles pour devenir du même ordre de grandeur que les écarts entre les niveaux dus à leur décomposition dans le champ cristallin. Il y a là un domaine à explorer surtout à basse température.

## VII. Ferrimagnétisme.

On englobe sous ce nom un ensemble de propriétés caractéristiques étroitement liées aux structures cristallographiques. Des substances assez diverses sont ferrimagnétiques, mais la théorie initiale du ferrimagnétisme a été faite pour analyser le comportement de ferrites à structure spinelle du type  $\text{Fe}_2 \text{O}_3 \text{M O}$  dans lesquels M est un ion divalent qui peut être par exemple: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

Les premiers résultats expérimentaux qui traduisent un comportement différent de celui des ferromagnétiques sont les suivants:

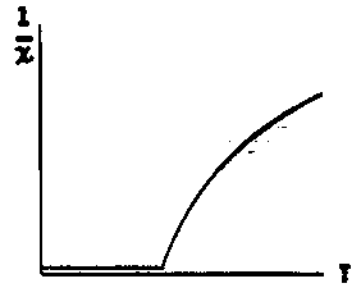
1) Pour la magnétite,  $\text{Fe}_2 \text{O}_3 \text{Fe O}$ , par extrapolation au zéro absolu, on trouve une aimantation à saturation

$$\sigma_0 = 4,08 \text{ magnétons de Bohr.}$$

Dans un comportement ferromagnétique, on devrait trouver la

saturation correspondant à  $2 \text{Fe}^{3+} + 1 \text{Fe}^{2+}$

$$\text{soit } 2 \times 5 + 1 \times 4 = 14 \mu_B$$



De même pour un ferrite grenat d'yttrium,  $5 \text{Fe}_2 \text{O}_3, 3 \text{Y}_2 \text{O}_3$  on devrait trouver  $5 \times 10 = 50 \mu_B$  alors que l'expérience donne  $\sigma_0 = 10 \mu_B$ .

2) A très haute température, dans le domaine paramagnétique, la courbe  $(1/x, T)$  a une allure hyperbolique, alors que dans les ferromagnétiques, c'est une droite.

### A Ferrites spinelles.

#### Sites cristallographiques.

On peut comparer les rayons ioniques (valeurs de Goldschmidt) de différents anions et cations.

Cations:  $\text{Fe}^{+++} 0,67 \text{ \AA}$   $\text{Fe}^{++} 0,83 \text{ \AA}$   $\text{Cu}^{++} 0,85 \text{ \AA}$   $\text{Co}^{++} 0,82 \text{ \AA}$

Anions:  $\text{O}^{--} 1,32 \text{ \AA}$   $\text{S}^{--} 1,74 \text{ \AA}$   $\text{Cl}^- 1,81 \text{ \AA}$

Les ions non magnétiques ont un rayon ionique bien supérieur à celui des ions magnétiques. Ils forment très approximativement un empilement compact dans les interstices duquel viennent se loger les ions magnétiques.

Dans les ferrites spinelles, on est amené à considérer deux sites cristallographiques distincts:

Les sites tétraédriques (A) = l'entourage comprend 4 ions  $\text{O}^{--}$

Les sites octaédriques (B) = l'entourage comprend 6 ions  $\text{O}^{--}$

Il y a 2 sites B pour 1 site A.

Les ions fer et les ions  $M^{++}$ , magnétiques ou non, se répartissent sur ces différents sites. Il y a trois types de structures à considérer.

Structure normale: les deux ions trivalent sont sur des sites B. - l'ion divalent sur A.

Structure inverse: l'ion trivalent sur B - 1 ion trivalent sur A, 1 ion divalent sur B.

Structure mixte:  $1-x$  ion trivalent sur A,  $1+x$ , ion trivalent sur B.

Du point de vue magnétique, on supposera une décomposition en deux sous réseau A et B. Ce qui pouvait apparaître comme un artifice de calcul quand la théorie a été formulée a en fait reçu une configuration expérimentale avec la diffraction de neutrons qui a prouvé l'existence de deux sous réseaux magnétiques.

Bien qu'il puisse y avoir des ions de natures différentes sur un même sous réseau, on raisonnera sur un "ion moyen" d'aimantation  $\gamma_a$  ou  $\gamma_b$ .

Le ferrimagnétisme devient alors une généralisation de l'antiferromagnétisme.

### Champ moléculaire local

Il n'a pas été possible jusqu'ici de calculer rigoureusement l'effet des interactions de sorte que l'approximation du champ moléculaire local reste le meilleur procédé de calcul approché.

Cela revient à supposer que l'action des voisins sur un ion magnétique placé sur un site A est équivalente à la somme  $\vec{h}_a$  de deux champs moléculaires  $\vec{h}_{aa}$  et  $\vec{h}_{ab}$ . Le premier résulte de l'action des voisins placés sur les sites A: il est proportionnel au moment magnétique moyen  $\vec{J}_a$  des ions A et à leur nombre. Le second  $\vec{h}_{ab}$  provient des voisins placés sur les sites B: il est proportionnel au moment magnétique moyen  $\vec{J}_b$  des ions B et à leur nombre.

$$\vec{h}_a = \vec{h}_{aa} + \vec{h}_{ab} = n_{aa} \lambda \vec{J}_a + n_{ab} \mu \vec{J}_b$$

$$\vec{h}_b = \vec{h}_{ba} + \vec{h}_{bb} = n_{ba} \lambda \vec{J}_a + n_{bb} \mu \vec{J}_b$$

Les aimantations sont données par les fonctions de Brillouin

$$J_a = J_{oa} B_J \left\{ \frac{J_{oa} (\vec{H} + \vec{h}_a)}{kT} \right\}$$

$$J_b = J_{ob} B_J \left\{ \frac{J_{ob} (\vec{H} + \vec{h}_b)}{kT} \right\}$$

L'hypothèse fondamentale du ferrimagnétisme est  $n_{ab} < 0$ . = interactions négatives entre ions de sous réseaux différents. Pour simplifier l'écriture, on note plutôt  $-n_{ab}$  avec  $n_{ab} < 0$ .

Evidemment on a

$$n_{ab} = n_{ba}$$

donc:

$$\begin{cases} \vec{h}_a = n_{aa} \lambda \vec{J}_a - n_{ab} \mu \vec{J}_b \\ \vec{h}_b = -n_{ab} \lambda \vec{J}_a + n_{bb} \mu \vec{J}_b \end{cases}$$

Comportement paramagnétique aux températures élevées.

Avec les conditions habituelles d'approximation à haute température on aboutit à :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{y}_a = \frac{C_a}{T} \left( \vec{H} + n_{aa} \lambda \vec{y}_a - n_{ab} \mu \vec{y}_b \right) \\ \vec{y}_b = \frac{C_b}{T} \left( \vec{H} - n_{ab} \lambda \vec{y}_a + n_{bb} \mu \vec{y}_b \right) \end{array} \right.$$

Il y a maintenant trois coefficients pour définir les champs moléculaires locaux.

L'aimantation résultante est:  $\vec{y} = \lambda \vec{y}_a + \mu \vec{y}_b$

Ce qui conduit facilement à :

$$y = \frac{(\lambda C_a + \mu C_b) T - C_a C_b \lambda \mu (2n_{ab} + n_{aa} + n_{bb})}{T^2 - T(C_a \lambda n_{aa} + C_b \mu n_{bb}) + C_a C_b \lambda \mu (n_{aa} n_{bb} - n_{ab}^2)} H$$

La susceptibilité étant toujours définie par  $\vec{y} = \chi \vec{H}$ , par une transformation simple on aboutit à :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{\lambda C_a + \mu C_b} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta}$$

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

$$\sigma = n^2 C \lambda \mu \{ (1 + \alpha) - \mu(1 + \beta) \}^2$$

$$\theta = n C \lambda \mu (2 + \alpha + \beta)$$



en posant  $n_{ab} = n$   $n_{aa} = n\alpha$   $n_{bb} = n\beta$

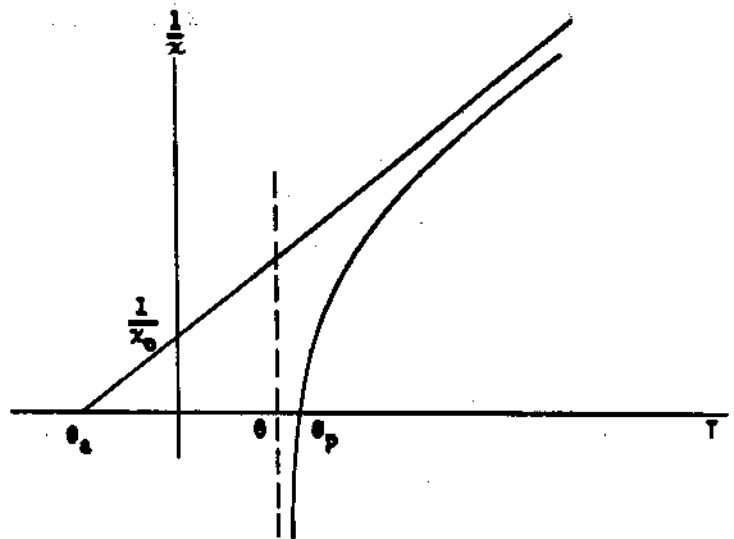
$$C = \lambda C_a + \mu C_b$$

La courbe  $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$  est une hyperbole  $\frac{T}{C} + \frac{1}{x_0}$  représente une loi de Curie Weiss qui est asymptote à l'hyperbole. L'autre asymptote est la droite parallèle à

l'axe des ordonnées, d'abscisse  $\theta$

$\theta_a$  est le point de Curie asymptotique

$\theta_p$  est le point de Curie paramagnétique.



La détermination expérimentale de cette hyperbole permet de calculer les trois coefficients de champ moléculaire caractéristiques.

### Aimantation spontanée.

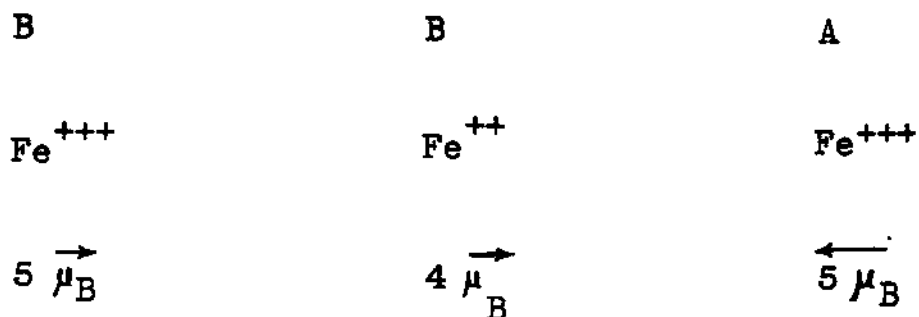
Au dessous du point de Curie apparaissent les aimantation spontanées,  $\vec{J}_{as}$  et  $\vec{J}_{bs}$ .

En l'absence de champ elles sont dirigées suivant les directions de facile aimantation qui donne la valeur minimale de l'énergie d'anisotropie. En ce qui concerne l'énergie d'échange

$$\begin{aligned}
 v_e &= -\frac{1}{2} \left( \lambda \vec{y}_{as} \right) \left( n\alpha\lambda \vec{y}_{as} - n\mu \vec{y}_{bs} \right) - \frac{1}{2} \mu \vec{y}_{bs} \left( -n\lambda \vec{y}_{as} + \mu n\beta \vec{y}_{bs} \right) \\
 &= -\frac{1}{2} n \left( \alpha\lambda^2 y_{as}^2 + \beta\lambda^2 y_{bs}^2 \right) + n\lambda\mu \vec{y}_{as} \vec{y}_{bs}
 \end{aligned}$$

elle sera minimale lorsque les aimantations spontanées  $y_{as}$  et  $y_{bs}$  seront antiparallèles.

Regardons ce que cela donne pour la magnétite, ferrite inverse.



Cela doit donner  $\sigma_0 = 4 \mu_B$  qui vient uniquement des ions Fe<sup>++</sup>. Comparons avec les résultats expérimentaux:

		Moment théorique	Moment experimental
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	5 $\mu_B$	4,9 $\mu_B$
"	FeO	4 $\mu_B$	4,08
"	CoO	3	3,9
"	NiO	2	2,2
"	CuO (recuit)	1	1,2
"	ZnO		0 (fer- rite normal)

Les moments théoriques indiqués viennent uniquement du spin. Les excès, par rapport à ces valeurs, donnés par l'expérience viennent de la contribution orbitale.

Nous reparlerons plus tard des ferrites de zinc et de cuivre pour lesquels interviennent des phénomènes différents. Pour les autres, compte tenu de ce que l'on sait du moment orbital, l'accord est très bon.

A une température  $T$  inférieure à  $\theta_p$  les aimantations spontanées suivent la loi de Brillouin.

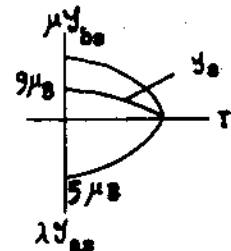
$$y_{as} = y_{ao} B_j \left\{ \frac{y_{ao} \vec{h}_a}{kT} \right\}$$

$$y_{bs} = y_{ao} B_j \left\{ \frac{y_{ao} \vec{h}_b}{kT} \right\}$$

Ce sont deux équations assez longues et compliquées à résoudre. La résolution se fait par une méthode graphique qui permet à chaque température  $T$  de déterminer  $y_{as}$  et  $y_{bs}$ . L'aimantation spontanée résultante du ferrite est donnée par:

$$y_s = \mu y_{bs} - \lambda y_{as}$$

Pour la magnétite on a par exemple une courbe comme celle qui sur le schéma ci-contre.

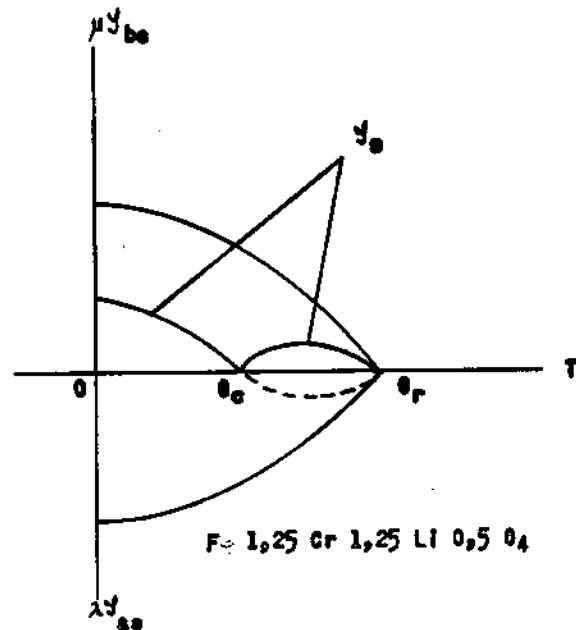


A partir des mesures paramagnétiques à haute température qui fournissent les coefficients de champ moléculaire, on peut prévoir la courbe théorique de variation de l'aimantation spontanée. Les

résultats expérimentaux sont en très bon accord avec cette courbe théorique pour différents ferrites. (Fe, Ni, Co etc...).

Dans certains cas les courbes de variation de  $\mu J_{bs}$  et  $\lambda J_{os}$  ont des formes assez différentes et pour une certaine température  $\theta_c$ , dite de compensation, les aimantations des deux sous réseaux sont égales et opposées. Il ne faut pas confondre  $\theta_c$  avec la température de Curie.

L'expérience a confirmé cette prévision E. W. Corter a montré qu'un ferrite mixte de lithium et de chrome possédait u



ne température de compensation. Ce phénomène est facile à mettre en évidence - si la température de compensation est peu supérieure à l'ambiante. On suspend une aiguille dans le champ terrestre. Elle s'oriente. Si l'on approche une allumette,  $J_s$  change de sens et le barreau tourne de  $180^\circ$ .

Un aimant permanent, fabriqué avec ce ferrite et aimanté positivement à  $150^\circ$  C et refroidi jusqu'à la température ambiante, possédera à la température ambiante une aimantation négative, dirigée en sens inverse du champ magnétique qui lui a donné naissance. Dans certains cas, le magnétisme inverse de certaines laves anciennes peut être attribué à un mécanisme de ce genre et non pas à une inversion du champ magnétique terrestre dans la passé.

## Ferrite mixte de nickel et de zinc.

C'est un ferrite de formule générale:  $\text{Fe}_2 \text{O}_3 (1-x) \text{Ni O},$   
 $x \text{Zn O}$ . On peut aussi envisager d'autres ferrites mixtes, par  
 exemple du manganèse et de zinc.

Partons du ferrite de nickel qui est un ferrite inverse et  
 raisonnons sur  $4 \text{Fe}_2 \text{O}_3 \text{Ni O}$ .

Le moment résultant est 8  
 magnétons de Bohr. Rempla-

çons un Ni par un  $\text{Zn}^{xx}$  est  
 normal, alors que le ferrite  
 de nickel est inverse. L'ion

Zn va se placer sur le site  
 A, et un  $\text{Fe}^{3+}$  va passer de A

en B. Le moment résultant a  
 doublé dans cette simple per-

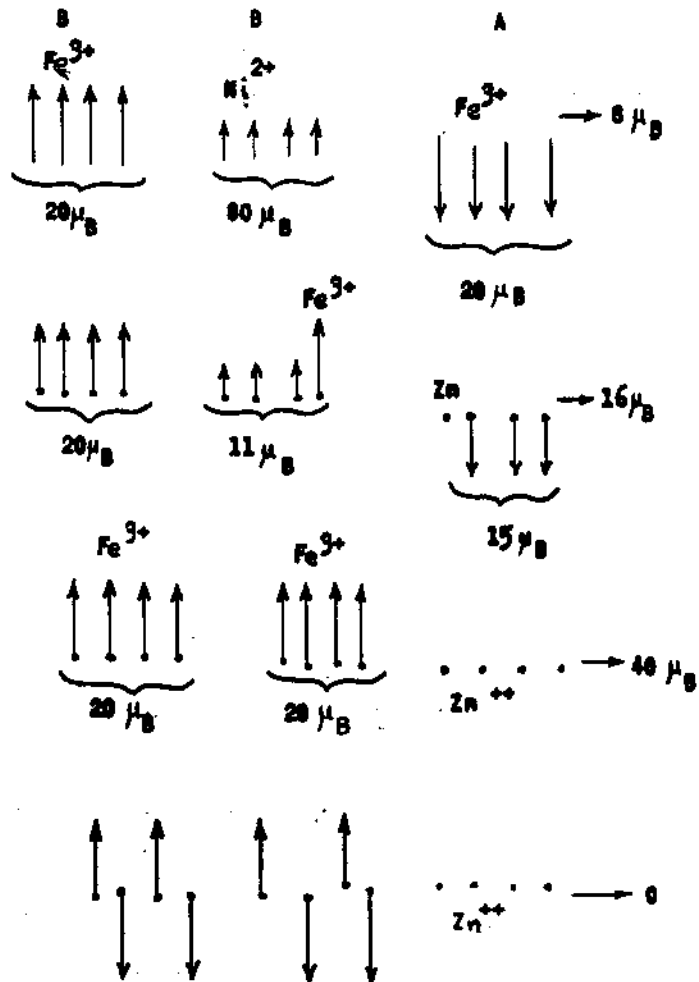
mutation. On pourrait donc  
 penser qu'en continuant les

substitutions on arrivera  
 pour le ferrite de zinc à

une saturation de  $40 \mu_B$  pour  
 les quatre molécules envisa-

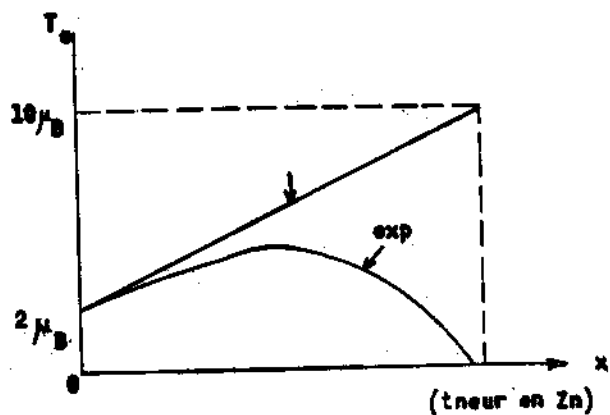
gées. Or l'expérience mon-

tre que pour  $\text{Fe}_2 \text{O}_3 \text{Zn}, \mu_s$   
 est nul.



Au lieu de la courbe linéaire théorique, on trouve la courbe  
 expérimentale indiquée. Cela vient de ce que tous les  $\text{Fe}^{3+}$  ten-

dent à se placer sur un même sous réseau, mais comme  $n_{bb}$  est  $< 0$ , les moments s'orientent antiparallèlement. On a de l'antiferromagnétisme à l'intérieur du sous réseau B.



A propos de ce ferrite on peut faire une remarque sur l'intérêt technique de ces substances. Les pertes par courants de Foucault étant négligeables (isolants), les ferrites sont utilisés en très haute fréquence et dans les champs faibles. On s'intéresse donc aux perméabilités initiales.  $\mu$  qui dépend de  $\frac{K_1}{J^2}$  passe par un maximum environ  $100^\circ \text{C}$  avant le point de Curie. La situation est particulièrement favorable dans le ferrite mixte de Ni et de Zn, puisque pour  $x$  de l'ordre de 0,7 la saturation et la perméabilité sont sensiblement maximales alors que le point de Curie est à  $130^\circ$  au dessus de l'ambiante.

### Ferrite de cuivre

Son cas est particulièrement intéressant. Il s'agit d'un ferrite inverse dont l'affinité de l'ion  $\text{Cu}^{++}$  pour les sites B est particulièrement faible. A haute température ces ions se répartissent au hasard en moyenne  $\frac{1}{3}$  sur les sites A et  $\frac{2}{3}$  sur les sites B. La trempe permet de conserver en faux équilibre tous ces états intermédiaires et on peut mettre en évidence les variations du moment moléculaire en fonction de la température de trempe. Les moments observés s'accordent bien avec les mo-

ments prévus par la théorie statistique.

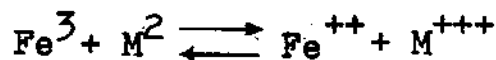
### Ordre directionnel dans les ferrites spinelles.

La formule chimique de la magnétite  $\text{Fe}_2^{\text{+++}} \text{Fe}^{\text{++}} \text{O}_4$  met en évidence la présence simultanée dans le réseau d'ions ferreux et d'ions ferriques, susceptibles, lorsque la température est assez élevée, supérieure à  $100^\circ \text{K}$ , d'échanger leur valence par simples transports d'électrons = les électrons possèdent ainsi une certaine mobilité et la magnétite une conductibilité électrique notable et ne peut pas être utilisée aux très hautes fréquences. Au dessous de  $100^\circ \text{K}$ , la cadence des transports d'électrons d'un ion à l'autre devient très lente de sorte que les ions ferreux et ferriques occupent des positions fixes dans le réseau cristallin. Ces positions ne sont pas réparties au hasard mais ordonnées. Une sur structure apparaît dont la symétrie est inférieure à la symétrie cubique du réseau cristallin primitif. L'ordre qui s'établit est caractérisé par le fait que pour une paire donnée d'atomes voisins la probabilité d'appartenir à l'une des trois catégories possibles  $\text{Fe}^{\text{+++}} \text{Fe}^{\text{+++}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{+++}} \text{Fe}^{\text{++}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{++}} \text{Fe}^{\text{++}}$  dépend de l'orientation de la paire par rapport à la direction de l'aimantation spontanée.

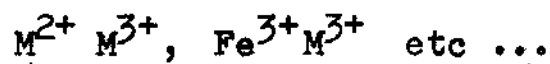
Pour que cet ordre se produise il suffit que la substance contienne des paires d'atomes voisins, dont un au moins soit magnétique, dont la répartition angulaire soit susceptible de modifications.

Dans les ferrites spinelles purs, stoechiométriques,  $\text{Fe}_2 \text{MO}_4$ ,

on pourra avoir un ordre directionnel dû aux paires  $Fe^{+++} M^{++}$  relatives à des sites B. (ferrite inverse). Mais il n'est pas exclu que dans quelques cas des échanges d'électrons puissent se produire entre Fe et M



On aura alors plusieurs sortes de paires



Du point de vue expérimental on a remarqué que lorsqu'un des ions d'une paire était un ion cobalt, elle donnait naissance à un ordre directionnel particulièrement important. Il faut probablement l'attribuer au moment orbital très important de l'ion cobalt et à la dissymétrie corrélative de l'ion.

Il existe aussi un ordre directionnel provenant de la dissymétrie locale de l'entourage des ions magnétiques. Chaque site B est entouré de 6 sites B voisins, disposés symétriquement autour de l'un des quatre axes ternaires. Il y a ainsi quatre espèces  $B_1, B_2, B_3$  et  $B_4$ . Ces causes nombreuses d'ordre directionnel possible peuvent entraîner des pertes en haute fréquence ce qui est souvent un inconvénient grave qui sera donc difficile à éviter.

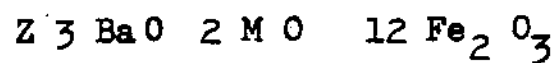
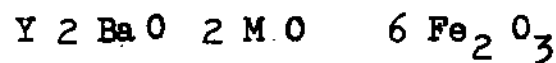
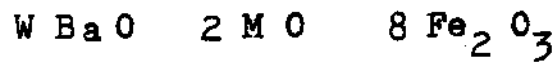
Par contre les facilités de création de ces ordres permettent de les orienter magnétiquement et d'obtenir des cycles rectangulaires. De petits tores de ferrites à cycles rectangulaires, sont utilisés comme éléments de mémoire dans les machines mathématiques.



## B. Autres exemples de ferrimagnétisme

### Ferrites hexagonaux: ferroxdurs et ferroxplans.

Le ferroxdur est le ferrite de baryum  $6 \text{Fe}_2 \text{O}_3 - \text{BaO}$  de structure hexagonale. Il manifeste les critères du ferrimagnétisme et la structure magnétique à deux sous réseaux antiparallèles a été vérifiée par la diffraction de neutrons. Il possède une très grande anisotropie et constitue un matériau excellent pour les aimants permanents. Son induction rémanente n'est pas très élevée, de l'ordre de 1500 à 2000 Gs mais son champ coercitif est considérable et les matières premières de base sont bon marché. Il y a trois types de ferroxplans:



M représente les ions Mn, Fe, Co, Ni, Zn ou Mg. Dans les ferrites du type Y, ou W et Z avec  $\text{M} = \text{Co}$ , le vecteur aimantation, parallèle au plan de base, est très faiblement couplé aux axes du cristal = il faut alors une faible énergie pour faire tourner l'aimantation dans ce plan: ces ferrites ont pu être utilisés à des très hautes fréquences supérieures aux fréquences d'utilisation des ferrites spinelles.

### La Pyrrhotine

Elle est à la fois antiferro et ferrimagnétique. Le sulfure

ferreux  $\text{Fe}_8 \text{S}_8$  est une substance antiferromagnétique uniaxe du type  $\text{NiAs}$ : les atomes de fer peuvent être rangés par plans successifs équivalents, perpendiculaires à l'axe ternaire, les plans d'ordre pair étant aimantés dans un sens, les plans d'ordre impair en sens inverse.

La pyrrhotine possède la même structure, à cette différence près que pour un même nombre d'atomes de sulfure, il y a moins d'atomes de fer: quelques sites du réseau cristallin restent inoccupés = il y a des lacunes. On pourrait écrire la formule sous la forme  $\text{Fe}_7 \text{S}_8 \text{L}$ , ou L est un site inoccupé. A haute température, au dessus de  $300^\circ \text{C}$ , ces lacunes sont réparties au hasard parmi tous les sites que les atomes de fer peuvent occuper, de sorte que les deux sous réseaux composés par les plans d'ordre pair et d'ordre impair, restent équivalents = la pyrrhotine est alors antiferromagnétique.

A basse température, au dessous de  $300^\circ \text{C}$ , la répartition des lacunes s'ordonne suivant un réseau régulier: il y a surstructure  $\text{E}_n$  particulier elles occupent les plans de fer d'ordre pair: il n'y en a plus sur les plans d'ordre impair. L'équivalence des deux sous réseaux disparaît et l'aimantation spontanée des plans de fer d'ordre pair devient moins grande que celle des plans d'ordre impair: il y a ferrimagnétisme.

Dans cet état ferrimagnétique et surtout aux très basses températures, les propriétés magnétiques de la pyrrhotine deviennent très compliquées pour différentes raisons: grande anisotropie, mélange d'ions ferreux et ferriques susceptibles d'échanger leur

valence etc ... Tous les problèmes concernant la pyrrhotine ne sont pas encore résolus.

### Limites de validité de la théorie du champ moléculaire.

L'existence de différents sous réseaux magnétiques a reçu des confirmations expérimentales, spécialement à l'aide de la diffraction des neutrons qui donne des preuves directes. Des preuves indirectes sont données par les mesures de l'aimantation à saturation et dans de nombreux cas, comme nous l'avons déjà dit, les vérifications sont satisfaisantes. Cependant des désaccords apparaissent entre la théorie et l'expérience et ils peuvent avoir des origines multiples.

Il y a d'abord le degré de blocage de moment orbital, qui est d'autant plus accentué que le champ électrique cristallin est plus dissymétrique, mais qu'il est difficile d'évaluer.

Une cause d'incertitude provient aussi de notre ignorance sur la place exacte des ions par exemple dans des ferrites de fer ou de nickel où l'on substitue de l'aluminium.

D'autre part la description de l'état d'un ferrite au moyen de deux sous réseaux aimantés en sens inverses est une approximation dont les limites de validité ne sont pas bien connues. En particulier, comme nous avons vu pour les ferrites mixtes de Ni et de Zn, quand des interactions négatives importantes existent entre a tomes placés sur des sites B, il n'est pas toujours certain que les interactions négatives A-B soient suffisantes pour saturer dans un sens le sous réseau A et en sens inverse le sous réseau B. La

connaissance exacte de ces interactions se heurte à des difficultés fondamentales et de plus, dans les ferrites il y a des interactions négatives de superéchange entre atomes assez éloignés séparés par un oxygène.- interactions du type M-O-M.

Les mesures magnétiques au dessus du point de Curie montrent qu'au voisinage de cette température, les points observés s'écartent toujours de l'hyperbole théorique, en restant au dessus. Le point de Curie ferromagnétique expérimental est toujours situé de 30° à 60° au dessous du point de Curie paramagnétique. Ce phénomène est à rapprocher de celui déjà signalé dans les ferromagnétiques. L'interprétation doit être la même et ces écarts sont probablement dus aux fluctuations du champ moléculaire.

Une autre difficulté vient de ce que théoriquement la pente de l'asymptote à l'hyperbole doit être égale à la constante de Curie des ions contenus dans le ferrite alors que l'expérience montre que les constantes de Curie déterminées de cette manière sont nettement plus grandes que celles prévues, compte tenu des déblocages possibles du moment orbital. Il est possible que ce phénomène vienne de la variation thermique du champ moléculaire. En effet par suite de l'élévation de la température, la distance moyenne des atomes interagissants augmente à la suite de la dilatation tandis que l'amplitude des oscillations des atomes autour de leur position d'équilibre augmente également. Ces deux phénomènes entraînent une variation thermique des coefficients de champ moléculaire représentée en première approximation par

$$n = n_0 (1 + a T)$$

La constante de Curie prend alors la valeur  $C$  liée à la valeur réelle  $C_0$  par la relation

$$C = C_0(1 - n_0 C_0 a)$$

Cette connection est d'autant plus grande que  $n_0 C_0$  est plus grand, c'est à dire que le point de Curie est plus élevé. Ce terme correctif est difficile à évaluer, d'autant plus que dans les ferrites les valeurs du champ moléculaire tiennent compte de la superposition d'actions directes et d'actions indirectes de superéchange. Malgré toutes ces imperfections, le modèle proposé permet d'interpréter de façon satisfaisante les propriétés des ferrimagnétiques à deux sous réseaux.

### C. Ferrites grenats.

Les ferrites grenats ont pour formule générale  $5 \text{FeO}_3 \cdot 3 \text{M}_2\text{O}_3$  dans laquelle  $M$  est un ion terre rare. Ils ont été découverts à propos de recherches sur des ferrites de terres rares à structure pérovskite de formule  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{M}_2\text{O}_3$ . Le comportement magnétique curieux alors observé était dû en fait à ce que les substances étudiées étaient un mélange des deux types de ferrite. Les ferrites grenats sont de beaucoup les plus intéressants.

Les ions terres rares peuvent être:

M: Y La Ce Pr - N Pm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

En réalité les grenats des quatre ions soulignés ne se forment pas. Si l'on regarde les valeurs de Goldsmith on constate que ce sont ceux qui ont les plus grands rayons ioniques supérieurs à

1,13 Å.  $Pm$  est radioactif.

Du point de vue magnétique leur comportement magnétique présente des analogies importantes avec celui des spinelles, d'où est née l'idée d'une généralisation du modèle des spinelles.

Sites cristallographiques: sous réseaux magnétiques.

Les ions oxygène définissent trois sortes de sites à l'intérieur desquels sont placés des ions magnétiques.

Les ions Fe occupent des sites octaédriques 16 a et tétraédriques 24 d, tandis que les ions M occupent les sites 24 c. On appelle sous réseau a, d ou c l'ensemble des sites a, d ou c. Le modèle ferrimagnétique proposé est le suivant. Entre a et d existent de fortes interactions négatives qui orientent antiparallèlement les ions Fe des deux sous réseaux. Sous l'influence d'interactions négatives plus faibles entre d et c, l'assemblage ferrimagnétique précédent aimante les ions M en sens inverse de sa propre aimantation résultante.



Aimantation à saturation absolue.

L'ion  $Fe^{3+}$  est dans un état S - Son moment à saturation absolu est  $5 \mu_B$ . Pour calculer le moment d'un ion trivalent de terre rare, on utilise les résultats de F. Hund et J. H. Van Vleck. C'est la couche 4, qui peut contenir 14 électrons, qui contribue au magnétisme. Dans l'hypothèse de couplage de Russel-Saunders, le moment à saturation absolue sera  $L + 2S$  pour chaque ion. Dans

ces conditions, le moment à saturation absolue de  $5 \text{ Fe } 0_3 \cdot 3 \text{ M } 2_3 0_3$  est:

$$\sigma_0 = \{6(L+2S) - 10\} \mu_B$$

qui devient

$$\sigma_0 = \{12S - 10\} \mu_B$$

quand la contribution orbitale est nulle.

Sur le tableau ci dessous sont rassemblés les résultats:

	Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$N_d$ électrons 4 f	0	7	8	9	10	11	12	13	14
L	0	0	3	5	6	6	5	3	0
S	0	7/2	6/2	5/2	4/2	3/2	2/2	1/2	0
$6(L+2S) - 10$	10	32	44	50	50	44	32	14	10
$\sigma_0$ exp	9,4	30,3	31,4	32,5	27,5	23,1	2,0	0	8,3
$12S - 10$	10	32	26	20	14	8	2	4	10

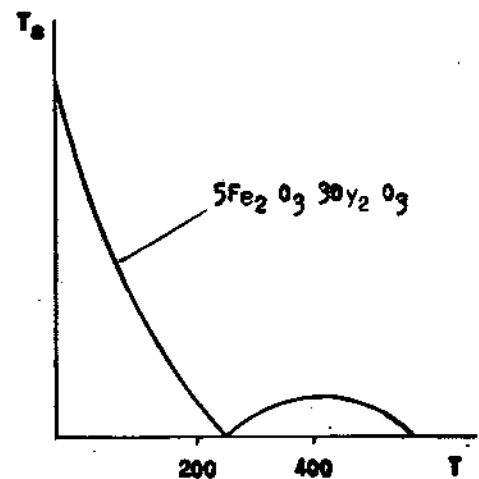
Les résultats expérimentaux ne sont à peu près en accord avec les prévisions théoriques que pour Y, Gd et Lu quand  $L=0$ .

L'explication est probablement qu'en raison d'un fort couplage spin-orbite le moment à saturation de l'ion terre rare a une valeur comprise entre  $2S$  et  $L+2S$ . Ce blocage est possible si les électrons 4 f sont placés dans un fort champ cristallin dissymétrique = l'existence de ce dernier est vraisemblable ainsi qu'en témoigne la très grande anisotropie observée aux très basses températures.

Variation thermique de l'aimantation spontanée.

Si l'on suppose que les interactions magnétiques entre ions M sont plus faibles que celles agissant sur un ion Fe, lorsque T croît l'aimantation spontanée des ions M décroît plus rapidement que celle des ions Fe. L'aimantation spontanée résultante, égale à la différence des deux aimantations spontanées ci dessus, est dans le sens de celle d'un ion M aux basses températures, s'annule à une température de compensation  $\theta_c$ , puis change de signe au dessus de  $\theta_c$ .

D'autre part, les mesures montrent que l'aimantation rémanente d'un échantillon de  $5 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 \cdot 3 \text{ Dy}_2 \text{ O}_3$  porté dans un champ fort à la température de l'hydrogène liquide, décroît lorsque la température croît, s'annule au point de compensation  $\theta_c$  et change de signe au dessus de  $\theta_c$ .



On a constaté qu'à une température donnée, à partir de champ de l'ordre de 5000  $\alpha$  la variation de l'aimantation est linéaire en fonction de H.

$$\sigma = \sigma_s + \chi H$$

$\sigma_s$  est la valeur de l'aimantation spontanée;  $\chi$  est la susceptibilité d'un terme paramagnétique superposé.



Interprétation théorique avec l'approximation du champ moléculaire

Les proportions d'ions magnétiques sur les sites a, d, c sont respectivement

$$\lambda = \frac{1}{4} \quad \mu = \frac{3}{8} \quad \nu = \frac{3}{8}$$

Le champ moléculaire  $h_a$  agissant sur un ion Fe placé en a est la somme de trois champs moléculaires partiels. Il en est de même pour  $\vec{h}_d$  et  $\vec{h}_c$ . Donc en généralisant la théorie du champ moléculaire, il faut introduire maintenant 6 coefficients.

Les aimantations partielles des sous réseaux sont les solutions simultanées de trois équations:

$$y_a = M_a B_J \left\{ \frac{M_a}{RT} \left( n_{aa} \lambda y_a + n_{ad} \mu y_d + n_{ac} \nu y_c + \varepsilon H \right) \right.$$

$$y_b = M_b B_J \left\{ \frac{M_d}{RT} \left( n_{da} \lambda y_a + n_{dd} \mu y_d + n_{dc} \nu y_c + \varepsilon H \right) \right.$$

$$y_c = M_c B_J \left\{ \frac{M_c}{RT} \left( n_{ca} \lambda y_a + n_{cd} \mu y_d + n_{cc} \nu y_c + \varepsilon H \right) \right.$$

$\varepsilon = 1$  au dessus de la temperature de compensation  $\Theta_c$ .

$\varepsilon = -1$  au dessous de la temperature  $\Theta_c$ .

$M_a, M_d, M_c$  sont les moments à saturation absolue d'un ions gramme sur les différents sites.

$$\begin{array}{lll} n_{ad} = n_{da} & n_{dc} = n_{cd} & \text{positifs} \\ n_{ac} = n_{ca}, n_{aa}, & n_{dd}, n_{cc} & \text{négatifs} \end{array}$$

Susceptibilité paramagnétique au dessous du point de Curie.

Pour les ferrite de Gd, Tb, Dy, Ho et Er à la température 100° K les valeurs de  $\gamma_{cs}$  calculées correspondent à des valeurs de  $B_j$  suffisamment faibles pour qu'on puisse la remplacer par le premier terme de son développement.

Pour  $T > 100^\circ \text{K}$

$$\gamma_c = \frac{C_c}{T} \left( n_{ca} \lambda \gamma_a + n_{cd} \mu \gamma_d + n_{cc} \nu \gamma_c + \epsilon H \right)$$

avec  $C_c = \frac{J_c + 1}{3 J_c} \frac{M_c^2}{R}$

Comme on a vérifié que la variation d'aimantation d'un ion Fe en fonction du champ est très faible, le module de la susceptibilité paramagnétique d'un ion M donné par:

$$(\nu \chi_c) = \frac{\partial \gamma_c}{\partial H}$$

obéit à la relation:

$$\nu \chi_c = \frac{\nu C_c}{T - \nu C_c n_{cc}}$$

C'est une loi de Curie Weiss avec un point de Curie paramagnétique

$$\theta_p = \nu C_c n_{cc}$$

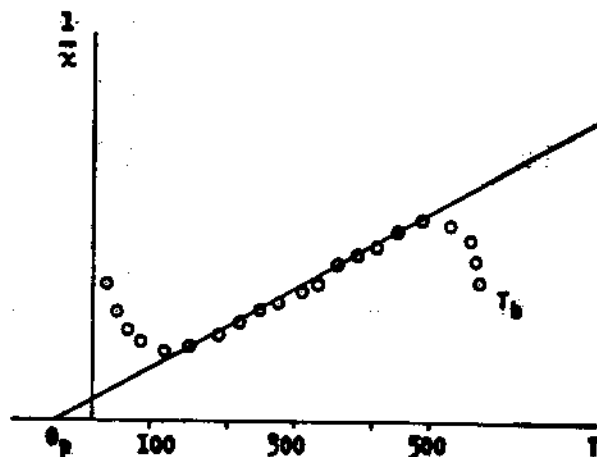
Nous avons représenté sur le schéma ci contre les résultats relatifs au grenat de Tb et la droite théorique correspondant à  $J = L + S$ .

On peut en déduire les conclusions suivantes: au delà de 100°K il n'y a plus de blocage du moment orbital car  $J = L + S$  donne un

bon accord avec les résultats expérimentaux.

Il est difficile de déterminer  $\theta_p$  avec précision, mais il est certain que  $n_{cc}$  est très petit.

L'augmentation de  $1/\chi$  à basse température est liée à la saturation de l'ion M.



La croissance de  $1/\chi$  plus lente que prévue à haute température est due au fait que les susceptibilités des ions Fe ne sont pas complètement nulles comme on l'a supposé. On peut faire un calcul plus exact pour expliquer ces écarts.

#### Etude du grenat d'yttrium - $5Fe_2O_3 - 3Y_2O_3$ .

Pour les ferrites d'Y et de Lu, les ions M ne sont pas magnétiques, et on peut appliquer directement les calculs des substances à deux sous réseaux.

$$\text{La variation de } \frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta}$$

La courbe expérimentale donne  $C = 50$ , alors que pour les dix ions  $Fe^{++}$  on devrait avoir  $C' = 43,8$ . Cela s'explique si l'on admet une variation linéaire avec la température du coefficient de champ moléculaire:

$$n_{ij} = n_{0ij} (1 + \gamma T) \quad \text{alors} \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{C'} + \frac{\gamma}{\chi_0}$$

L'écart observé conduit à  $\gamma = -1,10^{-4}$ , ce qui paraît raisonnable.

De l'hyperbole paramagnétique expérimentale, on peut tirer les coefficients de champ moléculaire et calculer la courbe de variation de l'aimantation spontanée en fonction de T. L'accord entre la courbe calculée et la courbe mesurée est excellent.

### Comparaison des différentes interactions.

On conçoit que les calculs des courbes ( $\mathcal{Y}_s, T$ ) soient beaucoup plus complexes pour les ferrites à trois sous réseaux. Mais on peut par une méthode simplifiée rendre compte des faits physiques. On peut définir un coefficient de champ moléculaire moyen  $n$  entre les ions Fe et les ions M.

$$n(\mu \mathcal{Y}_{ds} - \lambda \mathcal{Y}_{as}) = n_{ca} \lambda \mathcal{Y}_a + n_{cd} \mu \mathcal{Y}_d$$

D'après les équations générales déjà écrites, il est facile de voir qu'à la température de compensation

$$n = \frac{1}{\nu \chi_c}$$

L'expérience montre alors que si les valeurs de  $n$  sont notablement plus élevées que celles de  $n_{cc}$ , elles sont beaucoup plus faibles que celles de  $n_{od}$  déduites des mesures sur le ferrite d'Yttrium. On peut en conclure que les interactions entre ions Fe sont au minimum dix fois plus fortes que celles entre ions M et Fe. On vérifie ainsi que la variation thermique de l'aimantation spontanée d'un ion Fe, dans les différents ferrites, est sensiblement indépendante de la nature de l'ion M et on admettra pour les différents ferrites la constance des interactions entre ions

Fe.

Variations thermiques de l'aimantation spontanée.

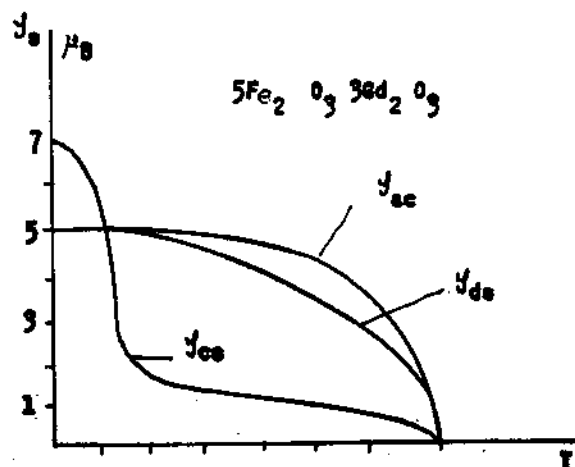
Les aimantations spontanées  $\gamma_{as}$  et  $\gamma_{ds}$  relatives aux ions Fe étant égales à celles calculées pour  $5Fe_2O_3 \cdot 5Y_2O_3$ , l'aimantation  $\gamma_{cs}$  relative à l'ion M sera donnée par:

$$\gamma_{cs} = M_c B_{jc} \left\{ \frac{M_c}{R} \frac{1 + \gamma T}{T} \left[ n (\mu \gamma_{ds} - \lambda \gamma_{as}) + n_{cc} \gamma_{cs} \right] \right\}$$

équation qui peut se résoudre graphiquement.

$\gamma$  donné par des mesures paramagnétiques à haute température est toujours de l'ordre de  $-1,10^{-4}$ .

La figure ci contre montre par exemple comment varient les aimantations spontanées des différents sous réseaux. Elle justifie les hypothèses faites pour le calcul de la susceptibilité paramagnétique à basse température et la température de compensation.



On a aussi, par des méthodes d'approximations successives calculé complètement les courbes de variation, en fonction de la température, de l'aimantation spontanée du ferrite de dysprosium. Les courbes calculée et expérimentale sont en bon accord. Il y a seulement un décalage à basse température dû à l'effet de blocage

des moments orbitaux sous l'influence du champ cristallin.

Susceptibilité paramagnétique au dessus du point de Curie.

En appliquant les mêmes méthodes que dans les substances à deux sous réseaux, on peut calculer la susceptibilité paramagnétique totale

$$\chi = \lambda \chi_a + \mu \chi_b + \nu \chi_c$$

au dessus du point de Curie. On trouve

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} + \frac{\alpha T + \sigma}{T^2 + \beta T + \delta}$$

avec  $C = \lambda C_a + \mu C_b + \nu C_c$ .

Les autres coefficients sont fonctions des 6 coefficients de champ moléculaire.

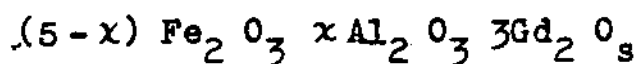
D'une manière plus générale on peut démontrer que dans les substances à  $p$  sous réseaux la courbe  $(1/\chi, T)$  est de degré  $p$ . En ce qui concerne les grenats de terres rares, étant donné l'ordre de grandeur des interactions, les courbes du 3<sup>e</sup> degré sont assez peu différentes d'hyperboles.

Etude des gallates. Validité de la méthode du champ moléculaire.

Le gallate  $5\text{Ga}_2\text{O}_3, 3\text{Gd}_2\text{O}_3$  est un paramagnétique suivant une loi de Curie-Weiss.  $\theta_p$  est de l'ordre de  $-2^\circ$ : cette température est définie par les interactions négatives existant entre ions gadolinium sur les sites C. Le champ effectif agissant sur un ion  $\text{Gd}^{3+}$  est égal à  $H = H_1 + n\sigma$  où  $\sigma$  est l'aimantation d'un

ion terre rare. Le comportement magnétique est bien défini par une loi de Brillouin avec  $J = 7/2$ . On s'en rend compte en représentant  $\frac{\sigma}{\sigma_0}$  en fonction de  $\frac{H}{T}$  pour différentes valeurs de  $H_1$  et de  $T$ .

Pour étudier le comportement de  $Gd^{3+}$  dans  $5Fe_2 O_3 \cdot 3Gd_2 O_3$ , le champ agissant est le champ précédent augmenté du champ  $n\sigma$  représentant les interactions entre l'ensemble des ions Fe et les ions  $Gd^{3+}$ . Le champ effectif est calculable pour différentes valeurs de  $H$ , et de  $T$ , car des mesures sur le ferrite d'yttrium donnent la variation de  $\sigma'$  en fonction de  $T$ . La courbe  $\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}, \frac{H}{T}\right)$  obtenue se superpose à celle déduite de l'étude des gallates. Cela confirme la validité du modèle du champ moléculaire. D'autres confirmations ont encore été apportées par des mesures sur des grenats substitués



Des études analogues ont été faites avec les gallates d' $Er^{+++}$  et d' $Yb^{+++}$ . Les résultats peuvent se résumer ainsi

- à des températures supérieures à  $30^\circ K$  les points sont placés suivant la courbe de Brillouin.
- à des températures inférieures à  $30^\circ K$  les points expérimentaux sont au dessous de la courbe de Brillouin et s'en écartent d'autant plus que la température est plus basse.
- la pente de la tangente à l'origine est sensiblement la même que celle de la courbe de Brillouin.

Ce comportement est caractéristique du blocage du moment magnétique de l'ion  $Dy^{3+}$  ou  $Er^{3+}$ .

### VIII. Magnétostriction

On appelle magnétostriction tout changement de dimensions ou de volume sous l'influence des forces magnétiques. Toutes les forces magnétiques dépendent des distances interatomiques. Aussi il peut être énergétiquement favorable à un cristal de se déformer légèrement si, ce faisant, le terme d'énergie envisagée décroît plus que n'augmente l'énergie d'élasticité.

Ainsi:

1) aux forces magnétiques d'échange correspond la magnétostriction d'échange liée à l'aimantation spontanée mais qui ne dépend pas de son orientation.

2) les forces à longue distance de couplage dipolaire donnant naissance par exemple au champ démagnétisant donnent la magnétostriction de forme qui dépend de la forme des échantillons.

3) les forces à longue distance donnent la magnétostriction d'orientation liée à l'orientation de l'aimantation spontanée par rapport aux axes du réseau cristallin. C'est la magnétostriction proprement dite. Elle se traduit par des variations de dimension sous l'influence du champ appliqué.

On distingue:

la magnétostriction longitudinale: variation de dimension dans la direction du champ appliqué.



la magnétostriction transversale: variation de dimension dans une direction perpendiculaire au champ.

la magnétostriction en volume toujours beaucoup plus petite.

$$\text{Ordres de grandeur: } \frac{\delta l}{l} \sim 10^{-5} \quad \frac{\delta V}{V} \sim 10^{-7}.$$

## A. Rappels d'élasticité.

### Loi de Hooke

On appelle déformations élastiques des déformations réversibles qui disparaissent quand disparaissent les forces extérieures qui les produisent. La loi de Hooke indique que les déformations sont proportionnelles aux tensions internes.

Dans le cas général, il faut 21 coefficients pour déterminer les tensions à partir des déformations = ce sont les 21 modules d'élasticité  $C_{ik}$ . Le nombre des constantes diminue quand la symétrie augmente. Dans le système cubique il ne faut que trois modules:

$$C_{11}, C_{12} \text{ et } C_{44}$$

Pour un corps isotrope il n'en faut plus que deux:  $C_{11}$  et  $C_{12}$ .

### Energie de déformation élastique.

Soit un point d'un corps défini par  $x_0, y_0, z_0$  avant déformation. Après déformation:

$$\begin{cases} x = x_0 + A_{11}x_0 + A_{12}y_0 + A_{13}z_0 \\ y = y_0 + A_{21}x_0 + A_{22}y_0 + A_{23}z_0 \\ z = z_0 + A_{31}x_0 + A_{32}y_0 + A_{33}z_0 \end{cases}$$

Les  $A_{ij}$  constitue le tenseur de déformation, tenseur symétrique car sans cela on aurait déformation plus rotation. Donc  $A_{ij} = A_{ji}$ .

A une déformation correspond une énergie de déformation pour un cristal cubique:

$$F_{\text{él}} = \frac{1}{2} C_{11} (A_{11}^2 + A_{22}^2 + A_{33}^2) + C_{12} (A_{11}A_{22} + A_{22}A_{33} + A_{33}A_{11}) + 2 C_{44} (A_{12}^2 + A_{13}^2 + A_{23}^2)$$

Dans les notations de Becker, on a les correspondances:

$$C_1 = C_{11} - C_{12} \quad C_2 = \frac{C_{11} + C_{12}}{2} \quad C_3 = C_{44}$$

ce qui donne:

$$F_{\text{él}} = \frac{1}{2} C_1 (\sum A_{ii})^2 + C_2 \sum A_{ii}^2 + 2 C_3 \sum_{i \neq j} A_{ij}^2$$

Pour les substances isotropes:  $C_2 = C_3$

module d'young  $E = \frac{C_2 (3 C_1 + 2 C_2)}{C_1 + C_2}$

coefficient de Poisson  $= \frac{C_1}{2(C_1 + 2 C_2)}$

Pour les substances isotropes ou non, le module de compressibilité  $K$  est défini par:

$$\frac{\partial V}{V} = - \frac{p}{K} \quad p: \text{ pression hydrostatique qui agit sur les corps.}$$

$$K = \frac{3C_1 + 2C_2}{3} \quad \frac{\partial V}{V} = A_{11} + A_{22} + A_{33}$$

Ordres de grandeur:

Fe	1,46	0,48	1,12	$\times 10^{12}$ ergs/cm <sup>3</sup>
Ni	1,60	0,45	1,15	

Dans les notations américaines, notamment celles du traité d'élasticité de Love:

$$e_{11} = A_{11} \quad e_{ij} = 2 A_{ij}$$

ce qui donne:

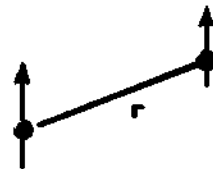
$$F_{\text{él}} = \frac{1}{2} C_{11} (e_{11}^2 + e_{22}^2 + e_{33}^2) + \frac{1}{2} C_{44} (e_{12}^2 + e_{23}^2 + e_{31}^2) + C_{12} (e_{11}e_{22} + e_{22}e_{33} + e_{33}e_{11})$$

### B. Magnétostriktion d'échange.

L'énergie d'échange entre deux atomes voisins est fonction de la direction de leurs spins et d'une manière compliquée de leur distance.

Dans un ferromagnétique les spins sont parallèles -  $\cos \alpha = 1 - \omega$  représente l'énergie associée à une liaison.

A une variation  $\delta_r$  de  $r$  est associée une variation de l'énergie d'échange -  $\frac{\partial \omega}{\partial r} \delta_r$ .



Il y a une variation d'énergie élastique associée à une variation de dimension et puisque l'effet ferromagnétique est isotrope

$$A_{11} = A_{22} = A_{33}$$

$$A_{ij} = 0 \text{ pour } i \neq j$$

$$\delta_r = A_{11} r$$

$$F'_{\text{el}} = \frac{9}{2} C_1 A_{11}^2 + 3 C_2 A_{11}^2 \quad \text{par cm}^3$$

$$\text{Pour une liaison } F_m = - \frac{\partial \omega}{\partial r} \delta_r = - \frac{\partial \omega}{\partial r} A_{11} r$$

Le nombre de liaisons par  $\text{cm}^3$  est  $\frac{Nn}{2V}$ ,  $n$  nombre de proches voisins,  $N$  nombre d'Avogadro,  $V$  volume atomique. On minimise l'énergie totale pour trouver l'équilibre:

$$\frac{\partial \omega}{\partial A_{11}} \left( \frac{9}{2} C_1 A_{11}^2 + 3 C_2 A_{11}^2 \frac{Nn}{2V} \right) = 0$$

Ce qui donne:

$$A_{11} = \frac{Nn}{2V} r \frac{\partial \omega}{\partial r} \frac{1}{9 C_1 + 6 C_2}$$

$$A_{11} = \frac{Nn_{\omega}}{2V} \frac{r}{w} \frac{\partial \omega}{\partial r} \frac{1}{K}$$

Le nombre de liaisons multiplié par 3 représente l'énergie magnétique  $\frac{1}{2} N_{\omega} s^2$ ,  $N_{\omega}$  coefficient de champ moléculaire

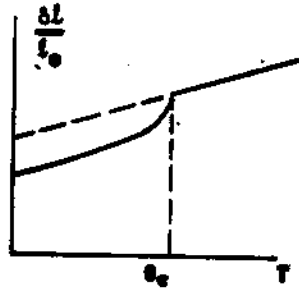
$$A_{11} = \frac{1}{2} N_{\omega} s^2 \times \frac{1}{9K} \times \frac{r}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial r}$$

$\frac{r}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial r}$  peut se tirer de la courbe  $\omega(r)$ .

L'énergie magnétique est de l'ordre de  $10^{10}$  ergs/cm<sup>3</sup>. Les données pour le cobalt fournissent  $A_{11} \sim 10^{-2}$ . La dilatation est  $10^3$  plus grande que la magnétostriction d'orientation. Pour le Ni,  $A_{11} \sim 10^{-4}$ .

La détermination expérimentale de cette magnétostriction d'échange est très difficile. Il faudrait connaître les dimensions du corps s'il n'était pas ferromagnétique. On peut envisager l'étude des dimensions du corps en fonction de la température. Mais l'extrapolation est difficile car le point de Curie est élevé.

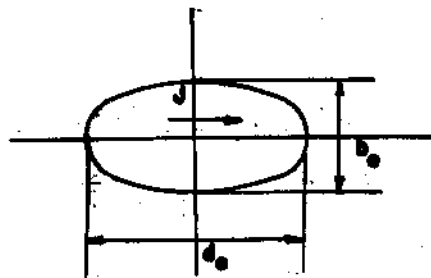
L'étude des alliages est plus ingénieuse. Par exemple pour les alliages cobalt-molybdène, à une certaine concentration on a passage du ferromagnétisme au paramagnétisme. On mesure le paramètre en fonction de la concentration. Par extrapolation on trouve 3,507 Å pour le cobalt pur alors que la mesure donne 3,517 Å pour le cobalt réel ce qui fait  $\frac{\delta l}{l} \sim 0,75 \cdot 10^{-2}$ .



Dans les substances cubiques, cette magnétostriction donnerait une dilatation de la maille. Dans les substances non cubiques on doit avoir des déformations du réseau qui ne sont pas isotropes. L'oxyde MnO antiferromagnétique est initialement cubique. Les plans de Mn d'ordre pair sont aimantés dans un certain sens, les plans d'ordre impair en sens inverse. Cela donne une déformation rhomboédrique.

En résumé, la magnétostriction d'échange est importante, mais

elle est difficile à étudier.



### C. Magnétostriction de forme

Lorsqu'un ellipsoïde prend l'aimantation uniforme  $J$ , son énergie magnétostatique due au champ démagnétisant est  $-\frac{1}{2} D V J^2$ .

$D$  coefficient de champ démagnétisant  $V$  volume. Il tend à se déformer pour minimiser cette énergie, mais alors apparaît un terme d'énergie élastique

$$F'_{é1} = \frac{1}{2} C_1 \sum A_{11}^2 + C_2 \sum A_{ii}^2$$

Considérons le cas d'un ellipsoïde de révolution. Par raison de symétrie  $A_{ij} = 0$ .

Dans un plan équatorial les déformations sont égales

$$A_{22} = A_{33}$$

Avant déformation les dimensions des axes sont  $a_0$  et  $b_0$ , après déformation  $a'$  et  $b'$

$$\frac{a'}{b'} = \frac{a_0 (1 + A_{11})}{b_0 \left[ 1 + \frac{1}{2} A_{22} + \frac{1}{2} A_{33} \right]} \neq \frac{a_0}{b_0} \left[ 1 + A_{11} - \frac{1}{2} A_{22} - \frac{1}{2} A_{33} \right]$$

Le coefficient  $D$  de champ démagnétisant dépend uniquement du rap-

port  $e = \frac{a}{b}$

$$D = D_0 + \frac{\partial D}{\partial e} de$$

$$d_e = c_0 \left( A_{11} - \frac{1}{2} A_{22} - \frac{1}{2} A_{33} \right)$$

d'où l'on déduit facilement

$$D = D_0 \left[ 1 - \alpha \left( A_{11} - \frac{1}{2} A_{22} - \frac{1}{2} A_{33} \right) \right]$$

avec  $\alpha = - \frac{1}{D_0} \frac{\partial D}{\partial A_{11}}$

La variation d'énergie magnétique comprend deux termes

- 1) Le premier vient de la variation du coefficient de champ démagnétisant  $-\frac{1}{2} \alpha D V J^2 \left( A_{11} - \frac{1}{2} A_{22} - \frac{1}{2} A_{33} \right)$
- 2) Le deuxième vient du changement éventuel de volume

$$\frac{\delta V}{V} = A_{11} + A_{22} + A_{33}$$

L'énergie  $\frac{1}{2} D V J^2$  peut s'écrire  $\frac{1}{2} D \frac{V^2 J^2}{V}$ .

Le moment magnétique  $VJ$  reste constant après déformation (même nombre de porteurs)

$$\frac{1}{2} D V J^2 \text{ devient } \frac{1}{2} \frac{D V^2 J^2}{V(1 + A_{11} + A_{22} + A_{33})}$$

d'où le terme dépendant du volume

$$-\frac{1}{2} D V J^2 \left( A_{11} + A_{22} + A_{33} \right)$$

La variation totale d'énergie est par unité de volume:

$$\omega_t = \frac{1}{2} C_1 (\sum A_{ii})^2 + C_2 \sum A_{ii}^2 - \frac{1}{2} \alpha D J^2 \left( A_{11} - \frac{1}{2} A_{33} \right) - \frac{1}{2} D J^2 \left( A_{11} + A_{22} + A_{33} \right)$$

On écrit alors  $\frac{\delta \omega t}{A_{11}} = 0$  ce qui donne les 3 équations:

$$C_1 \Sigma A_{11} + 2 C_2 A_{11} - \frac{1}{2} D J^2 (\alpha + 1) = 0$$

$$C_1 \Sigma A_{11} + 2 C_2 A_{22} - \frac{1}{2} D J^2 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) = 0$$

$$C_1 \Sigma A_{11} + 2 C_2 A_{33} - \frac{1}{2} D J^2 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) = 0$$

$$(3 C_1 + 2 C_2) \Sigma A_{11} = \frac{1}{2} D J^2 \times 3$$

En remarquant que  $\frac{3C_1 + 2C_2}{3} = K$  et que  $A_{22} = A_{33}$  on déduit facilement:

$$A_{11} = \frac{(\delta l)}{l} \text{ long} = \frac{1}{2} D J^2 \left[ \frac{1}{3K} + \frac{\alpha}{2C_2} \right]$$

Le changement relatif de dimension des axes:

$$\frac{\frac{a'}{b'} - \frac{a_0}{b_0}}{\frac{a_0}{b_0}} = \frac{de}{e_0} = A_{11} - \frac{1}{2} (A_{22} + A_{33})$$

fait intervenir uniquement les termes  $\frac{\alpha}{2C_2}$  et  $\frac{\alpha}{C_2}$ .

Le terme  $\frac{1}{3K}$  correspond à l'effet de volume.

#### Ordre de grandeur de ces effets

Pour le  $F_e$   $J^2 \approx 3.10^6$   $D \approx 4$  pour une sphère  $\alpha$  de l'ordre de 1 (d'après les calculs de Becker).



$C_2$  de l'ordre de  $10^{12}$ .

Ce qui donne  $\frac{1}{2} D J^2 \frac{\alpha}{2C_2}$  de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-6}$ .

Ce terme est loin d'être négligeable.

#### D. Magnétostriction d'orientation.

C'est celle l'on connaît habituellement. C'est en 1842 que Joule a découvert qu'un ferromagnétique change de dimensions quand on l'aimante. En général la magnétostriction en volume est faible, c'est à dire qu'un allongement longitudinal est accompagné d'une contraction transversale.

La magnétostriction variant avec l'état d'aimantation, il est important de définir un état de référence. Selon Becker, un cristal non déformé est celui pour lequel, dans tous les domaines, l'aimantation est dirigée suivant un axe de facile aimantation = c'est ce qui se passe dans l'état désaimanté. En fait la distribution initiale des domaines a une grande importance.

#### Magnétostriction linéaire

Les déformations seront définies comme précédemment par les composantes  $A_{iK}$  du tenseur de déformation.

Soit un atome  $P$  distant de  $r$  d'un atome  $Q$

$$\text{Dans le réseau non déformé } r = r_0 \begin{cases} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{cases}$$

Dans le réseau déformé:

$$r = \begin{cases} x = x_0 + A_{11} x_0 + A_{12} y_0 + A_{13} z_0 \\ y = y_0 + \text{-----} \\ z = z_0 + \text{-----} \end{cases}$$

On suppose les  $A_{iK}$  petits et on introduire les cosinus directeurs  $\beta_i$  de la liaison P Q

$$\beta_1 = \frac{x_0}{r_0} \quad \beta_2 = \frac{y_0}{r_0} \quad \beta_3 = \frac{z_0}{r_0}$$

En négligeant les termes  $A_{iK}^2$  on trouve facilement:

$$r - r_0 = r_0 \sum_{iK} A_{iK} \beta_i \beta_K$$

Donc la variation  $\delta l$  de longueur d'un segment  $l$  dont la direction est définie par ses cosinus directeurs  $\beta_i$  est donnée par

$$\frac{\delta l}{l} = \sum A_{iK} \beta_i \beta_K$$

De façon identique  $\frac{\delta V}{V} = \sum A_{ii}$ .

Le problème est de déterminer comment le tenseur de déformation dépend de la direction de l'aimantation (cosinus directeurs  $\alpha_i$ )

$$A_{ij} = f(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$$

Le traitement usuel consiste à minimiser l'énergie totale.

$E_K$  = énergie magnétocristalline, ne dépend que des  $\alpha_i$

$E_L$  = énergie élastique, ne dépend que des  $A_{ij}$

$E_M$  = énergie magnétostriction, dépend des  $A_{ij}$  et des  $\alpha_i$

chacun des termes doit satisfaire aux conditions requises par la symétrie cristalline. Les symétries c.c.c. du Fe et c.f.c. du Ni simplifient beaucoup les expressions.

$$E_M = B_1 \sum A_{ii} \alpha_i^2 + 2 B_2 \sum_{i \neq j} A_{ij} \alpha_i \alpha_j \quad (B_1 \text{ et } B_2 \text{ sont les constantes de couplage magnétoélastique})$$

en se limitant aux deux premiers termes

$$E = E_K + E_L + E_M$$

$\frac{\partial E}{\partial A_{ij}} = 0$  donne les six relations qui permettent de calculer les  $6 A_{ij}$ .

On obtient un formalisme équivalent en exprimant les  $A_{ij}$  sous forme de développements limités et en effectuant les substitutions, en tenant compte des conditions de symétrie.

$$\frac{\delta l}{l} = h_1 \left( \sum \alpha_i^2 \beta_i^2 - \frac{1}{2} \right) + h_2 \times 2 \sum_{i \neq j} \alpha_i \alpha_j \beta_i \beta_j + h_4 \left( \sum \alpha_i^4 \beta_i^4 - \frac{1}{3} \right) + 2 h_5 \sum_{i \neq j \neq k} \alpha_i \alpha_j \alpha_k^2 \beta_i \beta_j + h_3 s \quad \text{pour le fer}$$

$$s = \alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2 \quad h_3 \left( s - \frac{1}{3} \right) \quad \text{pour le nickel.}$$

Le terme en  $h_3$  représente la contribution du changement de volume, terme en général négligeable.

Dans les cas du développement limité aux deux premiers termes:

$$h_1 = \frac{-B_1}{C_{11} - C_{12}} \quad h_2 = \frac{-B_2}{C_{44}}$$

### Magnétostriction dans le système cubique

La magnétostriction longitudinale est la variation de longueur dans la direction de l'aimantation. Elle correspond à  $\alpha_i = \beta_i$ .

Ce qui donne

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{2}{3} h_1 + 2 h_2 - h_1 \left( \alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2 \right)$$

Pour un monocristal la mesure dans la direction [100] donne  $\lambda_{100} = \frac{2}{3} h_1$  et dans la direction [111]  $\lambda_{111} = \frac{2}{3} h_2$ .

Par suite on peut écrire

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{3}{2} \lambda_{100} \sum \alpha_i^2 \beta_i^2 - \frac{1}{3} + 3 \lambda_{111} \sum \alpha_i \alpha_j \beta_i \beta_j$$

La description de la magnétostriction peut donc se faire avec deux constantes déterminées par des mesures suivant des axes particuliers  $\lambda_{100}$  et  $\lambda_{111}$  représentent la déformation totale du cristal suivant certaines directions quand on part de l'état désaimanté idéal pour aller jusqu'à la saturation et peuvent alors être considérées comme des constantes caractéristiques du matériau.

Ordres de grandeur:

$$\begin{array}{lll} \text{Fer} & \lambda_{100} = + 19 \cdot 10^{-6} & \lambda_{111} = - 19 \cdot 10^{-6} \quad \text{à } T \text{ ambiante} \\ \text{Nickel} & \lambda_{100} = - 46 \cdot 10^{-6} & \lambda_{111} = - 26 \cdot 10^{-6} \quad \text{" " "} \end{array}$$

On dit que la magnétostriction est isotrope, ou bien on obtient un nouveau stade d'approximation avec:

$$\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda_s$$

$$\text{Alors} \quad \frac{\delta l}{l} = \frac{3}{2} \lambda_s \cos^2 \theta - \frac{1}{3}$$

$\theta$  étant l'angle entre la direction de l'aimantation et la direction de mesure.

Dans le cas d'un système hexagonal (par exemple Co ou alliages riches en Co), le problème peut se traiter formellement comme dans le cas du système cubique

$$\begin{aligned} \frac{\delta l}{l} = & K_1 \alpha_1^2 - \beta_1^2 + K_2 \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 + K_3 \alpha_3^2 \beta_2^2 + \alpha_2^2 \beta_3^2 \\ & + 2 K_2 - K_3 \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + 2 K_4 \alpha_1 \beta_1 \alpha_3 \beta_3 + \alpha_2 \beta_2 \end{aligned}$$

### Polycristaux

Pour un échantillon polycristallin, avec des grains orientés au hasard, on obtient la magnétostriction longitudinale à saturation en moyennant les  $\alpha_i$ .

Cela donne:

$$\lambda = \frac{2\lambda_{100} + 3\lambda_{111}}{5}$$

### Variation de la magnétostriction avec l'aimantation

#### a - Direction du champ et de la mesure: 100

Dans un monocristal de fer, on sait que les aimantation des domaines sont distribuées suivant les 6 directions de facile aimantation dans l'état désaimanté et qu'elles conservent sensiblement ces directions jusqu'au "genou" de la courbe de première aimantation (processus de déplacement de parois). Tant que l'on est dans cette zone, pour chaque domaine  $\alpha_i = \pm 1$  |  $\alpha_j = \alpha_k = 0$

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left( \overline{\cos^2 \varphi} - \frac{1}{3} \right)$$

$\varphi$  étant l'angle entre l'aimantation et la direction de mesure et  $\overline{\cos^2 \varphi}$  étant la moyenne de  $\cos^2 \varphi$  pour toutes les directions d'aimantation de tous les domaines.

Les domaines dont l'aimantation a une direction privilégiée d'aimantation par rapport au champ appliqué s'agrandissent aux dépens des voisins.

Désaimantation idéale  $\overline{\cos^2 \varphi} = \frac{1}{3}$

Etat aimanté  $\overline{\cos^2 \varphi} \neq \frac{1}{3}$

Saturation  $\overline{\cos^2 \varphi} = 1$  donne  $\frac{\delta l}{l} = \lambda_{100}$

La magnétostriction étant un effet pair, seuls interviennent

les déplacement des parois à  $90^\circ$ . Si le cristal n'est pas saturé, il est impossible de calculer  $\cos^2 \varphi$  sans faire d'hypothèses sur la distribution des domaines.

Des tentatives ont été faites par Akulov et Heisenberg pour décrire ces lois de distribution, mais elles ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux.

b. Direction du champ et de la mesure: 110

Au début, dans le processus de déplacement de parois, on est ramené au cas précédent, jusqu'à  $J = \frac{J_s}{\sqrt{2}}$ .

Ensuite on a une rotation progressive de l'aimantation de la direction 100 à la direction 110;  $J$  variant de  $\frac{J_s}{\sqrt{2}}$  à  $J_s$ .

$$\beta_1 = \beta_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \beta_3 = 0 \quad \alpha_1 = \cos(45 - \varphi) \quad \alpha_2 = \cos(45 + \varphi)$$

$$J = J_s \cos \varphi$$

$$\left| \frac{\delta l}{l} \right|_{100} = \frac{3}{2} \lambda_{100} \cdot \frac{1}{4} \left[ \frac{1}{2} (\cos \varphi + \sin \varphi)^2 + \frac{1}{2} (\cos \varphi - \sin \varphi)^2 - \frac{1}{3} \right]$$

$$+ 3\lambda_{111} \frac{1}{4} (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)$$

$$\left| \frac{\delta l}{l} \right|_{110} = \frac{1}{4} \lambda_{100} + \frac{3}{4} \lambda_{111} \quad 2 \frac{J^2}{J_s^2} - 1$$

Cette formule marche assez bien avec l'expérience, se même calcul pour la direction [111] après le genou de la courbe d'aimantation

donne:  $\left| \frac{\delta l}{l} \right|_{111} = \frac{1}{2} \lambda_{111} \left( 3 \frac{J^2}{J_s^2} - 1 \right).$

Avant le "genou",  $\frac{\delta l}{l}$  est nul car les six directions de faci le aimantation sont également réparties par rapport à la direction [111]. Dans les polycristaux la situation est encore beaucoup plus compliqués.

\* \* \*